

柔性壳聚糖抗菌膜的制备及性能研究

张雪琴, 罗文翰, 张洁梅, 翟万京, 肖乃玉

(仲恺农业工程学院 轻工食品学院, 广州 510225)

摘要: 目的 获得具有优异柔性与抗菌活性的壳聚糖复合膜。方法 以明胶为增强聚合物, 甘油为增塑剂, 采用流延成型法构筑柔性壳聚糖薄膜, 并通过浸泡硝酸铜/氢氧化钠溶液原位负载纳米氧化铜, 以提高薄膜的抗菌性。研究壳聚糖同明胶的质量比及甘油添加量对复合膜力学性能的影响, 考察硝酸铜浓度对复合膜水蒸气透过率、透光率、抗菌性的影响。通过红外光谱 (FT-IR) 和 X-射线衍射 (XRD) 对薄膜结构进行表征。结果 当壳聚糖与明胶的质量比为 5:5, 甘油质量分数为 20% 时, 复合膜拉伸强度为 (3.23 ± 0.31) MPa, 断裂伸长率为 $(159.88 \pm 4.14)\%$ 。增加硝酸铜浓度, 壳聚糖/明胶/氧化铜复合膜的水蒸气透率先降低后增加, 透光率逐渐降低, 对金黄色葡萄球菌与大肠杆菌的抗菌活性逐渐增强。当硝酸铜浓度为 0.05 mol/L 时, 复合膜的最佳水蒸气透过率为 (30.60 ± 4.02) g·mm/(m²·s·kPa), 最佳透光率为 $(72.61 \pm 8.13)\%$; 当硝酸铜浓度为 0.25 mol/L 时, 复合膜对大肠杆菌的最大抑菌圈直径为 (27.0 ± 3.0) mm; 当硝酸铜浓度为 0.30 mol/L 时, 复合膜对金黄色葡萄球菌的最大抑菌圈直径为 (26.1 ± 3.1) mm。结论 制备得到的壳聚糖/明胶复合膜具有优异的柔性和抗菌活性, 在食品包装保鲜领域具有潜在的应用前景。

关键词: 壳聚糖; 明胶; 柔性; 抗菌

中图分类号: TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)15-0119-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.15.018

Preparation and Properties of Antibacterial Chitosan-based Composite Films with Good Flexibility

ZHANG Xue-qin, LUO Wen-han, ZHANG Jie-mei, ZHAI Wan-jing, XIAO Nai-yu

(College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain chitosan-based composite films with good flexibility and antibacterial ability. Chitosan was firstly reinforced by gelatin and then was plasticized by glycerol to prepare chitosan-based films with good flexibility by means of tape casting. After that, the films were soaked in copper nitrate/sodium hydroxide solution to improve their antibacterial property by in-situ loading nano-CuO particles. The effects of the mass ratio of chitosan to gelatin and the dosage of glycerol on the mechanical properties of the composite films were investigated. Also, the effects of the concentration of copper nitrate on the water vapor permeability (WVP), transmittance and antibacterial property of the composite films were studied. FT-IR and XRD were used to characterize the structure of films. The results indicated that, with the mass ratio of chitosan to gelatin of 5:5 and the mass fraction of glycerin of 20%, the tensile strength and elongation at break of the composite film were (3.23 ± 0.31) MPa and $(159.88 \pm 4.14)\%$, respectively. The concentration of copper nitrate increased, the WVP of chitosan/gelatin/copper nitrate films decreased and then increased, while the transmit-

收稿日期: 2019-11-26

基金项目: 广东省普通高校青年创新人才项目 (2018KQNCX118); 仲恺农业工程学院优秀博士科研启动项目 (KA190577806)

作者简介: 张雪琴 (1991—), 女, 博士, 仲恺农业工程学院讲师, 主要研究方向为可降解食品包装膜。

tance gradually decreased. Moreover, the antibacterial activity of composite films against staphylococcus aureus and escherichia coli was gradually enhanced. With the concentration of copper nitrate of 0.05 mol/L, the optimum WVP and transmittance values of composite films were $(30.60 \pm 4.02) \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ and $(72.61 \pm 8.13) \%$, respectively. When the concentration of copper nitrate was 0.25 mol/L, the film showed good antibacterial ability with the diameter of the inhibition zone for escherichia coli of $(27.0 \pm 3.0) \text{ mm}$. With the concentration of copper nitrate of 0.30 mol/L, the maximum inhibition zone diameter of the film for the staphylococcus aureus was $(26.1 \pm 3.1) \text{ mm}$. The chitosan/gelatin films obtained herein have good flexibility and antibacterial property, broadening its potential application in the field of food packaging preservation.

KEY WORDS: chitosan; gelatin; flexibility; antibacterial

塑料自发明以来就以质轻、价廉、性能优异等优点被广泛应用于食品、化工、农业等各个领域。随着石油等不可再生能源的过度消耗,以及由不可降解塑料堆积带来环境问题的不断恶化,开发可降解生物基新材料以替代传统塑料已迫在眉睫。

壳聚糖是天然生物多糖几丁质的脱乙酰产物,具有天然抗菌性、可降解、来源广、可生物相容等优点,在服装、食品和生物医药等领域具有广泛的应用前景。壳聚糖在稀酸溶液中具有较好的溶解性,可直接制备得到具有一定强度的连续薄膜材料。由于壳聚糖膜柔性差、脆性强、抗菌能力弱,因此限制了其在食品包装领域的应用。采用聚合物增强是一种常见且可有效提高壳聚糖膜柔性的方法。Xu 等^[1]使用纤维素增强壳聚糖,制备得到了具有优异力学性能的可食性膜;Costa 等^[2]采用阿拉伯木聚糖增强壳聚糖,明显提高了复合膜的柔性;钟乐等^[3]采用柠檬精油交联壳聚糖与聚乙烯后制备得到了具有优异力学性能的抗菌复合膜。

明胶是一种源于水解动物结缔组织中胶原的天然生物大分子,具有优良的可生物降解性,且易于交联,具有凝胶性。明胶经交联固定后可形成具有一定强度和稳定性的结构,成膜性好,在食品保鲜包装膜方面有着潜在的应用价值^[4-6]。纳米氧化铜是一种具有优异抗菌性的无机抗菌剂,常被添加进聚合物用以制备抗菌材料,在食品包装领域具有广泛的应用前景^[7-9]。基于此,文中拟采用明胶增强壳聚糖以制备具有优异柔性的壳聚糖薄膜材料,通过原位负载纳米氧化铜提高复合膜的抗菌性,并对薄膜材料的相关性能进行优化与表征,从而为可降解抗菌包装膜的制备及应用提供指导。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂:壳聚糖,食品级,山东优索化工科技有限公司;明胶,食品级,天津市福晨化学试剂厂;硝酸铜、冰醋酸,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;甘油,分析纯,无锡市展望化工试剂有限公司;

牛肉浸膏、蛋白胨、琼脂粉,生物试剂,广东环凯微生物科技有限公司;无水氯化钙、氯化钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;大肠杆菌、金黄色葡萄球菌,实验室自制。

主要仪器:GBH 电子拉力试验机,广州标际包装设备有限公司;Bruker Tensor 27 傅里叶变化红外光谱仪,德国;S-54 紫外可见分光光度计,上海凌光技术有限公司;D/max-III X-射线衍射仪,日本;SU-70 扫描电镜仪,美国;以及实验室常用的 IKA 加热磁力搅拌仪、TOMOS 电热鼓风干燥箱、超净工作台、BSC-150 恒温恒湿培养箱、YX-280D 手提式压力蒸汽灭菌锅、GB-3 数显测厚规等设备。

1.2 复合膜的制备

将总质量为 1 g 的壳聚糖和明胶(质量比分别为 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, 0:10)于 45 °C 下溶解在浓度为 0.1 mol/L 的醋酸溶液中,加入一定量的甘油(质量分别为总固体质量的 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%)搅拌交联 1 h 后平铺在聚四氟乙烯板上,在 50 °C 烘箱中干燥 6 h,冷却后揭膜。将薄膜浸泡在 200 mL 浓度分别为 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 mol/L 的硝酸铜溶液中,12 h 后取出。取出后浸泡在 1 L 浓度为 0.25 mol/L 的氢氧化钠溶液中,6 h 后取出洗涤,干燥待用。

1.3 复合膜的测试与表征

膜的力学性能、透光率、红外、水蒸气透过率、X-射线衍射和抗菌性等相关指标按照参考文献[7, 10—12]进行测定。

2 结果分析与讨论

2.1 壳聚糖与明胶的质量比对复合膜力学性能的影响

保持壳聚糖与明胶的总质量为 1 g,并添加总固体质量 20% 的甘油增塑,制备复合薄膜。其中,通过改变壳聚糖和明胶的质量比,即 9:1, 8:2, 7:3,

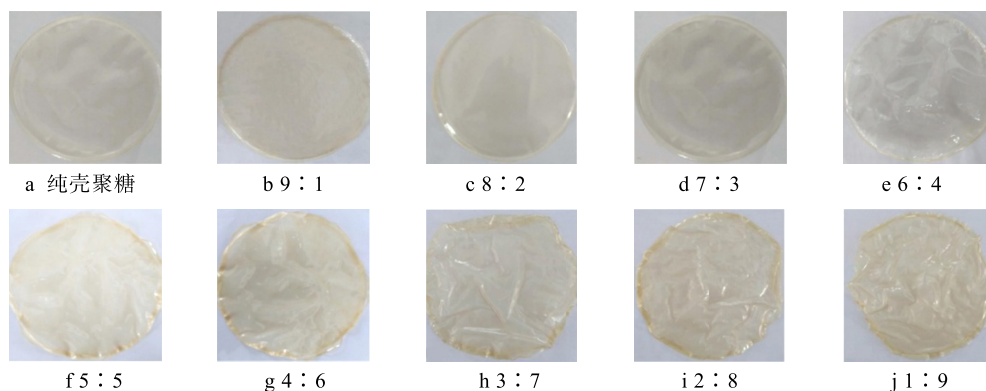


图 1 不同壳聚糖/明胶质量比复合膜的外观照片

Fig.1 Photos of composite films with different mass ratios of chitosan/gelatin

6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, 以探索两者质量比对复合膜力学性能的影响。所得薄膜的形貌见图 1, 纯壳聚糖膜的表面光滑平整, 当质量比为 7:3 时, 复合膜表面仍较平整。随着明胶用量的继续增加, 复合膜开始出现褶皱收缩。这可能是因为明胶柔性大, 过量使用会导致复合膜强度降低。不同质量比的壳聚糖/明胶复合膜的抗张强度与断裂伸长率见图 2。纯壳聚糖膜的抗张强度为 (5.12 ± 0.39) MPa, 低于 Zhang^[13] 和 Yu^[14] 等制备的纯壳聚糖膜的抗张强度, 这可能是因为文中所选壳聚糖为食品级, 分子量及脱乙酰化程度较低。随着明胶质量分数的逐渐增加, 复合膜抗张强度降低; 当壳聚糖与明胶的质量比为 1:9 时, 复合膜的抗张强度仅为 (1.76 ± 0.47) MPa。这可能是因为明胶会与壳聚糖发生相互作用, 产生氢键, 进而致使壳聚糖自身氢键作用降低, 导致复合膜强度降低。明胶的添加能明显提高复合膜的断裂伸长率。纯壳聚糖膜弹性差^[2], 加入甘油增塑后断裂伸长率为 $(68.84 \pm 3.16)\%$ 。随着明胶质量分数的增加, 复合膜的断裂伸长率呈逐渐上升趋势; 当质量比为 1:9 时, 复合膜断裂伸长率可达 $(319.35 \pm 4.87)\%$ 。这可能是因

为明胶自身柔性好, 随着用量的增加, 与壳聚糖相互作用加大, 因而有利于提高复合膜的柔性。总结来看, 壳聚糖有助于提高复合膜的抗张强度, 明胶有助于提高复合膜的断裂伸长率; 当两者质量比为 6:4, 5:5, 4:6 时, 具有相对较好的断裂伸长率和抗张强度。考虑文中的成膜基材为壳聚糖, 且通过预实验得知负载氧化铜后会降低复合膜的断裂伸长率, 因此, 选用壳聚糖与明胶质量比为 5:5 时制得的复合膜 (性能最佳), 并进行后续实验。

2.2 甘油添加量对壳聚糖/明胶复合膜力学性能的影响

将壳聚糖与明胶按照 5:5 的质量比配制, 并相对两者总质量分别加入 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% 的甘油, 测定所制得膜的力学性能, 见图 3。总的来看, 随着甘油用量的增加, 复合膜抗张强度逐渐降低, 断裂伸长率呈上升趋势。当甘油用量从 5% 增至 30% 时, 复合膜抗张强度由 (4.61 ± 0.47) MPa 减少至 (3.05 ± 0.32) MPa, 断裂伸长率则由 $(37.98 \pm 3.45)\%$ 增大至 $(223.25 \pm 4.63)\%$ 。这可能是因为甘油作为增塑剂时,

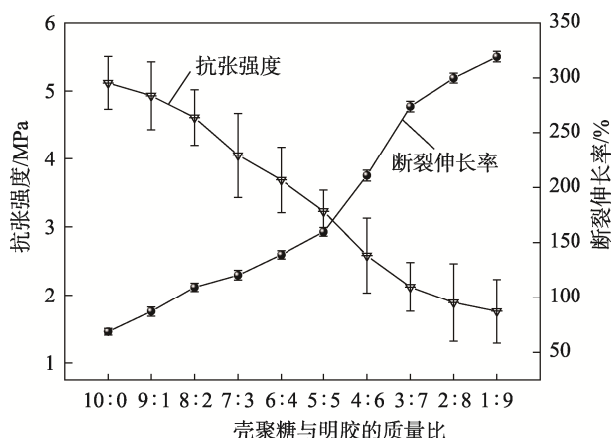


图 2 壳聚糖/明胶质量比对复合膜力学性能的影响

Fig.2 Effects of mass ratio of chitosan to gelatin and the dosage of glycerol on the mechanical properties of composite films

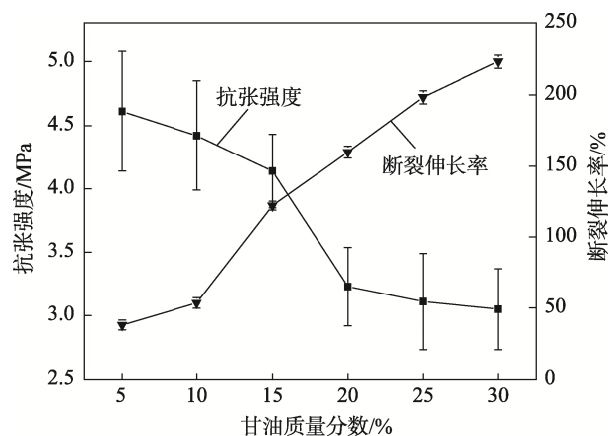


图 3 壳聚糖/明胶质量比及甘油添加量对复合膜力学性能的影响

Fig.3 Effects of mass ratio of chitosan to gelatin and the dosage of glycerol on the mechanical properties of composite films

可减小大分子之间的相互作用,使复合膜的刚性结构得以软化,柔性提高。当甘油质量分数为15%~20%时,复合膜的抗张强度和断裂伸长率较好,此时的力学性能符合包装薄膜力学性能的要求。考虑到后期浸泡硝酸铜和氢氧化钠溶液对膜断裂伸长率的影响较大,故选用质量分数为20%的甘油。

2.3 硝酸铜浓度对壳聚糖/明胶复合膜水蒸气透过率的影响

氧化铜在水中的溶解性差,因此可以持续释放 Cu^{2+} 以长期抗菌。直接在聚合物中添加纳米氧化铜会导致后续纳米颗粒难分离且无法回收再利用。硝酸铜在碱性条件下可生成氢氧化铜,通过中间体即可转化得到稳定的纳米氧化铜^[9],因此,文中采用将不同质量比的壳聚糖/明胶复合膜依次浸泡硝酸铜与氢氧化钠的方法,在复合膜上原位负载纳米氧化铜,并探索硝酸铜浓度对壳聚糖/明胶复合膜水蒸气透过率、透光率及抗菌活性的影响。

使用不同浓度硝酸铜浸泡后,壳聚糖/明胶复合膜水蒸气透过率的变化情况见图4,总体上,硝酸铜浓度的增加使得负载的氧化铜含量增大。未经硝酸铜浸泡处理的壳聚糖/明胶复合膜水蒸气透过率为 $(33.83 \pm 4.75) \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$;当被浓度为0.05 mol/L的硝酸铜浸泡后,复合膜水蒸气透过率降低至 $(30.60 \pm 4.02) \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ 。这可能是因为少量纳米氧化铜颗粒能均匀地分散在复合膜孔隙中,从而使得薄膜阻水能力增强^[13]。当硝酸铜浓度从0.05 mol/L增至0.30 mol/L时,复合膜水蒸气透过率由 (30.60 ± 4.02) 增大到 $(70.33 \pm 5.84) \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ 。这可能是因为随着硝酸铜浓度的增加,大量纳米氧化铜颗粒在膜表面沉积聚集,无法均匀分散在膜孔隙中,进而导致薄膜阻水能力降低。文中制备得到的壳聚糖/明胶/氧化铜复合膜阻水性能低于已有壳聚糖/明胶复合膜的阻水性能,这可能是因为选用的壳聚糖原料不同^[4,15]。

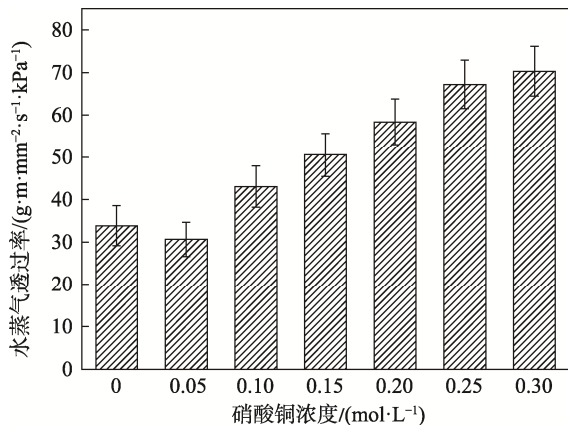


图4 硝酸铜浓度对壳聚糖/明胶复合膜水蒸气透过率的影响

Fig.4 Effects of concentration of copper nitrate on the water vapor permeability of chitosan/gelatin films

2.4 硝酸铜浓度对壳聚糖/明胶复合膜透光率的影响

经不同浓度硝酸铜浸泡所制得壳聚糖/明胶复合膜的透光率见图5。未浸泡硝酸铜的壳聚糖/明胶复合膜在600 nm紫外波长下的透光率为 $(85.63 \pm 9.57)\%$,表明复合膜中明胶和壳聚糖的相容性好,因此透光率高。使用硝酸铜浸泡后,由于壳聚糖/明胶复合膜负载了纳米氧化铜,因此透过率降低,且随着硝酸铜浓度的增大呈逐渐下降趋势。当硝酸铜浓度为0.05 mol/L时,复合膜在600 nm波长下的透光率为 $(72.61 \pm 8.13)\%$,复合膜透明度较好;随着硝酸铜浓度逐渐增加,复合膜透光率持续下降,这可能是因为大量氧化铜颗粒在复合膜表面聚集沉积,导致薄膜透光率降低。

2.5 硝酸铜浓度对壳聚糖/明胶复合膜抑菌效果的影响

壳聚糖/明胶复合膜经不同浓度硝酸铜浸泡后对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果见图6—8。

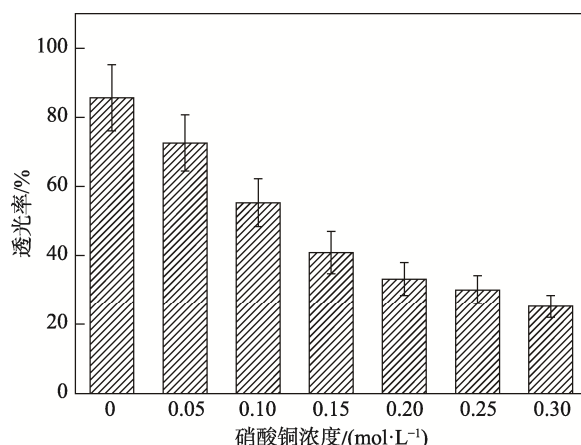


图5 硝酸铜浓度对复合膜透光率的影响
Fig.5 Effect of concentration of copper nitrate on the transmittance of composite films

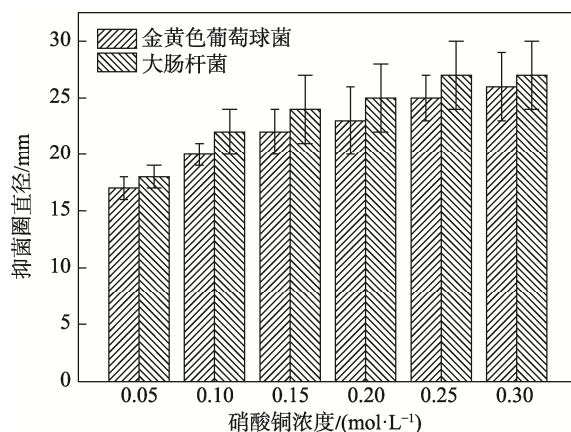


图6 硝酸铜浓度对壳聚糖/明胶复合膜抑菌效果的影响
Fig.6 Effect of concentration of copper nitrate on the antibacterial ability of chitosan/gelatin films

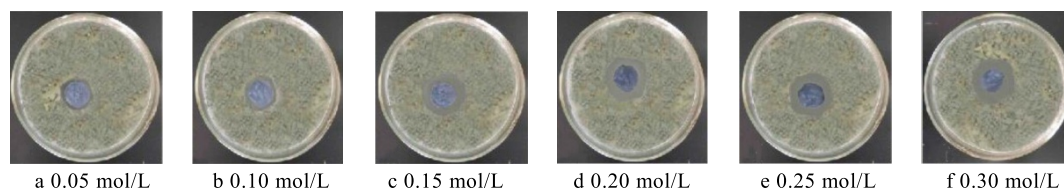


图 7 不同浓度硝酸铜浸泡后壳聚糖/明胶复合膜对大肠杆菌的抑菌效果

Fig.7 Antibacterial performance of chitosan/gelatin films on escherichia coli with various concentrations of copper nitrate

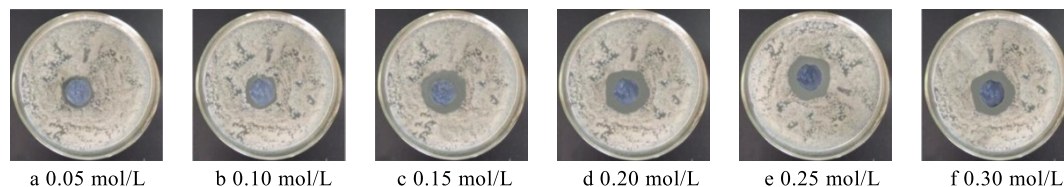


图 8 不同浓度硝酸铜浸泡后壳聚糖/明胶复合膜对金黄色葡萄球菌的抑菌效果

Fig.8 Antibacterial performance of chitosan/gelatin films on staphylococcus aureus with various concentrations of copper nitrate

负载纳米氧化铜后, 壳聚糖/明胶复合膜具有良好的抗菌性, 随着硝酸铜浓度的增加, 复合膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌效果增强, 表现为抑菌圈直径增大。当硝酸铜浓度达到 0.25 mol/L 时, 复合膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈直径分别 (25.2 ± 2.1) mm 和 (27.0 ± 3.0) mm, 抑菌效果最佳。随着硝酸铜浓度继续增加至 0.30 mol/L, 复合膜对大肠杆菌的抑菌效果没有变化, 对金黄色葡萄球菌的抑菌效果稍有增加, 抑菌圈直径为 (26.1 ± 3.1) mm。这是因为当硝酸铜溶液达到一定浓度后, 复合膜在相同时间内经浸泡负载的氧化铜含量达到最大, 不再随浓度的提高而增大。

2.6 复合膜红外光谱分析

纯壳聚糖膜、壳聚糖/明胶 (质量比为 5:5) 复合膜和负载氧化铜的壳聚糖/明胶复合膜 (硝酸铜浓度为 0.1 mol/L) 的红外光谱见图 9。由图 9 可知, 在

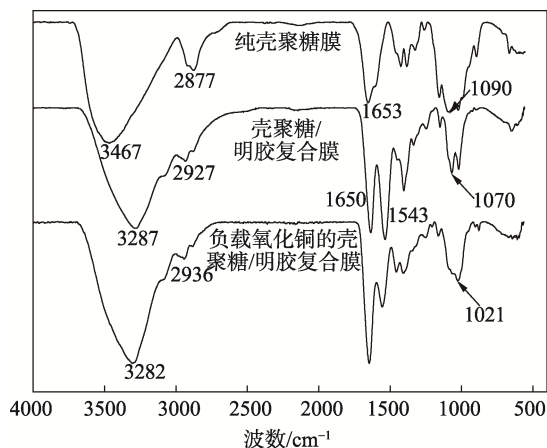


图 9 纯壳聚糖膜、壳聚糖/明胶 (质量比为 5:5) 复合膜和负载氧化铜的壳聚糖/明胶复合膜 (硝酸铜浓度为 0.1 mol/L) 的红外光谱

Fig.9 FT-IR spectra of chitosan film, chitosan/gelatin film (mass ratio of 5:5) and copper oxide loaded chitosan/gelatin film (copper nitrate concentration of 0.1 mol/L)

壳聚糖膜的红外谱图中, 3467 cm^{-1} 处为壳聚糖氨基和羟基的伸缩振动吸收峰^[14,16]。添加明胶后, 该伸缩振动峰波数从 3467 cm^{-1} 下降到 3283 cm^{-1} , 这说明壳聚糖与明胶存在相互氢键作用; 2877 cm^{-1} 处为烷烃— CH_2 —的不对称伸缩振动峰, 加入明胶与氧化铜后, 该峰位置发生变化, 表明壳聚糖、明胶、氧化铜的相容性好, 相互间可形成氢键。此外, 明胶的添加使得复合膜在 1543 cm^{-1} 处产生了一个新的酰胺吸收峰^[15]。

2.7 X-射线衍射分析

壳聚糖、负载氧化铜复合膜以及氧化铜的 XRD 谱图见图 10。壳聚糖属于低结晶性高分子, 可以从图 10 中看出, 在 2θ 为 10.8° , 19.9° 处有 2 个特征峰^[16]; 复合膜出现了 4 处明显特征峰, 分别位于 2θ 为 8.4° , 11.7° , 18.3° , 23.0° 处, 其中 18.3° , 23.0° 处为纳米氧化铜结晶峰。与纯壳聚糖的 XRD 衍射图谱相比, 复合膜的衍射图谱发生了明显变化, 未观察到壳聚糖的结晶峰。以上现象是由于明胶的加入使得

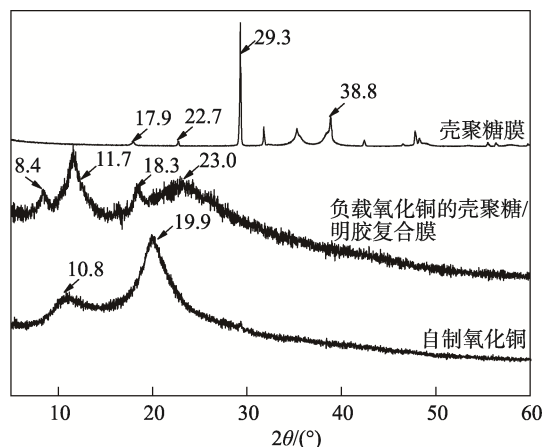


图 10 壳聚糖膜、负载氧化铜的壳聚糖/明胶复合膜、自制氧化铜的 X-射线衍射图谱

Fig.10 XRD patterns of chitosan film, copper oxide loaded chitosan/gelatin film and self-prepared CuO

壳聚糖的分子排列和构象发生了明显变化,扰乱了原有的晶体结构,无定形区域也有所增大。这也进一步证明壳聚糖、明胶之间具有良好的相容性,且 2θ 为 18.3° , 23.0° 处为纳米氧化铜结晶峰,说明能较好地负载纳米氧化铜。

3 结语

文中以壳聚糖为原料,采用明胶增强并原位负载纳米氧化铜制备了柔性抗菌包装膜。随着明胶用量的增加,虽然壳聚糖膜的柔性逐渐增大,但抗张强度有所降低。将壳聚糖/明胶复合膜浸泡于硝酸铜/氢氧化钠溶液,可原位负载纳米氧化铜,赋予薄膜优异的抗菌活性。文中研制得到的薄膜材料具有优异的柔性与抗菌活性,为生物基新材料的开发及在食品包装领域的潜在应用提供了理论指导。

参考文献:

- [1] XU J Y, XIA R R, ZHENG L, et al. Plasticized Hemicelluloses/Chitosan-based Edible Films Reinforced by Cellulose Nanofiber with Enhanced Mechanical Properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 224: 115164.
- [2] COSTA M J, CERQUEIRA M A, RUIZ H A, et al. Use of Wheat Bran Arabinoxylans in Chitosan-based Films: Effect on Physicochemical Properties[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 66: 305—311.
- [3] 钟乐, 曾绮颖, 肖乃玉, 等. 聚乙烯/壳聚糖-柠檬精油抗菌膜的制备及应用[J]. 包装工程, 2019, 40(13): 58—66.
ZHONG Le, ZENG Qi-ying, XIAO Nai-yu, et al. Preparation and Application of Polyethylene/Chitosan-lemon Essential Oil Antibacterial Film[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(13): 58—66.
- [4] URANGA J, PUERTAS A L, ETXABIDE A, et al. Citric Acid-incorporated Fish Gelatin/Chitosan Composite Films[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 86: 95—103.
- [5] 张立挺, 蒋子文, 高磊, 等. 壳聚糖明胶可食用复合膜的制备与抗菌性能研究[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(6): 106—111.
ZHANG Li-ting, JIANG Zi-wen, GAO Lei, et al. Preparation and Antimicrobial Properties of the Edible Food Packaging Film Composites by Chitosan and Gelatin[J]. Food Research and Development, 2020, 41(6): 106—111.
- [6] 白旭, 王愈, 王宝刚, 等. 响应面法优化制备壳聚糖明胶活性膜[J]. 包装工程, 2018, 39(9): 24—30.
BAI Xu, WANG Yu, WANG Bao-gang, et al. Optimization and Preparation of Chitosan/Gelatin-based Active Films in Response Surface Methodology[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(9): 24—30.
- [7] JIA B Q, MEI Y, CHENG L, et al. Preparation of Copper Nanoparticles Coated Cellulose Films with Antibacterial Properties through One-step Reduction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(6): 2897—2902.
- [8] 王佳贺, 李凤竹, 陈芳, 等. 纳米氧化铜木材防腐剂的防腐性能和抗流失性研究[J]. 林业科技, 2013, 38(1): 25—28.
WANG Jia-he, LI Feng-zhu, CHEN Fang, et al. Study on Decay Resistance and Leach Ability of Nano Copper Oxide Wood Preservative[J]. Forestry Science & Technology, 2013, 38(1): 25—28.
- [9] YOOSEFI BOOSHEHRI A, WANG R, XU R. Simple Method of Deposition of CuO Nanoparticles on a Cellulose Paper and Its Antibacterial Activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 999—1008.
- [10] ZHANG X Q, LIU C F, ZHANG A P, et al. Synergistic Effects of Graft Polymerization and Polymer Blending on the Flexibility of Xylan-based Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181: 1128—1135.
- [11] ZHANG J M, LUO H, ZHANG X Y, et al. All-cellulose Nanocomposites Reinforced with in Situ Retained Cellulose Nanocrystals During Selective Dissolution of Cellulose in an Ionic Liquid[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(8): 4417—4423.
- [12] CHENMJ, LI R M, ZHANG X Q, et al. Homogeneous Transesterification of Sugar Cane Bagasse toward Sustainable Plastics[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(1): 360—366.
- [13] ZHANG X, LIU Y P, YONG H M, et al. Development of Multifunctional Food Packaging Films Based on Chitosan, TiO_2 Nanoparticles and Anthocyanin-rich Black Plum Peel Extract[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 80—92.
- [14] YU Z, LI B Q, CHU J Y, et al. Silica in Situ Enhanced PVA/Chitosan Biodegradable Films for Food Packages[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 184: 214—220.
- [15] GHADERI J, HOSSEINI S F, KEYVANI N, et al. Polymer Blending Effects on the Physicochemical and Structural Features of the Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol)/Fish Gelatin Ternary Biodegradable Films[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95: 122—132.
- [16] KUMAR S, KRISHNAKUMAR B, ABILIO J F N S, et al. Bio-based (Chitosan/PVA/ZnO) Nanocomposites Film: Thermally Stable and Photoluminescence Material for Removal of Organic Dye[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 205: 559—564.