

包装材料

POSS 对壳聚糖膜的阻湿与拉伸性能的影响

刘琴, 吴帅帅, 徐丹
(西南大学, 重庆 400715)

摘要: **目的** 研究以四甲基铵基笼形聚倍半硅氧烷 (Octa TMA POSS) 为填料, 制备壳聚糖基复合膜, 对壳聚糖薄膜的水蒸气阻隔性能和力学性能进行改善。**方法** 采用溶液共混流延法制备复合膜, 测定其水蒸气透过系数、表面接触角、溶胀度、溶解度、吸附等温曲线、拉伸性能、成膜液流变性能、微观形貌和 X 射线衍射等。**结果** 笼形聚倍半硅氧烷的加入可提高复合膜对水分子的阻隔性, 尤其是质量分数为 3% 时, 其水蒸气透过系数下降了 15.9%。同时, 壳聚糖薄膜的力学性能也得到改善, 在质量分数低于 5% 时, 壳聚糖薄膜的抗拉强度、弹性模量可同时得到提高。**结论** 四甲基铵基笼形聚倍半硅氧烷的加入可改善壳聚糖薄膜的阻湿性能和力学性能, 可大大提升其在食品包装领域的应用潜力。

关键词: 四甲基铵基笼形聚倍半硅氧烷; 壳聚糖; 复合膜; 阻湿性能; 拉伸性能

中图分类号: TS206; Q539 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)21-0057-06

Effects of POSS Content on the Water Barrier Properties and Tensile Properties of Chitosan Films

LIU Qin, WU Shuai-shuai, XU Dan
(Southwest University, Chongqing 400715, China)

ABSTRACT: Octa TMA POSS (POSSA) is used as a nano-filler for chitosan films to improve their water barrier and mechanical properties. The composite films prepared by solution-blending were characterized by water vapor permeability measurement, contact angle, swelling and solubility test, adsorption isotherm, tensile test, rheological test, SEM, as well as XRD. The results indicated that the water vapor permeability (WVP) of the composite films decreased with the addition of POSSA. Particularly, when the loading amount of POSSA was 3%, WVP of the composite films was 15.9% lower than that of the pure chitosan film. The tensile properties of the chitosan films were also improved considerably with the addition of POSSA. When the loading was less than 5%, the tensile strength and MOE of the composite films were improved. In conclusion, addition of POSSA is able to improve the water barrier properties and mechanical properties of chitosan film, thus making it a good candidate for food packaging applications.

KEY WORDS: Octa TMA POSS; chitosan; composite films; water barrier property; tensile property

以塑料为代表的一类高分子材料, 因其具有质轻、易加工成型、成本低等优点, 广泛应用于各行

业, 尤其是在包装领域占有相当大的比重。传统塑料制品的原料主要是非可再生的石油资源, 因此,

收稿日期: 2016-04-29

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (21306154); 中国博士后科学基金 (2014M552298)

作者简介: 刘琴(1991—), 女, 四川南充人, 西南大学硕士生, 主攻食品包装材料。

通讯作者: 徐丹 (1983—), 女, 四川都江堰人, 西南大学副教授, 主要研究方向为纳米复合包装材料。

塑料包装的大量使用加剧了能源危机。塑料包装废弃物在土壤中难以降解,是引发白色污染的主要原因。因此,可降解、可再生的天然高分子材料是近年来的研究热点。这些天然高分子物质包括淀粉、纤维素、甲壳素、壳聚糖以及多种蛋白质等,其来源丰富、价格低廉。利用它们制备的高分子材料具有可降解、安全无毒等优点^[1]。

壳聚糖是虾壳、蟹壳中广泛存在的甲壳素经脱乙酰作用得到的衍生物,具有良好的生物相容性、生物可降解性以及成膜性等优点,因而在生物医药、化工、食品保鲜等领域备受关注。同时,壳聚糖具有大量的氨基阳离子使其成为天然高效的抗菌剂,在抗菌食品包装中有着巨大应用潜力^[2-4]。由于其较差的耐湿性能与力学性能等问题使之在实际应用中受到诸多限制^[5],因此,提高壳聚糖薄膜的力学性能,增强水蒸气阻隔性,是其大规模生产与应用的必要条件。

近年来,新型有机硅杂化材料,尤其是笼型八聚倍半硅氧烷(POSS)作为新型的纳米填料,因其对高分子材料性能的显著改善效果而受到人们的关注。POSS具有立方体笼型硅氧骨架,且六面体顶点上的Si可连接各种有机基团。这种独特的有机/无机杂化纳米粒子可通过改变有机基团而调节自身反应活性或极性,因此可与多种有机高分子形成稳定的复合材料,达到显著增强聚合物的力学性能、化学性能、热学性能等目的^[6-8]。POSS/聚合物复合材料也被誉为新一代高性能纳米复合材料^[9]。同时,研究表明,POSS无明显细胞毒性^[10-11],其纳米复合物在生物医学材料、药物传输系统以及食品包装等领域有着巨大的应用潜力。POSS与壳聚糖复合膜的研究鲜有报道,因此,文中选取水溶性的POSS与壳聚糖共混制备复合膜,重点考查POSSA的添加量对复合膜水蒸气的阻隔性、润湿性和力学性能的影响,以探究该复合膜在包装领域的应用价值。

1 实验

1.1 材料

壳聚糖(脱乙酰度为90.1%,粘度为1020 mPa·s,相对分子质量为180 000),购自潍坊海之源生物制品有限公司;POSSA(相对分子量为2218.75),购自美国Hybrid Plastics公司;冰乙酸与氢氧化钠均

为分析纯,购自成都科龙化工试剂厂。

1.2 复合膜的制备

称取一定量的壳聚糖粉末溶于体积分数为1%的冰乙酸溶液中,搅拌4 h,配置成质量浓度为1 kg/L的壳聚糖溶液。POSSA分别按壳聚糖干质量的0, 1%, 3%, 5%, 7%, 9%加入上述壳聚糖溶液中,搅拌20 h后,超声处理20 min,制得成膜液,静置12 h后,倒入20 g至直径90 mm圆形塑料培养皿中,于烘箱中40℃干燥16 h成膜。所制得的膜用1 mol/L的氢氧化钠溶液浸泡20 min,再用大量的去离子水反复清洗,室温下晾干后放于防潮柜中备用。复合膜的厚度为 $(30 \pm 10) \mu\text{m}$ (手持式厚度仪,日本MITUTOYO三丰公司)。制得的纯壳聚糖膜简称为CS,复合膜简称为CS-POSSA(x),其中x为POSSA在膜中的质量分数。

1.3 成膜液流变性能测试

采用动态黏弹测试(DHR-1动态流变仪,美国TA公司)在20℃条件下,测试剪切速率为 $0 \sim 500 \text{ s}^{-1}$ 时粘度的变化。

1.4 复合膜的结构与性能测试

薄膜的水蒸气透过系数(WVP)采用水蒸气透过率测试系统(PERME[®] W3/060,济南兰光机电技术有限公司),参照GB/T 16928—1997,使用透湿杯减量法进行测试,相对温度为70%,温度为25℃,测试间隔为2 h。采用接触角测试仪(上海中晨数字技术设备有限公司)测定薄膜的表面接触角,测试液为去离子水。测试薄膜的溶胀度和溶解度时,将样品膜在40℃真空干燥至质量不变(m_0)后,放入去离子水中在25℃下浸泡24 h,取出擦干表面水分,称量,计算增加的质量相对于干质量 m_0 的质量分数即为溶胀度;再将上述膜置于40℃真空烘箱中干燥至质量不变,称量,计算减少的质量相对于干质量 m_0 的质量分数即为溶解度。测定薄膜吸附等温曲线时,利用不同的饱和盐溶液来提供不同的湿度环境,所采用的盐以及它们的饱和溶液的水活度 a_w 如下:LiCl为0.11;CH₃COOK为0.22;MgCl₂为0.33;K₂CO₃为0.43;Mg(NO₃)₂为0.53;NaBr为0.58;KI为0.69;NaCl为0.75;KCl为0.84;BaCl₂为0.90;H₂O为1。将上述饱和盐溶液

置于密闭的干燥皿中，于 $(25\pm0.1)^{\circ}\text{C}$ 平衡 48 h。同时，将薄膜试样（尺寸约为 $50\text{ mm}\times50\text{ mm}$ ，质量约为 0.1 g ）在 50°C 下真空干燥 48 h，得到干质量（ m_1 ）后迅速放入装有上述饱和盐溶液的干燥皿中，记录薄膜重量变化至质量不变，此时即达吸湿平衡，计算平衡时薄膜增加的质量相对于干质量 m_1 的质量分数即膜的平衡吸湿量 Y 。由此得到 10 组（ a_w, Y ）数据，绘制曲线即得薄膜的吸湿等温线。采用 GAB 模型（见式 1）对各薄膜的吸附等温线进行拟合，式中： M_0 为单层含水量，即所有吸附位点只吸附了一个水分子时的含水量； C 为 Guggenheim 常数，为主要吸附位点和次要吸附位点吸附水分子的能量差； k 为修正常数。对实验所得的各组（ a_w, Y ）数据进行非线性回归统计分析，可得到 GAB 模型中的各项参数^[12—14]。采用扫描电镜（SEM，日本电子 JEOL JEM-2100）拍摄膜表面显微图片。薄膜的 X 射线衍射光谱采用日本 SHIMADZU XRD-7000 衍射仪（Cu, $K\alpha$ 辐射）测定，扫描范围为 $5^{\circ}\sim40^{\circ}$ ，扫描速率为 $2^{\circ}/\text{min}$ 。力学性能测试参照 GB/T 1040.3，采用智能电子拉力机（XLW-PC 型，济南兰光机电技术有限公司）进行测试，试样宽度为 10 mm ，夹具间距为 50 mm ，拉伸速度为 $50\text{ mm}/\text{min}$ 。

$$Y = \frac{CkM_0a_w}{(1-ka_w)(1-ka_w+Cka_w)} \tag{1}$$

采用单因素方差分析(one-way ANOVA)进行数据分析。

2 结果与讨论

2.1 POSSA 对薄膜水蒸气阻隔性的影响

薄膜的水蒸气透过系数见图 1。由图 1 可知，POSSA 的加入能显著降低复合膜的透湿系数（ $P<$

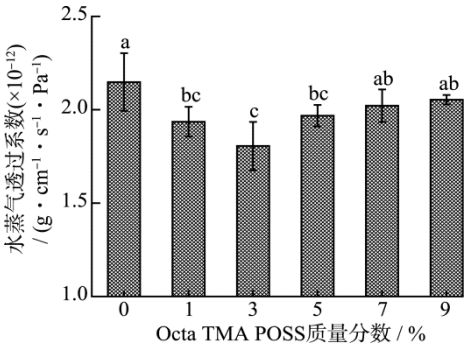


图 1 薄膜的水蒸气透过程
Fig.1 WVP of films

0.05)。尤其是当 POSSA 的质量分数为 3%时，复合膜的 WVP 相较于纯壳聚糖膜下降了 15.9%。由此说明 POSSA 的加入能有效增强薄膜对水蒸气的阻隔性。由溶解吸附模型可知，水分子在膜中的透过速率取决于水分子在膜表面吸附的难易以及在薄膜中的扩散速率^[15]，因此膜的 WVP 与膜表面的亲疏水性以及膜内部结构有关。

2.2 POSSA 对薄膜润湿性能的影响

为探讨复合膜 WVP 降低的原因，研究测定了复合膜的表面接触角、溶胀度和溶解度，结果见表 1。薄膜的表面接触角是其润湿性能的量度，其与材料所带官能团的亲疏水性以及此类官能团的数量有关。加入 POSSA 后，复合膜表面的接触角均显著增大（ $P<0.05$ ），且在 POSSA 质量分数为 3%时达到最高值。主要是由于 POSSA 加入后，POSSA 的氧负离子具有强极性，与壳聚糖分子主要的亲水性官能团—OH，—NH₃ 发生氢键缔合，使暴露出的亲水性官能团减少，从而提高复合膜表面的疏水性。进一步增加质量分数则可能导致 POSSA 的团聚增多，与壳聚糖分子间的作用反而减少。

复合膜的溶胀度和溶解度相较于纯壳聚糖薄膜均显著降低（ $P<0.05$ ），尤其当 POSSA 质量分数为 3%时，两者分别降低了 37%和 28%。由于复合膜表面疏水性的提高，减少了水分子在膜表面的吸附，因此有效降低了复合膜的溶胀度。也有研究表明，聚合物的溶胀、溶解性质与聚合物的晶体结构以及分子间及分子内物理交联的网络结构密切相关^[16]，由此可以推测 POSSA 与壳聚糖的—OH，—NH₃ 等基团间的作用增加了聚合物网络的交联点，从而使得薄膜的溶胀度和溶解度下降。

表 1 薄膜的表面接触角、溶胀度和溶解度
Tab.1 The contact angle, swelling degree and dissolution rate of films

POSSA 质量分数/%	接触角/(°)	溶胀度/%	溶解度/%
0	86.63±1.52 ^c	108.36±1.46 ^a	10.39±0.40 ^a
1	90.07±2.00 ^b	93.48±2.46 ^b	9.58±0.32 ^b
3	96.91±1.14 ^a	68.41±3.88 ^d	7.49±0.20 ^c
5	91.03±1.71 ^b	70.70±2.43 ^{cd}	9.03±0.43 ^b
7	90.02±2.67 ^b	75.49±3.80 ^c	9.41±0.29 ^b
9	89.55±1.78 ^{bc}	75.85±1.81 ^c	9.41±0.27 ^b

注：同列肩注有相同字母者表示组间差异不显著，无相同字母者表示组间差异显著（ $P<0.05$ ）。

2.3 薄膜的等温吸附曲线与拟合

实验测定得到不同水分活度下薄膜的平衡吸湿量,由此绘制出等温吸附线,并采用 GAB 模型进行拟合。由于曲线部分重合,为便于区分,将曲线有序等距上移,见图 2。拟合所得的 GAB 模型参数、相关系数见表 2。GAB 模型常用于拟合水活度高至 0.9 的吸附等温线,所得参数可用于解释许多天然生物聚合物的水合过程^[17]。各膜的等温吸附线采用 GAB 模型拟合得到的相关系数 R^2 值均在 0.99 左右,说明该模型能够进行精确拟合。GAB 模型的 K 值和 C 值均满足 $0 < K \leq 1$ 且 $C > 2$, 因此,其拟合曲线属于 Brunauer 归类中的第 II 类吸湿曲线^[18]。单分子层吸附值 M_0 为每克干膜以单分子层吸附水的最大量,用于衡量吸附位点数的多少。POSSA 的加入使得复合膜的 M_0 减小,推测是 POSSA 与壳聚糖的相互作用能降低薄膜与水分子的结合。由此,POSSA 分散到壳聚糖基体后,复合膜与水分子间的结合位点减少,膜亲水性下降,与表面接触角结果吻合。 C 与单分子层吸附热有关, C 值上升,表明 POSSA 的加入后,水分子与聚合物大分子活性点的结合强度上升,更难扩散通过复合膜,亦难从复合膜表面解吸。即水分子在复合膜

表 2 薄膜等温吸湿曲线拟合所得的 GAB 模型参数、相关系数

Tab.2 GAB model parameters determined from the water sorption isotherms of films

POSSA 质量分数/%	M_0	C	k	R^2
0	0.036	16.69	0.954	0.99
1	0.028	25.81	0.949	0.98
3	0.030	50.01	0.946	0.99
5	0.029	118.2	0.947	0.99
7	0.030	16.58	0.942	0.99
9	0.026	14.55	0.948	0.99

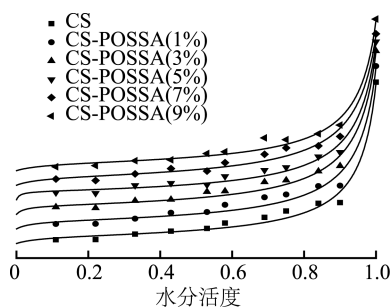


图 2 薄膜吸附等温曲线及 GAB 拟合(数据点为实验值,实线为 GAB 拟合曲线)

Fig.2 Adsorption isotherm lines and GAB fittings of films

中的扩散速率减小,导致复合膜的水蒸气透过系数减小, C 值的增加量和 WVP 的结果相符。

2.4 POSSA 含量对成膜液粘度的影响

壳聚糖基成膜液的粘度均随剪切速率的增大而减小,这是典型的假塑型流体^[19],见图 3。同时随着 POSSA 质量分数的增加,成膜液的粘度增大,原因可能是加入 POSSA 后,其与壳聚糖分子间相互结合,同时纳米微粒作为交联点,加强了壳聚糖的分子内或分子间的交缠,一定程度上限制了分子链的自由运动,表现出粘度增大。

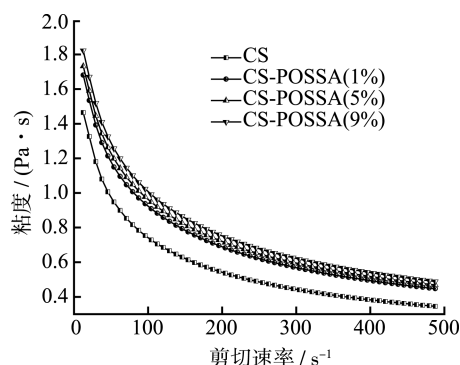


图 3 POSSA 的质量分数对成膜液粘度的影响

Fig.3 Effects of POSSA content on the viscosity of film forming solution

2.5 薄膜的表面形貌

采用扫描电镜观察到的薄膜表面形貌见图 4。图 4 可看出纯壳聚糖薄膜具有光滑致密的表面,当加入 POSSA 的质量分数为 1% 时,POSSA 粒子能均匀地分散在膜中,且粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 。随着 POSSA 的含量增加,粒子的粒径增大且数量增多,表明

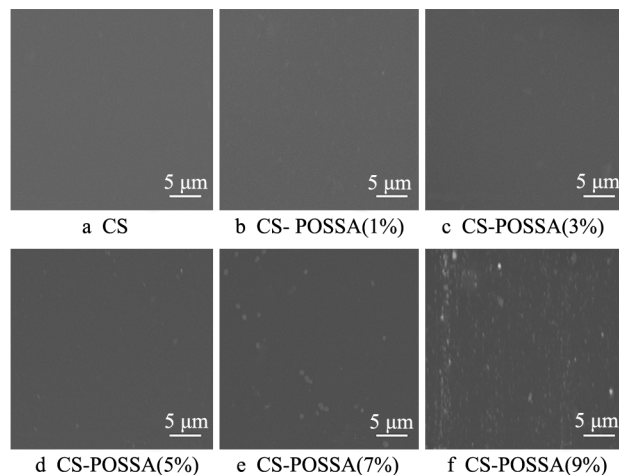


图 4 薄膜表面的电镜扫描图

Fig.4 SEM images of film surfaces

POSSA 有一定的团聚。即使 POSSA 的质量分数达到 9% 时, 大多数的 POSSA 粒子的直径仍然小于 1 μm 。由此可见, POSSA 与壳聚糖基材具有一定的相互作用, 因此在膜中具有良好的分散性。

2.6 薄膜的 X 射线衍射图谱

POSSA 粉末和薄膜的 X 射线衍射图谱见图 5。研究表明, 壳聚糖具有 2 种不同的典型晶体形态, 这 2 种晶形均属于单斜晶系, 分别称为 Form I 和 Form II^[20]。前者的峰出现在 11° 左右, 主要是 (020) 晶面衍射, 后者的峰在 20° 左右, 主要是 (110) 和 (120) 晶面衍射^[21]。由图 5 可看出, 加入 POSSA 后, 复合膜的衍射峰的出峰的位置几乎无变化, 但 2θ 为 11° 处的衍射峰的强度有所增加。当 POSSA 的质量分数为 1%、5% 和 9% 时, 该峰的峰面积与 CS 膜相比分别增大了 100.5%、5.5% 和 199.4%, 说明 POSSA 的加入可提高复合膜的结晶度, 但 POSSA 与壳聚糖作用过强时, 反而会抑制壳聚糖的结晶。

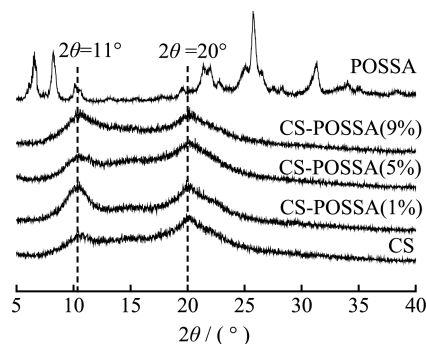


图 5 POSSA 以及薄膜的 X 射线衍射图谱
Fig.5 XRD patterns of POSSA and films

2.7 POSSA 含量对复合膜的拉伸性能的影响

复合膜的拉伸性能见图 6, 可知, CS 膜作为对照, 其抗拉强度为 79.03 MPa, 添加 POSSA 后, 尤其是质量分数为 3% 的复合膜的抗拉强度和弹性模量均显著提高 ($P < 0.05$), 分别增大了 13.7% 和 21.4%。由此说明, POSSA 的加入能有效改善壳聚糖基薄膜的强度和硬度。纳米复合材料的力学性能不仅与添加的纳米粒子的种类和含量有关, 也和高分子基材的结晶度有关。POSSA 分散到壳聚糖基体中, 由于其强极性的氧负离子与壳聚糖作用, 形成了壳聚糖网络中的物理交联点。这些物理交联点一方面可起到多向分散负荷的作用, 从而提高复合

膜的力学性能。另一方面, 在成膜过程中可影响复合膜的结晶度。薄膜的结晶度与材料的强度和弹性模量正相关。由 2.6 节的分析可知, 添加 POSSA 后, 复合膜的结晶度均有所增加。

复合膜的断裂伸长率相较于 CS 膜降低。这也说明在 POSSA 在低质量分数时与壳聚糖分子间具有较强的相互作用, 在分子网络中形成了物理交联点, 在一定程度上阻止了高分子链在受力时相互滑脱。POSSA 的质量分数过高时, 纳米粒子的团聚导致界面结合降低, 反而使复合膜变韧。

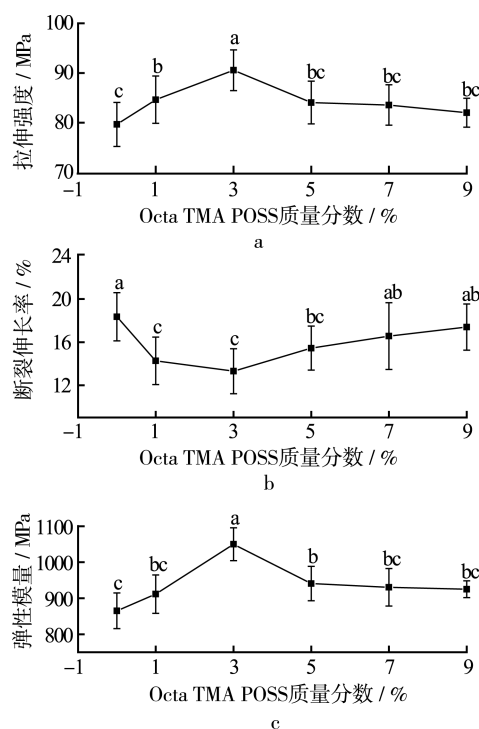


图 6 POSSA 的质量分数对薄膜抗拉强度、断裂伸长率以及弹性模量的影响

Fig.6 Effects of POSSA content on the tensile strength, elongation at break and MOE of the films

3 结语

将 POSSA 与壳聚糖通过物理共混流延制备得到复合膜。POSSA 纳米粒子与壳聚糖分子间的相互作用, 使其在壳聚糖基材中的分散良好, 并增加了复合膜的结晶度, 降低了溶胀度与溶解率, 提高了水蒸气阻隔性。同时, 较低质量分数的 POSSA ($\leq 3\%$) 可同时提高复合膜的强度和模量, 使其拉伸性能得到改善。

纯壳聚糖薄膜的高水蒸气透过性与较差的力学性能使其既不利于果蔬等高含水量食品的保鲜, 也无法用于干性食品的防潮。POSSA 纳米粒子的

引入显著改善了纯壳聚糖薄膜在这两方面的性能,具有扩展壳聚糖薄膜的应用范围和增强其使用效果的作用,为今后这类多糖基薄膜的工业化应用提供一定的指导意义。

参考文献:

- [1] 王周玉, 岳松, 蒋珍菊, 等. 可生物降解高分子材料的分类及应用[J]. 四川工业学院学报, 2003(S1): 145—147.
WANG Zhou-yu, YUE Song, JIANG Zhen-ju, et al. The Classification and Application of Biodegradable Macromolecule Materials[J]. Journal of Sichuan University of Science and Technology, 2003(S1): 145—147.
- [2] BRITTO D D, ASSIS O B G D. Synthesis and Mechanical Properties of Quaternary Salts of Chitosan-based Films for Food Application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2007, 41(2): 198—203.
- [3] DUTTA P K, TRIPATHI S, MEHROTRA G K, et al. Perspectives for Chitosan Based Antimicrobial Films in Food Applications[J]. Food Chemistry, 2009, 114(4): 1173—1182.
- [4] KUMIRSKA J, WEINHOLD M X, THOMING J, et al. Biomedical Activity of Chitin/chitosan Based Materials-influence of Physicochemical Properties Apart from Molecular Weight and Degree of N-acetylation[J]. Polymers, 2011, 3(4): 1875—1901.
- [5] 周美丽. 纤维素增强壳聚糖/普鲁兰多糖包装材料的研究[J]. 包装工程, 2015, 36(11): 61—64.
ZHOU Mei-li. Cellulose Enhanced Chitosan/Pullulan Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(11): 61—64.
- [6] WALLACE W E, GUTTMAN C M, ANTONUCCI J M. Molecular Structure of Silsesquioxanes Determined by Matrix-assisted Laser Desorption/ionization Time-of-flight Mass Spectrometry[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1999, 10(3): 224—230.
- [7] ZHAO J Q, FU Y, LIU S M. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-modified Thermoplastic And Thermosetting Nanocomposites: A Review[J]. Polymers & Polymer Composites, 2008, 16(8): 483—500.
- [8] COLOVIC M, JERMAN I, GABERSCEK M, et al. POSS Based Ionic Liquid as an Electrolyte for Hybrid electrochromic Devices[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(12): 3472—3481.
- [9] PHILLIPS S H, HADDAD T S, TOMCZAK S J. Developments in Nanoscience: Polyhedral Silsesquioxane (POSS)-polymers Oligomeric[J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2004, 8(1): 21—29.
- [10] WANG W, GUO Y-L, OTAIGBE J U. The Synthesis, Characterization and Biocompatibility of Poly(Ester Urethane)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites[J]. Polymer, 2009, 50(24): 5749—5757.
- [11] JIANG B, TAO W, LU X, et al. A POSS-based Supramolecular Amphiphile and Its Hierarchical Self-assembly Behaviors[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2012, 33(9): 767—772.
- [12] AL-MUHTASEB A H, MCMINN W A M, MAGEE T R A. Water Sorption Isotherms of Starch Powders. Part 2: Thermodynamic Characteristics[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 62(2): 135—142.
- [13] MERTINS O, DIMOVA R. Binding of Chitosan to Phospholipid Vesicles Studied with Isothermal Titration Calorimetry [J]. Langmuir, 2011, 27(9): 5506—5515.
- [14] AL-MUHTASEB A H, MCMINN W A M, MAGEE T R A. Water Sorption Isotherms of Starch Powders-part 1: Mathematical Description of Experimental Data[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 61(3): 297—307.
- [15] 吴庸烈, 李国民, 李俊凤, 等. 水蒸气在高分子膜中的透过行为与气体膜法脱湿[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(3): 1—5.
WU Yong-lie, LI Guo-min, LI Jun-feng, et al. Transfer Behavior of Water Vapor in Polymer Membranes and Dehumidification of Gases by Membrane Separation[J]. Membrane Science and Technology, 2007, 27(3): 1—5.
- [16] ZHU Y X, XUAN H Y, REN J Y, et al. Self-healing Multilayer Polyelectrolyte Composite Film with Chitosan and Poly(acrylic acid)[J]. Soft Matter, 2015, 11(43): 8452—8459.
- [17] ROSA G S, MORAES M A, PINTO L A A. Moisture Sorption Properties of Chitosan[J]. Lwt-food Science and Technology, 2010, 43(3): 415—420.
- [18] BAJPAI S K, CHAND N, CHAURASIA V. Investigation of Water Vapor Permeability and Antimicrobial Property of Zinc Oxide Nanoparticles-loaded Chitosan-based Edible Film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(2): 674—683.
- [19] EL-HEFIAN E A, ELGANNODI E S, MAINAL A, et al. Characterization of Chitosan in Acetic Acid: Rheological and Thermal Studies[J]. Turkish Journal of Chemistry, 2010, 34(1): 47—56.
- [20] WANG Z, ZHENG L, LI C, et al. Modification of Chitosan with Monomethyl Fumaric Acid in an Ionic Liquid Solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 973—979.
- [21] GAMIZ-GONZALEZ M A, PISKIN A E, PANDIS C, et al. Determining the Influence of N-acetylation on Water Sorption in Chitosan Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 133(10): 110—116.