

壳聚糖/淀粉/ZnO 复合膜的制备与性能

郑科旺^{1,2}, 付梅芳¹, 黄超凡¹, 颜永斌¹, 李伟¹, 覃彩芹¹

(1.湖北工程学院, 孝感 432000; 2.湖北大学, 武汉 430062)

摘要: **目的** 以壳聚糖和玉米淀粉为主要成膜基质, 以纳米 ZnO 为添加剂, 研究复合膜的相关结构和性能。**方法** 采用溶液共混法将壳聚糖溶液、淀粉糊化液及纳米 ZnO 质均混合, 然后流延成膜, 分析壳聚糖/淀粉的质量比和纳米 ZnO 的含量对复合膜力学性能、水蒸气透过率 (WVP) 的影响, 并通过红外光谱、扫描电镜、X 射线衍射和热重分析对复合膜的相关结构进行表征。**结果** 当壳聚糖/淀粉质量比为 1:1, 纳米 ZnO 质量分数为 9% 时, 所得膜在各自体系中的性能较佳。**结论** 壳聚糖和淀粉二者之间具有较好的相容性, 纳米 ZnO 的加入能增强复合膜的力学性能, 降低其水蒸气透过率, 并提高复合膜的热稳定性。

关键词: 壳聚糖; 淀粉; 复合膜; 纳米 ZnO

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0090-06

Preparation and Property of Chitosan/Starch/ZnO Composite Films

ZHENG Ke-wang^{1,2}, FU Mei-fang¹, HUANG Chao-fan¹, YAN Yong-bin¹, LI Wei¹, QIN Cai-qin¹

(1.Hubei Engineering University, Xiaogan 432000, China; 2.Hubei University, Wuhan 430062, China)

ABSTRACT: The work aims to study the relevant structure and performances of composite film, with chitosan and corn starch as the main film-forming substrate and the nano ZnO as the additive. The chitosan liquid, starch gelatinized liquid and nano ZnO were homogeneously mixed by solution blending process and then film casting was done. The influence of the mass ratio of chitosan/starch and the nano ZnO content on the mechanical properties and water vapor permeability of the composite films was analyzed, and the relevant structure of the composite films were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry analysis (TGA). When the mass ratio of chitosan/starch was 1:1, and the mass fraction of nano ZnO was 9%, the composite films obtained had better performance in their respective systems. These results pointed out that there was a good compatibility between chitosan and starch. The addition of nano ZnO can improve the mechanical properties of composite films, reduce their water vapor permeability and improve their thermal stability.

KEY WORDS: chitosan; starch; composite films; nano ZnO

近年来由于人们对环保和食品质量安全越来越关注, 传统的高分子材料包装存在不可生物降解、回收处理难度大、环境污染严重和石油的日渐枯竭等问题, 使得人们对可食性食品包装材料产生了极大的兴趣^[1-2]。利用可再生生物质资源制备的可食性包装膜在使用后不仅容易降解处理, 而且可以提高食品质量安全, 延长食品的保存期^[3]。在众多的可食膜材料中, 壳聚糖以其独特的性能, 丰富的原料来源、无毒无害、

抑菌、良好的生物相容性和成膜性等成为了研究热点, 因而在可食膜领域具有巨大的潜在优势^[4]。随着国内外可食膜材料的发展, 壳聚糖可食膜的研究也不断深入, 如增塑剂的种类及含量^[5], 存储时间^[6], 溶剂种类及浓度^[7], 壳聚糖的分子量和脱乙酰度^[8]等因素对壳聚糖膜力学性能和阻隔性能的影响。

淀粉膜具有价格低廉、可再生等优势, 在食品包装领域已经部分取代了传统高分子材料。由于淀粉难

收稿日期: 2017-01-16

基金项目: 国家自然科学基金 (31371750); 湖北省教育厅中青年项目 (Q20102703)

作者简介: 郑科旺 (1991—), 男, 湖北工程学院硕士生, 主攻天然高分子材料。

通讯作者: 付梅芳 (1978—), 女, 湖北工程学院讲师, 主要研究方向为天然高分子材料的改性利用。

以塑化,导致淀粉膜存在力学性能差、易脆、易吸潮等不足,从而极大限制了其应用。将淀粉与其他天然多糖、蛋白质等可再生物质共混,可以有效克服这些不足,如明胶、壳聚糖、纤维素^[9]等天然高分子材料与淀粉共混改性,可提高淀粉膜的强度。与此同时,为了改善可食膜的力学性能和阻水性能,通过向复合膜中添加纳米颗粒物质,可使其性能得到明显改善。纳米 ZnO 是常用的添加剂之一,由于其对人体无毒害且具有较强的抗菌性^[10],因而被广泛用于食品和医药行业^[11-12]。目前国内外对于壳聚糖/淀粉/纳米 ZnO 复合膜的相关报道尚不多见,大部分是关于纳米 ZnO 与壳聚糖或与其他多糖复合成膜的报道。Li 等^[13]将纳米 ZnO 加入到壳聚糖中,制备出了壳聚糖/纳米 ZnO 复合膜,实验表明,纳米 ZnO 的加入使壳聚糖膜的力学性能得到提升。吕萌^[14]利用壳聚糖、明胶和纳米 ZnO 制备了具有抗菌性的复合膜,结果发现,纳米 ZnO 的加入使得复合膜的水蒸气透过性明显降低。文中利用壳聚糖和玉米淀粉作为主要成膜基质,并添加一定量的纳米 ZnO 作为添加剂,研究各组分的配比对复合膜相关结构和性能的影响,为可食性包装膜的研发和应用提供一定的参考依据。

1 实验

1.1 材料

实验材料:壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 90\%$,重均分子量为15万),浙江澳兴生物科技有限公司;玉米淀粉,玉锋实业集团有限公司;纳米 ZnO,粒径为 (30 ± 10) nm,上海麦克林生化科技有限公司;其余试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 壳聚糖/淀粉复合膜的制备

在室温下将壳聚糖溶于体积分数为1%的冰醋酸溶液中,电动搅拌12 h,使其充分溶解,质量分数为加入15%的甘油,配成质量分数为1.5%的壳聚糖溶液。将玉米淀粉溶于去离子水中形成分散液,质量分数为加入15%的甘油,置于沸水浴中搅拌30 min,使其充分糊化,得到质量分数为3%的淀粉糊化液。按壳聚糖和淀粉质量比为4:1,2:1,1:1,1:2,1:4,分别量取壳聚糖溶液和淀粉糊化液混合均匀,然后分别加入质量分数为0,3%,6%,9%,12%的纳米 ZnO,高速剪切混合,过滤去除不溶物,在-0.1 MPa下减压脱泡4 h,定量流延于有机玻璃模具中,于40℃下干燥24 h,室温下干燥成膜,最后将膜置于相对湿度为48%的恒温恒湿箱中平衡48 h备用。

1.3 复合膜性能测试和表征

复合膜的力学性能按 GB 13022—1991 在室温下,使用日本 SHIMADZU AG-IC 型电子拉力机测试

拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速率为20 mm/min,将膜裁成250 mm $\times$ 40 mm的哑铃状样条,每组试样测试8个;水蒸气透过率(WVP)的测定,参考张赞彬^[15]的方法,采用拟杯子法测试,在相对湿度为85%的环境下每隔24 h称取透湿杯的质量,连续测量3次,按照公式:水蒸气透过率 $= (\Delta m \times x) / (A \times \Delta t \times \Delta p)$ 计算。式中: Δm 为透湿杯的质量变化差(g); x 为膜的厚度(mm); A 为膜面积(m²); Δt 为时间(s); Δp 为膜两侧的压力差(Pa)。复合膜的红外光谱采用德国 Bruker 公司的 Vertex70 傅里叶红外变换光谱仪在衰减全反射模式下测试,扫描范围为500~4000 cm⁻¹,扫描次数为32。采用德国 Bruker 公司的 D8Advance X-射线衍射仪分析复合膜的结晶结构,测试电压为40 kV,电流为40 mA,扫描范围为5°~45°,速率为2(°)/min;复合膜的热稳定性采用德国耐驰 STA449-F5 同步热分析仪进行分析,升温范围为30~800℃,升温速率为10℃/min,N₂流量为20 mL/min;复合膜的断面形貌采用日本 JEO JSM-6510 扫描电子显微镜表征,加速电压为5 kV,测试样品断面采用液氮冻裂,测试前表面喷金。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

淀粉膜、壳聚糖膜、复合膜(淀粉/壳聚糖质量比为1:1)和 ZnO/复合膜(淀粉/壳聚糖质量比为1:1,纳米 ZnO 质量分数为9%)的红外光谱见图1。可以看出,复合膜(淀粉/壳聚糖质量比为1:1)的红外光谱与壳聚糖膜和淀粉膜的红外光谱相比存在差异,这表明壳聚糖和淀粉之间产生了相互作用。3351 cm⁻¹附近的宽峰为玉米淀粉膜的 O—H 键的伸缩振动吸收峰,2930 cm⁻¹附近是饱和 C—H 键的伸缩振动吸收峰。3342 cm⁻¹附近的宽峰为壳聚糖膜 O—H 键的伸缩振动吸收峰,1567 cm⁻¹附近是 N—H 键的弯曲振动吸收峰。当两相组分共混,特征峰的变化会显示其化学相互作用的发生。当壳聚糖与淀粉混合成膜时,壳聚糖的氨基峰从1564移至1583 cm⁻¹,这表明壳聚糖的氨基和淀粉的羟基之间发生了相互作用^[16]。从1026 cm⁻¹附近的吸收峰可以看出,壳聚糖与淀粉的结合增强了 C—O 键同2个醚峰的叠加。同时1072 cm⁻¹附近的吸收峰分裂为2个峰,这说明壳聚糖分子间原本存在的氢键被削弱^[17]。可以看出,纳米 ZnO 的加入,使得复合膜在930 cm⁻¹处的吸收峰明显减弱,1072 cm⁻¹附近的双峰移向了1082 cm⁻¹处的单峰,同时削弱了1026 cm⁻¹和1153 cm⁻¹处吸收峰的强度,各组分特征峰出现部分蓝移,这可能是由于壳聚糖分子中的—OH,—NH,淀粉分子中的—OH 以及 ZnO 吸收水分形成的—OH 之间结合形成氢键,

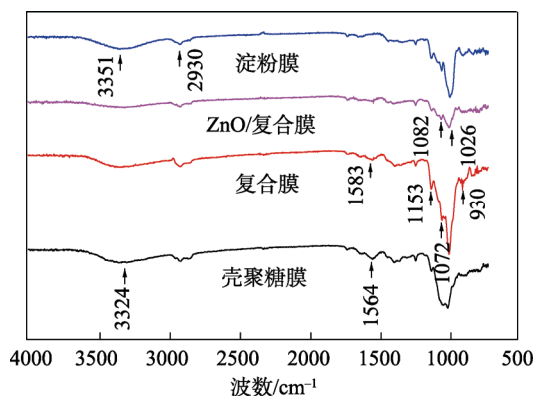


图1 壳聚糖膜、淀粉膜、复合膜及 ZnO/复合膜的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of chitosan, starch composite films and zinc oxide/composite film

导致引起键能和振动的改变,因此特征峰出现一定的变化。加入纳米 ZnO 后,只发生了部分峰的蓝移和强度的变化,没有新峰的出现和原有峰的消失,表明纳米 ZnO 的加入只影响复合膜各组分之间的相互作用,并没有改变原复合膜结构。

2.2 X-射线衍射分析

壳聚糖、淀粉及复合膜的 X-射线衍射图见图 2,可知,玉米淀粉在 2θ 为 15° , 17° , 18° 和 23° 处均有较强的衍射峰,并且在 17° 和 18° 处的峰为双峰,在 20° 处出现较弱的峰,由此可知其晶体结构为 A 型^[18]。经过糊化、干燥后的淀粉膜的晶体结构被破坏。淀粉在糊化过程中,淀粉颗粒中有序和无序(晶态与非晶态)态的淀粉分子之间的氢键断开,晶体结构消失,体积膨大,粘度上升,分散在水中成为胶体溶液。

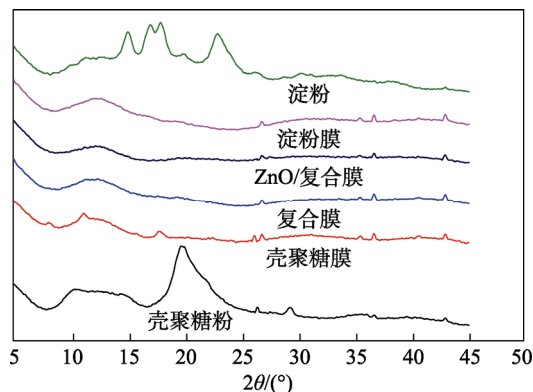


图2 壳聚糖、淀粉及复合膜的 X 射线衍射

Fig.2 X-ray diffraction of chitosan, starch and composite films

壳聚糖粉末在 2θ 为 11° 和 20° 处出现明显的衍射峰,表明壳聚糖粉末存在晶体结构,这与 Xu^[16]的研究结果相似。成膜之后,2 种晶体结构依旧存在,但是其强度明显降低。当壳聚糖与淀粉共混成膜后,复合膜(淀粉/壳聚糖质量比为 1:1)的衍射峰不是壳聚糖和淀粉各自衍射峰的简单叠加,壳聚糖的 2 个衍

射峰(11° , 20°)依旧存在,但是其强度明显减弱,且壳聚糖膜在 26° 处存在的较弱衍射峰也消失,壳聚糖的衍射峰明显被淀粉所抑制,表明复合膜的晶体结构发生了变化,这可能是由于 2 组分分子之间发生了相互作用所致的,也进一步表明壳聚糖与淀粉之间具有较好的相容性。可以看出,纳米 ZnO 的加入,对复合膜的结晶结构没有产生明显的变化,图 2 中没有出现纳米 ZnO 在 31.6° , 34.4° 和 36.2° 的衍射峰,可能是由于复合膜中壳聚糖和淀粉分子链出现结晶行为造成的干扰。

2.3 扫描电镜分析

壳聚糖膜、淀粉膜、复合膜(淀粉/壳聚糖质量比为 1:1)和添加纳米 ZnO 的复合膜的断面扫描电镜(SEM)见图 3。从图 3 中可以看出,壳聚糖膜的断面表现出均一、不平整的形貌,淀粉膜的断面表现出均一、伴有条纹状的形貌,而复合膜的断面则表现出均一、连续、平整、光滑的形貌,两组分之间没有出现分层现象,这表明壳聚糖与淀粉之间存在相互作用,二者的相容性良好。纳米 ZnO 的加入明显对复合膜的微观结构产生了影响。当纳米 ZnO 质量分数为 9% 时,复合膜的断面表现出连续、均一、层片状的形貌,是一种层状复合结构。这是由于纳米 ZnO 能够嵌入壳聚糖和淀粉分子间的间隙,同时影响了两组分分子间的相互作用和分子排列,提高了复合膜结构的致密性,然而当纳米 ZnO 质量分数达到 12% 时,复合膜的断面连续、均一的结构明显被破坏。这是由于过量的纳米 ZnO 在成膜过程中的团聚以及纳米 ZnO 与大分子之间的相互作用影响了大分子链段的运动,导致复合膜的结构受到破坏,这与纳米 ZnO 含量对复合膜的力学性能和 WVP 的影响相一致。图 3 中 a, c, e, g, i 和 b, d, f, h, j 分别为壳聚糖膜、淀粉膜、复合膜、质量分数为 9% 和 12% 的纳米 ZnO 复合膜在不同放大倍率下的结构。

2.4 热重分析

壳聚糖膜、淀粉膜及复合膜的热重曲线见图 4,可以看出,淀粉膜出现 2 个质量损失阶段,在 100°C 附近出现较小的质量损失,主要是由于膜中残留少量的自由水的挥发;在 315°C 附近出现了明显的质量损失阶段,其质量损失达到 70%,这是由于淀粉分子链的降解所致。壳聚糖膜出现了 3 个质量损失阶段,分别是在 84°C , 188°C , 283°C ,其中 84°C 处的失重是由于膜中残留的自由水和溶剂的挥发所致, 188°C 处出现的质量损失是由于膜中结晶水和小分子物质的挥发所致, 283°C 处的质量损失是由于壳聚糖分子链的降解所致。可以看出,当壳聚糖与淀粉共混成膜后,复合膜的热稳定性明显提高,且最后的残留率明显高于淀粉膜,仅略微低于壳聚糖膜的残留率。这表明壳聚糖与淀粉之间具有良好的相容性。

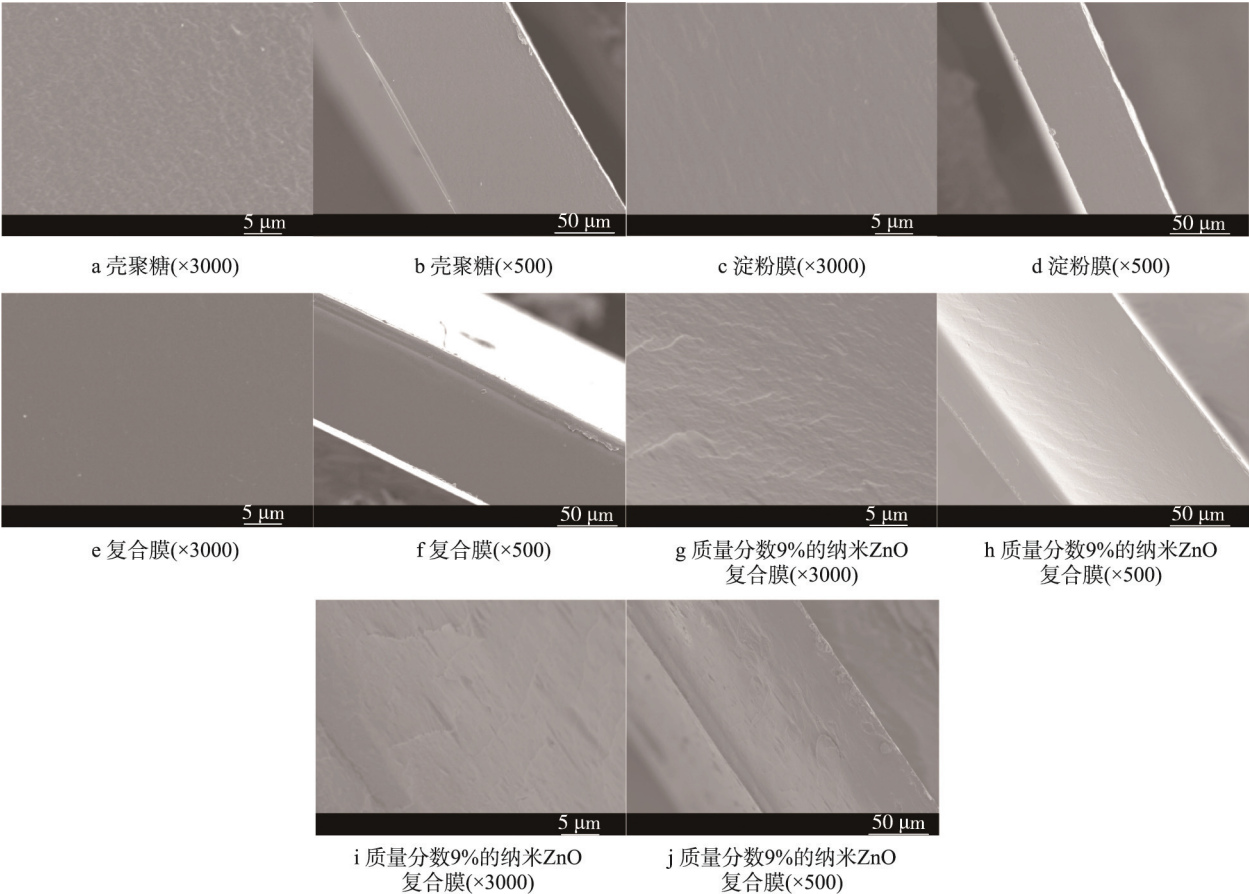


图 3 壳聚糖膜、淀粉膜、复合膜及纳米 ZnO 含量对复合膜断面的 SEM 图
Fig.3 SEM of the section of chitosan, starch, composite films and Nano Zinc Oxide content of the composite films

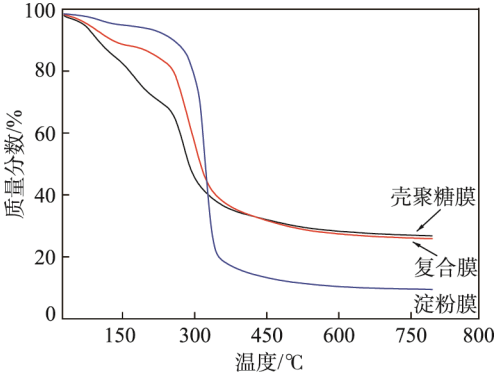


图 4 壳聚糖、淀粉及复合膜的热重图
Fig.4 Thermogravimetry of chitosan, starch and composite films

纳米 ZnO 含量对复合膜（淀粉/壳聚糖质量比为 1：1）的热重曲线见图 5。由图 5 可知，纳米 ZnO 在 N₂ 中不分解，纳米 ZnO 的加入使复合膜的热稳定性有所提高。当纳米 ZnO 质量分数超过 3% 时，复合膜在 200℃ 处的质量损失明显降低，且复合膜的残留率随着纳米 ZnO 含量的增加而提高。主要由于纳米 ZnO 具有增强作用，使得各组分分子之间的作用增强、复合膜的结构更加致密，因而复合膜的热稳定性也随之提高。当纳米 ZnO 质量分数为 12% 时，其热稳定性

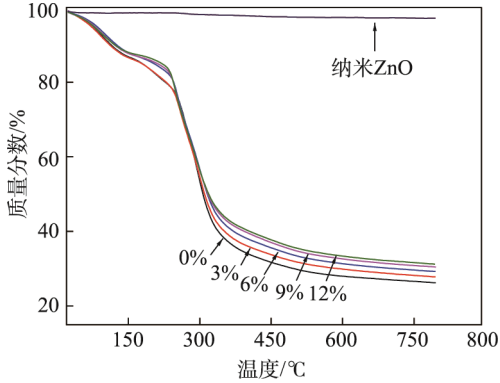


图 5 纳米 ZnO 含量对复合膜的热重图
Fig.5 Thermogravimetry of Nano Zinc Oxide content on composite films

曲线与纳米 ZnO 质量分数为 9% 时基本重合，其残留率比纳米 ZnO 质量分数为 9% 时仅高 0.5%，主要是过量的纳米 ZnO 破坏了复合膜结构的致密性。由此可知，适量的纳米 ZnO 可以提高复合膜的热稳定性。

2.5 淀粉/壳聚糖质量比对复合膜性能的影响

不同配比的淀粉/壳聚糖复合膜力学性能见表 1。由表 1 可以看出，复合膜的拉伸强度随着淀粉含量的增加呈现出先增 s 后降的趋势，并且在淀粉/壳聚糖质量比为 1：1 时达到最大值 31.51 MPa。当淀粉的比例

进一步增加时,拉伸强度反而下降。当淀粉/壳聚糖质量比为1:4增加到1:1时,复合膜拉伸强度的增加,这是由于壳聚糖分子骨架上的氨基(NH_3^+)与淀粉分子中的羟基(OH^-)之间形成分子间的氢键结合导致。壳聚糖分子中的氨基(NH_2)在醋酸溶剂中质子化形成 NH_3^+ ;淀粉在加热糊化过程中,晶体结构受到破坏,导致羟基暴露,容易与壳聚糖分子上的 NH_3^+ 结合形成氢键。羟基基团的数量随着淀粉比例的增大而增加。当淀粉/壳聚糖质量比为1:1时,复合膜的拉伸强度达到最大值,表明两组分之间达到最佳相容性。当淀粉比例进一步增加,拉伸强度剧烈下降,这可能是由于淀粉分子内的氢键形成,而不是分子间氢键形成,因而导致两组分之间的相分离。复合膜的断裂伸长率与拉伸强度表现出类似的趋势,当淀粉/壳聚糖质量比为1:2时达到最大值,然而当淀粉/壳聚糖质量比增大到4:1时断裂伸长率急剧降低到20%以下,这是由于淀粉膜极易脆,当淀粉比例过高时复合膜的柔韧性显著降低。

淀粉比例对复合膜WVP的影响见表1。由表1可以看出,随着淀粉比例的增加,复合膜的WVP呈现出先下降后增加的趋势,这与复合膜的拉伸强度表现出相同的趋势。这是由于壳聚糖本身具有良好的成膜性,淀粉的加入使得两组分之间产生相互作用,影

响复合膜的内部结构和致密性,当两组分的比例达到1:1时,淀粉与壳聚糖之间的相互作用达到最大,复合膜的结构最为致密,因而其WVP最低。然而,当淀粉比例进一步增大时,WVP又逐渐增大,其可能由于过多的淀粉导致了两相结构的分离,降低了复合膜结构的致密性,因而WVP又逐渐上升。

2.6 纳米ZnO含量对复合膜性能的影响

不同含量纳米ZnO的淀粉/壳聚糖复合膜力学性能见表2,可以看出,纳米ZnO的加入明显提高了复合膜(淀粉/壳聚糖质量比为1:1)的拉伸强度。这是由于纳米ZnO的粒径较小,一般为 (30 ± 10) nm,能够容易地插入壳聚糖和淀粉分子之间的间隙,提高复合膜结构的致密性。同时由于纳米材料小尺寸效应所表现出的特殊力学效应,影响了两组分子间作用力和分子的排列,进一步增强了复合膜的力学性能。当纳米ZnO质量分数超过9%时,复合膜的拉伸强度开始下降,这可能是由于过高含量的纳米ZnO在乳液烘干成膜过程中发生了团聚,导致复合膜的结构变得不均一。同时由于纳米ZnO与大分子之间的相互作用,影响了壳聚糖和淀粉分子间及分子内的氢键作用,阻碍了分子的运动,使得壳聚糖和淀粉大分子的运动受到影响,其拉伸强度和断裂伸长率均下降。

表1 壳聚糖/淀粉比例对复合膜力学性能和WVP的影响
Tab.1 Effect of chitosan/starch ratios on the mechanical property and WVP of composite films

淀粉/壳聚糖(质量比)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	WVP/($\text{g}\cdot(\text{Pa}\cdot\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$)
4:1	26.41	43.02	1.84×10^{-11}
2:1	28.05	49.93	1.75×10^{-11}
1:1	31.51	40.78	1.56×10^{-11}
1:2	26.32	34.4	1.73×10^{-11}
1:4	24.14	17.5	1.85×10^{-11}

表2 纳米ZnO含量对复合膜力学性能和WVP的影响
Tab.2 Effect of Nano Zinc Oxide content on the mechanical property and WVP of composite films

纳米ZnO质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	WVP/($\text{g}\cdot(\text{Pa}\cdot\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$)
0	30.75	42.14	1.50×10^{-11}
3	33.58	35.78	1.48×10^{-11}
6	36.88	29.88	1.43×10^{-11}
9	42.57	24.53	1.40×10^{-11}
12	37.46	19.52	1.44×10^{-11}

纳米ZnO含量对复合膜WVP的影响见表2。可以看出,纳米ZnO的加入明显降低了复合膜的WVP,原因有两方面:纳米ZnO的加入明显提高了复合膜结构的致密性,增强了壳聚糖与淀粉分子之间的作用力,使其分子排列紧密,使水分子更难以通过复合膜;由于无机粒子纳米ZnO本身不亲水也不溶于水,其含量的增加,导致复合膜的疏水性增加,因而WVP降低。当纳米ZnO质量分数超过9%时,复合膜的

WVP反而增大,这主要是由于纳米ZnO团聚后破坏了复合膜结构的完整性,形成了缺陷,同时影响了大分子链段的运动和分子的排列,因而WVP增大。

3 结语

通过流延成膜法成功地制备了可食性壳聚糖/淀粉复合膜。研究表明适量淀粉的加入明显地提高了复

合膜的机械强度,并降低了其水蒸气透过率。FTIR, XRD, SEM 和 TG 表明壳聚糖和淀粉分子之间具有良好的相容性。纳米 ZnO 的加入明显改善了复合膜的力学性能和水蒸气透过性,并能提高复合膜的热稳定性,然而当纳米 ZnO 质量分数超过 9% 时,由于其在成膜过程中发生团聚,导致复合膜均一的结构被破坏,其相关性能有所下降。

参考文献:

- [1] BROEK L A M V D, KNOOP R J I, KAPPEN F H J, et al. Chitosan Films and Blends for Packaging Material[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 116: 237—242.
- [2] ELSABEE M Z, ABDOLU E S. Chitosan Based Edible Films and Coatings: a Review[J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2013, 33(4): 1819—1841.
- [3] SALARBASHI D, TAJIK S, SHOJAEE-ALIABADI S, et al. Development of New Active Packaging Film Made from a Soluble Soybean Polysaccharide Incorporated Zataria multiflora Boiss, and Mentha pulegium, Essential Oils[J]. Food Chemistry, 2014, 146 (1): 614—622.
- [4] DASH M, CHIELLINI F, OTTENBRITE R M, et al. Chitosan—A versatile Semi-Synthetic Polymer in Biomedical Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(8): 981—1014.
- [5] 李倩文, 余菁. 几种增塑剂对壳聚糖薄膜性质的比较研究[J]. 食品科技, 2014(8): 242—246.
LI Qian-wen, YU Jing. Comparative Property Studies on Different Plasticizers of Chitosan Films[J]. Food Science and Technology, 2014(8): 242—246.
- [6] MEI J, YUAN Y, WU Y, et al. Characterization of Edible Starch-chitosan Film and Its Application in the Storage of Mongolian Cheese[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 57(4): 17—21.
- [7] 钟宇, 李云飞. 酸溶剂对葛根淀粉/壳聚糖复合可食膜性能的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(13): 263—268.
ZHONG Yu, LI Yun-fei. Effects of Acid Solvents on Properties of Kudzu Starch/Chitosan Composite Edible Films[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(13): 263—268.
- [8] 姚子昂, 韩宝芹, 刘万顺, 等. 不同分子量壳聚糖膜性质的研究[J]. 中国生物医学工程学报, 2002, 21(3): 256—262.
YAO Zi-ang, HAN Bao-qin, LIU Wan-shun, et al. Studies on the Property of Different Molecular Weight Chitosan Membranes[J]. Chinese Journal of Biomedical Engineering, 2002, 21(3): 256—262.
- [9] ELSABEE M Z, ABDOLU E S. Chitosan Based Edible Films and Coatings: a Review[J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2013, 33(4): 1819—1841.
- [10] 胡占江, 赵忠, 王雪梅. 纳米氧化锌抗菌性能及机制[J]. 中国组织工程研究, 2012, 16(3): 527—530.
HU Zhan-jiang, ZHAO Zhong, WANG Xue-mei. Antibacterial Properties and Mechanism of Nano-zinc Oxide[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2012, 16(3): 527—530.
- [11] 洪英, 钟泽辉, 薛琼. 壳聚糖纳米氧化锌涂膜保鲜苹果的研究[J]. 包装工程, 2011, 32(7): 43—46.
HONG Ying, ZHONG Ze-hui, XUE Qiong. Study on Apple Preservation with Nano-ZnO/Chitosan Coating[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(7): 43—46.
- [12] 匡衡峰, 胡长鹰, 刘芳, 等. 纳米 ZnO 复合食品抗菌包装膜研究进展[J]. 包装工程, 2015, 36(11): 16—23.
KUANG Heng-feng, HU Chang-ying, LIU Fang, et al. Research Progress of Nano Zinc Oxide in Food Antimicrobial Composite Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(11): 16—23.
- [13] LI L H, DENG J C, DENG H R, et al. Synthesis and Characterization of Chitosan/ZnO Nanoparticle Composite Membranes[J]. Carbohydrate Research, 2010, 345(8): 994.
- [14] 吕萌. 鱼皮明胶-壳聚糖-纳米氧化锌抗菌复合膜的制备与性能研究[D]. 山东: 中国海洋大学, 2013.
LYU Meng. Study on Preparation and Properties of Antibacterial Film Composed of Fish Gelatin, Chitosan & Nano-ZnO[D]. Shandong: Ocean University of China, 2013.
- [15] 张赞彬, 戴妙妙, 王景文, 等. 添加巴西甜橙油对壳聚糖膜性质的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(23): 73—78.
ZHANG Yun-bin, DAI Miao-miao, WANG Jing-wen, et al. Effect of Incorporation of Brazil Sweet Orange Oil on Properties of Chitosan Films[J]. Food Science, 2014, 35(23): 73—78.
- [16] XU Y X, KIM K M, HANNA M A, et al. Chitosan-starch Composite Film: Preparation and Characterization[J]. Industrial Crops & Products, 2005, 21(2): 185—192.
- [17] LECETA I, GUERRERO P, CABA K D L. Functional Properties of Chitosan-based Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 93(1): 339—346.
- [18] THAWIEN B, MANJEETS C. Preparation and Properties of Rice Starch-chitosan Blend Biodegradable Film[J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41 (9): 1633—1641.