

# 一种抗菌疏水箱纸板的制备及性能研究

李鑫<sup>1</sup>, 孙彬青<sup>1</sup>, 舒奎明<sup>2</sup>

(1.天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457; 2.浙江大胜达包装股份有限公司, 杭州 311215)

**摘要:**本文针对传统箱纸板易吸水、缺乏抗菌性能的问题,开发了一种抗菌疏水箱纸板。实验中,通过热氧化剥离法制备g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片,以利用其光催化抗菌活性,并结合利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)降低表面自由能,利用疏水纳米SiO<sub>2</sub>增强表面粗糙度,采用两步喷涂工艺制备复合涂层。实验表明:当PDMS与SiO<sub>2</sub>质量比为10:2时,箱纸板水接触角提升至133°,吸水值(Cobb<sub>60</sub>)从23 g/m<sup>2</sup>降至7.4 g/m<sup>2</sup>,显著改善疏水性能;同时,光催化抗菌测试显示,在光照条件下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达99.2%和99.6%,暗条件下仍保持86%以上的抗菌率。此外,涂层处理使纸板耐破强度、撕裂强度略有提升,对环压强度无显著影响。该抗菌疏水箱纸板兼具优异的疏水、抗菌与力学性能,可为食品运输过程中防潮防腐提供有效解决方案。

**关键词:**石墨相氮化碳;抗菌;疏水;箱纸板;光催化

为实现“双碳”目标,塑料“白色污染”问题亟待解决,环境友好型可降解塑料已被公认为是解决该问题的重要途径之一。但是,目前的“可降解”塑料生产技术仍不完善,应用可降解塑料对生态环境来说仍然是一种挑战<sup>[1]</sup>。在包装材料行业,纸张作为一种可再生、可降解、无污染的绿色环保型包装材料受到了极大的关注。然而,纸张本身并不具备抗菌效果,有时还需根据需要进行抗菌处理。

目前,常用抗菌剂主要包括有机类、无机类和天然抗菌剂<sup>[2]</sup>。有机类抗菌剂的抗菌性能优异,且原料来源广泛,但存在一定的人体生理毒性,限制了其应用<sup>[3]</sup>。无机类抗菌剂以金、银、铜、锌等金属离子为主;然而,稀有金属的价格较高,对普通应用而言并不是最优选择<sup>[4]</sup>。天然抗菌剂来源广泛、绿色环保,但其存在杀菌率低、不能广谱长效使用等问题,目前仍是研究热点<sup>[5]</sup>。同时,传统抗菌剂引发的生物耐药性和人体安全性等问题也促使研究者不断探索更加绿色环保的抗菌材料。

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>是一种类石墨相聚合二维半导体材料,

广泛应用于光分解制氢、清洁有机污染物等领域。已有研究表明,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>拥有灭杀细菌的作用。在光源的激发下,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>可以产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )等活性氧(ROS)<sup>[6]</sup>。这些自由基为脂质过氧化物,可迫使细胞膜通透性改变,令细菌无法正常代谢,从而逐渐死亡<sup>[7]</sup>。

MOUSAVI等<sup>[8]</sup>以g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米颗粒为增强剂和抗菌剂负载于Cu表面,用于制造食品包装用的淀粉/海藻酸钠(NaAlg)薄膜。结果表明:Cu5%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>能有效阻碍革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的生长,膜的力学强度也有所提高。

普通纸材料通常具有较好的吸水性,但是当纸材料的含水量过高时,其性能会下降。例如,瓦楞纸箱在储运过程中就易受环境温湿度的影响而引起强度性能问题。因此,通过改性赋予其疏水性能是解决此问题的有效方法。

疏水表面的构建主要基于两种理论:一种是直接在疏水材料表面构建粗糙结构;另一种是在粗糙表面修饰低表面能物质<sup>[9]</sup>。聚二甲基硅氧烷(PDMS)

基金项目:天津科技大学大学生创新创业训练计划项目(32301527)

通信作者:孙彬青,副教授,sunbinqing@tust.edu.cn。

以其优良的力学性能以及良好的疏水性在超疏水表面制备领域有着广泛的应用<sup>[10]</sup>。纳米SiO<sub>2</sub>也是常用的制备超疏水材料的功能颗粒,其有优异的耐候性,可提高材料的抗老化和耐化学性能<sup>[11]</sup>。因此,可以考虑采用PDMS降低材料表面自由能,并利用疏水纳米SiO<sub>2</sub>增加材料表面的粗糙度,用于制备表面疏水箱纸板,以应对瓦楞纸箱在运输储存过程中因吸收水分导致力学性能下降的问题。吴一豪等<sup>[12]</sup>制备了气相二氧化硅/聚二甲基硅氧烷超疏水涂层,涂层具有较好的超疏水效果,静态水接触角(CA)为164°,其超疏水效果便来源于纳米SiO<sub>2</sub>粒子提供的表面粗糙度和PDMS提供的低表面能。

本文先利用热氧化剥离法制备g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片,通过反应活性位点的增加和光生电子的快速转移增强了其光催化抗菌活性;又通过利用PDMS降低表面自由能和利用疏水SiO<sub>2</sub>增加表面粗糙度相结合的方式增强材料表面的疏水性能;最后,采用二次表面喷涂的方法制备了抗菌疏水箱纸板,并对其表征和性能研究。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

定量为220 g/m<sup>2</sup>的箱纸板,玖龙纸业(控股)有限公司;大肠杆菌(*Escherichia coil*)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*),国家菌种保藏中心。

尿素、过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、氢氧化钠标准滴定液,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;氢氧化钾、乙醇、甲醇,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;营养琼脂(NA)、平板计数琼脂(PCA),青岛高科技工业园海博生物技术有限公司;PDMS(Sylgard 184)、固化剂(甲基乙基环硅氧烷),分析纯,美国道康宁公司;疏水SiO<sub>2</sub>,分析纯,上海看弋合金材料有限公司;正己烷,分析纯,天津市汇杭化工科技有限公司。

### 1.2 仪器与设备

GSL1200型管式炉,上海司阳精密设备有限公司;DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器,上海豫康科教仪器设备有限公司;KQ-500DE型数控超声清洗仪,昆山市超声仪器有限公司;Regulus 8100型扫描电子显微镜(SEM),深圳市科时达电子科技有限公司;Nicolet iS5型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),

美国赛默飞世尔科技公司;DY04-13-44-00型压力蒸汽灭菌锅,上海东亚压力容器制造有限公司;DHP-9052型电热恒温培养箱,上海一恒科技有限公司;UV-1600型紫外可见分光光度计,上海美谱达仪器有限公司;VCA Optima型动态接触角测量仪,美国AST公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的制备及改性

将适量尿素研磨均匀后倒入坩埚内,用铝箔纸包裹后置于管式炉中,在氮气保护下以5 °C/min的速率升温至550 °C并煅烧2 h,自然冷却至室温后用去离子水清洗,冷冻干燥后即可得到淡黄色、粉末状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(CN)。

采用热氧化对CN进行改性和剥离,制备g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片(CNNS):称取1 g CN于烧杯中,加入500 mL去离子水和11.2 g的K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,搅拌溶解后用0.2 mol/L的KOH溶液调节pH为12,85 °C水浴回流搅拌6 h后用去离子水洗涤至中性,冷冻干燥后得到g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片。

#### 1.3.2 抗菌疏水箱纸板的制备

由于经热氧化剥离制备的CNNS表面富含羧基,获得了较强的亲水性,导致其无法分散于正己烷等溶剂。所以,将抗菌疏水箱纸板的制备过程分为两步,先在箱纸板表面喷涂CNNS抗菌层,再喷涂疏水涂层。

(1)喷涂CNNS抗菌层:称取100 mg CNNS并超声分散于100 mL乙醇溶液中,倒入喷枪加料杯内,调节气流大小,均匀喷涂在1 m<sup>2</sup>的箱纸板上,自然晾干后备用。

(2)喷涂疏水涂层:先量取20 mL正己烷,后加入疏水纳米SiO<sub>2</sub>并进行超声分散,分散完成后,再分别加入PDMS和固化剂,PDMS、SiO<sub>2</sub>、固化剂的质量比为10:2:1,搅拌均匀并超声处理5 min后倒入喷枪加料杯内,均匀喷涂在箱纸板上,控制喷涂条件:距离为15 cm,时间为10 s。喷涂完毕后在室温下静置24 h,固化后即得抗菌疏水箱纸板。

### 1.4 表征与性能分析

#### 1.4.1 SEM表征

使用扫描电子显微镜观测CN、CNNS、箱纸板和抗菌疏水箱纸板试样的表面微观结构,试样经4~5次喷金处理,在10 kV加速电压和15 mm距离下拍照观测。

### 1.4.2 FTIR 表征

使用傅里叶红外光谱分析仪测定抗菌疏水箱纸板的红外光谱,分析纸样表面官能团变化,扫描范围 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.4.3 物理性能

为检验抗菌疏水箱纸板的纸张性能,对纸样的定量、厚度、耐破强度、撕裂度和环压强度进行了测定和分析。实验重复5次,求算术平均值。定量的计算公式见式(1)。

$$G = m/A \quad (1)$$

式中: $G$ 为样品定量, $\text{g}/\text{m}^2$ ; $m$ 为样品质量, $\text{g}$ ; $A$ 为样品面积, $\text{m}^2$ 。

### 1.4.4 疏水性

使用动态水接触角测试仪测定抗菌疏水箱纸板的水接触角。 $5\ \mu\text{L}$ 蒸馏水水滴在重力作用下滴到纸样表面,记录5 s后的接触角数值。

### 1.4.5 吸水性

纸样的吸水性采用可勃实验法(Cobb)测试,测试时间为60 s,测量并计算试样吸水前后的质量差值,即可得到纸张的吸水值,计算公式见式(2)。

$$C = (m_2 - m_1) \times 100 \quad (2)$$

式中: $C$ 为可勃吸水值, $\text{g}/\text{m}^2$ ; $m_1$ 和 $m_2$ 分别为吸水前和吸水后的试样质量, $\text{g}$ 。

### 1.4.6 光催化抗菌性能

参照GB/T 23763—2009《光催化抗菌材料及制品抗菌性能的评价》,选用革兰氏阴性大肠杆菌和金黄色葡萄球菌为实验对象,分别对其进行光照处理和暗条件处理,其中光照条件下纸样表面光照强度为 $0.1\ \text{mW}/\text{cm}^2$ [13]。在 $(35\pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下恒温培养,参照GB 4789.2—2022《食品微生物学检验 菌落总数测定》对其洗脱液进行平板计数,分别在12 h和24 h后观察计算各平板菌落数量[14]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

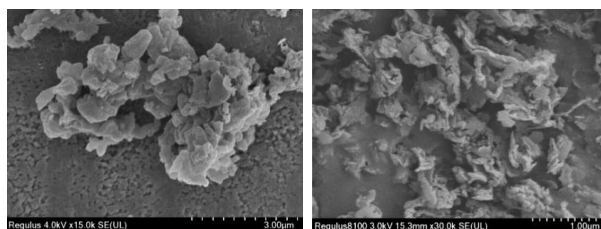
#### 2.1.1 CN 和 CNNS

由尿素热缩聚得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CN)呈现出片层多孔的结构,主要源于尿素在热缩聚的过程中会释放出大量的氨气和二氧化碳[15]。

从图1(a)中可以看出:CN呈现体积较大的颗粒块状结构,原因是较多层的CN片层堆叠在一起,堆叠后的CN直径为 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ 。而经热氧化剥离得

到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(CNNS)呈现稀松破碎的单层或双层片状结构,直径范围为 $100\sim 500\ \text{nm}$ ,厚度在 $5\sim 10\ \text{nm}$ 区间(图1(b))。可能是因为热氧化处理降低了CN材料层间范德华力的相互作用,使水分子能插入到大体积CN的层间空间中,并进一步水解层间的桥连N基团,从而将CN层剥离成CNNS[16]。

这种片层结构提高了材料的比表面积,增强了光捕获能力,促进了电子-空穴对的分离,更容易产生ROS,并因此提高了CNNS的光催化性能。

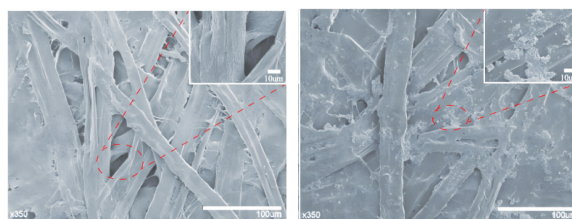


(a) CN (b) CNNS

图1 CN和CNNS的SEM图

#### 2.1.2 箱纸板和抗菌疏水箱纸板

从图2扫描电镜图可以看出:箱纸板原纸由直径 $20\sim 40\ \mu\text{m}$ 的带状纤维组成(图2(a)),纤维之间结合较紧密,可见单根粗壮的纤维,并且整个表面相对平整,但纵横交叠的纤维束之间也存在一些孔隙。在喷涂完CNNS抗菌层和疏水涂层之后(图2(b)),整个箱纸板表面覆盖了一层PDMS/ $\text{SiO}_2$ 疏水涂层,纤维之间的孔隙消失不见,较多CNNS和 $\text{SiO}_2$ 颗粒附着在纤维表面,使得纸板表面的粗糙度提升,这有助于增大其水接触角。



(a)箱纸板原纸 (b)抗菌疏水箱纸板

图2 箱纸板和抗菌疏水箱纸板的SEM图

### 2.2 FTIR 分析

抗菌疏水箱纸板的FTIR谱图见图3。由图3可知:箱纸板原纸在 $2890\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1025\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3300\ \text{cm}^{-1}$ 处出现特征峰,分别对应纤维素中C—H、C—O—C和—OH的伸缩振动。喷涂CNNS后,抗菌箱纸板在

795  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了CNNS结构的3-s-三嗪环结构特征峰,并且在1600~1200  $\text{cm}^{-1}$ 处表现出了CNNS结构中C—N杂环骨架的拉伸振动,表明CNNS被成功地引入到了纸板表面。原始CNNS的3-s-三嗪环结构特征峰是位于813  $\text{cm}^{-1}$ 处,而抗菌箱纸板中CNNS的3-s-三嗪环结构特征峰发生了红移,这可能是由于CNNS与有机溶剂中的羟基形成了氢键,并导致了吸收峰的增强。

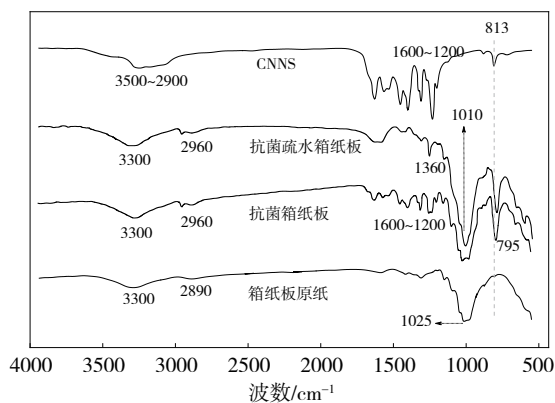


图3 抗菌疏水箱纸板的FTIR谱图

在喷涂PDMS/SiO<sub>2</sub>疏水涂层后,抗菌疏水箱纸板在1010  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了Si—O—Si的反对称伸缩振动峰,在1360  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了PDMS上甲基中C—H键的弯曲振动峰,表明疏水涂层已成功负载。另外,抗菌箱纸板和抗菌疏水箱纸板在2960  $\text{cm}^{-1}$ 处出新增的杂峰可能是由于使用有机溶剂而引入的。

### 2.3 物理性能分析

表1为纸样的定量、厚度及物理性能数据。从表1可以看出:原纸的定量为(219.9±0.8)  $\text{g}/\text{m}^2$ ,抗菌疏水箱纸板的定量为(228.6±0.5)  $\text{g}/\text{m}^2$ ,定量增加是由于负载了CNNS和疏水涂层;原纸的平均厚度为(294.3±1.1)  $\mu\text{m}$ ,抗菌疏水箱纸板的平均厚度为(304.5±1.8)  $\mu\text{m}$ ,厚度的增加也是因为CNNS和疏水层的负载。原纸的耐破强度为(511.4±8.8)  $\text{kPa}$ ,抗菌疏水箱纸板的耐破强度为(538.7±6.3)  $\text{kPa}$ ,强度有所提升。在撕裂强度方面,原纸为(5 261.0±191.3)  $\text{mN}$ ,抗菌疏水箱纸板为(5 347.8±156.9)  $\text{mN}$ ,相比原纸也有所提升,原因是整个箱纸板表面覆盖了一层PDMS/SiO<sub>2</sub>疏水涂层。疏水涂层填补了纤维之间的孔隙,同时增加了纸张表面纤维之间连接的牢固性。二者的环压强度几乎无差异,说明疏水抗菌处理对环压强度的影响可忽略不计。

表1 纸样的定量、厚度及物理性能测量值

指标及单位	测量值	
	箱纸板原纸	抗菌疏水箱纸板
定量/( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	219.9±0.8	228.6±0.5
厚度/ $\mu\text{m}$	294.3±1.1	304.5±1.8
耐破强度/ $\text{kPa}$	511.4±8.8	538.7±6.3
撕裂强度/ $\text{mN}$	5 261.0±191.3	5 347.8±156.9
环压强度/( $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	2.98±0.05	2.99±0.04

### 2.4 疏水性分析

本文采用降低表面自由能和提升表面粗糙度相结合的方法来提升箱纸板的疏水性能,不同PDMS与纳米SiO<sub>2</sub>配比下抗菌疏水箱纸板表面的水接触角如图4所示。由图4可知:箱纸板原纸的水接触角为104°,因纸张表面含有大量的羟基等亲水基团,水接触角数值较小。当喷涂了PDMS后,即PDMS与SiO<sub>2</sub>的质量比为10:0时,箱纸板的水接触角提升为122°,这是因为PDMS为纸张提供了较低的表面自由能,使水接触角值得到了提升。

当PDMS与SiO<sub>2</sub>的质量比为10:1时,由于加入纳米SiO<sub>2</sub>,在降低纸张表面自由能的同时增加了其表面粗糙度,使得箱纸板的水接触角进一步提高至130°。随着SiO<sub>2</sub>比例的提高,箱纸板的水接触角不断增大,当PDMS与SiO<sub>2</sub>的质量比为10:4时,水接触角达到145°,逐步逼近超疏水的效果(>150°)。但是,随着SiO<sub>2</sub>比例的增加,在PDMS与SiO<sub>2</sub>的质量比为10:3时便出现了涂层稳定性差、容易剥落的情况,在PDMS与SiO<sub>2</sub>的质量比为10:4时更甚。综合考量涂层的稳定性和疏水效果,选用PDMS与SiO<sub>2</sub>的质量比为10:2进行后续测试。

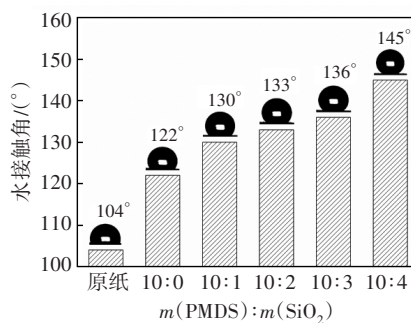


图4 不同PDMS和纳米SiO<sub>2</sub>配比时抗菌疏水箱纸板的水接触角

### 2.5 吸水性分析

通过可勃法测定当PDMS与SiO<sub>2</sub>质量比为10:2时所制备抗菌疏水箱纸板的Cobb<sub>60</sub>值,结果见图5。

由图5可知:在未经处理前,箱纸板原纸的Cobb<sub>60</sub>值高达23 g/m<sup>2</sup>,表现出了较高的吸水性;而在喷涂PDMS/SiO<sub>2</sub>疏水涂层之后,箱纸板的吸水性得到了很好的改善,其Cobb<sub>60</sub>值降低为7.4 g/m<sup>2</sup>。可见,喷涂PDMS/SiO<sub>2</sub>疏水涂层可有效降低箱纸板的吸水性,降低潮湿环境对其的不利影响。

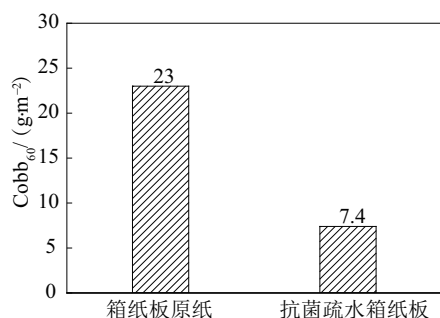
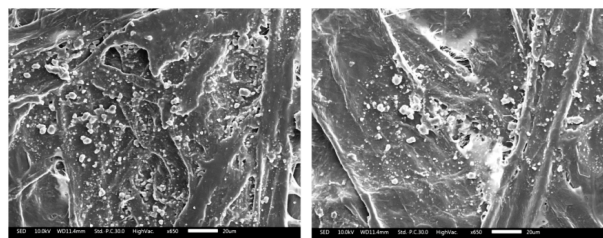


图5 箱纸板和抗菌疏水箱纸板的吸水性

图6为抗菌疏水箱纸板吸水前后的SEM图。纸张吸水前(图6(a)),在纤维表面覆盖着一层PDMS疏水涂料以及负载的CNNS颗粒,二者也填充了纤维之间的空隙。吸水后(图6(b))纸张表面出现了一些缺陷,纤维之间出现了一些细小的缝隙,但仍能观察到覆盖在纤维上的PDMS疏水涂层和负载的CNNS颗粒,可见吸水前后的纸张表面未出现明显变化。



(a)吸水前

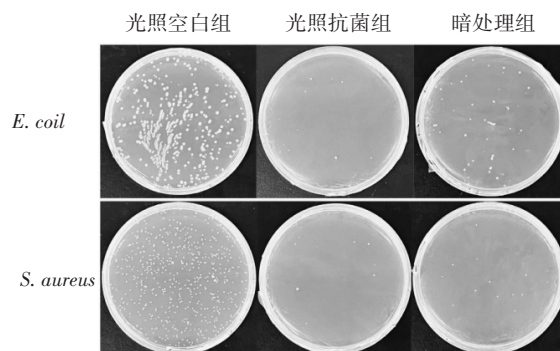
(b)吸水后

图6 抗菌疏水箱纸板吸水前和吸水后的SEM图

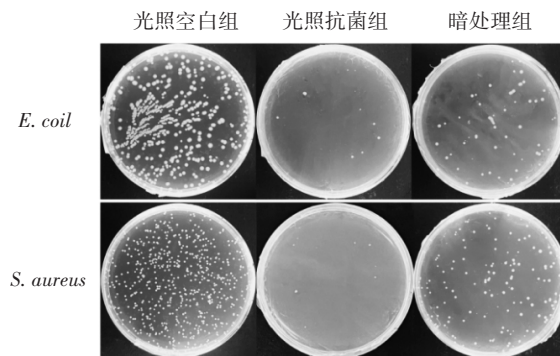
## 2.6 光催化抗菌性能分析

通过光催化抗菌实验验证分析了抗菌疏水箱纸板分别对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的光催化抗菌效果,分别观察记录了在相同稀释倍数(100倍)条件下培养12 h和24 h的抗菌效果,其中图7(a)是培养12 h的抗菌结果,可以看到:光照空白组的菌落数量较多;而光照抗菌组的菌落数量极少;暗处理组出现了较少的菌落,但相比光照抗菌组的菌落数量要多,暗处理组也表现出一定的抗菌性。

图7(b)为培养24 h的抗菌结果,可以看到:光照空白组的菌落数量增多,已经多不可计;而光照抗菌组的菌落数量依然极少,同时没有新的菌落出现,是因为CNNS的加入使得抗菌疏水箱纸板在光源的激发下产生了大量的ROS,它们可以使细胞膜上的不饱和磷脂氧化为脂质过氧化物,细菌因细胞膜通透性的改变而无法进行物质交换,生命活动的受阻致使其大量死亡。在光照下抗菌疏水箱纸板对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出优异的抗菌性能,达到了99.2%(*E. coli*)和99.6%(*S. aureus*)的抗菌率。暗处理组的菌落数量有所增加,但依然低于光照空白组,这是因为CNNS锋利的边缘破坏了细菌的细胞膜,导致蛋白质、多糖、无机盐等细胞质成分的泄漏,细菌因功能障碍而亡。另外,在缺少光照的条件下,CNNS不能被激发,ROS的生成受到限制,导致暗处理组的菌落数量明显多于光照抗菌组;但此时抗菌疏水面纸的抗菌率仍然有88.7%(*E. coli*)和86.1%(*S. aureus*),这可能是疏水涂层阻隔了细菌从箱纸板上汲取营养物质,进一步加速了细菌的死亡。



(a)12 h后的观测结果



(b)24 h后的观测结果

图7 抗菌疏水箱纸板对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的光催化抗菌效果

### 3 结论

本文以g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片为抗菌剂,并通过用PDMS降低表面自由能和用疏水纳米SiO<sub>2</sub>增加表面粗糙度相结合的方式增强材料表面的疏水性能,研发了一种用于瓦楞纸箱的抗菌疏水箱纸板,分析了PDMS与SiO<sub>2</sub>的比例对其疏水性能的影响,并对其表面结构、疏水性能和抗菌性能进行了测试分析。结果表明:采用两步法喷涂后,在箱纸板表面形成了一层PDMS/SiO<sub>2</sub>/CNNS复合涂层,CNNS和SiO<sub>2</sub>颗粒附着在纤维表面的同时增大了纸板表面的微粗糙度,可提高其水接触角值。当 $m(\text{PDMS}):m(\text{SiO}_2)=10:2$ 时,疏水涂层兼具稳定性和疏水性,此时抗菌疏水箱纸板的水接触角可达到133°,Cobb<sub>60</sub>可从原来的23 g/m<sup>2</sup>降到7.4 g/m<sup>2</sup>。在光照条件下,抗菌疏水箱纸板对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌24 h后表现出99.2%(*E. coil*)和99.6%(*S. aureus*)的抗菌率,即使在黑暗条件下抗菌率仍然有88.7%(*E. coil*)和86.1%(*S. aureus*)。实验所制备的抗菌疏水箱纸板可改善运输过程中瓦楞纸箱因吸水而导致强度下降的问题,并赋予其抗菌性,可为运输过程中的食品品质提供更好的保障。

#### 参考文献:

- [1] 王维. 可降解塑料发展现状及趋势研究[J]. 石油化工应用, 2023, 42(6): 10-14, 20.
- [2] LI F, ZHE T, MA K, et al. A naturally derived nanocomposite film with photodynamic antibacterial activity: new prospect for sustainable food packaging[J]. ACS applied materials & interfaces, 2021, 13(44): 52998-53008.
- [3] PARK K M, YOON S G, CHOI T H, et al. The bactericidal effect of a combination of food-grade compounds and their application as alternative antibacterial agents for food contact surfaces[J]. Foods, 2020, 9(1): 59.
- [4] JUNG J, KASI G, SEO J. Development of functional antimicrobial papers using chitosan/starch - silver nanoparticles [J]. International journal of biological macromolecules, 2018, 112: 530-546.
- [5] JI J, SHANKAR S, ROYON F, et al. Essential oils as natural antimicrobials applied in meat and meat products: a review [J]. Critical reviews in food science and nutrition, 2021, 63(8): 993-1009.
- [6] PAUL D R, NEHRA S P. Graphitic carbon nitride: a sustainable photocatalyst for organic pollutant degradation and antibacterial applications[J]. Environmental science and pollution research international, 2021, 28(4): 3888-3896.
- [7] MURUGESAN P, MOSES J A, ANANDHARAMAKRISHNAN C. Photocatalytic disinfection efficiency of 2D structure graphitic carbon nitride-based nanocomposites: a review [J]. Journal of materials science, 2019, 54(19): 12206-12235.
- [8] MOUSAVI S N, DANESHVAR H, DORRAJI M S S, et al. Starch/alginate/Cu - g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite film for food packaging[J]. Materials chemistry and physics, 2021, 267: 124583.
- [9] 杨品高, 于萍. SiO<sub>2</sub>-PDMS透明超疏水涂层的制备及金属防腐性能研究[C]//中国腐蚀与防护学会缓蚀剂专业委员会. 第十九届全国缓蚀剂学术讨论会论文集. 上海:《腐蚀与防护》编辑部, 2016: 3.
- [10] 刘静, 雷西萍, 于婷, 等. 纳米SiO<sub>2</sub>@超支化PDMS复合超疏水涂层的制备与性能调控[J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 872-883.
- [11] WAN J M, XU J, ZHU S Y, et al. Easily prepared superhydrophobic photochromic composite and its application in waterproof rewritable paper[J]. Chemical engineering journal, 2022, 444: 136604.
- [12] 吴一豪, 朱莉, 周鑫, 等. 牙釉质表面气相SiO<sub>2</sub>/PDMS超疏水涂层制备及其细胞毒性与抗菌性能评价[J]. 口腔医学研究, 2022, 38(8): 725-730.
- [13] 全国化学标准化技术委员会. 光催化抗菌材料及制品抗菌性能的评价: GB/T 23763—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [14] 国家卫生健康委员会. 食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定: GB 4789.2—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [15] MOLAEI M J. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) synthesis and heterostructures, principles, mechanisms, and recent advances: a critical review[J]. International journal of hydrogen energy, 2023, 48(84): 32708-32728.
- [16] YAN J, HAN X, QIAN J, et al. Preparation of 2D graphitic carbon nitride nanosheets by a green exfoliation approach and the enhanced photocatalytic performance[J]. Journal of materials science, 2017, 52(22): 13091-13102.

(下转第48页)