

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ УПАКОВОЧНОЙ БУМАГИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2019 г. Б. Р. Таусарова^{1*}, М. Ш. Сулейменова¹, Г. А. Баймаханов²

¹Алматинский технологический университет, Алматы, Республика Казахстан

²Казахский национальный университет им аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

*E-mail: birtausarova@mail.ru

Поступила в редакцию 23.01.2020

После доработки 22.02.2020

Принята к публикации 05.03.2020

Проведены исследования по разработке бумажных упаковочных материалов с антибактериальными свойствами с применением наночастиц диоксида титана. Синтез наночастиц диоксида титана получали гидролизом тетрахлорида титана в щелочной среде, регулируя значение pH водным раствором аммиака при температуре 30–60°C. Изучено влияние условий протекания реакций на синтез наночастиц диоксида титана, pH среды, найдены оптимальные условия синтеза. Определены параметры обработки упаковочных материалов из бумаги водными растворами наночастиц диоксида титана, придающих антимикробные свойства. Методом электронно-сканирующей микроскопии и энергодисперсионного микроанализа показано, что необработанная упаковочная бумага содержит С – 64.69%, О – 35.31%, после модификации раствором наночастиц диоксида титана на поверхности обработанной бумаги образуются частицы диоксида титана в пределах 16.46–21.14%, которые распределены достаточно неравномерно в зависимости от исходной концентрации наночастиц диоксида титана. Модифицированные предлагаемым составом упаковочные материалы показали высокую устойчивость к действию микроорганизмов. Применение разработанной антимикробной пищевой упаковки позволит снизить потери и обеспечить сохранение качества и безопасности пищевых продуктов в процессе транспортировки, хранения и реализации.

ВВЕДЕНИЕ

Упаковочные материалы играют важную роль в обеспечении безопасности и сохранности пищевых продуктов в основном из-за повышенных требований с точки зрения безопасности продукта, продления срока годности, эффективности затрат, экологических проблем и удобства для потребителей. Традиционные полимеры из углеводородов (полипропилен, полистирол, полиэтилен и др.), используемые для изготовления упаковок разного типа, после утилизации так и остаются на многие века в неизменном виде. Они не разлагаются и не усваиваются природой, выделяя при этом вредные соединения в окружающую среду: почву и воду, также оставаясь целыми и нерушимыми, способны наносить множество механических повреждений животным, загрязнять водоемы и сушу.

Упаковка из традиционных полимеров при повышении температуры внешней среды начинает выделять вредные соединения непосредственно в пищевую продукцию и воду, попадая затем в организм. Полимеры из углеводородов являются хорошими рассадниками для болезнетворных бактерий, что доказано учеными из разных стран мира.

Промышленность и потребители все больше сосредотачиваются на разработке биоразлагаемых упаковочных материалов, которые могли бы лучше сохранить качество продуктов питания и увеличить их срок годности [1–4]. Во время обработки, упаковки, хранения, доставки и сбыта пищевые продукты подвергаются воздействию дневного и искусственного света, что значительно сокращает срок их годности и ухудшает качество. Пищевая чувствительность к свету зависит от многих факторов, в том числе от силы источника света и его

типа, длины излучения, оптических свойств упаковочных материалов, концентрации кислорода в пище и температуры. Одним из инновационных способов влияния на безопасность продуктов питания является ввод в упаковочный материал добавок, обладающих антимикробной и антиоксидантной активностью. Это позволяет обеспечить дополнительную защиту от микробиологического риска за счет снижения роста поверхностной микрофлоры. Основными требованиями, предъявляемыми к антимикробным добавкам, является их санитарно-гигиеническая безопасность при контакте с пищевыми продуктами, полифункциональность и стабильность на всех стадиях переработки полимерной композиции. Эксплуатационные характеристики упаковочных материалов после введения добавок должны быть сохранены. Развитие нанотехнологий позволяет получать материалы, обладающие уникальными свойствами и идеально подходящие на роль упаковочных материалов, способных значительно увеличить сроки хранения пищевых продуктов [5–15].

Внедрение наночастиц металлов и наноструктурированных материалов в производство бумаги с целью придания антимикробных свойств в настоящее время расширяется [16–20]. Диоксид титана – инертный, дешевый и нетоксичный материал – широко применяется в медицине в качестве биосовместимых и антибактериальных покрытий, для создания газовых сенсоров, безвредного для человека белого красителя, при производстве солнцезащитных кремов для поглощения УФ-излучения [21–22]. Экологическая совместимость, нетоксичность и низкая цена – практические преимущества диоксида титана. В настоящее время широко проводятся исследования, направленные на разработку упаковочных материалов с антибактериальными свойствами, модифицированных наночастицами диоксида титана [23–27].

Целью настоящего исследования является разработка антимикробной композиции на основе наночастиц диоксида титана, придание упаковочным материалам из бумаги/картона антимикробных свойств за счет фиксации на поверхности наночастиц диоксида титана.

Таблица 1. Концентрации исходных компонентов

Образец	Исходный реагент (TiCl ₄), мл	Среда (pH)	Температура, °С	HCl (1 н)/ H ₂ O, мл	NH ₄ OH, мл
1	2.74	2–3	30	9 / 50	10
2	2.74	7–8	30	4.5 / 50	10
3	2.74	10–11	30	1.8 / 50	10
4	2.74	2–3	40	9 / 50	10
5	5.9	7–8	50	4.5 / 50	10
6	10	10–11	60	1.8 / 50	10

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид титана, тетрахлорид титана – бинарное соединение титана и хлора с формулой TiCl₄. При нормальных условиях бесцветная подвижная прозрачная ядовитая жидкость, дымящаяся на воздухе, гидролизуется водой и водяным паром с выделением хлористого водорода и образованием оксидов и оксихлоридов титана. Молекулярная масса – 189.71 г/моль, $T_{пл}$ – 24.8°С, $T_{кип}$ – 136.4°С.

Соляная кислота (хлористоводородная кислота) – раствор хлор водорода (HCl) в воде, сильная одноосновная кислота, бесцветная, прозрачная, едкая жидкость, дымящаяся на воздухе. Молекулярная масса – 36.46 г/моль, плотность – 1.19 г/см³, $T_{пл}$ – 30°С, $T_{кип}$ – 48°С.

Аммиак (нитрид водорода) – химическое соединение азота и водорода с формулой NH₃, при нормальных условиях бесцветный газ с резким характерным запахом, обладает высокой полярностью и хорошей растворимостью в воде. Молекулярная масса – 17.3 г/моль, плотность – 0.77 г/см³, $T_{пл}$ – 77.73°С, $T_{кип}$ – 33.34°С.

Микроскопические исследование проводили при помощи электронной сканирующей микроскопии JSM-6510LA.

Исследование бактерицидности модифицированных упаковочных материалов проводили по следующей методике. Образцы помещали в чашки Петри, содержащие Endo-среду с предварительно высевными бактериями, и термостатировали при 19°С. Зону просветления определяли спустя 24 ч после бактериального посева путем измерения диаметра просветления вокруг обработанного материала. В качестве тест-культур использовали штаммы бактерий *Escherichia coli*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наночастицы TiO₂ получали гидролизом тетрахлорида титана (TiCl₄) в щелочной среде, регулируя значение pH водным раствором аммиака при температуре 30–60°С. Для определения оптимальных концентраций исходных компонентов проведены серии опытов (табл. 1).

С целью определения размера наночастиц диоксида титана и изучения их агрегативной устойчивости проведены исследования методом электронно-сканирующей микроскопии. Изучение представленных образцов показало (рис. 1), что при pH 2–8 образуются наночастицы диоксида титана размером 35–78 нм, с возрастанием pH среды размеры наночастиц достигают

450 нм–1.05 мкм. Исследования (рис. 2) показали, что с возрастанием температуры при pH 2–3 размеры наночастиц диоксида титана увеличиваются до 150–210 нм. С ростом исходной концентрации $TiCl_4$ размеры наночастиц диоксида титана (рис. 3) достигают 1.34–2.90 мкм.

Водный раствор наночастиц TiO_2 наносили распылением на упаковочный материал – бумагу

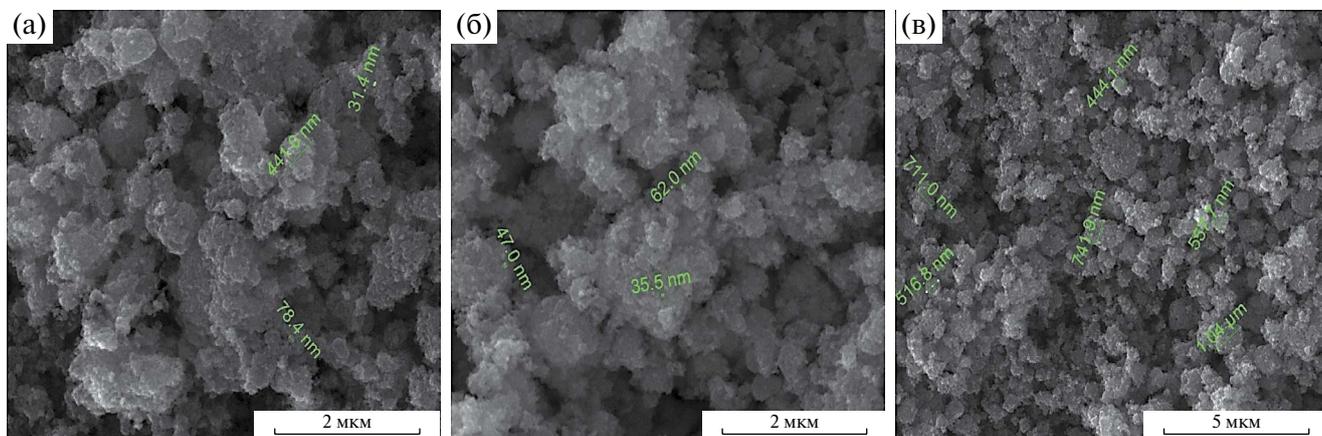


Рис. 1. Фотографии наночастиц TiO_2 при pH 2–3 (а), 7–8 (б), 10–11 (в).

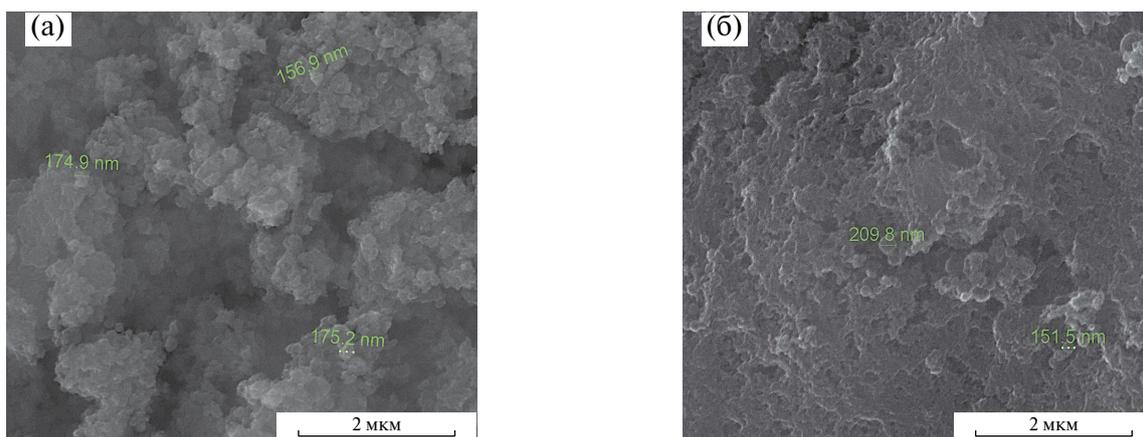


Рис. 2. Фотографии наночастиц TiO_2 при pH 3–4 при температуре 40° (а) и 50°С (б).

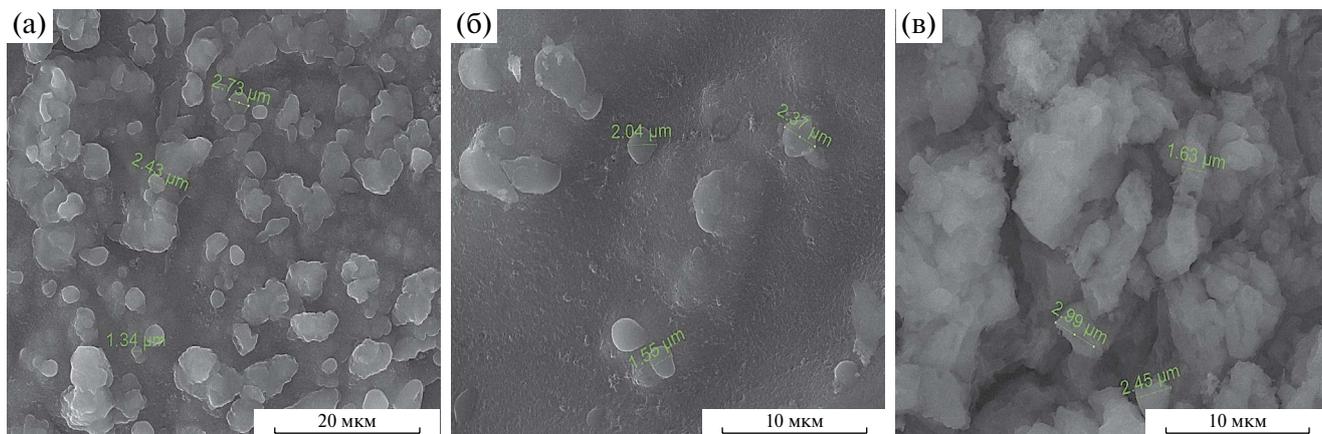


Рис. 3. Фотографии наночастиц TiO_2 образцов 4 (а), 5 (б), 6 (в).

или картон. Данный выбор основывался на том, что по сравнению со всеми материалами для пищевых упаковок такая основа экологически безопасна, гигиенична, быстро разлагается естественным путем, что особенно важно при переработке отходов. Образцы упаковочной бумаги, обработанные различными концентрациями наночастиц диоксида титана, исследовали на низковакуумном растровом электронном микроскопе в комплексе с энергодисперсионным рентгеновским спек-

трометром. Согласно электронно-сканирующей микроскопии и энергодисперсионному микроанализу (рис. 4) необработанная упаковочная бумага содержит С – 64.69%, О – 35.31%. После модификации раствором наночастиц диоксида титана на поверхности обработанной бумаги образуются частицы диоксида титана – 16.46–21.14%, которые распределены достаточно неравномерно в зависимости от исходной концентрации наночастиц диоксида титана.

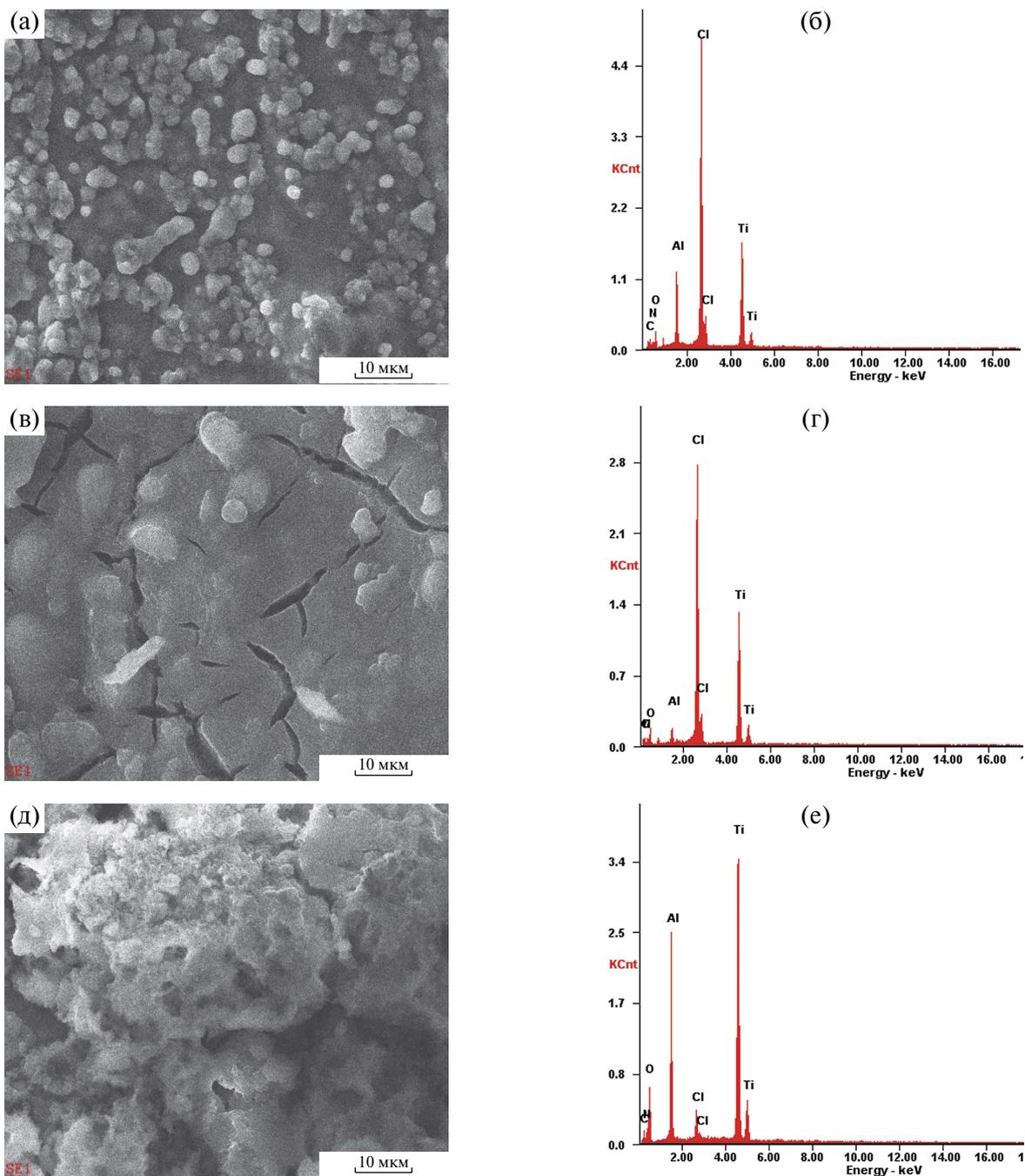


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки бумаги, обработанной наночастицами диоксида титана образцов 2 (а), 5 (в), 6 (д), и энергодисперсионный микроанализ (б, г, е) соответственно.

Таблица 2. Антимикробные свойства упаковочных материалов, модифицированных наночастицами диоксида титана

Образец	Зона задержки роста, <i>E. coli</i> , мм
1	1–2
2	1–3
4	2–3
5	2–4
Контрольный образец	Сплошной рост

Антимикробное действие оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами. Результаты исследований показали, что в контрольных образцах наблюдается высокий рост микроорганизмов. В обработанных растворами наночастиц диоксида титана образцах наблюдается зона задержки роста микроорганизмов *E. coli* в пределах 1–4 мм (табл. 2). С ростом концентрации наночастиц диоксида титана антибактериальные свойства упаковочных материалов из бумаги возрастают. О высокой бактерицидной активности наночастиц диоксида титана против таких микроорганизмов, как *S. aureus*, *E. coli* и *Salmonella enteritidis*, а также о дезинфекции упаковки для пищевых продуктов данные представлены в [8, 28–30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы наночастицы диоксида титана размером 35–75 нм, с ростом температуры и pH среды размеры наночастиц увеличиваются. Результаты проведенных исследований показали эффективность применения предлагаемой антимикробной композиции на основе наночастиц диоксида титана. Разработанная антимикробная композиция на основе наночастиц диоксида титана для упаковочных материалов из бумаги предотвращает порчу пищевых продуктов, подавляя развитие микроорганизмов, что позволяет увеличить срок хранения пищевых продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mangaraj S., Yadav A., Bal L.M. et al.* Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review // *J. Package Technol. Res.* 2019. V. 3. P. 77. <https://doi.org/10.1007/s41783-018-0049-y>
2. *Luckachan G.E., Pillai C.K.S.* Biodegradable Polymers. A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives // *J. Polym. Environ.* 2011. V. 19. P. 637. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0317-1>
3. *Grujic R., Vujadinovic D., Savanovic D.* Biopolymers as Food Packaging Materials // *Advances in Applications of Industrial Biomaterials.* 2017. P. 139. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-62767-08>
4. *Rhim J.-W., Park H.-M., Ha C.-S.* Bio-nanocomposites for food packaging applications // *Prog. Polym. Sci.* 2013. V. 38. P. 1629. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008>
5. *Farhoodi M.* Materials for Food Packaging Applications: Characterization and Safety Evaluation Food Nanocomposite // *Eng. Rev.* 2016. V. 8. P. 35. <https://doi.org/10.1007/s12393-015-9114-2>
6. *Ananda A.P., Manukumar H.M., Umesh S. et al.* A Relook at Food Packaging for Cost Effective by Incorporation of Novel Technologies // *J. Package Technol. Res.* 2017. V. 1. P. 67. <https://doi.org/10.1007/s41783-017-0011-4>
7. *Таусарова Б.П., Саменова К. С.* Разработка упаковочных материалов для пищевой промышленности на основе наночастиц серебра // *Наноиндустрия.* 2018. № 3. С. 268. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2018.83.3.268.273>
8. *Huang Y., Chen X., Wang Q.* Recent Developments in Food Packaging Based on Nanomaterials // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. P. 830. <https://doi.org/10.3390/nano8100830>
9. *Youssef A.M., El-Sayed S.M.* Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and outlook // *Carbohydr. Polym.* 2018. V.193. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.088>
10. *Garcia C.V., Shin G.H., Kim J.T.* Metal oxide-based nanocomposites in food packaging: Applications, migration, and regulations // *Trends in Food Science Technology.* 2018. V. 82. P. 21. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.021>
11. *Sharma C., Dhiman R., Rokana N., Panwar H.* Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food – A review // *Front Microbiol.* 2017. V. 8. P. 1735. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01735>
12. *Bajpai V.K., Kamle M., Shukla S. et al.* Prospects of using nanotechnology for food preservation, safety, and security // *Journal of Food and Drug Analysis.* 2018. V. 26. P. 1201. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2018.06.011>
13. *Radusin T.I., Ristic I.S., Pilic B.M., Novakovic A.R.* Antimicrobial nanomaterials for food packaging applications // *Food and Feed Research.* 2016. V. 43. P. 119. <https://doi.org/10.5937/FFR1602119R>
14. *Souza V.G.L., Fernando A.L.* Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food. A review // *Food Packaging and Shelf Life.* 2016. V. 8. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.04.001>
15. *Enescu D., Cerqueira M.A., Fucinos P., Pastrana L.M.* Review. Recent advances and challenges on applications of nanotechnology in food packaging. A literature review // *Food Chem. Toxicol.* 2019. V. 134. P. 110814. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2019.110814>
16. *Jung J., Kasi G., Seo J.* Development of functional antimicrobial papers using chitosan/starch-silver nanoparticles // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V.112. P. 530. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.155>
17. *Wu W., Liu T., He H. et al.* Rheological and antibacterial performance of sodium alginate/zinc oxide composite coating for cellulosic paper // *Colloids Surf., B: Biointerfaces.* 2018. V. 167. P. 538. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.04.058>

18. *Samyn P., Barhoum A., Qhlund T., Dufresne A.* Review: nanoparticles and nanostructured materials in papermaking // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. P. 146. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1525-4>
19. *Amini E., Azadfallah M., Layeghi M., Talei-Hassanloui R.* Silver-nanoparticle-impregnated cellulose nanofiber coating for packaging paper // *Cellulose*. 2016. V. 23. P. 557. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0846-1>
20. *Tsai T.-T., Huang T.-H., Chang C.-J. et al.* Antibacterial cellulose paper made with silver-coated gold nanoparticles // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 3155. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03357-w>
21. *Goudarzi V., Shahabi-Ghahfarrokhi I.* Photo-producible and photo-degradable starch/TiO₂ bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 106. P. 661. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.058>
22. *Mallakpour S., Jarang N.* Production of bionanocomposites based on poly(vinylpyrrolidone) using modified TiO₂ nanoparticles with citric acid and ascorbic acid and study of their physicochemical properties // *Polym. Bull.* 2018. V. 75. P.1441. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2100-5>
23. *Krehula L.K., Papic A., Krehula S.* Properties of UV protective films of poly(vinylchloride)/TiO₂ nanocomposites for food packaging // *Polym. Bull.* 2017. V.74. P. 1387. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1782-4>
24. *Li W., Zhang C., Chi H. et al.* Development of Antimicrobial Packaging Film Made from Poly(Lactic Acid) Incorporating Titanium Dioxide and Silver Nanoparticles // *Molecules*. 2017. 22. P. 1170. <https://doi.org/10.3390/molecules22071170>
25. *Cheng F., Sajedin S.M., Stephen M., Kelly S.M.* UV-stable paper coated with APTES-modified P25 TiO₂ nanoparticles // *Carbohydr. Polym.* 2014. V. 114. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.076>
26. *Tang Y., Hu X., Zhang X. et al.* Chitosan/titanium dioxide nanocomposite coatings: Rheological behavior and surface application to cellulosic paper // *Carbohydr. Polym.* 2016. V. 151. P. 752. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.023>
27. *Youssef A.M., Kamel S., El-Samahy M.A.* Morphological and antibacterial properties of modified paper by PS nanocomposites for packaging applications // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 98. P. 1166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.059>
28. *Othman S.H., Abd Salam N.R., Zainal N. et al.* Research Article. Antimicrobial Activity of TiO₂ Nanoparticle-Coated Film for Potential Food Packaging Applications // *Int. J. Photoenergy*. 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/945930>
29. *Feng S., Zhang F., Ahmed S., Liu Y.* Physico-Mechanical and Antibacterial Properties of PLA/TiO₂ Composite Materials Synthesized via Electrospinning and Solution Casting Processes // *Coatings*. 2019. V. 9. P. 525. <https://doi.org/10.3390/coatings9080525>
30. *López de Dicastillo, Patiño C., Galotto M.J. et al.* Novel hollow titanium dioxide nanospheres with antimicrobial activity against resistant bacteria // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2019. V. 10. P. 1716. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.167>