

JOANNA ŁOPACKA

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
Wydział Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji
Zakład Techniki w Żywieniu
ul. Nowoursynowska 159c, 02-776 Warszawa
e-mail: joanna_kazmierczak@sggw.pl
DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.864

Nanocząstki wykorzystywane w celu poprawy właściwości fizycznych kompozytów polimerowych stosowanych jako materiały opakowaniowe do żywności

Streszczenie — Artykuł jest przeglądem literatury dotyczącej wykorzystania różnego rodzaju cząstek nanonapełniaczy do wytwarzania polimerowych kompozytów stanowiących materiał do opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Zastosowanie nanokompozytów zawierających napełniacze, takie jak: krzemiany warstwowe, nanowzmacniacze celulozowe lub nanorurki węglowe, a także nanocząstki krzemionki lub nanokryształy skrobi, umożliwia wytworzenie materiałów opakowaniowych wykazujących większą wytrzymałość mechaniczną i barierowość, a także polepszone inne właściwości fizyczne.

Słowa kluczowe: nanotechnologia, nanokompozyty, opakowania, żywność, montmorylonit, skrobia, celuloza, nanorurki węglowe.

NANOPARTICLES USED TO IMPROVE PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES FOR FOOD PACKAGING MATERIALS

Summary — This paper is a literature review concerning the application of various types of nanoparticles in the manufacture of polymer composites, which are used in packaging materials intended to come into contact with food. The use of nanocomposites containing only a few weight percent of the fillers such as layered silicates, cellulose nanowhiskers, carbon nanotubes, silica nanoparticles or starch nanocrystals, can improve the mechanical, barrier and other physical properties of packaging materials.

Keywords: nanotechnology, nanocomposites, packaging, food, montmorillonite, starch, cellulose, carbon nanotubes.

WPROWADZENIE

Współczesne opakowania do żywności muszą sprostać wielu różnorodnym wymaganiom. Niezwykle ważne dla producentów żywności i jej dystrybutorów jest stosowanie materiałów opakowaniowych o korzystnych parametrach mechanicznych i odpowiedniej barierowości, a jednocześnie nietoksycznych i całkowicie bezpiecznych dla konsumenta zapakowanego produktu. Jednym z kierunków rozwoju technologii opakowań do żywności, umożliwiającym spełnienie takich wymogów jest opracowywanie materiałów z udziałem nanocząstek. Opakowania z nich wytworzone charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi i barierowymi, pozwalają na zachowanie jakości żywności i wydłużenie jej trwałości.

Nanotechnologia obejmuje przetwarzanie i stosowanie materii o wymiarach od 1 do 100 nanometrów i opiera

się na wykorzystaniu materiałów, których właściwości oraz funkcje w skali „makro” są odmienne a często korzystniejsze w skali „nano” [1]. Redukcja wielkości cząstek do wymiarów nanometrycznych skutkuje zmianami niektórych cech materiału, w wyniku m.in. zwiększenia stosunku powierzchni do objętości. To właśnie rozwinięcie powierzchni jest głównym celem nanotechnologii — pozwala na silniejsze interakcje z innymi cząstkami, a dzięki temu uzyskanie m.in. lepszej charakterystyki fizycznej materiału [2].

Materiały opakowaniowe otrzymywane za pomocą nanotechnologii mają największy udział w zastosowaniach wytwarzanych w taki sposób wyrobów w przemyśle spożywczym. Ich produkcja pochłania ponad połowę nakładów finansowych przeznaczonych na wykorzystanie tej technologii w sektorze żywnościowym [3]. Badania możliwości zastosowania nanotechnologii w opakowaniu żywności miały swój początek w latach 90.

ubiegłego wieku. Większość prac dotyczyła wykorzystania montmorylonitu jako dodatku do szerokiej gamy polimerów, takich jak: polietylen, poliamid, poli(chlorek winylu) [4]. Duża wytrzymałość mechaniczna, dobra barierowość oraz korzystne parametry przetwórcze pozwalają na uzyskanie nanokompozytów polimerowych stanowiących materiały opakowaniowe w postaci giętkich lub półsztywnych folii, butelek, kontenerów i innych sztywnych opakowań oraz laminatów, które mogą służyć jako substytut folii aluminiowej, a także jako powłoki, np. na papierze [5].

Zachodzące w produkcie spożywczym zmiany fizyczne dotyczą głównie jego wilgotności. W przypadku owoców i warzyw wysuszenie powoduje wędnięcie i osłabienie aromatu, w przypadku mięs i serów prowadzi natomiast do pogorszenia wyglądu i spadku masy. Zbyt duża wilgotność może zaś prowadzić do rozwoju szkodliwej mikroflory i zmienić właściwości produktu. Odpowiednio dobrane opakowanie powinno zapobiegać takim zmianom [6]. Pod tym względem potencjalnie korzystne są materiały wykonane z nanokompozytów o zwiększonej barierowości względem wilgoci i gazów. Inne właściwości fizyczne materiałów udoskonalane z wykorzystaniem nanotechnologii, to m.in.: wytrzymałość mechaniczna, twardość i termostabilność.

Korzystna charakterystyka nanokompozytów jest związana z ich złożoną dwufazową budową, gdzie jedną z faz stanowi polimer drugą zaś cząstki nanonapełniacza. Obierając za kryterium podziału liczbę wymiarów cząstek nieprzekraczających kilku nanometrów, nanokompozyty można podzielić na trzy grupy [5]. Pierwszą grupę stanowią nanokompozyty, w których tylko jeden z wymiarów cząstek nie przekracza kilku nanometrów (np. w krzemianach warstwowych). Grupa druga obejmuje nanokompozyty z cząstkami nanonapełniacza o dwóch wymiarach nie większych niż kilka nanometrów (np. nanorurki i whiskersy, czyli pojedyncze kryształy w kształcie igieł). Trzecia grupa obejmuje nanonapełniacze, których wszystkie wymiary wynoszą kilka nanometrów (np. strącany ditlenek krzemu lub tytanu) [7]. W produkcji nanokompozytów najczęściej używa się krzemianów warstwowych, wykorzystywane są jednak także inne napełniacze: nanocząstki celulozy, nanorurki węglowe, nanocząstki krzemionki, chityny, nanokryształy skrobi [8].

KRZEMIANY WARSTWOWE

Do wytworzenia nanokompozytów służących jako materiał do produkcji opakowań wykorzystuje się krzemiany warstwowe, takie jak: montmorylonit, saponit lub hektoryt, przy czym najczęściej stosuje się montmorylonit. To podstawowy składnik glinki mineralnej – bentonitu, stanowiący 65–90 % jej masy [9]. Montmorylonit jest zbudowany z połączonych siłami Van der Waalsa, ułożonych równolegle nieregularnych płytek o grubości 1 nm oraz długości i szerokości z przedziału 100–

500 nm. Przestrzenie pomiędzy płytkami wynoszące ok. 0,3 nm wypełniają jony wapnia, sodu i potasu [5]. Pomędzy hydrofilowe warstwy bardzo łatwo penetruje woda, dzięki temu montmorillonit występuje w postaci zdyspergowanych w wodzie płytek. Przeciętna grubość warstwy tego nanonapełniacza jest 10–100 razy mniejsza niż w typowych warstwowych napełniaczach, takich jak kaolin lub mika, co umożliwia uzyskanie korzystniejszych właściwości fizycznych wytworzonych z ich udziałem nanokompozytów [9].

Do otrzymywania nanokompozytów z dodatkiem nanoglinek wykorzystuje się polimery, takie jak: poliamidy, poliolefiny, polistyreny, poliuretany i poli(tereftalan etylenu) [3]. Większość krzemianów warstwowych, w tym także montmorylonit, ma hydrofilową naturę, utrudniającą łączenie z polimerami syntetycznymi, zwłaszcza niepolarnymi. W celu zwiększenia kompatybilności nanonapełniaczy z matrycą polimerową, poddaje się je chemicznej modyfikacji, najczęściej za pomocą związków organicznych np. czwartorzędowych soli alkioloamoniowych. W wyniku takiej chemicznej modyfikacji następuje zwiększenie odległości międzywarstwowej, umożliwiające wniknięcie łańcucha polimeru między płytki [5, 10]. Dla ułatwienia połączenia nanonapełniacza z matrycą polimerową stosuje się także kompatybilizatory powodujące powstawanie wiązań chemicznych między osnową i cząstkami dodatku. W charakterze kompatybilizatorów zazwyczaj są używane polimery funkcjonalizowane kwasem akrylowym lub bezwodnikiem maleinowym. Funkcjonalizowanie niepolarnego polimeru polega na przyłączeniu do jego pojedynczych łańcuchów, pierścieni bezwodnikowych nadających im charakter polarny [5]. Park i współpr. [11] zastosowali octanomaślan celulozy szczepiony bezwodnikiem maleinowym jako kompatybilizator w nanokompozytach celulozowych z montmorylonitem. Uzyskali większy stopień eksfoliacji montmorylonitu i korzystniejsze właściwości mechaniczne nanokompozytu.

Przyjmując sposób wniknięcia polimeru pomiędzy poszczególne warstwy nanonapełniacza za kryterium podziału, Ray i Okamoto [12] wyodrębnili trzy grupy nanokompozytów: interkalowane, flokulowane i eksfoliowane. Nanokompozyty na podstawie polimerów naturalnych mogą uzyskać strukturę eksfoliacyjną lub eksfoliacyjno-interkalacyjną w przypadku, gdy dodatek krzemianu wynosi 1–10 % mas. Zwiększenie jego zawartości może spowodować aglomerację cząstek montmorylonitu i doprowadzić do utworzenia mikrokompozytu [10].

Nanokompozyty polimerowe z udziałem krzemianów warstwowych, w porównaniu z klasycznymi tworzywami polimerowymi cechują: zwiększona wytrzymałość, twardość i sztywność, wyższa temperatura mięknienia, lepsza stabilność wymiarów, mniejsza przepuszczalność gazów, pary wodnej i zapachów [6] oraz większy moduł Younga [13]. Dodatkowym atutem glinokrzemianu warstwowego jest również wpływ na redukcję

palności i zwiększenie odporności termicznej wytworzonego kompozytu. W trakcie spalania tworzywa na jego powierzchni tworzy się cienka warstwa zwęgliny, odcinająca dostęp tlenu do głębszych warstw materiału [14]. W przypadku nanokompozytów, m.in. poliamidowych lub polipropylenowych zawierających 3–5 % mas. glinokrzemianów warstwowych, następuje wyraźna zmiana wytrzymałości i modułu Younga. Nie zaobserwowano natomiast dalszej poprawy tych właściwości po dodaniu do osnowy polimerowej większej ilości montmorylonitu [15]. Większa stabilność termiczna nanokompozytów jest także efektem wytworzenia przez warstwy krzemianów w polimerowej matrycy swoistej bariery dla gazowych produktów rozkładu polimeru [14]. Szczególnie istotny przy tym jest fakt, iż odnotowaną poprawę właściwości termicznych i palności można uzyskać stosując bardzo mały dodatek nanonapełniacza, podczas gdy udział klasycznych napełniaczy mineralnych w kompozytach wynosi przeciętnie kilkadziesiąt procent masowych. Dodatek warstwowego glinokrzemianu nie zmienia ponadto cech samego polimeru, takich jak gęstość i przepuszczalność światła, co pozwala na uzyskiwanie opakowań lekkich i przezroczystych [5].

Główna wojskowa jednostka badawcza, U.S. Army Natick Soldier Center, prowadziła prace nad materiałami alternatywnymi dla laminatów stosowanych dotychczas do pakowania żywności. Szukano takich materiałów, które pozwoliłyby na zwiększenie trwałości produktów przechowywanych w temperaturze pokojowej, ograniczenie straty ich masy i ułatwiło szybkie ogrzewanie w kuchenkach mikrofalowych. Jednym z kierunków badań było wytworzenie na drodze wprowadzenia 1–5 % mas. nanoglinki do matrycy polimerowej z polietylenu (PE), poli(tereftalanu etylenu) (PET) lub kopolimeru octan winylu/etylenu (EVOH), nanokompozytów o zwiększonej barierowości, odporności termicznej i wytrzymałości mechanicznej względem bazowych polimerów. Uzyskane materiały wykazywały większą o 80 % odporność termiczną i większą o 100 % wytrzymałość niż polimery osnowy [8].

NANOWZMACNIACZE CELULOZOWE

Włókna celulozowe są bardzo wytrzymałe, tanie i łatwo dostępne, przyjazne dla środowiska naturalnego, a ich przetwarzanie nie wymaga dużych nakładów energii. Wymienione cechy czynią z nich atrakcyjną klasę nanododatku stosowanych do otrzymywania tanich, lekkich i wytrzymałych nanokompozytów [16].

Z celulozy wytwarza się dwa rodzaje nanowzmacniaczy: nanowłókna i whiskersy [17]. Nanowłókna celulozowe, w zależności od pochodzenia, mają średnice o wymiarach 2–20 nm, natomiast ich długość wynosi kilka – kilkanaście mikrometrów [18]. Każde nanowłókno powstaje w wyniku agregacji elementarnych włókienek, tworzonych przez krystaliczne i amorficzne cząstki, zwane whiskersami. Ich długość mieści się w zakresie od

500 nm do 1–2 μm , średnica natomiast nie przekracza 20 nm [17]. Główną metodą otrzymywania celulozowych whiskersów jest hydroliza kwasowa. Wymiary uzyskanych cząstek są zależne od organizmu, z którego pochodzą. Wymiary celulozy bakteryjnej mieszczą się w zakresie nanometrycznym, nawet bez przetwarzania chemicznego, dlatego budzi ona szczególne zainteresowanie wśród badaczy [19].

Nanowzmacniacze celulozowe wpływają na polepszenie mechanicznej charakterystyki polimerowej osnowy, w szczególności jej rozciągliwości i wytrzymałości [20]. Właściwości nanokompozytów z udziałem nanowłókien celulozowych, w dużej mierze wynikają ze stosunku szerokości włókien do ich długości. Stosunek ten jest zależny od pochodzenia celulozy, a także warunków wytwarzania whiskersów [17]. Istotna jest także orientacja włókien. Kvien i Oksman [21], w celu ukierunkowania celulozowych whiskersów obecnych w nanokompozycie na osnowie poli(alkoholu winylowego) (PVOH), zastosowali pole magnetyczne. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że whiskersy w strukturze polimeru układały się prostopadle do przyłożonego pola magnetycznego, dzięki temu rozciągliwość otrzymanego nanokompozytu znacznie się zwiększyła.

Maksymalne polepszenie właściwości kompozytu można uzyskać, jeśli dodatek włókien wzmacniających jest wystarczający do utworzenia struktury ciągłej i jeśli cząstki napełniacza są odpowiednio zdyspergowane w polimerowej matrycy. Najkorzystniejsze wartości wytrzymałości i rozciągliwości wykazują nanokompozyty, w których każde nanowłókno styka się z dwoma innymi [22].

Zimmermann i współpr. [23] stwierdzili, iż dodatek celulozowych włókien w ilości do 5 % mas. był niewystarczający dla zwiększenia wytrzymałości i sztywności nanokompozytów na osnowie PVOH. Dodatek nanowłókien celulozowych może także wpływać na zwiększenie stabilności termicznej polimerów [18, 24]. Kontrowersyjny jest natomiast ich wpływ na temperaturę zeszklenia T_g polimerowej matrycy. Doniesienia różnych autorów są niejednoznaczne, niektóre z nich potwierdzają efekt wzrostu wartości T_g [25], inne wskazują, iż zależność ta nie jest stała i jednoznaczna [26], jeszcze inne zaprzeczają istnieniu jakiegokolwiek zależności [17].

Ograniczeniem zastosowania nanowłókien celulozowych jest hydrofilowość ich powierzchni, która znacznie zmniejsza kompatybilność z hydrofobowymi matrycami polimerowymi [22]. Dodane do niepolarniej osnowy polimerowej, wysoce polarne whiskersy zmniejszają jej barierowość względem wilgoci oraz powodują agregację włókien w wyniku powstawania wiązań wodorowych [27]. Różnego rodzaju modyfikacje powierzchni celulozowych nanowłókien mogą znacznie poprawić ich mieszalność z hydrofobowymi matrycami. Przykładem takiej modyfikacji mogą być reakcje obejmujące grupy hydroksylowe, np. reakcja estryfikacji [28].

NANORURKI WĘGLOWE

Do innowacyjnych rozwiązań w opakowalnictwie żywności, wprowadzonych dzięki wykorzystaniu nanotechnologii można zaliczyć zastosowanie odkrytych przez Iijimę w 1991 r. nanorurek – cylindrycznych nanostruktur tworzonych najczęściej z atomów węgla. Nanorurki węglowe wykazują wytrzymałość ok. 20-krotnie większą niż stal o dużej wytrzymałości i gęstość dwa razy mniejszą niż aluminium. Ich średnica jest wyrażana w nanometrach, długość natomiast w mikrometrach [29].

Nanorurki można podzielić na dwie grupy: jednościenne lub jednowarstwowe (SWNT – *single walled nanotubes*) oraz wielościenne (MWNT – *multi-walled nanotubes*). Nanorurki jednościenne to struktury o kształcie cylindra, którego ściankę tworzą kowalencyjnie związane atomy węgla. MWNT składają się natomiast z wielu (2–50) takich warstw węglowych [30].

Dodatek nanorurek węglowych do polimerów wpływa na zwiększenie ich wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, znaczny wzrost modułu sprężystości, ale też zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu. Obecne w polimerowej matrycy nanorurki zwiększają również przewodność cieplną i nadają kompozytom, np. polipropylenowym właściwości elektroprzewodzące [31].

Węglowe nanorurki mogą być wprowadzone do polimerów w różnej postaci w celu zwiększenia ich wytrzymałości i elastyczności [29]. Qian i współpr. [28] wykazali, iż obecność 1 % mas. nanorurek w matrycy polimerowej skutkuje zwiększeniem elastyczności nanokompozytu o 36–42 % oraz jego rozciągliwości o 25 %. Z dotychczas przeprowadzonych badań wynika, że dodatek nanorurek wpływa na zwiększenie rozciągliwości i elastyczności wielu polimerów, w tym: poli(alkoholu winylowego) [32], polipropylenu [33] oraz poliamidu [35]. Elastyczność poliamidu można zwiększyć o ponad 85 % dodając do osnowy PA 30 % mas. MWNT.

Duże zainteresowanie możliwością zastosowania nanorurek wynika z ich unikatowych cech mechanicznych, elektrycznych oraz optycznych. Stopień wykorzystania nanorurek w otrzymywaniu kompozytów jest jednak wciąż niewielki [36]. Konieczne jest dopracowanie technologii wytwarzania takich nanokompozytów, eliminującej dotychczasowe trudności i ograniczającej wysokie koszty produkcji [37].

INNE NANOCZĄSTKI

Włączenie nanocząsteczek krzemionki ($n\text{SiO}_2$) do polimerowej matrycy na bazie skrobi wpływa na poprawę jej wytrzymałości i elastyczności, a także rozciągliwości. Zaobserwowano ponadto spadek stopnia absorpcji wody przez skrobię [38]. Wprowadzenie nanocząsteczek krzemionki do polipropylenu z dodatkiem kompatybilizatora w postaci polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym, pozwoliło na uzyskanie sztywniejszego materiału o lepszej barierowości względem tlenu [39].

Nanokryształy skrobi (SNC) można otrzymać w wyniku poddania ziaren skrobiowych wydłużonemu procesowi hydrolizy kwasowej, w temp. 35 °C. Wytworzone w taki sposób krystaliczne cząstki skrobi osiągają grubość 6–8 nm [40]. Chen i współpr. [41] wykazali niewielki wpływ dodatku 10 % mas. SNC do matrycy PVOH, na poprawę rozciągliwości polimeru. Zawartość w kompozycie powyżej 10 % mas. SNC skutkowała zmniejszeniem rozciągliwości do wartości mniejszej niż rozciągliwość czystego PVOH. Zaobserwowano też wyraźniejszą poprawę właściwości kompozytów z udziałem nanokryształów skrobi niż ziaren skrobi natywnej. Zjawisko to jest skutkiem bardziej homogenicznego rozproszenia krystalicznej skrobi SNC i tworzenia silniejszych interakcji z matrycą niż w przypadku skrobi natywnej.

Nanocząstki metali bądź ich tlenków są stosowane przede wszystkim w celu uzyskania pożądaných właściwości elektrycznych kompozytów, tj. przewodzących lub półprzewodzących. Najczęściej w nanokompozytach wykorzystuje się srebro, złoto i miedź, a także tlenki żelaza bądź ditlenek tytanu [42]. Ważnym kierunkiem badań jest zastosowanie nanocząstek metali, w tym zwłaszcza srebra, w celu inaktywacji drobnoustrojów [43], w produkcji materiałów przeznaczonych do opakowań do żywności. Cząstki takie mogą zatem pełnić funkcję dwójakiego rodzaju.

PODSUMOWANIE

Wprowadzenie nanonapełniaczy do polimerowej osnowy przewidzianej do produkcji opakowań żywności, może polepszyć jej właściwości barierowe i mechaniczne oraz ograniczyć ilość materiału niezbędnego do opakowania produktu, a tym samym zmniejszyć zużycie tworzyw polimerowych i zminimalizować ilość odpadów. Zwiększenie wytrzymałości, sztywności i rozciągliwości materiału powoduje lepszą stabilność wymiarów i kształtu opakowania oraz mniejsze prawdopodobieństwo jego uszkodzenia. W przypadku nanokompozytów polimerowych zawierających krzemiany warstwowe lub inne nanocząstki zwiększające barierowość materiału, wyeliminowano także jedną z największych wad dotychczas używanych opakowań wytworzonych z polietylenu, polipropylenu lub poli(tereftalanu etylenu), jaką jest przepuszczalność gazów, w tym zwłaszcza tlenu powodującego utlenianie składników żywności. Poprawę cech fizycznych materiałów można uzyskać dodając nanonapełniacze w niewielkiej ilości 3–5 % mas., dzięki temu jest możliwa redukcja masy produkowanego opakowania oraz zachowanie jego odpowiedniej przepuszczalności światła. Wciąż jednak istnieje potrzeba prowadzenia badań czynników wpływających na końcową strukturę i właściwości wytworzonych nanokompozytów.

Obecnie, mimo ciągłego rozwoju technologii nanokompozytów, ich wykorzystanie jest niewielkie, ze względu na wysoki koszt oraz niedostosowanie istniejących maszyn i urządzeń do produkcji tworzyw oraz

opakowań. Nie do końca również poznano mechanizm migracji nanocząstek z materiału opakowania do produktu, a także ich działanie na organizm ludzki oraz środowisko naturalne, co budzi obawy związane z bezpieczeństwem ich stosowania.

LITERATURA

- Nickols-Richardson S. M.: *J. Am. Diet. Assoc.* 2007, **107**, 1494.
- Lagaron J. M.: "Nanotechnology in the food chain. Opportunities & risks", mat. konf., 24 listopada 2010, Bruksela.
- Chaudhry Q, Scotter M, Blackburn J. i inni: *Food Addit. Contam.* 2008, **25**, 241.
- Brody A. L., Bugusu B., Han J. H. i inni: *J. Food Sci.* 2008, **73**, 107.
- Jakubiak P.: „Innowacyjność w opakowalnictwie”. Wyd. Akademii Ekonomicznej w Poznaniu 2007, str. 70.
- Jakowski S.: *Opakowanie* 2008, **457**, 8.
- Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng.* 2000, **28**, 1.
- De Azeredo H. M. C.: *Food. Res. Int.* 2009, **42**, 1240.
- Pieczek L.: <http://opakowania.com.pl/Wiadomości/Nanokompozyty-polimerowe-w-produkcji-opakowań-26099.html>.
- Gottfried K., Szczuka K., Statroszczyk H., Kołodziejska I.: *Opakowanie* 2010, **8**, 24.
- Park H. M., Liang X., Mohanty A. K. i inni: *Macromolecules* 2004, **37**, 9076.
- Ray S. S., Okamoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1539.
- Olejniak M.: *Techniczne Wzrosty Włókiennicze* 2008, str. 67.
- Kacperski M.: *Polimery* 2003, **48**, 83.
- Lin X., Wu Q.: *Polymer* 2001, **42**, 10013.
- Podsiadło P., Choi S. Y., Shim B. i inni: *Biomacromolecules* 2005, **6**, 2914.
- Azizi Samir M. A. S., Alloin F., Dufresne A.: *Biomacromolecules* 2005, **6**, 612.
- Oksman K., Mathew A. P., Bondeson D., Kvien I.: *Compos. Sci. Technol.* 2006, **66**, 2776.
- Sun D. P., Zhou L. L., Wu Q. H., Yang, S. L.: *J. Wuhan Univ. Technol.* 2007, **22**, 677.
- Wu Q., Henriksson M., Liu X., Berglund L.A.: *Biomacromolecules* 2007, **8**, 3687.
- Kvien I., Oksman K.: *Appl. Phys. A* 2007, **87**, 641.
- Hubble M. A., Rojas O. J., Lucia L. A., Sain M.: *Bioresources* 2008, **3**, 929.
- Zimmermann T., Pöhler E., Geiger T.: *Adv. Eng. Mater.* 2004, **6**, 754.
- Petersson L., Kvien I., Oksman K.: *Compos. Sci. Technol.* 2007, **67**, 2535.
- Alemdar A., Sain, M.: *Compos. Sci. Technol.* 2008, **68**, 557.
- Sanchez-Garcia M. D., Gimenez E., Lagaron J. M.: *Carbohydr. Polym.* 2008, **71**, 235.
- Freire C. S. R., Silvestre A. J. D., Pascoal Neto C. i inni: *Compos. Sci. Technol.* 2008, **68**, 3358.
- Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T.: *Compos. Interfaces* 2001, **8**, 313.
- Sozer N., Kokini J. L.: *Trends Biotechnol.* 2009, **27**, 82.
- Natsuki T., Tantrakarn K., Endo M.: *Appl. Phys. A* 2004, **71**, 117.
- Królikowski W., Rosłaniec Z.: *Kompozyty* 2004, **9**, 3.
- Qian D., Dickey E. C., Andrews R., Rantell T.: *Appl. Phys. A* 2000, **76**, 2868.
- Chen W., Tao X., Xue P., Cheng X.: *Appl. Surf. Sci.* 2005, **252**, 1404.
- Lopez Manchado M. A., Valentini L., Biagotti J., Kenny J. M.: *Carbon* 2005, **43**, 1499.
- Zeng H., Gao C., Wang Y. i inni: *Polymer* 2006, **47**, 113.
- Muc A., Chwał M.: *Kompozyty* 2004, **4**, 432.
- Arora A., Padua G. W.: *J. Food Sci.* 2010, **75**, R43.
- Xiong H. G., Tang S.W., Tang H. L., Zou P.: *Carbohydr. Polym.* 2008, **71**, 263.
- Vladimirov V., Betchev C., Vassiliou A. i inni: *Compos. Sci. Technol.* 2006, **66**, 2935.
- Kristo E., Biliaderis C. G.: *Carbohydr. Polym.* 2007, **68**, 146.
- Chen Y., Cao X., Chang P. R., Huneault M. A.: *Carbohydr. Polym.* 2008, **73**, 8.
- Olejniak M.: *Techniczne Wzrosty Włókiennicze* 2008, str. 25.
- Rhim J. W., Ng P. K. W.: *Crc Cr. Rev. Food Sci.* 2007, **47**, 411.

Otrzymano 27 XI 2012 r.