

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.007

纳米纤维素涂覆 PBAT/PLA 复合薄膜制备及性能

周延辉¹, 张露², 李圆², 谢东², 吴晓茹²

(1. 广东轻工职业技术学院, 广州 510300; 2. 广东省生物材料工程技术研发中心, 广东省科学院生物与医学工程研究所, 广州 510316)

摘要: 研究了纳米纤维素 (NFC) 的功能化制备及 NFC 基水相绿色涂层溶液在生物降解薄膜上的应用, 将 NFC 用丙烯酸接枝改性后与纳米蒙脱土、聚乙烯醇和淀粉混合制成混合涂层液, 然后涂布在聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 (PBAT)/聚乳酸 (PLA) 膜上制备纳米阻隔薄膜。采用傅里叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、水蒸气透过率仪等对阻隔膜进行全面表征。结果表明, 添加一定量的改性 NFC 可以大大降低涂布后 PBAT/PLA 复合薄膜的水蒸气透过率 (WVTR) 以及水蒸气透过系数 (WVP) (温度 30℃、湿度 90% 条件下)。其中, 最佳 NFC 添加量为 0.2 份, 在此条件下复合薄膜的气体阻隔性与拉伸性能最好, WVTR 降低了 42.59%, WVP 降低了 31.11%。

关键词: 纤维素纳米纤丝; 生物可降解; 纳米蒙脱土; 水蒸气透过率

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)11-0039-07

Preparation and Properties of PBAT/PLA Composite Films Coated with Nanocellulose

Zhou Yanhui¹, Zhang Lu², Li Yuan², Xie Dong², Wu Xiaoru²

(1. Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China; 2. Guangdong Biomaterials Engineering Technology Research Center, Institute of Biological and Medical Engineering, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510316, China)

Abstract: The functionalized preparation of nanocellulocellulose (NFC) and the application of NFC water-phase green coating solution on biodegradable films were studied. The NFC was grafted with acrylamide and then mixed with nano-montmorillonite, polyvinyl alcohol and starch to make a mixed coating solution, and then coated on PBAT/PLA membrane to prepare nano-barrier films. The barrier films were characterized by Fourier infrared spectromete, differential scanning calorimeter, scanning electron microscope and water vapor transmittance meter. The results indicate that the water vapour transmission rate (WVTR) and water vapor permeability (WVP) of PBAT/PLA composite films decrease dramatically via adding a certain amount of grafted NFC at a condition of 30℃ and 90% humidity. The maximum of the optimal content of grafted NFC is 0.2 phr, showing the decreased WVTR and WVP trend of 42.59% and 31.11%, respectively.

Keywords: nano cellulose; biodegradable; nano montmorillonite; water vapour transmission rate

一次性塑料薄膜包装的平均寿命约为 25 min, 但使用后在正常条件下分解却需要 100 年以上, 而生物降解薄膜包装可在几个月到 2 年内完全降解。随着国家及地方不断出台的限塑政策及“白色污染”带来的环境问题日益严重, 生物降解包装薄膜由于其降解性和环境友好性成为当前研究的热点问题之一。生物降解包装薄膜材料, 除了可生物降解外, 在某些特定的应用领域 (如食品保鲜) 还需具

有优异的阻隔性能。但当前的生物降解薄膜材料功能单一, 阻隔性能差, 难以满足多样化的包装需求, 因此开展具有阻隔功能的环境友好包装材料研究具有重要的意义。

纳米纤维素 (NFC) 是公认的环境友好且阻隔性能优异的材料, 其与高分子材料的结合方式主要有 3 种: 熔融复合、溶液浇铸以及表面涂覆^[1]。利用表面涂覆法将 NFC 作为气体阻隔涂层材料应用

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (22008038)

通信作者: 李圆, 博士, 主要研究方向为天然高分子材料的改性及应用

收稿日期: 2021-08-28

引用格式: 周延辉, 张露, 李圆, 等. 纳米纤维素涂覆 PBAT/PLA 复合薄膜制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(11): 39-45.

Zhou Yanhui, Zhang Lu, Li Yuan, et al. Preparation and properties of PBAT/PLA composite films coated with nanocellulose[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 39-45.

到保鲜包装是较常见的方法。但由于 NFC 是高亲水性的材料,其作为填料或涂层材料直接添加存在与基体分散性和相容性差等问题,而聚合物接枝改性是比较理想的方法,有利于提高其在基体中的分散性,同时可改善其热性能、力学性能、光学性能、气体阻隔性能以及导电性能等^[2-3]。但单一的阻隔体系制备的涂层对基体薄膜阻隔性能提升十分有限,这就使得研究者将研究重点从单一组分涂层转移到多元组分涂层上。

采用有机-无机杂化的方式制备多元涂层是常用的研究手段之一,有机-无机杂化可利用组分间物理和化学协同作用改善使涂层的物理化学性质(包括热学、力学和光学性质)和电导率^[4-6]。目前, NFC 由于生产设备及能源等问题仍属于较昂贵的材料,因此将 NFC 与成本较低的蛭石^[7]、皂石^[8]、高岭石^[9-10]或蒙脱土(MMT)^[11-15]等结合,不仅可以节省成本,且可以充分发挥 NFC 与无机填料的协同作用。例如,将 NFC 与 MMT 在适当条件下制成分散性及相容性良好的悬浮液,可以得到力学性能、气体阻隔性能甚至是阻燃性能良好的材料^[16]。Trifol 等^[14]以部分乙酰化纤维素纳米纤维或纳米晶纤维素为主要原料,并添加纳米粘土,制备了聚乳酸(PLA)复合材料,发现纳米粘土和 NFC 的结合明显降低了氧透过率(降低了 90%)、水蒸气透过率(WVTR,降低了 76%)。党丹旻等^[15]在制备 NFC/MMT 气凝胶时发现, MMT 的引入可使其与纤维素分子的羟基产生氢键作用,这使得其复合材料形成致密三维网络结构。此外,由于水相涂层溶液对基体薄膜的黏附能力有限,形成的涂层不均匀,引入黏附能力更强的食品级材料(如预糊化淀粉)可有效解决此问题,与原淀粉相比,预糊化淀粉具有高分散性、高吸油性、高水合速度、高黏度和高膨胀性等特点。

基于此,笔者以实验室自制的聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)/PLA 复合薄膜为基体薄膜,用丙烯酸胺(AM)接枝改性 NFC 后与纳米 MMT、聚乙烯醇(PVAL)和淀粉混合制成涂层液,然后将涂层液涂覆在 PBAT/PLA 膜上制备纳米阻隔薄膜,系统表征含纳米涂层的阻隔薄膜的物理化学性能,并探索其在包装领域的应用潜力。

1 实验部分

1.1 原材料

NFC 悬浮液: NFC1904H, 固含量 $4.5\% \pm 0.5\%$, 中山纳纤丝新材料有限公司;

AM、过硫酸钾(KPS)、四甲基乙二胺(TEMED): 分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

玉米淀粉: 试剂级,上海麦克林生化科技有限公司;

纳米 MMT: SD-2015E, 东莞市明朗塑化有限公司;

PVAL: PVA1799, 化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;

PBAT/PLA 复合薄膜: PBAT 与 PLA 质量比为 9/1, 采用实验室小型吹膜机自制。

1.2 仪器及设备

恒温搅拌水浴锅: DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限公司;

离心机: TG-18 型, 湖南平凡科技有限公司;

乳化机: BRS-200 型, 安徽博进化工机械有限公司;

涂布机: PT-5000PL 型, 东莞市宝大仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试仪: Invenio S 型, 美国布鲁克公司;

飞纳台式扫描电子显微镜: FEI Phenom Prox 型, 5 kV, 荷兰 Phenom-world B.V. 公司;

差热分析仪: DSC Q20, 美国 TA 仪器公司;

电子万能材料测试系统: Model E43, MTS 系统(中国)公司。

1.3 试样制备

(1) AM 接枝改性纳米纤维素(PAM-NFC)制备。

将一定质量的 NFC 悬浮液加入装有 100 mL 蒸馏水的三颈烧瓶中, 充分搅拌并混合均匀, 然后通入 N_2 , 加入一定量的单体 AM 和引发剂 KPS, 并添加 50 μ L 促进剂 TEMED, 水浴加热并恒温在 65℃ 反应一段时间。之后, 将混合液冷却并用无水乙醇清洗, 在室温和 5000 r/min 转速下离心 5 min, 弃去上清液, 重复清洗三次, 取沉积物储存备用。

(2) 水相涂层制备。

准确称取 10 g PVAL 加入 90 mL 水中, 水浴加热到 95℃ 至完全溶解制备 10% PVAL 水溶液。取出一定质量的 PVAL 水溶液, 加入一定质量的 PAM-NFC 和 MMT, 常温磁力搅拌或剪切乳化至混合均匀。实验对比了添加淀粉的涂层应用效果, 其中, 未加淀粉的涂层组分由 PVAL, MMT, PAM-NFC 组成, 质量比分别为 100/1/0, 100/1/0.2, 100/1/0.5, 100/1/0.7, 100/1/1。其涂层涂布

质量均为 3.80 g/m^2 左右,对应 PAM-NFC 涂布质量分别为 $0, 0.007, 0.019, 0.027, 0.037 \text{ g/m}^2$ 。添加淀粉的复合涂层中,淀粉添加量为 1 份,其它比例与未加淀粉涂层一样,涂层质量也在 3.80 g/m^2 左右。

(3) 表面涂覆(涂膜)。

用线棒涂布的方式将混合液涂布在 PBAT/PLA 膜上,涂布后在室温下干燥备用,之后进行表征及 WVTR 等测试,涂层及阻隔原理如图 1 所示。不同涂覆薄膜配方见表 1,未涂覆 PBAT/PLA 薄膜编号为 0[#]。

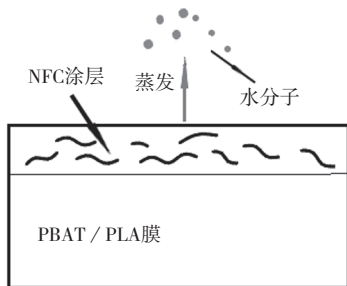


图 1 表面涂覆结构及阻隔原理

表 1 试样涂层质量配方

试样编号	涂层组成			
	PVAL	MMT	PAM-NFC	淀粉
1 [#]	100	1	0	0
2 [#]	100	1	0.2	0
3 [#]	100	1	0.5	0
4 [#]	100	1	0.7	0
5 [#]	100	1	1	0
6 [#]	100	1	0	1
7 [#]	100	1	0.2	1
8 [#]	100	1	0.5	1
9 [#]	100	1	0.7	1
10 [#]	100	1	1	1

1.4 测试与表征

FTIR 分析: 通过 FTIR 仪测试得到样品的红外谱图,分析其中特征峰的变化,从而判断改性前后 NFC 的区别,判断其接枝效果,以及涂层中 NFC 浓度不同所造成的红外光谱的潜在差异。

SEM 分析: 利用 SEM 表征材料的表面和断面微观形貌,以及涂层中 NFC 与 MMT 的微观形态。

DSC 测试: 利用 DSC 仪表征材料的热力学性能,测试条件为先降温至 20°C ,之后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 210°C ,后恒温 2 min,再以 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降温至 20°C 以消除热历史,恒温 1 min,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 210°C ,恒温 2 min,得到有关样品的 DSC 曲线。

拉伸性能: 根据 GB/T 1040.3-2006 利用电

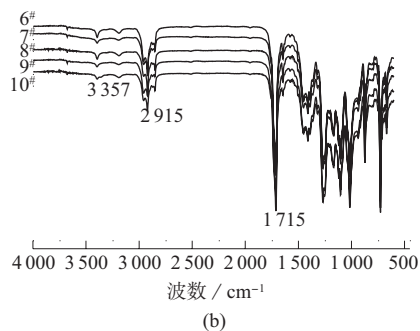
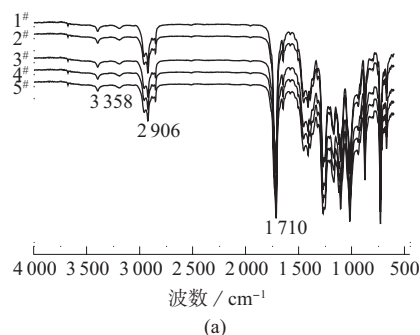
子万能材料测试系统测试。由于样品膜本身尺寸及裁刀的种类限定,用来测试拉伸的样品为标距 25 mm、宽度 4 mm、厚度自行定义的标准哑铃形薄膜,拉伸速率为 50 mm/min 。

水蒸气阻隔性能: 按 GB/T 1037-1988 测试 WVTR 和水蒸气透过系数 (WVP),测试条件为温度 30°C 、湿度 90%。

2 结果与讨论

2.1 涂覆 PBAT/PLA 复合薄膜的结构

图 2 为涂覆 PBAT/PLA 复合薄膜的 FTIR 谱图。从图 2 可看出,添加淀粉对涂覆 PBAT/PLA 复合薄膜的 FTIR 谱图影响不是很大,即其官能团的变化十分微弱以致分辨不出,这是因为 PAM-NFC 与 MMT 是溶解在 PVAL 水溶液中制备的水溶液涂层, PVAL 本身含有大量的羟基,所以加入少量的淀粉对复合薄膜的羟基峰 (3300 cm^{-1} 左右) 的影响十分微弱,而图 2 也表明复合薄膜在 2915 cm^{-1} 左右的 C—H 峰强度相差不大。涂层中 PAM-NFC 侧链酰胺基主要在 1715 cm^{-1} 左右有吸收,基本上吸收强度是随着 PAM-NFC 添加量的增加而增大,但是加入 1 份 PAM-NFC 时由于其分散能力较差,在同样的搅拌及分散条件下,其分散效果不如 0.7 份的充分,反而显示减弱的结果。



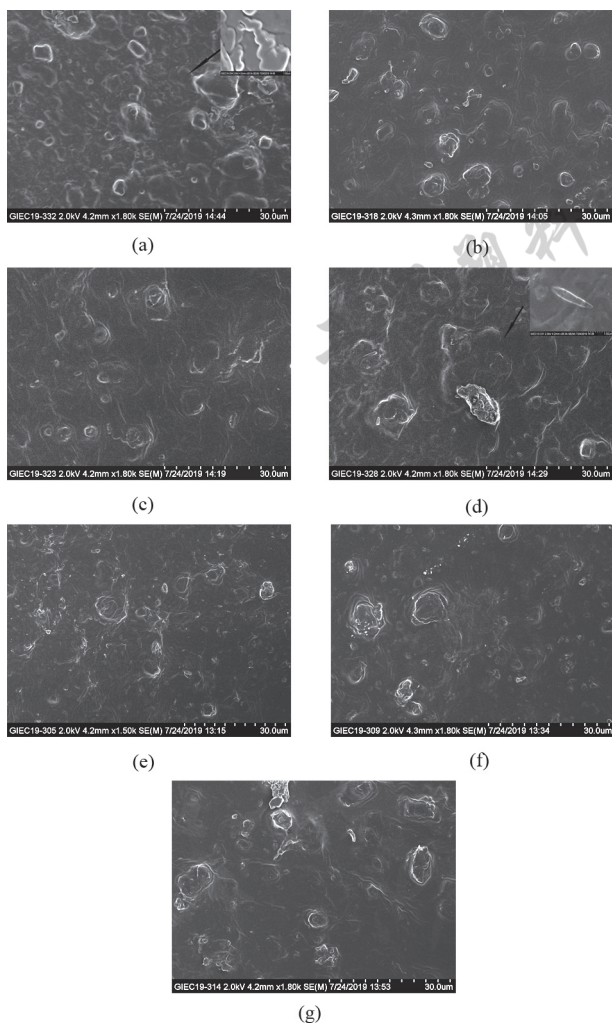
a—未加淀粉; b—添加淀粉

图 2 涂覆 PBAT/PLA 复合薄膜的 FTIR 谱图

2.2 涂覆 PBAT/PLA 复合薄膜的形貌

(1) 表面形貌。

图3为PBAT/PLA复合薄膜的表面SEM照片。纯PBAT/PLA薄膜并不十分平整光滑,由图3a可以看到其表面有较大的褶皱,有的是堆叠在一起,有的则较为铺展,显得比较平坦。SEM照片中存在一些深色块状物,大部分是片层状的纳米MMT,部分为NFC。由图3d可以看到,当NFC为1份时仍可以直接观察到其棒状结构,这表明在涂层中NFC以棒状结构存在,不发生较大改变。PAM-NFC添加量的改变并不会明显地在其表面形貌中表现出来,不同PAM-NFC添加量的PBAT/PLA复合薄膜都可以观察到MMT与NFC,但是其表面形貌相差不大。



a—0[#]; b—1[#]; c—2[#]; d—5[#]; e—6[#]; f—7[#]; g—10[#]

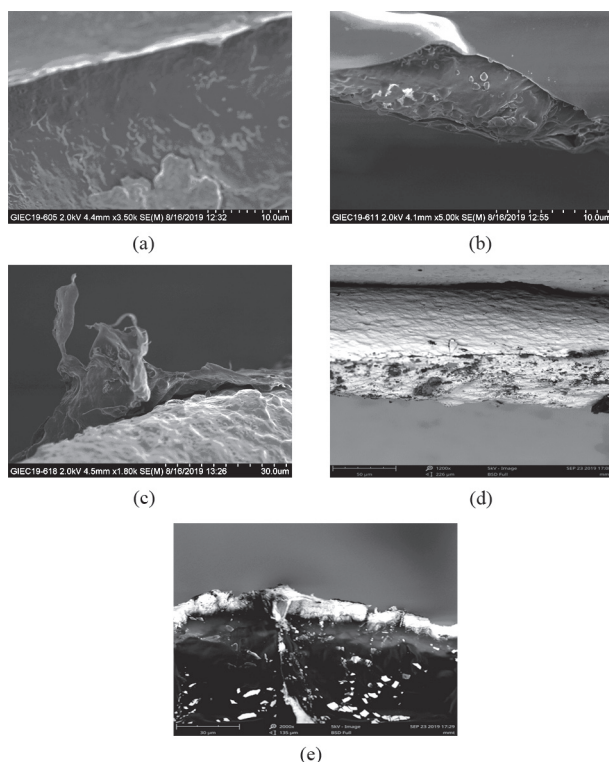
图3 PBAT/PLA复合薄膜的表面SEM照片

由图3还可以看出,添加淀粉对PBAT/PLA膜的表面形貌并没有太大影响,主要是因为淀粉在

涂层中主要起粘结剂的作用,使得涂层更好地与PBAT/PLA膜粘结,让涂层更好地铺展在膜表面。在SEM图中块状的黑色物质,部分是本身为片层状的MMT,部分则是因为接枝聚合,PAM侧链与NFC表面羟基结合,使得NFC条状结构不是那么明显,反而大部分可能由于PAM团聚,成为比较大的块状。当然,也有部分PAM-NFC分散较好,呈棒状,但是这样的现象相对较少。

(2) 断面形貌。

图4为PBAT/PLA复合薄膜的断面SEM照片。从图4可看出,纯PBAT/PLA膜的厚度比有涂层的复合薄膜的厚度要小,其余有涂层的薄膜厚度都差不多,断面形貌也没有太大的差别,都可以明显观察到涂层里的黑色片状物质,这些黑色片状物质大部分是具有片层形状的MMT,PAM-NFC则基本观察不出来,或者说NFC的棒状结构没有明显体现,这可能是因为制样时,薄膜断裂,NFC棒状结构在力的作用下发生明显形变而断裂,所以没有明显的棒状结构。另外,NFC接枝聚合可能就使得其成为较大的块状而失去了其棒状结构,所以不同添加量PAM-NFC的PLA/PBAT薄膜,以及是否添加淀粉的薄膜断面形貌变化不是特别大。



a—0[#]; b—2[#]; c—5[#]; d—7[#]; e—10[#]

图4 PBAT/PLA复合薄膜的断面SEM照片

2.3 涂覆 PBAT/PLA 复合薄膜的热稳定性

图 5 为 PBAT/PLA 复合薄膜的 DSC 曲线。如图 5 所示,复合薄膜在整个温度范围的变化主要分为两个阶段:第一阶段是 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变阶段,在 -31°C 左右可观察到玻璃化转变过程,此温度为 PBAT 的玻璃化转变温度,同时在 62°C 时也能观察到另一个玻璃化转变过程,此温度对应的是 PLA 的玻璃化转变温度,但受制于 PLA 的含量相对较少,所以其峰较小,不是很明显;第二阶段是复合薄膜在 $100 \sim 210^{\circ}\text{C}$ 的熔融阶段,其中在 127°C 左右 PBAT 发生熔融,在 152°C 左右 PLA 发生熔融。

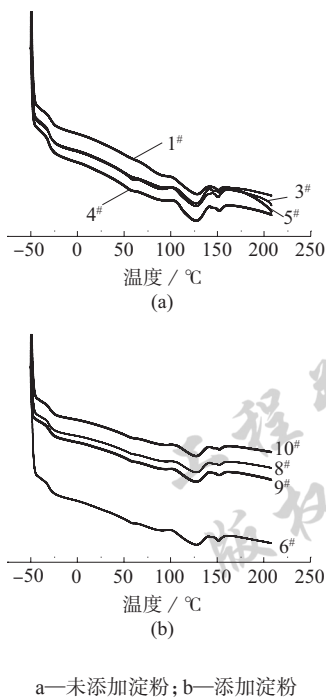


图 5 PBAT/PLA 复合薄膜的 DSC 曲线

由图 5 还可看出,淀粉添加与否对复合薄膜影响不大, PAM-NFC 的含量不对复合薄膜的整体热性能产生明显影响,其热性能还是主要取决于 PLA 与 PBAT。但是添加量不同对焓变有影响,一般来说,增加 PAM-NFC 的含量,会使得复合薄膜的吸热增加,这是因为 PAM-NFC 在一定温度范围也会吸热进行分子链的运动。

2.4 涂覆 PBAT/PLA 复合薄膜的拉伸性能

图 6 为 PBAT/PLA 复合薄膜的拉伸性能。由图 6 可看出,涂层不含 PAM-NFC 时复合薄膜拉伸性能最好,添加 PAM-NFC 后复合薄膜的性能比纯 PBAT/PLA 膜还要低,而添加淀粉的复合薄膜整体比未添加淀粉的薄膜要高,且两者拉伸性能趋势不一。涂层不含 PAM-NFC 时复合薄膜拉伸性能最好,

这是由于此时复合薄膜具有 MMT/PVAL 涂层,涂层中的 MMT 作为无机纳米粒子填充, PVAL 作为粘结剂与界面具有良好的相容性与结合力。MMT 在复合薄膜遭受拉伸时作为增强剂增强了复合薄膜的拉伸性能;此外, MMT 作为活性中心在复合涂层中形成了物理交联结构,这提高了复合材料的强度^[18]。同时,添加 PAM-NFC 的复合薄膜性能比纯 PBAT/PLA 膜的低,很可能是因为 PAM-NFC 的加入破坏了 PBAT/PLA 薄膜的整体连续性,也有可能是因为 PAM-NFC 的部分团聚,使得涂层与薄膜出现了界面缺陷位点,导致薄膜的拉伸强度与断裂伸长率下降^[19-21]。

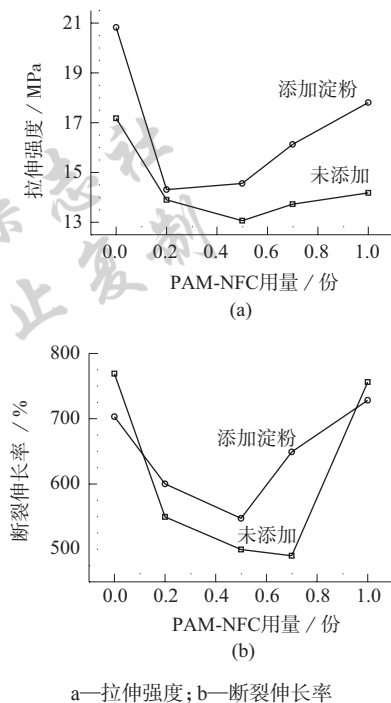


图 6 PBAT/PLA 复合薄膜的拉伸性能

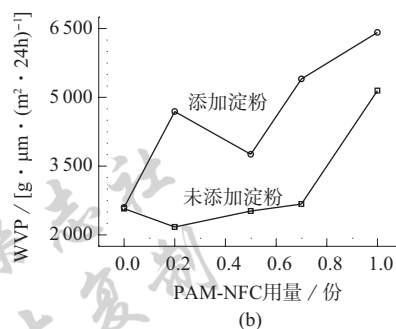
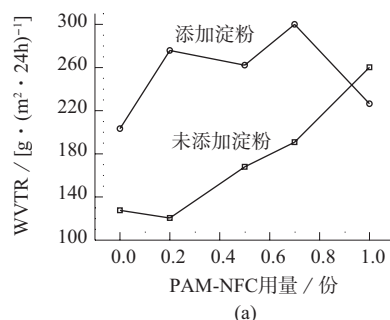
对比整体拉伸性能,添加淀粉的复合薄膜比未添加淀粉的薄膜要高,且两者拉伸性能趋势不一。主要是因为淀粉在涂层中起到粘结剂的作用,可改善 PVAL 与 PBAT/PLA 薄膜表界面粘结力,因此,淀粉的加入有利于整个复合薄膜的整体连续性,修复了一部分界面缺陷。而加了淀粉与未加淀粉的复合薄膜的增长趋势不一,可能是因为淀粉本身具有的羟基,与 PAM-NFC 上的羟基之间有分子间氢键的作用,使得 PAM-NFC 团聚造成的界面粘结问题得到缓解。当 PAM-NFC 含量为 0.2 份时, PAM-NFC 自身团聚的作用大于 PAM-NFC 与淀粉氢键的作用,所以其拉伸性能最差,而后氢键作用逐渐增强,在薄膜中起的作用更大,所以当 PAM-NFC 添

加量逐步到1份时,拉伸强度与断裂伸长率也逐步提高。而未添加淀粉的复合薄膜由于没有淀粉的作用,所以反而是在PAM-NFC含量0.2份时复合薄膜性能最好,而后由于PAM-NFC的增多,其缺陷点增加,力学性能下降,在PAM-NFC含量为0.5份时降为最低。而后再增加,是由于部分分散的PAM-NFC作为增强粒子对薄膜拉伸性能起增强作用,并且这些积极作用抵消了由于PAM-NFC自身团聚带来的消极影响,而在1份含量时带来的正向影响更大,所以当PAM-NFC的量从0.5份提高到1份时复合薄膜的拉伸强度与断裂伸长率也呈增加的趋势。

2.5 涂覆 PBAT/PLA 复合薄膜的水蒸气阻隔性能

图7为PBAT/PLA复合薄膜的水蒸气阻隔性能。如图7所示,复合薄膜的WVTR与WVP值随着NFC含量的变化而波动。综合来看,未加淀粉的薄膜比添加淀粉的薄膜WVTR和WVP值更低,且WVTR值最低的是未加淀粉的0.2份NFC含量的复合薄膜,为 $120.58 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,比纯PBAT/PLA膜的 $210.03 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 降低了42.59%,对应的WVP值为 $2170.36 \text{ g} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,降低了31.11%。涂层加入淀粉的原因是改善涂层与PBAT/PLA膜的界面黏着性,使涂层更好地铺展在PBAT/PLA膜的表面上,但由于淀粉含有众多氢键,其亲水性相当强,所以在改善涂层与PBAT/PLA膜的界面黏着时,会使复合薄膜的水蒸气阻隔能力减弱,不利于降低复合薄膜的WVTR值。由于PBAT/PLA膜不是易渗透的基材,其水蒸气阻隔能力的提高在于NFC因其本身分子链导致NFC内部的原纤维分子易于发生缠结,致使形成了高密度和更加曲折的扩散路径^[22],由此形成了致密的三维拒水网络,使得气体渗透的孔隙更小^[23],并且使得气体扩散路径延长,加上MMT的“多路径效应”^[24]及MMT与NFC的协同作用^[6,17],因此复合薄膜具有优异的气体阻隔性能^[24]。但是当NFC添加量从0.2份再增加时,经过接枝改性的NFC由于其表面羟基的氢被接枝侧链大分子取代,由于位阻与力的作用,NFC相互连接之间本身留有一定孔隙,再加上NFC之间分散并没有达到理想状况,这就使得原本致密的三维拒水网络变得松散,或者说空隙、缺陷增多,这样,会使得水分子易从缺陷处通过复合薄膜,所以使得复合薄膜的水蒸气阻隔性能反而降低。此外,NFC进行接枝改性的接枝率在10%左右,也

就是说,NFC即使经过接枝改性,表面仍有众多的羟基,其亲水性强,当NFC添加量过多时,反而不利于薄膜气体阻隔性能的改善。



a—WVTR ; b—WVP

图7 PBAT/PLA复合薄膜的水蒸气阻隔性能

3 结论

成功制备了纤维素纳米基水相绿色涂层溶液并涂布在生物降解薄膜上,用接枝改性的NFC与MMT, PVAL和淀粉制成混合涂层液,然后将涂层液涂布在PBAT/PLA膜上制备纳米阻隔薄膜,系统表征了阻隔薄膜的物化性能及阻隔性能。结果表明,使用未加淀粉的涂层液比加淀粉的复合薄膜水蒸气阻隔性能要好,但拉伸性能相对降低,热稳定性与分散性相差无几。其中气体阻隔性能最好的是含0.2份NFC的未加淀粉复合薄膜,其WVTR为 $120.58 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,WVP为 $2170.36 \text{ g} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,比纯PBAT/PLA薄膜降低了42.59%,31.11%。此类纳米阻隔薄膜不仅在食品包装领域具有巨大潜力,且在生物医学领域、生物可再生材料、电力与工程领域、磁性复合材料、传感器与生物传感器、废水净化与空气净化等各种领域都具有巨大的应用前景。

参考文献

- [1] 刘仁,鲁鹏,吴敏,等. 纳米纤维素在气体阻隔包装材料中的应用进展[J]. 包装工程,2019,40(7):51-59.
Liu Ren, Lu Peng, Wu Min, et al. Application progress of nano-cellulose in gas barrier packaging materials[J]. Packaging

- Engineering, 2019, 40(7):51–59.
- [2] 李本刚, 范玉曼, 张严丹, 等. 聚丙烯酸钠 / 纳米纤维素晶体 -g- 聚丙烯酰胺复合高吸水性树脂的制备与表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(7):156–161.
- Li Bengang, Fan Yuman, Zhang Yandan, et al. The preparation and characterization of PP-Na / CNC-g-PAM composite super absorbent resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(7):156–161.
- [3] Li Bengang, Wu Chao, Zhang Yandan, et al. Microstructure and thermal and tensile properties of poly(vinyl alcohol)nanocomposite films reinforced by polyacrylamide grafted cellulose nanocrystals[J]. Journal of Macromolecular Science Part B—Physics, 2020. <https://doi.org/10.1080/00222348.2019.1710364>.
- [4] Sanchez C, Soler-Illia G J A A., Ribot F, et al. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks[J]. Chem.Mater, 2001, 13:3 061–3 083.
- [5] Drisko G L, Sanchez C. Hybridization in materials science evolution, current state, and future aspirations[J]. Eur J Inorg Chem, 2012, 32:5 097–5 105.
- [6] Bejoy T, Midhun C R, Athira K B, et al. Nanocellulose, a versatile green platform:From biosources to materials and their applications [J]. Chem Rev, 2018, 118:11 575–11 625.
- [7] Aulin C, Salazar-Alvarez G, Lindström T. High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose–nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability[J]. Nanoscale, 2012, 4:6 622–6 628.
- [8] Wu C N, Yang Q, Takeuchi M, et al. Highly tough and transparent layered composites of nanocellulose and synthetic silicate[J]. Nanoscale, 2014, 6:392–399.
- [9] Spence K L, Venditti R A, Rojas O J, et al. Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films[J]. BioResources, 2011, 6:4 370–4 388.
- [10] Honorato C, Kumar V, Liu J, et al. Transparent nanocellulose-pigment composite films[J]. J Mater Sci, 2015, 50:7 343–7 352.
- [11] Wu C N, Saito T, Fujisawa S, et al. Ultrastrong and high gas-barrier nanocellulose / clay-layered composites[J]. Biomacromolecules, 2012, 13:1 927–1 932.
- [12] Liu A, Berglund L A. Clay nanopaper composites of nacre-like structure based on montmorillonite and cellulose nanofibers-improvements due to chitosan addition[J]. Carbohydr Polym, 2012, 87:53–60.
- [13] Liu A, Berglund L A. Fire-retardant and ductile clay nanopaper biocomposites based on montmorillonite in matrix of cellulose nanofibers and carboxymethyl cellulose[J]. Eur Polym J, 2013, 49:940–949.
- [14] Spoljaric S, Salminen A, Dang Luong N, et al. Nanofibrillated cellulose, poly(vinyl alcohol), montmorillonite clay hybrid nano-composites with superior barrier and thermomechanical properties[J]. Polym Compos, 2014, 35:1 117–1 131.
- [15] Trifol J, Plackett D, Sillard C, et al. Hybrid poly (lactic acid) / nanocellulose / nanoclay composites with synergistically enhanced barrier properties and improved thermomechanical resistance[J]. Polymer International, 2016, 65(8):988–995.
- [16] 党丹阳, 崔灵燕, 王亮, 等. 纤维素纳米纤维 / 纳米蒙脱土复合气凝胶制备及其结构与性能 [J]. 纺织学报, 2020, 41(2):1–6.
- Dang Danyang, Cui Lingyan, Wang Liang, et al. Preparation and properties of cellulose nanofiber / montmorillonite composite aerogels[J]. Journal of Textile Research, 2020, 41(2):1–6.
- [17] Alves L, Ferraz E, Gamelas J A F. Composites of nanofibrillated cellulose with clay minerals:A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2019.doi:10.1016/j.cis.2019.101994.
- [18] 姚齐. 聚丙烯酰胺 / 蒙脱土纳米复合材料类暂堵剂的合成及性能研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2019, 45(1):30–35.
- Yao Qi. Synthesis and properties of polyacrylamide / montmorillonite nanocomposites as temporary plugging agents[J]. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2019, 45(1):30–35.
- [19] 杨科, 王锦成, 郑晓昱. 蒙脱土的结构、性能及其改性研究现状 [J]. 上海工程技术大学学报, 2011, 25(1):65–70.
- Yang Ke, Wang Jincheng, Zheng Xiaoyu. Current study of structure, property and modification of montmorillonite[J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science, 2011, 25(1):65–70.
- [20] 李洋, 吴瑶, 覃卉婷, 等. 纳米纤维素与蒙脱土对聚乳酸性能的影响 [J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(11):27–32.
- Li Yang, Wu Yao, Tan Huiting, et al. Effect of nano cellulose and montmorillonite on properties of PLA[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2015, 37(11):27–32.
- [21] Jonoobi M, Harun J, Mathew A P, et al. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(12):1 742–1 747.
- [22] Rollo D, Maestri C A, Scarpa M, et al. Cellulose nanofibrils films:Molecular diffusion through elongated sub-nano cavities[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(28):15 437–15 447.
- [23] Lindström T. Aspects on nanofibrillated cellulose (NFC) processing, rheology and NFC-film properties[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2017, 29:68–75.
- [24] 谭温珍. 再生纤维素基复合薄膜的制备及阻隔性研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2019.
- Tan Wenzhen. Preparation and barrier properties of regenerated cellulose based composite films[D]. Xi'an:Xi'an University of Technology, 2019.