

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.09.026

低密度聚乙烯/壳聚糖季铵盐复合材料制备及抗菌性能

曾安蓉, 曾安然, 汪扬涛, 詹迎旭
(黎明职业大学材料与化学工程学院, 福建泉州 362000)

摘要:采用熔融共混法制备低密度聚乙烯(PE-LD)/壳聚糖季铵盐(QCTS)复合材料和PE-LD/壳聚糖(CTS)复合材料,通过扫描电子显微镜(SEM)进行了表征,分析了复合材料的热稳定性、力学性能和抗菌性能。结果表明,复合材料在220℃以下具有较好的热稳定性, QCTS较均匀分散在基体中。相对CTS, QCTS可以显著提高PE-LD的抗菌性能。随着QCTS添加量的增加,复合材料的抗菌性能和拉伸弹性模量得到提高,但复合材料的拉伸强度和断裂伸长率降低。当QCTS的质量分数为20%时,复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均可以达到99%,拉伸强度为 (10.55 ± 0.11) MPa,拉伸弹性模量为 (109.08 ± 1.25) MPa,断裂伸长率为 $(11.90 \pm 1.28)\%$ 。

关键词:壳聚糖;壳聚糖季铵盐;抗菌性能;低密度聚乙烯;熔融共混

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)09-0144-06

Preparation and Antibacterial Properties of Low Density Polyethylene/Quaternized Chitosan Composites

Zeng Anrong, Zeng Anran, Wang Yangtao, Zhan Yingxu

(College of Materials and Chemical Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China)

Abstract: The low density polyethylene (PE-LD)/quaternized chitosan (QCTS) composites and PE-LD/chitosan (CTS) composites were prepared with melt blending and characterized by scanning electron microscope. The thermal stabilities, mechanical properties and antibacterial properties of the composites were examined. Results show that the composite has good thermal stability below 220℃, and QCTS is relatively evenly distributed in PE-LD. Compared with CTS, QCTS can significantly improve antibacterial properties of the composite. The antibacterial properties and the tensile modulus of elasticity are increased along with increasing QCTS amounts, but the tensile strength and elongation at break of the composite are decreased. When the mass fraction of QCTS is 20%, the antibacterial rates are both 99% against escherichia coil and staphylococcus aureus, the tensile strength is (10.55 ± 0.11) MPa, the tensile modulus of elasticity is around (109.08 ± 1.25) MPa, and the elongation at break is $(11.90 \pm 1.28)\%$.

Keywords: chitosan; quaternized chitosan; antibacterial property; low density polyethylene; melt blending

低密度聚乙烯(PE-LD)是目前应用最广的高分子材料之一,广泛应用于食品、工业、农业、医药等领域。近年来,人们在PE-LD的功能化改性方面进行了很多研究,取得了显著成效^[1-2]。由于PE-LD广泛应用于包装行业,因此赋予PE-LD抗菌性能对进一步扩大其应用十分重要。抗菌塑料制品的研发与应用,可以降低细菌感染的几率,进一步改善人们生存环境和保护身体健康^[3]。

抗菌塑料除了具备抗菌特性外,还应该无毒副作用、无异味、对环境友好。抗菌材料的核心之

一是抗菌剂。抗菌剂可分为无机抗菌剂、有机抗菌剂和天然抗菌剂三大类。其中,天然抗菌剂壳聚糖(CTS)相对于其它抗菌剂具有以下优势^[4-8]:首先,CTS又称为脱乙酰甲壳素,是由自然界广泛存在的甲壳素经过脱乙酰作用得到的,其中以海洋生物如虾、蟹壳中的含量最为丰富,成本较低;其次,CTS具有优良的生物相容性,且在自然状态下可降解,是一种无毒环保的抗菌剂;第三,CTS具有广谱抗菌活性,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等常见的细菌、真菌等具有明显的抑制作用,CTS分子链上带有的

基金项目:福建省中青年教育科研项目计划科技类项目(JZ180899)

通讯作者:曾安蓉,讲师,硕士,主要从事天然高分子材料的改性、抗菌塑料的开发及聚合物基复合材料的研究 E-mail: anrongzeng@qq.com

收稿日期: 2020-06-19

引用格式:曾安蓉,曾安然,汪扬涛,等.低密度聚乙烯/壳聚糖季铵盐复合材料制备及抗菌性能[J].工程塑料应用,2020,48(9):144-149.

Zeng Anrong, Zeng Anran, Wang Yangtao, et al. Preparation and antibacterial properties of low density polyethylene/quaternized chitosan composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9): 144-149.

氨基可在酸性条件下阳离子化而带有正电性,与带负电的细菌相互接触时,细菌表面的电荷被中和,细菌的活动受到抑制,失去活性,且 CTS 能够螯合部分对微生物生长有益的金属离子,进而抑制微生物的生长与繁殖,分子量较小的 CTS 甚至可以进入细菌细胞内,与带负电的物质相结合,影响细胞的正常代谢,抑制细菌繁殖,最终导致死亡^[8-9];第四,CTS 分子骨架上的氨基、羟基可以作为化学改性的反应位点,通过添加适宜的增容剂可以提高 CTS 分子与包装材料基体的相容性,也可以通过改性提高 CTS 本身的抗菌性。由于抗菌剂本身的安全性和环保问题引起关注,银系、无机纳米粒子抗菌剂成本较高且含有大量的金属离子^[3],不便于抗菌塑料废弃物的回收利用。因此,CTS 及其衍生物作为天然抗菌剂,有望替代其它抗菌剂而成为主流抗菌剂使用。

近年来国内外也有将 PE-LD 与 CTS 进行共混制备抗菌材料的报道。例如,钟乐等^[10]以聚乙烯(PE)膜为基材,表面涂敷壳聚糖/柠檬油,获得具有优良抗菌性能的 PE 食品包装膜。E. Moradi 等^[11]使用冷等离子体处理,将 CTS 涂敷在 PE-LD 表面,制得 PE-LD/CTS 双层抗菌材料,并用于延长鸡胸肉的保质期。未改性 PE-LD 可以保质 6 d,而 PE-LD/CTS 双层抗菌材料则可延长至 8 d。M. Matet 等^[12-13]在双螺杆挤出机中以乙酸溶液和甘油作为增塑剂对 CTS 进行预塑化,将预塑化的 CTS 与 PE-LD、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物进行熔融共混,分析复合材料的相容性和抗菌性,研究表明,复合材料具有一定的抗菌功效。A. Giannakas 等^[14]将 CTS 与迷迭香、蜜蜂花提取物进行混合后,再与 PE-LD 熔融共混制备得到隔氧、抗菌活性包装材料。K. V. Reesha 等^[15]使用 CTS 改性 PE-LD,并将复合材料用于冷冻鱼的保鲜中,复合材料对大肠杆菌的抗菌率为 85%~100%。

虽然 CTS 与 PE-LD 进行共混能够使 PE-LD 获得一定的抗菌功效,但仍然存在一定的局限性。这主要是因为 CTS 难溶于水或碱溶液,仅在部分酸性介质中溶胀、溶解,而在中性或者碱性环境下保持粉末状或沉淀状,在一定程度上限制了它的应用^[16]。常见的做法是,将 CTS 进行化学改性,保留 CTS 的阳离子特性,使之水溶性增大,便于在中性或碱性条件下发挥其抗菌功效。改性方法包括酰化、酯化、羧甲基化改性、烷基化改性、季铵盐化改性等^[17],其中季铵盐化改性可以在 CTS 分子上直接引入带正电

的季铵盐基团,有利于增强其抗菌功效^[18-19]。

笔者以 PE-LD 作为塑料基体,以 CTS 和壳聚糖季铵盐(QCTS)作为抗菌剂,以马来酸酐接枝 PE-LD (PE-LD-g-MAH)作为增容剂,采用双螺杆挤出机进行熔融共混,分别制备了 PE-LD/CTS 和 PE-LD/QCTS 复合材料,通过扫描电子显微镜(SEM)对复合材料进行表征,并测试了 CTS 和 QCTS 对复合材料热稳定性、拉伸性能及抗菌性能的影响,为 CTS 类抗菌材料的开发提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

CTS:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

QCTS:自制;

PE-LD:熔体流动速率为 2.1~2.2 g/(10 min)(190℃),密度为 0.91~0.92 g/cm³,中国石油化工股份有限公司;

PE-LD-g-MAH:密度为 0.91~0.94 g/cm³,接枝率为 0.75%,江苏斯瑞达塑业有限公司;

其它试剂:分析纯,西陇化工股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机:SHR-10A 型,张家港市万凯机械有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ-20 型,南京金吉机械设备有限公司;

注塑机:SA-600II 型,海天塑机集团有限公司;

开放式炼塑炼胶机:SXK-160×320 型,福建永春轻工机械厂;

平板硫化机:XLB-D63T 型,浙江湖州东方机械有限公司;

净化工作台:SW-CK-IFD 型,苏州净化设备有限公司;

万能试验机:CMT-6203 型,美斯特工业系统有限公司;

SEM:S4800 型,日本 Hitachi 公司;

TG 分析仪:Q600,美国 TA 仪器公司。

1.3 抗菌复合材料制备

抗菌复合材料的配方列于表 1。

(1) PE-LD/CTS 抗菌复合材料制备。

将 PE-LD, CTS 和增容剂 PE-LD-g-MAH 按照表 1 中的配比在高速混合机内充分混合均匀得到初混料,将初混料转移到双螺杆挤出机挤出、造粒,得到 PE-LD/CTS 复合材料粒料。设置螺杆转速为 20 r/min,从进料段到模头的温度依次设定为 170,

表1 抗菌复合材料的配方

序号	样品代号	PE-LD	CTS	QCTS	PE-LD-g-MAH	%
1	PE-LD	100				
2	C-5	94.5	5			0.5
3	C-10	89.0	10			1.0
4	C-15	83.5	15			1.5
5	C-20	78.0	20			2.0
6	Q-5	94.5		5		0.5
7	Q-10	89.0		10		1.0
8	Q-15	83.5		15		1.5
9	Q-20	78.0		20		2.0

180, 190, 200, 190, 180, 175℃。

(2) PE-LD/QCTS 抗菌复合材料制备。

将 PE-LD, QCTS 和增容剂 PE-LD-g-MAH 按照表 1 中的配比并参照 PE-LD/CTS 复合材料的制备方法和参数设定,制备 PE-LD/QCTS 复合材料。

1.4 试样制备

(1) 拉伸性能测试试样制备。

将上述制备的两种复合材料通过注塑机注射成型,得到标准哑铃型试样,用于拉伸性能测试,其中进料段到喷嘴的温度依次设定为 170, 180, 185, 175℃。

(2) 抗菌性能测试膜片制备。

将上述制备的两种复合材料通过开炼机塑炼、下片,设定温度为 90~110℃;将塑炼片材转移到平板硫化机压制成膜,设定温度为 180℃,模压压力为 10 MPa,模压时间为 5 min,最终制得厚度为 0.5 mm 左右的膜片,用于抗菌性能测试。

1.5 性能测试与结构表征

SEM 表征:使用低温液氮对片材进行淬断处理,对断面喷金,观察断面微观形貌。

热稳定性测试:用 TG 分析仪分别对 PE-LD, C-20 和 Q-20 进行分析,得到 TG 和微商热重 (DTG) 曲线。测试温度为室温~800℃,升温速率为 10℃/min,使用氮气作为保护气。

拉伸性能按照 GB/T 1040.2-2006 测试,测试设定标距为 50 mm,试验速度为 200 mm/min,环境温度为 (25±1)℃,相对湿度为 50%,每个试样测试 6 次,取平均值。

抗菌性能按照 GB/T 20944.3-2008 测试,实验菌种为金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。纯 PE-LD 为对照组,随机取样 3 份;C-5, C-10, C-15, C-20, Q-5, Q-10, Q-15 和 Q-20 作为实验组,每组随机取样 3 份;另外设置空白对照组,不加入任何试样,重复 3 次。抗菌试样的抗菌率按式 (1) 计算。

$$Y = \frac{W_t - Q_t}{W_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中:Y——试样的抗菌率,%;

W_t ——纯 PE-LD 振荡接触规定时间后的活菌浓度平均值,CFU/mL;

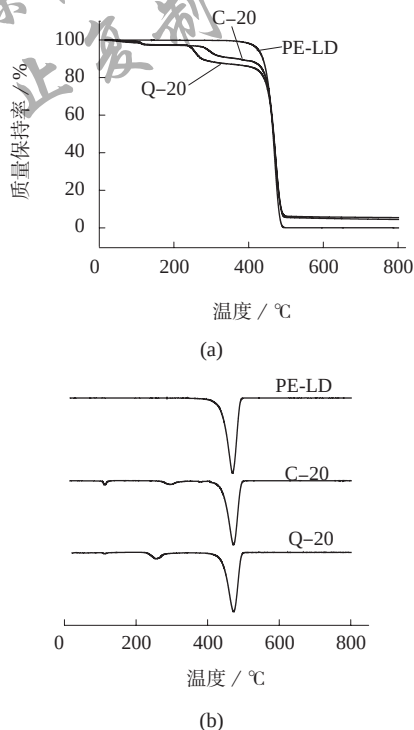
Q_t ——试样振荡接触规定时间后的活菌浓度平均值,CFU/mL。

2 结果及讨论

2.1 TG 分析

制备抗菌复合材料时,天然抗菌剂需适应塑料基体的加工条件,由于双螺杆挤出机的挤出过程需要高温和强的剪切力,因而天然抗菌剂的热分解温度需要高于塑料的加工温度,才能在热加工过程中保持其结构完整性与抗菌活性,笔者采用 TG 对复合材料的热稳定性进行分析。

PE-LD, C-20 及 Q-20 的 TG 分析曲线如图 1 所示。



a—TG 曲线;b—DTG 曲线

图1 PE-LD 共混改性前后的 TG 和 DTG 曲线

由图 1 可以看出,改性前,PE-LD 有 1 个热失重峰,从 391℃左右开始热分解,470℃达到最大失重速率,500℃左右完全分解,最终失重率接近 100%。而添加了 CTS 和 QCTS 的复合材料呈现出 3 个热失重峰。C-20 和 Q-20 在 100℃左右有一个小的热失重峰,失重率约为 2%~3%,可能为 CTS

和 QCTS 内含的游离水在受热情况下失去所致。随着温度进一步升高,复合材料在 220 ~ 320℃ 之间开始热失重的第二阶段,对应 CTS 和 QCTS 的热分解,其中 C-20 在 268℃ 左右开始热失重,在 295℃ 达到最大热失重速率,在 318℃ 左右终止;而 Q-20 在 220℃ 左右开始热失重,在 295℃ 达到最大热失重速率,在 300℃ 左右终止。随着温度的进一步提高,两种复合材料进入第 3 个热失重阶段,即 PE-LD 的热分解。因此,可以推测 CTS 和 QCTS 的加入,不会降低 PE-LD 基体原有的热稳定性,但是两种复合材料的热加工温度受限,须分别控制在 260℃ 和 220℃ 以下,才能防止 CTS 和 QCTS 的大规模降解。

2.2 SEM 分析

PE-LD, C-20 及 Q-20 断面的 SEM 照片如图 2 所示。

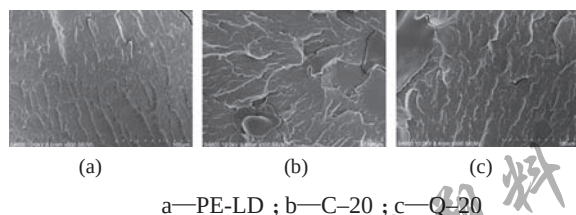


图 2 PE-LD 共混改性前后的 SEM 照片

由图 2 可以看出, CTS 和 QCTS 以颗粒状较均匀地分散在 PE-LD 基体中,两相呈现海岛结构。断面未有颗粒脱粘。虽然共混配方中加入了一定量的 PE-LD-g-MAH 作为增容剂,但仍然可以看到基体与 CTS 和 QCTS 的相边界存在一定的间隙。

2.3 力学性能分析

不同 CTS 或 QCTS 含量的 PE-LD 复合材料的拉伸强度如图 3 所示。

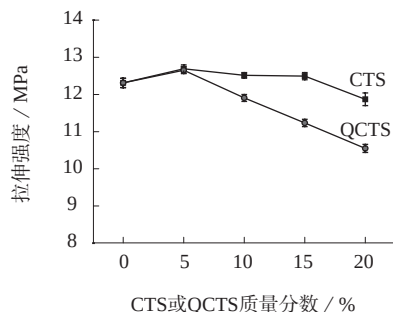


图 3 不同 CTS 或 QCTS 含量的 PE-LD 复合材料的拉伸强度

由图 3 可以看出,未添加 CTS 时,PE-LD 的拉伸强度为 (12.31 ± 0.12) MPa, PE-LD/CTS 复合材料的拉伸强度随着 CTS 添加量的增加呈现先增大后减小的趋势。当 CTS 的质量分数为 5%, 10%, 15% 时,复合材料的拉伸强度均大于未

添加 CTS 时的 PE-LD, 只有当 CTS 的质量分数达到 20% 时,复合材料的拉伸强度略有下降,为 (11.87 ± 0.17) MPa。添加 QCTS 对 PE-LD/QCTS 复合材料拉伸强度的影响与 CTS 类似,当 QCTS 的质量分数为 5% 时,复合材料的拉伸强度比未添加时的 PE-LD 略高,为 (12.65 ± 0.09) MPa。随着 QCTS 添加量的增加,复合材料的拉伸强度呈现下降趋势,当 QCTS 质量分数为 20% 时,复合材料的拉伸强度为 (10.55 ± 0.11) MPa。综上所述,当 CTS 或 QCTS 的添加量较小时,在增容剂的作用下,CTS 或 QCTS 有利于复合材料拉伸强度的提高,但是当 CTS 或 QCTS 的用量增加时,它们在基体中可能作为缺陷存在,复合材料的完整性受到破坏,导致复合材料的拉伸强度略有下降。

不同 CTS 或 QCTS 含量的 PE-LD 复合材料的拉伸弹性模量如图 4 所示。

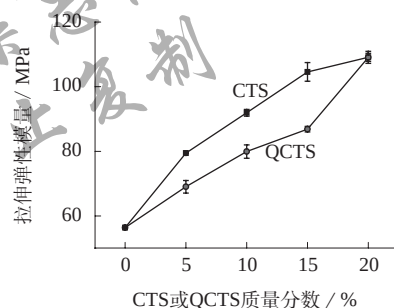


图 4 不同 CTS 或 QCTS 含量的 PE-LD 复合材料的拉伸弹性模量

由图 4 可以看出,未添加 CTS 时,PE-LD 的拉伸弹性模量为 (56.40 ± 0.14) MPa,复合材料的拉伸弹性模量随着 CTS 或 QCTS 添加量的增加而增大,当 CTS 或 QCTS 的质量分数为 20% 时,复合材料的拉伸弹性模量分别为 (109.09 ± 1.87) MPa 和 (109.08 ± 1.25) MPa。复合材料刚性的提高可能和 CTS 和 QCTS 的结构有关。CTS 中含有大量的羟基和氨基,可以形成氢键,分子间作用力强,本身也是一种结晶性高分子化合物,分子链具有一定的刚性^[20]。而 QCTS 经过季铵盐改性,分子链规整性可能有所降低,但是分子链中依然存在大量的极性基团,分子间作用力也较强。因此在增容剂作用下,添加 CTS 和 QCTS 可以提升复合材料的刚性,使拉伸弹性模量增大。

不同 CTS 或 QCTS 含量的 PE-LD 复合材料的断裂伸长率如图 5 所示。

由图 5 可以看出,未添加 CTS 时,PE-LD 的断裂伸长率较高,为 $(35.55 \pm 1.22)\%$ 。添加 CTS

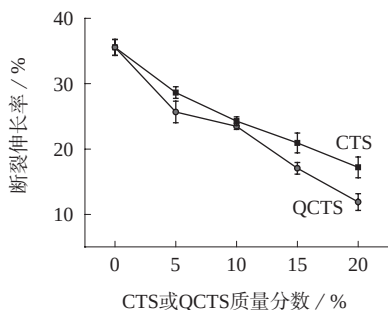


图5 不同 CTS 或 QCTS 含量的 PE-LD 复合材料的断裂伸长率或 QCTS 后,复合材料的断裂伸长率随着 CTS 或 QCTS 含量的增加而显著减小。当 CTS 或 QCTS 的质量分数为 20% 时,复合材料的断裂伸长率分别为 $(17.20 \pm 1.60)\%$ 和 $(11.90 \pm 1.28)\%$ 。断裂伸长率减小的原因可能是:一方面 CTS 和 QCTS 具有一定的刚性,另一方面结合 SEM 分析结果,PE-LD 基体与 CTS 或 QCTS 之间存在一定的间隙,在拉伸测试时,相界面可能成为应力集中点,较早发生断裂,导致断裂伸长率减小。

2.4 抗菌性能分析

PE-LD 及其抗菌复合材料的抗菌率测试结果列于表 2。

表 2 抗菌复合材料的抗菌率

序号	样品代号	大肠杆菌抗菌率 / %	金黄色葡萄球菌抗菌率 / %
1	PE-LD	/	/
2	C-5	5.0	4.6
3	C-10	8.0	10
4	CS-15	15	17
5	C-20	25	27
6	Q-5	42	50
7	Q-10	67	70
8	Q-15	89	90
9	Q-20	99	99

由表 2 可以看出,PE-LD 作为对照组没有抗菌性能。PE-LD/CTS 复合材料在给定测试条件下的抗菌率较低。随着 CTS 用量的增加,对大肠杆菌的抗菌率从 5.0% 上升到 25%,而对金黄色葡萄球菌的抗菌率从 4.6% 提升到 27%。添加 QCTS 则赋予 PE-LD 较为明显的抗菌性能。随着 QCTS 用量的增加,复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均有显著的提升,当 QCTS 的质量分数为 20% 时,复合材料对两种菌种的抗菌率均可达到 99%。

目前关于 CTS 及其衍生物的抗菌机理仍然处于探索阶段^[21]:首先,分子结构中带正电荷的质子化氨基与表面带负电的细菌发生静电吸附作用,改变了细胞膜的通透性,引起细胞内成分泄露,最终导致细胞死亡;其次,CTS 及其衍生物可以通过渗透

作用进入细菌细胞内,并使细胞内带负电的物质絮凝、变性,进而干扰细胞正常的生理活动,在此作用机理下,具有复杂细胞壁结构的革兰氏阴性菌如大肠杆菌能够在一定程度上阻止抗菌剂的侵入,因此许多阳离子抗菌剂对大肠杆菌等革兰氏阴性菌的抗菌效果略低于金黄色葡萄球菌等革兰氏阳性菌。

试验结果表明,在同等配比下,PE-LD/CTS 和 PE-LD/QCTS 复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率并未存在显著性差异,可初步推断渗透作用不是 QCTS 的主要抗菌机理。CTS 和 QCTS 为阳离子抗菌剂,QCTS 比 CTS 具有更高的正电性,添加 QCTS 的 PE-LD 复合材料具有更好的抗菌性能,因此静电吸附作用可能是 PE-LD/QCTS 复合材料的主要抗菌机理。

3 结论

以制备抗菌 PE-LD 为目标,采用熔融共混方式制备了 PE-LD/CTS 和 PE-LD/QCTS 复合材料,对其热稳定性、微观形貌、力学性能和抗菌性能进行了分析,得到如下结论:

(1) QCTS 在 220 °C 下稳定存在,可适用于 PE-LD 树脂的加工温度,满足 PE-LD 热加工需求。

(2) SEM 分析表明,质量分数 20% 的 CTS 或 QCTS 可以较均匀地分散在 PE-LD 中,两相呈现海岛结构,但相边界存在一定的间隙。

(3) 当添加质量分数 5% 的 QCTS 时,PE-LD/QCTS 复合材料的拉伸强度为 (12.65 ± 0.09) MPa,稍高于 PE-LD 基体的拉伸强度,但添加质量分数 10%~20% 的 QCTS 会降低复合材料的拉伸强度,当添加质量分数 20% 的 QCTS 时,复合材料的拉伸强度为 (10.55 ± 0.11) MPa。添加 QCTS 可提升复合材料的刚性,但不利于基体韧性的保持,当添加质量分数 20% 的 QCTS 时,复合材料的拉伸弹性模量为 (109.08 ± 1.25) MPa,断裂伸长率为 $(11.90 \pm 1.28)\%$ 。

(4) 相比 PE-LD/CTS 复合材料,PE-LD/QCTS 复合材料的抗菌性能显著提高。当添加质量分数 20% 的 QCTS 时,复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌两种细菌的抗菌率均可以达到 99%,显示出较强的杀菌效果;而当 CTS 的添加量为 20% 时,大肠杆菌的抗菌率仅为 25%,而对金黄色葡萄球菌抗菌率仅为 27%。

参考文献

[1] 姜悦,杨福馨,程龙.新型活性抗菌复合包装材料的制备及性能

- 研究[J]. 塑料工业, 2019, 47(11):141-148.
- Jiang Yue, Yang Fuxin, Cheng Long. Preparation and properties of new active antibacterial composite packaging for extending shelf life of silver carp fillet[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(11):141-148.
- [2] 师岩, 陈立鑫, 姜天赐, 等. 纳米抗菌 LDPE/TiO₂/PST 复合膜的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2019, 47(11):6-10.
- Shi Yan, Chen Lixin, Jiang Tianci, et al. Study on preparation and properties of nano-antibacterial LDPE/TiO₂/PST composite film[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(11):6-10.
- [3] 郭洋洋, 唐晓宁, 张彬, 等. 抗菌塑料的研究进展[J]. 塑料工业, 2018, 46(8):8-13.
- Guo Yangyang, Tang Xiaoning, Zhang Bin, et al. Research progress of antibacterial plastics[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8):8-13.
- [4] Hosseinejad M, Jafari S M. Evaluation of different factors affecting antimicrobial properties of chitosan[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 85:467-475.
- [5] Khattak S, Wahid F, Liu Lingpu, et al. Applications of cellulose and chitin/chitosan derivatives and composites as antibacterial materials: current state and perspectives[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2019, 103:1989-2006.
- [6] Sahariah P, Másson M. Antimicrobial chitosan and chitosan derivatives: A review of the structure-activity relationship[J]. Biomacromolecules, 2017, 18(11):3846-3868.
- [7] Wang Hongxia, Qian Jun, Ding Fuyuan. Emerging chitosan-based films for food packaging applications[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(2):395-413.
- [8] Priyadarshi R, Rhim J W. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2020, 62:doi:10.1016/j.ifset.2020.102346.
- [9] 陈颀. LLDPE/壳聚糖共混驻极包装薄膜的制备与性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
- Chen Di. Preparation and properties of LLDPE/chitosan electret blend films for packaging[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015.
- [10] 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 Qiying, Xiao Naiyu, et al. Preparation and application of polyethylene/chitosan-lemon essential oil antibacterial film[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(13):58-66.
- [11] Moradi E, Moosavi M H, Hosseini S M, et al. Prolonging shelf life of chicken breast fillets by using plasma-improved chitosan/low density polyethylene bilayer film containing summer savory essential oil[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 156:321-328.
- [12] Matet M, Heuzey M C, Ajji A. Morphology and antibacterial properties of plasticized chitosan/metalocene polyethylene blends[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(15):5427-5440.
- [13] Matet M, Heuzey M C, Ajji A, et al. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117:177-184.
- [14] Giannakas A, Salmas C, Leontiou A, et al. Novel LDPE/chitosan rosemary and melissa extract nanostructured active packaging films[J]. Nanomaterials, 2019, 9(8):doi:10.3390/nano9081105.
- [15] Reesha K V, Panda S K, Bindu J, et al. Development and characterization of an LDPE/chitosan composite antimicrobial film for chilled fish storage[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 79:934-942.
- [16] 黎剑辉, 庄少玲, 刘长坤, 等. 壳聚糖及壳聚糖季铵盐的应用研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2015(6):167-172.
- Li Jianhui, Zhuang Shaoling, Liu Changkun, et al. Research progress of application of chitosan and its quaternary ammonium salt[J]. China Food Additives, 2015(6):167-172.
- [17] 薛金玲, 李健军, 白艳红, 等. 壳聚糖及其衍生物抗菌活性的研究进展[J]. 高分子通报, 2017(11):26-36.
- Xue Jinling, Li Jianjun, Bai Yanhong, et al. Research development of chitosan and its derivatives in antibacterial activity[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2017(11):26-36.
- [18] Li Zhihan, Yang Fei, Yang Rendang. Synthesis and characterization of chitosan derivatives with dual-antibacterial functional groups[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 75:378-387.
- [19] Wang Chunhua, Liu Wenshuai, Sun Jufeng, et al. Non-toxic O-quaternized chitosan materials with better water solubility and antimicrobial function[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 84:418-427.
- [20] 常添笑, 张航天, 卢聪杰, 等. 通过正离子聚合原位制备壳聚糖-g-聚四氢呋喃接枝共聚物/银纳米复合材料[J]. 高分子学报, 2018(6):700-711.
- Chang Tianxiao, Zhang Hangtian, Lu Congjie, et al. In situ synthesis and characterization of chitosan-g-polytetrahydrofuran graft copolymer/Ag nanocomposite via living cationic polymerization[J]. Acta Polymerica Sinica, 2018(6):700-711.
- [21] 李旭飞, 车阳丽, 吕艳, 等. 壳聚糖/无机物纳米复合材料在抗菌方面的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(21):3823-3830.
- Li Xufei, Che Yangli, Lyu Yan, et al. Antimicrobial properties and applications of chitosan/inorganic nanocomposites: An overview[J]. Materials Review, 2018, 32(21):3823-3830.