

壳聚糖基抗菌复合膜的制备与性能

杨旭¹, 钱怡^{1,2}

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.国家轻工业包装制品质量监督检测中心, 无锡 214122)

摘要: **目的** 制备一种以壳聚糖为主要成分的抗菌薄膜, 并研究其性能。 **方法** 壳聚糖、聚乙烯醇(PVA)、纳米二氧化钛和甘油等通过流延法制成膜, 将壳聚糖与聚乙烯醇的质量比、纳米二氧化钛用量、甘油用量以及干燥温度等 4 个因素作为试验因素, 通过正交试验, 以抗菌性、水溶性和力学性能作为指标, 对其性能进行评价。 **结果** 当壳聚糖与 PVA 质量比为 8:2, 纳米 TiO₂ 质量分数为 0.75%, 甘油质量分数为 0.5%, 干燥温度为 70 ℃ 时, 抗菌复合膜的综合性能最好。 **结论** 加入聚乙烯醇和纳米二氧化钛并以壳聚糖为主要成分的抗菌薄膜具有较好的抗菌性、水溶性和力学性能, 且具有抗菌缓释性。

关键词: 壳聚糖; 抗菌复合膜; 力学性能; 抗菌性

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)09-0102-05

The Preparation and Performance of Chitosan-Based Antibacterial Composite Film

YANG Xu¹, QIAN Yi^{1,2}

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.China National Quality Control and Test Centre for Light-industry Packaging Products, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to research the process to prepare antibacterial film mainly composed of chitosan and its performance. The antibacterial film was produced by chitosan, polyvinyl alcohol (PVA), nano titanium dioxide (nano-TiO₂) and glycerin with tape casting technique. With four factors as experimental factors, including the mass ratio of chitosan and PVA, the amount of nano titanium dioxide and glycerin dosage and the drying temperature, based on the orthogonal experiment, the performance of the film was evaluated, with antimicrobial property, water solubility and mechanical property as the indicators. When the mass ratio of chitosan and PVA was 8:2, the mass fractions of nano-TiO₂ and glycerol were respectively 0.75% and 0.5%, and the drying temperature was 70 ℃, the antibacterial composite film had the best comprehensive performance. The antibacterial film added with PVA and nano-TiO₂ and mainly composed of chitosan has better antimicrobial property, water solubility and mechanical property, and it also has antimicrobial slow-release property.

KEY WORDS: chitosan; antibacterial composite film; mechanical properties; antimicrobial properties

抗菌包装技术是一种在满足传统包装工艺要求的前提下, 通过在包装材料内部或者表面添加抗菌剂, 有效地减少、抑制、延迟食品表面微生物的生长繁殖, 防止二次污染, 使被包装食物得以较长时间保存、延长食品货架期的包装技术^[1]。目前最热门的是抗菌膜的研究, 壳聚糖及其衍生物是制备抗菌膜的优良材料, 一直是包装材料研究的热点^[2]。壳聚糖是仅次于纤维素的第二大天然多糖, 是甲壳素的脱乙酰化

产物, 也是自然界中唯一的碱性多糖^[3], 具有无毒、无味以及良好的生物降解性、抗菌性、可再生性和成膜性等优点^[4-5], 在医药、化工、纺织、食品、保健等领域受到了广泛的关注^[6]。壳聚糖膜的力学性能较差, 限制了它的使用。大量研究表明, 将壳聚糖与其他成分共混可以改善它的各项性能。壳聚糖与纳米 TiO₂ 都具有很好的生物相容性, 安全无毒^[7], 所制备的复合材料中纳米 TiO₂ 与壳聚糖之间存在较强的氢

收稿日期: 2016-09-22

作者简介: 杨旭 (1993—), 女, 江南大学硕士生, 主攻包装材料。

通讯作者: 钱怡 (1962—), 女, 硕士, 江南大学副教授, 主要研究方向为运输包装、包装材料。

键作用,从而使纳米 TiO₂ 和壳聚糖之间有较好的界面作用,同时增加了杀菌、防腐等作用^[8-10]。刘文霞^[11]等也采用溶液共混法制备壳聚糖-聚乙烯醇共混膜,用红外光谱、扫描电镜对其进行表征,并对其力学性能进行测试,结果表明,聚乙烯醇的添加可以提高壳聚糖膜的断裂拉伸应变。吴清凌等^[12]采用溶胶-凝胶法制备了纯壳聚糖膜及纳米 TiO₂ 壳聚糖复合膜,拉伸测试表明,添加适量的纳米 TiO₂ 能提高断裂强度。

目前关于壳聚糖共混改性多是两两共混,如壳聚糖与聚乙烯醇、壳聚糖与二氧化钛,而将壳聚糖、聚乙烯醇二氧化钛三者共混的研究较少,因此,基于前人研究的基础,文中将一定质量的纳米二氧化钛粉末放入预先配制好的壳聚糖溶液,再加入一定量的聚乙烯醇溶液、增塑剂,采用流延法制备壳聚糖基抗菌复合膜,并探究各成分对膜的抗菌性能、水溶性以及力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:壳聚糖(生化试剂, BR), 牛肉膏(生化试剂, BR), 蛋白胨(生化试剂, BR), 平板计数琼脂(BR), 丙三醇(分析纯, AR), 聚乙烯醇(1750±50), 国药集团化学试剂有限公司; 纳米二氧化钛, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

主要仪器:FJ300-SH 型数显高速分散均质机(上海标本模型厂制造)、有机玻璃板(200 mm×300 mm×5mm)、JB200-SH 型数显恒速强力电动搅拌机、HWS12 型电热恒温水浴锅(上海一恒科学仪器有限公司)、AB204-N 型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海)、LDZM 高压蒸汽灭菌器(上海申安医疗器械厂)、LRX Plus 万能材料试验机(英国劳埃德仪器公司)、SHP-250 生化培养箱(上海静宏)、JYD-900 智能型超声波细胞粉碎机(上海之信仪器有限公司)。

1.2 膜的制备

文中采用单因素实验法分别制备了壳聚糖与聚乙烯醇质量比为 9:1, 4:1, 7:3, 3:2, 1:1 的复合膜,并将纯壳聚糖膜作为对照组,测试各个膜的力学性能,结果表明加入 PVA 的壳聚糖复合膜力学性能与纯壳聚糖膜相比有所改善,且质量比为 9:1, 4:1, 7:3 这 3 个水平的复合膜力学性能较优,以此确定了壳聚糖与聚乙烯醇质量比这一因素的 3 水平。同样采取单因素实验法分别选取纳米二氧化钛用量、甘油用量以及干燥温度 3 个因素的适当范围区间。为了研究这 4 个因素对壳聚糖基抗菌膜的性能影响,文中设计了四因素三水平正交试验,各因素水平

见表 1。

丁盈红在^[13]制备复合膜过程中,发现在玻璃板上涂膜效果不佳,壳聚糖膜呈龟裂状,聚乙烯醇分布不均匀,而在有机玻璃平板上壳聚糖成膜后再涂层,则完全可避免此缺点,所得复合膜平整、均匀,因此,该实验选择在有机玻璃板上进行流延。称取一定量的壳聚糖溶于体积分数为 1%的乙酸溶液制成质量分数为 2%的壳聚糖溶液,然后配制质量分数为 2%的聚乙烯醇溶液,加入一定量的甘油、纳米二氧化钛,按照一定比例以 6500 r/min 的速度搅拌 15 min,超声分散 20 min(超声 15 s,间隔 5 s)至均匀,铺于水平放置的玻璃板,一定温度下干燥至质量不变(30℃下需干燥 18 h, 50℃下需干燥 6 h, 70℃下只需 3 h),可揭膜得到壳聚糖基抗菌复合膜。

表 1 正交试验因素水平
Tab.1 Levels and orthogonal experiment factors

试验设 计水平	壳聚糖与聚乙 烯醇的质量比	纳米二氧化钛 质量分数/%	甘油质量 分数/%	干燥温 度/℃
1	9:1	0.25	0	30
2	8:2	0.5	0.5	50
3	7:3	0.75	1	70

1.3 性能测试与方法

作为食品包装材料,抗菌膜要具备一定抗菌性的同时,还应具备一定的力学性能来保证其包装功能,为此该实验进行了相应的测试分析。

1.3.1 力学性能

根据 GB/T 1040.3—2006,将壳聚糖基抗菌复合膜裁成宽 15 mm,长 150 mm 的试样。随机选取膜上 5 个点,用千分尺测量其厚度,并取平均值。在 LLOYD 公司的 LR×PLUS-5kN 万能材料试验机以 50 mm/min 的速度测定抗菌膜的力学性能,每组进行 3 个平行实验,计算平均值。最大拉伸应力的计算为:

$$\sigma=\frac{F}{bd}$$

式中: F 为断裂点处的载荷; b 为材料宽度; d 为材料厚度。

1.3.2 溶解性

将膜裁剪成 50 mm×50 mm 的膜片,并置于 50℃ 的烘箱中,烘至质量不变。然后将膜放入 100 mL 蒸馏水中,室温下浸泡 24 h,倒掉水后将抗菌膜与烧杯一起干燥至质量不变,根据抗菌膜的质量变化计算其水溶性。每组进行 3 个平行试验,结果取平均值。

$$R=\frac{m_1-m_2}{m_0}\times100\%$$

式中: R 为膜的水溶性; m₀ 为溶解前复合膜的质

量; m_1 , m_2 分别为溶解前后抗菌膜与烧杯的总质量。

1.3.3 抗菌性

选取大肠杆菌作为目标菌种, 用移液枪吸取 0.1 mL 的菌悬液(2.4×10^7 CFU/mL)均匀涂布在培养基平板上, 干燥 10 min。将 0.1 mL 抗菌膜浸出液滴入含菌培养皿中, 平行制作 3 个培养皿。将培养皿盖好, 倒置于 37 ℃ 的生化培养箱中培养 24 h 左右, 经过稀释平板计数可以计算出复合膜的抗菌率, 用于评价抗菌膜对大肠杆菌的抗菌效果^[14-15]。

根据 GB 4789.2—2010《食品微生物学检验菌落总数测定》对冷鲜肉中的菌落总数进行测定。将优选出来的 5 号膜包装冷鲜肉于 4 ℃ 冰箱保存, 7 d 后取出并测量实验组和对照组的菌落总数。测量步骤: 取出肉块并用绞肉机搅碎, 称取 25 g 加入 225 mL 无菌生理盐水的三角瓶中, 均质处理后按照肉样与生理盐水体积比为 1:10 制成样品匀液; 用移液器吸取所得样品匀液 1 mL 放入 9 mL 生理盐水中, 进行 10 倍系列稀释; 通过对样品污染状况的估计, 适当选取 4 个稀释度的样品, 稀释度分别为 10, 100, 1000, 10 000 倍并分别吸取 1 mL 于无菌平皿内; 将平板计数琼脂培养基冷却至 46 ℃ 左右, 取 15 mL 倾注于平皿, 转动平皿使其混合均匀; 待琼脂凝固后, 将平板翻转, 在(36±1)℃培养(48±2)h, 肉眼观察计数, 必要时可采取放大镜或菌落计数器。

1.3.4 其他性能

1) 水蒸气透过性^[16]。文中实验的抗菌膜是采用流延法制得, 薄膜厚薄不一致, 因此, 随机选取膜上 5 个点, 用千分尺测量其厚度, 选出厚度相对均匀的薄膜进行水蒸气透过性测试。称取 2 g 无水 CaCl_2 于 50 mL 量瓶中, 然后将膜片紧密覆盖在锥形瓶口上, 并用橡皮筋固定, 放入干燥器中。再在干燥器底部放一盛有饱和 NaCl 溶液的小烧杯, 保持温度 25 ℃ 和相对湿度 75%。为确保溶液一直处于饱和状态, 小烧杯中应有少量未溶的 NaCl 固体。每 24 h 称量一次锥形瓶的质量, 直至锥形瓶质量变化趋于稳定。水蒸气透过率 P 的计算为:

$$P = \frac{m_a - m_b}{tA}$$

式中: P 为水蒸气透过率; m_a 和 m_b 为锥形瓶最终和起始质量; A 为膜片的有效面积; t 为时间。

2) 降解性。采用土埋法, 将薄膜裁成 40 mm×40 mm 大小, 称量得到膜片初始质量为 m_{f1} , 将薄膜掩埋于 10 cm 深的土壤中, 7 d 后取出膜片, 于 60 ℃ 烘干称量, 再次称量膜片质量 m_{f2} , 根据式(4)计算出质量损失率 η , 以此表明抗菌薄膜的降解性:

$$\eta = \frac{m_{f1} - m_{f2}}{m_{f1}}$$

该研究的目的是在保证抗菌膜抗菌性的基础上改善其力学性能, 因此对抗菌膜的综合评分主要参考其水溶性、力学性能、抗菌性, 利用赋权法对薄膜进行综合性能评价, 根据水溶性、力学性能、抗菌性这 3 个指标的重要性, 设计权重分别为 0.2, 0.35, 0.45。综合评分值的计算如下:

$$C = \frac{S_{\min}}{S_x} \times 0.2 + \frac{\sigma_x}{\sigma_{\max}} \times 0.35 + \frac{K_x}{K_{\max}} \times 0.45$$

式中: C 为薄膜的综合评分值; $S_{\min}$ 为所有试验中测得的水溶性的最小值; S_x 为当次试验测得的水溶性值; $\sigma_{\max}$ 为所有试验测得的最大破坏应力中的最大值; σ_x 为当次试验测得的应力值; $K_{\max}$ 为所有试验测得的最大抑菌率; K_x 为当次试验测得的抑菌率。

2 分析与讨论

通过测试和计算, 得出不同条件下制备的抗菌膜的力学性能、水溶性、抗菌性的结果, 见表 2。

2.1 水溶性

根据表 2 数据绘制各实验因素的水溶性极差, 见图 1。可以看出各实验因素对抗菌膜的水溶性影响大小的顺序为甘油用量>干燥温度>纳米 TiO_2 用量>壳聚糖与 PVA 的质量比。计算各个实验因素下 3 水平的水溶性平均值, 当壳聚糖与 PVA 质量比为 9:1, 纳米 TiO_2 质量分数为 0.75%, 甘油质量分数为 0.5%, 干燥温度为 30 ℃ 时, 抗菌膜的水溶性最小。甘油的适量添加有利于壳聚糖的成膜性, 成膜更均匀, 对膜的性能也有一定影响。编号 1, 2, 3 组实验薄膜甘油的质量分数为 0%, 水溶性为 100%, 完全溶于水, 极不利于膜的使用, 因此, 添加适量的甘油有利于降低膜的水溶性。

表 2 正交试验结果
Tab.2 The results of orthogonal experiment

编 号	水平				水溶 性/%	最大破 坏应力/ MPa	抗菌 性/%	综合 评价
	壳聚糖 与 PVA 质量比	纳米 TiO_2 质量 分数	甘油 质量 分数	干燥 温度				
1	1	3	1	2	100	55.078	100	78.4
2	2	1	1	1	100	51.712	96.47	75.0
3	3	2	1	3	100	65.177	100	83.9
4	1	2	2	1	21.11	52.206	93.04	88.3
5	2	3	2	3	19.50	54.309	99.64	93.9
6	3	1	2	2	45.06	53.032	100	82.1
7	1	1	3	3	38.09	41.236	73.41	65.3
8	2	2	3	2	39.92	43.308	93.72	75.0
9	3	3	3	1	36.77	40.004	35.25	47.8

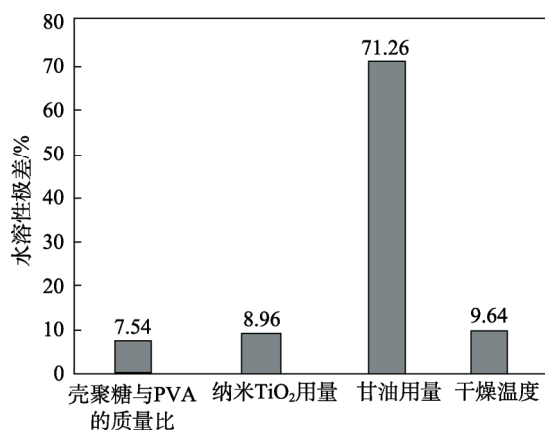


图 1 各实验因素抗菌膜水溶性极差

Fig.1 The extremely poor water solubility of antibacterial films of each experimental factor

2.2 力学性能

通过拉伸试验计算出抗菌膜的最大破坏应力来表征膜的力学性能,根据表 2 数据绘制各实验因素的最大破坏应力极差,见图 2。可以看出各实验因素对抗菌膜的力学性能影响大小的顺序为甘油用量>干燥温度>纳米 TiO₂用量>壳聚糖与 PVA 的质量比。计算各个实验因素下 3 水平的最大破坏应力平均值,当壳聚糖与 PVA 质量比为 7:3,纳米 TiO₂ 质量分数为 0.5%,甘油质量分数为 0%,干燥温度为 70 ℃时,抗菌复合膜的力学性能最好。甘油质量分数为 1%时,相较于未添加的膜易粘连,力学性能较差,因此甘油量的选取不宜大于 1%。

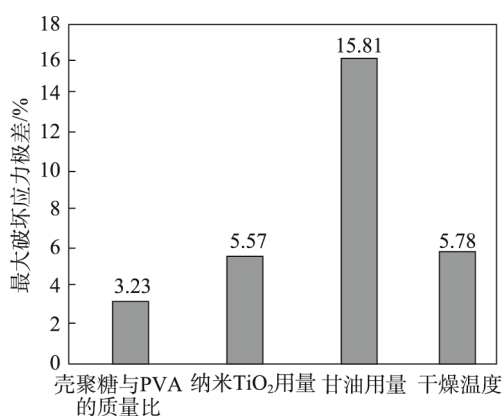


图 2 各实验因素抗菌膜最大破坏应力极差

Fig.2 The extremely poor maximum breaking stress of antibacterial films of each experimental factor

2.3 抗菌性

通过观察培养皿中大肠杆菌数目的多少来表征薄膜对大肠杆菌的抗菌性,平均抑菌率为 87.94%。根据实验结果绘制各实验因素的抗菌性极差,见图 3。可以看出各实验因素对抗菌膜抗菌性影响大小的顺序为甘油用量>干燥温度>壳聚糖与 PVA 质量比>纳

米 TiO₂ 用量,计算各个实验因素下 3 水平的抗菌性平均值,当壳聚糖与 PVA 质量比为 8:2,纳米 TiO₂ 质量分数为 0.5%,甘油质量分数为 0%,干燥温度为 50 ℃时,抗菌膜的抗菌性最好。

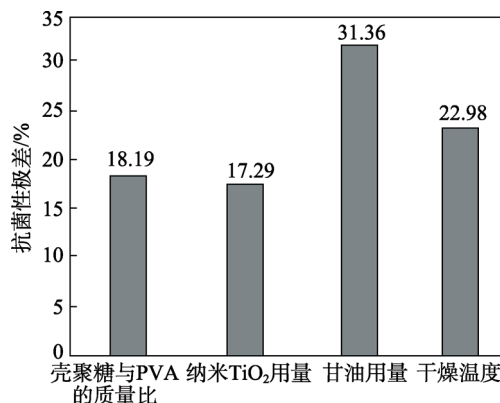


图 3 各实验因素抗菌膜抗菌性极差

Fig.3 The extremely poor antimicrobial properties of antibacterial films of each experimental factor

抗菌实验中,理论上对抗菌性影响最大的 2 个因素应该是抗菌剂壳聚糖和纳米二氧化钛,但从该试验中各样品所表现的抑菌行为不一致,甘油对抗菌薄膜的抗菌性影响最大,其原因可能是甘油的用量直接影响抗菌物质的释放,进而影响膜浸出液的抗菌性。壳聚糖和纳米二氧化钛对复合膜抗菌性的影响较小,推测可能是因为材料间发生相互作用,削弱了壳聚糖对抗菌性能的影响,也可能是因为纳米二氧化钛被壳聚糖溶液包覆,形成较多团聚,没有发挥出 TiO₂ 的作用,这是一个值得继续研究探索的现象,具体还有待进一步研究讨论。

2.4 抗菌时效

按照上述步骤将平板培养基在恒温箱培养 48 h 后,肉眼观察计数,发现实验组的 4 个梯度培养皿内均没有长出菌落,没有采用抗菌膜包装的空白对照组冷鲜肉的菌落数经过观察计数计算为 600 CFU/mL。由此表明抗菌膜在包装冷鲜肉的 7 d 内有效地发挥着抗菌性,具有抗菌缓释性。

2.5 其他性能

1) 水蒸气透过性。采用透湿杯法,根据前文算出编号 5 的薄膜透湿率为 14.81 mg/(cm²·d),说明薄膜的透过性良好。

2) 降解性。根据前文的方法,测得其质量损失率为 28.03%,表明薄膜可降解性良好。

3) 冷鲜肉包装质量损失。用电子天平称试样的质量,根据质量损失率的计算公式,由得到的结果可看出,采用抗菌膜包装的冷鲜肉的质量损失率与空白对照组差别不明显,这是因为壳聚糖基抗菌复合膜为

水溶性复合膜, 对肉样中渗出来的水有透过作用。

3 结语

采用流延法成功制备了以壳聚糖为主要成膜基材, 添加纳米二氧化钛、聚乙烯醇、甘油作为助剂的复合抗菌膜。结果表明, 当壳聚糖与 PVA 质量比为 8 : 2, 纳米 TiO_2 质量分数为 0.75%, 甘油质量分数为 0.5%, 干燥温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 时, 抗菌复合膜的水溶性为 19.5%, 最大破坏应力为 54.309 MPa, 抗菌率为 99.64%, 且抗菌膜具有一定缓释性和可降解性, 这对新型绿色包装的发展具有一定意义。文中研究也发现薄膜的水溶性不够理想, 后期研究中应进行更深入的探究。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] KUANG Heng-feng, HU Chang-ying, LIU Fang, et al. Research Progress of Antimicrobial Packaging Film of Nano-ZnO Compound Food[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(11): 16—23.
- [3] 许文才, 付亚波, 李东立, 等. 食品活性包装与智能标签的研究及应用进展[J]. 包装工程, 2015, 36(5): 1—10.
- [4] XU Wen-cai, FU Ya-bo, LI Dong-li, et al. Food Packaging and Smart Label Research and Application[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(5): 1—10.
- [5] KEREK M, BOGATAJ M, VERANIC P, et al. Permeability of Pig Urinary Bladder Wall: the Effect of Chitosan and the Role of Calcium[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2005(5): 113 .
- [6] SCHIFFMAN J D, SCHAUER C L. One-Step Electrospinning of Cross-Linked Chitosan Fibers[J]. Bio Macromolecules, 2007(9): 2665
- [7] CASELI L, PAVINATTO F, NOBRE T M, et al. Chitosan as a Removing Agent of Lactoglobulin from Membrane Models[J]. Langmuir, 2008(8): 4150—4156.
- [8] 张权, 张婉玉, 尹进, 等. 可食性淀粉/壳聚糖复合膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(13): 40—46.
- [9] ZHANG Quan, ZHANG Wan-yu, YIN Jin, et al. Study on the Preparation and Properties of Edible Starch/Chitosan Composite Membrane[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(13): 40—46.
- [10] 刘金昉, 刘红英, 齐凤生, 等. 纳米 TiO_2 /壳聚糖复合保鲜剂在南美白对虾保鲜中的应用[J]. 食品科技, 2014(2): 245—249.
- [11] LIU Jin-fang, LIU Hong-ying, QI Feng-sheng, et al. Nano TiO_2 /Chitosan Composite Antistaling Agent in South America White Shrimp Preservation Application [J]. Journal of Food Science and Technology, 2014(2): 245—249.
- [12] GIATRAKOU V, NTZIMANI A, SAVVAIDIS I N. Effect of Chitosan and Thyme Oil on a Ready to Cook Chicken Product[J]. Food Microbial, 2010(7): 132—136.
- [13] JAYAKUMAR R, RAMACHANDRAN R, DIVYARANI V V, et al. Fabrication of Chitin-chitosan/Nano TiO_2 -composite Scaffolds Fortissue Engineering Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 48(2): 336—344.
- [14] DUAN J, CHERIAN G, ZHAO Y. Quality Enhancement in Fresh and Frozen Lingcod (0 Phiodon Elongates) Fillets by Employment of Fish Oil Incorporated Chitosan Coatings[J]. Food Chem, 2010(9): 524—532.
- [15] 刘文霞, 徐冬美, 时芳芳, 等. 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的制备与性能[J]. 包装工程, 2016, 37(7): 40—44.
- [16] LIU Wen-xia, XU Dong-mei, SHI Fang-fang, et al. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol Blend Film[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(7): 40—44.
- [17] 吴清凌, 聂凤鸣. 纳米 TiO_2 改性壳聚糖膜的制备及性能初探[J]. 中国纤检, 2013(1): 126—128.
- [18] WU Qing-ling, NIE Feng-ming. Preparation and Properties of Nanometer TiO_2 Modified Chitosan Membrane Study[J]. China Fiber Inspection, 2013(1): 126—128.
- [19] 丁盈红, 黄爱芬, 李婉湘. 壳聚糖-聚乙烯醇复合膜的研制[J]. 中国海洋药物, 2001(6): 32—34.
- [20] DING Ying-hong, HUANG Ai-fen, LI Wan-xiang. Development of Chitosan-PVA Composite Films[J]. Chinese Marine Drugs, 2001(6): 32—34.
- [21] 于慧, 张梦, 宋杰, 等. 膜抗菌性评价方法概述[J]. 膜科学与技术, 2015(4): 123—129.
- [22] YU Hui, ZHANG Meng, SONG Jie, et al. Film Antibacterial Activity Evaluation Methods[J]. Membrane Science and Technology, 2015(4): 123—129.
- [23] KARKHANECHI H, RAZI F, SAWADA I, et al. Improvement of Anti-biofouling Performance of a Reverse Osmosis Membrane through Biocide Release and Adhesion Resistance[J]. Separation & Purification Technology, 2013, 105(5): 106—113.
- [24] 刘晶. 壳聚糖纳米复合涂膜的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2007.
- [25] LIU Jing. Study of Nano-composite Coating with Chitosan[D]. Guiyang: Guizhou University, 2007.