

基于植物纤维的食品包装疏水化研究进展

王飞杰¹, 王利强^{1,2*}, 张新昌^{1,2}

(¹ 江南大学机械工程学院 江苏无锡 214122

² 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室 江苏无锡 214122)

摘要 石油基化合物有良好的防水性,然而废弃物难降解。纤维素具有质量轻、可降解以及高表面积等优点,在食品包装领域受到广泛关注,然而其自身结构特性导致亲水性强,使应用范围受限。本文主要对近年的疏水食品包装进行研究,通过化学和物理处理以诱导纤维表面疏水改性方式分别进行归纳总结,为扩大纤维素的疏水研究提供参考。

关键词 纤维; 疏水; 化学改性; 物理改性

文章编号 1009-7848(2022)03-0388-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.03.042

多年以来,随着大众环保意识的增强,研究人员对从环保资源中寻找新型材料的兴趣也逐渐提升,这些新型材料有较大潜力投入实际应用,成为石油基化合物的替代品。考虑到某些天然物质是人们较早研究的材料之一,人们逐渐聚焦于用多糖作为新型衍生物的原材料。其中纤维素是纯天然多糖,是自然界比较容易获取的生物物质化合物,宏观表现为纤维状,由于单链内和结构间有强氢键,导致其溶解性较差^[1]。

植物细胞壁中多糖含量最高的物质是纤维素,它是一种线性均聚物,结晶度在 50%左右。纤维素上的脱水 D-吡喃型葡萄糖单元(AGU)在拓扑化学方面有很高的反应活性,因此在功能性纸、织物以及包装领域应用范围较广。纤维素是自然界中较为常见的生物物质材料,经过人们不断研究,纤维素已成功应用于多种食品包装,如风干肉食、冷冻食品、饮品、鲜果等保鲜包装。纤维素经酯化或醚化后的衍生物在多个领域得到广泛应用,这是因为它们的制备不需要溶解纤维素^[2],生产工艺简化许多。为了增强纤维素应用性,疏水性纤维素基材料(比如纸)受到广泛关注。通过在纤维表面进行物理或化学改性,增强其在食品包装的适应

性,从而提升其成为石油基化合物的替代物的潜力。

受荷叶、玫瑰花瓣等启发,人们研究发现较低的表面能或较高纳米或微米级的粗糙结构的表面具有良好的疏水性,对水的黏附性较弱;阻隔性能比较好的表面虽有较强的防水性,但黏附性较强。这些性质特别重要,因为可以赋予基材所需的功能,例如自清洁、除尘、防腐蚀、抗粘连^[3]或抗微生物能力^[4]。值得关注的是基于植物纤维的食品包装应用领域,其中高度憎水的表面可以较大程度地减少食品的变质现象,因为包装材料可长时间保持其性能,以保持食品的新鲜度^[5]。

1 化学改性

1.1 接枝改性

对传统造纸行业来说,一般在实施施胶工艺时,对纸张进行改性。在抄纸、压榨之后进行干燥成型时,进行表面施胶,以赋予纸张憎液性,例如抗水性、耐油性、抗油墨等。常用试剂有聚乙烯醇(PVA)、烯基琥珀酸酐(ASA)、可溶性淀粉、烷基烯酮二聚体(AKD)和松香等^[6-7],将其配置成溶液或者乳液,涂布于纸张表面制备疏水纸。为了增强光滑度、阻隔性以及其它性能,常常会加入高岭土和滑石粉等填料。近年来有一些新方法实现纤维的超疏水化,比如采用气相沉积法将疏水剂均匀附着纤维表面对其进行化学改性^[8],分析试剂在气相和液相时的差异发现,ASA 的蒸汽和液体成分一致,所以 ASA 可用于疏水化纤维素研究。AKD

收稿日期: 2021-03-12

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(JUS-RP21115);江苏省食品先进制造装备技术重点实验室自主研究课题资助项目(FMZ201902)

作者简介: 王飞杰(1994—),男,硕士生

通信作者: 王利强 E-mail: wlqcom@163.com

不稳定,在成型温度下发生热水解,蒸气中含有大量脂肪酸导致其疏水效果并不理想。而利用亚临界或超临界技术^[9],可以将疏水剂快速膨胀从而均匀附着在纤维,Adenekan 等^[10]将超临界 CO₂ 通入浸有纤维素的正庚烷和 AKD 的混合液中,AKD 的溶解度得到了提高,而且其与纤维之间氢键连接提供了一种疏水剂与纤维素之间的附着方式。另外经超临界 CO₂ 修饰过的 AKD 与部分纤维素气凝胶间也可通过共价键相连接,剩下则由碳酸酯低聚物连接,材料亦可达到良好的均匀疏水效果^[11]。

酯化是对纤维素经常采用的疏水改性处理方法,从其外侧的表面到内部的结晶核进行官能团取代,将脂肪酸及其衍生物接枝到纤维素本体上形成纤维素酯^[12-15]。对于中等程度的取代,表面被完全接枝,而纤维素核保持不变,并且保持了原始的纤维形态;在某些条件下几乎可以实现完全酯化,从而导致高度取代的纤维素酯,但纤维内部形态改变,降解性也降低。常用脂肪酸氯化物进行表面酯化,近年来,反应介质从不能溶胀纤维素的甲苯变为能溶胀纤维素的 *N,N*-二甲基甲酰胺^[16-18],在这些试剂催化下,可能会在超出纤维表面位置进行酯化反应,从而在纤维周围形成包裹住纤维的热塑性管膜。该过程的关键是控制渗透程度,以避免纤维素完全转化为其相应的酯,纤维可以采用挤出或者热压工艺形成一种兼具石油基化合物和纸的优点的复合材料,而且具有优良的疏水性。最近的研究要求将氟化物用作纤维表面的酯化试剂^[19],三氟乙酸酯的引入可以使纤维获得较强的疏水性和疏油性^[20],但双疏特性只是暂时的,之后改性纤维会快速水解重新变为纤维,便于回收利用;Liu 等^[21]将含有氟烷基材料接枝到纳米二氧化硅颗粒上,然后用紫外线固化技术处理涂布后的基材,提升材料的耐久性和强度,形成的食品包装纸不但具有优良的双疏性,而且呈现出良好的热稳定性。

最近,由植物、动物或者细菌中获取的天然纤维,经机械分解后,通过酶解或化学预处理产生的纳米纤维素(CNF)受到广泛关注,其干燥状态下具有优良的阻隔性、卫生安全性和成膜性^[22-23],因此成为食品包装材料领域的研究热点。纤维素的

结晶区阻隔性好,不渗水,但会吸附水分子在表面上,而无序的无定形纤维素区域在潮湿环境下容易膨胀,阻隔性大幅降低,水分子与 CNF 接触后,会破坏连接纤维的氢键,使纤维脱离束缚网络,由于纤维存在毛细现象,所以水会润涨纤维,导致纤维制品(纸或薄膜)性能降低^[24]。为解决该问题,常对纤维进行酯化^[25]、涂蜡^[26]、酰胺化^[27]或乙酰化^[28]等疏水改性处理。Li 等^[29]先用乙二胺四乙酸对纸浆进行螯合处理以消除未漂白原浆的抗离子效应,通过 10-十一碳烯酰氯附着到纤维素上,纳米纤维素变得更粗糙,粗糙部分正好填充纤维间隙,制得的纤维素膜有极佳的疏水性,相比于未改性纤维素膜有更低的透气度。

纳米纤维素可生产多孔膜,该膜能够有效地输送水蒸气,同时不被液体润湿。这些特性在紧急伤口处理产品和运动纺织品领域有较高的应用前景。比如在医疗领域,多孔膜常用于伤口缝合,蒸发去除多余的伤口渗液,同时充当液体屏障并保护伤口。通过真空过滤和溶剂置换可生产纳米纤维素膜,此方式限制了纳米纤维素的聚集,可获得孔隙度较高的薄膜。Solala 等^[30]利用 C₁₄-烷基聚乙氧基-缩水甘油醚对干燥后的纤维素膜进行表面疏水化处理。水滴可在处理后的薄膜上保留较长时间直至完全蒸发为止。表面疏水化处理虽然减少了水分的吸收,但是并未完全阻止,水蒸气的输送不受表面疏水化的影响。表明适当的孔隙率和孔径与非溶胀疏水表面结合可获得抗润湿但允许水蒸气渗透的纤维素材料。

为了缓解“白色污染”,减少发泡聚苯乙烯用量,有学者尝试推广使用硬质聚氨酯泡沫材料,废弃植物纤维含有大量羟基,与环氧丙烷(PO)接枝改性后,制得有一定黏度的多元醇^[31-32],可作为用于食品运输包装的防水性硬质聚氨酯原料之一。这种硬质聚氨酯泡沫合成过程是可逆的,在一定条件下可以转变为原材料,利于降解,很多与植物纤维相关的工业副产品均可作为原料,而且应用性较广。废纸由于污染,所以利用价值较低,但是通过碱处理后,采用化学沉淀法将甲基三甲氧基硅烷(MTMS)接枝到纤维上,获得低密度纤维素气凝胶,用于制作食品吸油纸^[33],并且吸附能力与由新鲜纤维素材料通过溶胶-凝胶法制得的气凝胶

相当,由于采用二次纤维和简化生产工艺,生产成本可大幅降低。

1.2 化学刻蚀

化学刻蚀处理可以在基材表面制备规律性图案,从而增加纤维素的表面粗糙度。微细粗糙结构的引入,使得表征纤维表面润湿模型从 Wenzel 模型过渡到 Cassie-Baxter 模型,刻蚀后基材表面呈现极佳的抗润湿性。最常见的方法是溶剂蒸发产生的自组装刻蚀,比如浸涂和旋涂。由于颗粒周围存在吸引毛细管力,所以蒸发后会产生规律性图案。Xue 等^[34]用氢氧化钠预处理纤维,然后在纤维表面旋涂聚乙烯,加热漂洗后,纤维表面获得纳米级凹坑。涂布聚二甲基硅氧烷后,涂层不但完美复制了纤维表面形状而且降低了表面能,使纤维较长时间内维持良好的抗润湿性和自清洁作用。

Hong 等^[35]引入了一种新型构造规律性图案的方法,首先通过溶胶-凝胶法制备单分散聚甲基倍半硅氧烷(PMSQ)微球,并对其进行疏水改性。对纤维旋涂一层聚甲基丙烯酸甲酯后,然后将纤维浸入改性 PMSQ 的溶液中,以较低的固定速度缓慢取出,并不断注入 PMSQ 来控制溶液的固定浓度。用等离子体刻蚀后再用化学刻蚀处理形成直径和间距几乎相同的微尺度图案,虽然疏水效果好、结构稳定,可大面积制造规律性图案,但制备过程较复杂。PMSQ 中硅原子取代了原有结构中的甲基,提高了疏水性,为了简化工艺规程,将 MTMS 水解后可形成 PMSQ 纳米结构^[36],可通过氢键与纤维间形成共价连接,减弱纤维的亲水特性,而且增强与非极性材料的相容性,更好应用于复合材料中。

2 物理处理

2.1 吸附聚合

把纤维作为复合材料的增强体的研究引起众多学者的关注,这种材料具有一定环保性。有研究^[37-39]使用阳离子表面活性剂将悬浮在溶液的纤维聚合到一起形成胶体,然后将疏水性单体(如 2-乙基己基丙烯酸酯和苯乙烯)吸附到纤维表面,随后进行自由基聚合反应,在纤维周围形成了疏水性聚合物套管,但并未与纤维发生化学作用,从而降低纤维表面能,提升疏水性。

在广泛研究纤维表面改性处理的背景下,有学者逐渐关注非共价相互作用^[40-41],既可以让纤维素在非极性溶剂中分散,又可以促进其在工程领域的应用。多年前就有学者利用表面活性剂将烷基酚的末端接枝到纳米纤维素上^[42],使其能较容易的分散到有机溶剂中,将接枝后的纤维素加入到聚丙烯中,增强了聚丙烯的疏水性和与其它材料的相容性。微纤化纤维素(MFC)是一种可用于增强材料的高表面积的结构材料,由于纤维素与非极性热塑性材料的极性相反,因此目前增强体材料的生产仅适用于极性材料。但 Phipps 等^[43]尝试将 MFC 与单宁酸接枝改性后再吸附烷基胺发生化合反应,使得 MFC 原纤维的表面疏水化并增强纤维素基填料与非极性热塑性基质的相容性。

纳米纸是由纳米级线棒或薄片(例如碳纳米管或石墨烯)组成的网络结构。近来,由聚合物制成的纳米纸具有强度高而质量轻等优点,在电子载体或复合材料等领域研究广泛。吸收水后的纳米纤维素会膨胀,降低其机械性能,通过非水、非质子溶剂吸附的方式对纳米纸进行疏水化处理^[44],可保存纳米纤维素的必要性能。处理后的纳米纸表面有较强的疏水性,然而水蒸气透过能力却几乎不变。应用于精密电子器件的纳米纸包装,其可回收性和光学性能较佳。紫外线对人体和仪器的危害不容忽视,长时间在紫外线下会引起癌症和老化^[45]。木质素在阻碍紫外线方面具有一定效果,结构中包含吸收紫外线的官能团,如酚基和酮基,含有木质素的纳米纸可用于吸收紫外线^[46]。为了增强阻隔效果,纳米纸可通过吸附聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/阿伏苯宗(AVB)进行表面改性,在纤维上形成微球形态^[47],纤维和微球之间会产生很强的漫透射率,延长了光路,其光学雾度和紫外线吸收率极大提升。纳米纸表现出较高的光学透明度和紫外线阻隔性,而且 PMMA 是热塑性材料,水溶性极差,实现了纤维从亲水性到疏水性的转化。在湿度缓蚀剂包装和光电器件领域的应用前景较大。

回收的纤维中含有油墨等物质,而且易被水和油脂润湿,限制了其在食品包装材料中的应用。Paul 等^[48]采用连续两次吸附聚合的方式对纤维改性处理,第一次吸附会在纤维周围形成一个保护

层,使纤维转变为疏水材料,同时防止纤维上的油脂迁移,第二次吸附聚合填充了纤维表面空隙,进一步阻止矿物油的迁移,同时对外界油脂的穿透形成一道屏障,制备的纸张可应用于快餐等食品包装中。

2.2 等离子刻蚀

使用冷等离子体对基材表面进行疏水化处理的研究较多,气体分子经冷等离子体分解后变成能够针对基材的物质或者将特定官能团引入基材^[49]。比如在氟化物气相环境中使用冷等离子体处理纤维表面^[50],可以引发气体聚合,附着到纤维表面会产生疏水表面甚至是超疏水表面。为了增强疏水效果,有研究选用双重等离子体处理纤维表面^[51-52],先选用氧等离子体对纤维中的无定型区域进行选择性地刻蚀,产生纳米刻蚀形态,然后在氟碳化合物气体中通过等离子体增强后,采用化学气相沉积法在纤维表面形成氟碳化合物薄膜,从而实现超疏水表层,与传统接枝改性或者人工构造规律性表面粗糙结构的方法相比,通过在纤维内外刻蚀后再复合疏水表层而获得的纳米粗糙结构非常稳定而且疏水性能优异。

等离子体对纤维表面刻蚀后,增强纤维与其它材料之间的偶联作用,从而产生更好的附着力。它还可能烧蚀材料,导致材料变粗糙,进一步增强附着力。例如用氮等离子体对纤维素表面进行改性,以确保结合位点可用于附着纳米银颗粒^[53],所得纤维可在较长时间内保持优良的疏水性,而且对细菌活性有较强的抑制作用。另外,等离子体刻蚀处理后可将自由基和化学结构引入纤维表面。氩气微波等离子体处理纤维后,自由基会附着于纤维表面,自由基可用于引发与油酸的共聚反应^[54],从而增强纤维机械强度,该方法克服了化学处理污染严重、耗时费力和工艺复杂的缺点。低压冷等离子体工艺可改性纤维但不改变其体积,而且不使用化学溶剂,反应持续时间相对较短。由于纤维素或细菌纤维素(BC)表面富含大量羟基,对其选用单一方法进行处理改性的方式虽然短时间内可获得优良的疏水性,但一段时间后疏水性会逐渐降低。对此可选用两种疏水改性的方法分别进行处理,提高纤维疏水效果的耐久性^[55]。O₂等离子体处理纤维素后,会增加纤维素表面粗糙度,然

后采用沉积法对纤维素表面进行硅烷化处理,由于表面羟基含量丰富,所以硅烷基材料较易接枝到纤维上,从而降低其表面能。所得纤维疏水性大幅提升而且较长时间内可保持优异的疏水效果,由其制备的纸具有更佳的机械强度。

2.3 涂布纳米材料涂层

与刻蚀处理相比,表面涂布含有无机纳米颗粒溶液的方法更简单,例如纳米 ZnO、纳米蒙脱土和纳米 TiO₂^[56-57]等,不但可以提高涂层的疏水性还可以赋予一定的抗菌性能,是纺织品和纸制品等基材上采用的较普遍的方式。涂布液包括疏水(或防水)成分和有助于分散纳米颗粒的溶剂,干燥后有助于构造规律性粗糙结构和提升疏水性。在某些情况下,加入含氟疏水剂,可进一步提升疏水效果,Zhou 等^[58]将乙烯基硅化合物和含有氟化官能团的丙烯酸酯单体通过乳液共聚制备新型水性氟硅聚丙烯酸酯(WFSiPA)分散体,为了增强均匀性,引入水基异氰酸酯,旨在成膜期间固化 WFSiPA 分散体,由此产生疏水性氟硅聚丙烯酸酯聚氨酯。涂布到纤维上后,Si-O-Si 键结构和氟化官能团既提高表面粗糙度又降低了表面能,纤维表现出优异的疏水性和热稳定性。受到荷叶极强的抗润湿能力和贻贝黏附蛋白的生物黏附性的启发,Qi 等^[59]对 TiO₂ 进行接枝改性后,在 TiO₂ 分子上引入 C=C 键,借助引发剂,将氟化物通过双键接枝到 TiO₂ 上,然后分散到溶液。纤维表面覆盖大量处理后的纳米粒子后,相比于未改性的 TiO₂,水接触角大幅提升,而且含氟防水剂用量大幅减少。

由于纳米黏土中存在 Na⁺,所以与疏水性聚合物混合时疏水性减弱。但是独特的结构使其具有较高的表面积和长宽比,而且层状硅铝酸盐结构之间具有较强的内聚力,所以常常添加于复合涂料中,增强材料之间的连接力。纳米黏土的加入使水分子和气体分子的透过通道变得更加复杂,从而增强了阻隔性。复合涂层的疏水性能取决于聚合物基体中硅酸盐层的聚集、分散和取向状态。为了增强疏水性,Pieter 等^[60]提出了一种高岭石黏土(Kln)的改性新方法:首先将苯甲酰化的共聚物插入 Kln 的插层中,插层脱落后,在 Kln 表面聚集聚苯乙烯-马来酰亚胺(SMI)纳米粒子,形成 Kln/SMI 复合纳米颗粒,涂布到纤维上时,改性高岭石

不但具有很好的分散性,而且可赋予纸张优良的疏水性。蒙脱土(MMT)的表面改性对于其在生物质材料涂层内的均匀分散和相容性影响较大,例如用十八烷基二甲基苯甲基-溴化铵^[61]、聚己内酯^[62]以及苯并咪唑盐^[63]改性的蒙脱土形成有机改性的 MMT 或“有机黏土”,加入到聚乳酸^[64]或者聚羟基丁酸酯^[65]中,不但可增强涂层疏水性,而且可改良其机械性能和热稳定性。

2.4 物理淀积

纤维具有良好的机械性能、隔热性和隔音性等优点,但是亲水性强,与疏水材料相容性较差,这也是大多数天然纤维的共性^[66]。通过硅烷处理、物理改性、乙酰化等方式增强纤维素表面疏水性,继而增进与非极性材料的结合性。由于纤维内部为空心管腔,可以通过毛细现象为水分渗透提供通道,不但会降低纤维尺寸稳定性也会提升材料的降解性,表面改性只是改变表层的亲水性,液体仍然能透过纤维内部上升,无法降低饱和时的吸水率^[67],为了克服纤维表面亲水性和毛细管压力导致液体上升的现象,必须对纤维内外进行均匀的处理。Boulos 等^[68]利用溶胶-凝胶法对亚麻原料进行预处理,不但去除了纤维表面覆盖物,而且增强了纤维表面羟基含量,从而增进与纳米二氧化锆(ZrO_2)的结合。通过小角 X 射线散射(SAXS)观察发现纤维内外均匀布满了 ZrO_2 颗粒,处理后的纤维表现出较强的疏水性,而且纤维内部吸水饱和度大幅降低。为了减少纳米颗粒的用量,有研究^[69-70]用偶联剂对其进行接枝改性,将硅烷接枝到纳米氧化钛(TiO_2)上,添加到纸浆之后,通过扫描电镜观察发现,纸张表面均分布了纳米颗粒,所得纸张获得了优良的疏水性和更强的不透明性。纳米颗粒沉淀到纤维上后可增强纤维表面粗糙度,但是沉淀位置不可控,导致纳米颗粒无法均匀覆盖纤维表面,全氟辛基-三乙氧基硅烷(PTES)分子与纤维中的固有水分子发生相互作用^[71],导致木棉纤维脱水,纤维表面形成细微的皱纹,进一步增加了纤维的表面粗糙度,聚集油脂能力较强,可应用于水油分离领域。

逐层静电自吸附(ESA)是一种通过在表面上复合多层薄膜来对纤维进行表面改性的新技术。该技术的机理是通过连续的沉积处理对基材充

电,然后将其浸入带相反电荷的溶液中,电性相反的聚电解质通过静电引力附着在带电的基材上。这种自组装方法不但适用于聚电解质,而且适用于不同功效的电性相反分子。El-Hady 等^[72]对织物纤维进行阳离子化处理,然后用 ZnO/SiO_2 纳米复合物胶体悬浮液对其进行处理,将纳米材料吸附到纤维上,之后交替进行多次,所得织物纤维不但具有良好的疏水性,而且可以有效地阻止紫外线透过。

3 总结与展望

基于植物纤维的食品包装疏水化研究旨在解决用于食品包装的纤维制品耐水性差、适用范围受限的问题,研究人员通过纤维接枝改性、吸附聚合以及增强表面粗糙度等方法对纤维进行疏水化处理,增强包装的应用范围,但目前仍存在一些不足,如疏水化处理后涉及到食品安全问题,制备工艺、材料成本过高以及制备工艺难以实现自动化生产等。

随着研究方向多样化以及研究内容不断创新,利用环保安全材料、应用简单成熟工艺制备的基于植物纤维的疏水食品包装是未来的发展方向:

1)应用环保安全材料,比如聚乳酸、蛋白质以及多糖等材料,对其改性或复配处理后可制备疏水纤维,减少石油基化合物的使用,增强废弃物的可降解性。还可加入某些纳米材料(TiO_2 、 ZnO),既可增强表面粗糙度提高疏水性,也可以赋予纤维抗菌性,制备多功能食品包装。

2)制备工艺成熟化,研究简单制备工艺对材料进行改性或者刻蚀处理,简化构建表面粗糙度的工艺方法。

3)研究包装与食品之间的相容性,对疏水纤维与食品的相容性以及是否存在有毒单体迁移问题进行测定,确保疏水食品包装的安全性。

参 考 文 献

- [1] BOULOS L, FORUZANMEHR M R, TAGNIT - HAMOU A, et al. Wetting analysis and surface characterization of flax fibers modified with zirconia

- by sol-gel method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 313(15): 407-416.
- [2] INESE F, VELTA F, UGIS C, et al. Synthesis of nanofibrillated cellulose by combined ammonium persulphate treatment with ultrasound and mechanical processing[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(9): 640-651.
- [3] KUMAR S, SAMAL S K, MOHANTY S, et al. Epoxidized soybean oil-based epoxy blend cured with anhydride-based cross-Linker: Thermal and mechanical characterization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(3): 687-698.
- [4] ZHANG L, LI H, LAI X, et al. Thiolated graphene-based superhydrophobic sponges for oil-water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316(15): 736-743.
- [5] PINTO C T, PANKOWSKI J A, NANO F E. The anti-microbial effect of food wrap containing beeswax products[J]. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 2017, 7(2): 145-148.
- [6] WENA G, GAO X, TIANA P, et al. Modifier-free fabrication of durable and multifunctional superhydrophobic paper with thermostability and anti-microbial property[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346(15): 94-103.
- [7] 岑蕾, 张新昌. 防掉屑纸浆模塑试样的制备及其表征[J]. *纤维素科学与技术*, 2019, 27(3): 45-50.
- CEN L, ZHANG X C. Preparation and characterization of anti-dusting pulp molded sample[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2019, 27(3): 45-50.
- [8] ZHANG H, KANNANGARA D, HILDER M, et al. The role of vapour deposition in the hydrophobization treatment of cellulose fibres using alkyl ketene dimers and alkenyl succinic acid anhydrides[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2007, 297(1/2/3): 203-210.
- [9] ZHANG W, HE X, LI C, et al. High performance poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystals nanocomposites manufactured by injection molding[J]. *Cellulose*, 2014, 21(1): 485-494.
- [10] ADENEKAN K, HUTTON-PRAGER B. Sticky hydrophobic behavior of cellulose substrates impregnated with alkyl ketene dimer (AKD) via sub- and supercritical carbon dioxide[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 560(5): 154-163.
- [11] QIAN Y, LI N, LI Y, et al. A novel solubility model in a supercritical CO₂[J]. *Thermal Science*, 2018, 22(4): 1853-1856.
- [12] WANG W, QIN C, LI W, et al. Improving moisture barrier properties of paper sheets by cellulose stearoyl ester-based coatings[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 235(1): 115-122.
- [13] SOETA H, LO R G, MASUDA A, et al. Tailoring nanocellulose-cellulose triacetate interfaces by varying the surface grafting density of poly(ethylene glycol)[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(9): 11883-11889.
- [14] 郝梦茜, 张慧, 陈甜甜, 等. 疏水性纤维素纳米纤维气凝胶的制备及性能研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(2): 2107-2112.
- GAO M Q, ZHANG H, CHEN T T, et al. Preparation and characterization of hydrophobic cellulose nanofibril aerogels[J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(2): 2017-2112.
- [15] 钱逢宜, 李蓉, 任学宏. 抗菌疏水棉织物的制备及性能研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(1): 1023-1027.
- QIAN F Y, LI R, REN X H. Preparation and properties of antibacterial hydrophobic cotton fabrics[J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(1): 1023-1027.
- [16] VITAS S, SEGMEHL J S, BURGERT I, et al. Porosity and pore size distribution of native and delignified beech wood determined by mercury intrusion porosimetry[J]. *Materials*, 2019, 12(3): 416-429.
- [17] ILARIA A, DEBORA P, FRANCESCA L, et al. Nanocomposites based on biodegradable polymers[J]. *Materials*, 2018, 11(5): 795-822.
- [18] KASMANI J E, SAMARINA A. Effect of Nano-Cellulose on the Improvement of the properties of paper newspaper produced from chemi-mechanical pulping[J]. *Bioresource*, 2019, 14(4): 8935-8949.
- [19] POUZET M, DUBOIS M, CHARLET K, et al. Fluorination renders the wood surface hydrophobic without any loss of physical and mechanical properties[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 133(12): 133-141.
- [20] JEONG K M, PARK S S, NAGAPPAN S, et al. Highly transparent, organic-inorganic hybrid UV-curable coating materials with amphiphobic characteristics[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 134(9): 323-332.

- [21] LIU D, SHAO Z, GUI J, et al. A polar-hydrophobic ionic liquid induces grain growth and stabilization in halide perovskites[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(74): 11059–11062.
- [22] LUNDAHL M J, KLAR V, AJDARY R, et al. Absorbent filaments from cellulose nanofibril hydrogels through continuous coaxial wet spinning[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(32): 27287–27296.
- [23] PARK T U, LEE J Y, JO H M, et al. Utilization of cellulose micro/nanofibrils as paper additive for the manufacturing of security paper[J]. *Bioresources*, 2018, 13(4): 7780–7791.
- [24] HOANG-LINH N, ZAHID H, SEUL-A P, et al. Sustainable boron nitride nanosheet-reinforced cellulose nanofiber composite film with oxygen barrier without the cost of color and cytotoxicity[J]. *Polymers*, 2018, 10(5): 501–512.
- [25] KHANJANI P, KOSONEN H, RISTOLAINEN M, et al. Interaction of divalent cations with carboxylate group in TEMPO-oxidized microfibrillated cellulose systems[J]. *Cellulose*, 2019, 26(13): 4841–4851.
- [26] RAJINIPRIYA M, NAGALAKSHMAIAH M, ROBERT M, et al. Homogenous and transparent-nanocellulosic films from carrot[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 118(8): 53–64.
- [27] ORELLANA J L, WICHHART D, KITCHENS C L. Mechanical and optical properties of polylactic acid films containing surfactant-modified cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 10(4): 1–12.
- [28] TAEK-JUN C, JI-WON P, HYUN-JI L, et al. The Improvement of mechanical properties, thermal stability, and water absorption resistance of an eco-friendly PLA/Kenaf biocomposite using acetylation[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(3): 376–389.
- [29] LI W, WANG S, WANG W, et al. Facile preparation of reactive hydrophobic cellulose nanofibril film for reducing water vapor permeability (WVP) in packaging applications[J]. *Cellulose*, 2019, 26(31): 3271–3284.
- [30] SOLALA I, BORDES R, LARSSON A. Water vapor mass transport across nanofibrillated cellulose films: effect of surface hydrophobization[J]. *Cellulose*, 2018, 25(18): 347–356.
- [31] GANDINI, ALESSANDRO. Partial or total oxypropylation of natural polymers and the use of the ensuing materials as composites or polyol macromonomers [J]. *Monomers Polymers & Composites from Renewable Resources*, 2008, 8(2): 273–288.
- [32] SOARES B, GAMA N, FREIRE C S R, et al. Spent coffee grounds as a renewable source for ecopolyols production[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(8): 1480–1488.
- [33] SANGUANWONG A, PAVASANT P, JARUNGLUM-LERT T, et al. Hydrophobic cellulose aerogel from waste napkin paper for oil sorption applications[J]. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2020, 35(1): 137–147.
- [34] XUE C H, LI Y R, ZHANG P, et al. Washable and wear-resistant superhydrophobic surfaces with self-cleaning property by chemical etching of fibers and hydrophobization[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(13): 10153–10161.
- [35] HONG F, YAN C J. Preparation and application of monodisperse spherical polymethylsilsequioxane (PM-SQ) beads by sol-gel method[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(7): 1632–1639.
- [36] BAATTI A, ERCHIQUI F, BEBIN P, et al. A two-step sol-gel method to synthesize a ladder polymethylsilsequioxane nanoparticles[J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(3): 1038–1046.
- [37] IBRAHIM I D, JAMIRU T, SADIKU E R, et al. Mechanical properties of sisal fibre-reinforced polymer composites: A review[J]. *Composite Interfaces*, 2016, 23(1): 15–36.
- [38] JOHN M J, ANANDJIWALA R D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites[J]. *Polymer Composites*, 2010, 29(2): 187–207.
- [39] KHANJANZADEH H, BEHROOZ R, BAHRAMI-FAR N, et al. Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 106(9): 1288–1296.
- [40] BELGACEM M N, GANDINI A. Surface and in-depth modification of cellulose fibers[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2015, 18(18): 107–117.
- [41] 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.
- [42] HEUX L, CHAUVE G, BONINI C. Nonflocculating and chiral–nematic self–ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents[J]. *Langmuir*, 2000, 16(21): 8210–8212.
- [43] PHIPPS J S, EICHHORN S J, JOHNS M A, et al. The effect of the dispersion of microfibrillated cellulose on the mechanical properties of melt–compounded polypropylene–polyethylene copolymer[J]. *Cellulose*, 2019, 26(18): 9645–9659.
- [44] KONTTURI K S, BIEGAJ K W, MAUTNER A, et al. Non–covalent surface modification of cellulose nanopapers by adsorption of polymers from aprotic solvents[J]. *Langmuir*, 2017, 33(23): 5707–5712.
- [45] HOSEINZADEH E, TAHA P, WEI C, et al. The impact of air pollutants, UV exposure and geographic location on vitamin D deficiency[J]. *Food & Chemical Toxicology*, 2018, 113(5): 241–254.
- [46] LIU C Z, LI M C, CHEN W M, et al. Production of lignin–containing cellulose nanofibers using deep eutectic solvents for UV–absorbing polymer reinforcement[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 115(9): 259–268.
- [47] LI X P, ZHANG X, WANG N, et al. Range–broadening ultraviolet–blocking regulation of cellulose nanopaper via surface self–absorption with poly(methyl methacrylate)/Avobenzon[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(11): 2981–2989.
- [48] PAUL U C, FRAGOULI D, BAYER I S, et al. Mineral oil barrier sequential polymer treatment for recycled paper products in food packaging[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(1): 155–167.
- [49] RESNIK M, ZAPLOTNIK R, MOZETIC M, et al. Comparison of SF₆ and CF₄ plasma treatment for surface hydrophobization of PET polymer[J]. *Materials*, 2018, 11(2): 1–10.
- [50] KIM S, CHO H, HWANG W. Simple fabrication method of flexible and translucent high–aspect ratio superhydrophobic polymer tube using a repeatable replication and nondestructive detachment process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361(9): 975–981.
- [51] BALU B, BREEDVELD V, HESS D W. Fabrication of "roll–off" and "sticky" superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2008, 24(9): 4785–4790.
- [52] YUAN Y, HAYS M P, HARDWIDGE P R, et al. Surface characteristics influencing bacterial adhesion to polymeric substrates[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(23): 14254–14261.
- [53] IBRAHIM N A, EID B M, ABDEL–AZIZ M S, et al. Effect of plasma superficial treatments on antibacterial functionalization and coloration of cellulosic fabrics[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392(1): 1126–1133.
- [54] MIHAELA P D, SORIN V, ANDI N C, et al. Treatment of nanocellulose by submerged liquid plasma for surface functionalization[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(7): 467–485.
- [55] LEAL S, CRISTELO C, SILVESTRE S, et al. Hydrophobic modification of bacterial cellulose using oxygen plasma treatment and chemical vapor deposition[J]. *Cellulose*, 2020, 10(16): 1–14.
- [56] PURCAR V, RĂDITOIU V, DUMITRU A, et al. Antireflective coating based on TiO₂ nanoparticles modified with coupling agents via acid–catalyzed sol–gel method[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487(1): 819–824.
- [57] SHEN K X, SUN S Y, WANG K, et al. Amphiphilic functionalized montmorillonite as possible carriers for hydrophobic compounds[J]. *Materials Science Forum*, 2019, 4825(6): 260–269.
- [58] ZHOU Y, LIU C, GAO J, et al. A novel hydrophobic coating film of water–borne fluoro–silicon polyacrylate polyurethane with properties governed by surface self–segregation[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 134(9): 134–144.
- [59] QI Y L, CHEN S J, ZHANG J. Fluorine modification on titanium dioxide particles; Improving the anti–icing performance through a very hydrophobic surface[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476(15): 161–173.
- [60] PIETER S, GUSTAAF S, DIRK S. Kaolinite nanocomposite platelets synthesized by intercalation and imidization of poly(styrene–co–maleic anhydride)[J]. *Materials*, 2015, 8(7): 4363–4388.
- [61] SHAH K J, SHUKLA A D, SHAH D O, et al. Effect of organic modifiers on dispersion of organ-

- oclay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties[J]. *Polymer*, 2016, 5(66): 525–532.
- [62] TERZOPOULOU Z, BIKIARIS D N, TRIANTAFYLIDIS K S, et al. Mechanical, thermal and decomposition behavior of poly (ϵ -caprolactone) nanocomposites with clay-supported carbon nanotube hybrids [J]. *Thermochemica Acta*, 2016, 642(80): 67–80.
- [63] XING J, JIAN Z Z, XU B Y, et al. Enhanced oxidation resistance of polyphenylene sulfide composites based on montmorillonite modified by benzimidazolium salt[J]. *Polymers*, 2018, 10(1): 83–92.
- [64] KALEDOVA A, SMOTEK J, STLOUKAL P, et al. Transport properties of poly (lactic acid)/clay nanocomposites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59(12): 2498–2501.
- [65] AL G, AYDEMIR D, KAYGIN B, et al. Preparation and characterization of biopolymer nanocomposites from cellulose nanofibrils and nanoclays[J]. *Journal of Composite Materials*, 2018, 52(5): 689–700.
- [66] AHMAD R, HAMID R, OSMAN S A. Physical and chemical modifications of plant fibres for reinforcement in cementitious composites[J]. *Advances in Civil Engineering*, 2019, 9(12): 1–18.
- [67] TONDI G, HU J, RIZZO F, et al. Tannin-caprolactam and Tannin-PEG formulations as outdoor wood preservatives: Biological properties [J]. *Annals of Forest Science*, 2017, 74(1): 19–30.
- [68] BOULOS L, FORUZANMEHR M R, TAGNIT-HAMOUCHE A, et al. Wetting analysis and surface characterization of flax fibers modified with zirconia by sol-gel method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 313(15): 407–416.
- [69] HUANG L, CHEN K, LIN C, et al. Fabrication and characterization of superhydrophobic high opacity paper with titanium dioxide nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(8): 2600–2605.
- [70] TAYEB A, AMINI E, GHASEMI S, et al. Cellulose nanomaterials-binding properties and applications: A review[J]. *Molecules*, 2018, 23(10): 1–24.
- [71] TIGNO S D, HERRERA M U, BALELA M D L. Hydrophobicity of functionalized TiO₂-based kapok nanocomposite[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 350(25): 857–862.
- [72] EL-HADY M M A, SHARAF S, FAROUK A. Highly hydrophobic and UV protective properties of cotton fabric using layer by layer self-assembly technique[J]. *Cellulose*, 2020, 27(2): 1099–1110.

Research Progress on the Hydrophobization of Food Packaging Based on Plant Fiber

Wang Feijie¹, Wang Liqiang^{1,2*}, Zhang Xinchang^{1,2}

¹*School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu*

²*Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, Jiangsu*

Abstract Petroleum-based compounds have good water resistance, but the waste is difficult to degrade. Cellulose has the advantages of light weight, degradability, and high surface area, and has received widespread attention in the field of food packaging, but its structural characteristics lead to strong hydrophilicity, which limits its application range. This article mainly studies the hydrophobic fibers in food packaging in recent years, and summarizes the methods of inducing hydrophobic modification of the fiber surface through chemical and physical treatment, which has important theoretical value and practical significance for expanding the application field of hydrophobic fibers.

Keywords fiber; hydrophobic; chemical modification; physical modification