

微纤化纤维素/聚乳酸薄膜的制备及性能分析

唐丽丽, 陈蕴智, 张正健, 赵华凤
(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 将微纤化纤维素(MFC)和聚乳酸(PLA)共混成膜, 以提高薄膜的透湿、透氧、阻光等性能, 满足果蔬等食品的包装要求。**方法** 采用酶解法与机械处理的方法制备 MFC, 使用硅烷偶联剂 KH560 对 MFC 进行疏水改性处理, 再将改性处理的微纤化纤维素(MFC-S)与 PLA 共混制成薄膜。**结果** 当 MFC-S 的质量分数为 0.75% 时, MFC-S/PLA 共混包装膜的拉伸强度比纯 PLA 膜增加了 13.3%, 当 MFC-S 的质量分数为 2% 时, MFC-S/PLA 共混包装膜的透氧系数为纯 PLA 膜的 1.43 倍, 透湿系数为纯 PLA 膜的 1.26 倍, 透光率降低了 60%, 阻光效果较好。**结论** MFC-S 的质量分数为 0.75% 时, 包装膜的拉伸强度较好; MFC-S 的质量分数为 2% 时, 透氧、透湿、阻光性较好。

关键词: 微纤化纤维素; 聚乳酸; 硅烷改性; 共混包装膜

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)15-0047-06

Preparation of Microfibrillated Cellulose/Polylactic Acid Film and Its Property Analysis

TANG Li-li, CHEN Yun-zhi, ZHANG Zheng-jian, ZHAO Hua-feng
(Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The paper aims to blend Microfibrillated cellulose (MFC) and polylactic acid (PLA) to form membrane to improve moisture permeability, oxygen permeability and light resistance, etc. of the film to meet requirements on packaging of fruits, vegetables, etc. MFC was prepared by enzymatic hydrolysis and mechanical treatment. Coupling agent KH560 was applied to have hydrophobic modification treatment of MFC. The modified PLA (MFC-S) was mixed with PLA to prepare thin film. When the MFC-S content was 0.75%, the tensile strength of MFC-S/PLA blend film was 13.3% more than that of the pure PLA film. When the content of MFC-S was 2%, the oxygen permeability coefficient of MFC-S/PLA blend film was 1.43 times of the pure PLA film, its moisture permeability coefficient was 1.26 times of the pure PLA film, and its light transmittance was reduced by 60%. It had good light blocking effect. The packaging film has good tensile strength when the content of MFC-S is 0.75%; the film has good oxygen permeability, moisture permeability and light resistance when the content of MFC-S is 2%.

KEY WORDS: micro fibroin; polylactic acid; silane modification; blend packaging film

近年来, 由于白色污染严重, 给环境带来巨大压力, 因此包装材料行业开始着眼于绿色可降解材料^[1], 例如淀粉、纤维素、壳聚糖等天然可降解材料具有来源广泛、价格低廉、无污染、易于分解等优点^[2], 聚乳酸、聚乙烯醇、聚己内酯等人工合成可降解材料可以与天然可降解材料进行共混制成符合食品包装标准的复合材料。微纤化纤维素具有较强的化学反应活

性、高强度、较大比表面积、高亲水性等优异性能, 聚乳酸具有优异的后加工性、气体阻隔性、热阻隔性、生物相容性和透明性等, 因此作为可降解材料的微纤化纤维素和聚乳酸便成为了广泛研究的对象, 但单一聚乳酸材料性能上也存在一些不足, 如脆性高、抗冲击性差、热变形温度低、亲水性差等, 若将其与微纤化纤维素复合成为一种新型材料, 不仅能发挥 2

收稿日期: 2017-04-13

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术研究计划青年项目 (15JCQNJC42300)

作者简介: 唐丽丽 (1993—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻微纤化纤维素的制备。

通讯作者: 张正健 (1981—), 男, 天津科技大学副教授, 主要研究方向为微纤化纤维素的制备和改性。

种材料的优点,还能呈现出单一材料所不具备的新性能^[3-5]。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料:聚乳酸,南通九鼎生物工程有限公司;桉木漂白硫酸盐浆板,山东晨鸣纸业有限公司;硅烷偶联剂 KH560,工业级,东莞市常平显信塑化经营部;二氯甲烷,无水乙醇,天津市江天化工技术有限公司;乙酸钠,冰乙酸,无水氯化钙,天津市元立化工有限公司;苏柯汉纤维素酶,山东潍坊苏柯汉生物公司。

主要仪器:Instron 3369 电子万能材料试验机,美国英斯特朗公司;DRK203A 薄膜标准测厚仪,济南德瑞克仪器有限公司;GDP-C 透气测定仪,德国布鲁格公司;0.033 m² 透湿杯,承德市科承试验机有限公司;SU-1510 扫描式电子显微镜,日本日立公司;RL-Z1B1 紫外分光光度计,上海思尔达科学仪器有限公司;9701054 浆料解离器,瑞典 Lorentzen & Wettre 公司;AT-WL 瓦利打浆机,济南安尼麦特仪器有限公司;267PFI 磨,挪威 Hamjern Hamar 公司;ZDL-100 打浆度测定仪,四川宜宾造纸厂;GYB60-6S 高压均质机,上海东华高压均质机厂;HB43-S 梅特勒水分测定仪,上海仪电科学仪器有限公司。

1.2 步骤

1.2.1 微纤化纤维素的制备

采用纤维素酶与机械处理相结合的方法来制备微纤化纤维素^[6-8],具体制备过程:用瓦利打浆机将浸泡后的桉木漂白硫酸盐浆板进行打浆,使其打浆度达到 30°SR;称取绝干量为 30 g 的纸浆放入烧杯中,用乙酸钠和冰乙酸配制适当的酸性缓冲溶液,再将纸浆配成一定质量分数的浆料;之后将浆料进行水浴加热,同时用搅拌器进行搅拌,待浆料分散均匀后加入预先配好的纤维素酶溶液,并放入密封袋中;定时揉搓浆袋使两者充分接触,待反应结束后,对纤维素酶进行灭活处理;然后取出浆袋,用真空泵进行抽滤,收集滤液,采用 DNS 染色法测定滤液的葡萄糖产量,计算出纤维获得率为 95%;之后将抽滤好的纤维素放到保鲜袋中,用蒸馏水配成质量分数为 10%的浆料;接着用 PFI 磨浆机进行机械处理,待打浆度达到 88°SR 时停止打浆,用高压均质机对打好的浆料进行多次高压均质处理^[9],制备出 MFC。

1.2.2 微纤化纤维素的硅烷化改性

1) 称取一定比例的无水乙醇和水,用冰乙酸和乙酸钠调节溶液的 pH 值为 4~5,将其置于三口烧瓶中,然后将一定量的硅烷偶联剂 KH560 加入三口烧瓶中,并置于 80 °C 恒温水浴锅中加热搅拌(其中偶

联剂质量分数为 3%),30 min 后加入 MFC,继续搅拌 2~3 h,反应结束后将体系静置,冷却至室温。

2) 采用溶剂置换法,用无水乙醇对改性好的 MFC 悬浮液进行真空抽滤处理,直到 MFC 中的水分被完全置换出,最后用无水乙醇将抽滤后的 MFC 稀释到质量分数为 1%,即获得改性程度不同的微纤化纤维素^[4,10-11]。

1.2.3 微纤化纤维素与聚乳酸共混膜的制备

将不同用量的 MFC-S 加入溶有 PLA 的二氯甲烷溶液中,其中 MFC-S 的质量分数依次为 0.25%,0.5%,0.75%,1%,2%。将混合后的溶液置于磁力搅拌器下搅拌,以使改性后的 MFC 在溶有 PLA 的二氯甲烷溶液中均匀分散,最后采用溶液浇铸法在实验室自制玻璃槽中,于通风橱内干燥成膜,将制得的薄膜置于 50 °C 的电热鼓风干燥箱中,使膜中的溶剂挥发^[12-15],所制得的薄膜厚度为(45±2)μm。

2 微纤化纤维素/聚乳酸共混膜的性能测试

1) 力学性能。使用美国英斯特朗公司的 Instron 3369 型电子万能材料试验机对试样的拉伸强度和断裂伸长率进行测试,每个样品均选取 5 个平行试样,试验机的测试速度设为 10 mm/min,上下夹具的距离设为 50 mm。具体的实验过程参考 GB/T 6672—2001《塑料薄膜和薄片厚度测定机械测量法》和 GB/T 13022—91《塑料薄膜拉伸性能试验方法》。

2) 透氧性能。根据 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法 压差法》和 GB/T 6672—2001《塑料薄膜和薄片厚度测定 机械测量法》,依次裁取长约 100 mm,宽约 10 mm 的试样,每个样品裁取 3 个平行试样,用薄膜透气测定仪对其进行透氧性能的测试。

3) 透湿性能。文中实验参考 GB 1037—88《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法 杯式法》,采用杯式测试法对 MFC/PLA 共混包装膜的透湿性进行测试,在每组待测样品中剪取 3 个圆形平行试样,试样直径约为 70 mm,实验温度为 23 °C,相对湿度为 90%。

4) 透光性能。分别裁取长约 400 mm,宽约 200 mm 的测试薄膜,放到 UV-9100 紫外-可见分光光度计中测试共混膜对光线的透过率,波长为 200~800 nm。

3 结果与讨论

3.1 改性微纤化纤维素的红外光谱分析

用溴化钾压片法对 MFC 和 MFC-S 进行化学成分测定,其中光谱仪的扫描范围为 4000~400 cm⁻¹,扫描次数为 16 次,分辨率为 4 cm⁻¹。改性前后的 MFC 的红外光谱见图 1。

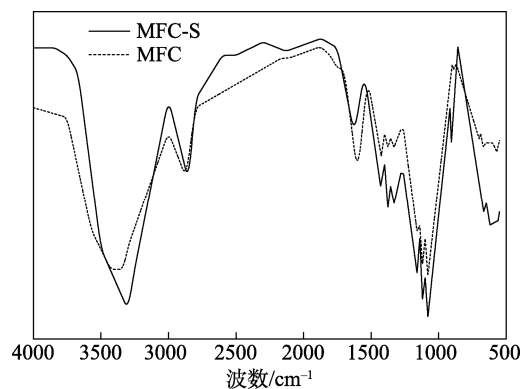


图 1 改性前后的 MFC 的红外光谱

Fig.1 Infrared spectra of MFC before and after modification

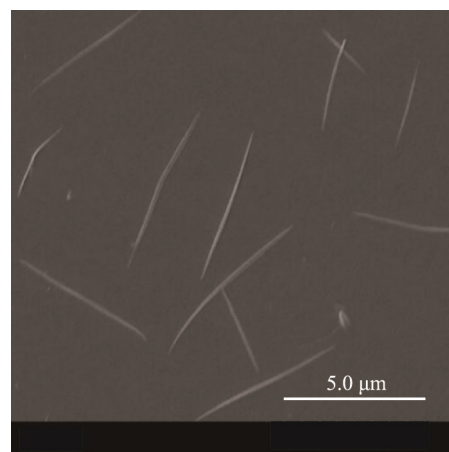
通过对 MFC 和 MFC-S 的红外光谱图的测定,可根据基团吸收峰位置判断出 MFC 是否改性成功。微纤化纤维素的化学组成与纤维素相同,其化学结构中主要含有—OH 和—C—C 两种官能团。硅烷偶联剂 KH560 中含有的主要官能团有—Si—O—, —C—C—, —C—O—, —CH₃ 和环氧基。由图 1 可知,未改性 MFC 的化学成分中含有的—OH 和—C—C—官能团分别在红外光谱图 3340, 1375 cm⁻¹ 附近有吸收峰出现。MFC-S 中,除了与未改性 MFC 具有相同基团(—OH, —C—C—)外,在 1450~1470, 1000~1220, 913, 511 cm⁻¹ 附近谱带位置上也有吸收峰出现,这些分别表示—CH₃、—C—O—、环氧基、环氧基和—Si—O—官能团的存在,证明 MFC 已改性成功。其中, MFC-S 在 3340 cm⁻¹ 附近的吸收峰右移,说明微纤化纤维素表面的羟基与硅烷偶联剂 KH560 发生了偶联反应,形成羟基缔合峰。

3.2 表面形貌分析

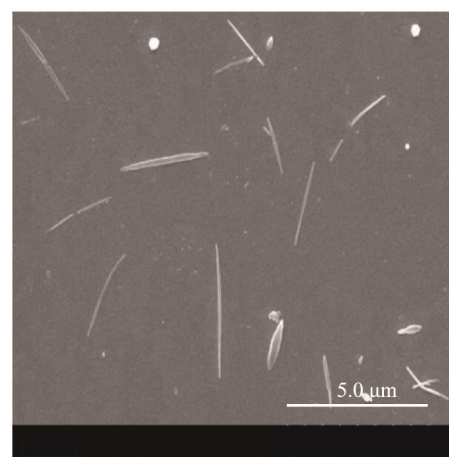
实验采用 SU1510 型扫描电子显微镜对改性前后 MFC 的微观结构进行分析,其微观结构见图 2。可以看到,经纤维素酶与机械处理相结合的方法制得的 MFC 呈棒状结构,其直径在 100~200 nm 之间,长约 20 μm,长径比较大, MFC-S 在形态上与未改性的 MFC 没有太大的区别。

3.3 MFC-S/PLA 共混薄膜的力学性能

MFC-S 添加量对 PLA 包装膜拉伸强度、断裂伸长率的影响见图 3,可以看出,随着 MFC-S 添加量的增加, MFC-S/PLA 共混包装膜的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势。在 MFC-S 质量分数为 0.75% 时,共混包装膜的拉伸强度为 40.9 MPa,而纯 PLA 膜的拉伸强度为 36 MPa,增加了 13.3%。随着 MFC-S 添加量的增加, MFC-S/PLA 共混包装膜的断裂伸长率呈现先上升后下降再上升的趋势,当 MFC-S 质量分数为 2% 时制得的共混膜较厚,虽然其断裂伸长率有所增加,但严重影响了 PLA 膜的透明度。经分析,



a MFC



b MFC-S

图 2 改性前后的 MFC 的微观形貌

Fig.2 Micro morphology of MFC before and after modification

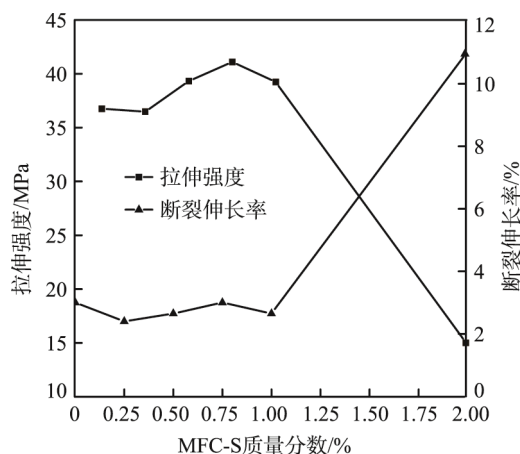


图 3 MFC-S 添加量对 PLA 包装膜拉伸强度、断裂伸长率的影响

Fig.3 Effect of MFC-S content on tensile strength and elongation at break of PLA packaging film

MFC-S 作为分散相加入连续相 PLA 中,破坏了聚乳酸分子之间的连续性,且 MFC-S 分子中的羟基与 PLA 分子中的 C=O 键产生的作用力比 PLA 分子自身的作用力小,不足以弥补对其产生的破坏作用。当 MFC-S 的添加量较少时, MFC-S 分子之间以及

MFC-S 与 PLA 分子之间不能形成一定的网状结构;当 MFC-S 的添加量较多时,由于其较低的改性程度,表面裸露的极性羟基会产生团聚现象,不能在 PLA 中均匀分散,从而与聚乳酸分子间形成较弱的粘结界,因此当有外力存在时,共混膜极易断裂,导致其拉伸强度和断裂伸长率有所下降,这与宋亚男和王正良等的研究结果是一致的^[14, 16-17]。

3.4 MFC-S/PLA 共混薄膜的透氧和透湿性能

MFC-S 添加量对 PLA 包装膜透氧、透湿性能的影响见图 4,其中 MFC-S 中 KH560 的质量分数为 3%。由图 4 可知,随着 PLA 膜中 MFC-S 含量的增加,共混包装膜的透氧性均呈逐渐增加的趋势,在 MFC-S 的质量分数为 2% 时,共混包装膜的透氧系数达到了 $4.57 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,为纯 PLA 膜的 1.43 倍。这是因为当 MFC-S 作为分散相加入基材 PLA 时,导致薄膜表面产生微孔,因此进一步增加了氧分子在薄膜中的透过率,随着 MFC-S 添加量的不断增加,会有部分 MFC-S 产生絮凝或团聚现象,薄膜表面的孔隙数不仅会随之增加,也会相应增大,因此其透气性更强。

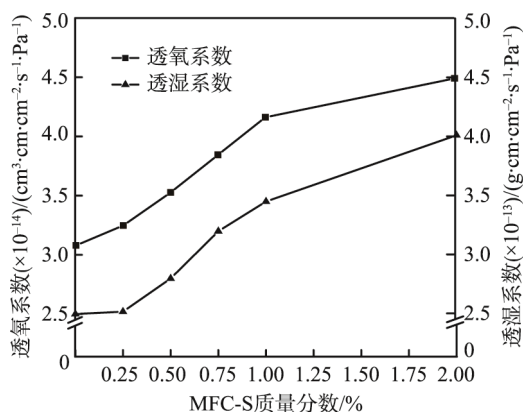


图 4 MFC-S 添加量对 PLA 包装膜透氧、透湿性能的影响
Fig.4 Effect of MFC-S content on oxygen permeability and water vapor permeability of PLA packaging film

随着 PLA 膜中 MFC-S 含量的增加,共混薄膜的透湿性仍呈逐渐增加的趋势,且透湿系数的变化趋势与共混膜透氧系数的变化趋势基本一致。当 MFC-S 的质量分数为 2% 时,共混包装膜的透湿系数达到了 $4.01 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,为纯 PLA 膜的 1.26 倍。这是因为以 MFC-S 作为分散相加入连续相 PLA 时,两者之间会形成微小的孔隙,从而增加水蒸气的透过量。当 MFC-S 添加量较少时,其在 PLA 膜中含量较少,形成的孔隙数较少,因此对水蒸气的透过量影响较小。随着 MFC-S 添加量的增加,MFC-S 与 PLA 基材之间形成的孔隙数增加,但当 MFC-S 增加到一定程度时,其在溶有 PLA 的二氯甲烷中不能很好地均匀分散开,从而产生部分絮凝和团聚现象,不仅使

PLA 膜中的孔隙数增加,也使 PLA 膜中的孔洞增大,进一步增大了水蒸气透过率。此外,MFC-S 本身是极性分子材料,其表面含有大量羟基,具有亲水性,虽然 MFC-S 经过了一定程度的表面硅烷化改性,使其表面的羟基数目减少,但由于其硅烷改性程度较低,仍然会有部分羟基裸露在 MFC 表面,增大了共混膜对水分子的吸附性,从而增加了共混膜的透湿性能。同时在李明珠的研究中也表明聚乳酸与纳米纤维素混合后,聚乳酸的水蒸气透过率增加,阻水性能降低^[4]。

3.5 MFC-S/PLA 共混薄膜的阻光性能

MFC-S 添加量对 PLA 包装膜紫外可见光透过率的影响见图 5,其中 MFC-S 中 KH560 的质量分数为 3%。由图 5 可知,随着 MFC-S 含量的不断增加,共混膜的透光率逐渐降低。在 UV-C 波段为 200~240 nm 的范围内,透光率几乎为 0。随着波长的增加,透光效果差别越来越大,在紫外光波段,当波长为 400 nm 时,MFC-S 质量分数为 0.25% 的共混包装膜的透光率为 85%,而 MFC-S 质量分数为 2% 的共混包装膜的透光率为 34%,透光率降低了 60%。随着波长的继续增加,共混包装膜透光率逐渐上升,在可见光波段,对同一添加量的 MFC-S 共混膜,透光率几乎无变化。当波长为 700 nm 时,MFC-S 质量分数为 0.25% 的共混包装膜的透光率为 91%,而 MFC-S 质量分数为 2% 的共混膜的透光率为 37%,透光率降低了 59.3%。说明随着 MFC-S 添加量的不断增加,共混包装膜的阻光效果越来越明显^[18],这与曲萍^[3]的研究结果是一致的,由于 MFC-S 添加到 PLA 基体中,阻挡了光的透射。

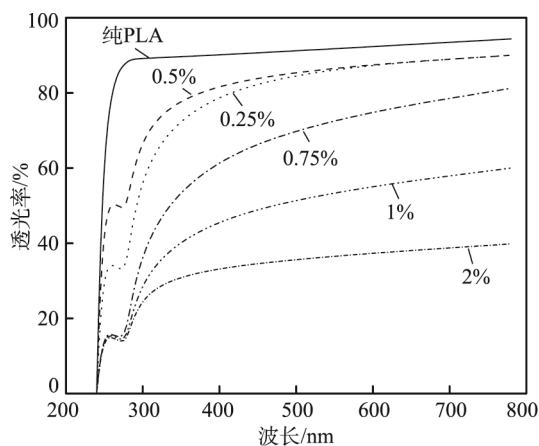


图 5 MFC-S 质量分数对 PLA 包装膜紫外-可见光透过率的影响
Fig.5 Effect of MFC-S content on the UV visible transmittance of PLA film

3.6 MFC-S 在 PLA 薄膜中分散的微观结构

不同改性方法制备的 MFC/PLA 共混包装膜的表面微观形貌见图 6,放大倍数为 2000 倍。可以看出,

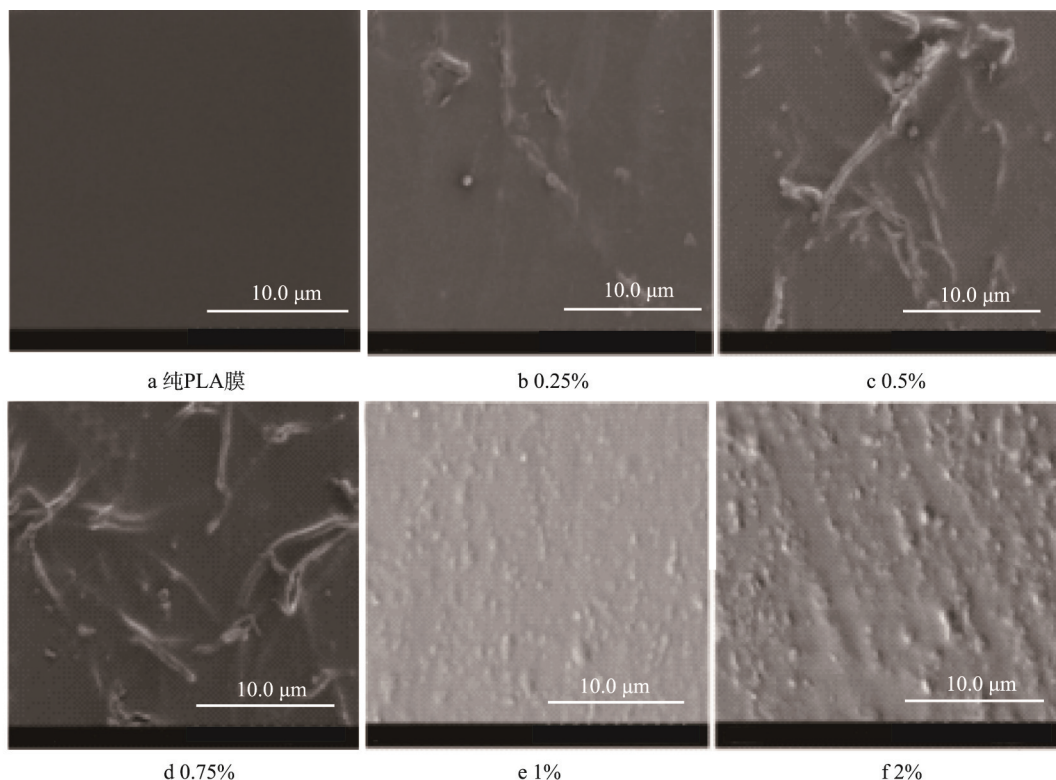


图 6 不同 MFC-S 质量分数的共混包装膜材料的表面形貌
Fig.6 Surface morphology of MFC-S in different blend packaging film materials

纯 PLA 膜的表面比较光滑、平整; MFC-S 质量分数为 0.25%和 0.5%时, MFC 分子间产生严重的团聚现象,从而在 PLA 基体中呈现白色的颗粒状;当 MFC-S 质量分数为 0.75%时, MFC 在 PLA 基体中分散得比较均匀,形成的膜相对平整;当 MFC-S 质量分数为 1%和 2%时,由于 MFC-S 的添加量过大,在 PLA 基体中的分散更加密集,使 MFC-S/PLA 膜的透明性和平整度严重下降,表面变得较为粗糙。综合来看, MFC-S 质量分数为 0.75%时,共混膜的性能较好。

4 结语

1) 随着 MFC-S 含量的不断增加, MFC-S/PLA 共混包装膜的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势,而断裂伸长率呈现先上升后下降再上升的趋势,在硅烷偶联剂质量分数为 3%、MFC-S 质量分数为 0.75%时,共混包装膜的拉伸强度最大为 40.9 MPa,比纯 PLA 膜的拉伸强度增加了 13.3%,但断裂伸长率有所下降。

2) 随着 PLA 膜中 MFC-S 含量的增加,共混包装膜的透气性、透湿性均呈逐渐增大的趋势,且速度越来越缓慢,在 MFC-S 质量分数为 2%时,共混包装膜的透气系数达到了 $4.57 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,为纯 PLA 膜的 1.43 倍,而透湿系数达到了 $4.01 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,为纯 PLA 膜的 1.26 倍。

3) 通过对制得的 MFC-S/PLA 包装膜进行紫外可见光的测试分析,发现共混包装膜的阻光性随 MFC-S

含量的增加而逐渐增强,当 MFC-S 质量分数为 2%时共混膜透光率为 37%,透光率降低了 59.3%。

4) 从共混包装膜的微观结构可看出, MFC-S 添加量较低时,改性 MFC 在 PLA 膜中呈白色颗粒状分布,产生严重的团聚现象; MFC-S 添加量较高时,由于絮凝现象的产生,制备出的共混膜也有颗粒状物质存在;当 MFC-S 质量分数为 0.75%时,改性 MFC 在 PLA 膜中均匀分散开。

参考文献:

- [1] 陈学思. 绿色塑料聚乳酸的关键技术研发与产业化应用[J]. 科技促进发展, 2015, 11(3): 355—359.
CHEN Xue-si. Key Technology Development and Industrialization Application of Green Plastic Poly (Lactic Acid)[J]. Science and Technology for Development, 2015, 11(3): 355—359.
- [2] 戴宏民. 提高食品包装材料安全性的途径[J]. 包装学报, 2014, 6(1): 1—4.
DAI Hong-min. The Approach to Improving the Safety of Food Packaging Materials[J]. Packaging Journal Science, 2014, 6(1): 1—4.
- [3] 曲萍. 纳米纤维素聚乳酸复合材料及界面相容性研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2013.
QU Ping. Study on Cellulose Nanofibril/Poly(Lactic Acid) Composites and the Interfacial Compatibility[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2013.

- [4] 李明珠, 李大纲, 邓巧云. 纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备与研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(7): 17—20.
LI Ming-zhu, LI Da-gang, DENG Qiao-yun. Study on Preparation and Properties Cellulose Nanofibers/Poly(Lactic Acid) Composites[J]. Plastics Industry, 2012, 40(7): 17—20.
- [5] KIZILTAS A, NAZARI B, KIZILTAS E E, et al. Method to Reinforce Poly(Lactic Acid) with Cellulose Nanofibers via a Polyhydroxybutyrate Carrier System[J]. Carbohydrate Polymers, 2016(4): 393—399.
- [6] 江泽慧, 王汉坤, 余雁, 等. 植物源微纤化纤维素的制备及性能研究进展[J]. 世界林业研究, 2012, 25(2): 46—50.
JIANG Ze-hui, WANG Han-kun, YU Yan, et al. A Review of Preparation and Properties of Microfibrillated Cellulose Originated from Plants[J]. World Forestry Research, 2012, 25(2): 46—50.
- [7] 周素坤, 毛健贞, 许凤. 微纤化纤维素的制备及应用[J]. 化学进展, 2014, 26(10): 1752—1762.
ZHOU Su-kun, MAO Jian-zhen, XU Feng. Preparation and Application of Micro Cellulose[J]. Chemical Progress, 2014, 26(10): 1752—1762.
- [8] 李金宝, 杨国鑫, 修慧娟. 微纤化纤维素的制备及应用研究进展[J]. 造纸科学与技术, 2015, 34(3): 35—37.
LI Jin-bao, YANG Guo-xin, XIU Hui-juan. Progress in Preparation and Application of Micro Cellulose[J]. Paper Science and Technology, 2015, 34(3): 35—37.
- [9] 张俊华, 宋海农, 林鹿, 等. 高压均质化处理对微纤化纤维素性质的影响[J]. 纤维素科学与技术, 2009, 17(3): 7—15.
ZHANG Jun-hua, SONG Hai-nong, LIN Lu, et al. Effect of High Pressure Homogenization on Properties of Micro Cellulose[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2009, 17(3): 7—15.
- [10] 王璇. 纳米纤维素改性聚乳酸复合材料及增容机理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
WANG Xuan. The Study of Cellulose Nanofibrils Modified Poly(Lactic Acid) Composites and the Compatibilization Mechanism[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2016.
- [11] 张先亮, 唐红定, 廖俊. 硅烷偶联剂-原理、合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
ZHANG Xian-liang, TANG Hong-ding, LIAO Jun. Silane Coupling Agent-Principle, Synthesis and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [12] SAARIKOSKI E, RISSANEN M, SEPPALA J. Effect of Rheological Properties of Dissolved Cellulose/Microfibrillated Cellulose Blend Suspensions on Film Forming[J]. Carbohydrate Polymers, 2015(9): 62—70.
- [13] REDDY K O, MAHESWARI C U, DHLAMINI M S, et al. Preparation and Characterization of Regenerated Cellulose Films Using Borassus Fruit Fibers and an Ionic Liquid[J]. Carbohydrate Polymers, 2017(6): 203—211.
- [14] 王正良. 纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备与性能研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2014.
WANG Zheng-liang. Study on Preparation and Properties of Cellulose Nanocrystal/Poly(Lactic Acid) Composites[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2014.
- [15] LOPEZRUBIO A, LAGARON J M, ANKERFORS M, et al. Enhanced Film Forming and Film Properties of Amylopectin Using Micro-Fibrillated Cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(4): 718—727.
- [16] BARARI B, OMRANI E, MOGHADAM A D, et al. Mechanical, Physical and Tribological Characterization of Nano-cellulose Fibers Reinforced Bio-epoxy Composites: An Attempt to Fabricate and Scale the Green Composite[J]. Carbohydrate Polymers, 2016(7): 282.
- [17] 宋亚男. 聚乳酸基复合材料的性能与结构研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
SONG Ya-nan. Study on the Properties and Structure of Polylactide Composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [18] LAVOINE N, DESLOGES I, DUFRESNE A, et al. Microfibrillated Cellulose: Its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(2): 735—764.