

脱脂棉纳米微晶纤维素的制备及其作为海藻酸盐-淀粉复合薄膜增强剂的应用

郝冰玉¹, 唐亚丽^{1,2,*}, 卢立新^{1,2}, 王 军^{1,2}, 丘晓琳^{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: 探究了纳米微晶纤维素对海藻酸盐-淀粉复合薄膜的增强效果。以脱脂棉为原料, 采用化学预处理结合超声破碎法制备纳米微晶纤维素(NCC); 以马铃薯淀粉与海藻酸钠为成膜基材, 以甘油为增塑剂, 将NCC作为增强组分, 通过流延法制备复合薄膜。微观形貌观察表明, 脱脂棉NCC呈棒状, 直径30 nm左右, 长径比约为8; 对复合膜的机械性能、阻隔性能、光学性能、水溶性、热稳定性和红外光谱检测表明, 当NCC的添加量为5% (w/w) 时, 可以有效提高复合膜的拉伸强度、水溶时间和热稳定性, 降低复合膜的透湿系数, 而对复合膜的透光性影响不大。

关键词: 纳米微晶纤维素, 复合薄膜, 增强剂, 海藻酸盐, 淀粉

Preparation of nanocrystalline cellulose from degreasing cotton and application as reinforcing agent in alginate-starch composite membranes

QIE Bing-yu¹, TANG Ya-li^{1,2,*}, LU Li-xin^{1,2}, WANG Jun^{1,2}, QIU Xiao-lin^{1,2}

(1. Mechanical Engineering College, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, China)

Abstract: To explore the enhanced effect of nanocrystalline cellulose (NCC) in alginate-starch based composite films. NCC was prepared from degreasing cotton by chemical pre-treatment combine with ultrasonic disruption. The alginate-starch composite films were prepared by solution casting method, using NCC as enhanced component and glycerol as plasticizer. The microstructure observation showed that NCC from degreasing cotton was rod-like with an aspect ratio about 8 and its diameter was about 30 nm. The mechanical properties, barrier properties, optical properties, water solubility, DSC and FTIR of the composite films were tested, the results indicated that 5% (w/w) NCC can efficiently increase the tensile strength, dissolution time and thermal stability of alginate-starch based films, the water vapor permeability coefficient of the composite film with 5% (w/w) NCC was also reduced, besides 5% (w/w) NCC almost didn't affect the transparency of composite films.

Key words: nanocrystalline cellulose; composite membranes; reinforcing agent; alginate; starch

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)03-0063-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.03.004

植物纤维中的纳米纤丝状区域能够通过高腐蚀性化学试剂、特定的酶或剧烈的机械力克服在纤丝间交叉的大量氢键使彼此分离, 制得纳米纤维素^[1]。纳米微晶纤维素(NCC)是一种短棒状的纳米纤维素, 其具有许多优异的特性, 如可再生性、高结晶度、极高的强度和模量、大的比表面积及高活性表面可

用于嫁接特定基团等^[2-3]。将NCC作为增强剂加入复合材料中, NCC与基质之间的界面面积非常大, 能把基体材料充分结合起来, 使基体材料变得特别致密, 改进并大大提高材料的性能^[4]。淀粉来源丰富、价格便宜, 可生物降解且可再生, 淀粉可食性包装膜是可食性包装膜中研究开发最早的类型, 近年来, 在

收稿日期: 2016-07-28

作者简介: 郝冰玉(1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品包装技术, E-mail: rocky324@163.com。

* 通讯作者: 唐亚丽(1982-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品包装安全与技术, E-mail: tyl@jiangnan.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(31101376, 31671909); 中央高校基本科研基金(JUSRP51406A)。

987-999.

[27] Cesarettin A, Taylor K D, Fereidoon S. Comparison of volatiles of cultured and wild sea bream (*Sparus aurata*) during

storage in Ice by dynamic headspace analysis/gas chromatography-mass spectrometry [J]. Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53: 2616-2622.

成膜材料与工艺以及增塑剂研究应用方面都取得了重要进展^[5],但淀粉基薄膜由于高亲水性和较差的力学性能限制了其应用^[6-7]。海藻酸钠具有良好的成膜性,其单膜经钙离子交联后具有热不可逆、不溶于水且无色无味等特点,但所成膜脆度较大,机械强度较差^[8]。将海藻酸钠与淀粉复合制膜可以弥补单一淀粉薄膜在力学、阻水等性能方面的不足,已有研究将淀粉与海藻酸钠共混制作复合薄膜^[5,9-10],但是制得的复合膜在力学及阻隔性能等方面仍难以达到一些食品包装的要求。

纳米复合技术是目前高性能复合材料研究的前沿学科^[4],通过纳米复合可将 NCC 的高强度与聚合物基体的易加工性很好地结合起来,使基体材料的力学和阻隔性能得到明显改善。本研究以自制脱脂棉 NCC 为增强剂,通过纳米复合对海藻酸盐-马铃薯淀粉复合膜进行改性研究,探讨 NCC 对复合膜性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

脱脂棉 医用 盐康医疗器材有限公司;亚氯酸钠(S104904) 阿拉丁工业公司;乙酸、氢氧化钾、盐酸、硫酸、甘油、氯化钙、海藻酸钠均为分析纯,马铃薯淀粉(生化试剂) 国药集团化学试剂有限公司。

XC-800Y 西厨万能粉碎机 铂欧五金厂; AB204-N 电子分析天平 梅特勒-托利多仪器公司; SHB-III A 循环水多用真空泵 上海正保仪表厂; HWS12 电热恒温水浴锅 常州恒隆仪器有限公司; JB200-SH 数显恒速强力电动搅拌机 上海标本模型厂; IKAC-MAGHS4 磁力搅拌器 上海圣科仪器设备公司; DHG-9240A 电热恒温鼓风干燥箱 上海精宏实验设备公司; BM103CE 生物显微镜 上海比目仪器公司; JYD-900 智能型超声波细胞粉碎机 上海之信仪器有限公司; WGT-S 透光率雾度测定仪 上海精科仪器设备公司; Q/ILBN2-2006CH-1-S 千分式薄膜测厚仪(精度 0.001 mm) 上海六菱仪器厂; BTY-B1 透气性测试仪,PERME W3/OGO WVTR 测试系统 济南兰光机电技术有限公司; LRX Plus 万能电子材料实验机 英国劳埃德(LLOYD)仪器公司; EVO18 扫描电子显微镜 德国卡尔蔡司(ZEISS)公司; Q2000 差示扫描量热仪 美国铂金埃尔默仪器有限公司; ALPHA 傅立叶变换红外光谱仪 德国布鲁克红外光谱仪公司。

1.2 实验方法

1.2.1 脱脂棉 NCC 的制备 参考 Li 等^[11]和李晶晶^[12]的制备方法并加以改进,采用化学预处理结合超声破碎法制备脱脂棉 NCC。称量 5 g 粉碎后的脱脂棉置于 500 mL 含 1% (wt) 乙酸和 1.2% (wt) 亚氯酸钠的混合溶液中,在 75 °C 恒温水浴中搅拌处理 1 h 以去除木质素;经抽滤冲洗后,向去除木质素的脱脂棉中加入 2% (wt) KOH 溶液 500 mL,于 85 °C 恒温水浴中搅拌处理 2 h 以去除半纤维素;经上述丝光处理后,将抽滤水洗后的丝光脱脂棉再用 10% (wt) H₂SO₄ 和 10% (wt) HCl 混合酸在 80 °C 下酸解 2 h 经

离心水洗至中性后,于 600 W 功率下超声处理 45 min,得到 NCC 悬浮液;取 50 mL 悬浮液经烘箱烘干后计算悬浮液中 NCC 含量和得率,其余冷藏备用。

1.2.2 脱脂棉 NCC 扫描电镜(SEM)分析 采用扫描电镜观察自制脱脂棉 NCC 的微观形貌与粒径大小。在室温下进行 SEM 拍摄,电子束加速电压 10 kV,放大倍数 100 K×。

1.2.3 NCC 增强海藻酸盐-马铃薯淀粉基复合膜的制备 参照王静平^[5]的研究结果,复合膜中马铃薯淀粉与海藻酸钠的质量比为 5:3,采用溶液浇铸法制备复合薄膜。精确称取 5 g 马铃薯淀粉和 3 g 海藻酸钠溶解于 250 mL 去离子水中,加入 2 g 甘油作为增塑剂,将溶液置于 70 °C 恒温水浴锅中,搅拌塑化 30 min。塑化完成后,将成膜液均分成 6 份,分别加入 NCC 干重相当于成膜液中溶质质量分数 0%、1%、3%、5%、7%、9% 的 NCC 悬浮液,磁力搅拌(300 r/min) 30 min,再将成膜液在 0.01 MPa 真空度条件下脱气 15 min,去除成膜液中气泡。然后将不同成膜液分别浇铸于自制有机玻璃成膜板上,放入烘箱于 60 °C 烘干。复合膜烘干后冷却至室温,用 1% 氯化钙溶液浸泡 3 min,取出自然晾干后即得不同 NCC 含量的复合薄膜,储存于聚乙烯袋中备用。

1.2.4 复合膜厚度的测定 依照 GB/T 6672-2001 标准,使用螺旋测微计(精度 0.001 mm)测量复合膜的厚度,在膜上随机取 10 个点测量,取测量值的算术平均值作为复合膜的厚度。

1.2.5 复合膜拉伸强度和断裂伸长率的测定 测试方法依据 GB/T 1040-2006 标准,采用 LRX-PLUS 电子材料实验机,测试速度设为 20 mm/min,定夹长长度设为 150 mm;将复合膜裁切为 180 mm×15 mm 的试样,测试前将试样在温度(23±2) °C、相对湿度 50%±10% 的环境中放置 48 h,以平衡含水量。每个试样做 5 次平行实验,取平均值。

拉伸强度由公式(1)计算,断裂伸长率由公式(2)计算:

$$TS = \frac{P}{b \times d} \quad \text{式(1)}$$

$$E(\%) = \frac{L-L_0}{L_0} \times 100 \quad \text{(2)}$$

其中:(1) TS 为拉伸强度(MPa);P 为最大拉力(N);b 为膜试样的宽度(mm);d 为膜试样的厚度(mm)。

(2) E 为断裂延伸率(%);L₀ 为试样拉伸前的长度(mm);L 为试样拉伸后的长度(mm)。

1.2.6 复合膜水蒸气透过系数(WVP)的测定 水蒸气透过系数(WVP)的测试方法依据 GB/T 1037-1988 标准,采用 PERME W3/OGO WVTR 测试系统以杯式法测量,测试环境保持恒温(38±0.6) °C、相对湿度 90%±2%。测试前在(23±2) °C 环境下,将试样在干燥器中放置 48 h,平衡含水量。每个试样做 3 次平行实验,结果取平均值。

1.2.7 复合膜透光率的测定 透光性的测定依据 GB/T2410-2008 标准,采用 WGT-S 透光率雾度测定仪测量。

1.2.8 复合膜水溶性的测定 参考李慧等^[13]的测试方法,将复合膜裁切成 20 mm × 20 mm 的试样,在试样中心标上长度为 5 mm 的“+”号,将试样置于 200 mL 去离子水中,用磁力搅拌器搅拌,温度设为 60 °C,转速设为 300 r/min,记录“+”号消失的时间,并以“+”号消失的时间来反映试样的水溶性。

1.2.9 复合膜的 DSC 分析 采用差示扫描量热仪对复合膜试样进行 DSC 检测,样品质量为 5~10 mg,检测温度为 0~300 °C,升温速率为 20 °C/min,以氮气作为载气,流速为 20 mL/min。

1.2.10 复合膜的 FTIR 分析 测试前,复合薄膜先在干燥器中于室温下储存 72 h。FTIR 分析在 1000~4000 cm⁻¹ 范围内,以 4 cm⁻¹ 的分辨率进行扫描记录。

1.3 实验数据的统计分析

采用 Origin 9.0 软件对实验数据进行制图和分析。

2 结果分析

2.1 脱脂棉 NCC 的微观形态

自制脱脂棉 NCC 在水中分散性良好,呈稳定悬浮液,其得率约为 32.5%。图 1 是自制脱脂棉 NCC 的扫描电镜图,由图 1 可见脱脂棉 NCC 呈短棒状,长度 200~300 nm,直径 30 nm 左右,长径比约为 8。

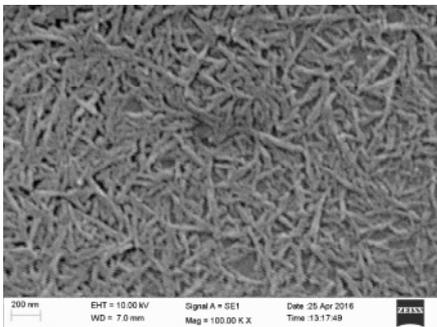


图 1 脱脂棉纳米微晶纤维素扫描电镜图(100 k ×)

Fig.1 Scanning electron micrograph of nanocrystalline cellulose from degreasing cotton(100 k ×)

2.2 NCC 添加量对复合膜机械性能的影响

如图 2 所示,添加 NCC 使复合膜的拉伸强度显著增加,海藻酸盐-淀粉二元复合膜的拉伸强度(TS)为 24.4 MPa;添加 5% (w/w) 的 NCC,复合膜的拉伸强度增加到 47.3 MPa,与原二元复合膜相比提高了 93.6%。拉伸强度的提高源于 NCC 和海藻酸盐-淀粉基体良好的界面相互作用,NCC、海藻酸钠和淀粉表面都有大量的羟基,NCC 和淀粉之间,NCC 和海藻酸钠之间均能形成较强的氢键,进一步强化了复合膜中的三维网络结构,使复合膜在受到外力作用时能够更好地承载和传递作用力,因此复合膜的拉伸强度得到提高^[8,14]。当复合膜中 NCC 的含量小于 5% 时,复合膜的拉伸强度随 NCC 含量的增加而不断提高,但是当纳米纤维素的含量超过 5% 时,复合膜的拉伸强度反而出现下降。这是因为 NCC 在复合膜中含量较高时发生团聚现象,导致其分散性下降,在外力的作用下 NCC 团聚区域产生应力集中,远远超过平均值,导致复合薄膜拉伸强度的降低^[14]。可见,

在较低含量(1%~5%,w/w)时,NCC 可以在复合膜基质中良好分散,高含量(≥7%,w/w)的 NCC 容易团聚,这实际上可能会降低 NCC 的有效性能,促进机械性能的降低。

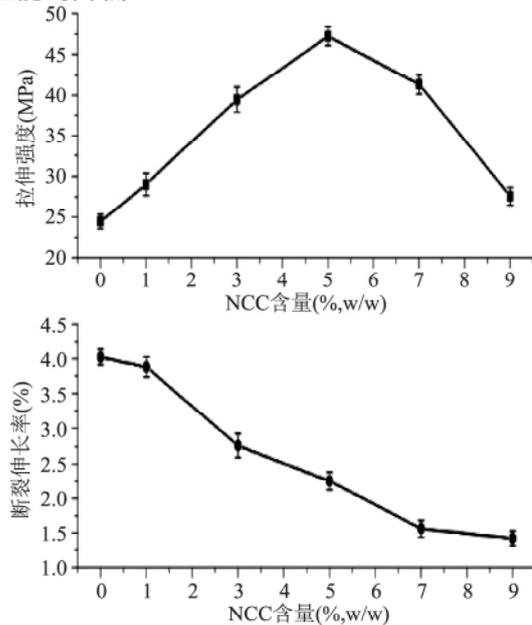


图 2 NCC 含量(% w/w)对复合薄膜机械性能的影响

Fig.2 Effect of NCC content(% w/w)

on mechanical properties of the composite film

复合膜的断裂伸长率总体上随 NCC 含量的增加而不断降低。海藻酸盐-淀粉二元复合膜的断裂伸长率(E%)为 4.0%,添加 5% (w/w) NCC 的三元复合膜的断裂伸长率降低到了 2.3%,这与二元复合膜相比相对减少了 43.9%。复合膜中形成的氢键网络结构减少了复合膜中的自由体积,限制了淀粉和海藻酸钠分子链的相对滑动^[8],随着 NCC 含量的增加复合薄膜变得更脆,同时高含量(≥7%,w/w)时 NCC 的团聚导致其与基质间兼容性的降低^[15],从而引起复合膜断裂伸长率的降低。

2.3 NCC 添加量对复合膜阻湿性能的影响

由图 3 可知,复合膜的 WVP 值随着 NCC 含量的增加而降低,添加 1%~9% (w/w) 的 NCC 时复合薄膜的 WVP 值相比于未添加组均出现下降,添加 5% (w/w) 的 NCC 能引起 WVP 值超过 52.8% 的大幅降低。这是由于当填料比基质具有更低的渗透性且在基质内部均匀分散时能使复合膜阻隔性能提高。纳米纤维素在海藻酸钠基体中均匀分布,其高度的结晶结构可以有效地阻碍水蒸气的通过^[16],同时,NCC 的添加增加了海藻酸盐-淀粉基薄膜内部的迂曲度,增大了水蒸气的透过路径,导致扩散过程的减慢,从而使复合膜的渗透率降低^[17]。

2.4 NCC 添加量对复合膜透光率的影响

复合膜的透光率与复合膜中各组分的相容性有关,相容性越好相对透光率越高^[8]。由图 4 可见,海藻酸盐-淀粉二元复合膜的透光率为 90.4%,当 NCC 含量小于 5% (w/w) 时,复合膜的透光率随 NCC 添加量的增大而略有降低,NCC 含量为 5% (w/w) 时复

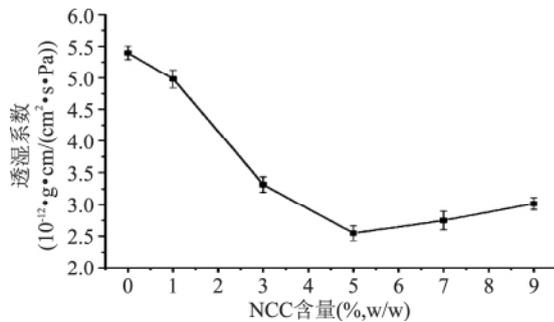


图3 NCC含量(% w/w)对复合薄膜透湿系数的影响

Fig.3 Effect of NCC content(% w/w) on WVP of the composite film(%)

合膜的透光率为87.9%；当NCC含量大于5% (w/w)时,复合膜的透光率出现较大幅度下降,但所有膜的透光率都在80%以上,具有较好的透明度。由于低含量(1%~5% w/w)的NCC可以在复合膜基质中良好分散,因此对透光率的影响不明显,但高含量($\geq 7%$ w/w)的NCC容易团聚,使其体积增大,导致和复合膜基质的相容性变差,透光率发生显著下降。

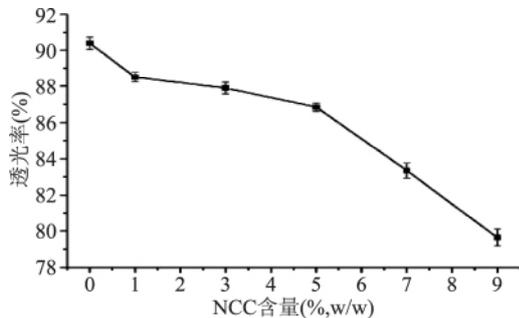


图4 NCC含量(% w/w)对复合薄膜透光率(%)的影响

Fig.4 Effect of NCC content(% w/w) on transmittance of the composite film(%)

2.5 NCC添加量对复合膜水溶性的影响

由图5可见,当NCC含量小于5% (w/w)时,复合膜的溶解时间(S)随NCC含量的增加而增加;当NCC含量大于5% (w/w)时,复合膜的溶解时间(S)略有下降。虽然淀粉、海藻酸钠和NCC表面都含有大量羟基,具有一定的亲水性,但是复合膜中由氢键形成的网络结构使基材分子链排列紧密,增加了复合膜的内聚力,限制了水分在膜中的渗透和扩散,使复合膜的整体亲水性降低,延长了复合膜在水中的溶解时间^[14]。但高含量($\geq 7%$ w/w)的NCC出现团聚,不仅降低了NCC的增强效能,且发生团聚的NCC表面大量的亲水性羟基会直接与水分接触,使得复合膜的溶解时间呈下降趋势。

2.6 复合膜的热性能分析

图6显示两种复合膜的DSC曲线在30~270℃之间均只有一个吸热峰和放热峰。吸热峰表明复合薄膜的熔融吸热,在熔融过程中没有出现双峰或多峰,说明海藻酸盐、淀粉、NCC三种组分复合时相容性较好^[18-19]。两种复合膜吸热峰的数值相差不大,但放热峰面积B明显大于A,这意味着5% (w/w) NCC增强的海藻酸盐-淀粉复合膜在熔融过程中需要吸

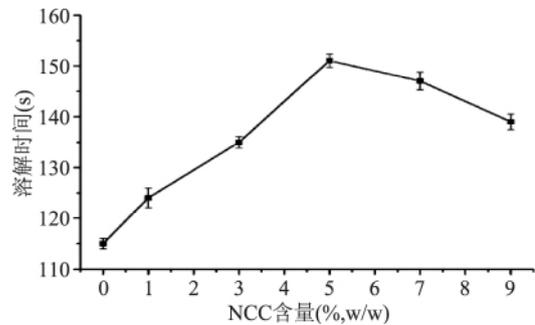


图5 NCC含量(% w/w)对复合薄膜水溶性(S)的影响

Fig.5 Effect of NCC content(% w/w) on dissolution time(S)

收更多的热量,既有更好的热稳定性,也间接表明了NCC和海藻酸盐-淀粉基质之间的强相互作用^[17-20]。放热峰表明燃烧或形成新化学键释放的能量大于降解时断键吸收的能量^[21]。共混膜中结晶态转变、交联、分解、氧化等反应均可产生放热峰,200~350℃范围内产生的放热峰是交联反应作用的结果^[22]。如图6所示,随着NCC的添加,复合膜放热峰向低温方向移动,峰的宽度明显减小,峰的面积略有增加,峰形变得更加陡峭,说明NCC的添加降低了海藻酸盐-淀粉之间发生交联作用的温度,并使交联反应更为迅速地发生,放热量增大,交联程度提高,NCC的加入增强了复合膜中海藻酸盐-淀粉之间的结合。

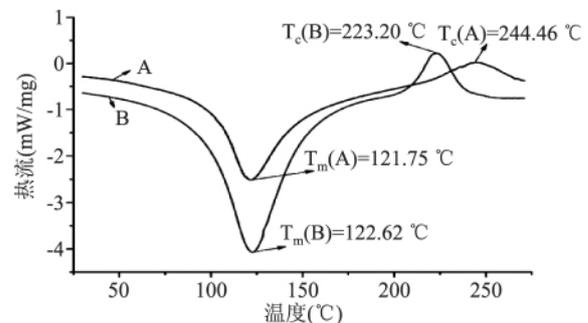


图6 两种复合膜的DSC曲线

Fig.6 DSC curves of two kinds of composite films

注:A.海藻酸盐-淀粉复合膜;

B.5% (w/w) NCC增强的海藻酸盐-淀粉复合膜,

向上放热,Tm:吸热峰峰值,Tc:放热峰峰值。

2.7 复合膜红外光谱分析

对于NCC,吸收峰主要归因于分子中O-H在3600~3200 cm⁻¹范围内的伸缩振动(特征峰在3340 cm⁻¹)和C-H在1375 cm⁻¹附近的弯曲振动,在1430 cm⁻¹附近为-CH₂的剪式振动产生的吸收峰,在1635 cm⁻¹处的吸收峰由结合水中O-H弯曲振动产生^[17-23]。对于海藻酸盐-淀粉复合基质,吸收谱带在3600~3200 cm⁻¹之间属于O-H的伸缩振动,2930 cm⁻¹处吸收峰归因于C-H的伸缩振动,1607 cm⁻¹属于海藻酸盐中COO⁻的对称和不对称的伸缩振动,在1350、1450 cm⁻¹处的吸收峰分别对应于淀粉中C-O伸缩振动和-OH的面内弯曲振动^[18-20-24]。三个光谱谱带中2360 cm⁻¹附近的吸收峰是由空气中CO₂气体中C=O的伸缩振动造成的^[25]。由图7可见,在NCC增强的海藻酸盐-淀粉

复合膜中很多基质光谱谱带掩盖了 NCC 的典型振动,尤其是在 $1750\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 范围内纤维素的指纹区域,但整体上,加载了 NCC 的海藻酸盐-淀粉复合薄膜的光谱显示与 O-H 振动相关的 3340 cm^{-1} 处特征峰明显增加,且所有 O-H 吸收谱带($3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$)的强度都明显增加,这说明了海藻酸盐、淀粉和 NCC 之间的氢键增加^[17],复合体系中三种物质相互之间结合的更加紧密。

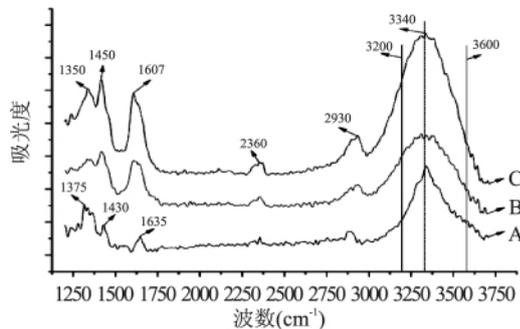


图7 傅里叶变换红外光谱谱图

Fig.7 FTIR spectra

注: A.NCC; B.海藻酸盐-淀粉复合膜;

C.5% (w/w) NCC 增强的海藻酸盐-淀粉复合膜。

3 结论

脱脂棉 NCC 呈短棒状,长径比约为 8,作为复合膜中高效的增强组分,脱脂棉 NCC 可以很好地分散在海藻酸盐-淀粉基质中。添加少量的 NCC (5% w/w) 可以提高海藻酸盐-淀粉复合膜的拉伸强度、水溶时间以及热稳定性,降低复合膜的透湿系数,而对复合膜的透光率影响不大。DSC 分析表明海藻酸盐、淀粉、NCC 三种组分复合时相容性较好,复合薄膜的热稳定性也有所提高。红外光谱分析表征了 NCC 纳米粒子和海藻酸盐-淀粉基质之间的相互作用,加入 NCC 后由于氢键作用,海藻酸盐和淀粉之间交联更加紧密。

参考文献

[1] Feng J, Hsieh Y L. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures [J]. Carbohydrate Polymers 2013, 95(1): 32-40.
 [2] Carlos S, Tiina N, Carlos R A, et al. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science 2014, 19(5): 383-396.
 [3] Alain D. Nanocellulose: A New Ageless Bionanomaterial [J]. Materials Today 2013, 16(6): 220-227.
 [4] 汤尚文. 淀粉基全生物降解膜的制备及表征 [D]. 武汉: 华中农业大学 2008.
 [5] 王静平. 添加海藻酸钠的可食性淀粉膜的研究 [D]. 天津: 天津大学 2007.
 [6] Savadekar N R, Mhaske S T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films [J]. Carbohydrate Polymers 2012, 89(1): 146-151.

[7] Savadekar N R, Karande V S, Vigneshwaran N, et al. Preparation of cotton linter nanowhiskers by high-pressure homogenization process and its application in thermoplastic starch [J]. Appl Nanosci 2015, 5(3): 281-290.
 [8] 郭正旭, 邱思, 卢晓黎. 海藻酸钙/纳米晶纤维素复合膜的制备及性能研究 [J]. 食品工业科技 2012, 33(24): 174-176.
 [9] 闻燕, 杜予民. 海藻酸钠/羧甲基淀粉共混膜 [J]. 功能高分子学报 2003, 16(4): 535-539.
 [10] 赵英男, 王利强. 添加海藻酸钠的可食淀粉复合包装膜制膜工艺研究 [C]. 中国机械工程学会包装与食品工程分会 2010 年学术年会论文集 2010.
 [11] Li Y, Li G Z, Zou Y L, et al. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from partly mercerized cotton by mixed acid hydrolysis [J]. Cellulose 2014(21): 301-309.
 [12] 李晶晶. 离子聚合物、纳米纤维素增强木塑复合材料的研究 [D]. 南京: 南京林业大学 2013.
 [13] 李慧, 卢立新, 王利强. 海藻酸钠-羧甲基纤维素钠-明胶共混膜的结构及性能研究 [J]. 食品科学 2010, 31(5): 91-95.
 [14] 刘潇, 董海洲, 侯汉学. 花生壳纳米纤维素的制备及其对淀粉膜性能的影响 [J]. 中国粮油学报 2015, 30(1): 112-116.
 [15] Ali A, Jaber H, Alireza A, et al. Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite [J]. Polymer Testing, 2014(35): 73-79.
 [16] 刘翠云, 高喜平, 黄宇, 等. NCC 改性海藻酸钠可降解复合膜的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(6): 80-82.
 [17] Tanzina H, Stephane S, Avik K, et al. Nanocrystalline cellulose (NCC) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1757-1763.
 [18] 唐峰. 氧化木质纤维素增强热塑性淀粉的研究 [D]. 南京: 南京林业大学 2014.
 [19] 陈宪宏, 程镭时, 张海良, 等. LCP 与 PA66 共混物的 DSC 分析及相容性研究 [J]. 塑料工业 2001, 29(4): 44-46.
 [20] 董晓萌. 海藻酸钠基可食包装膜的性能研究 [D]. 无锡: 江南大学 2015.
 [21] 黄震, 刘珊珊, 韩宇辰, 等. 甘油对大豆分离蛋白/海藻酸钠复合膜的热分解的影响 [J]. 中国印刷与包装研究, 2012(1): 51-61.
 [22] 马中苏, 高宇芃, 牛彦清, 等. 大豆分离蛋白/壳聚糖共混膜热力学性能 [J]. 吉林大学学报: 工学版, 2012, 42(A1): 470-474.
 [23] 王晓宇, 张洋, 江华, 等. 两种方法制备纳米纤维素的特性对比 [J]. 林业科技开发 2015, 29(6): 95-99.
 [24] Samaneh K, Alain D, Paridah M T. Biodegradable starch-based composites: effect of micro and nanoreinforcements on composite properties [J]. J Mater Sci 2014, 49(13): 4513-4521.
 [25] Lian X J, Liu L Z, Guo J J, et al. Screening of seeds prepared from retrograded potato starch to increase retrogradation rate of maize starch [J]. Int J Biol Macromol 2013(60): 181-185.