

液相沉淀法制备氧化锌-壳聚糖复合材料及其抗菌性能

秦广超¹, 张宁坤¹, 汪海晨¹, 乐力², 李万园¹, 郑会会¹

(1. 合肥学院 能源材料与化工学院, 安徽 合肥 230601; 2. 安徽江东科技粉业有限公司, 安徽 宣城 242546)

摘要:以硝酸锌(zinc nitrate, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)为锌源,以壳聚糖(chitosan, CS)为基底,以氢氧化钠(sodium hydroxide, NaOH)为沉淀剂,采用液相沉淀法制备氧化锌-壳聚糖(zinc oxide-chitosan, ZnO-CS)复合材料;借助扫描电镜、X射线衍射分析、热重分析、X射线光电子能谱、红外光谱和紫外吸收光谱等手段进行表征,考察ZnO-CS复合材料的形貌、结构组成以及ZnO在CS表面的吸附情况;将ZnO-CS悬浊液涂抹在新鲜熟白米上进行ZnO-CS复合材料的抗菌性能测试。结果表明: Zn^{2+} -CS表面首先生长了一层棒状ZnO粒子膜;通过受热反应CS表面的氨基与 Zn^{2+} 、ZnO形成交联网络,使棒状ZnO进一步生长形成片状ZnO;CS表面的氨基所形成的交联网络吸附ZnO,得到ZnO-CS复合材料;在时间为6 d时,用ZnO-CS悬浊液处理后的新鲜熟白米没有生成菌落,在时间为12 d时菌落无明显扩散,表明ZnO-CS复合材料具有良好的抗菌作用。

关键词:氧化锌-壳聚糖复合材料;液相沉淀法;抗菌性能

中图分类号:TQ132.4

文献标志码:A

Preparation of zinc oxide-chitosan composite materials by liquid phase precipitation method and its antibacterial properties

QIN Guangchao¹, ZHANG Ningkun¹, WANG Haichen¹, YUE Li², LI Wanyuan¹, ZHENG Huihui¹

(1. College of Energy Materials and Chemical Engineering, Hefei University, Hefei 230601, China;

2. Anhui Jiangdong Science and Technology Powder Industry Co., Ltd., Xuancheng 242546, China)

Abstract: Zinc oxide-chitosan (ZnO-CS) composite materials was synthesized by liquid phase precipitation method with zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) as zinc source, CS as base and sodium hydroxide (NaOH) as stabilizer. X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy and ultraviolet absorption spectroscopy, the morphology, structural composition and the adsorption of ZnO on the surface of ZnO-CS composite materials were investigated by means of scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, thermogravimetric analysis. The antibacterial properties of ZnO-CS composite materials were tested by applying ZnO-CS suspension on fresh ripe white rice. The results show that a rod-like ZnO particle film is first grown on the surface of Zn^{2+} -CS. The amino group on the surface of CS is heated to form a cross-linked network with Zn^{2+} and ZnO, and rod-like ZnO is further grown to form sheet ZnO. ZnO is adsorbed by cross-linking network formed by amino group on CS surface, and ZnO-CS composite is obtained. The fresh ripe white rice treated with ZnO-CS suspension doesn't generate colonies at 6 d, and there is no obvious proliferation of colonies at 12 d, indicating that ZnO-CS composite materials has a good antibacterial property.

Keywords: zinc oxide-chitosan composite materials; liquid phase precipitation method; antibacterial property

氧化锌(zinc oxide, ZnO)具有广泛的抗菌性能,具有价格低廉、绿色安全、资源丰富、稳定性强等特点,常被用于食品添加剂、化妆品、抗菌剂等众多领域^[1-2]。由于ZnO表面的羟基容易在光的影响下与电子跃迁产生的电子空穴对反应,形成羟基自由基、超氧离子和过氧羟基自由基,易使细胞产生氧化反应应激导致细胞退化,削弱了生物抗菌领域的应用。

为了提高ZnO的抗菌性能,提高生物相容性是必不可少的。壳聚糖(chitosan, CS)作为自然界中含丰富的天然多聚物,不仅具有生物可降解性、生物相容性、无毒性和重金属离子吸附能力^[3],而且对

收稿日期:2022-06-24,修回日期:2022-11-10。

基金项目:安徽省重点研发项目,编号:202104a05020029。

第一作者简介:秦广超(1971—),男,教授,硕士,硕士生导师,研究方向为材料制备与设计。E-mail: qgchao@163.com。

人体也有良好的抑菌、抗癌、降脂、增强免疫能力等多种功能,同时外观形貌可塑性强,应用方便。CS通过简易的物理、化学等方法加工后即可制成粉末、微珠、纤维和薄膜^[4]。

利用CS搭载ZnO进行协同抗菌,有利于提升材料在抗菌领域的应用价值。例如,徐赵萌等^[5]将壳聚糖作为外层膜包裹Ag⁺、Zn²⁺等金属离子,使金属离子发挥更好的抗菌效用,并且膜表面疏水性也得到了改善。方丹丹等^[6]将丁香油和纳米氧化锌加入到壳聚糖中制备壳聚糖基纳米氧化锌,提高了材料的抗菌性,可应用于鲜肉保鲜。张晨宇等^[7]将ZnO颗粒和乳酸链球菌素掺入到海藻酸钠中,再覆盖至纤维素纸表面,赋予其抗菌活性,可用于奶酪包装。可见,ZnO的抗菌性能已广泛运用在各领域,但是,采用液相沉淀法制备氧化锌-壳聚糖(zinc oxide-chitosan, ZnO-CS)复合材料,有关其结构和抗菌效果的内在联系的研究还尚未见报道。

综上,本文中以硝酸锌(zinc nitrate,Zn(NO₃)₂)为锌源,以CS为基底,以氢氧化钠(sodium hydroxide, NaOH)为沉淀剂,采用液相沉淀法制备具有抗菌性能的ZnO-CS复合材料;将ZnO-CS涂抹在新鲜熟白米上研究ZnO-CS的抗菌性能;通过扫描电镜、X射线衍射分析、热重分析、X射线光电子能谱、傅里叶交换红外光谱、紫外可见近红外分光光度计等技术探讨ZnO-CS复合材料的形貌、结构组成以及ZnO在CS表面的吸附情况,旨在为新型抗菌材料的开发提供理论依据和技术支持。

1 实验

1.1 试剂材料

以Zn(NO₃)₂为锌源,以CS为基底,以NaOH作为沉淀剂,在一定温度条件下,使溶液中的Zn²⁺、OH⁻和O²⁻反应生成ZnO,采用液相沉淀法工艺制备新型抗菌复合材料ZnO-CS,所用试剂材料见表1。

表1 试剂材料
Tab.1 Reagent materials

名称	化学式	厂家
壳聚糖(脱乙酰度≥95%)	(C ₆ HNO ₄) _n	上海麦克林生化科技有限公司
硝酸锌	Zn(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	天津市致远化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	无锡市亚泰联合化工有限公司

1.2 氧化锌-壳聚糖复合材料的制备

图1为氧化锌-壳聚糖复合材料的制备过程示意图。由图可以看出,首先将浓度为0.3 mol/L的Zn(NO₃)₂溶液和10 g CS进行混合得到初始悬浊液,随后以浓度为0.5 mol/L的NaOH溶液作为沉淀

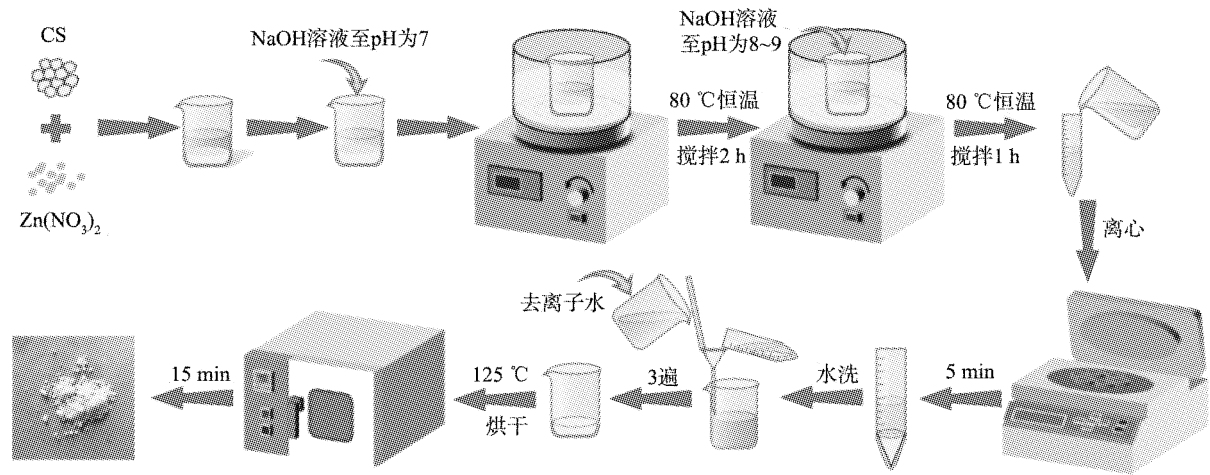


图1 氧化锌-壳聚糖复合材料的制备过程示意图
Fig.2 Schematic diagram of preparation process of zinc oxide-chitosan composite materials

剂,将初始悬浊液的 pH 调至中性(pH 为 7),将悬浊液置于集热式磁力搅拌器中,通过调节搅拌器使悬浊液在温度为 80 ℃ 的恒温水浴锅内搅拌 2 h,再通过 NaOH 沉淀剂调节悬浊液 pH 至 8~9 后继续搅拌 1 h,将悬浊液通过离心机获取沉淀物后置于温度为 125 ℃ 的烘箱中烘干 15 min,最后得到的白色粉末为 ZnO-CS 复合材料。

图 2 为氧化锌-壳聚糖复合材料的制备过程中悬浊液的状态变化。由图 2(a)可见,初始悬浊液呈混浊状态,表明液体中 Zn^{2+} 附着在 CS 表面上形成一层 Zn^{2+} -CS 复合物。由图 2(b)可见,将悬浊液调制 pH 为 7 时生成大量白色沉淀物,悬浊液由混浊状态逐渐透明化,表明液体中的 Zn^{2+} 已经逐渐生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 前驱物^[8]。由图 2(c)可见,悬浊液在 80 ℃ 恒温水浴锅中搅拌 2 h 后,液体中白色沉淀增多,上层更加透明,表明液体中的 Zn^{2+} 已大量生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 前驱物,而且由于受热反应,少量的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 发生分解后生成 ZnO 沉淀物。由图 2(d)可见,通过沉淀剂 NaOH 调 pH 和恒温加热搅拌后,悬浊液上层呈现完全透明状态,表明液体中已完全生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,且 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 经过 3 h 的受热反应,生成少量的 ZnO 白色沉淀。由图 2(e)可见,经过 125 ℃ 烘箱烘干水分后,复合材料中的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 受热完全生成 ZnO,得到最后白色粉末状的 ZnO-CS 复合材料。

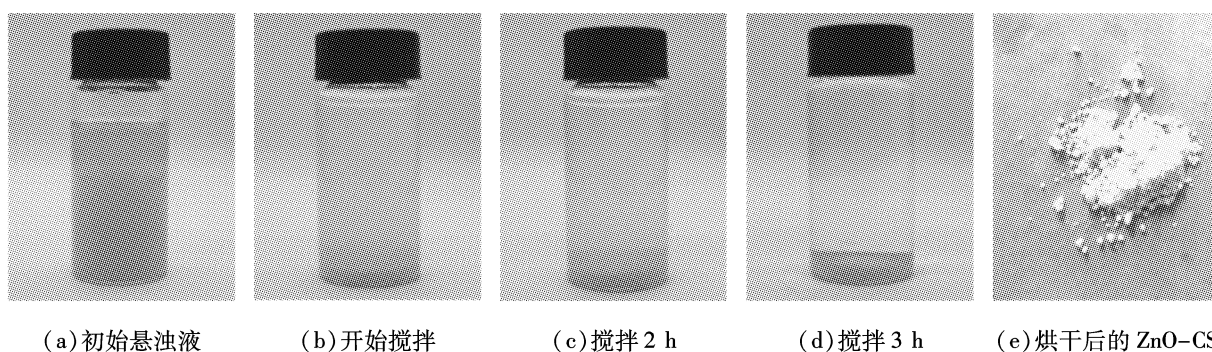


图 2 氧化锌-壳聚糖复合材料的制备过程中悬浊液的状态变化

Fig. 2 State changes of suspension during preparation of zinc oxide-chitosan composite materials

1.3 测试仪器与设备

实验所用测试仪器与设备见表 2。

表 2 测试仪器与设备

Tab. 2 Test instruments and equipment

仪器名称	规格型号	用途	生产厂家
扫描电子显微镜	日立 HITACHI SU8010	形态、形貌分析	日本日立公司
X 射线衍射仪	布鲁克 D8 advance	确定材料中存在的物相	日本岛津公司
热重分析仪	STA8000	测定复合材料的热稳定性	梅特勒托利多科技(中国)有限公司
紫外可见近红外分光光度计	TP720	测量物质对可见光或紫外光的吸光度	长富科技(北京)有限公司
X 射线光电子能谱(XPS)	Thermo Kalpha	分析表面元素的及其种类和价态	美国 Kratos 公司
傅立叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)	Thermo Nicolet IS5	解析复合材料官能团的信息	美国 OCEAN 公司
集热式磁力搅拌器	DF-101S	用于搅拌或加热搅拌同时进行	深圳市鼎鑫宜实验设备有限公司

1.4 氧化锌-壳聚糖复合材料的抗菌实验

首先称取质量为 1 g 已制备的 ZnO-CS 复合材料,将其混合于 5 mL 的去离子水中,制成 ZnO-CS 悬浊液;取 5 g 当天煮熟未经冷藏、除水等保鲜处理的熟白米,将 ZnO-CS 悬浊液均匀涂抹在熟白米表面,随后装入用酒精和紫外线消毒过的玻璃溶剂瓶中;称取未涂抹 ZnO-CS 悬浊液的新鲜熟白米 5 g 作为对照组;于室温下自然发酵,每 2 d 拍照记录 1 次新鲜熟白米中的菌落变化情况。

2 结果及讨论

2.1 氧化锌-壳聚糖复合材料的形貌分析

图3为不同沉积时间时氧化锌-壳聚糖复合材料的SEM图像。由图3(a)可见,搅拌3 h后CS为不规则块状形态。当样品在温度为80℃的恒温水浴时,悬浊液饱和度较低,悬浊液中 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀在CS表面,当 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀物受热时发生脱水反应生成ZnO。因为样品中 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀物未完全受热反应生成ZnO,所生成的部分ZnO粒子周围仍存在 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和游离的 Zn^{2+} ,样品中存在的ZnO粒子达到或超过晶核临界尺寸时,在液体环境中就会以其为晶核长成的条形ZnO^[9-10]。图3(b)为在温度为125℃的烘箱烘干后所得的固体沉淀物ZnO-CS复合材料,CS表面被ZnO覆盖,这是由于在加热烘干时,溶液中大量的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 受热分解为ZnO,由于CS中的有机大分子与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 中的羟基组成交联网络的作用,使生成ZnO的形貌呈现粒径约为500 nm的片状型颗粒^[11]。

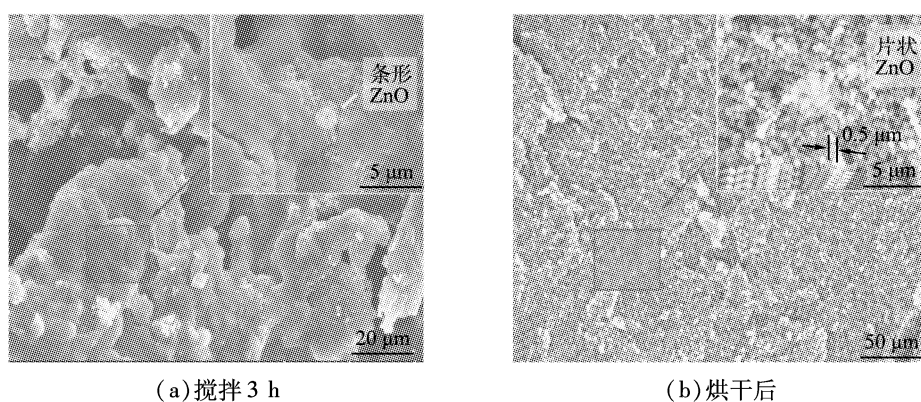


图3 不同沉积时间时氧化锌-壳聚糖复合材料的SEM图像

Fig. 3 SEM images of zinc oxide-chitosan composite materials at different deposition times

图4为烘干后氧化锌-壳聚糖复合材料的SEM-EDS元素分布图。由图可见,Zn、O元素在复合材料中的分布基本重合,而且Zn、O元素的质量分数明显多于N、C的,进一步佐证了ZnO有效负载在CS表面。

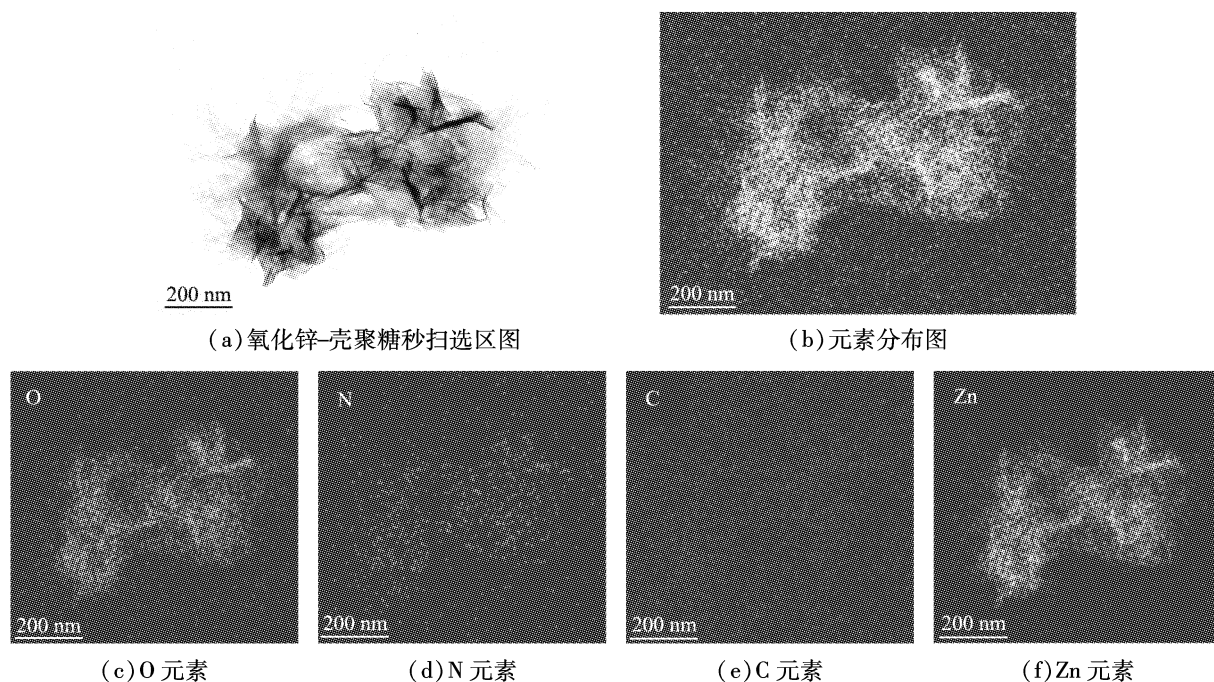


图4 烘干后氧化锌-壳聚糖复合材料的SEM-EDS元素分布图

Fig. 4 SEM-EDS element distribution of zinc oxide-chitosan composite materials after drying

2.2 氧化锌-壳聚糖复合材料的结构分析

图5为不同沉积时间时氧化锌-壳聚糖复合材料的XRD图谱。由图可见,黑色衍射峰为 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 与CS悬浊液经搅拌沉积3 h后所生成的 Zn^{2+} -CS衍射峰,红色衍射峰为烘干后的ZnO-CS衍射峰; Zn^{2+} -CS图谱在 2θ 为 21.2° 、 44.7° 时的衍射峰分别对应Zn晶体的(006)、(101)晶面; ZnO -CS图谱在 2θ 为 34.4° 、 47.5° 、 56.6° 时的衍射峰,分别对应ZnO晶体的(002)、(102)、(110)晶面,表明通过调节pH和充分受热反应后,溶液中的 Zn^{2+} 、 OH^- 、 O^{2-} 已反应生成ZnO^[12-14];另外,在 2θ 为 $12^\circ \sim 36^\circ$ 时存在1个宽峰,这是复合物中CS的衍射峰, Zn^{2+} -CS到ZnO-CS的CS峰形的改变是由于在实验过程中加入的NaOH溶液,使CS分子中的 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等活性基团与溶液中的 Zn^{2+} 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 OH^- 发生配位的同时也产生了相分离,改变了CS的晶体结构,从而使CS复合物的峰形发生改变^[15];在CS衍射峰上存在多个尖锐的衍射峰,这是由于产物中含有未分解的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,因为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 无定型,在衍射峰标准卡片中无法确定具体的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 晶面。

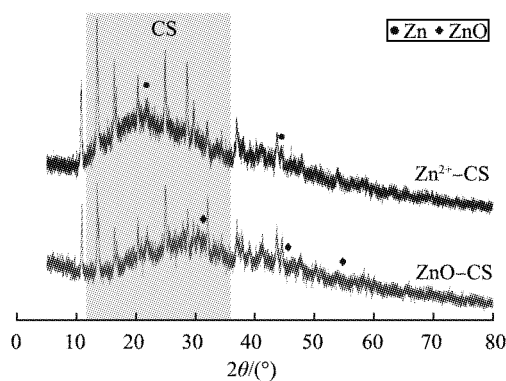


图5 不同沉积时间时氧化锌-壳聚糖复合材料的XRD图谱

Fig.5 XRD spectra of zinc oxide-chitosan composite materials at different deposition times

图6为不同沉积时间时氧化锌-壳聚糖复合材料的TG图谱。由图可以看出,ZnO-CS的热失质量分为3个阶段,当在Ⅰ区域温度为 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 时,由样品中表面吸附水和孔隙吸附水蒸发所致,热失质量分数约为1.87%;当在Ⅱ区域温度为 $100 \sim 231.6^\circ\text{C}$ 时, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 开始受热分解,热失质量分数约为2.50%;当在Ⅲ区域温度为 $231.6 \sim 800^\circ\text{C}$ 时,ZnO-CS中CS大量分解,热失质量分数高达58.43%。在温度低于 318.2°C 时,ZnO-CS的失质量分数小于 Zn^{2+} -CS的原因在于ZnO-CS经干燥处理后所含水分已被大量蒸发, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 更少一些;在温度高于 318.2°C 时,ZnO-CS样品失质量分数大于 Zn^{2+} -CS样品的原因在于 Zn^{2+} -CS样品中新生成的ZnO均匀包裹CS,减少了CS中有机杂质的氧化和分解^[16-17]。

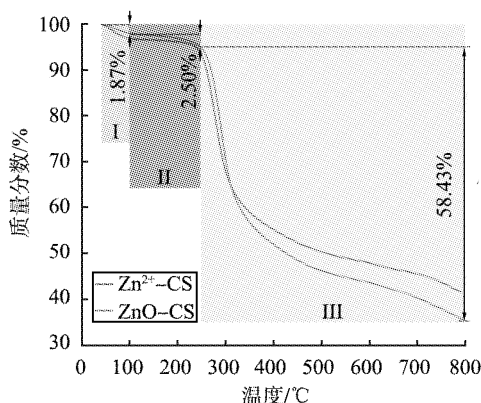


图6 不同沉积时间时氧化锌-壳聚糖复合材料的TG图谱

Fig.6 TG spectra of zinc oxide-chitosan composite materials at different deposition times

图7为不同沉积时间时氧化锌-壳聚糖复合材料的XPS图谱。由图7(a)所示,结合能为1 045.1、1 022.1 eV的2个峰分别是由 Zn^{2+} 的 $\text{Zn } 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Zn } 2\text{p}_{1/2}$ 跃迁引起的,说明当CS与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合时,悬浊液中 Zn^{2+} 已被吸附到CS氨基中^[17]。由图7(b)、(c)可见,烘干后的 ZnO-CS 中 $\text{Zn } 2\text{p}$ 和 $\text{O } 1\text{s}$ 元素含量明显减少,在结合能为1 045.1、533.63 eV处的强峰对应于 ZnO 中与 Zn 原子复位的 Zn 、 O 原子,表明溶液中已生成 ZnO 化合物。

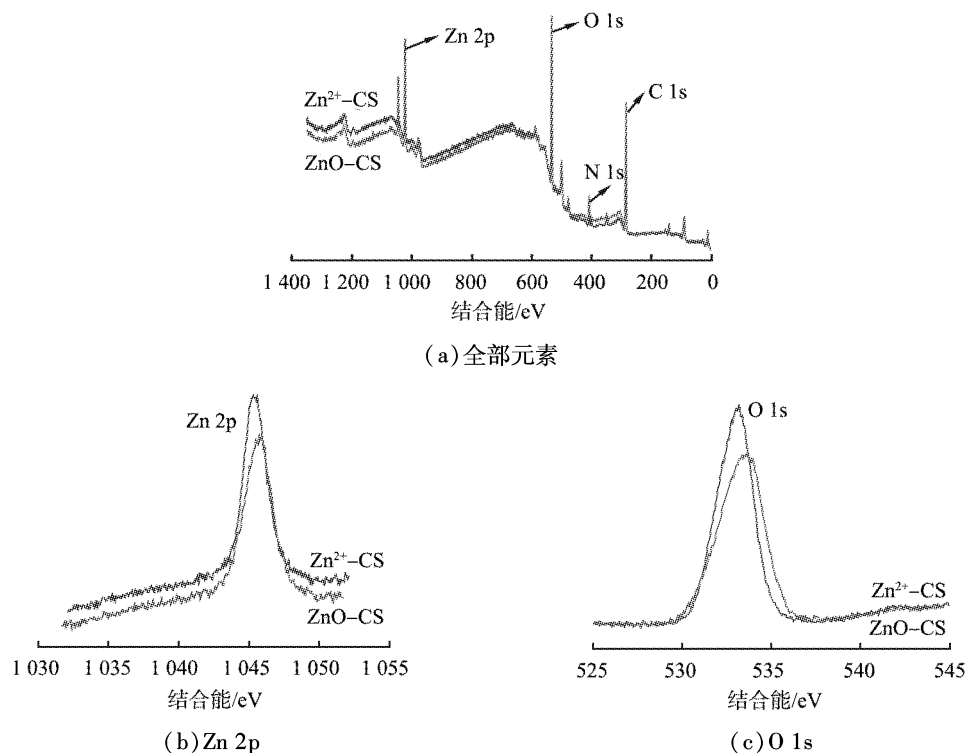


图7 不同沉积时间时氧化锌-壳聚糖复合材料的XPS图谱

Fig. 7 XPS spectra of zinc oxide-chitosan composite materials at different deposition times

图8为不同沉积时间时氧化锌-壳聚糖复合材料的FTIR图谱。由图可以看出, ZnO-CS 的吸收峰明显强于 Zn^{2+} -CS的;因为加入了 NaOH 沉淀剂,CS的有机大分子与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 NaOH 发生反应,引起了一OH在波数为3 440、1 640 cm^{-1} 处的伸缩振动;CS上的原子和 Zn^{2+} 发生配位引起的一NH重叠峰在波数为3 448、1 540 cm^{-1} 处向低波数偏移;CS分子中的一CN与 ZnO 间发生了静电作用导致波数在1 380 cm^{-1} 处伸缩振动^[18-19]; Zn^{2+} 与一OH配位引起 $-\text{C}_3\text{OH}$ 和 $-\text{C}_6\text{OH}$ 在波数为1 150、1 099 cm^{-1} 处向高波数移动;CS上 $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ 特征吸收峰在波数为1 028 cm^{-1} 处拉伸振动,表明CS分子与纳米 ZnO 之间有较强的氢键作用;CS分子中的一 CH_2 —在波数为940 cm^{-1} 处特征吸收峰位置发生变化。

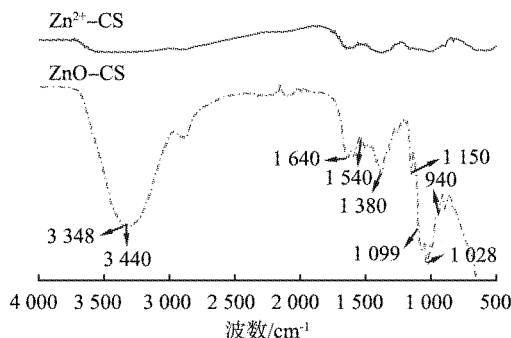


图8 不同沉积时间时氧化锌-壳聚糖复合材料的FTIR图谱

Fig. 8 FTIR spectra of zinc oxide-chitosan composite materials at different deposition times

由于 CS 是含 O 的环状聚合物以及 ZnO 晶体具有良好的紫外光致发光性能,因此可以通过紫外可见近红外分光光度计测试 ZnO-CS 复合材料的紫外吸收强度,检测出 ZnO 在 CS 表面的覆盖率^[20]。图 9 为烘干后氧化锌-壳聚糖复合材料的紫外吸收谱图。由图可见,在近紫外区中波长为 270、410 nm 处有明显的吸收峰,表明 CS 对金属离子的吸收出现明显变化,进一步证实了 ZnO 晶体已覆盖在 CS 表面。

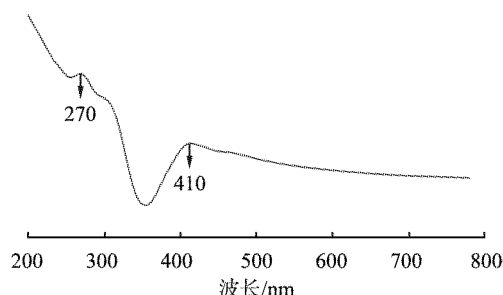


图 9 烘干后氧化锌-壳聚糖复合材料的紫外吸收谱图

Fig. 9 Ultraviolet absorption spectrum of zinc oxide-chitosan composite materials after drying

2.3 氧化锌-壳聚糖复合材料形成机理

图 10 为不同沉积时间时氧化锌-壳聚糖复合材料的反应机理图。由图可以看出,反应分为 5 个步骤: 1) Zn^{2+} 吸附到 CS 表面的氨基上; 2) 加入 NaOH 沉淀剂, 溶液中 Zn^{2+} 与 OH^- 反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀; 3) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 受热分解为 ZnO, 少量的 ZnO 溶于碱生成锌酸盐 (ZnO 的盐类), 同时溶液中 CS 表面的氨基缓慢质子化形成 $-\text{NH}_3^+$, 通过静电间的相互作用与溶液中的 Zn^{2+} 、ZnO 和 ZnO 的盐类交联, 形成交联网络; 4) 经加热干燥后在 CS 表面的 Zn^{2+} 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 受热后完全氧化, 通过 CS 中的有机大分子网格形成粒径约为 500 nm 的片状 ZnO 颗粒; 5) 再由 CS 表面的氨基所形成的交联网络吸附 ZnO, 得到 ZnO-CS 复合材料。

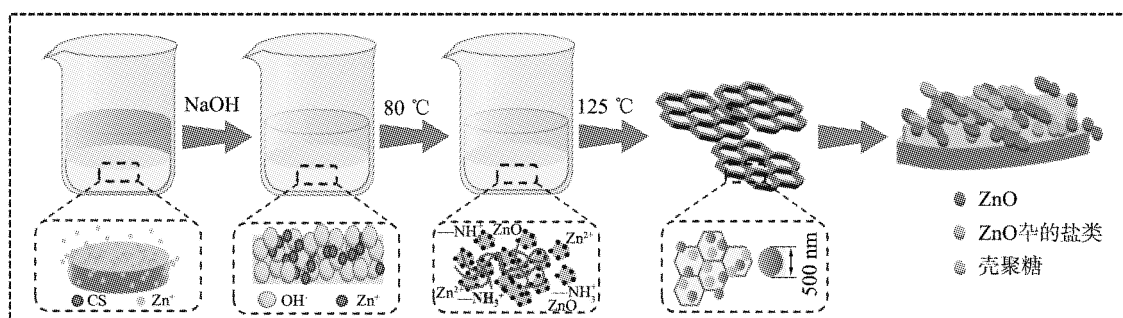


图 10 不同沉积时间时氧化锌-壳聚糖复合材料的反应机理图

Fig. 10 Reaction mechanism diagram of zinc oxide-chitosan composite materials at different deposition time

2.4 抗菌性能

称取质量为 1 g 的 ZnO-CS 复合材料, 将其混合于 5 mL 的去离子水中制成 ZnO-CS 悬浊液, 并均匀涂抹在质量为 5 g 的新鲜熟大米的表面, 制成测试样本; 另取质量为 5 g 新鲜熟大米作为对照组。图 11 为氧化锌-壳聚糖复合材料的抗菌性测试。由图可以看出, 在时间为 2 d 时测试样本和对照组尚无区别, 在时间为 4 d 时熟白米已产生大量浅黄色的黄曲霉毒素和黄绿色的黄绿青霉素, 在时间为 6 d 时熟白米已生长大量的灰白色菌丝, 在时间为 8、10 d 时熟大米表面霉菌菌落急剧增多, 在时间为 12 d 时熟白米已完全被菌落包覆; 在时间为 6 d 之前, 测试样本均未发现霉菌生成, 在时间为 8 d 时开始出现微小霉菌菌落, 在时间为 12 d 时测试样本只在 2 处发现微小的菌落存在, 表明 ZnO-CS 有很强的抗菌活性, 其抗菌机理有待进一步研究。

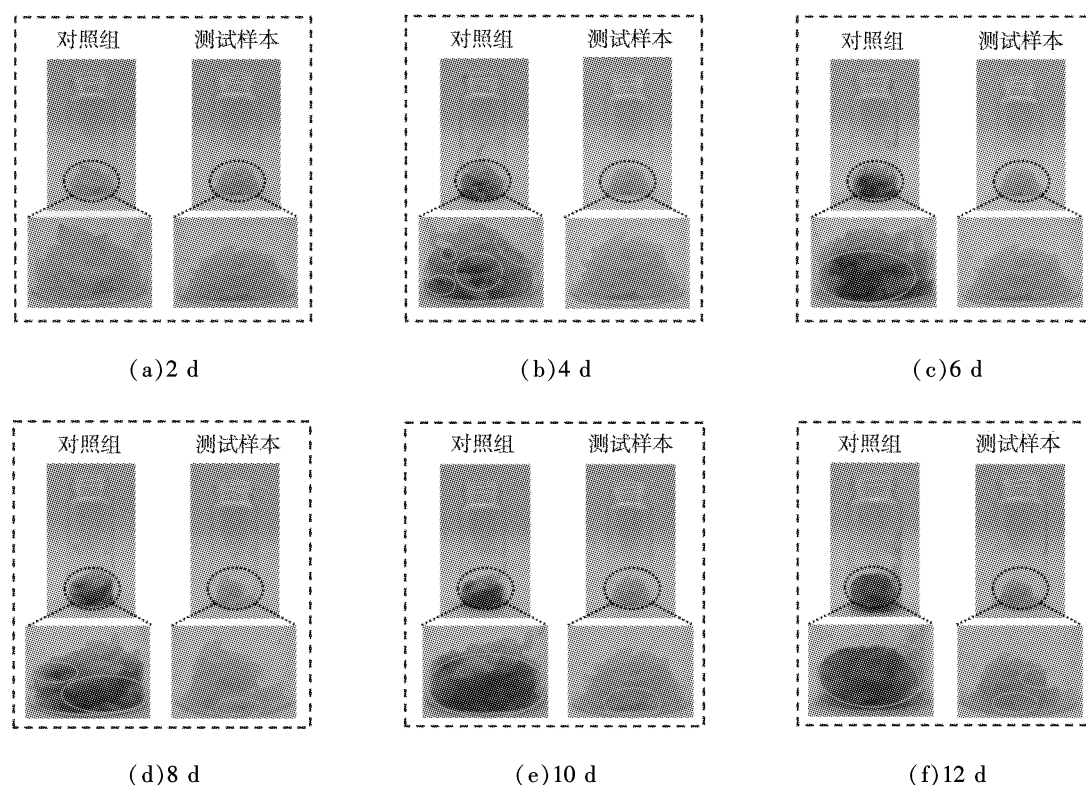


图 11 氧化锌-壳聚糖复合材料的抗菌性测试

Fig. 11 Test for antibacterial activity of zinc oxide-chitosan composite materials

3 结论

以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为锌源,以 CS 为基底,以 NaOH 为沉淀剂,采用液相沉积法制备具有抗菌性能的 ZnO-CS 复合材料;采用 SEM、SEM-EDS、XRD、TG-DTA、XPS、FTIR 和 UV-Vis 探讨 ZnO-CS 的形貌、结构组成以及 ZnO 在 CS 表面的吸附情况;将 ZnO-CS 悬浊液涂抹在新鲜熟白米上,进行 ZnO-CS 复合材料的抗菌性能测试。

1) Zn^{2+} -CS 表面首先生长了一层棒状 ZnO 粒子膜,然后通过受热反应 CS 表面的氨基与 Zn^{2+} 、ZnO 形成交联网络,使棒状 ZnO 进一步生长形成片状 ZnO;再由 CS 表面的氨基所形成的交联网络吸附 ZnO,得到 ZnO-CS 复合材料。

2) 在 6 d 的时间内,用 ZnO-CS 悬浊液处理后的新鲜熟白米没有生成菌落,在时间为 8 d 时有微小菌落生成,在时间为 10、12 d 时菌落无明显扩散,表明 ZnO-CS 具有良好的抗菌作用。

参考文献 (References):

- [1] 曹刘奇,王黎明,徐丽慧,等. 球形纳米氧化锌的制备及应用研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(4): 47-51.
- [2] WU H H, ZHANG J X. Chitosan-based zinc oxide nanoparticle for enhanced anticancer effect in cervical cancer: a physico-chemical and biological perspective[J]. Saudi Pharmaceutical Journal, 2018, 26(2): 205-210.
- [3] 惠爱平,马梦婷,杨芳芳,等. 季铵化壳聚糖改性 ZnO/凹凸棒石纳米复合材料及其抗菌性能[J]. 材料导报, 2022, 36(3): 42-48.
- [4] HUSSEIN L, MOSTAFA M H, DARWISH M, et al. Influence of the chemically prepared chitosan/ZnO nanocomposite on the biodegradability, mechanical, and thermal properties of polypropylene[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2022, 61(2): 131-144.
- [5] 徐赵萌,吴朝凌,魏旭青,等. 纳米 Ag/ZnO-壳聚糖复合涂膜对带鱼鱼丸的保鲜性能研究[J]. 渤海大学学报(自然科学版), 2020, 41(4): 303-307.

- [6]方丹丹,王利强.壳聚糖基纳米氧化锌-丁香精油抗菌复合膜对鲜肉保鲜效果[J].食品与机械,2019,35(11):108-112.
- [7]张晨宇,王利强.添加LDH-ZnO的海藻酸钠基抗菌复合材料研究综述[J].包装工程,2020,41(23):76-82.
- [8]OZYILMAZ G, OZYILMAZ A T, BAYRAM E I, et al. Amperometric glucose biosensor based on homopolymer-chitosan double layered glucose oxidase electrode modified with zinc oxide nanoparticles[J]. Acta Chimica Slovenica, 2019(6): 950-957.
- [9]SHEHABELDINE A M, HASHEM A H, WASSEL A R, et al. Antimicrobial and antiviral activities of durable cotton fabrics treated with nanocomposite based on zinc oxide nanoparticles, acyclovir, nanochitosan and clove oil[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2021, 194(2): 1-18.
- [10]DARWISH M S A, MOSTAFA M H, HUSSEIN L I, et al. Preparation, characterization, mechanical and biodegradation behavior of polypropylene-chitosan/ZnO nanocomposite[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2021, 60(15): 1630-1640.
- [11]安黛宗,萧劲东,李东英,等.片状纳米氧化锌单晶的制备和表征[J].人工晶体学报,2004(1):52-58.
- [12]RAJESH B J, GODVIN S V, YUKESH K R, et al. Impact of novel deflocculant ZnO/chitosan nanocomposite film in disperser pretreatment enhancing energy efficient anaerobic digestion: parameter assessment and cost exploration[J]. Chemosphere, 2022, 286(3): 131835.
- [13]AGGARWAL S, IKRAM S. Zinc oxide nanoparticles-impregnated chitosan surfaces for covalent immobilization of trypsin: stability and kinetic studies[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 207(7): 205-221.
- [14]KUMAR S, MUDAI A, ROY B, et al. Biodegradable hybrid nanocomposite of chitosan/gelatin and green synthesized zinc oxide nanoparticles for food packaging[J]. Foods, 2020, 9(9): 1143-1149.
- [15]SHARIFAH N M, SHARIF R, NORHAYATI H, et al. Chitosan as a coating material in enhancing the controlled release behaviour of zinc hydroxide nitrate-sodium dodecylsulphate-bispyribac nanocomposite[J]. Chemical Papers, 2020, 75(3): 1-17.
- [16]JAYARAM P, SIVAKUMAR V, PERUMAL K, et al. Chitosan modified zirconium/zinc oxide as a visible light driven photocatalyst for the efficient reduction of hexavalent chromium[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 159(15): 324-332.
- [17]WEI X Q, LI X P, WU C L, et al. The modification of in situ SiO_x chitosan coatings by ZnO/TiO₂ NPs and its preservation properties to silver carp fish balls[J]. Journal of Food Science, 2018, 83(12): 2992-3001.
- [18]ELKADY M, SALAMA E, AMER W A, et al. Novel eco-friendly electrospun nanomagnetic zinc oxide hybridized PVA/alginate/chitosan nanofibers for enhanced phenol decontamination[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 27: 1-16.
- [19]HOOMAAN J M, SEID M J, MEHRASA A, et al. Fabrication and characterization of graphene oxide-chitosan-zinc oxide ternary nano-hybrids for the corrosion inhibition of mild steel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 148: 1190-1200.
- [20]GEORGE D, MAHESWARI U P, BEGUM M M S K, et al. Synergic formulation of onion peel quercetin loaded chitosan-cellulose hydrogel with green zinc oxide nanoparticles towards controlled release, biocompatibility, antimicrobial and anticancer activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 132: 784-794.

(责任编辑:刘鲁宁)