

柚皮纳米微晶纤维素的制备及其用于改进羧甲基淀粉膜性能的研究

涂晓丽¹, 何平², 潘思轶^{1,3}, 王鲁峰^{1,3}

(1. 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北武汉 430070) (2. 武汉食品化妆品检验所, 湖北武汉, 430070)

(3. 华中农业大学环境食品学教育部重点实验室, 湖北武汉 430070)

摘要: 以柚皮纤维素为原料, 采用硫酸酸解法制备柚皮纳米微晶纤维素, 对纳米微晶纤维素的形貌、结晶结构进行表征分析, 以复合膜表面形貌、力学性能、水蒸气透过率和透光率为指标, 研究不同添加量柚皮纳米微晶纤维素对羧甲基淀粉膜性能的影响。研究发现: 柚皮纳米微晶纤维素为长度为 60~180 nm, 直径为 3~15 nm 的棒状晶体; X-射线衍射表明其仍为纤维素 I 型结构; 复合膜电镜图光滑平整; 纳米微晶纤维素添加量为 5% 时, 复合膜的拉伸强度较原膜提高最大 (52.22%); 而随着纳米微晶纤维素的添加, 复合膜的断裂伸长率呈下降趋势; 当添加量为 7% 时, 复合膜水蒸气透过率降低最大 (23%); 纳米微晶纤维素的添加量大于 3% 时显著降低复合膜的透光率, 但未改变原膜在不同波长下的透光率。因此, 添加柚皮纳米微晶纤维素能有效改善复合膜的性能, 制备出综合性能优良的羧甲基淀粉复合膜。

关键词: 纳米微晶纤维素; 羧甲基淀粉膜; 膜性能

文章编号: 1673-9078(2019)010-148-154

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.10.021

Preparation of Pomelo Peel Nanocrystalline Cellulose and Its Application in Improving the Properties of Carboxymethyl Starch Film

TU Xiao-li¹, HE Ping², PAN Si-yi^{1,3}, WANG Lu-feng^{1,3}

(1. College of Food science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(2. Wuhan Food and Cosmetics Inspection Institute, Wuhan 430070, China) (3. Key Laboratory of Environment Correlative Dietology, Ministry of Education, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Nanocrystalline cellulose (NCC) was prepared by sulfuric acid hydrolysis method using pomelo peel as the raw materials. The microstructure and crystal structure of the NCC were investigated. The effects of different NCC additions to carboxymethyl starch films on surface topography, water vapor permeability, light transmittance and mechanical properties of the composite films were investigated. It is revealed that the NCC consisted of rods with lengths ranging from 60 to 180 nm and diameters ranging from 3 to 15 nm. The X-ray diffraction indicates that the crystal structure of NCC is still type I. Scanning electron micrograph shows that the surface of the composite film is smooth and flat. It was found that the tensile strength of the nanocomposite films with 5% (W/W) NCC addition was optimum with an improvement of 52.22%. While the elongation at break of the composite films decreased with the addition of NCC. Water vapor permeability of the nanocomposite films decreased by 23% for the optimum 7% (W/W) NCC content. Although the addition of NCC has reduced the light transmittance of the composite films, it did not change the transmittance of the control films at different wavelengths. Therefore, the additions of NCC to carboxymethyl starch films can effectively improve the performance of the composite films and thus contribute to prepare films with good comprehensive properties.

Key words: nanocrystalline cellulose; carboxymethyl starch film; film properties

柚皮约占整个柚子质量的 30% 以上, 通常被用来

收稿日期: 2019-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31601504)

作者简介: 涂晓丽 (1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工工程

通讯作者: 王鲁峰 (1983-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 果蔬碳水化合物

加工果酱、柚子茶等产品, 目前对柚皮的利用主要集中在果胶及黄酮等活性成分的提取, 而含有丰富纤维素的残渣往往被丢弃, 造成环境的污染和资源的浪费^[1]。从提取果胶后的柚皮残渣中制备纳米微晶纤维素, 可以拓宽柚皮的应用范围, 提高柚皮综合利用价值, 是柑橘副产物综合利用的新思路。

一般来说, 纳米微晶纤维素 (NCC) 是指纤维素经酸水解或酶解制得的纳米级纤维素晶体, 是一种直径为 1~20 nm, 长度为几十到几百纳米的刚性棒状纤维素^[2]。NCC 有着极大的比表面积、极高的强度和模量、较低的热膨胀系数等优势, 因此从可再生资源中分离并制备 NCC 是目前的研究热点之一^[3]。但目前制备 NCC 的多为棉花纤维、麻纤维等, 以柚皮渣制备 NCC 报道比较罕见。纳米微晶纤维素表面富含羟基, 亲水性强, 通常作为增强剂应用于高分子材料中^[4], 比如 NCC 易与极性的水溶性高分子加工成均匀的复合材料, 改善材料的综合性能。以羧甲基淀粉为原料制备的膜材料不回生, 成膜性好, 但其力学性能不足等缺点限制了其在包装材料领域的应用。目前已有研究添加蒙脱土纳米粒子可以有效改善羧甲基淀粉膜的力学性能, 但对柚皮纳米微晶纤维素的制备及其对羧甲基淀粉膜性能影响的研究鲜见报道^[5]。

因此, 本研究以柚皮为原料制备柚皮纳米微晶纤维素, 并复配羧甲基淀粉制备膜材料, 对柚皮纳米微晶纤维素的形态、晶型进行表征分析, 研究不同添加量柚皮纳米微晶纤维素对羧甲基淀粉复合膜各项性能的影响, 旨在为柚皮纳米微晶纤维素的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

柚皮纤维素 (PP-C), 实验室制备; 木薯羧甲基淀粉, 湖北欣凯生物科技有限公司; 浓硫酸、溴化钾、无水氯化钙等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

AX124ZH 电子天平, 奥豪斯仪器有限公司; Beta2-8LD 冷冻干燥机, 德国 CHRIST 公司; SU8010 场发射扫描电子显微镜, 天美 (中国) 仪器有限公司; H-7650 透射电镜, 日本 HITACHI; D8 ADVNCE X 衍射仪, 英国马尔文仪器有限公司; TA. XT. plus 质构仪, 英国 stable mirco system。

1.3 实验方法

1.3.1 柚皮纤维素 (PP-C) 的提取

新鲜柚皮去除外层黄皮, 于烘箱 50 °C 下干燥 12 h, 粉碎过 45 目筛。利用三氯甲烷-己烷共沸物对柚皮粉进行抽提处理, 去除柚皮中的脂溶性成分, 抽提时料液比为 1:5, 水浴温度 72 °C, 抽提时间为 10 h, 抽提结束后用无水乙醇洗涤过滤并晾干^[6]。

采用 0.1 mol/L 盐酸溶液水解除果胶, 分两次进

行, 一次水解料液比为 1:20, 二次水解料液比为 1:10, 水解温度为 90 °C, 搅拌 90 min, 反应结束后离心去除上层液, 残渣水洗至溶出的果胶去除干净^[1]。

采用质量分数为 10% 的氢氧化钠溶液蒸煮上一步残留的固形物以去除半纤维素, 料液比为 1:20, 85 °C 水浴搅拌 80 min, 反应结束后水洗残渣至中性^[7]。

采用酸性亚氯酸钠蒸煮上一步残留的固形物以去除木质素, 取 4 g 样品浸入 130 mL 蒸馏水中, 加入 1 mL 冰乙酸和 1.2 g 亚氯酸钠, 在 75 °C 下水浴搅拌 1 h, 1 h 后再加入 1 mL 冰乙酸和 1.2 g 亚氯酸钠, 继续加热搅拌 1 h, 重复三次至柚皮纤维素变白^[8]。反应结束后冷却至室温, 过滤水洗至中性, 无水乙醇脱水脱脂, 50 °C 下干燥得到柚皮纤维素。

1.3.2 柚皮纤维素纯度的测定

采用硫酸蒽酮比色法进行纤维素含量的测定。准确称取柚皮纤维素 100 mg, 放入 100 mL 容量瓶中, 将容量瓶放入冰水中, 加入冷的 60% 硫酸溶液 60~70 mL, 在冰浴条件下消化处理 30 min, 然后用 60% 硫酸溶液定容至刻度, 摇匀。用玻璃坩埚漏斗过滤, 吸取滤液 5 mL, 倒入 50 mL 容量瓶中, 冰浴中加蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。吸取上液 2 mL, 加入 0.5 mL 2% 蒽酮试剂, 再沿管壁加 5 mL 浓硫酸, 塞上塞子, 微微摇动, 当管内出现蒽酮絮状物时再剧烈摇动促进蒽酮溶解, 然后立即放入沸水浴中加热 10 min, 取出冷却。在分光光度计上 620 nm 波长下, 测吸光度。按照同样步骤做出纤维素的标准曲线。根据测得的吸光度值按回归方程求出纤维素的量, 然后按下式计算样品纤维素的含量。

$$X = \frac{A * 10^{-6} * C * 100}{B}$$

式中: A-在标准曲线上查得的纤维素含量值/ μg ; B-样品重/g; 10^{-6} -将 μg 换算成 g 的系数; C-样品稀释倍数; X-样品中纤维素含量/%^[9]。

1.3.3 柚皮纳米微晶纤维素 (PP-NCC) 的制备

准确称取一定质量的柚皮纤维素 (PP-C) 于锥形瓶中, 按固液比 1:8.75 加入质量分数为 63.5% 的硫酸溶液, 置于 45 °C 的恒温水浴中, 并用磁力搅拌器不断搅拌, 反应 110 min 后加入 10 倍蒸馏水稀释结束反应。反应液于 8000 r/min 下离心 10 min, 去除上清液除酸, 重复离心数次直至上层液变浑浊。取上层悬浮液置于透析袋中, 用去离子水透析数天直至透析液 pH 为中性。随后在冰水浴中超声处理 20 min, 置于 4 °C 保存备用。

量取一定体积 V (mL) 的 NCCs 水悬浮液于已经称量过的塑料瓶 m_1 (g) 中, 冷冻干燥后再次称重 m_2

(g), 按照下式计算 NCCs 悬浮液浓度 C (g/mL):

$$C = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

1.3.4 柚皮纳米微晶纤维素微观形貌

取适量柚皮纳米微晶纤维素悬浮液滴在铜网上, 滴一滴 2% 磷钨酸溶液于样品上进行负染, 室温下晾干, 用透射电镜观察其微观形态和粒径大小。

取适量冻干后的柚皮纤维素及柚皮纳米微晶纤维素, 利用扫描电子显微镜观察样品表面的微观形貌, 扫描前对样品表面进行喷金处理。

1.3.5 X-射线衍射

通过 X-射线衍射观察柚皮纤维素和柚皮纳米微晶纤维素的结晶结构。取适量干燥后样品, 放入 X-射线衍射槽内, 样品测试衍射角 2θ 范围为 $10\sim 60^\circ$, 测试速率为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。

1.3.6 复合膜的制备

为了保证柚皮纳米微晶纤维素能够充分地分散在成膜液中, 本实验按一定质量比将已知浓度的纳米微晶纤维素悬浮液添加到成膜液中。

按羧甲基淀粉质量分数的 0%、1%、3%、5%、7% 分别量取一定体积的 NCCs 悬浮液, 并加入蒸馏水配制成 100 mL 悬浮液, 在室温下超声 10 min。称取 1.00 g 羧甲基淀粉 ($DS=1.2$), 溶解于上述溶液中, 搅拌 30 min。将搅拌均匀的成膜液超声 10 min, 然后在 0.09 MPa 真空度条件下脱气 20 min, 驱除成膜液中的气泡。称取成膜液 ($0.2 \text{ g}/\text{cm}^2$) 倒入聚甲基丙烯酸甲酯模具中, 50°C 下烘干。干燥结束后, 揭膜备用。

1.3.7 复合膜表面形貌表征

采用 SU8010 场发射扫描电镜观察复合膜表面形貌, 扫描前对膜表面进行喷金处理。

1.3.8 复合膜力学性能的测定

将复合膜裁成尺寸为 $100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的长条, 在待测膜上随机取 5 个点, 用螺旋测微器测量厚度, 计算平均值。进行测试前将样品置于 $(23 \pm 20)^\circ\text{C}$ 和 53% 相对湿度环境中均湿一周。测试依照 GB/T 1040.1-2006 中的方法。测试初始夹距为 50 mm, 拉伸速度为 1 mm/s。每组样品重复测定 6 次。复合膜拉伸强度和断裂伸长率按下式计算:

$$TS = \frac{L_p}{a} \times 10^{-6}$$

式中: TS -拉伸强度 (MPa); L_p -膜断裂时承受的最大张力 (N); a -膜的有效面积 (m^2)。

$$E = \frac{\Delta L}{L} \times 100\%$$

式中: E -膜的断裂伸长率 (%); ΔL -膜断裂时长度的增加

值 (mm); L -膜的原有效长度 (mm)。

1.3.9 膜透光率的测定

将待测样品裁为 $4 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的长条, 在待测膜上随机取 5 个点, 用螺旋测微器测量厚度, 计算平均值。利用 UV-2100 型紫外可见分光光度计测定复合膜的透光率, 测试波长为 $800\sim 400 \text{ nm}$, 每组重复测试三次。

1.3.10 膜水蒸气透过系数的测定

参照 GB 1037-88 测试方法, 采用杯式法测定复合膜的水蒸气透过系数。测试前测定计算复合膜平均厚度, 并置于 25°C 、50% 相对湿度的环境中均湿 24 h。取 30 g 烘干的无水氯化钙放入称量瓶中, 用待测膜封住瓶口, 以密封蜡密封, 测定初始质量。然后将称量瓶放入 25°C 、70% 相对湿度的环境内, 每隔 12 h 称一次重, 直至前后两次质量增量相差不大于 5%。根据下式计算水蒸气透过系数:

$$WVP = \frac{24 \times \Delta m \times d}{A \times t \times \Delta p}$$

式中: WVP -水蒸气透过系数, $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{kPa}$; t -质量增量稳定后的两次间隔时间, h; Δm - t 时间内的质量增量, g; d -试样厚度, mm; Δp -试样两侧的水蒸气压差, kPa。

1.4 数据分析

采用 Origin 8.0 作图, SPSS1 8.0 对实验数据进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 预处理对柚皮纤维素纯度的影响

对提纯得到的柚皮纤维素采用硫酸-萘酮法测定其纤维素含量, 结果显示其纯度较高, 达到 84%。本实验制备的柚皮纤维素颜色洁白, 颗粒呈均匀的粉末状, 纤维素含量高, 适合制备纳米微晶纤维素。

2.2 柚皮纳米微晶纤维素的微观形貌

柚皮纤维素经过硫酸酸解处理, 去除纤维素中的无定形区和不完美的结晶区后得到柚皮纳米微晶纤维素。从图 1a 可以看出柚皮纳米微晶纤维素为短棒状结构, 长宽分别在 $60\sim 180 \text{ nm}$ 和 $3\sim 15 \text{ nm}$ 范围内, 由长径比分布图可以得出本实验制备的柚皮纳米微晶纤维素的长径比主要分布在 8~20 左右。此研究结果与刘潇^[10]制备的花生壳纳米纤维素 (长度 $90\sim 210 \text{ nm}$, 直径 $5\sim 25 \text{ nm}$)、Stephanie^[11]制备的桉树纳米纤维素 (长度平均为 $147 \pm 7 \text{ nm}$, 直径平均为 $4.8 \pm 0.4 \text{ nm}$) 和黑云杉纳米纤维素 (长度平均为 $141 \pm 6 \text{ nm}$, 直径平均为 $5.5 \pm 0.3 \text{ nm}$) 有一定的差异。这是由于纤维素纳米晶

体的形态和粒径很大程度上取决于酸解条件和纤维素来源：不同来源的纤维素通过酸法制得的纳米微晶纤维素的长径比、结晶度都有所不同；在其它条件都相同，酸解时间不同时，得到的纳米微晶纤维素的长度也会不同^[12,13]。

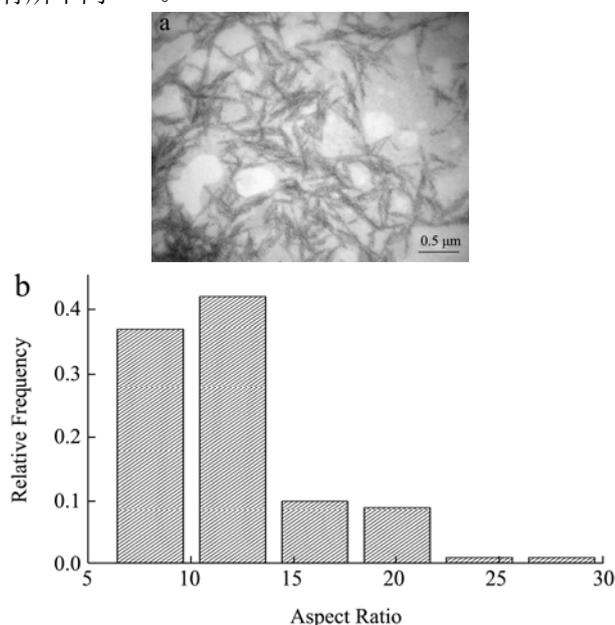


图1 PP-NCC 透射电镜图 (a) 和 PP-NCC 长径比分布图 (b)

Fig.1 TEM of PP-NCC (a) and aspect ratio distribution of PP-NCC (b)

2.3 X-射线衍射分析

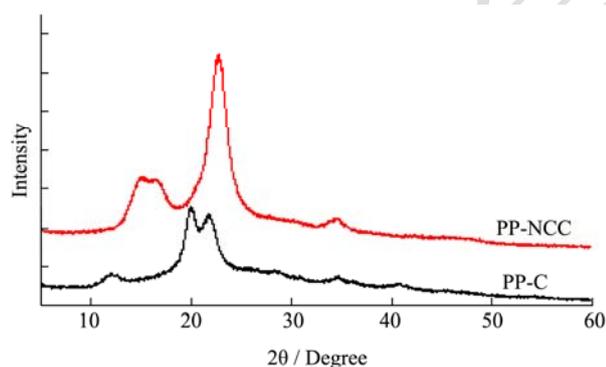


图2 PP-C 和 PP-NCC 的 X-射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction pattern of PP-C and PP-NCC

由图2可以看出，柚皮纤维素在 $2\theta=12.15^\circ$ 处只有一个结晶峰， 20.08° 和 21.81° 处出现两个衍射峰，而高角度区域有一些强度并不高的衍射峰，说明自制的柚皮纤维素为 II 型结构。而柚皮纳米微晶纤维素在 $2\theta=15.18^\circ$ 、 16.63° 和 22.68° 处出现吸收峰，为典型的纤维素 I 型结构。

纤维素 I 型和 II 型是目前研究最多的两种纤维素晶型，通常天然纤维素的结晶结构为 I 型，而再生纤维素为 II 型，两者具有相似的物理性质，但在晶型排

列上存在差异，目前的研究认为纤维素 II 是最稳定的结构；纤维素 I 可通过再生或丝光化处理转变为纤维素 II，而纤维素 II 不能向纤维素 I 转变^[14]。使用浓碱处理纤维素时，水化钠离子进入结晶区使整个纤维发生润胀，水洗时再扩散出来，此时平行链结构的 I 型纤维素向反平行链的 II 型纤维素发生改变，这可能是因为反平行链的纤维素 II 其晶胞在热力学上较纤维素 I 晶胞更加稳定^[15,16]。

本实验中采用质量分数 10% 的氢氧化钠溶液蒸煮柚皮粉以除去原料中的半纤维素，因此纤维素由 I 型向 II 型转变，但由于氢氧化钠浓度相对较低，在碱煮的过程中纤维素并未完全由 I 型转变为 II 型，因此当柚皮纤维素经过硫酸酸解处理后，其无定形区和部分结晶区被水解^[13,17]，最终又得到 I 型纳米微晶纤维素，此结果与金二锁^[18]和 Widiarto S^[19]的研究结果相符。

2.4 柚皮纳米微晶纤维素/羧甲基淀粉复合膜

表面形貌分析

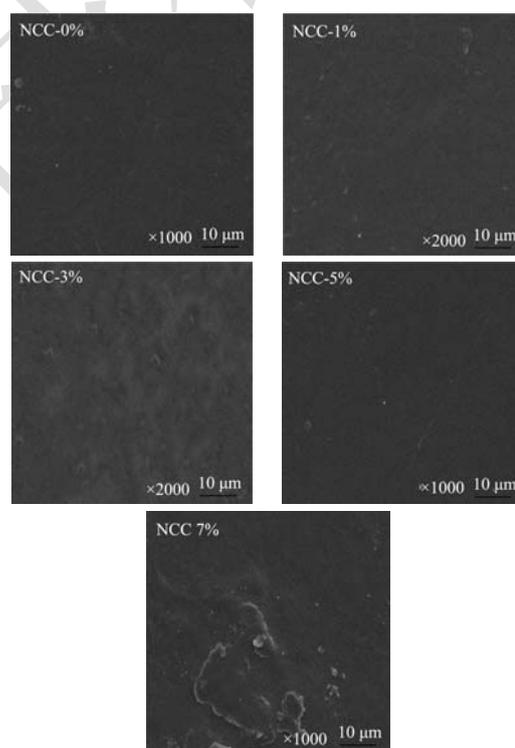


图3 不同添加量柚皮纳米微晶纤维素/羧甲基淀粉膜表面扫描电镜图

Fig.3 The scanning electron microscope images of surface of the NCC/carboxymethyl starch films with different NCC additions

纳米纤维素作为增强剂应用于生物质材料中时，在基质中的分散程度及与基质界面相互作用的好坏直接影响到纳米纤维素的增强效果。观察膜电镜图可以发现，纯羧甲基淀粉膜的表面电镜图光滑、平整，说

明成膜材料均质化良好。

随着柚皮纳米微晶纤维素添加量由 1%增加到 7%，膜表面粗糙度增加。这可能是因为纳米晶体表面能较大，过多的纳米晶体在成膜的过程中随着溶剂的蒸发更易于通过自身的氢键相互作用团聚在一起^[20]。但从电镜图可以看出，柚皮纳米微晶纤维素添加量小于 5%时，复合膜结构均匀，表面较光滑，因此可说明此时纳米微晶纤维素在基质中分散良好。

2.5 柚皮纳米微晶纤维素添加量对膜力学性能的影响

测定不同添加量纳米微晶纤维素 (NCC) 对羧甲基淀粉膜拉伸强度的影响如图 4a 所示。当 NCC 添加量为 0%时，复合膜的拉伸强度为 47.89 MPa，而添加量为 1%、3%、5%、7%时复合膜的拉伸强度分别为 56.02、59.57、72.9、61.34 MPa。相较于空白对照组，随着 NCC 添加量的增加复合膜拉伸强度分别提高了 16.97%、24.39%、52.22%、28.09%。

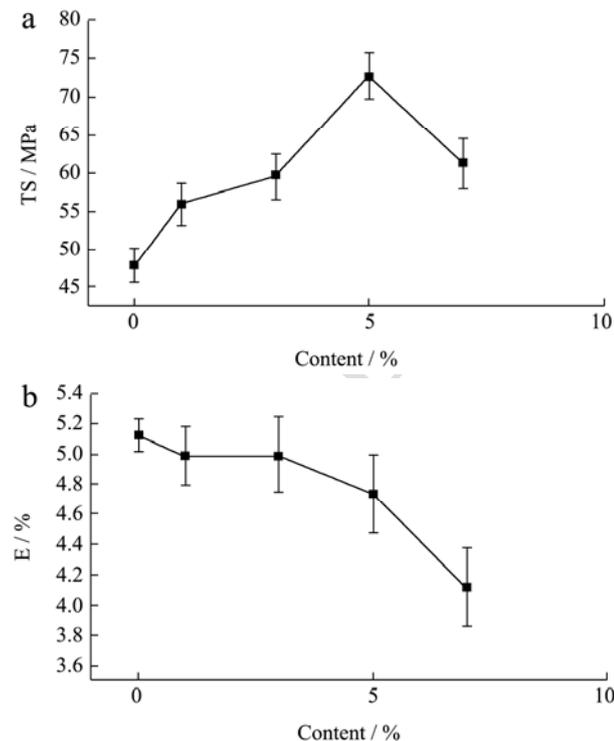


图 4 PP-NCC 对羧甲基淀粉膜拉伸强度的影响 (a) 和 PP-NCC 对羧甲基淀粉膜断裂伸长率的影响 (b)

Fig.4 (a) and (b): Effect of PP-NCC on tensile strength and elongation at break of carboxymethyl starch film

由于纳米微晶纤维素具有很高的弹性模量，且其表面分布丰富的羟基，因此 NCC 对羧甲基淀粉膜拉伸强度的增强作用可以用平均场理论解释，即高强度的纳米纤维素通过氢键和静电相互作用与基质形成稳

定的网络结构，基质与纳米晶体网络在受力时发生了有效的负载转移，由此复合膜受力时应力分布更均匀且应力集中区域更小^[21,22]。当然此理论是基于 NCC 均匀地分散在基质中，且没有相互作用的前提下^[21]。由图 4a 可以看出随着添加量的增加，TS 增加程度不断提高，在 5%达到最大值，说明 5%时 NCC 仍均匀分散在羧甲基淀粉膜中。但当添加量超过 5%后，TS 增加程度反而下降。

这可能是因为当纳米微晶纤维素的添加量超过一定的阈值后，其自身发生一定程度的团聚现象，复合膜在受到外力时团聚区域应力过于集中，反而降低了其对羧甲基淀粉膜的增强作用^[23]。也有研究报道称由于硫酸水解制备的 NCC 表面带负电荷，当添加量过大时，NCC 间的负电荷排斥与氢键相互作用形成了强有力的竞争，反而使 NCC 与基质间的结合力减弱，导致复合膜的拉伸强度降低^[8]。

将柚皮纳米微晶纤维素添加到羧甲基淀粉膜中，不仅影响了膜的拉伸强度，同时也对膜的断裂伸长率产生了一定的影响。由图 4b 可以得知，纯羧甲基淀粉膜断裂伸长率的值最大，随着柚皮纳米微晶纤维素的添加及其添加量的增加，复合膜的断裂伸长率不断降低。这可能是由于 NCC 通过氢键与羧甲基淀粉分子相作用，成膜后膜的硬度、脆度增大，因此在受到外界应力时膜的拉伸长度减小，导致断裂伸长率不断下降。徐寅^[23]和刘潇^[10]等在研究纳米微晶纤维素对其他膜材力学性能影响的研究时，虽由于材料不同而导致影响程度不同，但均观察到了相近的影响趋势。

2.6 柚皮纳米微晶纤维素添加量对膜透光率的影响

膜的透光率是指透过材料的光通量与入射到材料表面上的光通量之比，通常可以间接反映复合膜中不同组分之间相容性的好坏，这是因为组分之间相容性差会导致界面由于光的散射或反射而使复合膜的透光率下降^[24]。此外，膜材料中聚合物的结晶情况和长链分子取向也会影响膜的透光率，这是因为光线通过结晶区时，在晶区界面上要发生折射和反射而不能直接通过，仅此材料结晶度越高，透明性越差^[25,26]。

由表 1 可以看出，纯羧甲基淀粉膜的透光率是最高的，达到了 73%左右；随着柚皮纳米微晶纤维素添加量的增加，复合膜的透光率逐渐降低，但均保持在 65%以上的水平。这是由于羧甲基淀粉和纳米微晶纤维素均为亲水性高分子物质，彼此相容性较好，因此复合膜透光率整体维持在较高的水平。但随着纳米微

晶纤维素添加量的增加,其在基质中存在一定的聚集行为,导致在基质中的分散性变差进而影响复合膜的透光率,且其自身高度的结晶情况也一定程度降低了

复合膜的透光率。另外结果显示,NCC并未改变原膜在不同波长下的透光率,也就是NCC降低膜的透光性不具有波长选择性。

表1 PP-NCC对羧甲基淀粉膜透光率的影响

Table 1 Effect of PP-NCC on the light transmittance of carboxymethyl starch film

NCC 添加量/%	平均膜厚 /mm	不同波长的透光率/%				
		800 nm	700 nm	600 nm	500 nm	400 nm
0	0.04±0	73.19±0.01 ^a	73.28±0.01 ^a	73.19±0.02 ^a	72.98±0.02 ^a	72.31±0.02 ^a
1	0.04±0.01	72.43±0 ^{ab}	72.61±0 ^{ab}	72.66±0 ^a	72.58±0.01 ^a	72.1±0.01 ^a
3	0.04±0	71.02±0.01 ^{bc}	71.06±0.01 ^{bc}	71.19±0.01 ^{ab}	71.15±0.01 ^{ab}	70.88±0.01 ^{ab}
5	0.04±0	69.62±0.01 ^c	69.77±0.01 ^c	69.82±0.02 ^b	69.71±0.02 ^b	69.2±0.02 ^b
7	0.04±0.01	66.42±0.01 ^d	66.39±0.01 ^d	66.4±0.01 ^c	66.22±0.01 ^c	65.71±0.01 ^c

注:在相同波长和处理下,同一列的不同小写字母代表显著性差异($p<0.05$)。数据以平均值±标准方差列出。

2.7 柚皮纳米微晶纤维素添加量对膜水蒸气

透过系数的影响

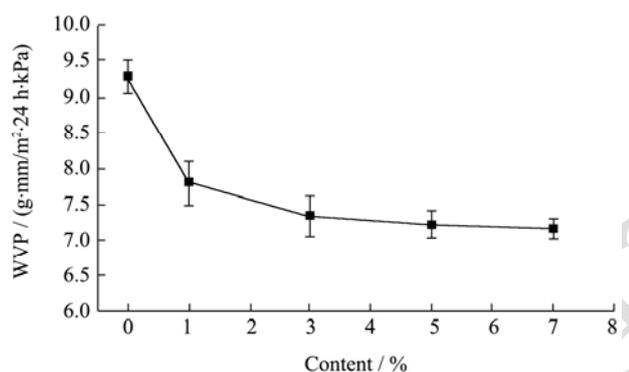


图5 PP-NCC对羧甲基淀粉膜水蒸气透过系数的影响

Fig.5 Effect of PP-NCC on water vapor permeability of carboxymethyl starch film

图5为柚皮纳米微晶纤维素对羧甲基淀粉膜水蒸气透过系数(WVP)的影响,由图中可知,纯羧甲基淀粉膜的WVP为9.29 g·mm/m²·24 h·kPa,随着PP-NCC的添加而逐渐下降,添加量为7%时复合膜的WVP为7.15 g·mm/m²·24 h·kPa,较纯羧甲基淀粉膜的WVP降低23%。刘潇^[10]在研究花生壳纳米纤维素时,发现其添加量为6%时,淀粉膜的水蒸气透过系数降低了50%左右;而董峰^[27]发现添加10%的纳米纤维素就使壳聚糖膜的水蒸气透过系数值降低32%。虽然不同材料的膜水蒸气透过系数有差异,但纳米微晶纤维素均有阻碍水蒸气透过的作用。这是因为,在基质中分散良好的纳米微晶纤维素与基质通过氢键相互作用形成三维网状结构,此结构增加水分子在膜中扩散的曲折度,导致其扩散速度减慢;同时,由于基质无定形区更有利于水分子扩散,因此纳米微晶纤维素的高结晶度也一定程度上阻碍了水分子的扩散^[28,29]。

3 结论

3.1 以柚皮纤维素为原料制备的柚皮纳米微晶纤维素为长为60~180 nm,直径为3~15 nm的棒状晶体,X-射线衍射表明其仍为纤维素I型结构。

3.2 复合膜扫描电镜图表明,柚皮纳米微晶纤维素在羧甲基淀粉基质中分散性良好。柚皮纳米微晶纤维素添加量为羧甲基淀粉质量的5%时,复合膜的拉伸强度较纯羧甲基淀粉膜提高最大(52.22%),复合膜的断裂伸长率随着柚皮纳米微晶纤维素添加量的增加呈下降的趋势。柚皮纳米微晶纤维素添加量为7%时,复合膜的水蒸气透过系数降低程度最大为23%。柚皮纳米微晶纤维素添加量大于3%时显著降低复合膜的透光率,但未改变原膜在不同波长下的透光率。因此,添加柚皮纳米微晶纤维素能有效地改善复合膜的性能,制备出综合性能优良的羧甲基淀粉复合膜。柚皮纳米微晶纤维素对膜的作用机理还需要进一步研究,为柚皮纳米微晶纤维素在膜材中的应用以及柑橘皮渣的综合利用奠定基础。

参考文献

- [1] 曾小峰,白小明,盖智星,等.响应面法优化超声辅助提取柚皮纤维素工艺[J].食品科学,2015,36(14):34-38
ZENG Xiao-feng, BAI Xiao-ming, GAI Zhi-xing, et al. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of cellulose from pomelo peel by response surface methodology [J]. Food Science, 2015, 36(14): 34-38
- [2] Stark N M. Opportunities for Cellulose Nanomaterials in packaging films: a review and future trends [J]. Journal of Renewable Materials, 2016, 4(5): 313-326
- [3] Li F, Mascheroni E, Piergiovanni L. The potential of nano-cellulose in the packaging field: A review [J].

- Packaging Technology & Science, 2015, 28(6): 475-508
- [4] 王钊汶,陈雯雯,孙佳姝,等.纳米纤维素晶体及复合材料的研究 [J].科学通报,2013, 58(24):2385-2392
WANG Pei-wen, CHEN Wen-wen, SUN Jia-shu, et al. Research progress on nano-cellulose crystals and composites [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(24): 2385-2392
- [5] Wilpiszewska K, Antosik A K, Szychaj T. Novel hydrophilic carboxymethyl starch/montmorillonite nanocomposite films [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 128: 82-89
- [6] Bicu I, Mustata F. Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestion reagents [J]. Bioresource Technol, 2011, 102(21): 10013-10019
- [7] 李超孟.[AMIM]Cl 的合成及在玉米芯纤维素分离中的应用研究. [D].合肥:合肥工业大学,2012
LI Meng-chao. Synthesis of [AMIM]Cl and its application in corn cob cellulose separation [D]. Hefei: Hefei Industrial University, 2012
- [8] 郭幸.竹纤维纳米微晶纤维素的制备及其应用研究[D].杭州:浙江理工大学,2013
GUO Xing. Preparation and application of nanocrystalline cellulose from bamboo fiber [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2013
- [9] 王学奎.植物生理生化实验原理和技术[M].北京:高等教育出版社,2006.
WANG Xue-kui. Principles and Techniques of Plant Physiological and Biochemical Experiments [M]. Beijing Higher Education Press, 2006
- [10] 刘潇.花生壳纳米纤维素的制备、表征及其对淀粉膜性能的影响[D].泰安:山东农业大学,2015
LIU Xiao. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from peanut shells and the effects on the properties of starch films [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2015
- [11] Beck-Candanedo S, Roman M, Gray D G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions [J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 1048-1054
- [12] Jonoobi M, Oladi R, Davoudpour Y, et al. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: A review [J]. Cellulose, 2015, 22(2): 935-969
- [13] 王钱钱,朱倩倩,孙建中,等.可控制备纳米微晶纤维素[J].造纸科学与技术,2016,4:1-3
WANG Qian-qian, ZHU Qian-qian, SUN Jian-zhong, et al. Controllable preparation of nanocrystalline cellulose [J]. Paper Science & Technology, 2016, 4: 1-3
- [14] 王莎.高性能纤维素材料的构建与性能研究[D].广州:华南理工大学,2018
WANG Sha. Research on the construction and performance of high-performance cellulose materials [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018
- [15] Yue Y, Zhou C, French A D, et al. Comparative properties of cellulose nanocrystals from native and mercerized cotton fibers [J]. Cellulose, 2012, 19(4): 1173-1187
- [16] Yang D, Peng X W, Zhong L X, et al. Effects of pretreatments on crystalline properties and morphology of cellulose nanocrystals [J]. Cellulose, 2013, 20(5): 2427-2437
- [17] Wang H, Li D, Yano H, et al. Preparation of tough cellulose II nanofibers with high thermal stability from wood [J]. Cellulose, 2014, 21(3): 1505-1515
- [18] 金二锁,杨芳,朱阳阳,等.碱处理后纤维素纳米晶体的XRD、FT-IR 和 XPS 分析[J].纤维素科学与技术,2016,24(3): 1-6
JIN Er-suo, YANG Fang, ZHU Yang-yang, et al. Surface characterizations of mercerized cellulose nanocrystals by XRD, FT-IR and XPS [J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2016, 24(3): 1-6
- [19] S Widiarto, S D Yuwono, A Rochliadi, et al. Preparation and characterization of cellulose and nanocellulose from agro-industrial waste-cassava peel [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 176(1): 1-6
- [20] Samir M A, Alloin F, Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field [J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 612-626
- [21] Khan A, Khan R A, Salmieri S, et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1601-1608
- [22] Zainuddin S Y Z, Ahmad I, Kargarzadeh H. Cassava starch biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals from kenaf fibers [J]. Composite Interfaces, 2013, 20(3): 189-199
- [23] 徐寅.纳米纤维素晶须/壳聚糖可降解包装复合膜的制备与研究 [D].浙江:浙江理工大学,2011
XU Yin. Preparation and Properties of Nanocellulose whiskers/chitosan biodegradable composite packaging films [D]. Zhejiang: Zhejiang Sci-Tech University, 2011

(下转第 188 页)