

溶胶-凝胶技术在抗菌包装中的研究进展

党秀洁, 黄崇杏, 赵媛, 苏红霞
(广西大学, 南宁 530004)

摘要: **目的** 为溶胶-凝胶技术更好地应用在抗菌包装领域提供理论支撑。**方法** 综述溶胶-凝胶技术及其改性方法制备抗菌包装材料的国内外研究进展, 重点对共混和涂覆/吸附法制备抗菌包装材料进行总结。**结果** 溶胶-凝胶技术应用于抗菌包装材料还需进一步研究, 其制备材料的兼容性, 涂层对材料性能的影响, 以及潜在的安全性问题仍需解决。**结论** 溶胶-凝胶技术作为一种制备活性包装的新方法, 不仅可以制备出性能优良的抗菌材料, 而且具有很大的发展潜力和 market 价值。

关键词: 溶胶-凝胶技术; 抗菌包装; 溶胶改性

中图分类号: TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)15-0059-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.15.009

Research Progress of Sol-gel Technology in Antibacterial Packaging

DANG Xiu-jie, HUANG Chong-xing, ZHAO Yuan, SU Hong-xia
(Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: The work aims to provide theoretical support for the better application of sol-gel technology in the antimicrobial packaging. The research progress of sol-gel technology and its modification methods for preparing antibacterial packaging materials at home and abroad was reviewed, focusing on the preparation of antibacterial packaging materials by blending and coating/adsorption methods. The application of sol-gel technology in antibacterial packaging materials required further research. The compatibility of the preparation materials, the influence of the coating on the material properties, and the potential safety issues still needed to be solved. As a new method for preparing active packaging, sol-gel technology can not only produce antibacterial materials with excellent performance, but also has great development potential and market value.

KEY WORDS: sol-gel technology; antibacterial packaging; sol modification

食品在适宜的环境温度和湿度条件下, 由于其本身含有丰富的营养物质, 给微生物的繁殖生长提供了有利条件, 导致食品易腐败变质, 从而危害消费者的生命健康。良好的食品包装能够防止食品受到微生物或其他物质污染^[1], 传统包装只能通过包装材料避免内装食品与环境直接接触, 无法从根本上抑制微生物的繁殖, 因此抗菌包装应运而生。抗菌包装主要通过延长微生物的停滞期, 以减缓其生长速度来阻止致病菌的生长, 进而达到延长食品货架期的目的^[2]。

溶胶-凝胶法是一种非常有前景的制备功能性涂层的方法, 可以将绝大部分类型的功能性添加剂加入溶胶中, 获得工业领域高要求的功能性涂层, 且制备出的涂层还具有较好的物理化学性质和热稳定性^[3-4]。此外, 还可以将生物活性物质、生物大分子均匀混入经过物理化学改性的氧化硅或其他金属氧化物的溶胶中, 得到具有生物活性的溶胶; 再将其加入树脂中共混挤出或涂覆于材料表面, 制得具有生物活性的功能性材料; 让材料中的抗菌活性物质缓慢释放到食品表面, 抑制微生物生长^[5]。

收稿日期: 2018-04-07

基金项目: 广西自然科学基金 (2015GXNSFAA139261)

作者简介: 党秀洁 (1992—), 女, 广西大学硕士生, 主攻抗菌包装材料。

通信作者: 黄崇杏 (1977—), 女, 博士, 广西大学教授, 主要研究方向为包装材料及食品包装安全。

1 抗菌包装

将食品装入抗菌包装后,材料中的抗菌剂会通过各种形式发挥其自身作用,从而达到抗菌效果^[6]。目前,国内外使用的抗菌剂主要分为无机抗菌剂、有机抗菌剂和天然抗菌剂。无机抗菌剂稳定性好,具有广谱抗菌性,且抗菌持久性较好,但其成本相对较高,且难制备^[7]。有机抗菌剂种类繁多,主要包括季铵盐类、季磷盐类、咪唑类、腈类以及氮-卤代胺类等^[8],多具有初始杀菌力强、杀菌即效和抗菌广谱性较好等优点,且大多能较容易地在树脂中分散,技术相对成熟。缺点是有机抗菌剂的安全性不够高,会使微生物产生耐药性,在加工过程中易受高温、高热等因素的影响而氧化分解,抗菌寿命短^[9]。天然抗菌剂主要从天然物质中提取而得^[10],其中,动物抗菌剂中最具代表性的是壳聚糖,它对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌和真菌都有广谱抗菌性^[11-12];植物抗菌剂作为天然抗菌剂中应用最多的一类,大体上可分为黄酮类化合物、萜类化合物、酚类化合物^[13-14]、生物碱及氧化衍生物等^[15],又因其在使用过程中较安全且生物相容性好,从而受到广泛关注。

抗菌活性包装是目前国内外食品包装领域的研究热点之一,其中抗菌薄膜是其主要的研究方向之一。抗菌薄膜是通过不同方式将抗菌剂加入不同基材薄膜中,制备出具有抗菌活性的包装薄膜。将抗菌剂与包装材料结合起来^[16],不仅提高了抗菌效率,而且很好地解决了抗菌剂直接加入食品造成的食品安全问题^[17]。抗菌剂与食品包装材料的结合方式主要有共混型、化学键结合型和涂覆/吸附型。

共混型是将食品级抗菌剂直接加入聚合物树脂中^[18],利用共混挤出成型或溶剂流延制成抗菌包装材料,并通过抗菌剂的迁移或释放以抑制食品中微生物的繁殖生长。目前,共混型中应用最多的制膜方法是母粒法,它是把抗菌剂与基材树脂通过双螺杆挤出机挤出造粒制备成抗菌母粒,再用抗菌母粒制备薄膜。这在很大程度上提高了抗菌剂在抗菌薄膜中的分散性,同时也减少了生产过程中抗菌剂的损失与浪费。同时也存在一定的局限性,为了在熔融挤出过程中能够保持自身抗菌活性^[19],这种方法要求抗菌剂能够耐高温。

化学键结合型是通过离子键或共价键将抗菌剂固化在材料表面^[20],但要求抗菌剂分子与其对应的包装材料有互相键合的基团。又因离子键的作用力小于共价键之间的作用力,因此一般通过离子键结合的抗菌剂能够持续较长时间的释放,而共价键结合的抗菌剂需要在一定的外界条件下才能释放。其中,多点共价固化通过防止抗菌酶的聚集、蛋白质水解以及与疏水表面的相互作用来提高酶的稳定性^[21],从而解决了

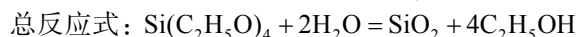
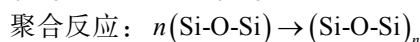
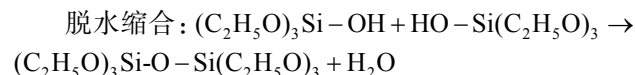
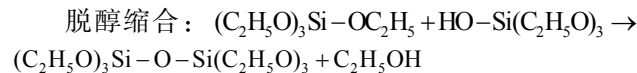
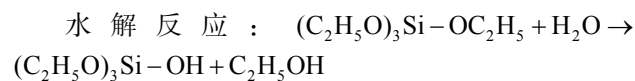
游离酶不稳定性、溶解性和抑制敏感性等问题^[22]。

涂覆/吸附型是指在包装材料表面包覆或吸附抗菌剂^[23]。主要针对一些不耐高温的抗菌剂,例如细菌素类、酶类和精油类^[18]等。这种方法是将包装材料加工成薄膜,对薄膜表面处理后涂覆抗菌涂层,使抗菌剂被包覆或吸附在薄膜上。该法制备工艺简单,可操作性强;存在的问题是实际应用中抗菌剂释放较快,导致长效抗菌的效果不佳。

2 溶胶-凝胶技术

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(Sol-Gel)是一种利用湿化学法制备材料的新方法。溶胶-凝胶技术是一种由金属有机化合物、金属无机化合物或两者混合物经过水解缩合过程,逐渐凝胶化及干燥、烧结固化后,而获得氧化物或其他化合物的新工艺^[24]。水解缩合反应的相对速率主要受到有机硅烷、溶剂、水和溶液pH等多种因素的影响。溶胶-凝胶法与传统的共混法相比,能够通过控制反应参数,巧妙地设计聚合物基体中生长的无机相相貌或表面特征^[25]。其反应机理(酸催化条件下)主要如下^[26-27]:



通过溶胶-凝胶化学方法开发的薄涂层,在光学材料^[28-29]、腐蚀过程^[24, 30]、储能和生物功能^[31]等方面有着广泛应用。近年来,溶胶-凝胶法制备抗菌材料引起了广泛关注,其抗菌功能的实现是基于溶胶-凝胶结构的离子扩散。在抗菌涂料领域,这种扩散控制机制可以避免抗菌剂的过度释放,延长释放时间,达到持久抗菌的目的。

2.2 溶胶-凝胶改性方法

随着科技的快速发展,消费水平的不断提升,带动着应用要求不断提高,普通的硅溶胶已经无法满足市场需求。为了获得性能更加优异的材料,需要对溶胶进行改性,以增加其应用价值。硅溶胶改性方法主要有化学改性和物理改性等2种^[32]。常见的化学改性法主要为金属离子改性和硅烷偶联剂改性。

金属离子改性是在溶胶中添加多价金属氢氧化物或金属氧化物,使胶粒表面部分的硅羟基被金属离子置换,从而制备出稳定的具有特殊性质的涂层材

料。Akgun 等^[33]采用水溶胶自旋包覆法在硅玻璃上制备了铝改性和不改性的含银二氧化硅 (Ag-SiO_2) 薄膜, 通过圆盘扩散法测定了薄膜对金黄色葡萄球菌的杀菌效果。研究表明, Al 的加入提高了薄膜的化学耐久性, 提高了其在水溶液中的抗菌活性。王友文等^[34]在纯钛表面涂覆含银有机硅烷剂的抗菌层, 证实其方法能够提高抗菌性, 且具有抗菌长效性。

硅烷偶联剂改性是利用无机 Si 和有机分子之间的链接, 并能够有效防止硅溶胶粒子的团聚。常用的硅烷偶联剂主要有 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH-550)、甲基三氧甲基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-560) 和 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (KH-570)。其主要的作用机制是硅烷偶联剂的部分反应基团与硅溶胶粒子表面的硅羟基反应形成共价键, 有机硅烷的加入使得硅溶胶表面的官能团不再单一, 进而改善溶胶性能。肖龙等^[35]以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体, 在水解反应时直接引入 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (KH-570), 制备出 KH 570 改性硅溶胶, 发现在温度为 50 $^{\circ}\text{C}$, pH 为 8, 水解反应 5 h, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}/\text{KH 570}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 6:1:1:6:0.08 时, 溶胶表现出良好的稳定性。Arreche 等^[36]通过使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APS) 和 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷 (HMDs) 二氧化硅改性剂改善杂化材料的性能。TEM 观察表明, HMDs 含量的增加有助于保持纯二氧化硅的球形, 增加团聚体的形成, 改善材料性能。

基于以上改性方法, 将具有特定功能的活性因子固定于纳米溶胶涂层中, 可实现长时间缓慢释放。有学者将具有抗菌作用的植物精油, 如肉桂精油、茶树油、薰衣草和丁香精油等^[37]分散于溶胶, 赋予材料抗菌活性。Vega 等^[38]在甲基改性的杂化有机-无机二氧化硅溶胶中加入柠檬草、迷迭香、桉树、茶树和肉桂精油, 比较了甲基/Si 摩尔比为 0.04~1.00 时薄膜的抗菌活性及物理性能。结果表明, 在甲基/Si 摩尔比为 0.75 时, 加入质量分数为 7.5% 的肉桂精油制备的薄膜, 不仅具有足够的机械稳定性, 而且在接触大肠杆菌培养基时至少抗菌 5 d。

3 溶胶-凝胶技术在抗菌包装中的应用

3.1 溶胶-凝胶技术制备共混型抗菌包装材料

Wu 等^[39]用原位溶胶-凝胶工艺制备含银二氧化硅 (Ag-SiO_2) 的聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT) 复合材料, 并测试其抗菌性能, 发现含 Ag 的 PBAT/ SiO_2 复合材料具有更好的抗菌活性。Youssef 等^[40]利用溶胶-凝胶法成功制备出氧化锌纳米粒子 (ZnO-NPs) 和酒石黄染料 (E102) 改性的壳聚糖/聚乙二醇/硅酸钙 (CS/PEG/硅酸钙) 纳米复合材料。研

究表明, ZnO-NPs 的释放能有效地防止或抑制有害微生物的产生和生长, 推测其原因可能是, ZnO-NPs 进入微生物中与细胞内酶相互作用, 抑制了微生物的酶活性, 导致微生物死亡。Ahanger 等^[41]通过溶胶-凝胶法合成 ZnO 粒子, 比较了不同厚度和负载量的生物复合材料的抗菌性能和物理性质。结果表明, 随着 ZnO 含量的增加, 抗菌性能逐渐得到提高, 当 ZnO 的质量分数为 3% 时, 拉伸强度和弹性模量分别增加了 64% 和 72%。

3.2 溶胶-凝胶技术制备涂覆/吸附型抗菌包装材料

3.2.1 无机抗菌剂

Guo 等^[42]研究了一种三步法制备荷叶类疏水性抗菌膜的新方法, 首先, Ag^+ 通过静电作用吸附在磺化聚乙烯微球表面; 然后用溶胶-凝胶包裹微球, 经过煅烧制备成 MSMA; 最后在氟硅树脂 (FSR) 膜上加载 MSMA, 主要作用机制是硅胶体表面上的硅烷醇提供键合位置与 FSR 分子链结合, 使 MSMA 部分嵌入膜中, 从而形成一个类似荷叶的层次分明的微尺度表面。Thongsuriwong 等^[43]通过溶胶-凝胶方法制备了掺入 Ag (摩尔分数为 0~10%) 的 ZnO 薄膜, 结果表明, 在黑暗条件下薄膜表现出较小的抗菌活性; 在紫外黑光照射下, Ag 对 ZnO 薄膜的抗菌率随着 Ag 含量的增加得到明显提高。Giraldo Mejía 等^[44]通过 TEOS 与官能化的 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS) 之间脱水缩合形成溶胶, 通过添加银离子源以获得具有控制银释放性能的涂层材料。Talebian 等^[45]使用不同的溶剂 (甲醇、1,4-丁二醇、2-丙醇) 采用溶胶-凝胶法合成 NiO 薄膜, 采用菌落计数法测定其在紫外光和黑暗条件下的杀菌效果。结果表明, 黑暗条件下细菌生长抑制率低于紫外光照射下的生长抑制率; 其中甲醇作为溶剂制备的薄膜, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌效果最好。Wu 等^[46]以正硅酸乙酯为前驱体, 以 N-[3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基] 二乙烯三胺 (ATS) 为稳定剂制备了基于银和有机改性硅酸盐的纳米复合材料, 通过抑菌圈和平板计数法对复合材料的抗菌效果进行评价, 发现其具有良好的抗菌性能。

3.2.2 有机抗菌剂

Marini 等^[47]将季铵盐 (QAS) 键合到无机-有机网络中制备抗菌杂化涂层, 测定大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性。研究表明, 接触 48 h 后大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的活菌数分别下降 96.4% 和 99.1%。有机抗菌剂因存在耐热性差, 抗菌持久性差, 毒性大, 在正常使用期间容易出现挥发、析出等问题, 所以对有机抗菌剂的研究逐渐减少。稳定性较好的无机抗菌剂和高效、无毒、环保的天然抗菌剂成为近年来抗菌剂的研究热点。

3.2.3 天然抗菌剂

Corradini 等^[48]基于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)通过溶胶-凝胶法掺入溶酶菌制备出具有控释特性的抗菌包装膜,结果显示经过改性的 PET 膜不会导致酶活性的损失。Lantano 等^[49]以四乙氧基硅烷为无机前驱体,聚乙烯醇为有机成分,那他霉素为抗菌剂通过溶胶-凝胶工艺制备抗菌薄膜,研究了不同无机-有机比例和不同抗菌剂含量对半软奶酪表面霉菌生长的抗真菌特性及抗菌剂的释放特性。结果表明,所有薄膜表现出良好的抗真菌活性,且抗菌性与有机无机物的比例无关;那他霉素从薄膜释放至 50% (体积分数)乙醇中的最高释放量为 0.105 mg/dm^2 ,远低于立法允许的数值。Divsalar 等^[50]通过溶胶-凝胶法制备了不同含量的乳链菌肽的壳聚糖/纤维素纸抗菌材料。结果表明,该抗菌膜对单核细胞增生李斯特菌有明显的抗微生物特性;在 4°C 储存 14 d 后,含有 $1000 \mu\text{g/mL}$ 乳链菌肽的膜完全抑制了超滤白乳酪表面的李斯特菌。

4 结语

为了保证食品在贮藏、运输和销售过程中的品质安全,满足多样化的市场需求,研究抗菌包装将具有广阔的发展前景。目前,溶胶-凝胶技术已经广泛应用于电子、生物化学、陶瓷、光学和热学等领域,但将其用于抗菌包装的研究还相对较少。溶胶-凝胶法作为一种制备抗菌材料的新方法,有很大的发展潜力。国外利用该技术制备抗菌材料的研究大多集中在直接添加抗菌剂及对材料抗菌性能的表征方面,仅有一些学者利用改性溶胶制备抗菌材料,而国内相关研究较少。

随着人们环保意识的增强,以生物基材料或生物可降解材料为基材,同时利用溶胶化学改性和掺入不同种类抗菌剂等方法来制备多功能的抗菌材料,将是今后的研究方向与研究热点。此外,对于这种多功能材料的兼容性以及溶胶或涂层对材料本身性质(如机械强度、表面结构及形貌等)的影响仍需做进一步的研究。抗菌活性剂的安全性问题以及抗菌剂的释放对食品品质的影响也未进行系统研究。加强对抗菌活性物质的释放动力学模型的建立,深入了解抗菌剂释放规律,为利用溶胶-凝胶技术制备抗菌材料的产业化发展提供理论基础。

参考文献:

- [1] MURIEL-GALET V, CRAN M J, BIGGER S W, et al. Antioxidant and Antimicrobial Properties of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer Films Based on the Release of Oregano Essential Oil and Green Tea Extract Compounds[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 149: 9—16.
- [2] MARCOS B, AYMERICH T, GARRIGA M, et al. Active Packaging Containing Nisin and High Pressure Processing as Post-processing Listericidal Treatments for Convenience Fermented Sausages[J]. Food Control, 2013, 30(1): 325—330.
- [3] CIRIMINNA R, FIDALGO A, PANDARUS V, et al. The Sol-gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications[J]. Chemical Reviews, 2013, 113(8): 6592—6620.
- [4] FORALOSSO F B, FRONZA N, DOS SANTOS J H Z, et al. The Use of Duo-functional PVC Film for Conservation of Minimally Processed Apples[J]. Food and Bioprocess Technology, 2013, 7(5): 1483—1495.
- [5] BIERHALZ A C K, DA SILVA M A, DE SOUSA H C, et al. Influence of Natamycin Loading Methods on the Physical Characteristics of Alginate Active Films[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 76: 74—82.
- [6] CHEN C, XU Z, MA Y, et al. Properties, Vapour-phase Antimicrobial and Antioxidant Activities of Active Poly(vinyl alcohol) Packaging Films Incorporated with Clove Oil[J]. Food Control, 2018, 88: 105—112.
- [7] 张保东, 黄崇杏, 柳英, 等. 微胶囊技术在抗菌包装中的研究进展[J]. 包装工程, 2017, 38(19): 115—120.
- [8] 常建国. 新型有机抗菌剂及抗菌高分子材料的合成、制备及表征[D]. 长春: 长春理工大学, 2016.
- [9] ARORA S, YADAV V, KUMAR P, et al. Polymer Based Antimicrobial Coatings as Potential Biomaterial: a Review[J]. International Journal of Pharmaceutical Sciences Review & Research, 2013, 23(46): 279—290.
- [10] SILVA-WEISS A, IHL M, SOBRAL P J A, et al. Natural Additives in Bioactive Edible Films and Coatings: Functionality and Applications in Foods[J]. Food Engineering Reviews, 2013, 5(4): 200—216.
- [11] YANG J, LU H, LI M, et al. Development of Chitosan-sodium Phytate Nanoparticles as a Potent Antibacterial Agent[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 178: 311—321.
- [12] FERREIRA A R V, TORRES C A V, FREITAS F, et al. Development and Characterization of Bilayer Films of FucoPol and Chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147: 8—15.
- [13] BANSAL S, CHOUDHARY S, SHARMA M, et al. Tea: a Native Source of Antimicrobial Agents[J]. Food Research International, 2013, 53(2): 568—584.
- [14] KAZEMI S M, REZAEI M. Antimicrobial Effectiveness of Gelatin-alginate Film Containing Oregano Es-

- sential Oil for Fish Preservation[J]. *Journal of Food Safety*, 2015, 35(4): 482—490.
- [15] 岳进, 杨贵芸, 邓云, 等. 植物提取物抗菌作用及其在食品中的应用[J]. *上海交通大学学报(农业科学版)*, 2013(5): 36—42.
YUE Jin, YANG Gui-yun, DENG Yun, et al. Research Advances in Antimicrobial Action of Plant Extracts and their Application in Food[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Agricultural Science)*, 2013(5): 36—42.
- [16] BEIGMOHAMMADI F, PEIGHAMBARDOUST S H, HESARI J, et al. Antibacterial Properties of LDPE Nanocomposite Films in Packaging of UF Cheese[J]. *LWT-food Science and Technology*, 2016, 65: 106—111.
- [17] ERICKSON M C, DOYLE M P. The Challenges of Eliminating or Substituting Antimicrobial Preservatives in Foods[J]. *Annual Review of Food Science Technology*, 2017, 8: 371—390.
- [18] MORELLI C L, MAHROUS M, BELGACEM M N, et al. Natural Copaiba Oil as Antibacterial Agent for Bio-based Active Packaging[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 70: 134—141.
- [19] 姜楠楠, 陈小亮. 抗菌膜在食品包装中的应用及发展趋势[J]. *塑料包装*, 2016(4): 21—23.
JIANG Nan-nan, CHEN Xiao-liang. Application and Development of Antimicrobial Films in Food Packaging[J]. *Plastic Packaging*, 2016(4): 21—23.
- [20] MURIEL-GALET V, TALBERT J N, HERMANDEZ-MUNOZ P, et al. Covalent Immobilization of Isozyme on Ethylene Vinyl Alcohol Films for Nonmigrating Antimicrobial Packaging Applications[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(27): 6720—6727.
- [21] MATEO C, ABIAN O, FERNANDEZ-LORENTE G, et al. Epoxy Sepabeads: a Novel Epoxy Support for Stabilization of Industrial Enzymes via Very Intense Multipoint Covalent Attachment[J]. *Biotechnology Progress*, 2002, 18(3): 629—634.
- [22] VELUCHAMY P, SIVAKUMAR P M, DOBLE M. Immobilization of Subtilisin on Polycaprolactam for Antimicrobial Food Packaging Applications[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(20): 10869—10878.
- [23] 李可人, 姜佳君, 张弛, 等. 释放型抗菌包装技术在食品防腐保鲜中的应用[J]. *吉林农业*, 2017(15): 94.
LI Ke-ren, JIANG Jia-jun, ZHANG Chi, et al. Application of Released Antibacterial Packaging Technology in Food Preservation[J]. *Agriculture of Jilin*, 2017(15): 94.
- [24] BALGUDE D, SABNIS A. Sol-gel Derived Hybrid Coatings as an Environment Friendly Surface Treatment for Corrosion Protection of Metals and their Alloys[J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2012, 64(1): 124—134.
- [25] PANDEY S, MISHRA S B. Sol-gel Derived Organic-inorganic Hybrid Materials: Synthesis, Characterizations and Applications[J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2011, 59(1): 73—94.
- [26] SAKKA S. Sol-gel Technology as Representative Processing for Nanomaterials: Case Studies on the Starting Solution [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2007, 46(3): 241—249.
- [27] ZHANG Y H, LI Y, FU S Y, et al. Synthesis and Cryogenic Properties of Polyimide-silica Hybrid Films by Sol-gel Process[J]. *Polymer*, 2005, 46(19): 8373—8378.
- [28] MOTLOUNG S V, MOTLOUNG S J, SWART H C, et al. The Effect of Annealing Time on the Structural and Optical Properties of ZnAl_2O_4 : 0.01% Cr^{3+} Nanophosphor Prepared via the Sol-gel Method[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 47(1): 521—529.
- [29] ALEMI A, SANG W J, KHADEMINIA S, et al. Sol-gel Synthesis, Characterization, and Optical Properties of Gd^{3+} -Doped CdO Sub-Micron Materials[J]. *International Nano Letters*, 2013, 3(1): 41.
- [30] SANTANA I, PEPE A, SCHREINER W, et al. Hybrid Sol-gel Coatings Containing Clay Nanoparticles for Corrosion Protection of Mild Steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 203: 396—403.
- [31] MEERA K M, SANKAR R M, MURALI A, et al. Sol-gel Network Silica/Modified Montmorillonite Clay Hybrid Nanocomposites for Hydrophobic Surface Coatings[J]. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 90: 204—210.
- [32] 李永海. 基于溶胶-凝胶法的功能因子缓释技术研究及其在纺织品芳香保健功能整理中的应用[D]. 上海: 东华大学, 2010.
LI Yong-hai. Study on the Slow-releasing Technique of Functional Factors and Its Application in the Fragrant and Healthcare Functional Finishing of Textile Based on Sol-gel Method[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [33] AKGUN B A, MELLOTT N P, DURUCAN C. Silver Containing Sol-gel Derived Silica Thin Films: Effect of Aluminum Incorporation on Optical, Microstructural and Bactericidal Properties[J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2012, 62(2): 240—251.
- [34] 王友文, 高士军, 侯玉泽, 等. 纯钛表面含银硅烷偶联剂抗菌薄膜的制备和抗菌性的研究[J]. *医学理论与实践*, 2018(2): 174—176.
WANG You-wen, Gao Shi-jun, HOU Yu-ze, et al. Preparation and Antibacterial Properties of Silver Containing Silane Coupling Agent Antibacterial Film on Pure Titanium[J]. *Journal of Medical Theory & Practice*, 2018(2): 174—176.
- [35] 肖龙, 鄢冬茂, 胥维昌. KH570 改性硅溶胶的研制[J]. *有机硅材料*, 2017(6): 454—459.
XIAO Long, YAN Dong-mao, XUE Wei-chang. Preparation of KH570 Modified Silica Sol[J]. *Cilicone*

- Material, 2017(6): 454—459.
- [36] ARRECHE R A, BLANCO M N, MARTINEZ J M M, et al. Structural Synthesis of Hydrophilic and Hydrophobic Silica for Its Use in Food Packaging Films[J]. *Procedia Materials Science*, 2012(1): 572—579.
- [37] 王雨琼, 勾长龙, 付莹莹, 等. 植物提取物肉桂醛的抗菌作用及其在动物生产中的应用[J]. *中国兽医杂志*, 2014(3): 53—54.
WANG Yu-qiong, GOU Chang-long, FU Ying-ying, et al. Antibacterial Effect of Cinnamaldehyde Extracted from the Plant and Its Application in Animal Production[J]. *Chinese Journal of Veterinary Medicine*, 2014(3): 53—54.
- [38] VEGA O, ARAYA J J, CHAVARRIA M, et al. Antibacterial Biocomposite Materials Based on Essential Oils Embedded in Sol-gel Hybrid Silica Matrices[J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2016, 79(3): 584—595.
- [39] WU Chin-san, LIAO Hsin-Tzu. Antibacterial Activity and Antistatic Composites of Polyester/Ag-SiO₂ Prepared by a Sol-gel Method[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121(4): 2193—2201.
- [40] YOUSSEF A M, EL-NAHRAWY A M, ABOU HAMMAD A B. Sol-gel Synthesis and Characterizations of Hybrid Chitosan-PEG/Calcium Silicate Nanocomposite Modified with ZnO-NPs and (E102) for Optical and Antibacterial Applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 97: 561—567.
- [41] AHANGAR EG, ABBASPOUR-FARD M H, SHAHTAHMASSEBI N, et al. Preparation and Characterization of PVA/ZnO Nanocomposite[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2015, 39(6): 1442—1451.
- [42] GUO X, ZHANG Q, DING X, et al. Synthesis and Application of Several Sol-gel-derived Materials via Sol-gel Process Combining with Other Technologies: a Review[J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2016, 79(2): 328—358.
- [43] THONGSURIWONG K, AMORNPIITITOKSUK P, SUWANBOON S. Photocatalytic and Antibacterial Activities of Ag-doped ZnO Thin Films Prepared by a Sol-gel Dip-coating Method [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2012, 62(3): 304—312.
- [44] GIRALDO MEJIA H F, PROCACCINI R A, PELLICE S A. Synthesis and Characterization of Silver-rich Coatings Loaded with Functionalized Clay Nanoparticles[J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2018, 85(3): 529—538.
- [45] TALEBIAN N, DOUDI M, KHEIRI M. The Anti-adherence and Bactericidal Activity of Sol-gel Derived Nickel Oxide Nanostructure Films: Solvent Effect[J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2013, 69(1): 172—182.
- [46] WU K H, CHANG Y C, ZHENG M Z, et al. Preparation and Characterization of Ag-deposited Aminosilane-modified Silicate by Chemical Reduction Method[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, 49(8): 566—573.
- [47] MARINI M, BONDI M, ISEPPI R, et al. Preparation and Antibacterial Activity of Hybrid Materials Containing Quaternary Ammonium Salts via Sol-gel Process[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(8): 3621—3628.
- [48] CORRADINI C, ALFIERI I, CAVAZZA A, et al. Antimicrobial Films Containing Lysozyme for Active Packaging Obtained by Sol-gel Technique[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 119(3): 580—587.
- [49] LANTANO C, ALFIERI I, CAVAZZA A, et al. Natamycin Based Sol-gel Antimicrobial Coatings on Polylactic Acid Films for Food Packaging[J]. *Food Chemistry*, 2014, 165: 342—347.
- [50] DIVSALAR E, TAJIK H, MORADI M, et al. Characterization of Cellulosic Paper Coated with Chitosan-zinc Oxide Nanocomposite Containing Nisin and its Application in Packaging of UF Cheese[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 109: 1311—1318.