

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2020.S2.062

柚皮纳米微晶纤维制备及对羧甲基淀粉膜流变的影响

唐清苗¹ 涂晓丽¹ 余奔¹ 王鲁峰^{1,2}

(1. 华中农业大学食品科学技术学院, 武汉 430070; 2. 华中农业大学环境食品学教育部重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 以柚皮原料分离得到柚皮纤维,再采用硫酸酸解法制备出柚皮纳米微晶纤维素(Pomelo peel nano-microcrystalline cellulose, PP-NCC),对其微观形貌、长径比、红外光谱、结晶度及热稳定性进行表征分析,并研究了PP-NCC对羧甲基淀粉(CMS)成膜液流变特性的影响。结果表明:合适的酸解不仅能够有效地去除原料中的果胶、半纤维素以及木质素等无定形区的物质,也能够水解一部分不完美晶区;得到的柚皮纳米微晶纤维素为长径比8~20的棒状晶体,其中长径比大于10的比例超过60%;柚皮纳米微晶纤维素的主体物质还是纤维素,纤维素的主要化学性质并未发生变化;纳米微晶纤维素的相对结晶度由酸解前的55.64%提高到74.35%,但其起始热分解温度由240℃降低至212℃。柚皮纳米微晶纤维素可以作为羧甲基淀粉膜的增强剂,其流变指数 n 均小于1,表明柚皮纳米微晶纤维素/羧甲基淀粉成膜液为假塑性流体;成膜液的 $G' > G''$,且二者在频率扫描范围内没有发生交叉,表明复合成膜液为弱凝胶结构;黏稠系数 K_{PL} 值及零剪切黏度 η_0 和动态流变参数中的储能模量 G' 均与纳米微晶纤维素的添加量呈正相关,表明柚皮纳米微晶纤维素在成膜液中的分散性良好,且有助于增强膜体系网络结构的作用。柚皮纤维纳米化后表现出了较好的功能性质,可以为柚皮的综合利用提供一种新的思路。

关键词: 柚皮; 纳米微晶纤维素; 羧甲基淀粉; 流变

中图分类号: TS255.2; TQ352.79 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)S2-0499-08

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

TANG Qingmiao¹ TU Xiaoli¹ YU Ben¹ WANG Lufeng^{1,2}

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

2. Key Laboratory of Environment Correlative Dietology, Ministry of Education, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Pomelo is an important fruit of citrus. The high fiber content of pomelo peel can be used as a good raw material to extract pomelo peel cellulose. Using pomelo peel cellulose (PP-C) as the raw material, the pomelo peel nano-microcrystalline cellulose (PP-NCC) was prepared by sulfuric acid hydrolysis method. The micromorphology, aspect ratio, infrared spectrum, crystallinity, and thermal stability of the PP-NCC were analyzed. The effect of PP-NCC on the rheological properties of carboxymethyl starch film-forming fluid was studied. It was found that the PP-NCC was a rod-shaped crystal with an aspect ratio of 8 to 20, and the proportion of aspect ratio greater than 10 was over 60%; the main substance of PP-NCC was cellulose; the crystallinity of PP-NCC was increased from 55.64% before acidolysis to 74.35%, and its initial thermal decomposition temperature was decreased from 240℃ to 212℃. PP-NCC could be used as the reinforcing agent of carboxymethyl starch film. According to the equation, the rheological index was less than 1, indicating that pomelo peel nano-microcrystalline cellulose/carboxymethyl starch film forming fluid was pseudoplastic fluid. G' of the film forming liquid was greater than G'' , and no crossover occurred between the two within the frequency scanning range, showing that the composite film forming liquid was of weak gel structure. The viscosity coefficient K_{PL} in

收稿日期: 2020-08-10 修回日期: 2020-09-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(31601504)

作者简介: 唐清苗(1998—),女,硕士生,主要从事果蔬加工研究,E-mail: 3290348670@qq.com

通信作者: 王鲁峰(1983—),男,副教授,主要从事果蔬加工与低热量食品研究,E-mail: pipilu001@foxmail.com

static rheological parameters, the zero shear viscosity and the energy storage modulus in dynamic rheological parameters were positively correlated with the addition of nanocrystalline cellulose, showing that the dispersibility of PP-NCC in the film-forming liquid was good, which was helpful to strengthen the interaction of the internal structure of the film-forming liquid. The nanofilm of pomelo peel fiber showed better functional properties and can be used as a significant direction for comprehensive utilization of pomelo peel.

Key words: pomelo peel; nanocrystalline cellulose; carboxymethyl starch; rheology

0 引言

近年来,因为具有来源可再生、对环境友好等优点,以纤维素、淀粉、壳聚糖等为代表的多糖类天然高分子材料受到广泛关注^[1]。但由于受到天然高分子材料自身结构性质的限制,这类材料存在加工困难、性能不足等缺点。目前的研究重点是通过采用各种物理化学方法来改善天然高分子材料的性能,其中的生物质材料共混则是改善其性能最有效的方法之一^[2]。

以纤维素为原料经酸解或酶解制得的纳米微晶纤维素,其直径可达1~20 nm,长度为几十到几百纳米^[3]。纳米微晶纤维素不仅有纤维素所具有的高拉伸强度、高杨氏模量、可生物降解及生物相容性好等优点,还兼具纳米材料的高比表面积、高反应活性等优良特性,因此纳米微晶纤维素在生物复合材料等领域具有广阔的应用前景^[4]。纳米微晶纤维素的表面富含羟基,亲水性强,其作为增强剂可以很好地分散于淀粉类材料中,有利于增强剂与基质间的相互作用^[5]。制备纳米微晶纤维素的原料来源非常广泛,主要是棉花纤维、麻纤维等,以农产品副产物(如花生壳、甘蔗渣、柑橘皮渣等)为原料制备纳米微晶纤维素仅有少量的研究^[6]。

我国是柚子生产大国,目前对于柚皮渣的综合利用并不充分,以柚皮渣为原料提取制备纳米微晶纤维素并应用于复合材料的研究很少。因此,本文以柚皮纤维素为原料制备纳米微晶纤维素,对柚皮纳米微晶纤维素的微观形貌、长径比、红外光谱、热稳定性等性质进行研究分析;进一步地,以柚皮纳米微晶纤维素为增强剂,以羧甲基淀粉为成膜基质,研究不同添加量纳米微晶纤维素对羧甲基淀粉成膜液流变特性的影响,旨在探索柚皮纳米微晶纤维素用于改善羧甲基淀粉膜性能的可行性,为柚皮的综合利用提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

柚皮纤维素(PP-C)(纤维素质量分数84%),

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、溴化钾等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

AX124ZH型电子天平,奥豪斯仪器有限公司;Beta2-8LD型冷冻干燥机,德国CHRIST公司;SU8010型场发射扫描电子显微镜,天美(中国)仪器有限公司;H-7650型透射电镜,日本HITACHI公司;Nexus 470型红外光谱仪,美国梅特勒公司;DHR型流变仪,美国TA仪器公司。

1.3 方法

1.3.1 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于锥形瓶中,按8.75 mL/g加入质量分数为64.5%的硫酸溶液,置于45℃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8 000 r/min离心10 min,弃去上清液除酸,重复离心操作直至上层液变浑浊。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为中性。随后在冰水浴中超声处理20 min,置于4℃保存备用。工艺流程如图1所示。

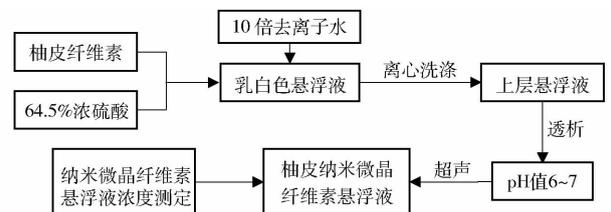


图1 柚皮纤维素(PP-C)制备柚皮纳米微晶纤维素(PP-NCC)的工艺流程

Fig. 1 Process for preparing NCC from pomelo peel cellulose

量取一定体积 V (mL)的纳米微晶纤维素悬浮液于已经称量过的塑料瓶(质量 m_1 (g))中,冷冻干燥后再次称质量为 m_2 (g),NCCs悬浮液质量浓度计算公式为

$$C_{NCCs} = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

式中 C_{NCCs} ——纳米微晶纤维素悬浮液质量浓度, g/mL

1.3.2 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,滴加 1 滴 2% 磷钨酸溶液于样品上进行负染,室温(20℃)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。

1.3.3 柚皮纳米微晶纤维素粒径测定

采用 Nano Measurer 软件对纳米微晶纤维素的透射电镜图分析得到柚皮纳米微晶纤维素的长度、直径和长径比分布,由图像标尺测量出 100 个单独柚皮纳米微晶纤维素的尺寸,通过 Origin 8.0 对 100 组数据进行统计分析。

1.3.4 柚皮纳米微晶纤维素红外光谱测定

采用溴化钾压片法,样品与溴化钾充分干燥后,取约 2 mg 样品与 100 ~ 200 mg 溴化钾充分混合研磨,压成透明薄片。用傅里叶变换红外光谱仪进行测定,扫描范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1} 。

1.3.5 柚皮纳米微晶纤维素结晶度测定

利用 X-射线衍射观察样品的结晶结构。取适量干燥后的样品,放入 X-射线衍射槽内,样品测试衍射角 2θ 范围为 $10^\circ \sim 60^\circ$,测试速率为 $0.02(^\circ)/\text{s}$ 。样品相对结晶度^[7]计算公式为

$$C_{rl} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\%$$

式中 C_{rl} ——相对结晶度, %

I_{002} —— $2\theta = 22.8^\circ$ 处衍射峰强度

I_{am} —— $2\theta = 18^\circ$ 处衍射峰强度

1.3.6 柚皮纳米微晶纤维素热稳定性测定

利用热重分析仪对样品进行热失重分析,称取 5 ~ 10 mg 样品放入氧化铝坩埚中进样。测试温度范围为 25 ~ 500℃,升温速率为 25℃/min,气体环境为 N_2 ,气流速度为 50 mL/min。

1.3.7 柚皮纳米微晶纤维素/羧甲基淀粉成膜液制备

根据所需柚皮纳米微晶纤维素添加量 0、1%、3%、5%、7% (以羧甲基淀粉干质量计)计算出所需纳米微晶纤维素悬浮液体积,量取后添加蒸馏水至 100 mL。称取 1.00 g 羧甲基淀粉(疏水基的取代度为 1.2),溶解于上述溶液中,1 200 r/min 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,去除成膜液中的气泡即可。

1.3.8 柚皮纳米微晶纤维素/羧甲基淀粉成膜液流变特性测定

采用 DHR 型流变仪,40 mm 平板,测定成膜液在 20℃ 下的静态流变和动态黏弹特性。

静态剪切流变特性的测定:温度为 20℃,剪切速率从 0.01 ~ 100 s^{-1} 递增,采用幂律(Power - Law)

模型对静态剪切数据点进行回归拟合,其中零剪切黏度 η_0 (单位 $\text{Pa}\cdot\text{s}$) 由 Cross 模型外推得到。

Power - Law 模型为

$$\sigma = K_{PL} \dot{\gamma}^n$$

Cross 模型为

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda_{Cr} \dot{\gamma})^n}$$

式中 σ ——应力, Pa

η ——黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$

η_∞ ——无穷大剪切速率黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率, $1/\text{s}$

n ——流变指数

K_{PL} ——黏稠系数, $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$

λ_{Cr} ——松弛时间, s

动态粘弹性的测定:温度为 20℃,首先在 0.75 Hz 下进行应变扫描以确定成膜液的线性粘弹区;然后选取合适的应变,在角频率为 0.01 ~ 100 Hz 下进行频率扫描,测得储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 随角频率变化图谱。

1.4 数据分析

采用 Origin 8.0 作图,SPSS 18.0 对实验数据进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 柚皮纳米微晶纤维素的微观形貌分析

图 2 的扫描电镜结果显示,酸解前的柚皮纤维素表面粗糙,呈现出无规则的状态;而纳米纤维素通过酸解去除了结构中的无定形区和不完美的结晶区后,呈现纤细的纤维状。由图 2 可以看出,冻干后的纳米微晶纤维素表面形貌呈疏松的三维网状结构,这是因为纳米微晶纤维素具有巨大的比表面积且表面含有丰富的羟基,因此干燥过程中极易通过分子内及分子间的氢键聚集形成网络结构^[8]。进一步观察结果显示试验制备的柚皮纳米纤维素呈短棒状结构,符合文献^[9]中硫酸酸解得到的纳米微晶纤维素的表观形态特征。合适的酸解条件使纤维素结构中的无定形区水解成葡萄糖,且结晶区内不完美晶区部分也得到一定的水解,得到完整的纳米级别的纤维素晶区。

2.2 柚皮纳米微晶纤维素粒径分析

由图 3 可以看出,本试验制备的柚皮纳米微晶纤维素长度分别在 60 ~ 180 nm 和 3 ~ 15 nm 范围内,其中长度分布集中在 60 ~ 120 nm,而直径分布集中在 5 ~ 11 nm。不同来源的纤维素所制得的纳米微晶纤维素在形态和粒径分布上会存在一定的差异,文献^[10]以微晶纤维素为原料制备出长度 100 ~

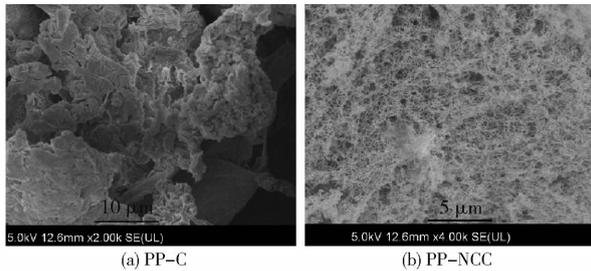


图2 PP-C和PP-NCC扫描电镜图

Fig. 2 SEM of PP-NC and PP-NCC

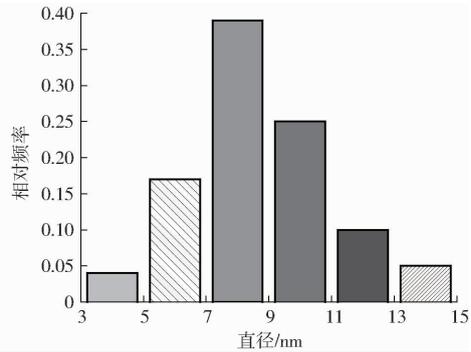
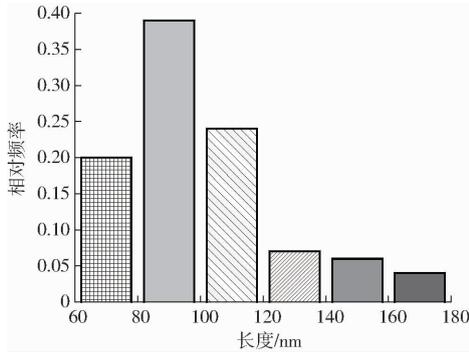


图3 柚皮纳米微晶纤维素(PP-NCC)长度与直径分布图

Fig. 3 Length and diameter distribution of PP-NCC

2.3 柚皮纳米微晶纤维素红外光谱分析

由图4可知,柚皮纤维素的谱带在 $3\ 440$ 、 $2\ 934$ 、 $1\ 444$ 、 $1\ 366$ 、 $1\ 120$ 、 879 、 $682\ \text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,说明经过提取处理,得到的柚皮纤维素粉末的主体物质为纤维素。参考表1具体分析如下:3条红外吸收谱带均在 $3\ 000\sim 3\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处出现强宽吸收峰,此区间吸收峰为O—H伸缩振动,是所有纤维素结构具有的特征吸收峰^[15]。 $879\ \text{cm}^{-1}$ 及 $682\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰分别为葡萄糖基上C—H振动和C—OH面外弯曲振动,均是纤维素的特征吸收峰。柚皮粉在 $1\ 747$ 、 $1\ 256\ \text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,表明柚皮中含有木质素、半纤维素等杂质,而此吸收峰在柚皮纤维素的谱带中未出现,说明木质素等杂质在处理过程中基本得到去除。

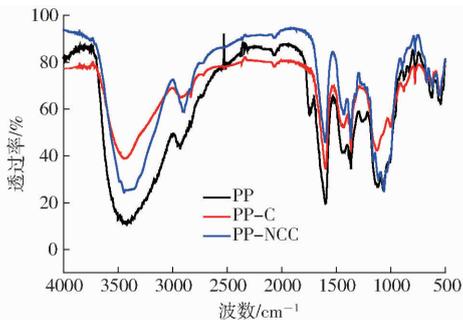


图4 柚皮粉、柚皮纤维素与柚皮纳米微晶纤维素红外图谱

Fig. 4 Infrared spectrum of powder, cellulose and NCC of pomelo peel

对比柚皮纤维素酸解前后的吸收谱带,可以看出两者吸收峰出现位置的波数基本相同,说明柚皮

500 nm、直径 $5\sim 20\ \text{nm}$ 的纳米微晶纤维素,文献[11]以桉树纤维素为原料制备出长度 $(147\pm 7)\ \text{nm}$ 、直径 $(4.8\pm 0.4)\ \text{nm}$ 的桉树纳米微晶纤维素。由长径比分布可知,样品长径比主要在 $8\sim 20$,其中长径比大于10的比例超过60%。文献[12]表明长径比超过10的纳米纤维素在应用时可以显著地增强复合材料的弹性,因此本试验制备的柚皮纳米微晶纤维素具有增强羧甲基淀粉膜性能的作用。

表1 主要红外吸收峰

Tab. 1 Major infrared absorption peaks

波数/ cm^{-1}	振动类型	来源
3 440	O—H 伸缩振动	多糖 ^[13]
2 934	C—H 伸缩振动	多糖 ^[13]
1 747	C=O 非共轭伸缩振动	木聚糖(半纤维素) ^[13]
1 444	C—H 变性振动(甲基和亚甲基)	纤维素 ^[14]
1 366	C—H 面内弯曲振动	多糖 ^[13]
1 256	芳基环 C—O 振动	木质素 ^[13]
1 120	C—O—C 不对称伸缩振动	纤维素、半纤维素 ^[13]
879	糖苷键对称环伸长模式	多糖 ^[13]
682	C—OH 面外弯曲振动	纤维素 ^[13]

纳米微晶纤维素的主体物质仍是纤维素,硫酸酸解仅作用于柚皮纤维素无定形区,而纤维素的化学性质并未发生改变^[16]。

2.4 柚皮纳米微晶纤维素结晶度分析

结果显示,柚皮粉、柚皮纤维素和柚皮纳米微晶纤维素的相对结晶度逐渐增大,分别为20.27%、55.64%和74.35%。相对结晶度是指聚合物中结晶区所占百分比,柚皮粉中因含有果胶、半纤维素及木质素等多种物质而呈现出大量无定形区域,因此相对结晶度最小;经过一系列预处理后,柚皮粉中除纤维素外的其他物质基本除去,因此相对结晶度得到了较大的提高;在硫酸进一步水解纤维素无定形区及不完美晶区后,柚皮纳米微晶纤维素的相对结晶度进一步提高。文献[17]称将纳米纤维素应用于复合材料中时,高结晶度有利于其对复合材料的

增强作用。但从表中可以看到纳米微晶纤维素的相对结晶度并未达到 100%，说明纳米微晶纤维素中仍存在无定形区，一方面可能是因为柚皮纤维素中仍有少量木质素包裹着纤维素，阻碍了硫酸的进攻；另一方面可能是因为反应体系混合不均匀，导致体系各部位酸解程度的不一，存在有未充分酸解的纤维素。

2.5 柚皮纳米微晶纤维素热稳定性分析

由热降解图可以看出，柚皮粉、柚皮纤维素及柚皮纳米微晶纤维素在 150℃ 以内均出现了轻微的热失重现象，这是由水分的蒸发以及残留小分子的挥发引起的。而后纤维素开始受热分解，主要包括了纤维素糖基的解聚、脱水和分解过程^[6]；柚皮粉、柚皮纤维素及柚皮纳米微晶纤维素的起始热分解温度分别为 150、240、212℃。这是因为柚皮粉中含有果胶、半纤维素及木质素等物质，文献^[18]发现这类物质的热降解温度要低于纤维

素，随着提取过程中非纤维素物质的去除，柚皮纤维素的起始降解温度要远高于柚皮粉的降解温度。而柚皮纳米微晶纤维素的起始降解温度较柚皮纤维素降低则是酸解作用造成的：首先酸解使纤维素尺寸达到了纳米级别，比表面积极大地增加，从而导致表面暴露的基团增多，降低了热稳定性；其次在硫酸酸解柚皮纤维素的过程中，磺酸基接枝到了纤维素分子链上，而研究结果表明即使少量的磺酸基也会使纳米微晶纤维素的起始热降解温度出现很大程度的降低^[19-21]。

图 5 和表 2 显示柚皮粉和柚皮纳米微晶纤维素均有 3 个热降解区间，而柚皮纤维素只有两个热降解区间，这也说明了柚皮粉及柚皮纳米纤维素的热稳定性低于柚皮纤维素。还可以看出当温度达到 500℃ 时，柚皮纳米微晶纤维素的残余率高于柚皮纤维素，这是因为磺酸基团具有阻燃的作用，使得残余率较高^[22]。

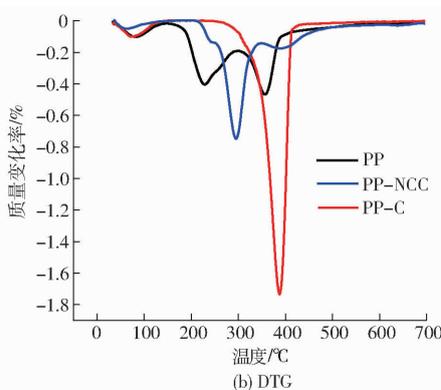
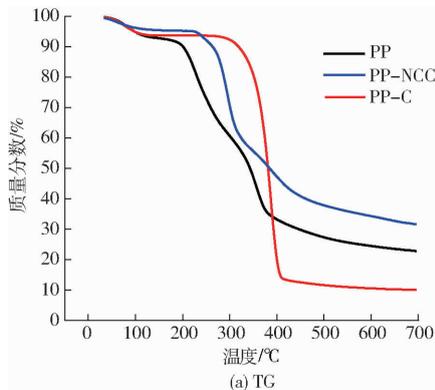


图 5 柚皮粉、柚皮纤维素、柚皮纳米微晶纤维素 TG 和 DTG 曲线

Fig. 5 TG and DTG graph of powder, cellulose and NCC of pomelo peel

表 2 柚皮粉、柚皮纤维素和柚皮纳米微晶纤维素各温度段失重率

Tab. 2 Weight percent loss in different time periods of powder, cellulose and NCC of pomelo peel

柚皮粉		柚皮纤维素		柚皮纳米微晶纤维素	
温度 区间/℃	失重 率/%	温度 区间/℃	失重 率/%	温度 区间/℃	失重 率/%
38 ~ 142	6.88	38 ~ 142	6.20	38 ~ 111	4.03
150 ~ 299	30.85	240 ~ 448	83.60	212 ~ 347	39.01
299 ~ 519	39.13			347 ~ 564	24.60

2.6 柚皮纳米微晶纤维素/羧甲基淀粉 (CMS) 成膜液流变特性分析

图 6 所示为 20℃ 时纯 CMS 成膜液及 4 组 PP-NCC/CMS 复合成膜液的表现黏度随剪切速率的变化。首先 5 组成膜液的表现黏度随 PP-NCC 的比例增加而提高，且随着剪切速率的增加而迅速下降；其次当剪切速率进一步增加时，表现黏度下降的趋势趋于平缓，说明成膜液在剪切应力的作用下呈现

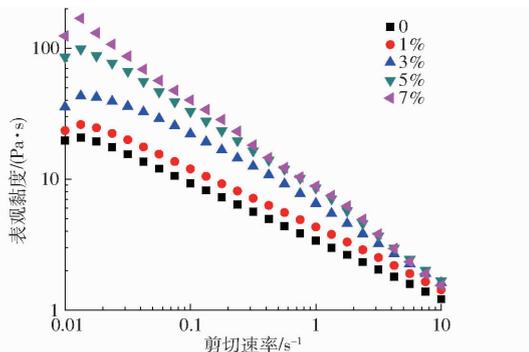


图 6 柚皮纳米微晶纤维素/羧甲基淀粉成膜液表现黏度随剪切速率的变化曲线

Fig. 6 Changes of viscosity with shearing rate of PP-NCC/carboxymethyl starch film forming solution

出假塑性流体剪切变稀的特征。

表 3 中由幂律方程推导出的流变指数 n 均小于 1，说明纯 CMS 成膜液及 PP-NCC/CMS 复合成膜液均为假塑性流体。这与文献^[23]对羧甲基淀粉流变性能的研究结果一致，文献^[23]提出羧甲基淀

粉溶液实际上是一种互相缠绕但聚集程度较弱的网络结构。随着剪切速率的增加,羧甲基淀粉分子之间的链接作用被破坏,而被破坏的速率高于其重组的速率,导致体系链接密度的降低进而降低了体系的黏度。

表3 成膜液的流变指数 n 、黏稠系数 K_{PL} 、零剪切黏度 η_0

Tab.3 n, K_{PL} and η_0 of PP-NCC/carboxymethyl starch film forming solution

PP-NCC 添加量/%	流变指数 n	黏稠系数 K_{PL}	零剪切黏度 $\eta_0/(Pa \cdot s)$
0	0.52	3.64	69.23
1	0.49	4.57	76.36
3	0.43	6.16	84.60
5	0.37	7.53	190.18
7	0.32	7.94	400.58

与文献[24]在纳米纤维素对玉米淀粉流变特性影响的研究中的结果类似,在低剪切速率区,随着PP-NCC添加量的增加,成膜液的表现黏度逐渐增大。一方面是因为纳米微晶纤维素在体系中产生了流动阻碍效应,更进一步说是因为PP-NCC的平均尺寸大于CMS分子间的聚合链段,因此PP-NCC会抑制CMS大分子的剪切流动,导致剪切黏度的增大^[25]。另一方面是因为PP-NCC在成膜液中与CMS大分子通过强的氢键相互作用形成了网络结构,因此引起了黏度的增大^[26]。黏稠系数 K_{PL} 反映

了体系内部结构相互作用力的强弱,从表3中随着PP-NCC添加量的增加而逐渐增大的 K_{PL} 值也可以看出PP-NCC增强了成膜液内部结构的相互作用力。

零剪切黏度(η_0)是指剪切开始时的黏度。因为在剪切初期,流体因体系内部存在分子链与链间的相互作用而维持稳定,此时很小的剪切力无法改变结构强度,结构依然保持原状所以黏度很高,类似牛顿流体,文献[26]表明零剪切黏度(η_0)的变化能很好地说明增强剂与基质之间相容性的好坏。对图6中的曲线用Cross方程进行拟合,结果发现 η_0 随着PP-NCC的添加量的增加而增大,说明了PP-NCC与CMS基质间形成了良好的界面相互作用。一方面是因为经硫酸水解后,PP-NCC呈棒状结构且其表面含有丰富的阴离子硫酸基团,能够形成稳定的悬浮水溶液,使其可以很好地分散在基质中;另一方面是因为PP-NCC极大的比表面积为形成PP-NCC-聚合物链接提供了有利的条件^[2]。

通过观察图7a和图7b可以看出,动态模量在线性区域内保持恒定,在临界剪切应变1%左右开始下降,说明此时成膜液的结构已经开始被破坏。因此本实验选取1%的应变进行频率扫描实验。储能模量 G' 和损耗模量 G'' 是反映流变特性的主要动

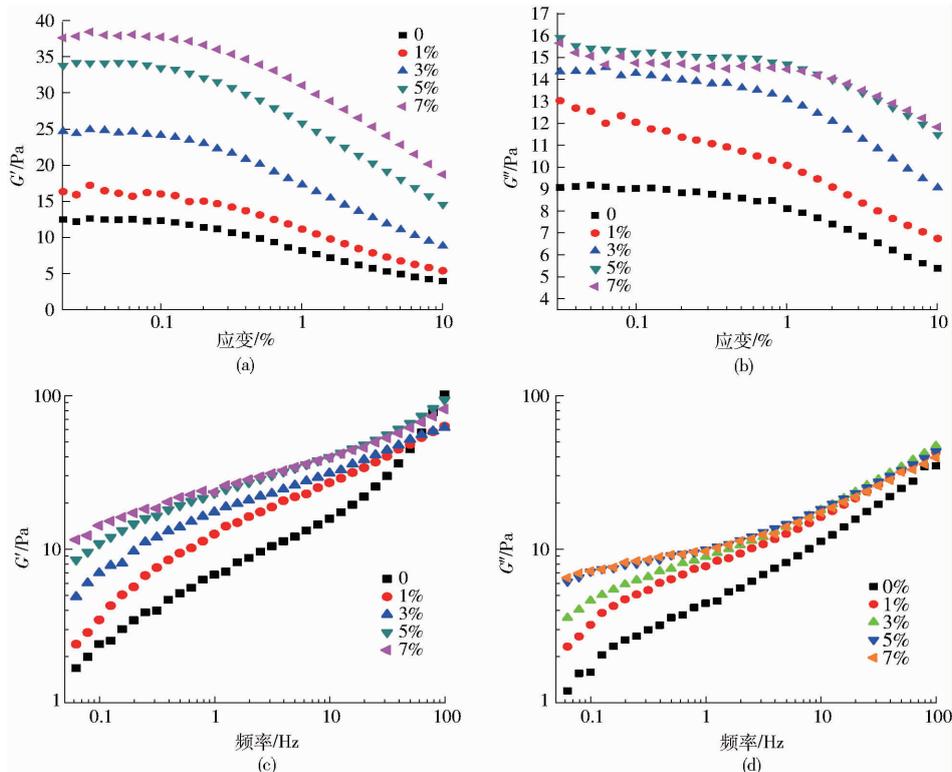


图7 不同添加量成膜液储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随应变及频率变化的曲线
Fig.7 Changes of storage modulus (G') and loss modulus (G'') as a function of strain and frequency for different addition amounts

态流变参数, G' 是指材料发生形变时, 由于弹性形变而储存的能量大小, 反映的是材料弹性大小; G'' 是指材料发生形变时, 由于黏性形变而损耗的能量大小, 反映的是材料黏性大小^[27]。当 $G' > G''$ 时, 体系呈现出弹性行为; 由图 7c 和图 7d 可知, 在整个频率区域内, 成膜液的 $G' > G''$, 且二者在频率扫描范围内没有发生交叉, 表明 CMS 及 PP-NCC/CMS 复合成膜液为弱凝胶结构。

文献[28]称溶液具有弹性是因为体系内部形成了由大量的分子间或颗粒间键合力组成的网络结构, 从而限制了体积元位置的变化, 使得溶液具有固体的弹性特征。因此图 7c 中的 G' 随着 PP-NCC 添加量的增多而增大, 说明添加了 PP-NCC 后, 成膜液体系内部分子链段间的缠结点增多, 体系网络结构增强; 也进一步说明了 PP-NCC 在基质中分散良好, 且有助于增强成膜液内部结构的相互作用力。

3 结论

(1) 以柚皮为原料得到了长径比为 8~20 的棒状纳米微晶纤维, 其中长径比大于 10 的比例超过 60%。柚皮纳米微晶纤维素相对结晶度由酸解前的 55.64% 增大到 74.35%, 非结晶区被去除, 有利于其对复合材料的增强作用。另外, 由于酸解作用使 PP-NCC 的起始热分解温度由之前的 240℃ 降低至 212℃, 但由于磺酸基团阻燃的作用, 导致残余率较高。

(2) 柚皮纳米微晶纤维素/羧甲基淀粉成膜液为假塑性流体和弱凝胶结构, 静态流变参数中的 K_{pl} 值及零剪切粘度 η_0 和动态流变参数中的储能模量 G' 均随 PP-NCC 添加量的增加而增大, 表明 PP-NCC 在成膜液中的分散性良好, 且有助于增强膜体系网络结构。柚皮纤维纳米化后表现出了较好的功能性质, 可为柚皮的综合利用提高新的参考。

参 考 文 献

- [1] KHALIL H P S A, BHAT A H, YUSRA A F I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils; a review [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 963-979.
- [2] MIRI N E, ABDELOUAHDI K, BARAKAT A, et al. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals; rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 129: 156-167.
- [3] 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.
- [4] 李萌. 纳米纤维素纤维的制备及其应用的研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
- [5] 王钟汶, 陈雯雯, 孙佳姝, 等. 纳米纤维素晶体及复合材料的研究进展 [J]. 科学通报, 2013, 58(24): 2385-2392. WANG Shiwen, CHEN Wenwen, SUN Jiashu, et al. Recent research progress of nanocellulose crystal and its composites with polymers [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(24): 2385-2392. (in Chinese)
- [6] 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. (in Chinese)
- [7] SEGAL L, CREELY J J, MARTIN J R A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. Textile Research Journal, 1959, 29(10): 786-794.
- [8] 叶代勇, 黄洪, 傅和青, 等. 纤维素化学研究进展 [J]. 化工学报, 2006, 57(8): 1782-1791. YE Daiyong, HUANG Hong, FU Heqing, et al. Advances in cellulose chemistry [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2006, 57(8): 1782-1791. (in Chinese)
- [9] JONOBI 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.
- [10] 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]. 杭州: 浙江理工大学, 2011. XU Yin. Preparation and properties of nanocellulose whiskers/chitosan biodegradable composite packaging films [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2011. (in Chinese)
- [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] JIANG B, LIU C, ZHANG C, et al. The effect of non-symmetric distribution of fiber orientation and aspect ratio on elastic properties of composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2007, 38(1): 24-34.
- [13] TROEDER M L, SEDAN D, PEYRAATOUT C, et al. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(3): 514-522.
- [14] PANDEY K K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(12): 1969-1975.
- [15] DAS K, RAY D, BANDYOPADHYAY N R, et al. Study of the properties of microcrystalline cellulose particles from different renewable resources by XRD, FTIR, nanoindentation, TGA and SEM [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(3): 355-363.
- [16] 曾小峰. 柚子皮纤维素的提取、改性及复合膜的研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2016. ZENG Xiaofeng. The research on the extraction, modification of cellulose from pomelo peel and its application of composite film [D]. Chongqing: Southwest University, 2016. (in Chinese)

- [17] LEITNER J, HINTERSTOISSER B, WASTYN M, et al. Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites[J]. *Cellulose*, 2007, 14(5): 419–425.
- [18] CHEN W, YU H, LIU Y, et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process[J]. *Cellulose*, 2011, 18(2): 433–442.
- [19] ROMAN M, WINTER W T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(5): 1671–1677.
- [20] 王能, 丁恩勇. 酸碱处理后纳米微晶纤维素的热行为分析[J]. *高分子学报*, 2004, 1(6): 925–928.
WANG Neng, DING Enyong. Thermal behavior of nanocrystalline cellulose treated by acid or alkali [J]. *ACTA Polymerica Sinica*, 2004, 1(6): 925–928. (in Chinese)
- [21] WANG N, DING E, CHENG R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups[J]. *Polymer*, 2007, 48(12): 3486–3493.
- [22] LI R, FEI J, CAI Y, et al. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76(1): 94–99.
- [23] LAPASIN R, PRICL S, TRACANELLI P. Carboxymethyl starch: a rheological study[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 46(10): 1713–1722.
- [24] 崔少宁, 于斌, 卜令玲, 等. 纳米纤维素对普通玉米淀粉糊化特性和流变特性的影响[J]. *粮食与油脂*, 2016, 29(11): 6–9.
CUI Shaoning, YU Bin, BU Lingling, et al. Effect of nanocrystalline cellulose on pasting and rheological properties of common corn starch[J]. *Cereals & Oils*, 2016, 29(11): 6–9. (in Chinese)
- [25] WU D, WANG J, ZHANG M, et al. Rheology of carbon nanotubes-filled poly(vinylidene fluoride) composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(19): 6705–6713.
- [26] ZHOU C, WANG Q, WU Q. UV-initiated crosslinking of electrospun poly(ethylene oxide) nanofibers with pentaerythritol triacrylate: effect of irradiation time and incorporated cellulose nanocrystals[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2): 1779–1786.
- [27] 刘梦媛. 壳聚糖的烷基化修饰与凝血性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
- [28] PERESSINI D, BRAVIN B, LAPASIN R, et al. Starch-methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions[J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 59(1): 25–32.

(上接第 470 页)

- [14] TAO F F, PENG Y K, LI Y Y. Feature extraction method of hyperspectral scattering images for prediction of total viable count in pork meat[J]. *International Journal of Agricultural & Biological Engineering*, 2015, 8(4): 95–105.
- [15] LIU D, SUN D W, ZENG X A. Recent advances in wavelength selection techniques for hyperspectral image processing in the food industry[J]. *Food & Bioprocess Technology*, 2014, 7(2): 307–323.
- [16] CHU X L, YUAN H F, LU W Z. Progress and application of spectral data pretreatment and wavelength selection methods in NIR analytical technique[J]. *Progress in Chemistry*, 2004, 16(4): 528–542.
- [17] 陈李品, 于繁千惠, 陶然, 等. 基于高光谱成像技术预测牡蛎干制加工过程中的水分含量[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(7): 261–268.
CHEN Lipin, YU Fanqianhui, TAO Ran, et al. Prediction of moisture content in oyster drying process based on hyperspectral imaging[J]. *J. Chin. Inst. Food Sci. Tech.*, 2020, 20(7): 261–268. (in Chinese)
- [18] DING D, LIANG K, LI B, et al. Combining hyperspectral imaging and feature wavelength extraction methods for the rapid discrimination of red meat[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2020, 87(2): 296–302.
- [19] 邹小波, 陈正伟, 石吉勇, 等. 基于近红外高光谱图像的黄瓜叶片色素含量快速检测[J/OL]. *农业机械学报*, 2012, 43(5): 152–156.
ZOU Xiaobo, CHEN Zhengwei, SHI Jiyong, et al. Rapid detection of cucumber leaves pigments based on near infrared hyperspectral image technology[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(5): 152–156. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20120526&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2012.05.026. (in Chinese)
- [20] 赵茂程, 杨君荣, 陆丹丹, 等. 基于高光谱成像的青梅酸度检测方法[J/OL]. *农业机械学报*, 2017, 48(9): 318–323.
ZHAO Maocheng, YANG Junrong, LU Dandan, et al. Detection method of greengage acidity based on hyperspectral imaging[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2017, 48(9): 318–323. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20170940&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2017.09.040. (in Chinese)
- [21] 徐红梅, 文江, 钟文杰, 等. 基于相关系数与光谱差异法的草莓光谱特征信息提取[J]. *江苏大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(3): 295–301.
XU Hongmei, WEN Jiang, ZHONG Wenjie, et al. Feature information extraction of strawberry hyperspectral data based on correlation coefficient method and spectral difference analysis[J]. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition)*, 2017, 38(3): 295–301. (in Chinese)
- [22] AXELSSON C, SKIDMORE A K, SCHLEF M, et al. Hyperspectral analysis of mangrove foliar chemistry using PLSR and support vector regression[J]. *International Journal for Remote Sensing*, 2013, 34(5–6): 1724–1743.