

纳米纤维素在食品包装材料中的应用研究进展

赵冬梅, 初小宇, 魏丽娜, 贾连莹, 郑秀君*

(黑龙江东方学院食品与环境工程学部, 哈尔滨 150066)

摘要:纤维素作为自然界可再生资源, 来源广泛, 在当今能源匮乏的形势下, 纤维素基材料受到人们的关注。植物资源作为原料的纳米纤维素具有轻量、强度高、气体阻隔性好等特点, 使其在食品包装材料中广泛应用。本文综述了纤维素纳米纤维、微晶纤维素和纤维素纳米晶三种纳米纤维素在食品包装材料中的应用及其在包装材料中展示的阻隔性、力学性能、抗菌性、可降解性能, 总结了纳米纤维素对食品包装材料性能的影响, 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。

关键词:纤维素纳米纤维; 微晶纤维素; 纤维素纳米晶; 阻隔性

引言

随着包装废弃物数量的增加, 废弃物处理费用不断上升, 加大对包装废弃物的循环再生力度势在必行。以降低对环境的污染, 减少资源消耗为目标, 尽快实现食品绿色包装, 是大势所趋, 而实现食品绿色包装最主要的是使用绿色包装材料^[1]。

纤维素及其衍生物具有可生物降解、环境友好等诸多优点, 已经被制成许多功能材料应用在诸多领域, 环境友好材料在食品包装领域的应用备受青睐。纤维素是自然界中最为丰富的可再生资源, 每年通过光合作用可合成约 1.5×10^{12} t, 占植物界碳含量的 50% 以上。近年来随着石油、煤炭储量的下降以及石油价格的飞速增长和各国对环境污染问题的日益关注, 对纤维素这种可持续发展的再生资源的应用愈来愈受到重视。与天然纤维素相比, 纳米纤维素的强度、弹性模量、结晶度均较高, 而且具有纳米材料特有的性质, 再加上纳米纤维素的可降解、生物相容及可再生等特性, 在使得其在食品、药品包装和功能材料等领域有巨大的应用空间。本文综述了三种纳米纤维素在食品包装材料中的应用和性能等方面的相关文献, 概述了纳米纤维素在食品包装材料中的应用研究进展, 及其形成的不同结构设计的纳米复合材料在食品包装领域的研究现状。

1 纤维素纳米纤维

植物细胞的主要结构是纤维素纳米纤维(CNF), 是拉伸纤维素链的半结晶纤维束。CNF 重要的特征是可以利用所有的植物资源作为原料。轻量、强度高、气体阻隔性好等特点使其在食品包装材料中广泛应用。Orasugh 等^[2]将黄麻 CNF 与羟丙基甲基纤维素的复合材料用在包装和透皮给药系统中。此复合材料具有较好的力学性能, 体外释药数据表明, 随着 CNF 浓度的增加, 累积释药率降低。Vähä 等^[3]认为 CNF 提供了一种具有氧气屏障的生物基多层膜, 适用于要求高的食品和改性的空气包装。这些多层膜制成的改性空气包装袋在研究中被用来保护榛子粉免受进一步氧化(见图 1)。在用于灭菌包装的辐

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.11.003

收稿: 2020-07-17; 修回: 2021-08-07;

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), 黑龙江省教育科学“十四五”规划 2021 年度重点课题(GJB1421499), 黑龙江东方学院校级科研创新团队建设项目(HDFKYTD202106), 黑龙江省大学生创新创业训练计划项目(202011446046, 202011446015, 202111446005X, S202111446009X);

作者简介:赵冬梅(1973-), 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纤维素基功能高分子材料。E-mail: 514117761@qq.com;

* **通讯联系人:**郑秀君(1978-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为食品包装材料。E-mail: 363977027@qq.com.

照时,虽然损害了纤维素纳米纤维层的氧阻隔性能,但是多层膜的水蒸气阻隔性能仍然不受影响。

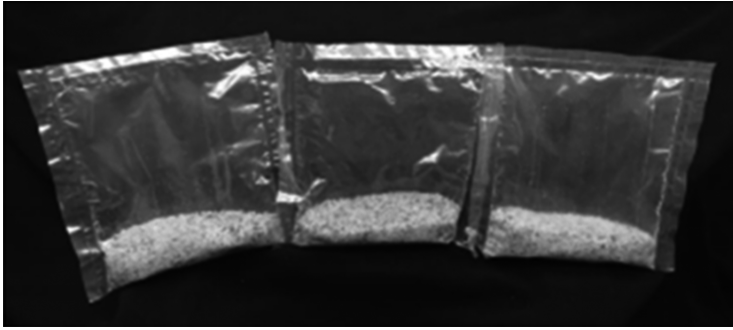


图 1 填充 50g 榛子粉的一层、两层和三层薄膜(从左到右)制成的试验袋(15cm×15cm)^[3]

Figure 1 Test pouches (15cm×15cm) made of the one-, two-, and three-layer films (from left to right) filled with 50g of ground hazelnuts^[3]

Lavoine 等^[4]研究了活性物质从 CNF 涂层向食品包装的扩散和释放,利用咖啡因和二葡糖氯己定两种模型分子的释放数据,将 CNF 涂层纸基质模拟为食品包装的受控释放系统,从咖啡因模型设计了一种理论活性食品包装材料。Li 等^[5]通过改性制备反应性疏水 CNF 膜,并研究其在食品包装中的应用,改性后的 CNF 薄膜热稳定性稍好,具有疏水性,且与原始 CNF 膜相比,其阻隔性能明显改善,WVP 值降低 62.4%。由于这种疏水性的 CNF 薄膜易于制备,并且具有良好的蒸汽阻隔性,因此它是包装应用的理想选择。Kisonen 等^[6]在 CNF 与乙酰半乳糖基甘露聚糖(GGM)复合膜表面涂有丁二酸酯,结果表明,这种膜材料在食品包装阻隔材料中具有巨大的潜在应用,在 CNF 膜中加入 5.5%(wt)的 GGM,在膜上再添加 5.4%(wt)的 GGM-SU(丁二酸酯)或 GGM 涂层,可以大大提高生物复合材料用于食品包装替代目前使用的典型油基不可生物降解塑料的可行性。Ghaderi 等^[7]利用甘蔗渣与 CNF 制备了全纤维素纳米复合膜作为绿色食品包装材料,其水蒸汽透过率由 $2.46 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 提高到 $8.68 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,提升了材料的阻隔性。Carvalho 等^[8]研究了在食品包装用生物纳米复合材料中,CNF 对材料形态、机械、光学和阻隔性能的影响。Birkett 等^[9]进行疏水包装用 CNF 的研究,将生物基聚氨酯和热固性丙烯酸结合 CNF 和传统牛皮纸纤维进行测试,以评价其作为生物衍生物可降解的包装泡沫的用途。丙烯酸泡沫显示出耐久性包装的潜力,特别是如果它们可以与表面密封剂结合,在使用寿命结束时可能会破裂,从而促进泡沫的降解。Lu 等^[10]为了进一步降低水蒸气透过率(WVTR),将涂覆丙烯酸酯环氧大豆油(AESO)和 3-丙基三乙氧基硅烷(APTS)的涂覆剂涂覆到 CNF 流延膜上,使用棒涂布机。当涂层质量为 5 g/m^2 时,适当的 AESO/APTS 配比、引发剂用量、固化时间和温度可使 WVTR 由 5088 g/m^2 降低到 188 g/m^2 ,接触角由 97.4° 升高到 105.1° ,热降解温度升高,而且,该膜较高的透明性和热稳定性在一定范围内可作为潜在的封装屏障。Tarrés 等^[11]研究和处理了包括 CNF、聚乙烯醇(PVA)、天然淀粉和烷基烯酮二聚体的四种不同的涂层配方,评估了使用具有改进的机械、物理和阻隔性能的纤维基包装纸的效益。结果表明,CNF 与 PVA 复合涂层具有较好的拉伸性能、纸张的透气性和透湿率降低,耐油性明显提高。经再生纤维改良后的涂层适合于用作包装材料,有助于生物循环经济。Deng 等^[12]研究了壳聚糖、甲基纤维素和羧甲基纤维素与 CNF 的相容性,壳聚糖(CH)掺入降低了 CNF 膜的吸水率(WA)($P < 0.05$)。高 Mw(287kDa)CH(20g/100g CNF 掺入量)可降低薄膜水溶性,提高薄膜水蒸气透过率($P < 0.05$)。Amini 等^[13]将胶体银纳米颗粒与 CNF 混合,并将该混合涂层(CNF/Ag)沉积在不同的纸基上,制备抗菌包装。此外,还对其抗菌活性、阻隔性能和强度进行了评价。结果表明,银纳米粒子在 CNF 表面沉积,并在纸表面形成相对光滑、致密的涂层,而且 CNF/Ag 涂层对大肠杆菌(Gramnegative)和金黄色葡萄球菌(Gram 阳性)也具有好的抗菌活性。Li 等^[14]进行开始了活性包装用明胶纤维素纳米复合材料的仿生界面工程研究。在这项研究中,通过在共价聚合物网络中构建多巴胺接枝 CNF 和蒙脱石

之间的协同多配位键,设计了一种疏水和抗菌的凝胶基纳米复合材料。Niu 等^[15]用松香改性 CNF 作为食品包装用聚乳酸壳聚糖复合膜的增强和共抗菌剂。Yu 等^[16]制备了 CNF 与银纳米颗粒复合材料,并研究了这种材料作为食品包装体系的性能及其对人结肠细胞的毒性。Li 等^[17]受贻贝启发,制备了 CNF-明胶-氧化石墨烯纳米复合材料用于活性包装的抗菌性能和功能性能改进研究。Saini 等^[18]开发出用于长期抗菌活性食品包装的乳酸链球菌肽固定 CNF。抗菌活性和释放实验表明,乳酸链球菌肽接枝的 CNF 对不同的革兰氏阳性杆菌(枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌)具有良好的抗菌活性。Bai 等^[19]利用聚乙烯醇、纤维素微米纤维/CNF 和聚血红素在复合材料中互穿聚合物网络,来开发包装材料。Balakrishnan 等^[20]制备了基于马铃薯淀粉/CNF 的抗紫外线透明生物纳米复合膜,并用于可持续包装。Guzman 等^[21]用三氟乙酸与三氟乙酸酐混合溶剂处理 CNF,材料用作食品包装膜。复合材料的最终性能取决于纳米纤维素的含量,透明性随着 CNF 的数量而降低。另一方面,当纳米纤维的质量分数在 5%~9% 之间时,其力学性能最佳。在水阻隔性能方面,CNF 的存在不影响水的吸收,而由于纳米纤维的高弯曲性,水的渗透性降低。Yu 等^[22]合成了 CNF 和纳米 TiO_2 纳米复合材料,研究表明复合材料的加入显著提高了 PVA 薄膜的拉伸强度、杨氏模量和光阻隔能力,该复合材料可以作为 PVA 基包装材料的功能填料。Ahmadzadeh 等^[23]开发了纳米多孔纤维素纳米复合泡沫塑料作为绝热食品包装材料。热导率和形貌测试结果表明,由于泡沫尺寸的减小,SM-MMT 的存在改善了泡沫的隔热性能。与纯纤维素泡沫相比,低含量的 SM-MMT 填充纳米复合材料的热性能、力学性能和阻隔性能显著提高。这些材料的特性使其成为干食品包装用发泡聚苯乙烯(EPS)泡沫托盘的可能替代品。Chen 等^[24]以漂白蔗渣浆板为原料,采用机械研磨法制备了 CNF,并将其用于壳聚糖/牛至精油(OEO)生物复合包装膜的改性。CNF 对壳聚糖/OEO 膜的改性效果显著,60%CNFs 的加入使拉伸强度提高了 16.80MPa。所研制的壳聚糖/牛至精油/CNF 生物复合膜具有良好的抗菌活性,可作为食品包装领域的绿色功能材料,它具有提高食品质量和延长食品保质期的潜力。CNF 在食品包装材料中充分展示了阻隔性,因纳米结构产生的力学性能和抗菌性也很突出。另外,在复合材料中添加适当比例的纳米纤维,其热性能、力学性能和阻隔性能均有提升,这些性能对于食品包装材料来说是必要的,在未来如何设计层少、功能多的包装材料势在必行。

2 微晶纤维素

微晶纤维素(MCC)是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,不溶于水、稀酸、有机溶剂和油脂,适于用做包装材料。Kale 等^[25]以橄榄油为原料,通过酰化反应对 MCC 进行改性,以提高其与聚乳酸(PLA)基体的相容性。采用溶剂浇铸法制备了酰化微晶纤维素(AMCC)/聚乳酸复合,研究了微晶纤维素表面改性对聚乳酸基微晶纤维素复合材料的形貌、生物降解性能的影响,提升了阻隔性能。扫描电镜分析显示,AMCC 在聚乳酸基质中分布均匀(见图 2),这些可生物降解复合膜在食品包装中可持续利用。

Hasan 等^[26]用 MCC 与海藻制备生物降解复合膜用于可持续包装材料。该 MCC 是从两种原料(短枝黄金竹和短柄天牛竹)中提取的。以海藻干重为基础,在不同的负载浓度(0%、1%、3%、5%、7%、10%和 15%)下对纯海藻生物降解纤维膜进行增强。可显著提高拉伸强度和接触角值,同时降低水蒸气渗透性,这对于包装材料是非常理想的。该材料具有广阔的应用前景,可作为生物降解包装材料。Cazón 等^[27]制备了食品包装用的 MCC-甘油-聚乙烯醇复合膜,研究了复合膜的力学性能(韧性、断裂强度和断裂距离)、吸水性、阻光性能和透光性。结果表明,聚乙烯醇能使薄膜的韧性提高 44.30mJ/m^3 。但是,当甘油浓度增加时,韧性降低。当聚乙烯醇浓度达到 222% 时,水的吸附量增加,聚乙烯醇增加了薄膜厚度。与其它生物降解膜相比,该膜具有更高的爆裂强度(高达 12014g)。所得薄膜具有与合成聚合物相同的最佳透明值。甘油在膜中产生紫外保护作用,对食品包装起到防止脂质氧化变质的重要作用。Ahmadzadeh 等^[28]对以 MCC 为基础的纳米粘土生物复合材料的制备和表征进行了广泛的研究,以替代

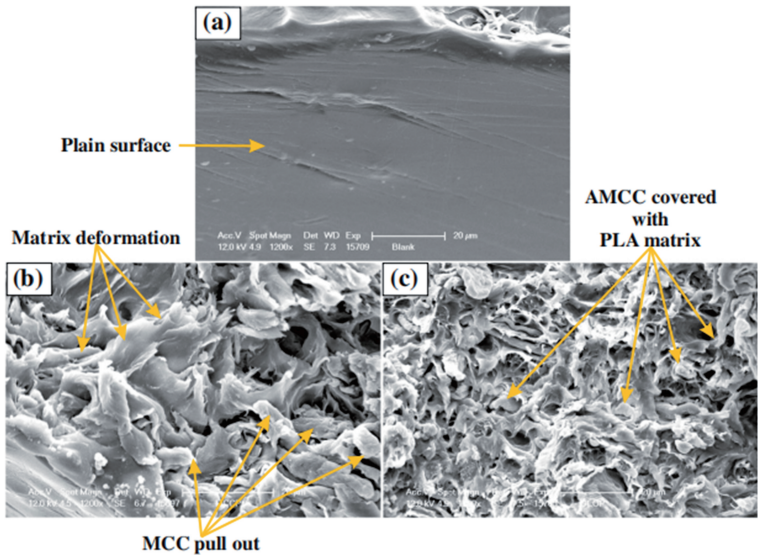


图 2 分别加载 2%(wt)MCC 和 AMCC 的 PLA(空白)(a)、PLA/MCC(b)和 PLA/AMCC(c)的扫描电镜图^[25]

Figure 2 SEM images of PLA (Blank) (a), PLA/MCC (b) and PLA/AMCC (c) with 2%(wt) loading of MCC and AMCC respectively^[25]

合成聚合物泡沫托盘作为食品包装材料。结果表明,纤维素基质中纳米粘土的存在,使泡沫结构更加均匀,纳米粘土含量的增加会导致更高的密度、抗压强度和杨氏模量。研究表明,所制备的纤维素纳米复合泡沫塑料有望成为食品包装用商用合成泡沫塑料的替代品。Zhuang 等^[29]开发出食品包装用的明胶和速氧化微晶纤维素酯环保生物膜,由于明胶的热稳定性较差,力学性能差,易降解,限制了其作为一种实用材料的潜在应用。Ummartyotin 等^[30]研究认为棉花中提取的 MCC 和聚丙烯形成的复合材料,是一种简单有效的微波用包装材料,在聚丙烯基体中加入少量直径为 10μm 的纤维素,以马来酸酐为偶联剂,制得纤维素基复合材料在形态性能方面表现出良好的分布性和均匀性,可作为微波应用的包装材料。Kale 等^[31]采用米糠油对 MCC 进行表面酰化反应制备复合包装膜。与 MCC 相比,所合成的酰化 MCC (RAMCC)的极性降低。将 RAMCC 和 MCC 复合到 PLA 基体中,分析了它们对 PLA 基生物复合材料的形态、力学、热学和阻隔性能的影响。与 PLA 膜和 PLA/MCC 相比,PLA/RAMCC 生物复合材料(2%(wt)负载量)吸水率较低,结晶度提高,水蒸气透过率降低。Chen 等^[32]以 MCC 为填料,采用挤出法制备 MCC/热塑性淀粉(TPS)颗粒。采用热压法制备了 MCC/TPS 复合膜,当 MCC 负载量不超过 6%(wt)时,MCC 在复合膜中的分散性良好,MCC 的加入提高了 TPS 的结晶度。随着 MCC 含量的增加,MCC/TPS 复合膜的水接触角逐渐减小,该膜可用于包装复合材料。Guo 等^[33]以番茄皮渣中不溶性膳食纤维(TIDF)中分离的 MCC 为增强材料,采用流延法制备可食性包装膜。MCC 与壳聚糖具有良好的相容性,可食性膜的结晶度因基质中的异相成核而提高。当 TMCC 质量分数为 8%左右时,薄膜的包装性能最好,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 85.2%和 77.6%。氧气透过率和水汽透过率分别下降了 28.5%和 19.0%。

MCC 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它物质复合,形成的生物复合材料具有很好的力学和阻隔性能,对于复合物质的选择决定了包装材料的性能,因此合理的结构设计和材料选择是未来的发展趋势。

3 纤维素纳米晶

纳米纤维素晶体(CNC)是从天然纤维中提取出的一种纳米级的纤维素,它不仅具有纳米颗粒的特

征, 还具有一些独特的强度和光学性能, 在食品包装领域具有广阔的应用前景。Oliveira 等^[34] 从稻壳和燕麦壳提取纤维素纳米晶并研究了其在食品包装气凝胶中的应用, 分析了 CNC 的形貌、粒径, 给出了气凝胶的扫描电镜形貌(见图 3)。以 CNC 为原料制备的气凝胶, 在 25℃ 下具有多孔、均匀的结构, 吸水率在 264.2% 到 402.8% 之间, 研究表明, 农业工业废渣在各种工业领域都有很好的应用前景, 可作为食品包装用水吸收剂。

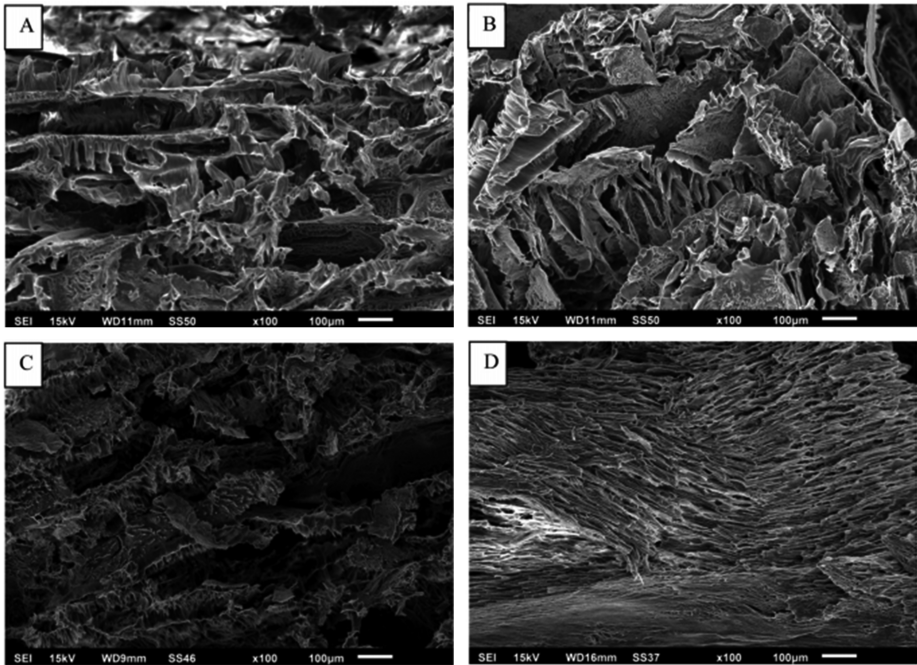


图 3 稻纤维素(a)、燕麦纤维素(b)、桉树纤维素(c)和聚乙烯醇(d)纳米晶气凝胶的形态^[34]
Figure 3 Morphology of the aerogels of nanocrystals of rice cellulose (a), oat cellulose (b),
eucalyptus cellulose (c), and poly (vinyl alcohol) (d)^[34]

Rampazzo 等^[35] 以木质纤维为原料制备出 CNC, 用于食品包装膜上的氧气阻隔涂层。通过对从棉短绒和牛皮纸纸浆得到的 CNC 的研究对比, 证明了用低成本的木质纤维素副产品或原料制备高性能纳米晶的潜力。所获得的纳米晶形态和化学特征以及 PET 涂层膜的主要功能特性与从纯纤维素原料(棉短绒)和纳米纤维获得的纤维素纳米晶相似。从牛皮纸纸浆中获得的 CNC 所制备的涂层的气体阻隔性能非常有前途, 与普通阻隔聚合物相比, 其氧气和二氧化碳渗透值要比同等厚度的涂层低数百倍。这暗示了包装工业的一个潜在发展方向, 将纸塑工业的要求和需求融合在一起可以更好地管理和利用废弃材料。Sasikala 等^[36] 用从菠萝叶中提取 CNC(见图 4), 与抗菌剂-香蕉叶提取物共同增强明胶, 采用溶液浇铸法制备了生态友好型生物纳米复合膜, 同时研究了其在食品包装中的应用。合成的生物纳米复合膜具有增强的力学性能, 而添加 CNC 和香蕉叶提取物后, 其渗透性和膨胀性降低。扫描电镜图像证实, 菠萝叶 CNC 在明胶基质中分布均匀, 形成均匀的生物纳米复合膜。生物纳米复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性随香蕉叶提取物的添加而提高。

Alvarado 等^[37] 采用静电纺丝法制备了含 CNC 的聚乙烯醇纳米纤维, 以纳米纤维为填充物, 采用浇铸法制备了密度为 4.7% (w/w) 的聚乳酸薄膜。随后, 将这些纳米复合膜浸泡在已溶解于超临界二氧化碳中的百里酚中, 开发了一种活性食品包装材料。过程中获得的活性纳米复合材料, 其力学性能和热性能都有显著的改善, 与无纤维填充的聚乳酸薄膜相比, 百里香酚的掺入没有明显的改变。然而, 当 CNC 加入到聚合物结构中时, 百里香酚的释放速度明显减小, 这种材料在长期抑菌包装材料中有潜在应用。Luzi 等^[38] 利用从猕猴桃修剪残余物中提取的 CNC 与香芹酚共同混合在聚乙烯醇/天然壳聚糖膜中形成

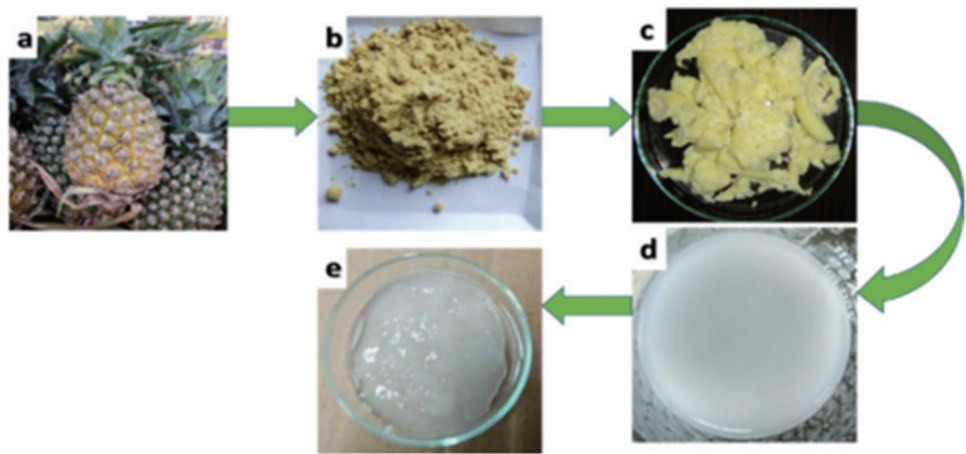


图 4 (a)菠萝,(b)菠萝叶粉(PAL),(c)碱处理残渣(TPAL),(d)漂白残渣(BPAL),(e)CNC 的照片^[36]
Figure 4 Photographs of (a) pineapple, (b) pineapple leaf powder (PAL), (c) alkali-treated residue (TPAL),
(d) bleached residue (BPAL), (e) cellulose nanocrystals (CNC)^[36]

具有抗菌活性薄膜,用于食品抗菌和抗氧化包装。研究表明,通过 CNC 和香芹酚的存在,可诱导抗氧化活性,保持迁移水平低于允许的限度。最后,检测了多功能系统对细菌发育的抑制作用,表明它们对微生物污染具有保护作用。Luzi 等^[39]用 CNC 和氧化锌纳米颗粒增强聚乳酸制备纳米复合材料用于食品包装。将聚乳酸链接枝到 CNC 上,形成高分子量($M_w \approx 150 \sim 245 \text{ kDa}$)的交联凝胶状结构,反应处理后的薄膜显示出氧($20\% \sim 65\%$)和水蒸气阻隔性能($27\% \sim 50\%$)的降低以及热机械性能的改善。Yang 等^[40]研究了 CNC 和木质素纳米晶(LNP)在纯 PLA 和接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的 PLA 中的分散,以及经 CNC 和 LNP 增强的 PLA 纳米复合材料的热性能、光学性能、力学性能及形貌。UV-Vis 表征结果证实,LNP 和 CNC 纳米结构在透明性和紫外光阻挡能力方面的协同效应,可用作食品包装材料。Castro 等^[41]制备了氧化 CNC,然后用 β -环糊精(BCD)和羟丙基- β -环糊精(HPBCD)进行化学改性,制备可负载的材料,最后通过慢氧化纤维素纳米晶与环糊精协同作用对香芹酚和姜黄素进行控释,证实了它们的长期释放,该材料可用于生物基食品抗氧化、抗菌包装。Li 等^[42]首先对棉短绒提取的 CNC 形态及其在不同基质上的涂层均匀性进行了研究,将其用于功能涂层修饰软包装,CNC 涂层降低了摩擦系数,保持高透明度($\sim 90\%$)和低雾度($3\% \sim 4\%$)值,并显示出优异的防雾性能和显著的氧屏障性能。Yu 等^[43]以大豆蛋白为基础薄膜,将其与 CNC、雪松针叶提取物(PNE)复合制备活性包装薄膜,对薄膜的物理性能、阻隔性能和抗氧化性能进行了评价,结果表明,CNC 的加入破坏了大豆蛋白 N—H 基团与水分子之间的氢键,降低了薄膜样品的含水量。CNC 的填充效应使断裂伸长率降低,拉伸强度提高。当膜中掺入高含量的 PNE($5\% \sim 10\%$)时,由于膜基质中亲水性结构域的减少,水蒸气透过率降低。此外,PNE 添加的薄膜含有酚类化合物和显示出较强的抗氧化活性。Yadav 等^[44]采用溶液浇铸的方法,将 k-卡拉胶、甘油和不同量的 CNC 混合在一起制备了 k-卡拉胶生物纳米复合膜。与 k-卡拉胶膜相比,k-卡拉胶生物纳米复合膜具有更好的力学性能、阻隔性能(水和紫外)和热稳定性,在食品包装中有潜在的应用。Dhar 等^[45]报道了聚 3-羟基丁酸酯(PHB)/CNC 基纳米生物复合膜的制备及其用于食品包装的气体阻隔和迁移性能的研究,即使在低 CNC($\sim 2\%(\text{wt})$)负荷下,氧传输率(OTR)也显著降低(约 65%)。渗透活化能和阻隔性能随着负载分数的增加而提高,这是由于 PHB 与 CNC 的氢键作用以及向氧渗透产生了曲折路径。Moran 等^[46]研究和建立了包装用聚乳酸纤维素纳米晶须复合材料的制备工艺路线,提高了包装材料的力学性能。Li 等^[47]研究了多巴胺诱导的聚乙二醇(PEG)功能化 CNC,制备了绿色包装用聚乳酸生物纳米复合材料,提高了力学性能和阻隔性。Yu 等^[48]利用功能化 CNC 和聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯)(PHBV)制备完全可生物降解纳米复合食品包装材料,提高了 PHBV 的力学性能、热学性能、阻隔

性,降低了迁移性,在 CNC 达到 20%(wt)时,复合材料的拉伸强度和分解温度达到最大值。同时,非极性和极性模拟物的总体迁移水平均远低于现行食品包装材料法定标准的要求。Dasan 等^[49]用 CNC 增强聚乳酸/聚-3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯基生物聚合物共混物纳米复合材料的作为包装材料,随着 CNC 浓度的增加,由于界面作用的改善和结晶度的提高,复合材料的力学性能、热稳定性、阻隔性能和迁移性能都得到了显著改善。Dong 等^[50]制备了食品包装用的壳聚糖/CNC 复合膜,并研究了其包装性能,结果表明,CNC 含量增加到 10%时,拉伸强度提高到 8121mN/m²,断裂伸长率降低。此外,壳聚糖的组成从 5%增加到 30%可以提高食品的保藏 15 天。Fabra 等^[51]的研究对熔融混合法制备的细菌纤维素纳米晶须的性能、增强的热塑性玉米淀粉(TPCs)纳米复合材料的形态、机械、光学和阻隔性能进行了表征。在高相对湿度(80%)下,改善了水蒸气和氧气的阻隔性,这项研究已经证明了纳米复合材料和多层设计的结合在开发具有改良阻隔性能的玉米淀粉基食品包装材料中的应用潜力。Mascheroni 等^[52]将硫酸水解法制备的 CNC 与过硫酸铵水解法制备的 CNC 用于食品软包装材料涂层进行了比较。结果表明,过硫酸铵处理产生的 CNC 具有较高的电荷密度,由于在该过程中形成了羧基,致使结晶度更高,溶液的透明度更高,因此涂层的透明度更高。Fotie 等^[53]进行了食品包装用纳米纤维素涂层在不同相对湿度下的二氧化碳扩散研究,以及水分对软包装材料上用作高阻气涂层的 CNC 的影响^[54]。证实了 CNC 涂层在食品包装材料中具有高阻隔性能。Noorbakhsh 等^[55]将 CNC 与壳聚糖改性明胶与淀粉基纳米复合膜在食品包装中的应用做了比较研究,力学性能和透光性增强,壳聚糖从 5%增加到 10%,食品保质期延长 15 天。Yendoan 等^[56]选择不同类型的纸板作为包装材料,并以不同的速率(%)涂覆 CNC/PVA。为了确定有效和经济的使用条件,制备了 3%、5%、7%三种不同浓度的涂料溶液。在相同重量(350g/m²)且具有不同表面性质(哑光光泽、光亮光泽、美国布里斯托尔)的试纸上涂覆该涂层,研究了在涂布纸表面不同浓度的 CNC/PVA 对包装材料的厚度、硬度、水分、吸收性、接触角和表面张力的影响。Li 等^[57]从松树/针叶树和天然纤维素中提取出松香和 CNC,从玉米秸秆中提取出聚 3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸酯(PHBV),通过有效的溶液浇铸成功制备了 PHBV 与 CNC 接枝松香(CNC-R)混合物。具有均匀微观结构的纳米复合材料透明,对水蒸气和两种食品模拟物具有很强的阻隔性。CNC-R 的加入实现了纳米复合薄膜的机械强度/韧性和热稳定性的同步增强。此外,与纯 PHBV 相比,CNC-R 含量为 5%(wt)的纳米复合材料具有优异的阻隔性能、抗菌活性(抗菌率为 100.0%)和较低的迁移率。与低 CNC-R 含量的 PHBV 及其纳米复合材料相比,10% CNC-R 纳米复合材料包装葡萄在第 11 天的外观最好。因此,CNC-R 纳米复合材料在生物活性食品包装中具有潜在的应用前景。Nuruddin 等^[58]研究了 CNC 和 PVA 涂层的渗透性与 CNC 含量的关系。CNC-PVA 薄膜具有优良的阻隔性能,甚至远高于高阻隔乙烯-乙醇共聚物薄膜。此外,PVA 的加入大大降低了薄膜的湿敏性,CNC-PVA 涂料配方适用于高阻隔包装材料。Nuruddin 等^[59]采用剪切涂膜法在聚丙烯膜上涂覆 CNC 和 CNC-柠檬酸(CA)膜,研究其阻隔性能。结果表明,在 CNC 薄膜中加入 CA 可以提高其涂覆 PP 薄膜的疏水性,保持透明性。重要的是,CA 的加入可以提高 CNC 涂层对 O₂、CO₂ 和水的阻隔性能,这展示了 CNC-CA 涂层成为包装材料应用潜力。Rader 等^[60]报道了聚酯酰胺(PEAs)与 CNC 混合制备的纳米复合材料的包装性能,这些材料是根据其结晶度可调、生物基起始材料和生物降解性选择的。以己内酯和 1,4-二氨基丁烷为原料,加入 1,4-丁二醇和己二酸二甲酯,通过熔融缩聚反应合成了 PEAs,氧气透过率随温度升高而下降。Jiang 等^[61]以聚乙二醇为载体,采用两步法制备了 CNC 增强聚碳酸丙烯酯(PPC)/聚 3-羟基丁酸酯(PHB)生物纳米复合材料。结果表明,随着 CNC 含量的增加,复合材料的阻氧性能提高。当 CNC 含量为 1%(wt)时,其阻氧性能提高近 18 倍。复合材料的阻隔性能受形态和 CNC 分布的影响,PPC/PHB/CNC 纳米复合材料将成为一种很有前途的可降解食品包装材料。Yadav 等^[62]采用溶液浇铸法制备了 CNC/壳聚糖(CNC/CS)绿色复合膜。在 CS 薄膜中仅添加 4%的 CNC,其拉伸强度和杨氏模量分别提高了 39%和 78%。与纯 CS 膜相比,复合膜的吸湿率降低了 34.1%~24.2%,水溶性降低了 35.7%~26.5%,水蒸气透过率从 3.83×10^{-11} 下降至 2.41×10^{-11} ,CNC/CS 纳米复合薄膜可以作为一种可持续的食品包装材料。Rollini 等^[63]

运用循环经济的方法,探讨乳清渗透液的应用,乳清超滤的副产品作为生产细菌 CNC 和乳酸杆菌素的廉价基质,用于抗菌包装材料。所获得的抗菌食品包装可有效地减少李斯特菌的数量,活性物质的生产成本主要与纯化步骤有关。

4 结论与展望

CNF 具有轻量、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,设计层少、功能多的包装材料是未来的发展方向。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它物质复合,形成的生物复合材料具有很好的力学和阻隔性能,适于用做包装材料。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。

参考文献:

- [1] 刘北辰. 塑料包装, 2015, 6: 12~15.
- [2] Orasugh J T, Saha N R, Rana D, Sarkar G, Mollick M M R, Chattoopadhyay A, Mitra B C. *Ind Crop Prod*, 2018, 112: 633~643.
- [3] Vähä N M, Koivula, H M, Räisänen H M, Labbafi J, Ragni P, Kentta E. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(19): 44830~44837.
- [4] Lavoine N, Guillard V, Desloges I, Gontard N, Bras J. *Carbohydr Polym*, 2016, 149: 40~50.
- [5] Li W, Wang S F, Wang W, Qin C R, Wu M. *Cellulose*, 2019, 26: 3271~3284.
- [6] Kisonen V, Prakobna K, Xu, C L, Salminen A, Mikkonen K S, Valtakari D, Eklund P. *J Mater Sci*, 2015, 50(8): 3189~3199.
- [7] Ghaderi M, Mousavi M, Yousefi H, Labbafi M. *Carbohydr Polym*, 2014, 104(1): 59~65.
- [8] Carvalho R A, Santos T A, De Azevedo V M, Felix, P H C, Felix M C, Borges S V. *Polym Int*, 2018, 67: 386~392.
- [9] Birkett G C, Sicoli S, Horvath L, Foster E J, Kim Y T, Renneckar S, Goodell B. *Bioresources* 2017, 12(2): 4314~4326.
- [10] Lu P, Xiao H, Zhang W W, Gong G. *Carbohydr Polym*, 2014, 111: 524~529.
- [11] Tarrés Q, Oliver O H, Ferreira P J, Pélach M A, Mutjé P, Delgado-Aguilar M. *Cellulose*, 2018, 25: 683~695.
- [12] Deng Z, Jung J, Zhao Y Y. *LWT- Food Sci Technol*, 2017, 83: 132~140.
- [13] Amini E, Azadfallah M, Layeghi M, Talei-Hassanloui R. *Cellulose*, 2016, 23(1): 1~14.
- [14] Li K, Jin S C, Chen H, Li J Z. *Compos Part B*, 2019, 171: 222~234.
- [15] Niu X, Liu Y, Song Y, Han J Q, Pan H. *Carbohydr Polym*, 2018, 183: 102~109.
- [16] Yu Z L, Wang W, Kong F B, Lin M S, Mustapha A. *Int J Biol Macromol*, 2019, 129: 887~894.
- [17] Li K, Jin S C, Li J Z, Chen H. *Ind Crop Prod*, 2019, 132: 197~212.
- [18] Saini S, Sillard C B, Belgacem M N, Bras J. *RSC Adv*, 2016, 6: 12422~12430.
- [19] Bai H Y, Li Y F, Wang W, Chen G L, Rojas O J, Dong W F, Liu X Y. *Cellulose*, 2015, 22(6): 3877~3894.
- [20] Balakrishnan P, Gopi S, Sreekala M S, Thomas S. *Starch*, 2018, 70: 1~13.
- [21] Guzman P S, Ceseracciu S, Tedeschi L, Marras G, Scarpellini S, Benítez A, Athanassiou J, Heredia G A J. *Nanomaterials*, 2019, 9(3): 368~381.
- [22] Yu Z L, Wang W, Sun L, Kong F B, Lin M S, Mustaph A. *Int J Biol Macromol*, 2020, 156: 1174~1182.
- [23] Ahmadzadeh S, Nasirpour A, Keramat J, Hamdami N, Behzad T, Desobry S. *Colloids Surf A*, 2015, 468: 201~210.
- [24] Chen S, Wu M, Wang C, Yan S, Lu P, Wang S. *Polymers*, 2020, 12(8): 1780~1794.
- [25] Kale R D, Gorade V G. *J Polym Res*, 2018, 25(3): 81~93.
- [26] Hasan M, Lai T K, Gopakumar D A, Jawaaid M, Owolabi F A T, Mistar E M, Alfatah T, Noriman N Z, Haafiz M K M, Khalil H P S A. *J Polym Environ*, 2019, 27(1): 1602~1612.
- [27] Cazón P, Vázquez M, Velázquez G. *Carbohydr Polym*, 2018, 195: 432~443.
- [28] Ahmadzadeh S, Keramat J, Nasirpour A, Hamdami N, Behzad T, Aranda L, Vilasi M, Desobry S. *J Appl Polym Sci*, 2015, 133(2): 398~401.
- [29] Zhuang C, Tao F, Cui Y. *J Sci Food Agr*, 2017, 97: 3384~3395.

- [30] Ummartyotin S, Pechyen C. *Carbohydr Polym*, 2016, 142: 133~140.
- [31] Kale R D, Gorade V G, Namita M, Chaudhary B, Bangde P, Dandekar P P. *Int J Bio Macromol*, 2018, 118: 1090~1102.
- [32] Oliveira J P D, Bruni G P, Halal S L M E, Bertoldi F C, Dias A R G, Zavareze E D R. *Int J Bio Macromol*, 2019, 124: 175~184.
- [33] Chen J, Wang X, Long Z, Wang S F, Zhang J C, Wang L. *Int J Bio Macromol*, 2020, 165: 2295~2302.
- [34] Guo Y T, Wang H Q. *J Biobased Mater Bio*, 2020, 14: 1~8.
- [35] Rampazzo R, Alkan D, Gazzotti S, Bras M A, Piva G, Piergiovanni L. *Packag Technol Sci*, 2017, 30: 645~661.
- [36] Sasikala M, Umapathy M J. *New J Chem*, 2018, 42(24): 19979~19986.
- [37] Alvarado N, Romero J, Torres A, carol L, Rojas A, Galotto M J, Guarda A. *J Food Eng*, 2017, 217: 1~10.
- [38] Luzi F, Fortunati E, Giovanale G, Mazzaglia A, Torre L, Balestra G M. *Int J Bio Macromol*, 2017, 104: 43~55.
- [39] Luzi F, Fortunati E, Jiménez A, Puglia D, Chiralt A, Torre L. *J Renew Mater*, 2017, 5(2): 103~115.
- [40] Yang W, Fortunati E, Dominici F, Giovanale G, Mazzaglia A, Balestra G M, Kennya M, Puglia D. *Eur Polym J*, 2016, 79: 1~12.
- [41] Castro D, Tabary N, Martel B, Gandini A, Belgacem N, Bras J. *Cellulose*, 2018, 25: 1249~1263.
- [42] Li F, Biagioni P, Bollani M, Maccagnan A, Piergiovanni L. *Cellulose*, 2013, 20(5): 2491~2504.
- [43] Yu Z, Sun L, Wang W, Zeng W C, Mustapha A, Lin M. *Ind Crop Prod*, 2018, 112: 412~419.
- [44] Yadav M, Chiu F C. *Carbohydr Polym*, 2019, 211: 181~194.
- [45] Dhar P, Bhardwaj U, Kumar A, Katiyar V. *Polym Eng Sci*, 2015, 55(10): 2388~2395.
- [46] Moran J I, Ludueña L N, Phuong V T, Cinelli P, Lazzeri A, A. Alvarez V. *Polym Polym Compos*, 2016, 24(5): 341~346.
- [47] Li L, Bao R Y, Gao T, Liu Z Y, Xie B H, Yang M B, Yang W. *Carbohydr Polym*, 2019, 203: 275~284.
- [48] Yu H, Yan C, Yao J. *RSC Adv*, 2014, 4(104): 59792~59802.
- [49] Dasan Y K, Bhat A H, Faiz A. *Carbohydr Polym*, 2017, 157: 1323~1332.
- [50] Dong F, Li S J, Yan M L, Li C J. *Asian J Chem*, 2014, 26(17): 5895~5898.
- [51] Fabra M J, López R A, Ambrosio M J, Lagaron J M. *Food Hydrocoll*, 2016, 61: 261~268.
- [52] Mascheroni E, Rampazzo R, Ortenzi M A, Piva G, Bonetti S, Piergiovanni L. *Cellulose*, 2016, 23(1): 779~793.
- [53] Fotie G, Rampazzo R, Ortenzi M A, Checchia S, Fessas D, Piergiovanni L. *Polymers*, 2017, 9: 415~430.
- [54] Fotie G, Amoroso L, Muratore G, Piergiovanni L. *Food Packag Shelf Life*, 2018, 18: 62~70.
- [55] Noorbakhsh S S M, Zerafat M M, Sabbaghi S. *Carbohydr Polym*, 2018, 189: 48~55.
- [56] Yendoan S. *Mater Sci*, 2020, 26(3): 317~322.
- [57] Li F, Abdalkarim S Y H, Yu H Y, Zhu J Y, Zhou Y, Guan Y. *ACS Appl Bio Mater*, 2020, 3(4): 1944~1954.
- [58] Nuruddin M, Chowdhury R A, Szeto R, Howarter J A, Youngblood J P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 12472~12482.
- [59] Nuruddin M, Korani D M, Jo H, Chowdhury R A, Montes F J, Howarter J A, Youngblood J P. *ACS Appl Polym Mater*, 2020, 2: 4405~4414.
- [60] Rader C, Weder C, Marti R. *Macromol Mater Eng*, 2021, 306: 1~9.
- [61] Jiang G, Yu L, Zhang M, Wang F, Zhang S. *Polym Adv Technol*, 2019, 31(8): 853~863.
- [62] Yadav M, Behera K, Chang Y H, Chiu F C. *Polymers*, 2020, 12(1): 202~223.
- [63] Rollini M, Musatti M, Cavicchioli D, Bussini D, Farris S, Rovera C, Benedetti R D, Barbiroli A. *Sci Rep*, 2020, 10: 21358~21372.

Application and Research Progress of Nano Cellulose in Food Packaging Materials

ZHAO Dong-mei, CHU Xiao-yu, WEI Li-na, JIA Lian-ying, ZHENG Xiu-jun*

(Department of Food and Environmental Engineering, East University of Heilongjiang, Harbin 150066, China)

Abstract: Cellulose, as a renewable resource in nature, has a wide range of sources. In energy-shortage situation, cellulose based materials have attracted more and more attention. Nano cellulose from plant resources has the characteristics of light weight, high strength and good gas barrier, which makes it widely used in food packaging materials. In this paper, the application of cellulose nanofibers, microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals and their barrier properties, mechanical properties, antibacterial properties and degradability in food packaging materials were reviewed. The effects of nano cellulose on the properties of food packaging materials were summarized. The combination of nano composite materials and multi-layer design has great potential in the field of food packaging materials.

Key words: Cellulose nanofibers; Microcrystalline cellulose; Cellulose nanocrystals; Barrier property