

新材料技术

纳米二氧化钛抗菌包装用纸的性能研究

何悦, 王毓彤, 徐朝阳
(南京林业大学, 南京 210037)

摘要: **目的** 研究不同种类以及不同质量分数的纳米 TiO_2 抗菌剂对包装用纸抗菌效果和物理力学性能的影响。**方法** 向抗菌纸表面涂布纳米 TiO_2 抗菌剂悬浮液, 并进行干燥处理, 再进行抗菌性能及物理力学性能测试, 研究纳米 TiO_2 对抗菌纸抗菌性能和物理力学性能的影响。**结果** 纳米 TiO_2 抗菌纸对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有抑制作用, 不同种类的纳米 TiO_2 抗菌纸达到最佳抗菌效果的浓度值不同; 此外, 纳米 TiO_2 抗菌剂对于纸张的白度、耐折度、撕裂度和耐破度无显著影响。**结论** 纳米 TiO_2 抗菌纸在保持原有物理力学性能的基础上, 可有效抑制细菌的繁殖生长, 可作为具有抗菌效果的包装用纸推广使用。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 抗菌纸; 抗菌性能; 物理性能

中图分类号: TB484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)19-0030-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.19.006

Properties of Nano- TiO_2 Antibacterial Packaging PaperHE Yue, WANG Yu-tong, XU Zhao-yang
(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of TiO_2 antibacterial agents of different kinds and different mass fractions on the antibacterial effect and physical and mechanical properties of the packaging paper. The nano- TiO_2 antibacterial agent suspension was coated on the surface of the antibacterial paper for drying treatment. Then, the antibacterial properties and physical and mechanical properties were tested. The effect of nano- TiO_2 on antibacterial properties and physical and mechanical properties of antibacterial paper was studied. Nano- TiO_2 antibacterial paper had inhibitory effect on staphylococcus aureus and escherichia coli. The concentration values of different kinds of TiO_2 antibacterial paper were different when they reached the best antibacterial effect. In addition, nano- TiO_2 antibacterial agent had no significant effect on whiteness, folding resistance, tear strength and bursting strength of paper. On the basis of maintaining its original physical and mechanical properties, the nano- TiO_2 antibacterial paper can effectively inhibit the propagation and growth of bacteria, and can be widely used as packaging paper with antibacterial effect.

KEY WORDS: nano- TiO_2 ; antibacterial paper; antibacterial properties; physical properties

纸质包装材料是包装材料的重要种类之一, 随着人们对环保要求的提高, 纸质包装材料的用量也越来越大。通常, 纸质包装材料的主要成分为纤维素和半纤维素, 在合适的湿度和温度条件下, 细菌在纤维上极易繁殖, 进而导致包装用纸的发霉生菌, 影响其正常使用^[1-4]。由此, 赋予包装用纸抗菌性能, 使其具

有一定的功能性, 抑制细菌生长, 具有一定的实际意义和应用前景。在常见的抗菌剂种类中, 纳米二氧化钛是一种性能良好的抗菌剂, 其抗菌原理基于光催化反应, 在特定波长的照射下, 其具有很强的光氧化还原功能, 在较短时间内可杀死微生物^[5-9]。将纳米二氧化钛尝试应用于纸质包装材料上, 拟生产具有抗菌

收稿日期: 2018-06-14

基金项目: 江苏省苏北科技专项 (SZ-SQ2017013); 国家自然科学基金 (31770607)

作者简介: 何悦 (1996—), 女, 南京林业大学本科生, 主攻包装材料。

通信作者: 徐朝阳 (1979—), 男, 南京林业大学副教授, 主要研究方向为生物质材料。

性的包装用纸。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料：锐钛型纳米二氧化钛、金红型纳米二氧化钛、六偏磷酸钠，均购于麦克林化工有限公司；包装用纸，购于江苏凤丝实业有限公司。

主要仪器：YTO-218/2 半自动刮膜机，东莞市优图仪器设备有限公司；DZF-6090 真空干燥箱，上海精宏实验设备有限公司；YQ-Z-48A 白度颜色测定仪，中国杭州轻通仪器开发公司；YQ-Z-31 耐折仪，中国四川长江造纸厂；J-SLY1000A 纸张撕裂度仪，四川长江造纸仪器有限责任公司；YQ-Z23A 纸张耐破度测定仪，中国杭州轻通仪器开发公司。

1.2 抗菌纸的制备

按照不同种类（锐钛型纳米 TiO_2 ，金红型纳米 TiO_2 ，锐钛型纳米 TiO_2 与金红型纳米 TiO_2 以质量比为 2 : 1 配制成复合型纳米 TiO_2 ）不同配比（质量分数分别为 2%，4%，6%，8%，10%，以及空白对照组）将纳米 TiO_2 溶解在去离子水中，加入分散剂六偏磷酸钠，超声分散 5 min，制得一定浓度的纳米 TiO_2 分散液。将一定量的纳米 TiO_2 分散液均匀涂布于包装用纸表面，烘干即可^[6]。

1.3 性能测试

1) SEM 测试。将试样裁成 10 mm×10 mm 的方形纸片，烘干后将纸片粘在样品座上的导电胶带上。

将样品座放入样品交换室后抽真空，当真空值达到固定值后停止，开始拍电镜图。

2) 抗菌性。实验采用直径为 10 mm 的圆形试样纸片，大肠杆菌及金黄色葡萄球菌作为测试菌种，采用抑菌环法，测量抑菌环大小，用来表征抗菌纸的抗菌性。

3) 白度。实验采用 75 mm×150 mm 的矩形试样纸片，根据 GB/T 22879—2008 对抗菌纸进行白度测试。

4) 耐折度。实验采用 15 mm×150 mm 的矩形试样纸片，根据 GB/T 457—2008 对各样品进行耐折性能测试。

5) 撕裂度。实验采用 63 mm×50 mm 的矩形试样纸片，根据 GB/T 455—2002 对抗菌纸进行撕裂度测试。

6) 耐破度。实验采用 70 mm×70 mm 的矩形试样纸片，根据 GB/T 454—2002 对抗菌纸进行耐破度测试。

2 结论与分析

2.1 SEM 分析

空白样纸张和纳米 TiO_2 （6%）抗菌纸的平面扫描电镜见图 1，可以看出，空白样纸张的表面结构较平整，光滑程度较高。从纳米 TiO_2 （6%）抗菌纸的表观形貌来看，纳米 TiO_2 颗粒状物质均匀分散于抗菌纸表面，呈现出较好的规律性。由此可见，与空白样相比，抗菌纸表面较为粗糙。

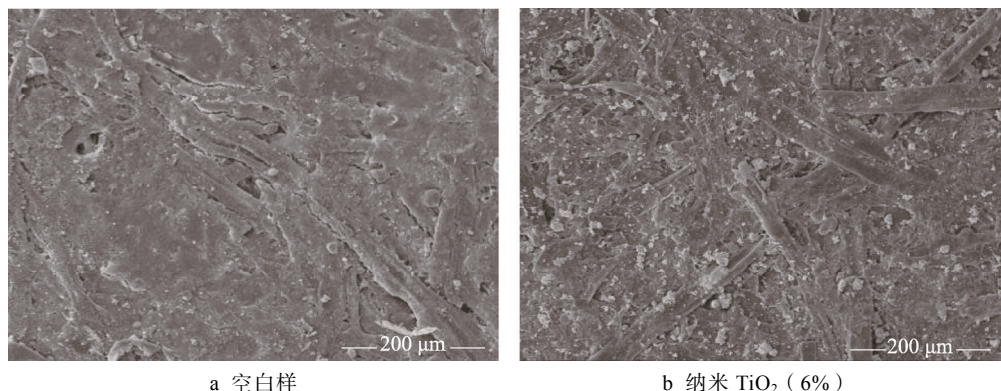


图 1 抗菌剂涂布前后扫描电镜

Fig.1 Scanning electron microscopy before and after coated with antibacterial agent

2.2 抗菌性分析

2.2.1 大肠杆菌

纳米 TiO_2 对抗菌纸抑菌率的影响见图 2，可以看出，纳米 TiO_2 抗菌纸对大肠杆菌有抑制效果，且抗菌纸的抑菌作用随着纳米 TiO_2 含量的增加而不断增强。在光催化的作用下，纳米 TiO_2 产生出很强的光

氧化性与还原性，主要因为纳米 TiO_2 的高催化活性的游离基被光所激活，可高效催化、光解附着于物体表面的各种有机物以及无机物^[4]。这说明随着纳米 TiO_2 含量的增多，具备抑菌活性的金属离子溶出得越多，可有效提高纸张的抑菌性能^[10]。3 种纳米 TiO_2 抗菌剂在相同浓度的条件下，锐钛型 TiO_2 抗菌剂的抗菌效果最佳，说明锐钛型 TiO_2 抗菌剂对大肠杆菌

的抗菌活性最强。锐钛型纳米 TiO_2 的质量分数为 2% 时, 呈现出最佳抗菌效果; 金红型与复合型纳米 TiO_2 在质量分数为 4% 时, 呈现出最佳抗菌效果。随着涂布质量分数的逐渐增大, 抗菌纸对大肠杆菌的抑制效果趋于平缓。

2.2.2 金黄色葡萄球菌

影响菌种抑制率的试验效果见图 3。抗菌纸抑菌效果随纳米 TiO_2 含量的增加而增强, 在增加到一定

值时, 出现下降趋势。这主要是因为纳米 TiO_2 在光催化的作用下, 活化了纳米 TiO_2 的高催化活性自由基, 产生了抗菌效果^[11]。这表明, 随着纳米 TiO_2 含量的增多, 纳米 TiO_2 中具有抗菌活性的金属离子越易溶解, 从而提高了纸张的抗菌性能^[12]。由图 3 可知, 3 种纳米 TiO_2 抗菌剂在相同浓度的条件下, 锐钛型纳米 TiO_2 抗菌剂的抗菌效果最佳, 说明锐钛型纳米 TiO_2 抗菌剂对金黄色葡萄球菌的抗菌活性较强。金红型纳米 TiO_2 质量分数为 2% 时, 呈现出最佳抗菌效果,

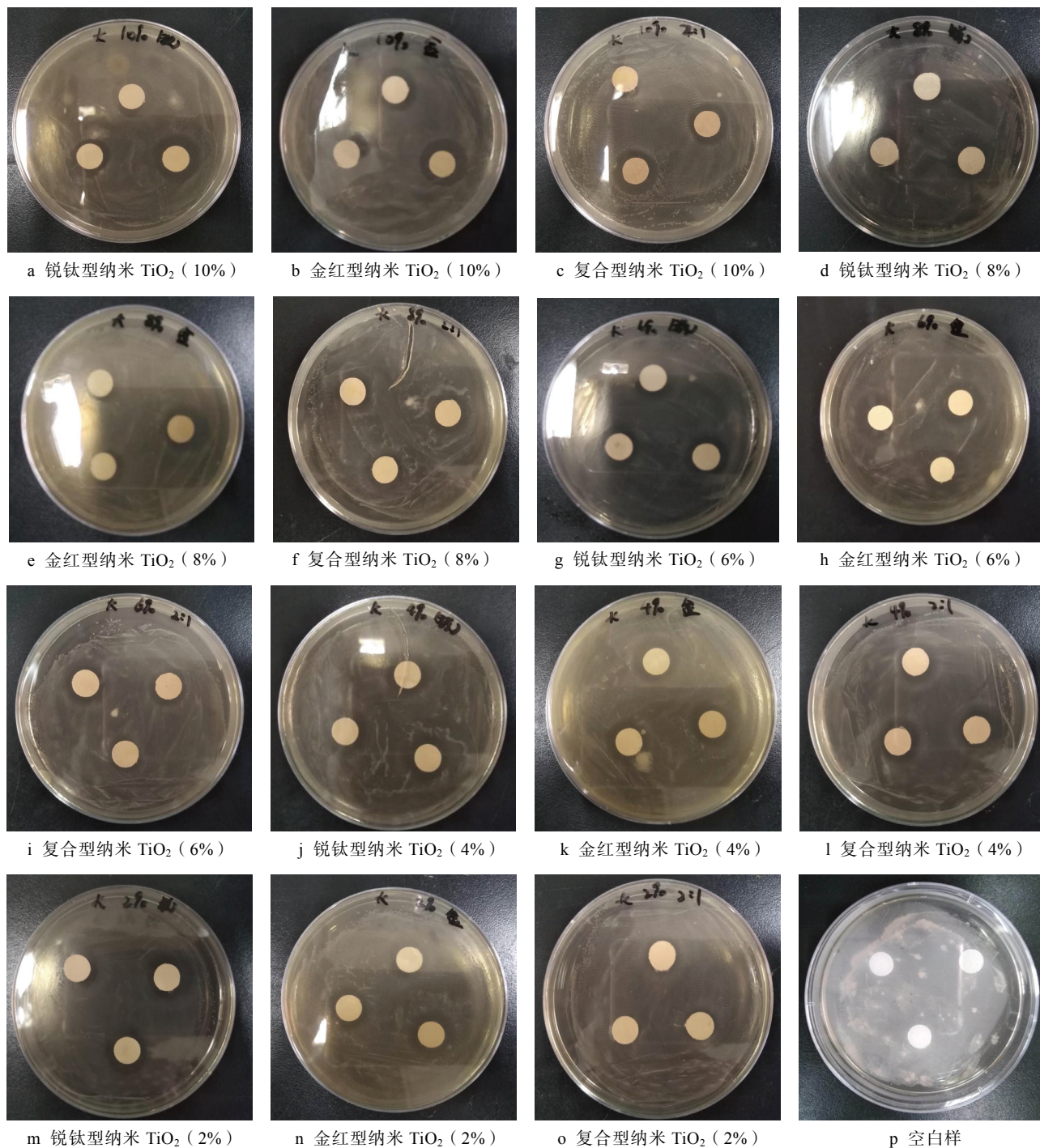


图 2 涂布大肠杆菌后的抑菌环
Fig.2 Bacteriostasis after coated with of escherichia coli

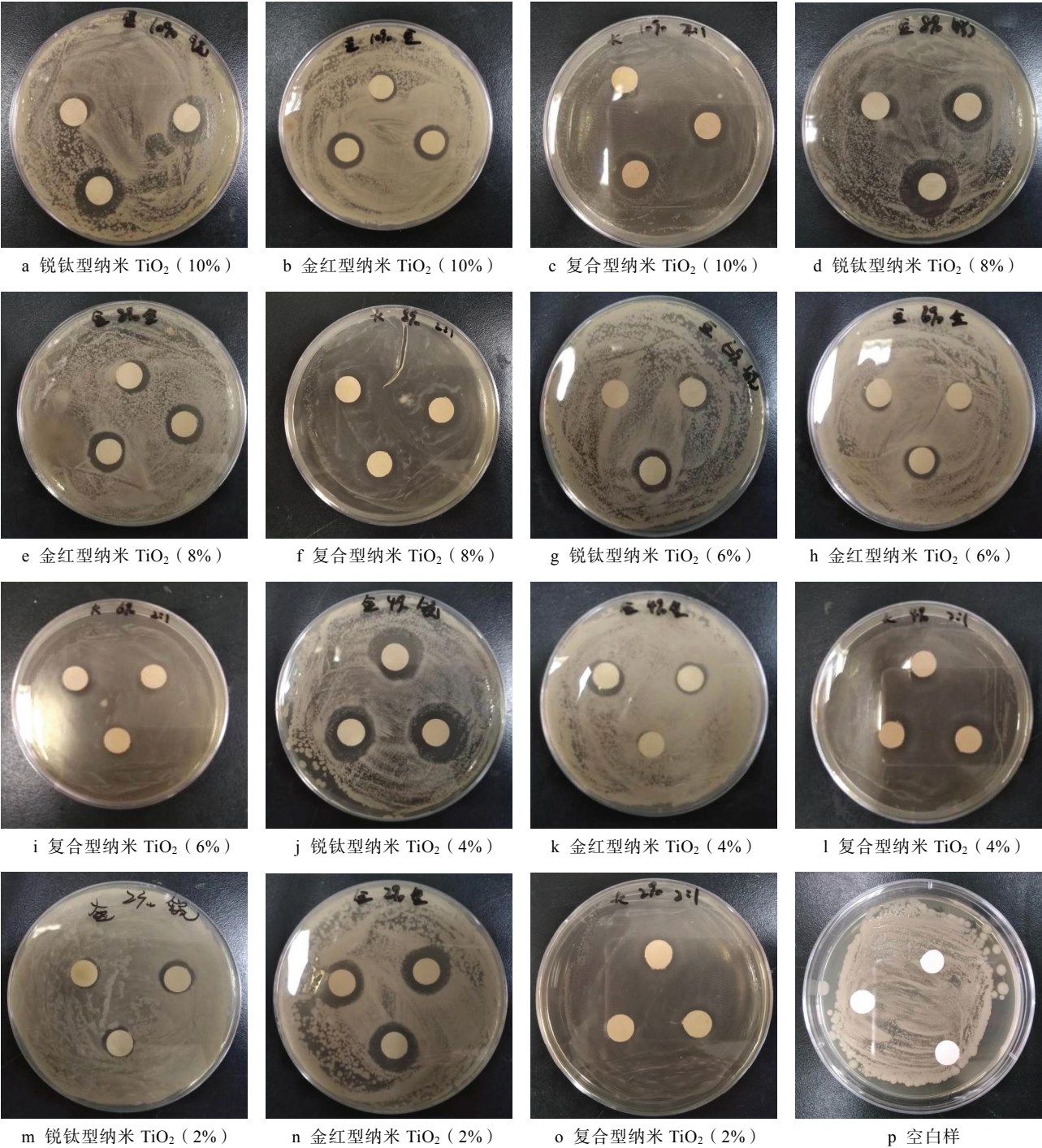


图 3 涂布金黄色葡萄球菌后的抑菌环
Fig.3 Bacteriostasis after coated with staphylococcus aureus

锐钛型与复合型纳米 TiO_2 质量分数为 4% 时, 抑菌圈直径与其他质量分数的抑菌圈直径相比, 呈现出最佳抗菌效果。随着质量分数的逐渐增加, 抗菌剂对于金黄色葡萄球菌的抗菌作用趋于平缓, 综合考虑抗菌剂成本, 当金红型纳米 TiO_2 质量分数为 2% 时, 纳米 TiO_2 抗菌纸样的抗菌效果达到最佳; 当锐钛型与复合型纳米 TiO_2 的质量分数为 4% 时, 抗菌纸样的抗菌效果达到最佳。

2.3 白度分析

不同纳米 TiO_2 质量分数条件下的白度见图 4, 可以看出, 由于 3 种抗菌剂均呈白色溶液, 对于纸张的白度影响不大。当纳米 TiO_2 的质量分数为 2% 时, 白度达到最佳值, 其中增幅最大的锐钛型抗菌纸白度与空白样 (81.47%) 相比, 仅增加了 0.33%, 抗菌纸基本保留着空白样的白度数值, 这说明纳米 TiO_2 对纸张的白度值基本没有影响。

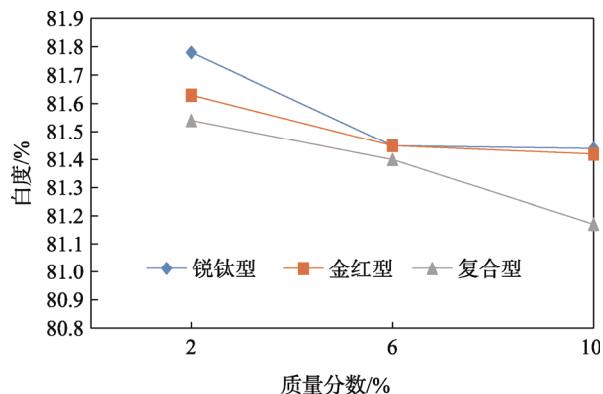


图4 不同纳米 TiO₂ 质量分数条件下的白度
Fig.4 Whiteness under different concentration conditions of nano-TiO₂

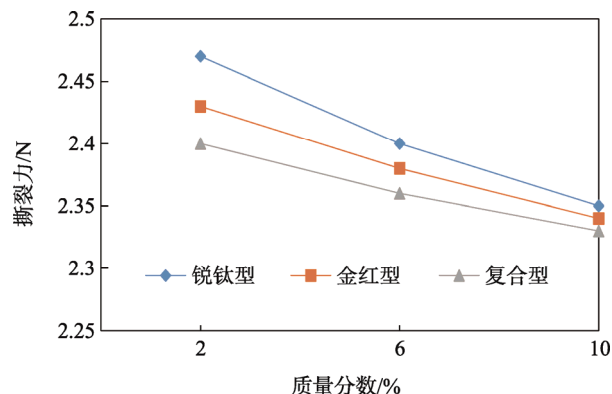


图6 不同纳米 TiO₂ 质量分数条件下的撕裂度
Fig.6 Tear strength under different concentration conditions of nano-TiO₂

2.4 耐折度分析

不同纳米 TiO₂ 质量分数条件下的耐折度见图 5, 可以看出, 3 种纳米 TiO₂ 抗菌剂在相同浓度的条件下, 锐钛型纳米 TiO₂ 的耐折性能最佳。3 种抗菌纸的耐折性能随着纳米 TiO₂ 含量的增加, 呈现小幅度的变化。当纳米 TiO₂ 的质量分数为 2% 时, 耐折性能相对有所提升, 但与空白样 (71 次) 相比, 仅增加了 8 次, 耐折次数并未得到实质性的提高。由此可知, 纳米 TiO₂ 对于纸张耐折性能的影响不大, 纸张的耐折性主要取决于基材包装用纸的耐折度^[13-14]。

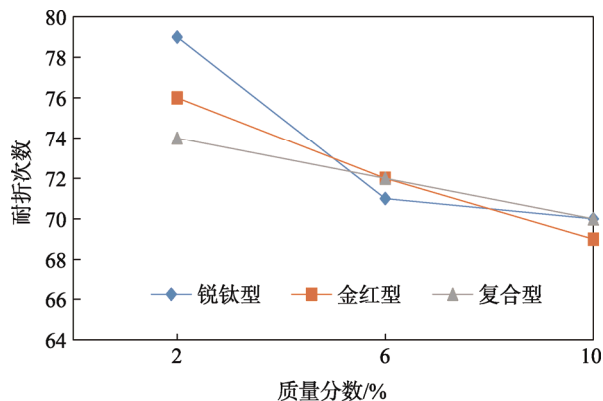


图5 不同纳米 TiO₂ 质量分数条件下的耐折度
Fig.5 Folding resistance under different concentration conditions of nano-TiO₂

2.5 撕裂度分析

不同纳米 TiO₂ 质量分数条件下的撕裂度见图 6, 可以看出, 3 种纳米 TiO₂ 抗菌剂在相同浓度的条件下, 锐钛型纳米 TiO₂ 撕裂性能最佳。3 种抗菌纸的撕裂性能随着纳米 TiO₂ 含量的增加, 呈现小幅度的变化。当纳米 TiO₂ 质量分数为 2% 时, 撕裂度达到最佳值, 其中增幅最大的锐钛型抗菌纸撕裂力与空白样 (2.32 N) 相比, 仅增加了 0.16 N。由此, 纳米 TiO₂ 抗菌剂的加入对于纸张撕裂性能的影响不大, 这主要是因为影响撕裂度的因素主要与纸张自身性能以及

纸浆的纤维性质有关, 与涂布试剂种类和涂布量关系不大^[15]。

2.6 耐破度分析

不同纳米 TiO₂ 质量分数条件下的耐破度见图 7, 可以看出, 3 种纳米 TiO₂ 抗菌剂在相同质量分数的条件下, 锐钛型纳米 TiO₂ 的耐破性能最佳。3 种抗菌纸的耐破性能随着纳米 TiO₂ 含量的增加, 涂布面朝上和朝下的抗菌纸耐破度均呈现小幅度的变化, 当纳米 TiO₂ 质量分数为 2% 时, 耐破度数值最大, 其中增幅

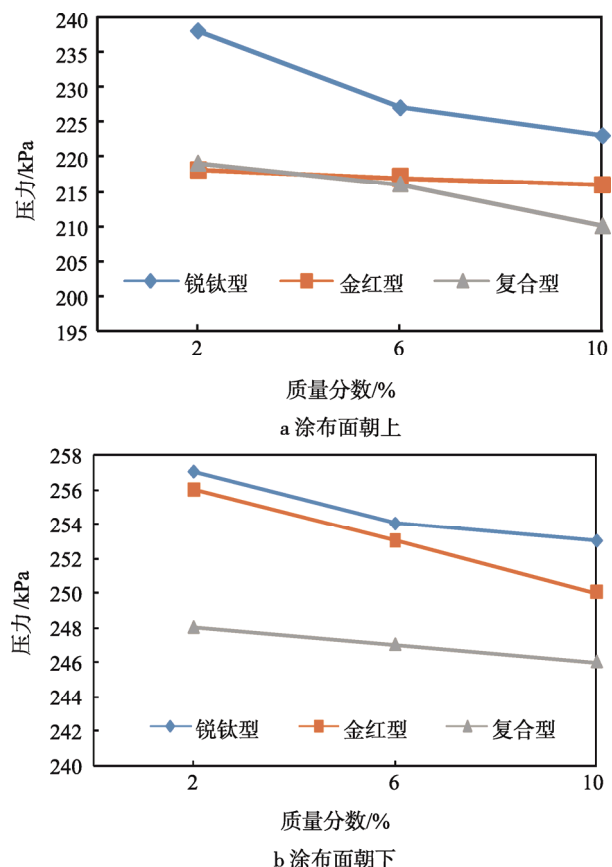


图7 不同纳米 TiO₂ 质量分数条件下的耐破度
Fig.7 Bursting strength under different concentration conditions of nano-TiO₂

最大的锐钛型抗菌纸耐破度与空白样 (216 kPa) 相比, 增加了 22 kPa, 纸张耐破度主要取决于纸张纤维的交织情况、纤维的自身强度和分子间作用力。由此, 在涂布量较少的情况下, 纳米 TiO_2 抗菌剂对于纸张耐破性能的影响不大^[15-16]。

3 结语

1) 纳米 TiO_2 抗菌纸对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有明显的抑制作用。3 种抗菌剂中, 锐钛型纳米 TiO_2 抗菌剂的抗菌效果最佳。对于大肠杆菌, 锐钛型纳米 TiO_2 的质量分数为 2% 时, 呈现出最佳抗菌效果; 金红型与复合型纳米 TiO_2 质量分数为 4% 时, 呈现出最佳抗菌效果。对于金黄色葡萄球菌, 锐钛型与复合型纳米 TiO_2 质量分数为 4% 时, 呈现出最佳抗菌效果; 金红型纳米 TiO_2 质量分数为 2% 时, 呈现出最佳抗菌效果。

2) 纸张的白度与空白样相比, 抗菌纸基本保持着空白样的白度数值, 说明纳米 TiO_2 对纸张的白度值基本没有影响。

3) 纳米 TiO_2 抗菌纸的物理力学性能与空白样相比, 均呈现小幅度的变化, 说明纳米 TiO_2 抗菌剂对于纸张的物理力学性能无显著影响。

参考文献:

- [1] 周亮. 抗菌纸的研究进展[J]. 包装工程, 2005, 26(5): 31—32.
ZHOU Liang. Research Progress in Antibacterial Paper[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(5): 31—32.
- [2] 黄崇杏, 鲍若璐, 段丹丹. 抗菌纸的研究进展[J]. 包装学报, 2009(1): 34—38.
HUANG Chong-xing, BAO Ruo-lu, DUAN Dan-dan. Research Progress in Antibacterial Paper[J]. Journal of Packaging, 2009(1): 34—38.
- [3] 田雪, 沈静, 孙斌, 等. 新型抗菌丝绸壁纸制备及其性能检测[J]. 现代纺织技术, 2015, 23(2): 20—23.
TIAN Xue, SHEN Jing, SUN Bin, et al. Preparation and Performance Test of New Antibacterial Silk Wallpaper[J]. Modern Textile Technology, 2015, 23(2): 20—23.
- [4] 杨开吉, 苏文强. 纸张抗菌剂的研究进展[J]. 造纸化学品, 2006, 18(5): 26—29.
YANG Kai-ji, SU Wen-qiang. Research Progress on Paper Antibacterial Agent[J]. Paper Chemicals, 2006, 18(5): 26—29.
- [5] SUBHAPRIYA S, GOMATHIPRIYA P. Green Synthesis of Titanium Dioxide (TiO_2) Nanoparticles by Trigonella Foenum-graecum Extract and Its Antimicrobial Properties[J]. Microbial Pathogenesis, 2018, 116: 215—220.
- [6] 龙玲, 万祥龙, 王金林. 抗菌型饰面人造板的研究[J]. 林业科学, 2006, 42(12): 114—119.
LONG Ling, WAN Xiang-long, WANG Jin-lin. Research on Antibacterial Veneer Wood-based Panels[J]. Forestry Science, 2006, 42(12): 114—119.
- [7] 尹兴, 孙诚, 付春英, 等. 纳米二氧化钛/聚乳酸抗菌薄膜的制备和性能[J]. 包装工程, 2017, 38(15): 36—40.
YIN Xing, SUN Cheng, FU Chun-ying, et al. Preparation and Performance of Nano Titanium Dioxide Polylactic Acid Antibacterial Film Preparation and Performance[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(15): 36—40.
- [8] 林华香, 周塘华, 林倩影, 等. 医用 PVC 表面 TiO_2 -ZnO 膜的制备及光催化抗菌性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(4): 46—50.
LIN Hua-xiang, ZHOU Tang-hua, LIN Qian-ying, et al. Preparation and Photocatalytic Antibacterial Properties of TiO_2 -ZnO Coating of Medical-grade PVC Materials[J]. Surface Technology, 2017, 46(4): 46—50.
- [9] 孙檬茜, 陈耀斌, 李良超, 等. 无机抗菌剂的研究进展[J]. 科技创新导报, 2011(18): 1.
SUN Meng-qian, CHEN Yao-bin, LI Liang-chao, et al. Research Progress of Inorganic Antibacterial Agents[J]. Science and Technology Innovation Guide, 2011(18): 1.
- [10] 袁麟, 钱学仁. 国内外抗菌纸的研发现状与发展趋势[J]. 中国造纸, 2013, 32(2): 56—60.
YUAN Lin, QIAN Xue-ren. Research and Development Trend of Antibacterial Paper at Home and Abroad[J]. China Paper Making, 2013, 32(2): 56—60.
- [11] 尹彦娜, 刘全校, 许文才. 抗菌剂在抗菌纸中的应用研究[J]. 北京印刷学院学报, 2013, 21(2): 14—18.
YIN Yan-na, LIU Quan-xiao, XU Wen-cai. Application of Antibacterial Agents in Antibacterial Paper[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2013, 21(2): 14—18.
- [12] 曾旭, 张红杰, 胡稳, 等. 高效抗菌纸的研究进展[J]. 纸和造纸, 2015, 34(5): 54—60.
ZENG Xu, ZHANG Hong-jie, HU Wen, et al. Research Progress of High Efficiency Antibacterial Paper[J]. Paper and Papermaking, 2015, 34(5): 54—60.
- [13] 李海峰, 邵明秀, 龙柱. 改性淀粉抗菌剂对纸张抗菌性能和物理性能研究[J]. 中国造纸, 2006,

- 25(8): 51—55.
- LI Hai-feng, SHAO Ming-xiu, LONG Zhu. Antibacterial Properties and Physical Properties of Modified Starch Antibacterial Agents on Paper[J]. China Paper, 2006, 25(8): 51—55.
- [14] 陈志杭, 杨相毅, 沙力争. 湿部条件对瓦楞原纸物理性能的影响[J]. 湖南造纸, 2008(3): 19—20.
- CHEN Zhi-hang, YANG Xiang-yi, SHA Li-zheng. Influence of Wet end Conditions on Physical Properties of Corrugated Paper[J]. Hunan Paper, 2008(3): 19—20.
- [15] 杨婷婷. 纤维特征对纸张结构和性能的影响[J]. 轻工科技, 2007, 23(10): 15—18.
- YANG Ting-ting. Influence of Fiber Characteristics on the Structure and Properties of Paper[J]. Light Industry Technology, 2007, 23(10): 15—18.
- [16] 洪英, 钟泽辉, 郑朝位, 等. 纳米羧甲基壳聚糖抗菌纸的制备及其力学性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(19): 50—53.
- HONG Ying, ZHONG Ze-hui, ZHENG Zhao-wei, et al. Preparation and Mechanical Properties of Nano Carboxymethyl Chitosan Antibacterial Paper[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(19): 50—53.