

表面酯化修饰纳米纤维素在聚乳酸复合膜中的应用

林丹¹, 赵光磊¹, 何北海¹, 李晓凤²

(1. 华南理工大学轻工科学与工程学院, 广东广州 510640)

(2. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 本文分别以纳米纤维素和酶促酯化改性后的纳米纤维素为增强材料, 以聚乳酸为基质制备了聚乳酸-酯化纳米纤维素复合膜材料。通过对不同种类复合膜材料的透光性、拉伸性能、透湿率等各项性能指标的测定, 对比研究了酯化改性前后纳米纤维素对聚乳酸膜、聚乳酸复合膜性能的影响; 并探讨了脂肪酸链长对聚乳酸复合膜性能的影响。研究发现, 纳米纤维素对聚乳酸的阻隔性能有一定的增强效果, 但其不易分散于聚乳酸中, 导致所制备的复合膜机械性能降低, 膜表面出现明显的纳米纤维素聚团。经酯化疏水改性后所得到的纳米纤维素能分散良好于有机溶剂中, 因而酯化改性对聚乳酸-酯化纳米纤维素复合膜的透明度影响甚小; 同时, 由于酯化纳米纤维素分散性良好, 与聚乳酸具有更强的界面结合力, 因此以酯化改性对酯化纳米纤维素-聚乳酸所制备的复合膜材料的机械性能、阻隔性能等较之未改性纳米纤维素-聚乳酸复合膜有了显著提高。这种新型复合膜可作为可降解性食品包装材料, 在食品化工等领域有着良好的应用前景。

关键词: 纳米纤维素; 表面酯化修饰; 聚乳酸; 复合膜;

文章编号: 1673-9078(2016)8-178-182

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.8.027

Application of Surface Acylated Nanocrystalline Cellulose in Polylactic Acid Based Composite Membranes

LIN Dan¹, ZHAO Guang-lei¹, HE Bei-hai¹, LI Xiao-feng²

(1. College of Light Industry Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. College of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Using nanocrystalline cellulose (NCC) and surface acylated NCC were used as strengthening agents, a new polylactic acid (PLA) based composite membranes were prepared which can be used as biodegradable food packaging materials. The performance of the composite membranes were tested to investigate the effects of acylation modification on the composite membranes. NCC do have reinforce barrier properties on PLA, but not so obviously because of its bad dispersion in PLA, the reunion of NCC also resulting in the reduction of mechanical properties of composite membrane. After hydrophobically modified, NCC ester can be dispersed well in organic solvent, thus has little effect on the transparency of composite films, due to the stronger interfacial bonding force between polylactic acid and NCC ester, the mechanical and barrier properties of the composite films were promoted. As a new kind of degradable food packaging materials, the composite membranes showed great application potential in food related industries.

Key words: Nanocrystalline Cellulose; Surface esterification; polylactic acid; composite membrane

聚乳酸(PLA)是一种重要的可生物降解型塑料, 具有极为优良的机械性能、热塑性等, 是国际公认的绿色高分子食品包装材料。但是, 在室温条件下聚乳酸材料质硬且脆, 具有韧性较差、缺乏柔性和弹性等缺点, 使其在食品包装领域的应用受到限制。向聚乳酸中加入纳米纤维素类化合物构成的复合物可有效克

收稿日期: 2016-05-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(31270636); 新世纪优秀人才项目(NCET-12-0192); 中央高校基本业务费重点项目(2015zz111)

作者简介: 林丹(1991-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 造纸湿部化学

通讯作者: 赵光磊(1975-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 造纸湿部化学

服纯聚乳酸材料在性质上的缺点; 此外, 二者都是高分子材料, 均具有可回收性和生物降解性, 因此可构成目前最具应用前景的一类绿色环保材料; 它可以取代传统的石油基材料, 解决环境污染以及能源紧缺的问题。然而, 在纳米纤维素和聚乳酸复合时, 由于纳米纤维素在非水相介质中难分散, 以及亲水性纳米纤维素和疏水的聚乳酸之间界面粘结性不好, 使得纳米纤维素与聚乳酸形成的复合材料机械性能、阻隔性能等下降。如能将纳米级纤维素均匀地分散于聚乳酸基体, 不仅可以制备出一种可生物降解的复合材料, 同时可能获得一种具有极高力学性能、阻隔性能的食品包装级材料^[1-3]。该新型复合材料可望在汽车、包装

以及生物医药领域都有潜在的广阔的应用前景。

为了解决亲水的纳米纤维素和疏水的聚乳酸之间的分散问题,国内外学者做了大量研究工作。例如,Raquez 使用三烷氧基硅烷(包含有烷基、氨基和丙烯酰氧基)对纳米纤维素进行表面疏水化改性,将化学修饰的纳米纤维素掺入聚乳酸中,通过熔体挤出制备了一种纳米纤维素-聚乳酸复合材料,研究表明,熔融处理没有破坏纳米材料的结构,同时复合材料的热学、机械性能都明显增强^[4]。Espino-Pérez 等^[5]用正十八烷基异氰酸酯对纳米纤维素(CNW)进行表面接枝,改性纤维素(CNW-ICN)成功分散于高分子基质中,聚乳酸基质中加入 2.5%的 CNW-ICN,复合材料的拉伸强度增加了 10 MPa,同时也增强了氧气和水蒸气的阻隔性能。本研究前期工作中,提出了一种酶法催化纤维素多糖表面的活性羟基进行化学修饰,获得了酯化修饰的纳米纤维素,其能均匀地分散在有机溶剂或聚合物基质中。在此基础上,本论文以表面酯化修饰的纳米纤维素为增强相,与聚乳酸基质进行复合,制备了聚乳酸-酯化纳米纤维素复合膜材料,并同时制备了聚乳酸膜、聚乳酸-纳米纤维素复合膜;对比分析了聚乳酸膜、聚乳酸-纳米纤维素复合膜以及聚乳酸-酯化纳米纤维素复合膜的机械性能、透光性能、阻隔性能等理化特性。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

恒温振荡培养箱(太仓市实验设备厂),FT-IR 红外分析仪(德国 Bruker 公司),拉伸压缩材料试验机(美国英斯特朗公司),透湿性测试仪(济南兰光机电技术有限公司),压差法气体渗透仪(济南兰光机电技术有限公司),脂肪酶 Candia Antarctica B (Novozym 435),纳米纤维素(NCC,北京纳米纤维素技术研发中心),二甲基亚砜(DMSO,上海凌峰化学试剂有限公司),多聚甲醛(PF,天津市福晨化学试剂厂),丙烯酸酯(VP, Sigma-Aldrich),月桂酸乙烯酯(VL, Sigma-Aldrich),叔戊醇(上海晶纯试剂有限公司),氢氧化钠(上海润捷化学试剂有限公司),盐酸(广州化学试剂厂)

1.2 方法

1.2.1 纳米纤维素的表面酯化修饰

在 100 mL 的圆底烧瓶中加入 0.54 g NCC, 0.36 g PF 以及 16.2 mL DMSO 在 110 °C 下恒温搅拌 30 min,得到均匀分散的纳米纤维素溶液;将溶液降温,转移

至磨口带塞的三角瓶中,加入 5.4 mL 叔戊醇, 0.35 g 脂肪酶, VP/AGU: 15/1 (mol/mol), VL/AGU: 9/1 (mol/mol),置于恒温振荡器中,在温度 50 °C、转速 180 r/min 下反应不同的时间 8 h;反应结束后,过滤掉脂肪酶,溶液在 9800 r/min 下离心 5 min,去除上层清液,得到的沉淀物用无水乙醇洗涤三遍,在 40 °C 下真空干燥 48 h 去除残余的有机溶剂和过量的烯醇酯。

1.2.2 取代度的测定

纳米纤维素酰化产物取代度的测定采用滴定法^[6],准确称取研磨好的样品(0.2 g),置于 100 mL 的锥形瓶中,加入 10 mL 75%的乙醇与之混合。样品加热至 50 °C 并保持 30 min。接着加入三滴酚酞指示剂,用 0.1 mol/L NaOH 溶液滴定溶液至微红。再加入 10 mL 浓度为 0.1 mol/L NaOH 溶液,在 50 °C 下加热 15 min。最后将锥形瓶置于室温搅拌 48 h,皂化结束后用蒸馏水将瓶壁上残留的碱液冲下去,再用 0.1 mol/L HCl 标准液滴定,溶液红色消失作为终点。同时采用纳米纤维素原样做空白对照实验。所使用的 NaOH 和 HCl 溶液分别使用标准邻苯二甲酸氢钾和碳酸钠进行标定。纳米纤维素酯的取代度计算公式如下:

$$DS = 162C(V_0 - V)/1000M$$

其中,C 为所用 HCl 标准溶液的浓度(mol/L),V₀与 V 分别为原纳米纤维素、脂肪酸纳米纤维素酯滴定所消耗的 HCl 标准溶液体积(mL),M 为样品的质量(g)。

1.2.3 复合膜的制备

聚乳酸和改性纳米纤维素在真空干燥箱中干燥 24 h。称取 0.05 g 改性纳米纤维素,加入 10 mL 二氯甲烷,常温搅拌 1 h,其间超声 15 min 两次,至改性纳米纤维素在二氯甲烷中分散均匀。称取 4.95 g 聚乳酸和 40 mL 二氯甲烷置于 100 mL 磨口带塞锥形瓶中,放置于磁力加热搅拌器上常温搅拌 2 h,直至聚乳酸颗粒完全溶解。再将分散好的改性纳米纤维素倒入聚乳酸溶液中,常温下搅拌 4 h,至改性纳米纤维素完全分散在聚乳酸中。将溶解好的样品超声 15 min,去除样品中的气泡,再流延至聚四氟乙烯板,在常温下干燥 12 h 后,置于 40 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h 后,揭膜。制备好的样品膜在 25 °C 和 25%RH 下平衡 24 h 后备用。同样,用上述方法制备聚乳酸,聚乳酸-未改性纳米纤维素复合膜作为对照组。

1.2.4 机械性能测试

将制成的薄膜裁剪成长 70 mm,宽 10 mm 的长条,测试其厚度,使用 INSTRON 5565 型拉伸压缩材料试验机测试样品的机械性能,样品的测试长度为 20 mm,测试速率为 60 mm/min。

1.2.5 透湿性分析

用取样器裁剪样品,成直径为 74 mm 的圆片,放入透湿性测试仪中进行透湿性能分析。

1.2.6 透氧性分析

用取样器裁剪样品,成直径为 100 mm 的圆片,测量样品厚度,使用压差法气体渗透仪测试透氧性能。

2 结果与分析

2.1 纳米纤维素-聚乳酸复合膜的机械性能分析

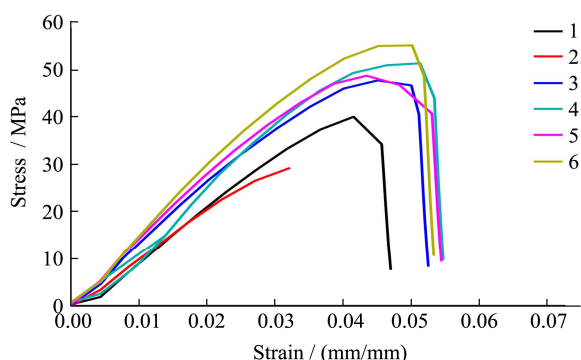


图1 复合材料拉伸性能测试

Fig.1 Typical stress-strain curves comparing neat PLA, PLA-NCC and PLA-acetylated NCCs

注: (1) PLA; (2) PLA-NCC; (3) PLA-NCC 丙酸酯, DS=0.08; (4) PLA-NCC 丙酸酯, DS=0.24; (5) PLA-NCC 月桂酸酯, DS=0.07; (6) PLA-NCC 月桂酸酯, DS=0.16。

为了研究改性前后纳米纤维素对复合材料力学性能的影响,纯聚乳酸和酯化改性纳米纤维素-聚乳酸复合材料通过拉伸性能测试所得到的拉伸应力-应变曲线如图 1 所示。对纯聚乳酸的力学测试表明其具有较强的脆性,文献中所测得拉伸强 30~60 MPa^[7,8],本实验的测试值在此范围之内。

对图中数据分析表明,添加了 1% (质量分数) 的 NCC 导致复合膜的机械性能降低,可能是由于纳米纤维素的团聚以及亲水性的纳米纤维素与疏水性的聚乳酸基质之间的界面粘结力很弱^[9-10]。加入 1% 取代度为 0.08 和 0.24 的丙酸酯化改性纳米纤维素的复合材料的拉伸强度分别为 47.6 MPa 和 51.2 MPa, 相比纯 PLA 提高了 19.3% 和 28.3%, 加入取代度为 0.07 和 0.16 的月桂酸酯化改性纳米纤维素的复合材料的拉伸强度分别为 48.7 MPa 和 55.1 MPa, 相比纯 PLA 提高了 22.1% 和 38.1%。对比 NCC-聚乳酸复合膜, 添加改性纤维素之后, 复合膜的机械性能明显增强, 表明改性后纳米纤维素更有助于增强聚乳酸基质, 使复合膜的机械强度提升。由于酯化改性后纳米纤维素有大

的长径比, 在聚乳酸容易分散成而形成网状结构, 同时, 纳米纤维素改性后疏水性能增强, 能更好地与聚乳酸结合在一起, 从而改性纤维素对复合材料起到了良好的增韧效果^[11]。对 NCC 改性时, 不同的酰基供体取代 NCC 上的活性羟基, 从而对 NCC 的性能也产生不同的影响, 对比月桂酸酯化改性纳米纤维素-聚乳酸以及丙酸酯化改性纳米纤维素-聚乳酸复合膜的机械性能, 分析表明采用长链烯醇酯对 NCC 进行改性, NCC 表面接入疏水性更强的基团, 可使得改性产物的疏水性更强, 与聚乳酸的结合力增强, 因此采用月桂酸丙酸酯对 NCC 进行酯化改性得到的产物与聚乳酸复合具有更强的机械性能。同时, 改性产物取代度越高, 复合膜的机械性能也越强。

2.2 纳米纤维素-聚乳酸复合膜透光性能分析

文献表明, 未经改性的纳米纤维素在聚乳酸中分散困难, Sanchez-Garcia^[105]等发现未经修饰的纳米纤维素的加入使得聚乳酸膜的透明度下降。Fortunati^[106]等制备纳米纤维素-聚乳酸复合膜也得到相同的结果。图 2 为复合材料薄膜的视觉效果图。图 (a) 为纯聚乳酸薄膜, 其透明度很高, 表面光滑。加入 1% 纳米纤维素的复合膜如图 (b) 所示, 透明度有所下降, 且由于纳米纤维素在聚乳酸基质中分散不均, 有部分纳米纤维素发生团聚, 使得复合材料出现少量肉眼可见的白色团聚颗粒, 从而使得复合膜的透明度降低。图 2(c)~2(f) 分别为丙酸纳米纤维素酯 (DS=0.08)-聚乳酸, 丙酸纳米纤维素酯 (DS=0.24)-聚乳酸, 月桂酸纳米纤维素酯 (DS=0.07)-聚乳酸和月桂酸纳米纤维素酯 (DS=0.17)-聚乳酸复合膜的视觉效果图, 从图中可以看出, 加入改性纳米纤维素作增强剂后, 复合膜未出现聚集团聚颗粒, 因为改性后纳米纤维素能够均匀分散在聚乳酸基质中, 薄膜的透明度略微下降, 在肉眼可视的条件下, 改性的纳米纤维素在聚乳酸基质中分布均匀。

2.3 纳米纤维素-聚乳酸复合膜的透湿阻隔性能分析

作为包装材料, 膜的阻隔性能是极其重要的性能指标, 拥有良好的阻隔水蒸气和氧气的性能, 能让密封的食品接触到水气的可能性降低, 同时也不容易被氧化, 从而能够使食品拥有更长的保质期。曲折因子对材料的传输性能具有重要影响, 影响因素包括填料的形状和长径比、剥离和分散程度、用量、对基质的粘附力度以及孔隙率等。纳米纤维素具有高的长径比,

大的比表面积, 因而是理想的高分子材料增强剂, 图3可以得出, 纯 PLA 的透湿率是 $121.3 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 。加入 1% 的纳米纤维素后, 复合膜的透湿率为 $108.5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$, 相对于纯 PLA 样品而言, 对水蒸气的阻隔性能增强了 10%, 可能的原因是纳米级的纤维素在聚乳酸中有较好的分散, 同时具有较高的结晶度, 从而对水蒸气产生了更有效的阻碍作用, 从而使阻隔水蒸气性能增强^[12]。

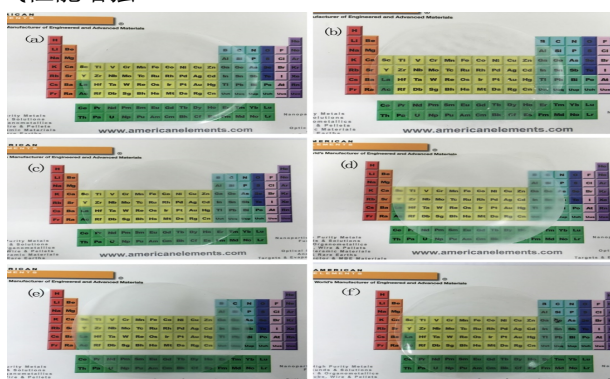


图2 纯 PLA 及复合膜的外观形貌

Fig.2 The appearance of neat PLA and composite films

注: (a) PLA; (b) PLA-NCC; (c) PLA-NCC 丙酸酯, DS=0.08; (d) PLA-NCC 丙酸酯, DS=0.24; (e) PLA-NCC 月桂酸酯, DS=0.07; (f) PLA-NCC 月桂酸酯, DS=0.16。

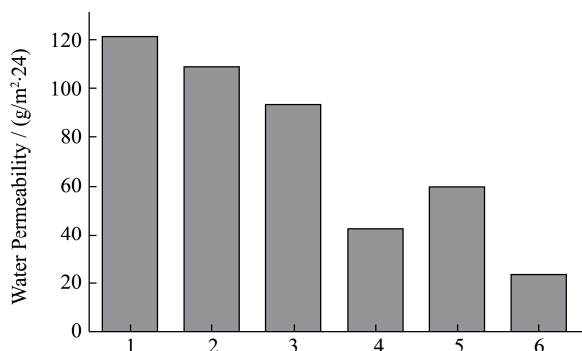


图3 纯 PLA 及复合膜的透湿率

Fig.3 The water vapor permeability of neat PLA and composite films

注: (1) PLA; (2) PLA-NCC; (3) PLA-NCC 丙酸酯, DS=0.08; (4) PLA-NCC 丙酸酯, DS=0.24; (5) PLA-NCC 月桂酸酯, DS=0.07; (6) PLA-NCC 月桂酸酯, DS=0.16。

使用短链的烯醇酯对纳米纤维素改性, 得到的聚合度为 0.08 和 0.24 的纳米纤维素丙酸酯作为填料制备的聚乳酸复合膜的透湿率分别为 $93.6 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 、 $42.5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$, 对比纯 PLA 阻隔性能分别增强了 22.8% 和 65%, 对比较 NCC 原样, 取代度高的改性样品透湿率显著提高, 取代度越高, 复合膜的阻隔水蒸气性能越好, 因为对纳米纤维素进行酯化改性后, 其疏水性增强, 与基质的界面黏结性能增强, 同时在聚乳酸基质

中分散性能增强, 形成均一紧密的疏水性的网状结构, 因而使得材料的阻水性能提高。使用长链的月桂酸乙烯酯对纳米纤维素改性, 得到聚合度为 0.07、0.16 的纳米纤维素月桂酸酯的透湿率分别为 $59.7 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 、 $23.2 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$, 比纯 PLA 阻隔性能分别增强了 50.7%、80.9%, 比短链纳米纤维素酯的阻隔性能更好, 因为用长链的烯醇酯对纳米纤维素进行表面修饰, 纳米纤维素表面的羟基被疏水的长链烃取代, 因此网状结构的疏水性能更强, 从而制备的复合材料阻隔性能更高。

2.4 纳米纤维素-聚乳酸复合膜的透氧阻隔性能分析

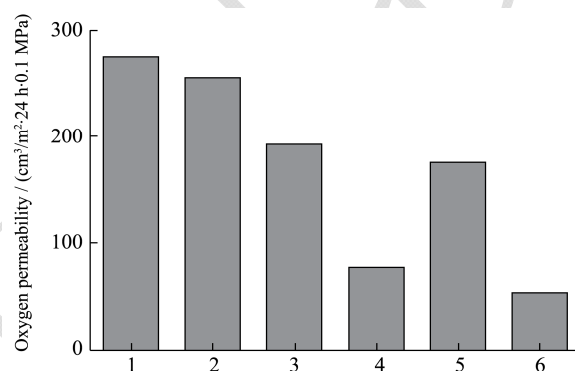


图4 纯 PLA 及复合膜的透氧率

Fig.4 The oxygen permeability of neat PLA and composite films

注: (1) PLA; (2) PLA-NCC; (3) PLA-NCC 丙酸酯, DS=0.08; (4) PLA-NCC 丙酸酯, DS=0.24; (5) PLA-NCC 月桂酸酯, DS=0.07; (6) PLA-NCC 月桂酸酯, DS=0.16。

Ayranci 等^[13]认为, 水蒸气的扩散是由阻隔性聚合物的疏水性控制, 同时分析气体的渗透性能也是很重要的, 这是食品包装材料的重要选择性参数之一。图4为纯 PLA 及复合膜的透氧率, 纯 PLA 得透氧率为 $274 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa}$, 加入纳米纤维素后, 透氧率为 $255 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa}$ 。虽然增强剂和基质之间的界面结合力很弱, 但是纳米纤维素表面有众多的羟基, 具有很高的极性, 对非极性的 O_2 分子阻隔性较强, 因此膜的阻隔氧气的的能力增强, 聚合度为 0.08 和 0.24 的纳米纤维素丙酸酯的隔氧率与纯聚乳酸相比分别增强了 30% 和 73%, 加入高结晶度、高长径比的增强材料, 有利于阻碍气体的渗透, 而且纳米纤维素酯化改性后, 在聚乳酸基质的分散程度大大改善, 形成了一种均一致密的疏水性三维网络结构, 同时与聚乳酸的界面结合能力增强^[10], 因此透氧率显著降低, 且改性产物取代度越高, 复合膜的阻氧性能越好。聚合度为 0.07 和 0.16 的纳米纤维素月桂酸酯的隔氧率与纯聚乳酸相比分别增强了 36% 和 90%, 接枝长链脂

肪酸酯后,阻隔氧气的性能相比丙酸纳米纤维素酯增加更加显著,说明,采用长链烯醇酯对纳米纤维素改性,能够得到疏水性能更强,与聚乳酸结合性能更好的产物,制备的复合膜具有更加优良的阻隔水蒸气和氧气的性能。

3 结论

3.1 酯化改性后的纳米纤维素能够均匀分散在聚乳酸基质中,加入1%取代度为0.08和0.24的纳米纤维素丙酸酯的拉伸强度相比纯PLA提高了19.3%和28.3%,加入取代度为0.07和0.16的纳米纤维素月桂酸酯的拉伸强度相比纯PLA提高了22.1%和38.1%,这归因于疏水改性后的样品与聚乳酸之间形成了良好的网络结构和较好的界面粘合。

3.2 透光性分析结果显示,纳米纤维素在聚乳酸中部分团聚,膜表面出现白色可见颗粒,表面酯化改性后,改性产物在弱极性的有机溶剂中的分散性能显著增强。

3.3 纳米纤维素填料自身高的结晶度和长径比等对聚乳酸复合膜的阻隔性能有一定的增强作用,但分散较差。酯化改性后,填料的分散性能增强、与基质的界面粘结力增强,对复合膜的阻隔蒸汽能力有很大的提升,对纳米纤维素进行长链酯化改性后的复合膜的阻隔性能优于短链酯化改性后的复合膜,因为随着碳链的增加,改性产物能够更好地分散在弱极性溶剂中,与聚乳酸的结合能力也更强,更有利于致密纤维素网络的形成。同时产物取代度越高,阻隔能力越强,更有利于食品的保鲜与保质。

参考文献

- [1] Lu Y, Cueva M C, Lara-Curzio E, et al. Improved mechanical properties of polylactide nanocomposites-reinforced with cellulose nanofibrils through interfacial engineering via amine-functionalization [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 131: 208-217
- [2] 曲萍,周益同,张小丽,等.纳米纤维素/聚乳酸复合材料的性能研究[J].现代化工,2011,S1:221-224
QU Ping, ZHOU Yi-tong, ZHANG Xiao-li, et al. Study on properties of cellulose nanowhiskers/poly (lactic acid) composites [J]. Modern Chemical Industry, 2011, S1: 221-224
- [3] 俞秋燕,严灵芝,刘翔,等.聚乳酸/改性纳米纤维素复合材料制备及性能[J].包装工程,2016,37(7):28-32
YU Qiu-yan, YAN Ling-zhi, LIU Xiang, et al. Preparation and performance of poly (lactic acid)/modified cellulose nanocrystal composite materials [J]. Packaging Engineering, 2016, 37(7): 28-32
- [4] Raquez J M, Murena Y, Goffin A L, et al. Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach [J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(5): 544-549
- [5] Espino-Pérez E, Bras J, Ducruet V, et al. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly (lactide) based bionanocomposites [J]. European Polymer Journal, 2013, 49(10): 3144-3154
- [6] Astm. Standard test methods of testing cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate [J]. ASTM, 2010, 6(3): 817-896
- [7] Pei A, Zhou Q, Berglund L A. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly (L-lactide) (PLLA)-Crystallization and mechanical property effects [J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(5): 815-821
- [8] Elangovan D, Yuzay I E, Emselke S, et al. Poly(L-lactic acid) metal organic framework composites: optical, thermal and mechanical properties [J]. Polymer International, 2012, 61(1): 30-37
- [9] Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites [J]. Biomacromolecul Les., 2009, 10(2): 425-432
- [10] Sanchez-Garcia M D, Lagaron J M. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid [J]. Cellulose, 2010, 17(5): 987-1004
- [11] Fortunati E, Armentano I, Zhou Q, et al. Microstructure and nonisothermal cold crystallization of PLA composites based on silver nanoparticles and nanocrystalline cellulose [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(10SI): 2027-2036
- [12] Sanchez-Garcia M D, Gimenez E, Lagaron J M. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(2): 235-244
- [13] Ayranci E, Tunc S. The effect of fatty acid content on water vapour and carbon dioxide transmissions of cellulose-based edible films [J]. Food Chemistry, 2001, 72(2): 231-236