

纳米纤维素增强淀粉食品包装材料的研究进展

范旭华, 何蒙, 陈广鑫, 郑秀君, 赵冬梅

(黑龙江东方学院 食品工程学院, 哈尔滨 150066)

摘要: **目的** 为了解决纯淀粉材料力学性能低、脆性大等缺点, 探索纳米纤维素对淀粉膜材料的影响, 为食品包装材料领域和替代传统石油基的高分子材料方向提供新的思路。**方法** 通过跟进国内外纳米纤维增强淀粉相关研究和应用进展, 概括 3 种纳米纤维素的性能, 介绍淀粉食品包装材料未来将面临的挑战和机遇, 重点分析纳米纤维素对淀粉膜性能的影响。**结论** 纤维素纳米纤维 (CNF)、纤维素纳米晶 (CNC) 和微晶纤维素 (MCC) 对淀粉进行增强后, 淀粉复合材料的力学性能、阻隔性能和热学性能均得到改善, 纳米纤维素增强淀粉食品包装材料在未来食品包装领域将得到扩展。

关键词: 纳米纤维素; 淀粉; 生物可降解

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)09-0154-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.09.019

Research Progress of Nanocellulose-enhanced Starch Food Packaging Materials

FAN Xu-hua, HE Meng, CHEN Guang-xin, ZHENG Xiu-jun, ZHAO Dong-mei

(School of Food Engineering, East University of Heilongjiang, Harbin 150066, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the effect of nanocellulose on the starch films to solve the shortcomings of pure starch, such as low mechanical properties and high brittleness and provide a new idea for the field of food packaging materials and the direction of replacing traditional petroleum-based polymer materials. By following up the relevant research and application progress of nanocellulose-enhanced starch in China and abroad, the properties of three types of nanocellulose were summarized, the future challenges and opportunities of starch food packaging materials were introduced, and the effects of nanocellulose on starch film properties were analyzed. The mechanical properties, barrier properties and thermal properties of starch composites are improved after reinforcement by cellulose nanofibers (CNF), cellulose nanocrystals (CNC) and microcrystalline cellulose (MCC), and the nanocellulose-enhanced starch food packaging materials will be expanded in the future food packaging field.

KEY WORDS: nanocellulose; starch; biodegradable

近年来, 由于不可再生资源的枯竭和环境污染的加剧, 淀粉基材料的开发和应用受到越来越多的关注^[1]。生物聚合物具有生物降解性、无毒性、低成本和易获得性等固有特性, 特别是在包装工业领域, 人们对其进行

了大量研究^[2-3]。现阶段生物降解膜主要是由淀粉、明胶、壳聚糖、蛋白质等天然生物聚合物制成的。在这些生物聚合物中, 淀粉因其成本低、无毒、丰富、生物降解性好等特点^[4], 具有规模化生产的潜力。由于纯淀粉

收稿日期: 2022-07-09

基金项目: 黑龙江省教育科学“十三五”规划 2020 年度重点课题 (GJB1320278); 黑龙江东方学院校级科研创新团队建设基金项目 (HDFKYTD202106); 黑龙江省重点研发计划指导类项目 (GZ20210166); 黑龙江省大学生创新创业训练计划项目 (202111446005X, S202111446009X)

作者简介: 范旭华 (1998—), 男, 硕士生, 主攻纳米纤维素基食品包装材料。

通信作者: 赵冬梅 (1973—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为纤维素基食品包装材料。

膜存在水溶性高、机械强度低、热稳定性差等缺陷^[5-7], 使得淀粉基食品包装材料发展受到限制, 进度缓慢。为了克服这些问题, 国内外研究人员通过纳米纤维素增强淀粉膜使其改性, 进而扩大淀粉膜的使用范围, 并且在此领域获得了很大的进展。

淀粉是一种生物相容性良好的可再生资源。它不但价格低廉、来源广泛, 而且可生物降解。由淀粉制成的淀粉膜具有良好的耐折性、透明度、低透气率和水不溶性等特点, 被学者们认为是发展前景广阔的绿色包装材料之一^[8-9]。天然淀粉有 2 种主要形式: 支链淀粉和直链淀粉, 支链淀粉是一种高度支链、极高分子质量, 通常为 5 000~30 000 kg/mol; 的生物聚合物; 直链淀粉的分子质量较低, 通常为 20~800 kg/mol^[10-11]。用于淀粉膜制备的淀粉来源有玉米、马铃薯、木薯、大米等。由于品种、生长环境和生长条件不同, 导致不同淀粉的颗粒形状和大小、直链淀粉和支链淀粉的含量、分子质量的分布等都有所差异, 以它们为原料制得的可食用薄膜也会出现不同的膜性^[12-13]。

近年来, 诸多学者对纳米纤维素可降解复合薄膜材料进行了深入的研究。纳米纤维素, 即经过纳米处理的纤维素, 其因具有阻隔性强、机械强度高、结晶度高、无毒等特点, 研究价值日益提升。与普通淀粉材料相比, 纳米纤维素增强淀粉材料展现出更好的力学性能^[14-17]。纳米纤维素的生物相容性和生物降解性使其在包装材料领域表现优异, 兼之具有纳米材料的独特性能, 使其在材料包装领域有广阔前景^[18-19]。

1 纤维素纳米纤维食品包装材料

纳米填料在聚合物基体中的分散具有高度的均匀性, 并且界面黏附性强, 有助于形成刚性纳米填料网络, 能改善薄膜基体的结构。纤维素纳米纤维 (CNF) 的直径约为 6~80 nm, 长度约为 500~2 000 nm^[20], 并且具有高表面积、高刚度、热稳定性和生物降解性。可以通过在淀粉中加入 CNF 来降低淀粉膜的吸湿率, 提高淀粉膜的力学性能、隔热性能和阻氧性能^[21]。

1.1 CNF 对淀粉基包装材料力学性能和气体阻隔性能的改良

多数研究采用 CNF 与淀粉之间建立氢键, 对包装材料的力学性能进行改善。同时 CNF 在基体中良好的分散性和其他相之间的高相容性, 使得制备的薄膜还显示出良好的气体阻隔性能。

Soni 等^[22]通过优化 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维 (TCNF) 淀粉复合物中 2 种多糖衍生物浓度, 开发了具有优异耐水性、可生物降解的 TCNF 玉米淀粉膜。与 TCNF 或淀粉膜相比, TCNF/淀粉膜在水中的溶胀性降低, TCNF 与淀粉之间形成了半缩醛键,

所以在湿态下的力学性能提高。Tibolla 等^[23]采用酸水解法从未成熟的香蕉皮中分离得到 CNF, 并将其作为香蕉淀粉聚合物复合材料的增强剂, 研究了酸浓度和高压均化对纤维素纳米纤维流变行为的影响, 将凝胶强度与淀粉基薄膜性能联系起来。纤维素纳米纤维改善了淀粉基材料的特性, 与未添加 CNFs 的淀粉膜相比, 纳米复合材料的紫外透光性能、力学性能和水阻隔性能均有显著改善。Ramezani 等^[24]以纤维素纳米纤维和氧化石墨烯 (GO) 纳米片增强热塑性淀粉 (TPS) 为基础, 制备并表征了纳米复合薄膜, GO 纳米片与其他相之间可以形成氢键相互作用, 这导致更有效的应力从基质转移到 CNF 和 GO 纳米板。因此, 通过加入 GO 纳米片, 拉伸强度进一步增加, 纤维素纳米纤维与氧化石墨烯纳米片的协同作用对提高薄膜的力学性能起着重要作用。添加纤维素纳米纤维和氧化石墨烯纳米片后, 淀粉膜的拉伸强度和弹性模量分别从 3 MPa 和 32 MPa 提高到了 13 MPa 和 436 MPa, 分别提高了 438% 和 1 435%, 表明该膜具有良好的包装性能。Fourati 等^[25]以淀粉、甘油和氧化纤维为原料, 采用双螺杆挤出法制备 TPS/CNF 纳米复合材料。力学测试表明, 当 CNF 质量分数超过 10% 时, 纳米复合材料的抗拉强度和模量均有显著提高。在挤压过程中制备的纳米复合材料具有较好的力学性能。

Zhao 等^[26]将 CNF 和木质素引入到淀粉基薄膜中, 研究发现 CNF 增强了淀粉膜的机械强度, 且木质素以纳米颗粒形式分散在基体中, 这 3 种组分之间氢键的结合提高了薄膜的整体性。疏水性木质素的引入显著提高了复合膜的疏水性, 并提供了紫外吸收性能。CNF 和致密淀粉基体的固有阻隔性能使复合膜具有良好的气体阻隔性能。Abral 等^[27]通过超声波将细菌纤维素 (BC) 纳米纤维分散到木薯淀粉/壳聚糖基膜中。当添加 0.136 g 的细菌纤维素纳米纤维到木薯淀粉/壳聚糖基膜中时, 由于更紧密、均匀的聚合物结构, 分散良好的纳米纤维阻碍了水分子通过薄膜扩散的路径, 且淀粉和均匀分散的纳米纤维之间形成更好的界面氢键, 使其耐热性的最大分解速率温度从 307 °C 提高到了 317 °C, 水蒸气阻隔性提高了 27%。Ahuja 等^[28]研究了从农作物秸秆中提取的 CNF 增强甘油增塑淀粉 (GPS) 纳米复合材料的热稳定性和降解动力学。此研究采用 3 种 CNF, 即原始 CNF (p-CNF)、酯化 CNF (m-CNF) 和原始与酯化 CNF 的混合物 (x-CNF), 在对其形貌、结晶度和水蒸气渗透性 (WVP) 等性能进行了评价后发现 m-CNF/GPS 生物纳米复合膜的界面结合性能优于其他复合膜的。与原始 GPS 膜相比, 由于聚合物中的致密形成现象, m-CNF 的 WVP 值降低了 81%。

以淀粉基薄膜为基质, CNF 与其他相之间形成的氢键极大限制了聚合物链的运动, 从而改善了力学性能, 纤维素纳米纤维/淀粉复合薄膜力学性能的改良见表 1。同

表 1 纤维素纳米纤维/淀粉复合薄膜力学性能的改良
Tab.1 Improvement of mechanical properties of cellulose nanofiber/starch composite films

薄膜样品	未复合薄膜拉伸强度/MPa	复合薄膜拉伸强度/MPa	备注
TCNF/淀粉膜 ^[22]	0.05±0.01	7.12±2.27	湿态下拉伸强度增强
CNF/香蕉淀粉基薄膜 ^[23]	8.9±0.1	12.3±0.2	光学性能得到改善
TPS/CNF/GO ^[24]	3	13.14	加入质量分数为 3% 的 GO
TPS/CNF ^[25]	3.3	7.5	
SCL25 ^[26]	32.95	68.26	木质素的引入显著改善了复合膜的疏水性
TPS/CNF3 ^[29]	1.77±0.3	4.62±0.42	热稳定性增强
PVA/starch/CNF ^[30]	24	85	增加 CNF 后热稳定性提高

时由于 CNF 在基体中的良好分散性和其他相之间的高相容性使得氧分子穿透膜的路径变长,从而改善了气体阻隔性能。

1.2 CNF 对淀粉基包装材料热学性能的改良

在热环境变化的影响下,复合材料结构中会产生热应力,再加上高温下基体材料性能的下降,复合材料结构的性能会显著降低,因此,在设计复合材料结构时必须考虑其热性能。

Zhang 等^[4]将纤维素纳米晶体和纤维素纳米纤维加入南瓜淀粉(在南瓜中提取)中,制成淀粉基复合膜。由于 CNF 的较大尺寸和网络结构使加入纤维素纳米纤维研制出的复合膜具有良好的热稳定性。Midhun 等^[29]将从香根草中提取的 CNF 和 TPS 制成纳米复合膜,CNF 和淀粉基质之间的界面黏附性良好,提供了强纤维增强。随着 CNF 的加入,TPS 基体的缺陷的数量和孔隙率的减少,CNF 占据聚合物基体中的缺陷位置,从而使复合材料的结构更加紧凑。含 CNF 质量分数为 3% 的 TPS/CNF 绿色纳米复合材料具有优异的热稳定性。Ali 等^[30]将甘蔗渣 CNF 加入 PVA/淀粉中形成纳米复合膜。由于纤维素纳米纤维在 PVA/淀粉共混物的基质中很好的分散,使 PVA/淀粉膜的拉伸强度提高。可能是由于 PVA 基体和纤维素纳米纤维增强材料之间的氢键强度较高,PVA/淀粉/CNF 的热稳定性也有所提高。Shih 等^[31]将 CNF 加入淀粉膜用作松饼衬垫,CNF 的加入改善了薄膜的热学性能和力学性能。高支链淀粉(木薯淀粉)的薄膜具有较高的力学性能和热学性能。由于较高的 CNF 增加了淀粉的结晶度,使熔点转向较高温度,马铃薯淀粉薄膜的熔化温度从 135 °C 提高到 165 °C。

在复合材料中添加适当比例的 CNF,会使材料结晶度提高,热学性能所提升,热学性能对淀粉基食品包装材料来说是不可或缺的,热学特性的改善使得 CNF 在食品包装材料领域有着巨大的应用潜力。

2 纤维素纳米晶体食品包装材料

纤维素纳米晶(Cellulose Nanocrystals, CNC)是从天然纤维中提取出的一种纳米级的纤维素,也被命名为纳米晶纤维素、纤维素晶须、纤维素纳米晶须和纤维素微晶。CNC 的纤维素含量约为 100%,结晶度高达 54%~88%^[32]。

2.1 CNC 对淀粉基包装材料力学性能的改良

由于 CNC 具有较高的结晶度可以加强薄膜的基质,CNC 的高表面积和丰富的羟基在界面之间形成氢键和刚性网络,因此力学性能也会增加。纤维素纳米晶/淀粉复合薄膜力学性能的改良见表 2。

Bruni 等^[33]采用天然或磷酸化小麦淀粉增强 CNC,这些 CNC 来自大米、燕麦和桉树壳等 3 种不同植物。CNC 较高的结晶度增强了膜的基体,拉伸强度的增加也是由于 CNC 的高暴露表面积和在界面之间形成氢键的大量羟基,产生刚性网络,使天然淀粉和燕麦 CNC 生产的生物复合膜具有最高的拉伸强度为(5.07±0.33)MPa,与纯淀粉膜对比,拉伸强度增加了 91.3%。Vaezi 等^[34]制备了一种环境友好、生物可降解的阳离子淀粉(CS)/纳米晶纤维素(NCC)纳米复合涂层,并将其用于表面涂层以改善包装牛皮纸的力学性能、阻隔性能和物理性能。NCC 纳米颗粒可以通过静电键与纸纤维和 CS 聚合物相互作用,从而提高纸的拉伸强度,由于 NCC 的天然纳米尺寸效应,CS 和纤维素纤维可以紧密连接。如果 NCC 纳米颗粒的负载量增加到 5%,这种连接会变得更强。Gonzalez 等^[35]将蜡纸淀粉纳米晶(WSNC)和 CNC 加入经甘油增塑的普通玉米淀粉基质中,制备了 TPS 纳米复合膜。将 CNC 加入 TPS 基质中,CNC 的棒状几何形状和高纵横比促进了其与基体的相互作用,有效改善了力学性能。弹性模量

表 2 纤维素纳米晶/淀粉复合薄膜力学性能的改良
Tab.2 Improvement of mechanical properties of cellulose nanocrystalline/starch composite films

薄膜样品	未复合薄膜拉伸强度/MPa	复合薄膜拉伸强度/MPa	备注
Native+CNCsoat ^[33]	2.65±0.09	5.07±0.33	具有高电阻和柔韧性
ST/CNC ^[37]	16.28	24.64	水蒸气渗透性降低
TPS-G1 ^[35]	1.8±0.2	2.4±0.1	
TWSSCNC ^[38]	27.4	307.5	相较于甘油淀粉, 淀粉纤维素相互作用更强
M-CNC ^[39]	3.88	6.72	表现出高热稳定性
LDPE/TPS ^[40]	4.3	8.9	
S/PLA/CNC ^[41]	5.2±1.6	11.0±0.3	水蒸气渗透性降低

从 (17.8±3.6) MPa 增加到 (32.6±7.8) MPa, 抗拉强度从 (1.8±0.2) MPa 至 (2.4±0.1) MPa。Huang 等^[36]在木薯渣中提取纤维素纳米晶并利用大豆油对其进行酯化改性, 通过酯化改性 CNC 有效改善了热塑性淀粉膜的性能。由于 M-CNCs 的极性降低, 改性纤维素表面羟基对表面结合强度的影响以及团聚现象的减少, 提高了膜的拉伸强度。在 M-CNC 用量为 2% 以上时, 抗拉强度先增加后降低。薄膜的抗拉强度达到 6.72 MPa, 比纯淀粉薄膜提高了 73%。Montero 等^[37]以甘油增塑型小麦淀粉为基体, 通过纤维素纳米晶增强后得到生物纳米复合材料, 纳米颗粒的加入使淀粉链迁移率降低, 基质刚度增加, 复合材料变得更黏, 界面黏附性增强。小麦淀粉基质随着纤维素纳米晶的增加, 薄膜的力学性能提升, 同时基质中的纤维素纳米晶体形成的渗透网络阻碍氧分子渗透穿过热塑性淀粉基质, 提升了生物纳米材料的防潮性能和阻隔性能。

2.2 CNC 对淀粉基包装材料气体阻隔性能的改良

作为包装材料必须具备的一种基本功能, 阻隔性能是考量包装材料的一项重要指标, 尤其是食品包装, 这类包装材料需要阻止氧气、水蒸气有机气体等物质的渗入, 以延长食品包装物的保质期。

Coelho 等^[38]以葡萄渣为原料, 通过酸水解方法获得 CNC, 并添加到淀粉成膜溶液中。CNC 的加入限制了 ST 基质的移动, 因为纤维素和 ST 的化学结构相似, 促进了它们之间的强相互作用, 研究发现 CNC 的添加量从 5% 增加到 15% 可有效地改善包装材料的力学性能并同时降低水蒸气的渗透性。Silva 等^[39]从芒果核中获得淀粉和淀粉纳米晶体 (SNC), 从芒果籽壳中获得 CNC, 用 SNC 和 CNC 制备芒果仁淀粉膜。研究发现, CNC 对提高薄膜的整体拉伸

性能和水蒸气阻隔性更有效, 与未填充的薄膜相比, 填充后薄膜的强度和弹性模量分别高了 30% 和 17%, 水蒸气阻隔性的渗透率降低了 22%。Kaboarani 等^[40]研究了低密度聚乙烯 (LDPE) 和热塑性淀粉 (TPS) 复合材料在含有和不含有增容剂 (CA)、CNC 及其组合的情况下的力学、阻隔和生物降解特性。结果表明, 与不含 CA 和 CNC 的 LDPE/TPS 复合材料相比, 含有 CNC 和 CA 的 LDPE/TPS 复合材料表现出更高的力学和气体阻隔性能。Collazo-Bigliardi 等^[41]在淀粉-PLA 复合膜中加入质量分数为 1% 的 CNC 和咖啡壳的抗氧化剂提取物, CNC-甘油复合物与 PLA 的低极性分子的亲和性比与连续极性淀粉相的亲和性更强。因此, 甘油 CNC 颗粒可以更好地分散在 PLA 域中, 而 PLA 域又分散在淀粉基质中, 进行分析后发现复合材料的弹性模量和拉伸强度分别增加了 145% 和 45%, 并且其水蒸气和氧气渗透性分别减少了 28% 和 42%。

当 CNC 与其他功能材料复合, 由于 CNC 与淀粉基体化学结构相似, CNC 的加入促进了功能材料与淀粉相之间的相互作用, 加入适量比例的 CNC 使淀粉材料力学性能和气体阻隔性能显著提升, 这为 CNC 在淀粉基食品包装材料中的应用奠定了基础。

3 微晶纤维素食品包装材料

微晶纤维素 (Microcrystalline Cellulose, MCC) 是一种天然纤维素经稀酸水解至极限聚合度的可自由流动的极细微的短棒状或粉末状多孔状颗粒, 颜色为白色或近白色, 无臭、无味, 是一种典型的纳米纤维素附聚复合材料。微晶纤维素/淀粉复合薄膜力学性能的改良见表 3, 由于其具有优异的机械强度和弹性模量、成本低、高表面积、良好的阻隔性能、独特的光学性能和自组装特性等优点, 被广泛用作增强材料^[42]。

表3 微晶纤维素/淀粉复合薄膜力学性能的改良
Tab.3 Improvement of mechanical properties of microcrystalline cellulose/starch composite films

薄膜样品	未复合薄膜拉伸强度/MPa	复合薄膜拉伸强度/MPa	备注
M-MCC/starch ^[43]	1~2	8~10	质量分数为2%的M-MCC对薄膜疏水性的增强效果最好
TPS/E-MCC ^[44]	4.28	5.21	TPS/E-MCC薄膜表现出优异的水蒸气阻隔性能
MCC/TPS ^[45]	1.67	2.35	
TMS/MCC ^[46]	7.77	13.18	
MCC/TPS ^[47]	7.63	12.47	当微晶纤维素质量分数超过6%时,复合膜的拉伸强度显著降低
Alg/St/MCC ^[49]	17.9	19.8	薄膜热稳定性提高
MCC/starch ^[51]	6~7	16.7	

3.1 MCC对淀粉基包装材料力学性能的改良

由于MCC具有较低的聚合度和较大的比表面积等特殊性质,适用于包装材料。Chen等^[43]以改性MCC和纳米纤维素作为增强剂制备了绿色复合淀粉薄膜。改性微晶纤维素(M-MCC)和纳米纤维素(M-NCC)可以提高复合薄膜的力学性能和疏水性能,增塑剂降低了强烈的分子间力,导致MCC的活性基团可能更多地被淀粉分子链吸附。质量分数为0.5%的M-MCC和1.5%的M-NCC对力学性能的增强作用最大,木薯淀粉膜的拉伸强度分别提高了484.5%和327.7%。Du等^[44]通过化学处理从竹笋加工的副产品中生产出MCC,并利用大豆油对MCC进行改性。由于酯化后MCC表面的一些羟基被取代,从而减少了MCC的团聚,使改性后的微晶纤维素(E-MCC)在淀粉膜基质中具有较好的分散性和相容性,在淀粉膜中加入质量分数为5%的E-MCC时,其拉伸强度和弹性模量达到最高。Chen等^[45]将微晶纤维素(MCC)掺入淀粉基质中制备出MCC/热塑性淀粉(TPS)溶液,然后采用热压法制备MCC/TPS复合薄膜,对其进行表征后发现加入MCC的质量分数不超过6%时,MCC能很好地分散在复合膜中。FTIR曲线表明,MCC与淀粉相互作用形成了很多的氢键,因此MCC/TPS复合膜的力学性能和疏水性能得到了改善。Salama等^[46]采用Box-Behnken设计的用于优化基于海藻酸盐、可溶性淀粉和MCC的可食用涂层。研究表明,加入MCC后的海藻酸盐(Alg)/可溶性淀粉(Soluble Starch)/MCC涂层的拉伸强度有所提高,这是由于Alg和St基质与MCC填料之间的界面相互作用的增加和成分化学相似性的结果。同时由于MCC的存在一定程度上抑制了热分解,从而获得了更高的热稳定性。Merci等^[47]在木薯淀粉的基础上,用大豆皮或大豆皮中获取的MCC制备了木薯淀粉薄膜,MCC在与淀粉基质的相互作用中有效,因为纤维素表面存在更多活性羟基,导致MCC与淀粉之间更好的相互作用。MCC改善力学性能最佳质量分数为2%。

改性后的MCC在淀粉基体中具有较好的相容

性,其与海藻酸盐和可溶性淀粉复合制备的可食用涂层因填料之间的界面相互作用的增加和成分的化学相似性,使涂层的力学性能得到改善,进而提升了复合材料的力学性能。

3.2 MCC对淀粉基包装材料的气体阻隔性能和热学性能的改良

Othman等^[48]将不同浓度的MCC当作填料加入木薯淀粉薄膜中形成MCC/TPS复合薄膜。MCC在适当浓度范围内能很好地分散在膜基质中,加入质量分数为3%的MCC可以使薄膜的力学性能和气体阻隔性能达到最高,并且通过添加MCC使薄膜的热性能也得到改善。Adjouman等^[49]研究了微晶纤维素对木薯改良品种淀粉基复合膜的影响。高浓度MCC的存在可能会导致气体分子渗入时路径曲折,这使得水更难扩散通过膜基质,同时淀粉和MCC之间的分子间相互作用可能导致淀粉MCC混合物的分子结构更紧密,通过添加质量分数为0%~30%的MCC使薄膜力学性能和气体阻隔性能更强。Area等^[50]以增塑玉米淀粉为原料,采用熔融法制备了一种新型的、绿色的、完全生物降解的微晶纤维素复合材料。研究发现在加工过程中,增塑剂的比例越低,黏度越高,MCC在生物复合材料中的分散性越好,材料的热稳定性越高。Abdullah等^[51]通过将淀粉、甘油与MCC熔融混合来制备生物塑料,添加MCC的生物塑料具有更高的拉伸强度。由于淀粉与MCC的化学相似性造成MCC-淀粉界面的固有黏附,其中质量分数为20%的MCC的拉伸强度最高,为16.7MPa,伸长率为1.31%,弹性模量为1.5GPa。此外,添加MCC的生物塑料的分解温度略有升高,表明热稳定性更高。

综上,MCC与淀粉形成的生物复合材料具有很好的热学和气体阻隔性能,改性后的MCC还会改善复合材料的疏水性能,同时高浓度的MCC会延长水和气体分子进入包装材料时的路径,从而达到更难扩散的目的。可见,MCC淀粉基复合材料将成为未来包装材料的发展趋势。

4 结语

CNF 具有量轻、强度高、气体阻隔性好等特点,纳米结构产生的力学性能和抗菌性也很突出。另外纳米纤维在复合材料中添加适当比例,其热性能、力学性能和阻隔性能均有提升。CNC 不仅具有多孔、均匀的结构等纳米颗粒的特征,可做涂层,也可做增强体,还具有一些独特的强度和光学性能,提高了包装材料的阻隔性和力学性能。具有多层结构设计的纳米纤维素复合材料在食品包装材料领域有着巨大的应用潜力。MCC 无臭、无味,不溶于水、稀酸、有机溶剂和油脂,在食品包装材料中安全、稳定、可生物降解,且多数作为载体与其他物质复合,形成的生物复合材料具有很好的力学、热学和阻隔性能,适于用作包装材料。

虽然纳米纤维素作为填料在增强淀粉包装材料领域具有特殊的结构和特性,但在工业化进程中,在面对大批量制备、储存以及运输的过程,如何解决纤维之间发生团聚是至关重要的问题。在制备薄膜方法上,目前在实验室中使用溶液浇铸法是最常见的方法,但在工业化中这种方法可能不再适用,未来可以探索简洁有效的加工工艺以及先进的加工技术来制备满足要求的纳米纤维素增强淀粉复合薄膜材料。

相信在不久的将来,纳米纤维素增强淀粉复合薄膜的高速发展将有力推动绿色可降解高分子材料的应用,以替代传统石油基的高分子材料,并将会在食品包装等领域得到大面积应用,同时合理的结构设计和材料选择也是未来的发展趋势。

参考文献:

- [1] CHAVAN P, SINHMAR A, NEHRA M, et al. Impact on Various Properties of Native Starch After Synthesis of Starch Nanoparticles: A Review[J]. Food Chemistry, 2021, 364: 130416.
- [2] ACHABY M, MIRI N, ABOULKAS A, et al. Processing and Properties of Eco-Friendly Bio-Nanocomposite Films Filled with Cellulose Nanocrystals from Sugar-cane Bagasse[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 96: 340-352.
- [3] MONTERO B, RICO M, RODRÍGUEZ-LLAMAZARES S, et al. Effect of Nanocellulose as a Filler on Biodegradable Thermoplastic Starch Films from Tuber, Cereal and Legume[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 1094-1104.
- [4] ZHANG Lu-yao, ZHAO Jing, ZHANG Yu, et al. The Effects of Cellulose Nanocrystal and Cellulose Nanofiber on the Properties of Pumpkin Starch-Based Composite Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 192: 444-451.
- [5] SYAFRI E, KASIM A, ABRAL H, et al. Synthesis and Characterization of Cellulose Nanofibers (CNF) Ramie Reinforced Cassava Starch Hybrid Composites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 578-586.
- [6] OTHMAN S H, HASSAN N, TALIB R A, et al. Mechanical and Thermal Properties of PLA/Halloysite Bio-Nanocomposite Films: Effect of Halloysite Nanoclay Concentration and Addition of Glycerol[J]. Journal of Polymer Engineering, 2017, 37(4): 381-389.
- [7] WILPISZEWSKA K, CZECH Z. Citric Acid Modified Potato Starch Films Containing Microcrystalline Cellulose Reinforcement-Properties and Application[J]. Starch-Stärke, 2014, 66(7/8): 660-667.
- [8] 朱杰, 李晓玺, 黄晨, 等. 食品模拟体系中疏水性淀粉基膜材的结构变化[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2014, 42(3): 111-116.
ZHU Jie, LI Xiao-xi, HUANG Chen, et al. Structural Changes of Hydrophobic Starch-Based Film in Food Simulants[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2014, 42(3): 111-116.
- [9] 海棠, 吕春林, 仁庆考日乐. 马铃薯原淀粉与交联淀粉可食膜的制备及其性能的比较[J]. 中国食品添加剂, 2008(S1): 282-284
HAI Tang, LYU Chun-lin, REN Q. Preparation and Comparison of Traits of Edible Film Composed of Raw and Cross-Linking Potato Starch[J]. China Food Additives, 2008(S1): 282-284
TANG hai, CHUNLIN (, 仁庆考日乐. Preparation and Comparison of Traits of Edible Film Composed of Raw and Cross-Linking Potato Starch[J]. China Food Additives, 2008(C00):282-284.
- [10] BULÉON A, COLONNA P, PLANCHOT V, et al. Starch Granules: Structure and Biosynthesis[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 1998, 23(2): 85-112.
- [11] CARRIERE C J. Evaluation of the Entanglement Molecular Weights of Maize Starches from Solution Rheological Measurements[J]. Cereal Chemistry, 1998, 75(3): 360-364.
- [12] 陈翠莲, 李清亮, 邱林权. 淀粉基食品包装材料的研究进展[J]. 四川农业科技, 2015(11): 53-55.
CHEN Cui-lian, LI Qing-liang, QIU Lin-quan. Research Progress of Starch-Based Food Packaging Materials[J]. Science and Technology of Sichuan Agriculture, 2015(11): 53-55.

- [13] BASTIOLI C. Properties and Applications of Mater-Bi Starch-based Materials[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59(1/2/3): 263-272.
- [14] GOPI S, AMALRAJ A, JUDE S, et al. Bionanocomposite Films Based on Potato, Tapioca Starch and Chitosan Reinforced with Cellulose Nanofiber Isolated from Turmeric Spent[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 96: 664-671.
- [15] CHENG G, WEI Y J, ZHOU M, et al. Robust Starch/Regenerated Cellulose All-Polysaccharides Bilayer Films with Excellent Mechanical Properties[J]. *Starch-Stärke*, 2020, 72(5/6): 1900153.
- [16] JIA R J, TENG K Y, HUANG J Y, et al. Hydrogen Bonding Crosslinking of Starch-Polyvinyl Alcohol Films Reinforced by Ultrasound-Assisted and Cellulose Nanofibers Dispersed Cellulose Nanocrystals[J]. *Starch-Stärke*, 2022, 74(3/4): 2100227.
- [17] FAZELI M, SIMÃO R A. Preparation and Characterization of Starch Composites with Cellulose Nanofibers Obtained by Plasma Treatment and Ultrasonication[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2019, 16(6): 1800167.
- [18] 赵冬梅, 初小宇, 魏丽娜, 等. 纳米纤维素在食品包装材料中的应用研究进展[J]. *高分子通报*, 2021(11): 11-20.
ZHAO Dong-mei, CHU Xiao-yu, WEI Li-na, et al. Application and Research Progress of Nano Cellulose in Food Packaging Materials[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2021(11): 11-20.
- [19] BANGAR S P, WHITESIDE W S. Nano-Cellulose Reinforced Starch Bio Composite Films- a Review on Green Composites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185: 849-860.
- [20] AHANKARI S S, SUBHEDAR A R, BHADAURIA S S, et al. Nanocellulose in Food Packaging: A Review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117479.
- [21] XIE F, POLLET E, HALLEY P J, et al. Starch-Based Nano-biocomposites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(10/11): 1590-1628.
- [22] SONI R, ASOH T A, UYAMA H. Cellulose Nanofiber Reinforced Starch Membrane with High Mechanical Strength and Durability in Water[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 238: 116203.
- [23] TIBOLLA H, CZAİKOSKI A, PELISSARI F M, et al. Starch-Based Nanocomposites with Cellulose Nanofibers Obtained from Chemical and Mechanical Treatments[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 161: 132-146.
- [24] RAMEZANI H, BEHZAD T, BAGHERI R. Synergistic Effect of Graphene Oxide Nanoplatelets and Cellulose Nanofibers on Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Thermoplastic Starch[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(3): 553-565.
- [25] FOURATI Y, MAGNIN A, PUTAUX J L, et al. One-step Processing of Plasticized Starch/cellulose Nanofibrils Nanocomposites Via Twin-screw Extrusion of Starch and Cellulose Fibers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 229: 115554.
- [26] ZHAO Ya-dong, TROEDSSON C, BOUQUET J M, et al. Mechanically Reinforced, Flexible, Hydrophobic and UV Impermeable Starch-Cellulose Nanofibers (CNF)-ignin Composites with Good Barrier and Thermal Properties[J]. *Polymers*, 2021, 13(24): 4346.
- [27] ABRAL H, PRATAMA A B, HANDAYANI D, et al. Antimicrobial Edible Film Prepared from Bacterial Cellulose Nanofibers/Starch/Chitosan for a Food Packaging Alternative[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2021, 2021: 1-11.
- [28] AHUJA D, KUMAR L, KAUSHIK A. Thermal Stability of Starch Bio nanocomposites Films: Exploring the Role of Esterified Cellulose Nanofibers Isolated from Crop Residue[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117466.
- [29] MIDHUM D C, DOS SANTOS ROSA D, CAMANI P H, et al. Thermoplastic Starch Nano composites Using Cellulose-Rich *Chrysopogon Zizanioides* Nanofibers[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 572-583.
- [30] ALI M A S S, JIMAT D N, NAWAWI W M F W, et al. Antibacterial, Mechanical and Thermal Properties of PVA/Starch Composite Film Reinforced with Cellulose Nanofiber of Sugarcane Bagasse[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2022, 47 (5): 5747-5754.
- [31] SHIH Y T, ZHAO Y. Development, Characterization and Validation of Starch Based Biocomposite Films Reinforced by Cellulose Nanofiber as Edible Muffin Liner[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 28: 100655.
- [32] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, et al. Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 3941-3994.
- [33] BRUNI G P, OLIVEIRA J P, FONSECA L M, et al. Biocomposite Films Based on Phosphorylated Wheat Starch and Cellulose Nanocrystals from Rice, Oat, and Eucalyptus Husks[J]. *Starch-Stärke*, 2020, 72(3/4): 1900051.
- [34] VAEZI K, ASADPOUR G, SHARIFI S H. Effect of Coating with Novel Bio Nanocomposites of Cationic Starch/cellulose Nanocrystals on the Fundamental

- Properties of the Packaging Paper[J]. *Polymer Testing*, 2019, 80: 106080.
- [35] GONZALEZ K, ITURRIAGA L, GONZALEZ A, et al. Improving Mechanical and Barrier Properties of Thermoplastic Starch and Polysaccharide Nanocrystals Nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 123: 109415.
- [36] HUANG Li-jie, XU Hao, ZHAO Han-yu, et al. Properties of Thermoplastic Starch Films Reinforced with Modified Cellulose Nanocrystals Obtained from Cassava Residues[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(37): 14883-14891.
- [37] MONTERO B, RICO M, BARRAL L, et al. Preparation and Characterization of Bionanocomposite Films Based on Wheat Starch and Reinforced with Cellulose Nanocrystals[J]. *Cellulose*, 2021, 28(12): 7781-7793.
- [38] COELHO C C S, SILVA R B S, CARVALHO C W P, et al. Cellulose Nanocrystals from Grape Pomace and Their Use for the Development of Starch-Based Nanocomposite Films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 159: 1048-1061.
- [39] SILVA A P M, OLIVEIRA A V, PONTES S M A, et al. Mango Kernel Starch Films as Affected by Starch Nanocrystals and Cellulose Nanocrystals[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 211: 209-216.
- [40] KABOORANI A, GRAY N, HAMZEH Y, et al. Tailoring the Low-density Polyethylene-thermoplastic Starch Composites Using Cellulose Nanocrystals and Compatibilizer[J]. *Polymer Testing*, 2021, 93: 107007.
- [41] COLLAZO-BIGLIARDI S, ORTEGA-TORO R, CHIRALT A. Using Lignocellulosic Fractions of Coffee Husk to Improve Properties of Compatibilised Starch-PLA Blend Films[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 22: 100423.
- [42] CHEN J, CHEN F, MENG Y, et al. Oxidized Microcrystalline Cellulose Improve Thermoplastic Starch-Based Composite Films: Thermal, Mechanical and Water-Solubility Properties[J]. *Polymer*, 2019, 168: 228-235.
- [43] CHEN Qi-feng, SHI Ying-han, CHEN Guang-xue, et al. Enhanced Mechanical and Hydrophobic Properties of Composite Cassava Starch Films with Stearic Acid Modified MCC (Microcrystalline Cellulose)/NCC (Nanocellulose) as Strength Agent[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 142: 846-854.
- [44] DU J, YANG S, ZHU Q, et al. Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch/Bamboo Shoot Processing By-Product Microcrystalline Cellulose Composites[J]. *Bio mass Conversion and Biorefinery*, 2021: 1-10.
- [45] CHEN Jie, WANG Xia, LONG Zhu, et al. Preparation and Performance of Thermoplastic Starch and Microcrystalline Cellulose for Packaging Composites: Extrusion and Hot Pressing[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165: 2295-2302.
- [46] SALAMA H E, ELSOHOLY M G. Optimization of The Water Vapor Permeability of Starch/Alginate Edible System Reinforced with Microcrystalline Cellulose for the Shelf-Life Extension of Green Capsicums[J]. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2021, 64(8): 1-2.
- [47] MERCI A, MARIM R G, URBANO A, et al. Films Based on Cassava Starch Reinforced with Soybean Hulls or Microcrystalline Cellulose from Soybean Hulls[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 20: 100321.
- [48] OTHMAN S H, MAJID N A, TAWAKKAL I S M A, et al. Tapioca Starch Films Reinforced with Microcrystalline Cellulose for Potential Food Packaging Application[J]. *Food Science and Technology*, 2019, 39: 605-612.
- [49] ADJOUAN Y D, CHARLEMAGNE N, DEGBEU C K, et al. Starch-Based Edible Films of Improved Cassava Varieties Yavo and TMS Reinforced with Microcrystalline Cellulose[J]. *Heliyon*, 2021, 7(4): e06804.
- [50] AREA M R, RICO M, MONTERO B, et al. Corn Starch Plasticized with Isosorbide and Filled with Microcrystalline Cellulose: Processing and Characterization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 206: 726-733.
- [51] ABDULLAH A H D, PUTRI O D, FIKRIYYAH A K, et al. Effect of Microcrystalline Cellulose on Characteristics of Cassava Starch-Based Bioplastic[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, 59(12): 1250-1258.