

## 超声波-微波联合处理对 CSNC-CSS 膜的影响

张爱武<sup>a</sup>, 宋亭<sup>a</sup>, 张丽媛<sup>a</sup>, 于润众<sup>b</sup>

(黑龙江八一农垦大学 a.食品学院 b.信息与电气工程学院, 黑龙江 大庆 163319)

**摘要:** **目的** 制备功能更优的包装膜, 拓展纳米纤维素-淀粉包装膜的应用, 研究超声波-微波协同作用对纳米纤维素-淀粉膜的影响。**方法** 利用玉米秸秆纳米纤维素(CSNC)和玉米秸秆淀粉(CSS)制备CSNC-CSS膜, 并在制备过程中采用超声波-微波协同改性, 探究不同超声波-微波协同处理体系对制备的CSNC-CSS膜各种性能的影响。**结果** 与未进行超声波-微波协同体系处理制备的CSNC-CSS膜进行对比发现, 经过超声波-微波协同作用制备的CSNC-CSS膜的各种性能更加优异。其中, 膜的抗拉强度由原来的14.92 MPa升至26.46 MPa, 提高了约77.35%; 断裂伸长率由原来的64.75%升至90.08%, 提高了约39.12%; 经过超声波-微波处理后, 膜的透湿系数和透氧系数均有所下降, 分别下降了约25.57%和41.45%, 透光量有所增加, 溶解时间有所缩短。**结论** 经超声波-微波协同作用后, CSNC-CSS膜具有更好的力学性能、阻湿性能和阻气性能, 具有广阔的市场应用前景。

**关键词:** 超声波-微波协同作用; 纳米纤维素-淀粉膜; 力学性能; 阻气性; 阻湿性

**中图分类号:** TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)15-0088-08

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.15.010

### Effect of Ultrasonic-Microwave Treatment on CSNC-CSS Film

ZHANG Ai-wu<sup>a</sup>, SONG Ting<sup>a</sup>, ZHANG Li-yuan<sup>a</sup>, YU Run-zhong<sup>b</sup>

(a. School of Food Science b. School of Information and Electrical Engineering, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Heilongjiang Daqing 163319, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the effects of ultrasonic-microwave synergistic treatment on nanocellulose-starch film, so as to prepare better functional packaging film and expand application of nanocellulose-starch packaging film. CSNC-CSS film was prepared by corn straw nanocellulose (CSNC) and corn straw starch (CSS), and the effects of different ultrasonic-microwave co-treatment systems on the properties of CSNC-CSS film were investigated. Compared with CSNC-CSS film prepared by other methods, CSNC-CSS film prepared by ultrasonic-microwave synergistic system had better properties. The tensile strength of the film increased from 14.92 MPa to 26.46 MPa, with a growth of 77.35%. The elongation at break increased from 64.75% to 90.08%, with a growth of 39.12%. After ultrasound-microwave treatment, the moisture permeability and oxygen permeability decreased by 25.57 and 41.45% respectively. The light transmittance and dissolution time increased. CSNC-CSS film after ultrasonic-microwave synergistic treatment has better mechanical properties, moisture resistance and gas resistance, and has broad market application prospect.

**KEY WORDS:** ultrasonic-microwave synergistic treatment; CSS-CSNC film; mechanical properties; gas resistance; moisture resistance

收稿日期: 2022-02-21

基金项目: 国际科技合作重点项目计划(2018YFE0206300); 中央支持地方改革发展资金优秀青年人才项目(2020YQ16); 黑龙江省重点研发指导项目(GZ202100071); 黑龙江省博士后科研启动项目(LBH-Q20165)

作者简介: 张爱武(1997—), 女, 硕士生, 主攻食品科学与工程。

通信作者: 张丽媛(1981—), 女, 博士, 黑龙江八一农垦大学教授, 主要研究方向为食品安全。

近年来, 包装污染问题日益严重, 已经严重影响了生态环境, 如何有效解决包装污染问题成为世界各国都十分关心的焦点问题。随着技术的不断升级发展, 生产出绿色安全、环保无毒害的包装膜已然成为食品保鲜包装领域研究的一个热点话题。淀粉基薄膜因其低廉的价格、原材料易于获取等诸多优点被大家关注, 淀粉基薄膜不同于传统的塑料包装制品(对环境会产生极大的污染), 淀粉基薄膜具有绿色安全无毒、环保无污染、可降解等优点, 因而淀粉基薄膜在包装产业具有了良好的应用前景。

纤维素因其本身具有的优势成为了自然界中应用十分广泛的天然高分子材料。其中, 植物纤维素不仅具有纤维素所包含的优点, 例如来源广泛、资源丰富等, 还因其自身良好的力学特性使纤维素可以在植物细胞中起到支撑作用<sup>[1-2]</sup>。文中拟利用玉米秸秆制备 CSNC, CSNC 具有成本低廉、获取方便, 且具备纳米粒子的优异功能性质, 例如高聚合度、高结晶度等<sup>[3-5]</sup>。

超声波技术广泛用于活性成分的提取、超声波检测、食品组成的测定等方面。微波技术应用于微波萃取、食品解冻、食品杀菌、食品的干燥与膨化等领域。与单一的超声波法或微波法相比, 超声波-微波协同处理具有可快速升温、在很大程度上缩短反应时间、节约能量、损耗热能少等优点。超声波-微波处理技术是将超声波的机械作用、空化作用与微波处理的高能作用、热作用进行叠加强化, 以降低膜液的微粒尺寸、增强复合膜的交联作用, 形成致密有序的膜结构。目前, 利用超声波-微波协同技术制备复合膜, 并观察其性能指标的相关研究较少, 因此文中利用超声波-微波协同作用对 CSNC-CSS 膜进行物理改性, 并观察各项指标的变化情况<sup>[6]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

主要材料和试剂: CSNC、CSS, 实验室自制; 羧甲基纤维素钠; 甘油, 分析纯, 上海吉至试剂厂。

主要仪器与设备: JJ-1 精密定时电动搅拌器(上海科兴仪器厂)、79-1 磁力加热搅拌器(上海梅颖浦仪器公司)、DGG-9140B 电热恒温鼓风干燥箱(苏州同富公司)、JD100-3B 电子天平(北京朗科兴业设备有限公司)、XLW 智能电子拉力试验机、TSY-T1H 透湿性测试仪、WGT-S 透光/雾度测定仪(济南兰光公司)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 CSNC-CSS 膜的制备

称取一定量自制的 CSS<sup>[7]</sup>溶解于 30 mL 蒸馏水中, 在 70 °C 下糊化 30 min, 随后称取适量自制的

CSNC<sup>[8]</sup>加入瓶中, 记为瓶 1, 放置备用。量取 20 mL 的蒸馏水置于烧杯中, 缓缓加入适量的羧甲基纤维素钠, 磁力搅拌 8 min, 记为瓶 2。将瓶 1 与瓶 2 中的溶液混合, 匀速搅拌 20 min, 再向瓶中加入甘油后继续匀速搅拌, 时间为 10 min, 直至瓶内的膜液混合均匀, 且无明显颗粒。随后将搅拌好的 CSNC-CSS 膜液移入超声波-微波协同处理器中进行下一步实验, 待除去溶液气泡后, 将溶液流延于特制玻璃板上, 将完全凝固后的膜液放入 35 °C 电热烘干箱中烘干 8 h, 干燥后取出膜。按照上述相似操作步骤制备未经超声波-微波协同处理的 CSNC-CSS 膜备用。

#### 1.2.2 超声波-微波协同改性

按照 1.2.1 节操作步骤将材料混合在一起制成膜液, 再依据表 1 的条件分别处理混合后的膜液。依据 1.2.1 节制备成膜, 依次对不同条件下制备的膜进行性能测定(具体操作见 1.2.3 节)。

表 1 超声波-微波协同处理的改性实验条件  
Tab.1 Modified experimental conditions of ultrasonic-microwave synergistic treatment

样品编号	超声波功率/W	微波功率/W	超声波-微波协同作用时间/min
1	0	0	0
2	150	0	15
3	300	0	15
4	450	0	15
5	600	0	15
6	0	75	15
7	150	75	15
8	300	75	15
9	450	75	15
10	600	75	15
11	0	150	15
12	150	150	15
13	300	150	15
14	450	150	15
15	600	150	15
16	0	225	15
17	150	225	15
18	300	225	15
19	450	225	15
20	600	225	15
21	0	300	15
22	150	300	15
23	300	300	15
24	450	300	15
25	600	300	15

### 1.2.3 膜性能测定

1) 力学性能测定。参考 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第3部分 薄膜和薄片的试验条件》<sup>[9]</sup>, 设定测量条件: 膜的长度为 150 mm、宽度为 20 mm、初始夹距为 50 mm、拉伸速率为 25 mm/min。平行测定 3 次, 取平均值。

2) 透湿性测定。参考 GB/T 16928—1997《包装材料试验方法 透湿率》<sup>[10]</sup>, 平行测定 3 次, 取平均值。

3) 透光率测定。参考 GB/T 2410—2008《透明塑料透光率和雾度的测定》<sup>[11]</sup>, 平行测定 3 次, 取平均值。

4) 水溶性测定。通过对薄膜在常温蒸馏水中的溶解时间的测定来评定其水溶性。将制备的薄膜剪成 5 mm×5 mm 的正方形, 置于 100 mL、80 °C 蒸馏水中, 采用磁力搅拌器搅拌, 测定 CSNC-CSS 膜在水中完全溶解的时间。平行测定 3 次, 取平均值。

5) 透气量的测定。参考 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性的试验方法 压差法》<sup>[12]</sup>对膜的透氧量进行测试, 膜的直径为 85 mm, 测量 3 次, 取平均值。

### 1.2.4 膜的表征

将未经超声-微波协同体系处理制备的 CSNC-CSS 膜和经过超声-微波协同体系处理后制备的 CSNC-CSS 膜等样品喷金后, 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察其表面的形貌特征。

## 2 结果与分析

### 2.1 超声-微波协同作用对 CSNC-CSS 膜力学性能的影响

抗拉强度和断裂伸长率是判定复合膜是否能承受外部压力的重要的质构参数, 超声波-微波协同处理体系对 CSNC-CSS 膜力学性能的影响见图 1。由图 1a 可知, 经超声波-微波处理后, 由于超声波处理产生的超混合作用和空化作用, 使得 CSNC-CSS 膜液中的分子发生了剧烈碰撞, 剧烈的碰撞加强了内容物之间的相互作用, 减小了分子的粒径, 增大了比表面积, 膜液中的化学键断裂, 氢键的数量不断扩大, 所以抗拉强度增加。当微波功率为 0 W 时, 超声功率从 0 W 增加到 600 W 时, 抗拉强度逐渐增加, 这是因为此时的处理条件有利于构建致密的复合膜结构, CSNC-CSS 膜的空间结构稳定性得到了提升, 导致抗拉强度增加。此外经过超声波-微波协同处理后, CSNC-CSS 膜液中的淀粉链被破坏, 释放出直链淀粉, 导致直链淀粉的比例增加, 这使得 CSNC-CSS 膜的抗拉性能得到提升, 使膜的抗拉强度增大。

随着超声波功率的不断增加, CSNC-CSS 膜的断裂伸长率呈现出先增加后不断下降的趋势, 这一结果证明采取适当范围内的超声波功率可以改善膜的断裂伸长率。当超声波功率过高时, 会超过 CSNC-CSS 膜的临界承受值, 损坏膜液中共聚物之间的稳定结构, 影响膜的韧性, 会导致 CSNC-CSS 膜的抗拉强度和断裂伸长率均呈现降低的趋势。这与张欣欣<sup>[13]</sup>的结论相似, 都显示适当的超声条件对膜的力学性能有一定的提升作用。

由图 1b—e 可知, 当微波功率分别为 75、150、225、300 W 时, 随着超声波功率的不断升高, CSNC-CSS 膜的抗拉强度呈现出先增加后逐渐降低的趋势。导致此结果的原因是经过超声波-微波协同处理后, 膜液中的 CSS 微粒、CSNC 微粒的尺寸都减小, 同时 CSS 微粒、CSNC 微粒的表面积有所增大。CSNC-CSS 膜的力学性能与膜液中各个分子的尺寸、结构, 以及膜液分子间非共价键的作用都有关联。此外, 由于超声波-微波处理的超混合作用加快了膜液分子之间的运动速度, 增强了膜液分子在基质中的相互作用。超声微波协同处理利用微波辐射, 使极性分子高速运动, 从而造成大分子氢键的断裂。同时, 超声波的高效振荡作用使得反应体系被均匀加热, 超声波-微波处理产生的热量使得膜液中内容物的溶解性有效提高, 形成的致密网络结构使 CSNC-CSS 膜的抗拉强度得到提升。当微波功率为 300 W 时, 断裂伸长率出现了不断下降的趋势。这是因为随着超声波功率的增加, 超声波-微波协同处理所产生的空化效应和超混合效应已经接近饱和状态, 功率较大会破坏膜液内部相对稳定的结构, 削弱了膜内的内聚力, 所以出现了力学性能下降的结果。综上所述, 采取适宜的超声波-微波协同处理可以增强膜的抗拉强度和断裂伸长率<sup>[14-15]</sup>。

### 2.2 超声波-微波处理对 CSNC-CSS 膜透湿性能的影响

透湿性可以有效反映复合膜对水蒸气的阻隔能力, 阻隔水蒸气的能力也是判断包装材料优劣性的重要指标之一。膜的透湿系数越低表示膜阻隔外界水分子的功能越好。超声功率和微波功率会影响膜的透湿性能是因为超声波-微波处理影响了膜内分子的分子聚集结构, 超声波-微波作用产生了强大的机械作用和空化作用, 同时伴随着热作用, 这使得大部分 CSS 的结构遭到了破坏, 导致直链淀粉在膜液中的比例增加, 增大了复合膜的阻隔性。由图 2 可知, 当微波功率为 0 和 75 W 时, 随着超声波功率不断增加, CSNC-CSS 膜的透湿系数呈现出逐渐降低的趋势, 当微波功率较大时, 随着超声波功率不断增加, CSNC-CSS 膜的透湿系数呈现出先降低后增加的趋势。透湿系数的改善可能得益于超声波-微波协同作

用增强了空化效应, 空化效应提升了膜液分子的聚集程度, 从而构建了十分致密的复合膜。透湿系数的降低还可能与膜液分子间的相互结构变得致密有序有关。超声波-微波协同处理产生的强作用力打断了膜液中的淀粉链, 也使一些化学键受到了不同程度的破坏, 这导致膜液分子间的相互作用力得到提升, 进而提升了膜液分子间的结构, 使原本散乱无序的结构变得更加致密有序, 从而降低了 CSNC-CSS 膜的透湿系数。当超声波功率和微波功率增长至一定程度时, CSNC-CSS 膜的阻水性能出现了下降的趋势, 透湿系

数将不再降低<sup>[16-17]</sup>。超声波处理产生的机械作用可以增大膜液分子的运动速度和运动频率, 增大膜液分子的破裂、分散和混合能力, 同时可以排出溶液中产生的气泡; 微波处理则是利用瞬间加热的方式, 使大分子氢键断裂、膜液分子间交联作用增强。与单一的超声波、微波处理方式相比, 超声波-微波协同处理法可以综合两者的特点, 增大膜液分子的运动速率, 降低膜液的微粒尺寸, 增强分子间的作用力, 增大膜的交互作用, 构建致密的膜结构。同时, 通过辅以超声波的机械振荡可以使膜液被加热得更均匀。若仅采用超

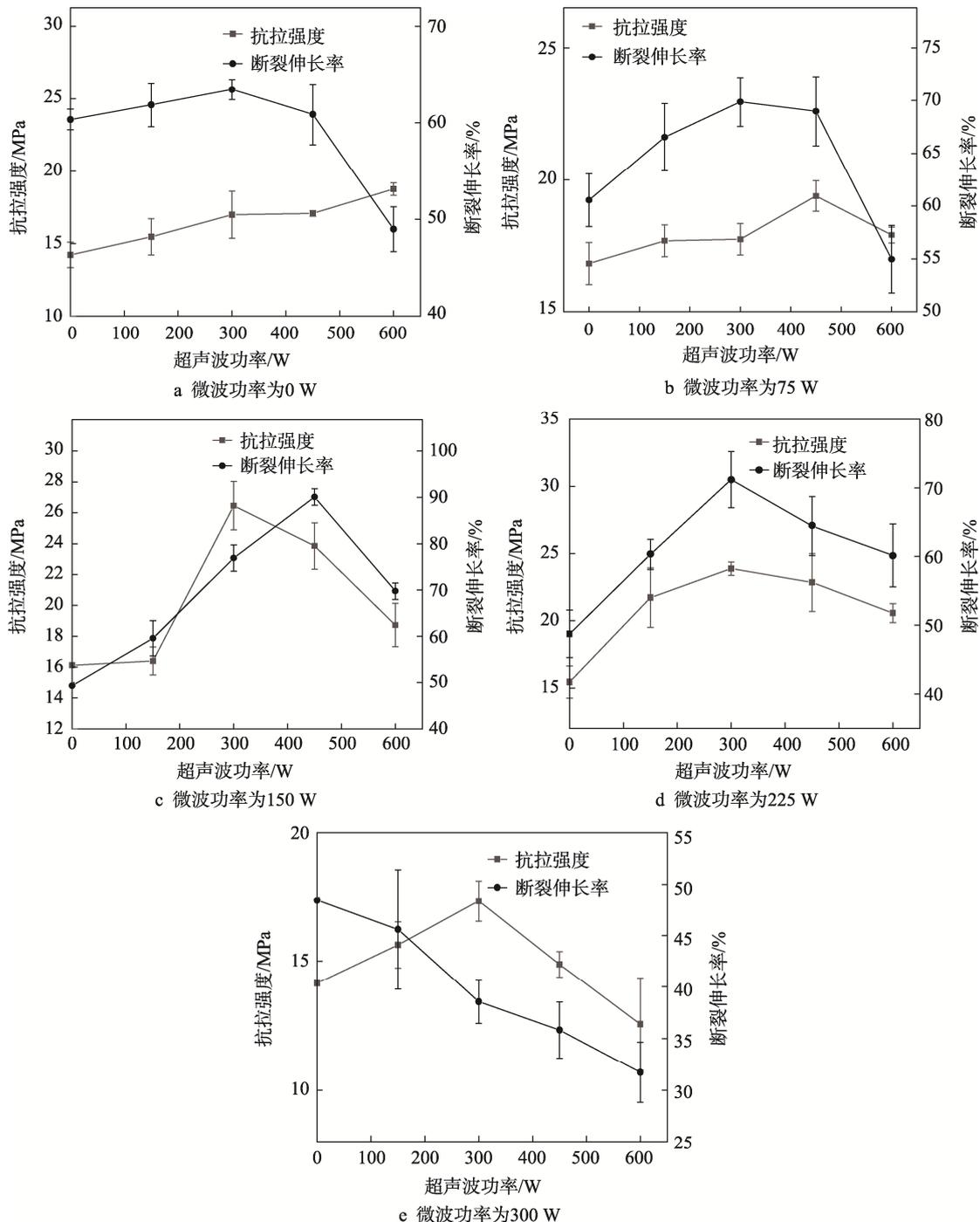


图 1 超声波-微波协同处理对 CSNC-CSS 膜力学指标的影响

Fig.1 Effect of ultrasonic-microwave synergistic treatment on mechanical properties of CSNC-CSS film

声波处理法,则无法迅速产生高频的热量增大膜的交联作用。若仅采用微波处理,则无法降低膜液微粒的尺寸,构建致密的膜结构,无法保证体系加热均匀,同时也无法排除膜液中的空泡和气泡<sup>[14]</sup>。

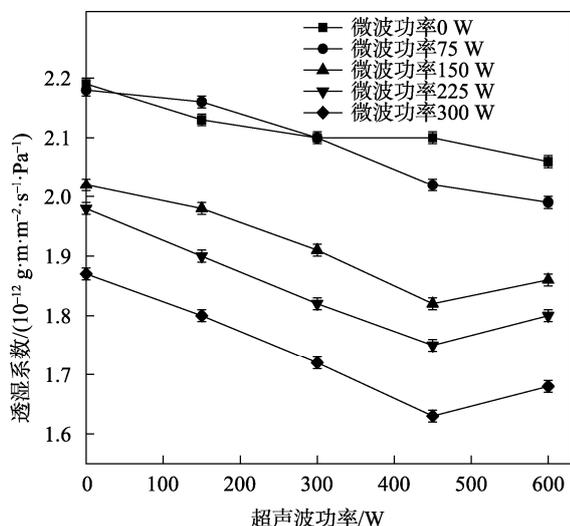


图2 超声波-微波协同作用对 CSNC-CSS 膜透湿性的影响

Fig.2 Effect of ultrasonic-microwave synergistic treatment on moisture permeability of CSNC-CSS films

### 2.3 超声波-微波处理对 CSNC-CSS 膜透光性能的影响

由图 3 可以看出,适宜的超声波功率和微波功率,可以起到增强 CSNC-CSS 膜透光性的作用。当微波功率为 0 W 时,随着超声波功率的不断增大,CSNC-CSS 膜的透光率呈现出增加趋势。当超声波的功率为 600 W,微波功率为 300 W 时,透光率达到最低值,最低值为 80.5%。出现这一现象的原因是采用超声波-微波协同处理能够产生促进反应的空化作用,空化作用所产生的强大压力使膜液中部分官能团的化学键被破坏,从而减小了 CSNC 微粒、CSS 微粒的尺寸。同时,超声波作用使膜液中的气体被排出,光反射损失较小。随着微波功率的增大,CSNC-CSS 膜的透光率呈现出先增加后不断降低的趋势。原因是适宜条件的超声波-微波处理提高了膜液分子间的生物相容性,使膜液中的粒子分散得更均匀,流延成膜后的 CSNC-CSS 膜表面更加光滑,没有颗粒和孔洞,所以其透光率增加<sup>[18]</sup>。

### 2.4 超声波-微波处理对 CSNC-CSS 膜溶解性能的影响

由图 4 可以看出,在微波功率为 0 W 时,随着超声波功率的不断增大,CSNC-CSS 膜的水溶性略微提高。这是因为超声波的空化作用使 CSNC-CSS 膜中的 CSS 和 CSNC 的尺寸减小,并使 CSS 和 CSNC 的

比表面积增大, CSS 和 CSNC 的结构强度降低,促使水分子与 CSS 分子中的游离羟基结合,提高了 CSNC-CSS 膜的致密性,提高了 CSNC-CSS 膜的溶解度,缩短了溶解时间。从图 4 中还可以看出,在 CSNC-CSS 膜进行超声微波协同处理后,溶解时间并无较大的改善效果<sup>[19]</sup>。

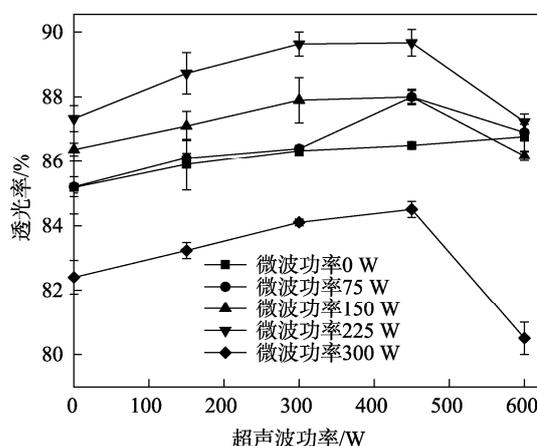


图3 超声波-微波协同作用对 CSNC-CSS 膜透光性的影响

Fig.3 Effect of ultrasonic-microwave synergistic treatment on the transmittance of CSNC-CSS film

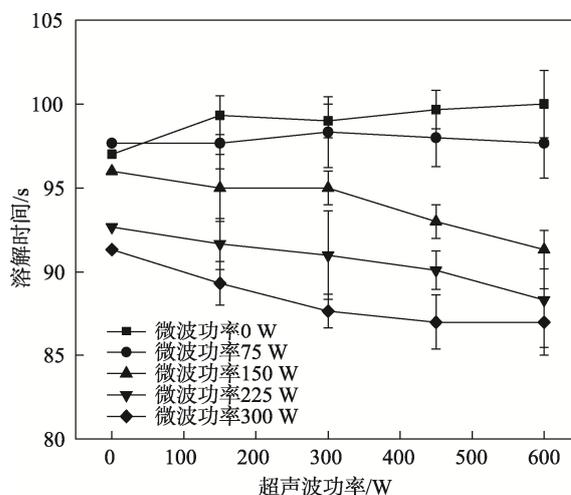


图4 超声波-微波协同作用对 CSNC-CSS 膜溶解时间的影响

Fig.4 Effect of ultrasonic-microwave synergistic treatment on dissolution time of CSNC-CSS film

### 2.5 超声波-微波处理对 CSNC-CSS 膜透氧性能的影响

由图 5 可以看出,在微波功率不变的前提下将超声波的功率持续加大,CSNC-CSS 膜的透氧量呈现先降低后增加的趋势。这是因为不断加大超声波的功率,使超声波-微波协同处理器生成了比之前更强的空化作用和超混合作用,所产生的强大作用力阻断了部分分子间的化学键,导致更多的极性基团被暴露。

强大的作用力同时也会带来更多的热量, 辅以热作用膜液中的微粒会混合得更加均匀, 形成比之前更为致密、紧实的网络状结构。致密、紧实的结构阻止了大部分  $O_2$  分子的透过, 所以透氧量降低。经过超声波-微波处理后, 导致了更多反应中心的形成与暴露, 进而增加了化学反应的速率, 而膜液中高分子之间的重新排列、结合, 又使得 CSNC-CSS 膜获得了更加严密、紧实的网状结构,  $O_2$  分子透过率的下降导致 CSNC-CSS 膜的阻气性能增强。超声波功率和微波功率的持续增加不会带来更好的结果, 反而会使膜液分子中一些化学键被过度破坏, 而微波处理的持续增强将导致超声波-微波体系拥有持续不断甚至更为剧烈的加热效应, 过度加热使得自由基无法正常、有效地结合, 导致自由基在膜液中形成了杂乱无序的结构, 增大了分子间隙, 致密的网络状结构被破坏, 所以 CSNC-CSS 膜的阻氧性能下降<sup>[20-21]</sup>, 透氧量增加。

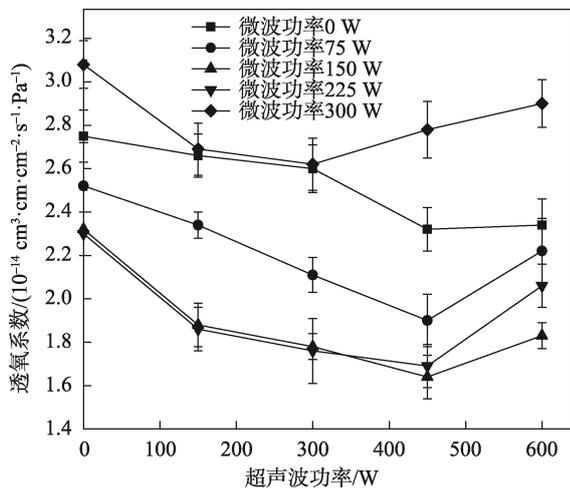


图 5 超声波-微波协同作用对 CSNC-CSS 膜透氧系数的影响

Fig.5 Effect of ultrasonic-microwave synergistic treatment on oxygen penetration of CSNC-CSS film

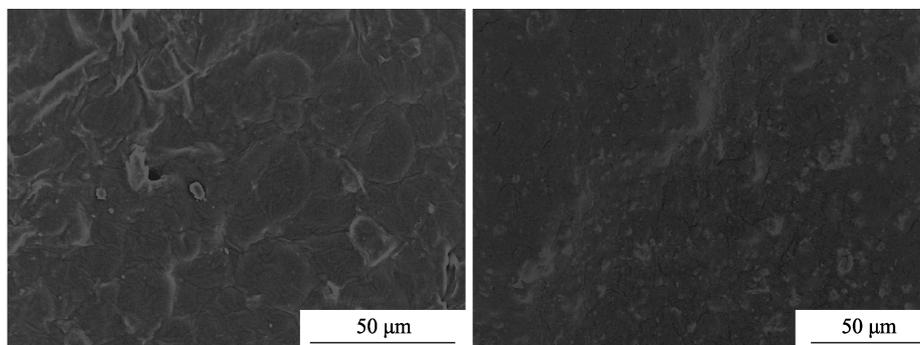
## 2.6 扫描电镜分析

通过图 6 可以清晰地观察到 CSNC-CSS 膜表面的结合情况, 以及膜液体系内的分散情况。假如膜内的组分是相容的, 那么膜的表面将会十分光滑、均匀, 无明显凸起大颗粒。假如膜内的组分不相容或是不完全相容, 膜的表面将会出现凸起的大颗粒和十分明显的相界面。由扫描电镜图 6a 可以看出, 未经处理的 CSNC-CSS 膜的表面质地粗糙、不均匀, 有十分明显的相界面。由图 6b 可以看出, 经处理后 CSNC-CSS 膜的表面更加平滑、平坦, 质地更均匀, 没有明显的突起颗粒和破碎的孔洞。这是因为经超声波-微波处理后 CSNC-CSS 膜中 CSS 与 CSNC 分子之间的交联作用得到增强, 从而生成了更多的分子间氢键, 提高了其生物相容性, 导致膜液的共混体系相容性得到了一定的改善与提高。

## 2.7 对比分析

现将经超声-微波体系处理的 CSNC-CSS 膜与未经超声-微波体系处理的 CSNC-CSS 膜进行对比, 对比结果见表 2。

由表 2 可知, 经过超声波-微波处理的 CSNC-CSS 膜较未经超声波-微波处理的 CSNC-CSS 膜各个指标性能均有提升。其中, CSNC-CSS 膜的抗拉强度由原始的 14.92 MPa 提高至 26.46 MPa, 提高了 77.35%, 抗拉强度显著提高, 且呈极显著相关 ( $P=0.004<0.01$ ); 断裂伸长率由原始的 64.75% 提高至 90.08%, 提高了 39.12%, 断裂伸长率显著提高, 且呈极显著相关 ( $P=0.006<0.01$ ); 经过超声波-微波处理后, 膜的透湿系数由原始的  $2.19 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  下降至  $1.63 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 下降了 25.57%, 透湿系数显著下降, 且呈极显著相关 ( $P=0.004<0.01$ ); 透光率由原始的 87.60% 提高至 89.70%, 提高了 2.4%, 且  $P=0.03<0.05$ , 差异显著; 溶解时间由原始的 97.00 s



a 未经超声波-微波协同处理

b 经超声波-微波协同处理

图 6 超声波-微波协同处理前后 CSNC-CSS 膜表面电镜图

Fig.6 Electron microscopy of CSNC-CSS film before and after ultrasonic-microwave synergistic treatment

表2 未经超声-微波处理和经超声-微波处理 CSNC-CSS 膜性能对比  
 Tab.2 Comparison of properties of CSNC-CSS films without ultrasonic-microwave synergistic treatment and with ultrasonic-microwave synergistic treatment

组别	抗拉强度/ MPa	断裂伸长率/ %	透湿系数/ ( $10^{-12} \text{g} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	透光率/ %	溶解时间/ s	透氧系数/ ( $10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )
未经处理的 淀粉膜	14.92	64.75	2.19	87.60	97.00	2.75
经过处理的 淀粉膜	26.46	90.08	1.63	89.70	87.00	1.61

加快至 87.00 s, 加快了 10.31%, 且  $P=0.02 < 0.05$ , 差异显著; 透氧系数从原始的  $2.75 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  下降到  $1.61 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 下降了 41.45%, 且  $P=0.001 < 0.01$ , 差异极显著。实验结果表明, 经超声波-微波体系处理后 CSNC-CSS 膜的抗拉强度、断裂伸长率、透湿系数、透光率、溶解时间、透氧系数均有所提高, CSNC-CSS 膜具备更加优异的力学性能、阻湿性能、阻气性能、透光性能及溶解性能, 这将使得 CSNC-CSS 膜具有乐观的市场应用前景。

### 3 结语

利用超声波-微波协同体系改性 CSNC-CSS 膜, 实验结果表明, 采取不同程度的超声波-微波处理体系均可以有效改善 CSNC-CSS 膜的力学性能、阻湿性能、透气性能、透光性能等, 结构表征也显示其内部结构较为稳定, 与未经改性的 CSNC-CSS 膜相比, 超声波-微波处理产生的搅拌作用、空化作用和热作用使膜液分子间发生了剧烈碰撞, 减小了膜液中微粒的尺寸, 增大了微粒的表面积, 增强了膜液分子间的相互作用, 增大了分子间重新排列和作用的概率, 增强了分子间的作用力, 促进了膜液间氢键的形成, 构建了网络状致密的膜结构。改性后膜的各性能均得到明显改善, 实验结果证明, 超声波-微波协同处理体系对 CSNC-CSS 膜的改性是有效的。

#### 参考文献:

- [1] 杨陈, 林燕萍, 李永贵. 纳米纤维素材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(10): 232-235.  
YANG Chen, LIN Yan-ping, LI Yong-gui. Research on Advance in Nanocellulose Material[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(10): 232-235.
- [2] SHANG Zhen, AN Xing-ye, SETA F T, et al. Improving Dispersion Stability of Hydrochloric Acid Hydrolyzed Cellulose Nano-Crystals[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 222: 115037.
- [3] DITZEL F I, PRESTES E, CARVALHO B M, et al. Nanocrystalline Cellulose Extracted from Pine Wood and Corncob[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 1577-1585.
- [4] 胡建雪. 纳米纤维素纤维的制备及其在食品中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 8-15.  
HU Jian-xue. Preparation and Application of Nanofibrillated Cellulose in Food[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015: 8-15.
- [5] 袁本振. 蒸汽闪爆预处理制备莲纳米纤维及其结构与性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2014: 12-20.  
YUAN Ben-zhen. Preparation, Structure and Properties of Lotus Nanofibers by Steam Explosion Pretreatment[D]. Qingdao: Qingdao University, 2014: 12-20.
- [6] 王伟健, 尹显洪, 雷福厚, 等. 微波超声波辅助酶解法制备多孔木薯淀粉粉[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(12): 160-170.  
WANG Wei-jian, YIN Xian-hong, LEI Fu-hou, et al. Preparation of Porous Tapioca Starch by Microwave Ultrasoundassisted Enzymatic Hydrolysis[J]. China Food Additives, 2019, 30(12): 160-170.
- [7] 张丽恒, 宋亭, 方鑫碧, 等. 玉米秸秆纤维素基保鲜膜制备条件优化[J]. 食品工业, 2021, 42(12): 206-209.  
ZHANG Li-heng, SONG Ting, FANG Xin-bi, et al. Optimization of Preparation Conditions of Corn Stalk Cellulose-Based Preservative Film[J]. The Food Industry, 2021, 42(12): 206-209.
- [8] 宋亭, 张丽媛, 于润众. 玉米秸秆纳米纤维素制备的工艺优化[J]. 现代食品科技, 2022, 38(1): 264-270.  
SONG Ting, ZHANG Li-yuan, YU Run-zhong. Optimization of Preparation Process of Corn Stalk Nanofibrillated Cellulose[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(1): 264-270.
- [9] GB/T 1040.3—2006, 塑料 拉伸性能的测定 第3部分 薄膜和薄片的试验条件[S].  
GB/T 1040.3—2006, Plastics-Determination of Tensile Properties-Part 3: Test Conditions for Films and Flakes[S].
- [10] GB/T 16928—1997, 包装材料试验方法 透湿率[S].  
GB/T 16928—1997, Test Methods for Packaging Materials Moisture Permeability[S].

- [11] GB/T 2410—2008, 透明塑料透光率和雾度的测定[S]. GB/T 2410—2008, Transparent Plastics-Determination of Transmittance and Haze[S].
- [12] GB/T 1038—2000, 塑料薄膜和薄片气体透过性的试验方法 压差法[S]. GB/T 1038—2000, Test Method for Gas Permeability of Plastic Film and Sheet[S].
- [13] 张欣欣. 没食子酸改性超声辅助金枪鱼胶原蛋白-壳聚糖膜的制备及应用研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019: 17-20.  
ZHANG Xin-xin. The Preparation and Application of Gallic Acid Modified and Ultrasound Assisted Films from Tuna Skin Collagen-Chitosan[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019: 17-20.
- [14] 孙海涛. 玉米秸秆纤维素及玉米磷酸酯淀粉基可食膜的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017: 51-55.  
SUN Hai-tao. Corn Straw Cellulose and Corn Distarch Phosphate Based Edible Films[D]. Changchun: Jilin University, 2017: 51-55.
- [15] LI Chuan-he, LIU Shao-yang, SONG Yan, et al. A Facile and Eco-Friendly Method to Extract *Apocynum Venetum* Fibers Using Microwave-Assisted Ultrasonic Degumming [J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 151: 112443.
- [16] GARCÍA-RAMÓN J A, CARMONA-GARCÍA R, VALERA-ZARAGOZA M, et al. Morphological, Barrier, and Mechanical Properties of Banana Starch Films Reinforced with Cellulose Nanoparticles from Plantain Rachis[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 187: 35-42.
- [17] WANG Meng, WU Yan-wen, LIU Yong-guo, et al. Effect of Ultrasonic and Microwave Dual-Treatment on the Physicochemical Properties of Chestnut Starch[J]. *Polymers*, 2020, 12(8): 1718.
- [18] WANG Zhe, ZHANG Ning, WANG Huai-yu, et al. The Effects of Ultrasonic/Microwave Assisted Treatment on the Properties of Soy Protein Isolate/Titanium Dioxide Films[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 57(2): 548-555.
- [19] SILVA A O, CUNHA R S, HOTZA D, et al. Chitosan as a Matrix of Nanocomposites: A Review on Nanostructures, Processes, Properties, and Applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 272: 118472.
- [20] LI Jing, YE Fa-yin, LIU Jia, et al. Effects of Octenylsuccination on Physical, Mechanical and Moisture-Proof Properties of Stretchable Sweet Potato Starch Film[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 46: 226-232.
- [21] ZHONG Tian, HUANG Ran, SUI Si-yao, et al. Effects of Ultrasound Treatment on Lipid Self-Association and Properties of Methylcellulose/Stearic Acid Blending Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 131: 415-423.

责任编辑: 彭颀