

新材料技术

载 nano-MnO₂ 壳聚糖复合膜的制备与性能

郭华^a, 张海霞^b, 邓博^b, 王亚雄^b, 靳利娥^b

(太原理工大学 a.科学技术研究院 b.化学化工学院, 太原 030024)

摘要: **目的** 对纳米二氧化锰 (nano-MnO₂) 壳聚糖 (CS) 复合膜的结构和性能进行分析, 为可生物降解包装材料制备提供参考。**方法** 以 KMnO₄ 和 MnSO₄ 为原料, 采用水热法制备 nano-MnO₂, 将其与壳聚糖的乙酸溶液在超声条件下混合, 加入甘油制备 nano-MnO₂-CS 复合膜。考察不同 nano-MnO₂ 添加量对 nano-MnO₂-CS 复合膜拉伸强度、断裂伸长率、阻氧阻水性能、透光率和抑菌性的影响, 利用红外光谱、X 衍射光谱和偏光显微镜对其结构进行分析表征, 通过热重分析其热稳定性。**结果** nano-MnO₂ 与壳聚糖之间存在较强的分子间相互作用力, 均匀地分散在其中; 当 nano-MnO₂ 与 CS 的质量比为 1 : 5 时, nano-MnO₂-CS 复合膜具有较强的阻水、阻氧、光阻隔性能, 以及良好的柔性、热稳定性和抑菌性。**结论** 制备的 nano-MnO₂-CS 复合膜力学性能和阻隔性能均得到提高, 热稳定性增强, 具有一定的抑菌作用。

关键词: 壳聚糖; 纳米二氧化锰; 力学性能; 抑菌; 包装材料

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)11-0096-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.11.014

Preparation and Properties of Nanometer Manganese Dioxide Chitosan Composite Film

GUO Hua^a, ZHANG Hai-xia^b, DENG Bo^b, WANG Ya-xiong^b, JIN Li-e^b

(a.Office of Academic Research b.College of Chemistry and Chemical Engineering,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT: The structure and properties of nano-MnO₂ chitosan composite film were analyzed to provide reference for the preparation of biodegradable packaging materials. The KMnO₄ was combined with MnSO₄ to form nanometer manganese dioxide (nano-MnO₂) by hydrothermal. Then, nano-MnO₂-CS composite film was successfully prepared through CS and nano-MnO₂ in a mixed solution of acetic acid and glycerin under ultrasonic wave. The properties of the composite film, such as tensile strength, elongation at break, oxygen and water resistance, light transmittance and antibacterial property were investigated. The structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray powder diffractometer and the digital polarizing microscope. The thermostability was studied by thermogravimetric analysis. The nano-MnO₂ was uniformly dispersed in the chitosan and they were connected to each other by strong intermolecular forces. When the mass ratio of nano-MnO₂ : CS is 1 : 5, nano-MnO₂-CS composite membrane has excellent oxygen and water resistance, strong light barrier performance, good flexibility, thermal stability and antibacterial property. Therefore, the prepared nano-MnO₂-CS composite film has improved mechanical properties and barrier properties, enhanced thermal stability, and has a certain antibacterial effect.

KEY WORDS: chitosan; nanometer manganese dioxide; mechanical properties; antibacterial; packaging materials

收稿日期: 2020-11-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51174144); 山西省高等学校科技成果转化培育项目 (201903)

作者简介: 郭华 (1981—), 女, 博士, 太原理工大学讲师, 主要研究方向为食品化学。

通信作者: 靳利娥 (1964—), 女, 博士, 太原理工大学教授, 主要研究方向为食品化学。

目前, 由于合成塑料类包装膜难以降解导致产生白色污染, 以天然高分子为基质制备的可生物降解包装材料受到人们的青睐。壳聚糖 (chitosan, CS) 又称脱乙酰甲壳素, 是一种天然聚合物, 具有生物相容性、可食用性、抗菌性、可生物降解性和成膜性, 已成为制备安全环保绿色包装的材料之一^[1], 其广泛应用于食品、医学、农业和污水处理等领域^[2-6]。

壳聚糖形成的单一薄膜存在机械强度、阻隔性等方面的缺陷, 其分子链上含有的氨基、羟基等官能团可负载不同性能的物质来制备功能材料。通过将壳聚糖与纳米材料 (如碳纳米材料、金属纳米氧化物) 相互作用形成复合膜, 既具有有机物的柔韧性, 又有无机物的刚性和稳定性, 克服了单一膜的缺陷。利用碳纳米材料制备复合膜的过程复杂、成本高、分散难^[7], 寻找低成本、易分散的纳米材料制备壳聚糖复合膜显得非常必要。

纳米金属氧化物具有优异的稳定性, 常被作为增强剂。赵丽红等^[8]在鲜杏表面均匀地喷涂一层壳聚糖/纳米氧化锌涂膜, 探究了壳聚糖/纳米氧化锌涂膜对水果的保鲜作用。魏铭等^[9]利用壳聚糖和纳米态的 SiO₂ 粒子制备了壳聚糖/SiO₂ 复合膜, 无论是干态还是湿态, 壳聚糖/SiO₂ 复合膜的力学性能均提高。董战峰等^[10]制备了壳聚糖/明胶/TiO₂ 复合膜, 测试复合膜的吸水率、透光率、力学性能, 研究表明, TiO₂ 可以使复合膜的力学性能得到显著的增强。韩建兵等^[11]制备的 TiO₂/壳聚糖复合膜在可见光照射下可以杀死 90% 以上的大肠杆菌。MnO₂ 是一种重要的过渡金属氧化物, 对环境友好且廉价易得^[12-17]。纳米二氧化锰 (nano-MnO₂) 拥有特殊的纳米尺寸效应, 可以形成稳定的胶体分散体系, 可与壳聚糖形成均匀分散的 nano-MnO₂-CS 复合膜。加入增塑剂甘油可以减弱壳聚糖分子间的作用力, 增加 nano-MnO₂-CS 复合膜的柔韧性, 这将会扩大壳聚糖在食品包装方面的应用范围。基于 MnO₂ 具有低毒、储量丰富等特性, 以及壳聚糖 (CS) 具有生物相容性好、可降解、易成膜等特性, 制备一种绿色包装材料。基于上述认识, 文中研究以高锰酸钾和硫酸锰为原料, 制备 nano-MnO₂, 再与 CS 的乙酸溶液在超声波下分散均匀, 添加一定量的甘油制备成 nano-MnO₂-CS 膜, 分析膜的结构和性能, 为可生物降解包装材料的制备提供参考。

1 实验

1.1 试剂和仪器

主要实验试剂: 壳聚糖、高锰酸钾、乙酸、硫酸锰、甘油、硫代硫酸钠、重铬酸钾、碘化钾、丙三醇、无水氯化钙, 均为分析纯。

主要实验仪器: CHI604D 型电化学工作站, 北

京壮仕科技有限公司; Branson 型超声波清洗器, 杭州市超声仪器有限公司; HY64-DGT3006A 型电热鼓风干燥箱, 北京中西大科技有限公司; Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪, 深圳市瑞盛科技有限公司; UV-9100 型紫外光谱仪, Princeton 公司; Keveza 型 X 射线能谱仪, 美国 Sigam 公司; BA310Pol 偏光显微镜, 麦克奥迪实业集团有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 nano-MnO₂ 的制备

按文献^[13]的方法准确称取 5.8 g KMnO₄ 和 8.0 g MnSO₄, 分别溶于 100 mL 蒸馏水, 搅拌, 同时滴加到装有 250 mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 于 80 °C 下恒温水浴反应 2 h。制得黑色或棕色悬浮液, 冷却静置 1 h, 超声 10 min, 抽滤, 洗涤, 在 80 °C 的干燥箱中干燥 12 h 至恒质量, 得到 nano-MnO₂ 样品。

1.2.2 nano-MnO₂-CS 复合膜的制备

称取 5 份 0.2 g 壳聚糖, 分别溶于 10 mL 蒸馏水, 并分别加入 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06 g nano-MnO₂, 超声 1 min。加入 10 mL 0.2% (体积分数) 乙酸、0.05 mL 甘油, 搅拌均匀后超声处理 20 min, 将溶液倒入内衬聚四氟乙烯膜的培养皿中, 于 40 °C 的干燥箱中放置 12 h。待膜干后揭膜, 分别标记为 P-0, P-0.01, P-0.02, P-0.04, P-0.06。制备的 nano-MnO₂-CS 膜示意和实物见图 1—2, 其中 P-0 为纯 CS 膜。由实物图可以看出, nano-MnO₂ 均匀地分散在壳聚糖中。由于氢键的相互作用, 甘油分子中的羟基和壳聚糖分子中游离的氨基削弱了壳聚糖分子间的作用力, 促使壳聚糖分子的结合度降低, 提高了高分子膜的柔韧性和机械强度, 防止杂化膜因脆度太高而劈裂, 也使 nano-MnO₂ 分散得更加均匀。

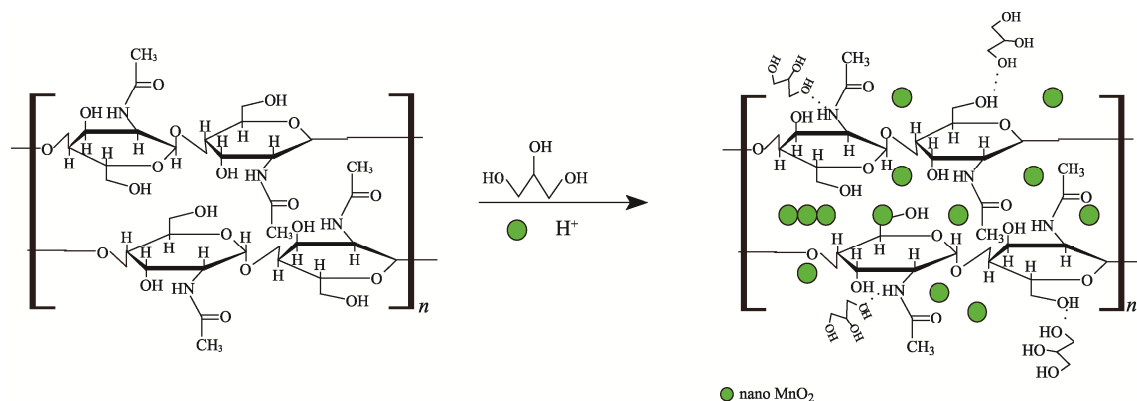
1.3 nano-MnO₂-CS 复合膜的结构表征和性能测试

按照文献^[15]的方法对制备的 P-0, P-0.01, P-0.02, P-0.04, P-0.06 nano-MnO₂-CS 复合膜的拉伸强度 (Tensile Strength, TS)、断裂伸长率 (Elongation at Break, EB)、水蒸气透过系数 (Water vapor permeability, WVP)、过氧化值 (Peroxide Value, POV) 进行测定。利用 UV-9100 分光光度计测定复合膜在波长为 600 nm 的透光率 (T); 综合所有性能选出成膜效果最佳时的复合膜和相应的物料配比。

将在最佳条件下制得的 nano-MnO₂-CS 复合膜磨成粉末进行下列结构表征。

1) FTIR 测试。称取 1 mg 待测样品, KBr 压片, 在波数为 500~4000 cm⁻¹ 进行红外光谱测定。

2) XRD 测试。用 Cu-Kα 靶射线作为辐射源, 在管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描速度为 8 (°)/min, 扫描范围为 5°~80°下进行测定。

图1 nano-MnO₂-CS 复合膜制备示意Fig.1 Schematic diagram of preparation process of nano-MnO₂-CS film图2 nano-MnO₂-CS 复合膜实物Fig.2 Image of nano-MnO₂-CS film

3) 热重测试。称取 10 mg 待测样品置于 Al₂O₃ 坩埚中, 选择氮气气氛, 加热速度为 10 °C/min, 测试温度为 30~800 °C, 进行热重-差热 (TG-DTG) 测定。

4) 偏光显微结构观察。取适量待测样品置于载玻片上, 用偏光显微镜 (Digital Polarizing Microscope, DPM) 放大 500 倍观察复合膜粉末表面形貌结构。

将制备的 nano-MnO₂-CS 复合膜采用滤纸片法^[16]测试 nano-MnO₂-CS 对大肠杆菌的抑菌性, 具体方法如下所述。

1) 固体培养基。参考文献^[17]取 15 g 琼脂粉加入装有 90 mL LB (Luria Bertani, 培养基) 的培养液中, 调节 pH 值至 7.4, 高压灭菌 20 min, 摇匀后分装入 6 个直径为 12 cm 的平皿中, 冷却备用。

2) 供试菌悬液。将实验室储备的大肠杆菌菌种活化后, 接种于 4 mL LB 培养液中, 放入摇床 (37 °C, 180 r/min) 培养 7~8 h, 使其活菌数约为 10⁷ CFU/mL 时备用。

3) 按照文献^[18]的方法, 取供试菌种, 以体积比为 1:10 的无菌水稀释, 将稀释后的 20 μL 菌液接种到平皿中, 将菌液涂布均匀, 放入直径为 6 mm 的 nano-MnO₂ 与 CS 质量比为 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 的复合膜圆片中, 置于 37 °C 的恒温培养箱中培养 24 h 后, 观察抑菌圈的直径。

2 结果与讨论

2.1 nano-MnO₂-CS 复合膜的力学性能、阻水性能、阻氧性能

添加不同含量纳米二氧化锰制备的 nano-MnO₂-CS 复合膜的 TS, EB, WVP, POV 数值见表 1。

由表 1 可知, 与纯 CS 膜相比, 随着 nano-MnO₂ 含量的增加, nano-MnO₂-CS 复合膜的抗拉强度、断裂伸长率逐渐增大, 当 nano-MnO₂ 与 CS 的质量比为 1:10 (样品 P-0.02) 时, 其值达到最大, 抗拉强度比纯 CS 膜提高了近 4.5 倍, 断裂伸长率提高了近 6.5 倍。与文献^[19]报道的壳聚糖/纳米 TiO₂ 复合膜相比, 断裂伸长率明显提高。这可能是由于 nano-MnO₂ 能在壳聚

表 1 纳米二氧化锰含量对 nano-MnO₂-CS 复合膜性能的影响
Tab.1 Influence of nano-MnO₂ contents on properties of the nano-MnO₂-CS film

性能	拉伸强度/kPa	断裂伸长率/%	水蒸气透过系数($\times 10^{-5}$)/ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	过氧化值/ ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	透光率/%
P-0	117.68	8.90	12.86	85.46	21.10
P-0.01	215.75	10.83	11.26	25.46	2.10
P-0.02	647.92	67.07	10.46	12.76	1.60
P-0.04	519.75	21.51	9.77	8.10	0.30
P-0.06	294.27	11.57	9.05	3.54	-0.10

糖基质中均匀分散, 与壳聚糖之间存在良好的界面作用, 从而增加了膜的交联作用, 使膜的抗拉强度略有增大。随着 nano-MnO₂ 含量的增加, 虽然 nano-MnO₂-CS 复合膜的抗拉强度、断裂伸长率略有减小, 但比纯 CS 膜的大, 这可能是由于 nano-MnO₂ 的加入使分子间的作用力减弱, 团聚导致应力集中, 使得断裂伸长率有所下降, 柔性增强, 这与文献^[20]的报道相似。

水分子不仅强化了壳聚糖分子间的氢键作用, 同时也增强了聚合物链的活动性。纯壳聚糖膜由于其自身聚合链活动性较强, 单位面积上自由体积大, 因此水蒸气的透过率较大。nano-MnO₂ 的加入对水蒸气的透过率造成了一定的阻碍作用, 其颗粒大小与壳聚糖分子作用力的影响不仅限制了聚合链的活性, 同时也填充了形成的扩散通道, 导致 nano-MnO₂-CS 复合膜阻水性能增强。当 nano-MnO₂ 与 CS 的质量比为 1:5 (样品 P-0.04) 时, 水蒸气的透过率比纯 CS 膜减少近 24%。

非极性的氧气分子与聚合物的作用很小, 膜的自由体积特性和聚合物分子链的活动性对氧气在 nano-MnO₂-CS 复合膜中的扩散起决定性作用, 链的活动性越大, 越有利于扩散通道的形成; 自由体积大, 能形成更多足够大的孔穴, 供氧气分子扩散。随着 nano-MnO₂ 含量的增加, nano-MnO₂-CS 复合膜的 POV 值逐渐降低, 膜的阻氧性能逐渐增强。

由于 nano-MnO₂ 对光的吸收, 制备的复合膜在可见区具有较强的光阻隔作用, 600 nm 处纯 CS 膜具有较高的透光率 (21%), 复合膜的透光率随着 nano-MnO₂ 含量的增加逐渐降低。当 nano-MnO₂ 与 CS 的质量比为 1:10 (样品 P-0.02) 时, 复合膜在可见光区的透过率降至 7.6% 左右。当 nano-MnO₂ 与 CS 的质量比为 1:5 (样品 P-0.04) 时, 复合膜的光透过率降到 1.4% 以下, 这时复合膜的阻隔作用最强。

综上所述, 当 nano-MnO₂ 与 CS 的质量比为 1:5 (样品 P-0.04) 时, nano-MnO₂-CS 复合膜的力学性能、阻隔性能较好。

2.2 nano-MnO₂-CS 复合膜的红外吸收光谱

CS 膜和 nano-MnO₂-CS 复合膜的红外光谱见图 3。由图 3 可知, nano-MnO₂-CS 复合膜在 582 cm⁻¹ 出现了 Mn—O 键的特征伸缩振动峰, 表明 CS 膜中成功地引入了 nano-MnO₂。1261 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 O—H 的弯曲振动, nano-MnO₂-CS 复合膜在此处的吸收峰值比 CS 膜明显增强。1400 cm⁻¹ 处的吸收峰是由二氧化锰的水合组分及羟基和水分子引起的, CS 膜没有出现。1646 cm⁻¹ 处是壳聚糖 N—H 的伸缩振动峰, nano-MnO₂-CS 复合膜吸收峰相对增强, 并向低波数移动到 1558 cm⁻¹, 这可能是甘油与壳聚糖形成氢键引起的, 氢键的生成使壳聚糖中 O—H 和 N—H 键变长, 键力常数变小, 振动频率向低频区移

动, 从而使谱带变宽, 这表明 nano-MnO₂-CS 复合膜分子间具有较强的作用力。

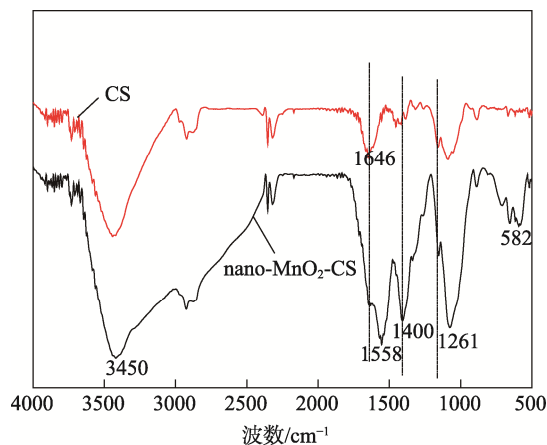


图 3 nano-MnO₂-CS 复合膜和 CS 膜的红外谱
Fig.3 Infrared spectrum of nano-MnO₂-CS film and chitosan film

2.3 nano-MnO₂-CS 复合膜的 X 射线-粉末衍射光谱

纯 CS 膜和 nano-MnO₂-CS 复合膜的 XRD 谱见图 4。由于 CS 是半晶态物质, 在 2 θ =21.42° 时出现晶体衍射峰。在添加 nano-MnO₂ 后, 主要衍射峰位置没有发生变化, 说明虽然晶型没有发生变化, 但峰强度明显减弱, 这表明结晶结构发生了变化, 可能是壳聚糖和 nano-MnO₂ 在分散过程中产生了新的分子排列。由此可知, 复合膜中壳聚糖与 nano-MnO₂ 分子之间存在较强的相互作用力, 与红外光谱分析结果一致。

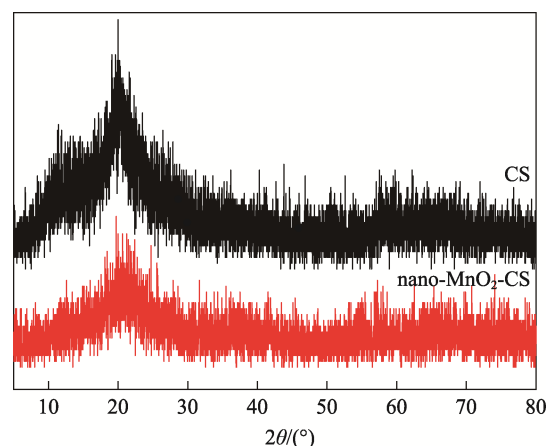


图 4 nano-MnO₂-CS 复合膜和壳聚糖膜的 X 射线谱
Fig.4 XRDs of nano-MnO₂-CS film and chitosan film

2.4 nano-MnO₂-CS 复合膜的热重图谱分析

为了考察复合膜的稳定性, 测定 nano-MnO₂-CS 复合膜和纯 CS 膜随温度变化的 TG-DTG 曲线, 见图 5, 对比其热性质分析见表 2。

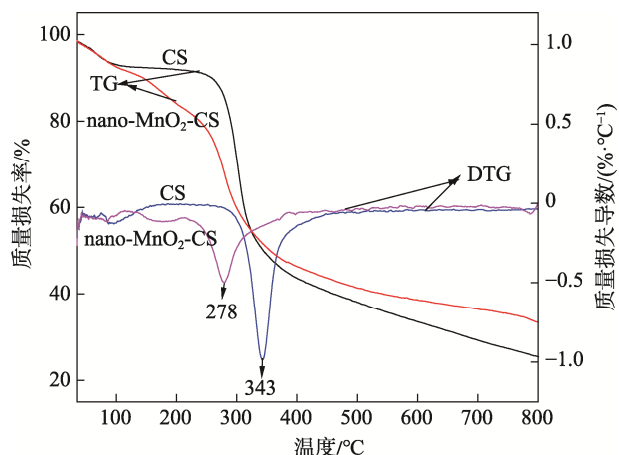


图 5 nano-MnO₂-CS 复合膜和壳聚糖膜的 TG-DTG
Fig.5 TG-DTG curves of the change of
nano-MnO₂-CS and CS

表 2 nano-MnO₂-CS 复合膜和壳聚糖膜的热性质分析
Tab.2 TG-DTG analysis of nano-MnO₂-CS film and
chitosan film

热重参数	$t_{\text{initial}}/^{\circ}\text{C}$	$t_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$\alpha_{\text{max}}/\%$
CS 膜	233	70	341	25.56
nano-MnO ₂ -CS 复合膜	120	70	278	33.47

注: t_{initial} 为初始质量损失温度; $t_{5\%}$ 为质量损失率为 5% 时对应的温度; t_{max} 为最大分解速率时对应的温度; α_{max} 为质量最大残留率

由图 5 中的 TG, DTG 曲线和表 2 中的热性质对比分析可知, nano-MnO₂-CS 复合膜和 CS 膜都只存在一个质量损失平台, 其热行为存在一定差异。2 种膜在 100 °C 之前存在质量损失, 主要是由聚合物内的自由水和结合水丢失引起的。CS 膜的初始质量损失温度为 233 °C, nano-MnO₂-CS 复合膜的初始质量损失温度为 120 °C。CS 膜和 nano-MnO₂-CS 复合膜的最大分解速率对应的温度分别是 341 °C 和 278 °C。CS 膜的初始质量损失温度和最大分解速率对应的温度要高于 nano-MnO₂-CS 复合膜, 主要是由于纯壳聚糖

分子为半晶型结构, CS 膜分解温度更高一些。热重曲线中质量损失为 5% 时所对应的温度定义为物质的热分解温度。nano-MnO₂-CS 复合膜和 CS 膜的热分解温度相同, 均为 70 °C。当达到最高温度 800 °C 时, nano-MnO₂-CS 复合膜和 CS 膜的最大残留率分别为 33.47% 和 25.56%。这表明与 CS 膜相比, nano-MnO₂-CS 复合膜的热稳定性有所提高, 可能是由于纳米 MnO₂ 颗粒被充分引入壳聚糖的内部结构所致。

2.5 nano-MnO₂-CS 复合膜的 DPM 分析

利用偏光显微镜观察 nano-MnO₂-CS 的形貌, 并与 CS 膜、粉末 MnO₂-CS 复合膜的形貌进行对比, CS 膜、粉末 MnO₂-CS 复合膜和 nano-MnO₂-CS 复合膜的 DPM 见图 6。

由图 6a 可知, 纯的壳聚糖膜样品在偏光显微镜下表面光滑, 具有良好的通透性。粉末 MnO₂-CS 复合膜存在较严重的凝聚现象, 见图 6b, 二氧化锰颗粒的粒径较大, 团聚现象比较严重, 且分散很不均匀。nano-MnO₂-CS 复合膜在显微镜下可以观察到在壳聚糖表面的覆盖率比较高, 见图 6c, 与粉末 MnO₂-CS 复合膜相比, 虽然其同样存在团聚现象, 但团聚现象明显减弱, 且分散性较好, 这与文献[16]的报道一致。

2.6 nano-MnO₂-CS 复合膜抑菌性

采用滤纸片法研究 nano-MnO₂-CS 复合膜抑菌大肠杆菌性能, 结果见表 3。nano-MnO₂-CS 复合膜对大肠杆菌均有抑菌效果。随着 nano-MnO₂ 与 CS 的质量比增加, 抑菌圈的直径也在增加。与文献^[21]相比, nano-MnO₂-CS 复合膜抑菌作用强于纳米 TiO₂ 壳聚糖复合, 也强于壳聚糖^[22], 这表明 nano-MnO₂ 与壳聚糖复合后, 抑菌性能增强。这可能是由于锰离子和细菌膜表面的负电荷通过静电吸引, 增大了 nano-MnO₂-CS 复合膜与细菌的接触面积, 干扰大肠杆菌正常生长, 进而达到抑菌作用。

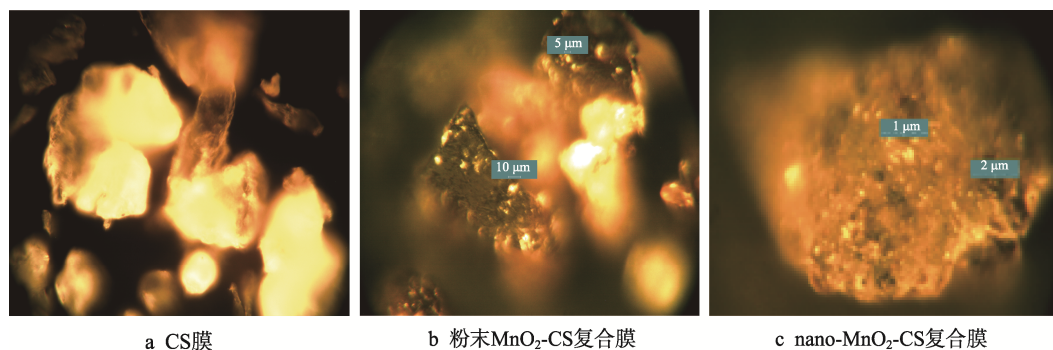


图 6 偏光显微镜图
Fig.6 DPM images

表 3 nano-MnO₂-CS 复合膜对大肠杆菌抑菌效果
Tab.3 Bacteriostatic effect on E.coli under
nano-MnO₂-CS film

nano-MnO ₂ 与 CS 的质量比	抑菌圈直径/cm
1 : 1	0.72±0.012
1 : 2	0.78±0.023
1 : 3	1.82±0.035
1 : 4	1.89±0.016
1 : 5	2.12±0.03

3 结语

在 nano-MnO₂ 超声波的空化作用下加入壳聚糖，制备成均匀的 nano-MnO₂-CS 复合膜，与 CS 膜相比，nano-MnO₂-CS 复合膜的力学性能得到改善，柔性增强；nano-MnO₂ 和壳聚糖之间有较强的分子间相互作用力，nano-MnO₂-CS 复合膜阻隔（阻水、阻氧、阻光）性能、热稳定性增强，具有一定的抑菌性能；选择的最佳的 nano-MnO₂ 与 CS 的质量比为 1 : 5。

参考文献：

[1] 梁慧培, 覃小丽, 钟金锋. 壳寡糖制备和生理活性的研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(3): 384—388.
LIANG Hui-pei, QIN Xiao-li, ZHONG Jin-feng. Research Progress in Preparation of Chitooligosaccharide and Its Physiological Activity[J]. Science and Technology of Food Industry. 2016, 37(3): 384—388.

[2] WU Dan-jun, ZHU Li-xi, LI Yi, et al. Chitosan-Based Colloidal Polyelectrolyte Complexes for Drug Delivery: A Review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 238: 116—126.

[3] 郭鸣鸣. 壳聚糖在几种食品抗菌包装中的应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 11—14.
GUO Ming-ming. Study on Applications of Chitosan in Antimicrobial Food Packaging[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015: 11—14.

[4] BAKSHI P S, SELVAKUMAR D, KADIRVELU K, et al. Chitosan as an Environment Friendly Biomaterial-a Review on Recent Modifications and Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150: 1072—1083.

[5] KHAN Z A, JAMIL S, Akhtar A, et al. Chitosan Based Hybrid Materials Used for Wound Healing Applications- A Short Review[J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2020, 69: 419—436.

[6] 杨玲, 何荣香, 马玉静, 等. 壳聚糖的生物学功能及

其在畜禽生产中的应用[J]. 动物营养学报, 2019, 31(3): 1037—1043.

YANG Ling, HE Rong-xiang, MA Yu-jing, et al. Biological Function of Chitosan and Its Application in Livestock and Poultry Production[J]. Chinese Journal of Animal Nuteition, 2019, 31(3): 1037—1043.

[7] AMINI M, NAJAFPOUR M M, ZARE M, et al. Nano-layered Manganese-Calcium Oxide as an Efficient and Environmentally Friendly Catalyst for Alcohol Oxidation[J]. Journal of Molecular Catalysis a Chemical, 2014, 394(10): 303—308.

[8] 赵丽红, 刘丽萍, 马勇. 壳聚糖纳米氧化锌涂膜保鲜杏的效果[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(2): 126—127.

ZHAO Li-hong, LIU Li-ping, MA Yong. Preservation of Apricot by Chitosan Nano-Zinc Oxide Film[J]. Research and Development of Food, 2009, 30(2): 126—127.

[9] 魏铭, 谭占鳌. 壳聚糖/二氧化硅纳米复合膜的制备、结构与性能表征[J]. 武汉理工大学学报(信息与管理工程版), 2006, 28(1): 157—160.

WEI Ming, TAN Zhan-ao. The Formation Structure and Capability of Chitosan and Silicon Dioxide Nano-Composite Films[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Information & Management Engineering), 2006, 28(1): 157—160.

[10] 董战峰, 杜予民, 樊李红, 等. 壳聚糖/明胶/TiO₂ 三元复合膜的制备与功能特性[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(1): 61—66.

DONG Zhan-feng, DU Yu-min, FAN Li-hong, et al. Preparation and Properties of Chitosan/Gelatin/Nano-TiO₂ Ternary Composite Films[J]. Journal of Functional Polymers, 2004, 17(1): 61—66.

[11] 韩建兵, 苏海佳, 谭天伟. 纳米 TiO₂/壳聚糖复合膜对大肠杆菌杀菌作用的研究[J]. 化工新型材料, 2006(7): 70—73.

HAN Jian-bing, SU Hai-jia, TAN Tian-wei. Study on Sterilizing Action on Ecoli of Nano-TiO₂-Chitosan Multiplex Film.[J]. New Chemical Materials, 2006(7): 70—73.

[12] XIANG Bo, LING Dong, LOU Han, et al. 3D Hierarchical Flower-Like Nickel Ferrite/Manganese Dioxide toward Lead(II)Removal from Aqueous Water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 325: 178—188.

[13] KHAN M, ADIL S F, ASSAL M E, et al. Nano Silver-Doped Manganese Oxide as Catalyst for Oxidation of Benzyl Alcohol and Its Derivatives: Synthesis, Characterisation, Thermal Study and Evaluation of Catalytic Properties[J]. Oxidation Communications, 2013, 36(3): 778.

- [14] 刘芳彤. 不同形貌的二氧化锰纳米材料的可控制备、优化及其低温催化氧化甲苯性能研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2019: 7.
LIU Fang-tong. Controllable Preparation and Optimization of Manganese Dioxide Nanomaterials with Different Morphology and Their Catalytic Oxidation of Toluene at Low Temperature were Studied[D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2019: 7.
- [15] 闻燕, 杜予民, 李湛. 壳聚糖/纳米 TiO_2 复合膜的制备和性能[J]. 武汉大学学报, 2002, 48(6): 701—706.
WEN Yan, DU Yu-min, LI Zhan. Preparation and Properties of Chitosan/ TiO_2 Nanoparticles Composite Films[J]. Journal of Wuhan University, 2002, 48(6): 701—706.
- [16] MENG Fan-jia, LIU Yan, LUO Zhou-liang, et al. Isolation, Identification and Antimicrobial Activity of Endophytic Fungi from *Dioscorea Nipponica*[J]. Drug Evaluation Research, 2017, 40(10): 1418—1423.
- [17] YU Bei-bei, LYU Ling, YU Zong-yuan, et al. Optimization of *Scutellaria Baicalensis* Extraction Process by Orthogonal Experiment Combined with Pharmacodynamic Index[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2013, 38(24): 4314—4318.
- [18] YANG Bu-jun, WANG Hai-qian, YANG Qing, et al. Synthesis of Cu_2O /Biochar Composites and Their Antibacterial Activity against *Escherichia Coli*[C]// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019: 12048.
- [19] 畅芬芬, 李振方, 张涛, 等. 明胶-甘油-酪蛋白酸钠原位组装复合膜及分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2013(11): 155—158.
CHANG Fen-fen, LI Zhen-fang, ZHANG Tao, et al. Situ Assembly of Composite Films Prepared by Sodium Caseinate with Gelatin and Glycerol[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013(11): 155—158.
- [20] 胡月, 李盼, 吕宏凌, 等. 纳米 MnO_2 /羧甲基纤维素复合膜制备及光催化降解罗丹明 B 性能研究[J]. 化工新型材料, 2019(47): 167—170.
HU Yue, LI Pan, LYU Hong-ling, et al. Preparation of Nano- MnO_2 /CMC Composite Film and Its Photocatalytic Performance for Degrading Rhodamine B[J]. New Chemical Materials, 2019(47): 167—170.
- [21] 袁志, 王明力, 陈万明, 等. 纳米 TiO_2 壳聚糖复合保鲜膜性能及抑菌研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(34): 218—225.
YUAN Zhi, WANG Ming-li, CHEN Wan-ming, et al. Research on Properties and Antibacterial Function of Nano- TiO_2 Chitosan Composite Membrane in Preservation of Fruit and Vegetable[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2014, 30(34): 218—225.
- [22] 张莉, 陈蕴智, 滕玉红, 等. 壳聚糖-原花青素高抗氧化抑菌薄膜的研究[J]. 包装工程, 2020, 41(15): 103—109.
ZHANG Li, CHEN Yun-zhi, TENG Yu-hong, et al. Chitosan-Procyanidine Antibacterial Film with High Antioxidant Activity[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(15): 103—109.