

半纤维素包装薄膜材料的研究进展

郭浩麒^{1a}, 罗文翰^{1a, 1b}, 肖乃玉^{1a, 1b}, 肖更生^{1a, 1b}, 蓝碧锋², 张雪琴^{1a, 1b}

(1.仲恺农业工程学院 a.轻工食品学院 b.农业农村部岭南特色食品绿色加工与智能制造重点实验室, 广州 510225; 2.广州辐锐高能技术有限公司, 广州 511458)

摘要: **目的** 综述了近几年来有关半纤维素改性、材料制备及其应用方面的研究, 以期为半纤维素基薄膜材料的进一步开发与应用提供参考。**方法** 通过收集与整理相关文献, 阐述半纤维素的结构特点和分离提取方法, 综述近些年来关于半纤维素包装薄膜材料的研究进展, 并对对比分析物理改性与化学改性2种改性方法对半纤维素薄膜材料包括阻隔性能、力学性能等的调控。**结论** 对半纤维素进行物理或者化学改性, 在保留原有优势性能的同时赋予半纤维素薄膜材料更好的机械强度、柔韧性、热稳定性以及疏水性等性能, 符合半纤维素高值化利用新趋势。

关键词: 半纤维素; 功能化改性; 薄膜; 包装

中图分类号: TB484; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2022)11-0075-14

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.11.011

Research Progress of Hemicelluloses-based Packaging Film

GUO Hao-qi^{1a}, LUO Wen-han^{1a, 1b}, XIAO Nai-yu^{1a, 1b}, XIAO Geng-sheng^{1a, 1b},
LAN Bi-feng², ZHANG Xue-qin^{1a, 1b}

(1. a. College of Food Science and Technology b. Key Laboratory of Green Processing and Intelligent Manufacturing of Lingnan Specialty Food, Ministry of Agriculture, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 2. Guangzhou Furui High Energy Technology Co., Ltd., Guangzhou 511458, China)

ABSTRACT: Hemicelluloses, the second largest natural polysaccharide in nature, has wide raw material source, good biocompatibility, biodegradability and renewability, which shows broad application potential in packaging area in this paper. The paper aims to review the research on modification of hemicelluloses, preparation of hemicelluloses-based materials and its applications to provide reference for the further development and application of hemicelluloses films. The structural characteristics and extraction methods of hemicelluloses were described, and the research progress of hemicelluloses-based packaging films was reviewed. Moreover, the effects of physical and chemical modifications on the barrier properties and mechanical properties were compared and analyzed. After modifications, the mechanical strength, flexibility, thermal stability and hydrophobicity of hemicelluloses are improved, which is in line with the new trend of high value-added utilization of hemicelluloses.

KEY WORDS: hemicelluloses; functional modification; film; packaging

收稿日期: 2021-09-26

基金项目: 国家自然科学基金(32001279); 广东省基础与应用基础研究项目(2019A1515110191); 2020年省级乡村振兴战略专项-农业科技创新及推广体系建设项目(2020KJ265); 广州市科创委民生科技专项(202002020080)

作者简介: 郭浩麒(1996—), 男, 仲恺农业工程学院硕士生, 主攻半纤维素基高分子材料。

通信作者: 张雪琴(1991—), 女, 博士, 仲恺农业工程学院副教授, 主要研究方向为生物基功能包装薄膜的开发与应用。

近年来,由于化石能源的逐渐短缺和环境污染问题的逐渐恶化^[1],对环境友好、可再生、可生物降解的环保材料和能源,如植物生物基材料,已成为了国内外研究的重点与热点。植物生物基材料是指用木质纤维及其组分(纤维素、木质素、半纤维素)作为来源,经过一系列加工所得到的理想材料^[2-4]。这类材料的原料来源广泛、价格低廉,且可生物降解,满足了人们对经济和环保方面的要求。目前包装材料领域研究得最多的植物生物基材料主要是纤维素和木质素^[4-5],对半纤维素的研究则相对较少。半纤维素是一类杂多糖,其含量随植物种类的不同存在较大差异^[6],如在稻草里的质量分数约为36%,在大麦草中的质量分数约为35%,在黑麦草中质量分数约为37%,在玉米茎中质量分数约为28%。

研究初期,科研人员对半纤维素作为食品包装膜材料这方面的研究较少,一方面是因为半纤维素分子量低且亲水性较强,制得的薄膜力学性能差且吸湿性强;另一方面是因为半纤维素自身氢键作用强,溶解性低,可加工性差。半纤维素的结构多样,性能丰富,这就为基于半纤维素的材料的开发提供了多种可能。此外,半纤维素安全无毒,有着良好的气体阻隔性、可降解性和生物相容性等,近年来已成为研究的重点和热点。利用半纤维素的关键是要克服其缺点让它的应用不再受限制。以往对半纤维素的研究主要集中在结构研究和提取方式上,最近几十年才逐渐将研究重点转向了半纤维素的功能化改性,即对半纤维素中大量存在的羟基进行物理改性(塑化和共混)或化学改性(酯化改性、醚化改性、接枝共聚改性),以期能改善半纤维素固有缺点,制备得到可满足实际应用需求的包装薄膜材料。

文中主要概述半纤维素的结构特点和分离提取方法,从物理改性和化学改性入手,综述近年来关于半纤维素食品包装膜材料的研究进展,并重点比较不同的改性方法对半纤维素的阻隔性能、力学性能等调控,最后对半纤维素食品包装膜所面临的挑战进行总结和展望,以期新型半纤维素包装膜的研究

究提供参考。

1 半纤维素的结构特点

半纤维素是多种单糖以不同的连接方式构成的具有不同结构的杂多糖(结构单元见图1),在自然界中的含量仅次于纤维素。根据一级结构,半纤维素可分为4类:木聚糖、木葡聚糖、甘露聚糖和葡萄糖醛酸阿拉伯糖木糖,其种类归纳见表1。半纤维素分子中含有大量亲水性羟基,直接制得的薄膜吸湿性强,不耐湿,但也正是因为这些羟基位点的存在,使得半纤维素的功能化改性有了更多的可能,不同基团的引入可以有效改善薄膜的性能,使其适用于包装领域。

2 半纤维素的分离提取方法

植物中的半纤维素以氢键(非共价键)的方式和纤维素连接在一起,以共价键的方式和木质素连接在一起^[7]。利用半纤维素的前提是将其分离出来,对于同种半纤维素,不同的分离提取方法所获得的半纤维素的提取率甚至结构均有差异,因此,应根据实际情况选取合适的分离提取方法。总结起来,半纤维素的分离提取方法主要有碱抽提^[8]、有机溶剂分离法^[9]、微波和超声波辅助分离法^[10-12]以及热处理法^[13-15]等,除了以上传统的提取方法外,离子液体提取法^[16]作为新型提取方法也成为当前研究的热点。不同的分离方法有不同的特点,归纳见表2。

3 半纤维素的改性

半纤维素薄膜吸湿性强,无法直接作为食品包装膜,且其分子量低,所获得的薄膜力学性能差,无法满足实际应用需求^[17]。对半纤维素进行物理或化学改性,可有效克服半纤维素自身缺陷,从而制备得到具有良好性能的包装薄膜材料。

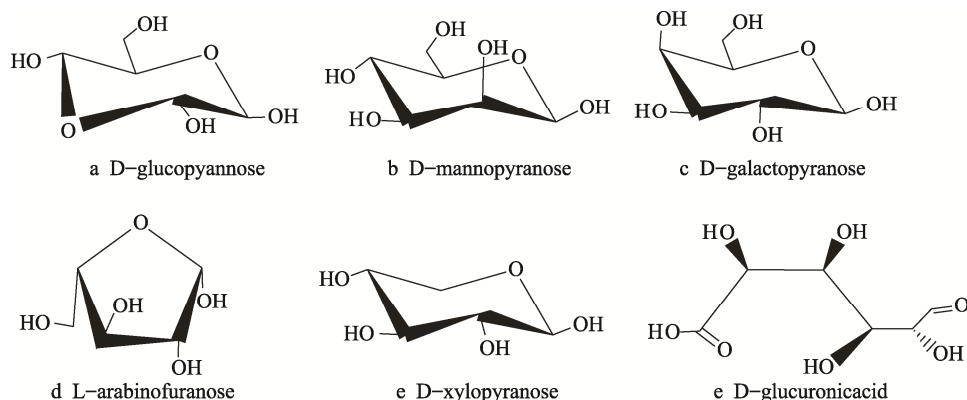


图1 半纤维素的单元结构
Fig.1 Unit structure of hemicelluloses

表 1 半纤维素的种类及其对应结构
Tab.1 Types and corresponding structures of hemicelluloses

半纤维素种类	主要物种来源	主链	连接方式
木聚糖	双子叶草本和谷类	β -D-Xylp, β -D-Glcp	β -(1→4), α -(1→2), α -(1→3)
木葡聚糖	双子叶草本	β -D-Glcp, β -D-Xylp	α -(1→2), α -(1→3)
甘露聚糖	裸子植物和豆科草本	β -D-Glcp, β -D-Manp	β -(1→4), β -(1→2), α -(1→2), α -(1→3)
葡萄糖醛酸阿拉伯木聚糖	针叶树	β -D-Xylp	β -(1→6), β -(1→4), β -(1→2), α -(1→6)

表 2 不同半纤维素分离提取方法对比
Tab.2 Characteristics of different separation and extraction methods of hemicelluloses

提取方法	原料	特点	产率/%	参考文献
碱提取法	蔗髓	成本低, 操作方法的简单, 产物比较纯净, 但提取的半纤维素呈浅棕色, 限制了在工业上的使用	23.05	[8]
有机溶剂分离法		产物结构会比较完整, 但有机溶剂不容易降解, 有毒性, 处理成本高, 不适合大规模生产		[9]
超声波辅助分离法	稻壳	提取时间短, 产物纯度高, 热稳定性好, 有较高的相对分子质量, 但成本偏高	81.59	[14]
微波辅助分离法	玉米秸秆	加热均匀, 耗时短, 乙酰基损失较少	24.8	[12]
热处理分离和蒸气爆破预处理	玉米芯	工艺较简单, 不添加任何试剂, 绿色环保, 应用范围也较广, 但是容易导致半纤维素降解	86.53	[15]
离子液体提取法	阔叶木硫酸盐浆	蒸气压低, 热稳定性高, 环保提取率高, 但是成本偏高	73.4	[16]

3.1 物理改性

物理改性主要包括塑化和共混增强, 可通过添加小分子塑化剂或高分子聚合物, 与半纤维素羟基形成氢键或者静电相互作用, 从而达到改善半纤维素性质的目的^[18]。

3.1.1 塑化

塑化是通过非化学键的作用来提升半纤维素的性能, 其中比较常见的几种塑化剂有山梨醇^[19]、木糖醇^[20]和丙三醇^[21]。添加增塑剂通常能降低膜材料的弹性模量, 并且使半纤维的断裂伸长率变大, 从而制作出柔软且有韧性的薄膜材料。

Mikkonen 等^[22]用阿拉伯糖基木聚糖作为原料制备薄膜, 利用甘油和山梨醇分别作为增塑剂对薄膜进行塑化改性。结果表明, 当膜材料中山梨醇和甘油两者的质量分数为 10% 的时候, 添加了甘油的薄膜在拉伸强度 (27 MPa) 和断裂伸长率 (4.7%) 均优于添加了山梨醇的薄膜 (拉伸强度为 17 MPa、断裂伸长率为 4.2%), 但两者阻氧性能相差并不大, 数值均约为 (3.0±0.9) cm³·μm/(m²·d·kPa), 阻水性能则是山梨醇明显强于甘油。当增塑剂质量分数达到 40% 时, 山梨醇处理的薄膜 [拉伸强度为 8 MPa、断裂伸长率为 9.8%、氧气透过率为 (4.7±1.6) cm³·μm/(m²·d·kPa)] 比甘油处理的薄膜 [拉伸强度为 4.8 MPa、断裂伸长率

为 10.6%、氧气透过率为 (7.4±0.5) cm³·μm/(m²·d·kPa)] 具有更强的拉伸强度和阻氧、阻水性能, 但是断裂伸长率略微不及后者。

Grondahl 等^[23]从杨木中分离提取葡萄糖醛酸氧基聚糖, 并以木糖醇、山梨醇分别作为增塑剂制备 2 组复合膜。结果表明, 当添加 20% 增塑剂时, 复合膜均具有很强的拉伸强度, 超过 40 MPa, 但薄膜延展性低, 断裂伸长率为 2%。增大增塑剂的用量, 膜的拉伸强度逐渐下降, 延伸性得到提高, 最大断裂伸长率为 12.8%。在相对湿度为 50%、山梨醇质量分数为 35% 时, 复合膜具有较低的氧气透过率为 0.21 cm³·μm/(m²·d·kPa), 足以媲美优异的阻隔材料聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA)。

3.1.2 共混

共混法是通过在半纤维素中加入一些聚合物, 如壳聚糖^[24]、聚乳酸^[25]、膨润土^[26]、蒙脱土及改性纤维素^[27]等, 从而改变半纤维素基团分布或结构, 达到提高半纤维素薄膜的力学性能、疏水性等性能的目的, 从而满足实际所需。

胡桂春等^[28]从麦秆中提取半纤维素, 制备了半纤维素/甲基纤维素和山梨醇/半纤维素 2 种复合膜, 研究了甲基纤维素的用量对膜力学性能的影响。总结出甲基纤维素用量达到 75% 时, 复合膜有最佳力学性能, 最大拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率分别为

87.2 MPa、2 005.5 MPa、15.6%，这可能是因为甲基纤维素的增加利于半纤维素从聚集态分离出来，使膜更为均匀。继续增加甲基纤维素的用量，膜的强度降低，这可能是因为膜中半纤维素含量降低，结合的氢键减少。

Qi 等^[29]在真空干燥条件下，将不同含量的羧甲基纤维素与季铵化半纤维素混合制备得到 4 组膜材料，膜的性能见表 3^[29-31]。当季铵化半纤维素/羧甲基纤维素体积比在一定范围内增加时，膜材料的拉伸强度增加，其中当两者体积比为 1.5:1.0 时，膜的拉伸强度和断裂伸长率都有最大值，分别为 28.5 MPa 和 3.9%，当两者的含量比例再继续增大时，拉伸强度反而会下降。膜的水蒸气透过率也有相同的趋势。该方法得到的混合膜具有良好的力学性能和低的水蒸气透过率，对半纤维素薄膜作为包装材料的应用有一定参考价值。

Rao 等^[30]分别取质量分数为 4.8%、9%、13%、16.7%的氧化石墨烯与季铵半纤维素共混制备出不同杂化膜。结果表明，制备出来的杂化膜力学性能十分优异，相较于纯的半纤维素膜，加入氧化石墨烯的杂化膜力学性能好，优于高密度聚乙烯（25~33 MPa），4 组杂化膜的拉伸强度提高了 3~4 倍，其中抗张强度最高可达 44.6 MPa，此外，杂化膜对湿度有很高的敏感性，可在潮湿条件下几秒钟内自发弯曲，因此该

膜具有用于包装材料和湿度传感器的潜力。

胡宇等^[31]以玉米芯为原料，采用碱解醇沉法提取半纤维素，以不同比例制备出 5 组 PVA 和半纤维素的共混膜，在这个基础上继续加入一定量纤维素纳米晶，制备出一种增强复合膜。结果表明，共混膜力学性能良好，远超单一的半纤维素薄膜，断裂伸长率最高可以达到 380%，与和纯 PVA 膜材料的断裂伸长率（140%）相比要高 1.7 倍。拉伸强度最高可达 59.1 MPa，与 PVA 相差无几。另外共混膜有良好的热稳定性，这归因于半纤维素和 PVA 之间形成的氢键。

徐忠等^[32]尝试以玉米皮半纤维素、壳聚糖和甘油共混制备复合膜。结果表明，当三者质量分数分别为 2.4%、0.6%和 0.4%时，制备的复合膜具有最佳的力学性能，最大拉伸强度为 15.57 MPa，断裂伸长率为 271.43%。此外，复合膜有良好的热稳定性和一定的抑菌作用。类似的，郭浩麒等^[33]从桉木中提取半纤维素，并将其与明胶、壳聚糖、甘油以一定比例混合制备复合膜。结果表明，当半纤维素/壳聚糖/明胶质量比为 1:1:1，甘油添加量为半纤维素的 20%时，复合膜有最佳的性能，拉伸强度为（3.71±0.13）MPa，断裂伸长率为（38.62±1.03）%，并且所得的复合膜具有一定的抑菌作用，可用于果蔬保鲜包装。

结合以上各种半纤维素物理改性的研究，对各研究中复合膜的性能进行了总结，结果见表 4。

表 3 共混改性下不同材料复合膜的力学性能
Tab.3 Mechanical properties of different composite films modified by blending

材料	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/GPa	参考文献
季铵化半纤维素/羧甲基纤维素 体积比为 1.0:1.5	14.2±0.9	2.6±0.9	0.842±0.01	[29]
季铵化半纤维素/羧甲基纤维素 体积比为 1.0:1.0	25.2±2.3	2.8±0.7	1.32 ± 0.1	[29]
季铵化半纤维素/羧甲基纤维素 体积比为 1.5:1.0	27.0±1.5	3.9±0.8	1.12± 0.05	[29]
季铵化半纤维素/羧甲基纤维素 体积比为 2.0:1.0	14.8±1.6	1.7±0.5	1.18± 0.13	[29]
季铵化半纤维素膜	10.02±2.01	1.28±0.50	0.78±0.42	[30]
质量分数 4.8%的氧化石墨烯与 季铵半纤维素共混	43.83±0.86	4.5±0.20	0.97±0.43	[30]
质量分数 9%的氧化石墨烯与 季铵半纤维素共混	42.55±0.63	4.0±0.23	1.05±0.27	[30]
质量分数 13%的氧化石墨烯与 季铵半纤维素共混	40.13±1.26	2.8±0.31	1.44±0.41	[30]
质量分数 16.7%的氧化石墨烯与 季铵半纤维素共混	32.85±0.21	1.7±0.14	1.92±0.15	[30]
PVA	62.5	140.0		[31]
半纤维素薄膜	11.1~39.5	1.4~3.4		[31]
PVA/半纤维素/纤维素纳米晶	24.7~59.1	130.5~383.3		[31]

表 4 物理改性后不同半纤维素薄膜性能比较
Tab.4 Comparison of properties of different hemicelluloses films by physical modified

材料	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	弹性模量/ MPa	水蒸气透过率/ (g·mm·m ⁻² ·d ⁻¹ ·kPa ⁻¹)	氧气透过率/ (cm ³ ·μm·m ⁻² ·d ⁻¹ ·kPa ⁻¹)	参考 文献
阿拉伯糖基木聚糖/甘油	4.8~27	4.7~10.6	100~1 100	3~45	2.1~7.9	[22]
阿拉伯糖基木聚糖/ 山梨醇	8~17	4.2~9.8	310~700	1~29	2.6~6.3	[22]
葡萄糖醛酸氧基聚糖/ 木糖醇	3~41	2~8.4	—	—	—	[23]
葡萄糖醛酸氧基聚糖/ 山梨醇	2~41	1.9~12.8	—	—	0.21	[23]
甲基纤维素	47.9	7.0	1 335.9	—	—	[28]
半纤维素/甲基纤维素	39~87.2	3.2~15.6	1 472.2~2 005.5	—	—	[28]
半纤维素/山梨醇	3.1~3.8	29.8~30.2	41.7~47.4	—	—	[28]
季铵化半纤维素/ 羧甲基纤维素	13.2~28.5	1.2~4.7	830.9~1 422.6	—	—	[29]
季铵化半纤维素薄膜	8.01~12.03	0.78~1.78	360~1 200	—	—	[30]
PVA	62.5	140.0	—	—	—	[31]
半纤维素薄膜	11.1~39.5	1.4~3.4	—	—	—	[31]
PVA/半纤维素/纤维素 纳米晶	24.7~59.1	130.5~383.3	—	—	—	[31]
半纤维素/壳聚糖/甘油	15.57	271.43	—	—	—	[32]
半纤维素/壳聚糖/明胶/ 甘油	3.71±0.13	38.62±1.03	—	—	—	[33]

3.2 化学改性

化学改性主要是通过在半纤维素羟基上引入新的官能团,达到改善自身缺陷的目的,典型的化学改性方法有醚化、酯化和接枝共聚^[34]。

3.2.1 醚化改性

半纤维素的分子链上的羟基与烷基化试剂所发生的反应称为醚化改性,常见的烷基化试剂有卤化物^[35]、环氧化合物^[21]和烷基磺酸盐^[36]等。半纤维素常见的醚化反应有羧甲基化^[37]、季铵化^[38]、苄基化^[39]和甲氧基化^[40]。

1) 羧甲基化反应。羧甲基半纤维素是一种阴离子型半纤维素,半纤维素与氯乙酸钠羧甲基化反应过

程见图2^[37]。羧甲基化制备的木聚糖膜是一种可生物降解的膜材料,具有良好的阻氧性能,可作为包装载体。

2) 季铵化反应。半纤维素季铵化后,水溶性和两性显著提高,具有较高的稳定性,其化学性质类似于两性聚合物和阳离子聚合物,半纤维素与 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵季铵化改性反应过程见图 3^[9]。

3) 苄基化反应。可以大幅度增强半纤维素的物理性能,广泛应用于热塑性材料生产。氯化苄是最常用的苄基化试剂,反应过程见图 4^[39],半纤维素与氯化苄在 DMSO 和碱性条件下反应,生成苄基醚。苄基醚是一种有效的多羟基化合物,取代基在酸性和碱性条件下具有稳定的性能和适中的表面活性。

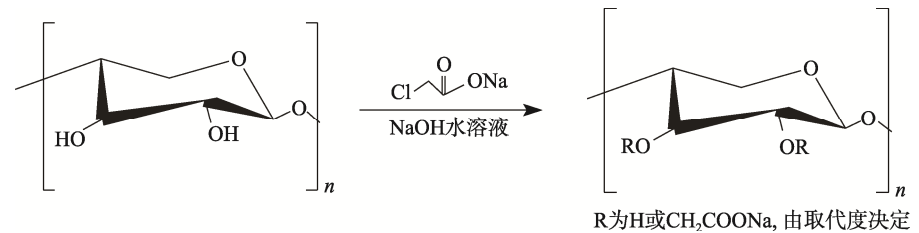


图 2 半纤维素羧甲基化过程
Fig.2 Hemicelluloses carboxymethylation process

4) 甲氧基化反应。甲氧基化是实现半纤维素醚化的另一种重要方法,这是木质素高价值利用的重要途径。甲氧基化能显著提高半纤维素的水溶性,使其得到更广泛的应用。半纤维素与卤化烃甲氧基化反应过程见图 5^[40]。

半纤维素的醚化改性可在均相和非均相 2 种不同体系下进行,由于醚化改性需要在强碱环境下使羟基去质子化,再发生醚化,此过程会导致半纤维素一定程度水解。非均相体系中可用多种溶液混合的方式降低这一弊端的影响,使反应产率更高^[41]。醚化在均相体系中反应均一,可通过对反应因素的调控来控制醚化程度,使目的基团有规律地接入半纤维素主链,获得分子分布更均匀的产物^[1,42]。

Sousa 等^[43]以山毛榉木作为半纤维素的来源,通过环氧丙烷醚化得到了羟丙基化木聚糖 (Hydroxypropyl Xylan, HPX),用一氯醋酸钠醚化得到羧甲基化木聚糖 (Carboxymethyl Xylan, CMX)。以 HPX、CMX 为原料制备 2 种复合膜,并对复合膜性能对比分析,得到结果如下。复合膜 CMX 的拉伸强度 $[(41.5 \pm 7.0) \text{ MPa}]$ 和弹性模量 $[(3\ 173.5 \pm 516.6) \text{ MPa}]$ 均比 HPX 的 $[(12.7 \pm 0.90) \text{ MPa}]$ 、 $[(628.5 \pm 62.2) \text{ MPa}]$ 高,但是其断裂伸长率 $(1.9\% \pm 0.5\%)$ 比 HPX $(3.0\% \pm 0.5\%)$ 的低。这可能是因为 CMX 氢键数量更多,导致它的表观密度明显高于 HPX,从而降低了薄膜的柔韧性。此外,他们还尝试用塑化剂甘油来提升醚化改性膜

的性能,发现含有甘油质量分数 25% 的 CMX 薄膜有更好的阻氧性能,氧气透过率为 $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 。另外,添加 10% 的甘油能使 CMX 的水蒸气透过率从 $3.31 \text{ g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 降到 $1.41 \text{ g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$ 。

Shao 等^[44]以环氧氯丙烷作为醚化剂对杨木半纤维素进行了醚化改性。传统醚化需要让半纤维素在与环氧氯丙烷反应前先溶解于碱液中,该研究的亮点在于利用一步法提取的半纤维素,避免了传统醚化过程中半纤维素的二次碱水解,提高了产率。反应化学方程式见图 6^[44]。结果表明,随着环氧氯丙烷用量的增加,膜材料的断裂伸长率没有明显变化,拉伸强度先升高后降低。当环氧氯丙烷/木粉粉末体积与质量之比为 2/3 mL/g 时,膜的环氧基数量达到峰值,最大拉伸强度为 15.93 MPa,最佳氧气透过率为 $1.9 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$,因此,环氧基的引入增强了半纤维素膜之间的附着力,并减少了分子间的间隙,从而有效提高了膜的阻氧性能。

Alekshina 等^[7]将纸浆半纤维素与氯乙酸钠发生醚化,通过反应获得不同取代度 (0.36 和 0.58) 的 CMX 膜材料,结果见表 5。CMX 的取代度增加会使改性膜的氧气透过率变低,水蒸气透过率变高。此外,随着取代基变多,膜的断裂伸长率会变大,拉伸强度和弹性模量则降低。在实际生产中,可以根据选取取代度适度的 CMC 来制膜,以获得力学性能和阻氧性能好的包装材料。

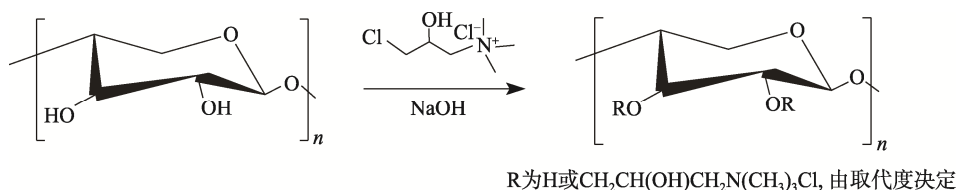


图 3 半纤维素季铵化过程
Fig.3 Hemicelluloses quaternary ammonium process

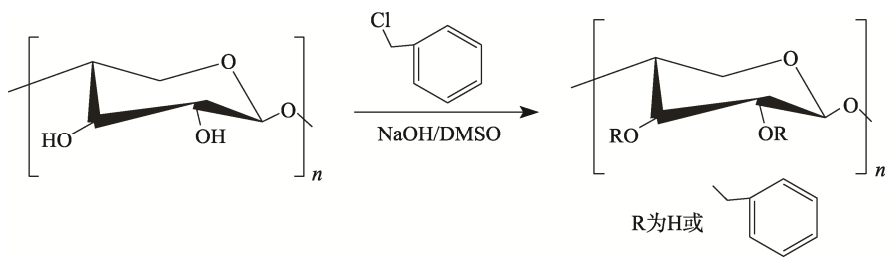


图 4 半纤维素苯基化过程
Fig.4 Hemicelluloses benzoylation process

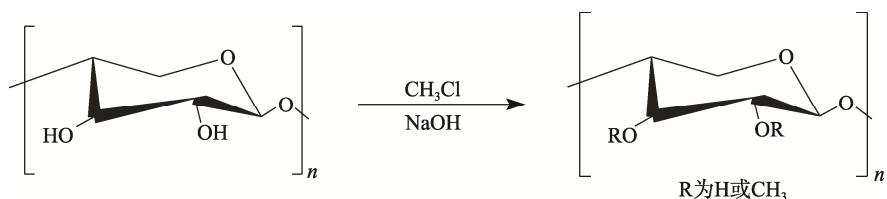


图 5 半纤维素甲氧基化过程
Fig.5 Hemicelluloses methoxylation process

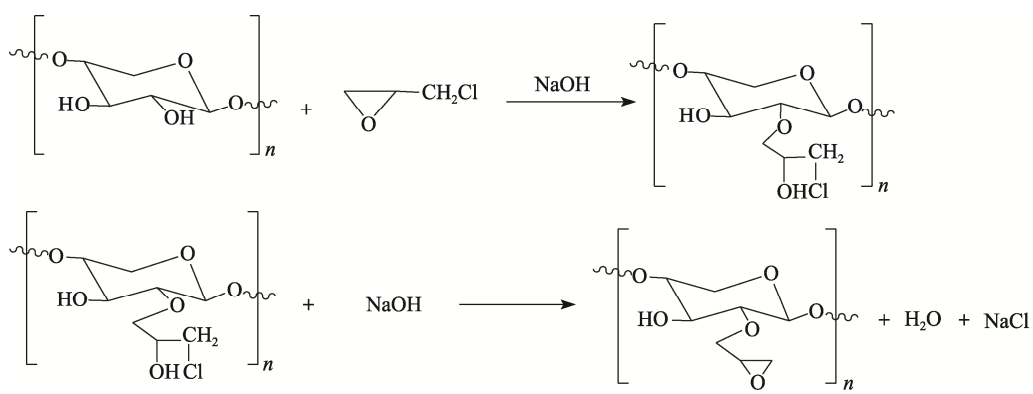


图 6 环氧氯丙烷对杨木半纤维素的醚化改性
Fig.6 Etherification of epichlorohydrin and poplar hemicelluloses

表 5 2 种不同取代度下 CMX 薄膜的性能对比
Tab.5 Comparison of properties of CMX films with two different degrees of substitution

材料	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa	氧气透过率/ (cm ³ ·μm·m ⁻² ·d ⁻¹ ·kPa ⁻¹)	水蒸气透过率/ (g·mm·m ⁻² ·d ⁻¹ ·kPa ⁻¹)
CMX0.36	12±5	3±1	800±280	23±13	19±2
CMX0.58	5±1	8±2	200±40	6±1	38±2

3.2.2 酯化改性

酸或者酸的衍生物与半纤维素分子链上游离的羟基发生的酯化反应称为酯化改性^[38]。常用到的反应物有酸酐^[45]、硫酸化试剂^[46]和酰氯^[47]等。半纤维素酯化改性主要的机理见图 7^[46]。在酯化改性制备复合膜过程中, 由于半纤维素中羟基的数量会减少, 膜的疏水性会得到提高。相较于异相体系, 均相体系中发生酯化改性的取代程度会更高, 而且半纤维素解聚的程度也会小很多。

Kisonen 等^[48]从云杉木中提取半纤维素 O-酰基半乳糖甘露聚糖 (O-Acetyl-Galactoglucomannan,

GGM), 在一定条件下, 以琥珀酸酐作为酰基源, 对 GGM 进行酯化改性得到 GGM-Su1、GGM-Su2、并以此作为涂料, 对云杉纳米纤维和 GGM 的复合膜进行涂覆, 结果见表 6^[48]。当向云杉纳米纤维和 GGM 的复合膜分别涂上 GGM 和酯化改性后的 GGM 这 2 层涂料后, 可得到隔氧性能优异的材料, 其氧气透过率为 0.1 cm³·μm/(m²·d·kPa), 比优异的阻隔材料聚乙烯醇阻氧性能 [0.21 cm³·μm/(m²·d·kPa)] 还要好。另外, 由于 GGM 与纳米纤维之间氢键结合较多, 不利于膜和水分子间的氢键结合, 所以复合膜也有良好的疏水性能。

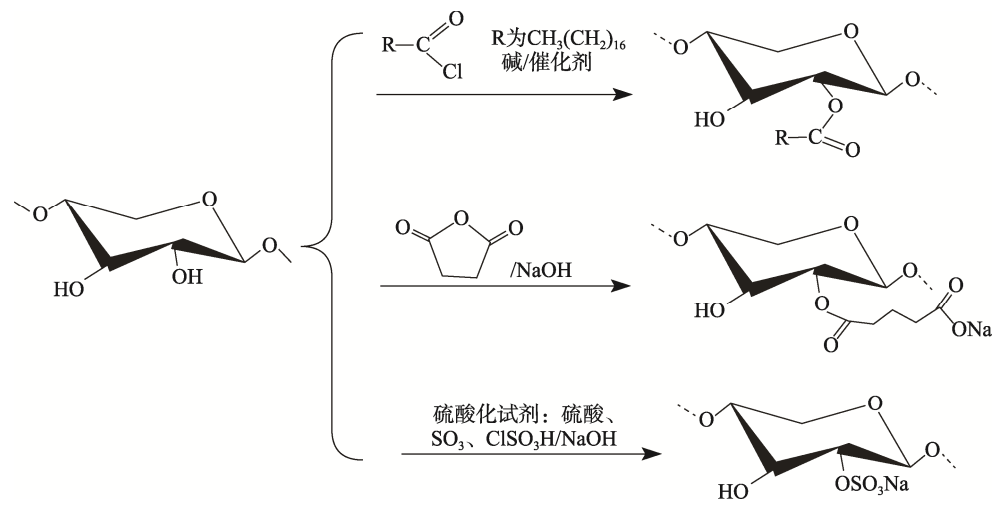


图 7 半纤维素酯化改性机理
Fig.7 Mechanism of esterification modification of hemicelluloses

表 6 不同材料薄膜的透氧性能对比
Tab.6 Comparison of oxygen permeability of different films

材料	涂料	膜厚/ μm	氧气透过率/ ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$)	标准差
云杉纳米纤维	—	35.5	0.5	0.07
云杉纳米纤维	GGM-Su2	32.5	0.3	0.00
云杉纳米纤维/GGM	—	28.0	0.9	0.04
云杉纳米纤维/GGM	GGM	35.5	0.4	0.03
云杉纳米纤维/GGM	GGM-Su1	37.5	0.8	0.01
云杉纳米纤维/GGM	GGM-Su2	43.4	0.6	0.04
云杉纳米纤维/GGM	GGM-Su1、GGM-Su2	49.5	0.1	0.2

Mugwagwa 等^[49]用碱性有机溶剂处理麦秸提取半纤维素,并与醋酸酐乙酰化得到乙酰化半纤维素(Acetylated Hemicellulose, AH),在不同工艺条件下制备了 2 种 AH 膜 OPT1 和 OPT2。类似的乙酰化反应制备得乙酰化纳米纤维素(Acetylated Nanocellulose, ACNC),将其作为增强材料添加到薄膜中。对 2 种薄膜的力学性能分析,结果表明,未添加 ACNC 的情况下,OPT2(拉伸强度为 4.2 MPa、弹性模量 200 MPa)比 OPT1(拉伸强度 1.8 MPa、弹性模量 50 MPa)具有更强的力学性能,归因于 OPT2 木质素含量比 OPT1 高,提高了膜的结构强度。随着 ACNC 的负载,OPT1 和 OPT2 均有最大拉伸强度,分别为 10.59 MPa 和 4.87 MPa,最大弹性模量分别为 590.15 MPa 和 323.64 MPa,同时两者断裂伸长率均降低,这归因于 AH 与 ACNC 间相互作用的影响。可以看出,ACNC 的加入提高了薄膜的刚度,但降低了薄膜的弹性。

Li 等^[50]将甘蔗渣半纤维素与柠檬酸发生酯交联得到改性半纤维素,然后将未改性半纤维素和不同取代度改性半纤维素分别与大豆分离蛋白、甘油混合制备复合膜,并研究了不同相对湿度下膜的力学性能。结果表明改性后的复合膜比未改性的复合膜具有更好的力学性能,断裂伸长率从 18.87% 提升到了 27.35%,拉伸强度由 9.78 MPa 提升到了 14.89 MPa,增幅约为 50%。另外,随着取代度的提高,断裂伸长率不断增加,从 20.45% 提高到 27.35%,说明交联增强了膜分子间的作用力,提高了膜的力学性能。值得一提的是,在相对湿度为 80% 条件下,未改性复合膜拉伸强度仅有 5.76 MPa,而改性膜最拉伸强度高可达 12.22 MPa,表明此方法制备的半纤维素膜具有良好的耐湿性。

3.2.3 接枝共聚改性

半纤维素分子在引发剂的作用下与某种单体反应,在主链上引入新支链的过程为半纤维素的接枝共聚反应^[51]。常用的单体类型有卤代物^[52]、甲基丙烯酸^[53]和丙烯酰胺^[54]。这种类型的反应能改善半纤维

素分子的互溶性,提高半纤维素的成膜性能以及赋予复合材料特殊的功能^[55]。

Farhat 等^[56]从漂白硬木纸浆中提取半纤维素,并与 ϵ -己内酯接枝共聚制成复合膜。结果表明,随着取代度和聚合度的增加,共聚物的拉伸强度和弹性模量降低,而断裂伸长率增加,得到的复合膜中最大拉伸强度为 15.4 N/m²、弹性模量为 358 N/m²、断裂伸长率为达 40%,这归因于接枝物的热塑性性质。

除此之外,Zhang 等^[57]成功地将山毛榉木聚糖与对二氧环己酮进行接枝聚合得到共聚物 Xylan-Graft-Poly(p-Dioxanone)(XGP),并将 XGP 与 PVA 共混制成不同接枝率的复合膜 XGP/PVA。对复合膜 XGP/PVA、木聚糖/PVA 进行力学性能研究,结果表明,对二氧环己酮接枝并没有显著地改变复合膜的拉伸强度(接枝前为 1.5 MPa,接枝后为 1.6 ~ 2.9 MPa)和弹性模量(接枝前为 241.5 MPa,接枝后为 207.4 ~ 253.7 MPa),可能是由于木聚糖本身的弱力学性能和 PVA 含量过低。值得注意的是接枝复合膜有最大断裂伸长率为 133.5%,约为未接枝前(10.5%)的 13 倍,这可能是因为接枝改性与聚合物共混之间存在协同作用,从而改善了复合膜的柔性。

综合以上各种半纤维素化学改性的研究,对上述研究中半纤维素化学改性所用试剂和引入基团进行总结,见表 7。将化学改性后复合膜的性能进行了比较,见表 8。

4 半纤维素材料的应用

半纤维素其含量在自然界中十分的丰富,因其所制备的材料绿色无害,并具有良好的力学性能和阻隔性能,被广泛应用在保鲜材料、造纸、吸附剂、催化剂和医用材料等领域。

保鲜材料方面,由于半纤维素所制得的膜材料具有良好的阻隔性能,可用于制备具有气调作用的保鲜材料,达到延长食品货架期的效果。张仁凤^[58]以蔗渣半纤维素为基材,与纳米纤维素、蒙脱土和烷基烯酮

表 7 半纤维素化学改性所用试剂及引入基团种类
Tab.7 Reagents used for chemical modification of hemicelluloses and types of introduced groups

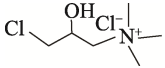
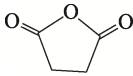
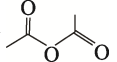
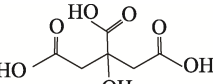
改性类型	改性试剂	反应条件	引入基团	参考文献
醚化改性	3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 	—	C—O—C、—OH、 NH ₄ ⁺	[9]
	氯化苄 CH ₂ ClC ₆ H ₅	—	C—O—C、 —CH ₂ —C ₆ H ₅	[39]
	一氯甲烷 CH ₃ Cl	—	C—O—C	[40]
	氯乙酸钠 CH ₂ ClCOONa	用氢氧化钠将半纤维素溶解， 加入丙醇后加氯乙酸钠共热	C—O—C、—COO—	[43]
	环氧氯丙烷 	—	C—O—C	[44]
酯化改性	丁二酸酐 	与丁二酸酐、噻啉、二甲基甲酰胺共混加热浓缩	—COO—	[48]
	醋酸酐 	与醋酸酐混合，用浓硫酸催化，最后使用乙醇沉淀	—COO—	[49]
	柠檬酸 	与柠檬酸混合，加入 4-二甲基氨基吡啶共热， 最后乙醇沉淀	—COO—、—OH、 C—O—C	[50]
接枝共聚 改性	ε-己内酯 	DMSO 溶解半纤维素，与 ε-己内酯混合在氮气流 保护下加热。加入 1,5,7-三氮杂双环癸烯充当 反应催化剂	—COO—、—OH	[56]
	二氧环己酮 	在氮气保护下半纤维素分散在离子液体中，依次加 入二氧环己酮和 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯， 加热开环接枝共聚	—COO—、C—O—C	[57]

表 8 化学改性后不同半纤维素薄膜性能比较
Tab.8 Comparison of properties of different hemicelluloses films by chemical modified

材料	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	弹性模量/ MPa	水蒸气透过率/ (g·m·mm ⁻² ·d ⁻¹ ·kPa ⁻¹)	氧气透过率/ (cm ³ ·μm·m ⁻² ·d ⁻¹ ·kPa ⁻¹)	参考 文献
羧甲基化木聚糖	41.5±7.0	1.9±0.5	3 173.4±516.6	3.31	—	[43]
羟丙基化木聚糖	12.7±0.9	3.0±0.5	628.5±62.2	2.23±0.39	23.6±5.5	[43]
羧甲基化木聚糖/甘油	15.3 ~ 29.9	1.5 ~ 3.0	804.1 ~ 2 402.7	1.26 ~ 1.73	0.5	[43]
羟丙基化木聚糖/甘油	7.3±1.2	3.0±0.8	380.2±42.1	1.75±0.23	37.1±1.0	[43]
环氧氯丙烷/半纤维素	6.96 ~ 15.93	2.31 ~ 6.84	—	—	1.9 ~ 1 053	[44]
羧甲基木聚糖	4 ~ 17	2 ~ 10	160 ~ 1 080	17-40	5 ~ 36	[7]
纳米纤维化纤维素/O- 乙酰-半乳糖甘露聚糖/ GGM 琥珀酸酯	—	—	—	—	0.1	[48]
乙酰化半纤维素/乙酰化纳 米纤维素 (OPT1)	10.59	1.42	590.15	—	—	[49]
乙酰化半纤维素/乙酰化纳 米纤维素 (OPT2)	4.87	1.35	323.64	—	—	[49]
半纤维素/大豆分离蛋白/甘油	9.15 ~ 10.41	18.16 ~ 19.58	—	—	—	[50]
改性半纤维素/大豆分离蛋 白/甘油	9.68 ~ 15.43	19.67 ~ 28.19	—	—	—	[50]
半纤维素/ε-己内酯	—	40	—	—	—	[56]
山毛榉木聚糖/PVA	1.5±0.2	10.5±1.3	241.5±23.9	—	—	[57]
山毛榉木聚糖/对二氧环 己酮/PVA	1.2 ~ 2.9	42.7 ~ 133.5	207.4 ~ 253.7	—	—	[57]

二聚体制备复合膜,并应用于绿芦笋的保鲜。与没有涂膜空白组对比,经涂膜保鲜后的绿芦笋呼吸强度降低了 28.3%,贮藏期可延长 40%以上,表明所制备的薄膜是一种良好的保鲜材料。

在造纸方面,半纤维素主要充当增强助剂的作用,是因为相较于纤维素,半纤维素结晶度低、吸湿性强。在打浆过程中,半纤维素吸附到纤维上,强化了纤维的润胀和弹性,使得纤维得以精磨而不是被破坏,进而得到具有一定强度的纸浆^[59]。Wu 等^[60]用碱浸法、醚化改性制备 CMX,并将其加入纸浆中造纸。结果表明,添加了 CMX 的纸张较未添加 CMX 纸张的干拉伸指数提高了 14.8%,这归因于 CMX 在纸张纤维上的保留,在纸张成型过程的干燥阶段 CMX 中的羧基与羟基形成酯键;添加了 CMX 的纸张的湿拉伸指数提高了 55%,这是由于 CMX 促进了纸浆纤维与季铵基的反应,使得纤维之间的耐水键数量增加,这将对绿色纸化学助剂的发展有重要意义。Yotprayoonsak 等^[61]利用双壁碳纳米管与半纤维素形成化合物,并涂覆在纤维素纤维上,制备一种高导电纸。结果表明,半纤维素的添加增加了纳米管在水中的分散性,且对薄膜的电性能没有显著影响。制备的薄膜具有良好的导电性能,最小片电阻约为 178 Ω ,可以向绿色、柔性电子纸基方向发展。

在吸附剂方面,由于半纤维素具有许多活性羟基,可以经过改性形成具有孔隙结构的聚合物,通过氢键、偶极键作用吸附染料和离子等。Zhang 等^[62]以马来酸半纤维素和丙酸二羟甲基酯为原料,合成了改性超支化半纤维素聚合物(Hyperbranched Hemicellulose Polymer, HHP),并将其作为吸附剂对甲基红、溴甲基绿和溴酚蓝 3 种酸性染料进行吸附,得到最大吸附量分别为 825、675、912 mg/g,这一结果高于大部分的大分子吸附剂的最大吸附量。HHP 作为一种新型吸附剂,具有无污染、高效、可再生等特点,

对绿色吸附剂的发展有重要意义。此外,Lian 等^[63]用半纤维素和丙烯酸在一定交联剂和引发剂的条件下,通过接枝共聚制备一种水凝胶,可以用于对重金属污水中铅的吸附。实验证明,该水凝胶具有稳定的结构,最大溶胀度为 603 g/g,对铅的吸附为单层吸附,最大吸附量为 5.88 mg/g,是理想的吸附剂。

在催化剂方面,半纤维素因其良好的生物活性而被广泛用作有机骨架支撑载体来负载金属纳米粒子,结合半纤维素在吸附剂中的机理。向志华等^[64]成功将丙烯酰胺接入硬木中半纤维素,后与异丙基酰胺制成多孔水凝胶,用于负载钯纳米粒子,并探究载钯水凝胶对铃木反应的催化能力。结果表明,在一定反应条件下,添加载钯水凝胶的催化反应的产率可高达 100%,并且在第 8 次使用时,反应产率仍可达 97%,说明该半纤维素基载钯水凝胶稳定性良好,有潜在的应用前景。

在医用材料方面,半纤维素由于具有高度生物相容性和可生物降解的特点,主要用于制备药物载体膜。Ahmad 等^[65]从车前草中提取出半纤维素,并与甘油混合制得载体膜,成功负载并控释庆大霉素。结果表明,载体膜具有良好的力学性能拉伸强度,范围为 2.5~16 N/mm²,断裂伸长率在 70%以上。庆大霉素的释放时间可通过控制半纤维素的含量来控制,12 h 内庆大霉素的释放率可达 80%。载体膜最突出的特点是高生物降解性和相容性,在细胞活力测定中发现无毒,应用于医疗载体方面有利于治疗感染伤口。许孟杰等^[66]成功制备一种半纤维素基 pH 响应水凝胶,并对其药物控释的研究。结果表明,该水凝胶在 pH 值低于 4.6 时溶胀率低,在高于 4.6 时溶胀率高,因此在模拟胃液(pH 值为 1.7)和肠液(pH 值为 7.4)缓释实验中表现出明显的 pH 响应性,利用该特性可控制药物避开胃部,在肠道内释放,实现药物的定点控释。关于半纤维素材料应用总结见表 9。

表 9 半纤维素材料的应用
Tab.9 Application of hemicelluloses materials

材料	方法	应用	参考文献
蔗渣半纤维素	与纳米纤维素、蒙脱土和烷基烯酮二聚体混合制备薄膜	保鲜材料	保鲜薄膜 [58]
羧甲基纤维素	与聚酰胺环氧氯丙烷共同添加到纸浆	造纸	日用纸张 [60]
半纤维素	与双壁碳纳米管形成化合物,涂覆在纤维素纤维上	造纸	电导纸 [61]
马来酸半纤维素	与酸二羟甲基酯共聚	吸附剂	酸性染料吸附剂 [62]
硬木半纤维素	与丙烯酰胺、丙烯酸混合,在过硫酸钾和碳酸氢钠的引发下接枝共聚	吸附剂	重金属吸附剂 [63]
麻竹半纤维素	与丙烯酰胺接枝共聚,再与异丙基丙烯酰胺在一定条件下聚合后负载钯纳米粒子	催化剂	Suzuki 反应催化剂 [64]
车前草半纤维素	与甘油混合成膜后浸泡庆大霉素溶液进行负载	医用材料	载体薄膜 [65]
玉米芯半纤维素	与丙烯酰胺接枝共聚后皂化,与 PVA 混合再与戊二醛交联得到水凝胶	医用材料	载体水凝胶 [66]

5 结语

近年来,针对半纤维素膜材料容易吸湿、力学性能差等缺点,对其进行物理或者化学改性,以获得力学性能、热稳定性、疏水性能和韧性更好的膜材料来满足商业包装领域的要求,成为该领域的研究热点。在国内外科科研工作者的努力下,关于半纤维素作为膜材料的研究逐渐成熟,如今半纤维素不同改性方法的研究是学术界的热点,符合国内外开发新型绿色包装材料的潮流。随着越来越多不同的半纤维素材料进入人们生活,以及人们对市场上绿色技术与产品日益认识,相信不久的将来半纤维素材料会有越来越大的发展平台,这对社会 and 经济发展都有着非凡的意义。

参考文献:

- [1] 彭锋, 饶俊. 木聚糖衍生物及膜材料研究进展[J]. 林业工程学报, 2021, 6(1): 1-12.
PENG Feng, RAO Jun. Research Progress on Xylan Derivatives and Xylan-Based Films[J]. Journal of Forestry Engineering, 2021, 6(1): 1-12.
- [2] YANG Y Y, ZHAO Y S, HU Y J, et al. Xylan-Derived Light Conversion Nanocomposite Film[J]. Polymers, 2020, 12(8): 1779.
- [3] 付时雨. 纤维素的研究进展[J]. 中国造纸, 2019, 38(6): 54-64.
FU Shi-yu. Progress in Cellulose Research[J]. China Pulp & Paper, 2019, 38(6): 54-64.
- [4] 王殿宇, 闫尔云, 陈胜楠, 等. 半纤维素的改性技术及应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(11): 16-19.
WANG Dian-yu, YAN Er-yun, CHEN Sheng-nan, et al. Research Progress on Modification and Application of Hemicellulose[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(11): 16-19.
- [5] YAMAKAWA A, SUZUKI S, OKU T, et al. Nanostructure and Physical Properties of Cellulose Nanofiber-Carbon Nanotube Composite Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 171: 129-135.
- [6] XU Qin, CHEN Chen, ROSSWURM K, et al. A Facile Route to Prepare Cellulose-Based Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 149: 274-281.
- [7] ALEKHINA M, MIKKONEN K S, ALÉN R, et al. Carboxymethylation of Alkali Extracted Xylan for Preparation of Bio-Based Packaging Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 100: 89-96.
- [8] 马志宇, 吕艳娜. 超声波辅助稀碱法提取蔗髓半纤维素的工艺探究[J]. 中国造纸, 2018, 37(1): 19-25.
MA Zhi-yu, LYU Yan-na. Study on Alkaline Extraction of Hemicelluloses from Bagasse Pith with Ultrasound-Assisted[J]. China Pulp & Paper, 2018, 37(1): 19-25.
- [9] 孙世荣, 郭祎, 岳金权. 秸秆半纤维素的分离纯化及化学改性研究进展[J]. 天津造纸, 2016, 38(1): 7-12.
SUN Shi-rong, GUO Yi, YUE Jin-quan. Research Progress on Separation, Purification and Chemical Modification of Hemicellulose from Straw[J]. Tianjin Paper Making, 2016, 38(1): 7-12.
- [10] JIN A X, REN J L, PENG F, et al. Comparative Characterization of Degraded and Non-Degradative Hemicelluloses from Barley Straw and Maize Stems: Composition, Structure, and Thermal Properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(3): 609-619.
- [11] 刘超. 超声波辅助提取苹果渣中果胶、半纤维素和纤维素的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011: 18-22.
LIU Chao. The Study of the Ultrasonic-Assisted Extraction of Pectin, Hemicellulose and Cellulose from Apple Pomace[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011: 18-22.
- [12] 邹安, 沈春银, 赵玲, 等. 微波预处理对玉米秸秆的组分提取及糖化的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(12): 269-274.
ZOU An, SHEN Chun-yin, ZHAO Ling, et al. Effect of Microwave Pretreatment on Component Fractionation and Saccharification of Corn Stalk[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2011, 27(12): 269-274.
- [13] 刘凯旋. 木质纤维素原料中半纤维素提取和分离的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016: 22-24.
LIU Kai-xuan. Extration and Isolation of Hemicellulose from Lignocellulosic Biomass[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016: 22-24.
- [14] 刘春龙. 稻壳中半纤维素的提取工艺研究[J]. 绥化学院学报, 2014, 34(11): 154-156.
LIU Chun-long. Study on Extraction Technology of Hemicellulose from Rice Husk[J]. Journal of Suihua University, 2014, 34(11): 154-156.
- [15] 王凤芹, 张可, 仝银杏, 等. NaCl 协同蒸汽爆破对玉米芯半纤维素分离及纤维素酶解效率的影响[J]. 河南农业大学学报, 2018, 52(4): 593-598.
WANG Feng-qin, ZHANG Ke, TONG Yin-xing, et al. Synergistic Effect of NaCl with Steam Explosion Pretreatment on Hemicellulose Separation and Enzymatic Hydrolysis of Cellulose from Corn Cob[J]. Journal of Henan Agricultural University, 2018, 52(4): 593-598.
- [16] YANG Bo, QIN Xiao-yu, HU Hui-chao, et al. Using Ionic Liquid (EmimAc)-Water Mixture in Selective Removal of Hemicelluloses from a Paper-Grade Bleached Hardwood Kraft Pulp[J]. Cellulose, 2020,

- 27(16): 9653-9661.
- [17] EGUES I, ECEIZA A, LABIDI J. Effect of Different Hemicelluloses Characteristics on Film Forming Properties[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 47: 331-338.
- [18] 于庆雪, 王海松, 褚夫强, 等. 新型半纤维素膜材料的制备与性能研究[J]. *造纸科学与技术*, 2014, 33(2): 30-33.
- YU Qing-xue, WANG Hai-song, CHU Fu-qiang, et al. Preparation and Characterization of Hemicellulose-Based Films[J]. *Paper Science & Technology*, 2014, 33(2): 30-33.
- [19] CANTERO D A, MARTINEZ C, BERMEJO M D, et al. Simultaneous and Selective Recovery of Cellulose and Hemicellulose Fractions from Wheat Bran by Supercritical Water Hydrolysis[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(1): 610-618.
- [20] LIAW W C, CHEN C S, CHANG W S, et al. Xylitol Production from Rice Straw Hemicellulose Hydrolyzate by Polyacrylic Hydrogel Thin Films with Immobilized *Candida Subtropicalis* WF₇₉[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2008, 105(2): 97-105.
- [21] MENDES F R S, BASTOS M S R, MENDES L G, et al. Preparation and Evaluation of Hemicellulose Films and Their Blends[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 70: 181-190.
- [22] MIKKONEN K S, HEIKKINEN S, SOOVRE A, et al. Films from Oat Spelt Arabinoxylan Plasticized with Glycerol and Sorbitol[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(1): 457-466.
- [23] GRÖNDAHL M, ERIKSSON L, GATENHOLM P. Material Properties of Plasticized Hardwood Xylans for Potential Application as Oxygen Barrier Films[J]. *Biopolymers*, 2004, 5(4): 1528-1535.
- [24] TAAR E, ZER A. Synthesis and Characterization of Hemicellulose Based Polymeric Gel-Film from Tea Leaf Brewing Waste[J]. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2020, 27: 45-45.
- [25] 刘冉. 化纤厂碱溶半纤维素制备复合膜材料的研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2018: 29-37.
- LIU Ran. Preparation of Composite Films Using Alkali-Soluble Hemicellulose from the Chemical Fiber Industry[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2018: 29-37.
- [26] 刘方方, 刘欣伟, 吝秀峰, 等. PVA 改性半纤维素-g-AA/膨润土复合高吸水树脂合成研究[J]. *河北科技大学学报*, 2018, 39(5): 422-429.
- LIU Fang-fang, LIU Xin-wei, LIN Xiu-feng, et al. Research of the Synthesis of the Hemicellulose-g-AA/Bentonite Composite Super Absorbent Resin Modified by PVA[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2018, 39(5): 422-429.
- [27] ABDULKHANI A, MAZHAR A N, HEDJAZI S, et al. Preparation of Xylan Bio-Composite Films Reinforced with Oxidized Carboxymethyl Cellulose and Nanocellulose[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(12): 6227-6239.
- [28] 胡桂春, 李玉民, 王庆, 等. 半纤维素-甲基纤维素复合膜的制备及其性能分析[J]. *中国造纸学报*, 2019, 34(1): 21-26.
- HU Gui-chun, LI Yu-min, WANG Qing, et al. Study on the Properties of Composite Film Prepared from Hemicelluloses and Methylcellulose[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2019, 34(1): 21-26.
- [29] QI X M, LIU S Y, CHU F B, et al. Preparation and Characterization of Blended Films from Quaternized Hemicelluloses and Carboxymethyl Cellulose[J]. *Materials*, 2016, 9(1): 4.
- [30] RAO Jun, GAO Hui, GUAN Ying, et al. Fabrication of Hemicelluloses Films with Enhanced Mechanical Properties by Graphene Oxide for Humidity Sensing[J]. *Carbohydrate Polymers (Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides)*, 2019(208): 513-520.
- [31] 胡宇, 孙辉, 杨彪, 等. 聚乙烯醇/半纤维素/纤维素纳米晶复合膜的制备和性能[J]. *高分子学报*, 2016(11): 1615-1620.
- HU Yu, SUN Hui, YANG Biao, et al. Preparation and Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/Hemicellulose/Nanocrystalline Cellulose Composite Film[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016(11): 1615-1620.
- [32] 徐忠, 高阳, 冯欣宁, 等. 玉米皮半纤维素/壳聚糖/甘油复合膜制备及性质研究[J]. *中国粮油学报*, 2020, 35(5): 174-180.
- XU Zhong, GAO Yang, FENG Xin-ning, et al. Preparation and Properties of Hemicellulose/Chitosan/Glycerol Composite Membrane from Corn Film[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2020, 35(5): 174-180.
- [33] 郭浩麒, 罗文翰, 肖乃玉, 等. 半纤维素/壳聚糖/明胶绿色抗菌包装膜的制备与表征[J]. *仲恺农业工程学院学报*, 2021, 34(2): 17-22.
- GUO Hao-qi, LUO Wen-han, XIAO Nai-yu, et al. Preparation and Characterization of Hemicelluloses/Chitosan/Gelatin Green Antibacterial Packaging Film[J]. *Journal of Zhongkai University of Agriculture and Engineering*, 2021, 34(2): 17-22.
- [34] 施玮. 关于半纤维素化学改性的研究概述[J]. *科学与财富*, 2017(3): 305.
- SHI Wei. Review on Chemical Modification of Hemicellulose[J]. *Sciences & Wealth*, 2017(3): 305.
- [35] 宋飞宇, 魏琪, 马浩, 等. 羧甲基半纤维素的制备及

- 其与湿强剂 PAE 的联用[J]. 中国造纸, 2019, 38(3): 9-15.
- SONG Fei-yu, WEI Qi, MA Hao, et al. Preparation of Carboxymethyl Hemicellulose and Its Application with Polyamide Epichlorohydrin Resin as Wet Strength Additive[J]. China Pulp & Paper, 2019, 38(3): 9-15.
- [36] LUIS A, PEREIRA L, DOMINGUES F, et al. Development of a Carboxymethyl Xylan Film Containing Licorice Essential Oil with Antioxidant Properties to Inhibit the Growth of Foodborne Pathogens[J]. LWT-Food Science And Technology, 2019, 111: 218-225.
- [37] PETZOLD K, SCHWIKAL K, HEINZE T. Carboxymethyl Xylan-Synthesis and Detailed Structure Characterization[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(2): 292-298.
- [38] HARTMAN J, ALBERTSSON A C, SJÖBERG J. Surface and Bulk-Modified Galactoglucomannan Hemicellulose Films and Film Laminates for Versatile Oxygen Barriers[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(6): 1983-1989.
- [39] PETZOLD K, GÜNTHER W, KÖTTERITZSCH M, et al. Synthesis and Characterization of Methyl Xylan[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 327-332.
- [40] 王海涛, 耿增超, 孟令军, 等. 半纤维素酯化和醚化改性研究进展[J]. 西北林学院学报, 2012, 27(5): 146-152.
- WANG Hai-tao, GENG Zeng-chao, MENG Ling-jun, et al. Progress in Modification of Hemicelluloses by Esterification and Etherification[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2012, 27(5): 146-152.
- [41] 任俊莉, 孙润仓, 刘传富. 半纤维素的醚化改性[J]. 纤维素科学与技术, 2007, 15(2): 74-78.
- REN Jun-li, SUN Run-cang, LIU Chuan-fu. A View of Etherification of Hemicelluloses[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2007, 15(2): 74-78.
- [42] 张桂锋, 杨楠. 纤维素醚化改性研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(1): 107-109.
- ZHANG Gui-feng, YANG Nan. Research Progress on Etherification Modification of Cellulose[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49(1): 107-109.
- [43] SOUSA S, RAMOS A, EVTUGUIN D V, et al. Xylan and Xylan Derivatives-Their Performance in Bio-Based Films and Effect of Glycerol Addition[J]. Industrial Crops and Products, 2016, 94: 682-689.
- [44] SHAO Hui, ZHAO Yue-long, SUN Hui, et al. Barrier Film of Etherified Hemicellulose from Single-Step Synthesis[J]. Polymers, 2020, 12(10): 2199.
- [45] 胡振华. 半纤维素基纸涂布胶黏剂和乳化剂的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019: 59-91.
- HU Zhen-hua. Preparation and Properties of Hemicelluloses-Based Paper Coatings Adhesives and Emulsifiers[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019: 59-91.
- [46] EBRLNGE O A, HOMADKOVA Z, HEINZE T. Hemicellulose[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2005: 1-67.
- [47] 沈锋. 半纤维素基自组装胶束及其复合水凝胶的构建与应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020: 113-127.
- SHEN Feng. Construction and Application of Hemicellulose-Based Self-Assembled Micelles and Its Composite Hydrogels[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020: 113-127.
- [48] KISONEN V, PRAKOBNA K, XU Chun-lin, et al. Composite Films of Nanofibrillated Cellulose and O-Acetyl Galactoglucomannan (GGM) Coated with Succinic Esters of GGM Showing Potential as Barrier Material in Food Packaging[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(8): 3189-3199.
- [49] MUGWAGWA L R, CHIMPHANGO A F A. Optimising Wheat Straw Alkali-Organosolv Pre-Treatment to Enhance Hemicellulose Modification and Compatibility with Reinforcing Fillers[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 143: 862-872.
- [50] LI Jiao-yang, LIU Yu-xin, SUN Bing, et al. Improving the Wet Strength of Hemicelluloses Based Composite Films by Citric Acid Crosslinking[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2021, 41(1): 1-9.
- [51] 胡克, 李小保, 叶菊娣, 等. 二甲基亚砜/N-甲基咪唑体系中木质素和半纤维素改性剥离研究[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2012, 36(1): 101-104.
- HU Ke, LI Xiao-bao, YE Ju-di, et al. The Acetylated Modification and Stripping of Lignin from Hemicellulose in DMSO/NMI System[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2012, 36(1): 101-104.
- [52] TAŞAR Ş, ÖZER A. Production and Characterization of Hemicellulose-Based Halochromic Gel Pen[J]. Polymer Bulletin, 2021, 78(11): 6743-6760.
- [53] 许扣峰, 孙健, 吴静. 半纤维素水凝胶的制备及功能性研究[J]. 广东化工, 2018, 45(8): 60-61.
- XU Kou-feng, SUN Jian, WU Jing. Preparation and Functional Study of Hemicellulose Hydrogels[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(8): 60-61.
- [54] 李卫兵, 周雪松. 水不溶性半纤维素与丙烯酰胺接枝共聚反应的研究[J]. 造纸科学与技术, 2016, 35(6): 51-55.
- LI Wei-bing, ZHOU Xue-song. Study on the Graft Copolymerization of Acrylamide Onto Water-Insoluble Hemicelluloses[J]. Paper Science & Technology, 2016, 35(6): 51-55.
- [55] 王凌媛, 惠岚峰. 纳米纤维素疏水改性的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2021, 41(3): 125-133.
- WANG Ling-yuan, HUI Lan-feng. Research Progress of

- Hydrophobic Modification of Nanocellulose[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2021, 41(3): 125-133.
- [56] FARHAT W, VENDITTI R, AYOUB A, et al. Towards Thermoplastic Hemicellulose: Chemistry and Characteristics of Poly-(ϵ -Caprolactone) Grafting onto Hemicellulose Backbones[J]. Materials & Design, 2018, 153: 298-307.
- [57] ZHANG Xue-qin, LIU Chuan-fu, ZHANG Ai-ping, et al. Synergistic Effects of Graft Polymerization and Polymer Blending on the Flexibility of Xylan-Based Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181: 1128-1135.
- [58] 张仁凤. 半纤维素基果蔬保鲜膜制备及绿芦笋保鲜性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020: 45-72.
- ZHANG Ren-feng. Study on the Preparation of Hemicellulose-Based Fresh-Keeping Film for Fruits and Vegetables and the Fresh-keeping Properties of Freen Asparagus[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020: 45-72.
- [59] 白力坤. 利用半纤维素增加纸张物理强度的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2012: 24-51.
- BAI Li-kun. Research on the Improvement of Paper Strength by Using Hemicelluloses[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2012: 24-51.
- [60] WU shu-bin, HE wan-li, SONG fei-yu. Characteristics of Carboxymethyl Hemicellulose (CMX) and Its Strengthening Mechanism[J]. Paper and Biomaterials, 2020, 5(2): 53-59.
- [61] YOTPRAYOONSAK P, VIRTANEN J, KANGAS V, et al. Facile Fabrication of Flexible and Conductive Cellulose Paper from Aqueous Carbon Nanotube/Hemicellulose Compound[J]. Synthetic Metals, 2021, 271: 116646.
- [62] ZHANG Lin-ya, XUE Wei, GU Li-min. Modification of Hyperbranched Hemicellulose Polymer and Its Application in Adsorbing Acid Dyes[J]. Cellulose, 2019, 26(9): 5583-5601.
- [63] LIAN Y X, ZHANG J, LI N, et al. Preparation of Hemicellulose-Based Hydrogel and its Application as an Adsorbent Towards Heavy Metal Ions[J]. Bio Resources, 2018, 13(2): 3208-3218.
- [64] 向志华, 马纪亮, 张礼慧, 等. 半纤维素基多孔水凝胶载钯高效催化铃木反应[J]. 纤维素科学与技术, 2018, 26(3): 1-8.
- XIANG Zhi-hua, MA Ji-liang, ZHANG Li-hui, et al. Hemicellulose-Based Porous Hydrogel Supported Palladium Nanoparticles as Active Catalyst for Suzuki Reaction[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2018, 26(3): 1-8.
- [65] AHMAD N, TAYYEB D, ALI I, et al. Development and Characterization of Hemicellulose-Based Films for Antibacterial Wound-Dressing Application[J]. Polymers, 2020, 12(3): 548.
- [66] 许孟杰, 李卫兵, 周雪松. 半纤维素基 pH 响应性水凝胶的制备及其药物控释研究[J]. 中国造纸, 2019, 38(4): 23-29.
- XU Meng-jie, LI Wei-bing, ZHOU Xue-song. Preparation of Hemicelluloses-Based pH Sensitive Hydrogel and Its Application in Controlled Drug Release[J]. China Pulp & Paper, 2019, 38(4): 23-29.

责任编辑: 曾钰婵