

# 纳米二氧化钛对聚乙烯醇吸湿特性及 抗菌性能的影响

Effect of nano-TiO<sub>2</sub> on moisture absorption and antimicrobial activity of poly-(vinyl alcohol)-based film

唐智鹏<sup>1,2,3,4</sup>

陈晨伟<sup>1,2,3,4</sup>

谢晶<sup>1,2,3,4</sup>

TANG Zhi-peng<sup>1,2,3,4</sup> CHEN Chen-wei<sup>1,2,3,4</sup> XIE Jing<sup>1,2,3,4</sup>

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306;

3. 上海冷链装备性能与节能评价专业技术服务平台, 上海 201306;

4. 食品科学与工程国家级实验教学示范中心〔上海海洋大学〕, 上海 201306)

(1. Shanghai Ocean University College of Food Science and Technology, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Aquatic Products Processing and Storage Engineering Technology Research Center, Shanghai 201306, China;  
3. Shanghai Professional Technology Service Platform on Cold Chain Equipment Performance and Energy Saving Evaluation, Shanghai 201306, China; 4. National Experimental Teaching Demonstration Center for Food Science and Engineering [Shanghai Ocean University], Shanghai 201306, China)

**摘要:** 将纳米二氧化钛掺入聚乙烯醇中, 通过溶液流延法制备含有不同质量分数纳米二氧化钛(0.0%, 0.5%, 1.0%, 3.0%, 5.0%, 7.0%)的聚乙烯醇活性薄膜。研究了经纳米二氧化钛改性后聚乙烯醇薄膜的吸湿特性和抗菌性能。通过等温吸湿特性试验研究薄膜的吸湿特性, 并基于GAB等温吸湿模型对试验数据进行拟合表征; 分别通过对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的生长抑制试验分析薄膜的抗菌性能。研究结果表明: 纳米二氧化钛能赋予聚乙烯醇薄膜优秀的疏水性能, 随着薄膜中纳米二氧化钛含量的增加, 薄膜的吸湿特性逐渐降低, 且当环境相对湿度为11%, 33%, 57%, 75%, 84%时, 含有7%纳米二氧化钛的聚乙烯醇薄膜相对于纯聚乙烯醇薄膜的平衡含水率分别显著降低了1.53%, 3.97%, 4.10%, 7.20%, 10.70% ( $P<0.05$ ); 含有不同质量分数纳米二氧化钛的聚乙烯醇活性薄膜的吸湿特性能够用GAB等温吸湿模型进行拟合, 且模型的拟合度 $R^2$ 均达到0.99以上。

**基金项目:** 农业部海水鱼产业体系(编号:CARS-47); 2016年上海市科技兴农重点攻关项目(编号:沪农科攻字(2016)第1-1号); 上海市科委平台能力建设项目(编号:16DZ2280300); 上海市科委公共服务平台建设项目(编号:17DZ2293400); 上海海洋大学科技发展专项(编号:A2-0203-00-100218)

**作者简介:** 唐智鹏, 男, 上海海洋大学在读硕士研究生。

**通信作者:** 谢晶(1968—), 女, 上海海洋大学教授, 博士。

E-mail: jxie@shou.edu.cn

**收稿日期:** 2018-01-16

通过GAB等温吸湿模型拟合的6种聚乙烯醇活性薄膜吸湿曲线整体变化趋势相似, 属于II型等温吸湿曲线; 经纳米二氧化钛改性后的聚乙烯醇薄膜具备了抗菌性能, 金黄色葡萄球菌和大肠杆菌菌落的OD<sub>595</sub>增长趋势随着薄膜中纳米二氧化钛质量分数的增大而减小。经纳米二氧化钛改性的聚乙烯醇薄膜具有良好的疏水性和抗菌性能, 预示着其在食品包装贮藏过程中会起到有益的效果。

**关键词:** 聚乙烯醇; 纳米二氧化钛; 吸湿特性; 抗菌性能

**Abstract:** In this study, nano-titanium dioxide was incorporated into polyvinyl alcohol, and polyvinyl alcohol active films with different concentration of nano-titanium dioxide (0.0%, 0.5%, 1.0%, 3.0%, 5.0%, and 7.0%) were prepared by solution casting method. The moisture absorption and antimicrobial properties of polyvinyl alcohol films modified with nano-titanium dioxide was studied. The hygroscopic properties of the films were studied through isothermal hygroscopicity experiments, and the experimental data were fitted and characterized based on GAB isothermal hygroscopic model. The antimicrobial properties of the films were analyzed through the growth inhibition experiments of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, respectively. The results showed that nano-titanium dioxide could give excellent hydrophobicity to polyvinyl alcohol films. The hygroscopicity of the films was decreased with the increasing addition of nano-titanium dioxide, and when the relative humidity was 11%, 33%, 57%, 75% and 84%, respectively. Compared with pure PVA films, the equilibrium moisture content of polyvinyl alcohol films

containing 7% nano-titanium dioxide was significantly reduced by 1.53%, 3.97%, 4.10%, 7.20%, and 10.70%, respectively ( $P < 0.05$ ). The hygroscopicity of polyvinyl alcohol active film incorporated with different concentration of nano-titanium dioxide could be fitted by GAB isothermal moisture absorption model, and the model's fitting  $R^2$  was all above 0.99. The overall variation trend of the GAB isothermal adsorption model curve of the six PVA active films was similar, which belonged to the type II isothermal moisture absorption curve. The antimicrobial properties of the polyvinyl alcohol film were modified by adding nano-titanium dioxide. The  $OD_{595}$  growth trend of *S.aureus* and *E.coli* colonies decreased with the increase of the nano-titanium dioxide concentration in the film. The polyvinyl alcohol film modified with nano-titanium dioxide had good hydrophobicity and antibacterial performance, indicating that it might have a beneficial effect in the storage process of food packaging, and provide a reference basis for the future research and development of food packaging preservation technology.

**Keywords:** poly-(vinyl alcohol); nano-titanium dioxide; moisture absorption; antimicrobial properties

随着消费者对食品安全和食品保鲜要求的提高,迫切地要求食品活性包装技术在保护及营销方面发挥主动、积极的作用,以延长货架期或改善食品安全性和感官特性<sup>[1]</sup>。根据欧盟 ACTIPAK 项目(编号:FAIR-CT98-4170)中对活性包装技术的定义:能改变食品保存条件而延长货架期或改善食品安全与感官品质的包装技术<sup>[2]</sup>。近年来,活性包装技术应用到食品保鲜中的研究也越来越受到国内外研究者广泛的关注<sup>[3]</sup>,抗菌活性包装薄膜便是其中一种。

聚乙烯醇[poly-(vinyl alcohol), PVA]是一种水溶性生物可降解塑料,具有优异的机械性能、生物相容性、无毒无害性等特点,并且在低温干燥的条件下有良好的阻隔性能和热稳定性<sup>[4-5]</sup>,使得 PVA 作为基材或辅料,不仅在食品包装中广泛使用,而且也广泛地使用在生物医学、家庭和建筑等<sup>[6-8]</sup>。然而单纯的 PVA 薄膜疏水性较差,也不能够有效抑制食品中各类有害细菌的生长,国内外研究者为了改善 PVA 的性能,通常将 PVA 与其他生物聚合物或者活性材料相复合,如壳聚糖<sup>[9]</sup>、茶多酚<sup>[10]</sup>、纳米蒙脱土<sup>[11]</sup>和精油类物质<sup>[12-13]</sup>等。研究结果表明,以 PVA 为基材所制备的活性包装薄膜能够有效地抑制微生物的生长,一定程度上提高薄膜的机械性能和疏水性。

近年来,纳米抗菌活性物质因其不仅具有改善包装基材的疏水性和物理性能,还能赋予良好的抗菌性能而受到广泛的研究,纳米二氧化钛便是其中一种。纳米二氧化钛(nano-meter Titanium Dioxide, nano-TiO<sub>2</sub>)具有优异的化学稳定性、热稳定性、抗菌抗腐蚀性和无毒无害性等优点而受到广泛的关注<sup>[14-15]</sup>。由于光催化活性,二氧化钛在可见光或紫外光照射后具有更大的带隙能量,并在二氧化钛颗粒表面产生电子-空穴对,这些电子-空穴对可以诱导氧化还原反应杀死或抑制细菌生长<sup>[16-17]</sup>。美国食品和药物管理局已将食品级二氧化钛作为食品添加剂用于食品工业领域,其安全性也

得到了广泛的认可,这使得二氧化钛在应对食品加工和包装的卫生安全要求方面具有一定的说服力<sup>[18-19]</sup>,而纳米级二氧化钛由于具有纳米特性,比常规二氧化钛在食品领域的应用更具优势。

纳米二氧化钛主要有 2 种结晶形态:锐钛型和金红石型。其中金红石型二氧化钛比锐钛型二氧化钛有较高的硬度、密度和介电常数,而锐钛型二氧化钛则有更高的光催化活性,Bodaghi 等<sup>[20]</sup>报道了低密度聚乙烯中锐钛型和金红石型二氧化钛对假单胞菌属的抗菌效果,结果表明锐钛型二氧化钛则具有更加优异的抗菌性能。也有其他研究<sup>[21-23]</sup>表明利用纳米二氧化钛改性聚合薄膜,能够在一定程度上改善薄膜的抗菌性能以及疏水性能,具有很好的应用前景。但以 PVA 为基材的抗菌活性包装薄膜及其抗菌性能和吸湿特性并未深入研究。本试验拟以锐钛型纳米二氧化钛作为抗菌活性物质,制备 PVA-纳米二氧化钛活性包装薄膜,并研究该活性包装薄膜的吸湿特性、在等温吸湿模型下的表征,以及对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能,旨在为食品抗菌防潮活性包装技术在食品中的应用研究提供参考依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 原料和试剂

PVA:聚乙烯醇树脂,聚合度 1 799,醇解度为 99%,上海精析化工科技有限公司;

甘油:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

纳米二氧化钛:锐钛型,30 nm,上海迈特化工有限公司;

氯化锂、氯化镁、溴化纳、氯化钠和氯化钾:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

大肠杆菌(*Escherichia coli*)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*):农业部水产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(上海)提供。

### 1.2 仪器和设备

分析天平:BSA224S 型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;

数控精密恒温水浴锅: SJH-4S 型,宁波天恒仪器厂;

真空干燥箱:DZF-600A 型,上海一恒科学仪器有限公司;

酶标仪 iMark:1689 型,伯乐生命医学产品(上海)有限公司;

空气恒温摇床: KYC-100C 型,上海新苗医疗器械制造有限公司。

### 1.3 方法

1.3.1 包装薄膜的制备 参考陈晨伟等<sup>[24]</sup>的方法,稍作修改,采用溶液流延的方法制备含有不同质量分数纳米二氧化钛的聚乙烯醇活性包装薄膜:在 500 mL 烧杯中放入 200 mL 去离子水和 22 g PVA 树脂,于 95 ℃ 恒温搅拌溶胀 3 h,取 1 mL 甘油作为增塑剂加入烧杯中并继续搅拌 30 min,最终完全溶解得到 PVA 母液。向 PVA 母液中加入一定质量比的纳米二氧化钛(0.0%, 0.5%, 1.0%, 3.0%, 5.0%, 7.0%),继续搅拌 2 h 直至纳米二氧化钛充分混合,冷却至室温并放置

在真空干燥箱中1 d以除去混合溶液中的气泡。将其混胶液倾倒至恒温加热器的玻璃平板上,平板温度调至60 °C,采用间隙高度相同的拉杆均匀涂覆胶液于玻璃平板上,40 min后揭膜,制备得到6种PVA活性包装薄膜,分别标记为PVA-0.0% TiO<sub>2</sub>, PVA-0.5% TiO<sub>2</sub>, PVA-1.0% TiO<sub>2</sub>, PVA-3.0% TiO<sub>2</sub>, PVA-5.0% TiO<sub>2</sub>, PVA-7.0% TiO<sub>2</sub>。所有薄膜样品在性能测试前,需在环境条件为(50±5)% RH和(23±2) °C的恒温恒湿箱中放置48 h。

**1.3.2 吸湿试验** 将薄膜切成3 cm×3 cm大小,在60 °C烘箱中放置12 h,干燥至恒重。试验温度为(25±1) °C,测定薄膜样品在相对湿度为11%,33%,57%,75%,84%环境中的平衡含水率( $M_{eq}$ ),其中相对湿度分别由25 °C条件下配置的饱和LiCl、MgCl<sub>2</sub>、NaBr、NaCl和KCl盐溶液控制。按式(1)计算平衡含水率。

$$M_{eq} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

$M_{eq}$ —平衡含水率,%;

$m_1$ —薄膜样品初始质量,g;

$m_2$ —薄膜样品吸湿平衡后的质量,g。

**1.3.3 等温吸湿模型的表征** 参考国内外学者<sup>[25-27]</sup>关于食品等温吸湿模型的表征,并基于陈晨伟等<sup>[28]</sup>的研究,GAB等温吸湿模型对以PVA为基材的活性包装薄膜的吸湿性能的拟合效果最好。本试验采用GAB等温吸湿模型,以拟合效果评价指标 $R^2$ 来衡量GAB模型的拟合精确度, $R^2$ ( $R^2 \leq 1$ )越大,表明拟合度越高。GAB等温吸湿模型见式(2)。

$$M_{eq} = \frac{a \times b \times c \times RH}{(1 - K \times RH) \times (1 - b \times RH + c \times RH)}, \quad (2)$$

式中:

$M_{eq}$ —平衡含水率,%;

$a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $K$ —模型常数;

$RH$ —相对湿度,%;

**1.3.4 抗菌试验** 利用酶标仪测定被浸入薄膜菌液的浓度,以比浊法( $OD_{595}$ 值)来间接衡量薄膜的抗菌活性<sup>[29-31]</sup>。将大肠杆菌和金黄色葡萄球菌分别接种到10 mL胰蛋白胨大豆肉汤培养基(TSB)中,37 °C下120 r/min摇床培养12 h,

之后分别取1 mL经TSB活化的菌悬液加入到9 mL脑心浸液肉汤(BHI)中,继续在37 °C下120 r/min摇床培养活化4 h后得到最终菌悬液。之后准确称取10 g薄膜样品浸泡在菌悬液中,每隔2 h测1次 $OD_{595}$ 值,连续测12 h。

#### 1.4 数据处理

试验数据显著性分析采用SPSS软件,等温吸湿模型的拟合和作图采用Origin 8.5软件。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸湿特性

从表1中可以看出,在不同的湿度环境中,随着纳米二氧化钛加入量的升高,PVA-纳米二氧化钛薄膜的吸湿性显著降低( $P < 0.05$ ),并且当环境相对湿度为11%,33%,57%,75%,84%时,7.0%纳米二氧化钛的PVA薄膜相对于纯PVA薄膜的平衡含水率分别显著降低了1.53%,3.97%,4.10%,7.20%,10.7%( $P < 0.05$ )。这主要是由于纳米二氧化钛的加入,一方面纳米粒子会嵌入PVA大分子的网状结构中,大大地缩小了基材网状结构中可承载水的空间,形成的曲折结构阻碍了外界水分的进入;另一方面纳米二氧化钛的加入,破坏了PVA分子间原有的氢键,并与PVA分子形成新的氢键,使分子内“自由的”羟基数减少,从而减小了薄膜对外界水分的敏感性。相似的研究<sup>[32-33]</sup>也表明,纳米粒子加入到薄膜基材后,会与聚合物发生交互作用,形成紧密的结构,能够改善聚合物的吸湿性。通过对不同环境相对湿度吸湿特性的研究表明,纳米二氧化钛能与PVA大分子之间相互作用并形成大量氢键,从而使薄膜内部网状结构更加紧密,赋予了薄膜优秀的疏水性能。

### 2.2 等温吸湿模型的表征

用GAB等温吸湿模型对含有不同质量分数纳米二氧化钛的PVA薄膜的等温吸湿特性进行了拟合,表2反映了PVA活性包装薄膜的GAB等温吸湿模型参数和拟合效果评价。由表2可知,含有不同质量分数纳米二氧化钛的PVA薄膜的GAB等温吸湿模型拟合效果评价指标 $R^2$ 都在0.99以上,表明试验数据和理论GAB模型的拟合度极高,也与Hong等<sup>[34]</sup>和陈晨伟等<sup>[28]</sup>的研究结论具有相似性。

表1 含有不同质量分数纳米二氧化钛的PVA薄膜的吸湿性能<sup>†</sup>

Table 1 Hygroscopic properties ( $M_{eq}$ ) of PVA films containing different nano-TiO<sub>2</sub> concentration ( $n=3$ )

%

样品	相对温度				
	11%	33%	57%	75%	85%
PVA-0.0% TiO <sub>2</sub>	2.27±0.25 <sup>a</sup>	6.93±0.19 <sup>a</sup>	10.6±0.8 <sup>a</sup>	19.5±0.8 <sup>a</sup>	31.0±1.7 <sup>a</sup>
PVA-0.5% TiO <sub>2</sub>	1.48±0.16 <sup>b</sup>	5.84±0.09 <sup>b</sup>	9.0±0.1 <sup>b</sup>	16.5±0.2 <sup>b</sup>	27.4±0.5 <sup>b</sup>
PVA-1.0% TiO <sub>2</sub>	1.43±0.15 <sup>b</sup>	5.15±0.06 <sup>c</sup>	8.5±0.1 <sup>bc</sup>	16.1±0.3 <sup>b</sup>	27.2±0.2 <sup>bc</sup>
PVA-3.0% TiO <sub>2</sub>	1.30±0.10 <sup>b</sup>	4.88±0.03 <sup>d</sup>	8.2±0.1 <sup>c</sup>	14.9±0.2 <sup>c</sup>	25.9±0.1 <sup>c</sup>
PVA-5.0% TiO <sub>2</sub>	0.88±0.02 <sup>c</sup>	3.66±0.22 <sup>e</sup>	7.3±0.1 <sup>d</sup>	13.5±0.1 <sup>d</sup>	23.2±0.3 <sup>d</sup>
PVA-7.0% TiO <sub>2</sub>	0.74±0.04 <sup>c</sup>	2.96±0.65 <sup>f</sup>	6.5±0.1 <sup>e</sup>	12.2±0.2 <sup>e</sup>	20.3±0.4 <sup>e</sup>

<sup>†</sup> 同列不同字母表示差异显著( $P < 0.05$ )。

表 2 含有不同质量分数纳米二氧化钛的 PVA 薄膜的 GAB 等温吸湿模型参数和拟合精度

Table 2 GAB isothermal moisture absorption model parameters and fitting accuracy of PVA films containing different nano-TiO<sub>2</sub> concentration

样品	模型参数				$R^2$
	a	b	c	K	
PVA-0.0% TiO <sub>2</sub>	309.818 69	1.122 15	0.112 17	-6.533 70	0.995 92
PVA-0.5% TiO <sub>2</sub>	268.204 00	1.114 59	0.095 25	-5.627 59	0.993 42
PVA-1.0% TiO <sub>2</sub>	270.909 24	1.106 11	0.079 61	-4.875 33	0.996 99
PVA-3.0% TiO <sub>2</sub>	259.441 17	1.115 81	0.082 84	-5.429 52	0.995 59
PVA-5.0% TiO <sub>2</sub>	241.285 86	1.071 13	0.051 36	-2.726 22	0.998 01
PVA-7.0% TiO <sub>2</sub>	378.788 92	1.023 54	0.023 58	-1.620 80	0.999 05

由图 1 可以看出,通过 GAB 等温吸湿模型拟合的曲线能够很好地反映含有不同质量分数纳米二氧化钛的 PVA 活性薄膜在环境相对湿度为 0%~90% 的吸湿特性,随着环境相对湿度的增加,平衡含水率的增加幅度也越来越大,即曲线斜率逐渐增大。这主要是由于当环境相对湿度增加,薄膜表面会有愈来愈多的水汽聚集,并逐渐与 PVA 分子的亲水基团相互作用,形成水分子层,使 PVA 活性薄膜发生轻微的溶胀变化,致使 PVA 活性薄膜变得疏松,水分子能够更加轻松地进入薄膜内部,从而增强了 PVA 活性薄膜的吸湿能力。从图 1 中也可看出,随着 PVA 薄膜中纳米二氧化钛含量的增加,在不同环境相对湿度下平衡含水率的上升趋势也逐渐降低,说明纳米二氧化钛能有效改善 PVA 薄膜的吸湿特性。

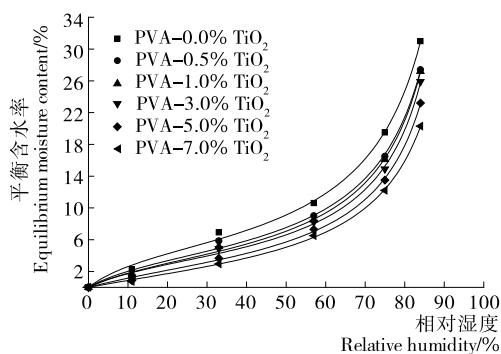


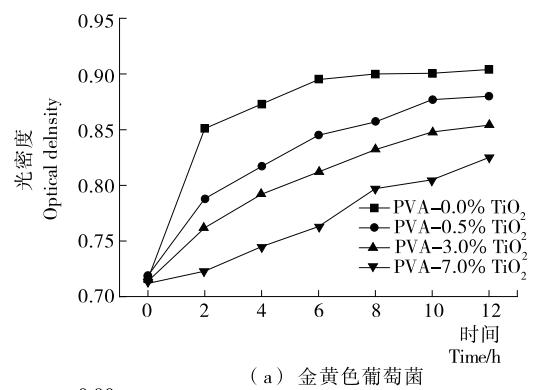
图 1 含有不同质量分数纳米二氧化钛的 PVA 薄膜的 GAB 等温吸湿模型拟合曲线

Figure 1 Fitting curve of isothermal hygroscopic GAB model of PVA films containing different nano-TiO<sub>2</sub> concentration

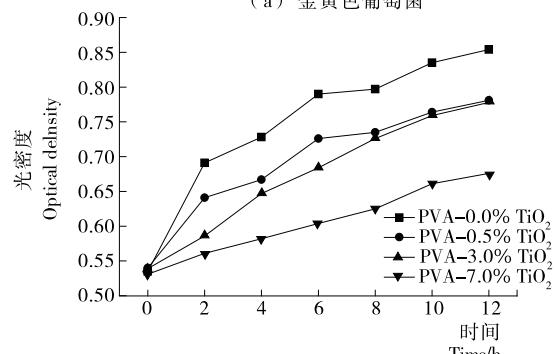
### 2.3 抗菌活性

从图 2 中可知,在 0 h 时,金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的  $OD_{595}$  值分别达到了 0.712~0.719 和 0.521~0.540,说明通过前处理的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌都已经达到了对数生长期,处于对数上升趋势。随着 PVA 薄膜中纳米二氧化钛质量分数的增加,被浸入薄膜菌液  $OD_{595}$  值的上升趋势呈现  $PVA-0.0\% \text{ TiO}_2 > PVA-0.5\% \text{ TiO}_2 > PVA-3.0\% \text{ TiO}_2 > PVA-7.0\% \text{ TiO}_2$ , 其中含 7.0% 纳米二氧化钛的 PVA 活性包装薄膜的抗菌性能最佳,含 0.5% 纳米二氧化钛的

PVA 活性包装薄膜的抗菌性能最弱。这主要是因为含纳米二氧化钛的 PVA 活性薄膜接触到外界光源会产生具有高催化活性的游离基,具有极强的光氧化和还原能力,能够破坏微生物的细胞结构,达到抑菌的效果。同时也证明了,随着 PVA 薄膜中纳米二氧化钛质量分数的增加,薄膜在菌液中释放出来的纳米二氧化钛的量也随着增加。虽然纳米二氧化钛浓度越高,活性包装薄膜的抗菌性能也越好,但过高的纳米二氧化钛浓度,会使薄膜整体的物理机械性能降低,主要表现为纳米粒子团聚、薄膜内部出现断点等现象。通过测定  $OD_{595}$  值表明,含纳米二氧化钛的 PVA 活性薄膜能有效地抑制金黄色葡萄球菌和大肠杆菌生长趋势。结果表明,纳米二氧化钛的加入能赋予 PVA 薄膜良好的抗菌性能,使其在食品抗菌包装领域的应用也更加广泛。



(a) 金黄色葡萄球菌



(b) 大肠杆菌

图 2 金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的  $OD_{595}$  曲线

Figure 2  $OD_{595}$  curves of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*

### 3 结论

含有不同质量分数纳米二氧化钛的PVA薄膜均具有疏水性,并且随着纳米二氧化钛加入量的升高,PVA-纳米二氧化钛薄膜的吸湿性显著降低。通过GAB等温吸湿模型的拟合,GAB模型的拟合度 $R^2$ 均达到0.99以上,能够很好地对PVA活性薄膜的吸湿特性进行表征,6种PVA活性薄膜的等温吸湿曲线趋势相似并且呈现反S型,属于II型等温吸湿曲线。随着环境相对湿度的增加,平衡含水率的增加幅度也越来越大,说明高相对湿度的环境条件对平衡含水率的影响更大。通过测菌落OD<sub>595</sub>值的抗菌试验证明了经纳米二氧化钛改性后的PVA薄膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的生长具有抑制作用,且随着薄膜中纳米二氧化钛质量分数的增大,PVA活性薄膜的抗菌性能也逐渐增强。因此,经纳米二氧化钛改性后的PVA薄膜具有更低的吸湿性和良好的抗菌性能,预示着其在食品的贮藏保鲜中会起到有益效果,并为其在今后的食品包装领域的应用提供了理论依据。

经纳米二氧化钛改性后的PVA薄膜虽然具有良好的抗菌性能和疏水性,且随着纳米二氧化钛添加量的增加,薄膜的抗菌性能和疏水性都得到显著改善,但添加过量的纳米二氧化钛会直接导致薄膜中纳米粒子的团聚,从而降低薄膜的机械性能,如何在满足薄膜具有良好的抗菌性能和疏水性的同时,还具有良好的机械性能,在选择合适的纳米二氧化钛添加量的问题上,还有待进一步研究。

### 参考文献

- [1] AHMED I, HONG Lin, LONG Zou, et al. A comprehensive review on the application of active packaging technologies to muscle foods[J]. Food Control, 2017, 82: 163-178.
- [2] CUI Shan-shan, LIU Zhi-gang, LU Li-xin. Review of antimicrobial coating packaging technology[J]. Food & Fermentation Industries, 2009, 35(4): 132-135.
- [3] VALENTINA S, PIETRO R, SANTINA R, et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19(12): 634-643.
- [4] JIA Gui-qin, WANG Jin-me. The structure and properties of water-soluble polyvinyl alcohol fiber[J]. Journal of Xian Polytechnic University, 2008, 22(3): 265-268.
- [5] 王琪,李莉,陈宁,等.聚乙烯醇热塑加工的研究[J].高分子材料科学与工程,2014,30(2): 192-197.
- [6] KUBO S, KADLA J F. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) (PVA) and lignin[J]. Biomacromolecules, 2003, 4(3): 561-567.
- [7] LIU Peng-ju, CHEN Wen-hua, LIU Yuan, et al. Thermal melt processing to prepare halogen-free flame retardant poly(vinyl alcohol)[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 109: 261-269.
- [8] LO'AY A A, DAWOOD H D. Active chitosan/PVA with ascorbic acid and berry quality of 'Superior seedless' grapes [J]. Scientia Horticulturae, 2017, 224: 286-292.
- [9] 范方方,刘琨.膨润土/壳聚糖/PVA保鲜膜对芒果保鲜效果的影响[J].食品科技,2017(3): 54-59.
- [10] 朱明秀,黄崇杏,蓝鸿雁,等.茶多酚对壳聚糖/聚乙烯醇复合膜性能的影响[J].包装工程,2018(5): 110-114.
- [11] LIU Gui-chao, LONG Men, SONY Ye, et al. Effect of nano-montmorillonite contents on packaging properties of polyvinyl alcohol-based nanocomposite films[J]. Food Science, 2014, 35(14): 216-222.
- [12] 邓靖,李文,郝喜海,等.基于丁香精油/ $\beta$ -CD包合物的PVA活性包装膜制备及性能研究[J].化工新型材料,2014(9): 58-60.
- [13] DEBIAGI F, KOBAYASHI R K T, NAKAZATO G, et al. Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oils[J]. Industrial Crops & Products, 2014, 52(1): 664-670.
- [14] 杨柯,刘阳,尹虹.纳米二氧化钛的制备技术研究[J].中国陶瓷,2004,40(4): 8-12.
- [15] 张杰,王超,王焕英. TiO<sub>2</sub>/P3HT纳米复合材料光催化降解甲基橙的动力学研究[J].人工晶体学报,2014,43(8): 2149-2153.
- [16] CHO M, CHUNG H, CHOI W, et al. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection[J]. Water Research, 2004, 38(4): 1069-1077.
- [17] KÜHN K P, CHABERNY I F, MASSHOLDER K, et al. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light[J]. Chemosphere, 2003, 53(1): 71-77.
- [18] CHAWENGKIJWANICH C, HAYATA Y. Development of TiO<sub>2</sub>, powder-coated food packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli, in vitro, and in actual tests[J]. International Journal of Food Microbiology, 2008, 123(3): 288-292.
- [19] 陈章健,王云,贾光.纳米二氧化钛食品安全性研究进展[J].卫生研究,2015,44(6): 1036-1041.
- [20] BODAGHI H, MOSTOFI Y, OROMIEHIE A, et al. Evaluation of the photocatalytic antimicrobial effects of a TiO<sub>2</sub>, nanocomposite food packaging film by invitro, and invivo, tests[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 50(2): 702-706.
- [21] 刘太奇,刘瑞雪,孙雁男,等.静电纺聚乙烯醇/纳米二氧化钛超细纤维的水稳定性[J].高分子材料科学与工程,2013,29(12): 98-102.
- [22] ZHANG Xiao-dong, XIAO Gang, WANG Yao-qiang, et al. Preparation of chitosan-TiO<sub>2</sub>, composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 169: 101-107.
- [23] XING Ya-ge, LI Xi-hong, ZHANG Li, et al. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 73(2): 219-224.
- [24] CHEN Chen-wei, XIE Jing, YANG Fu-xin, et al. Development of moisture absorbing and antioxidant active packaging film based on poly(vinyl alcohol) incorporated with green tea extract and its effect on the quality of dried eel[J]. Journal of Food Processing & Preservation, 2018, 42: e13374.
- [25] BENSEBIA O, ALLIA K. Analysis of adsorption-desorption moisture isotherms of rosemary leaves[J]. Journal of Applied Research on Medicinal & Aromatic Plants, 2016, 3(3): 79-86.

(下转第120页)

素分析评价,两个主要因素,即性能和外观因素。

(2) 在这两个主要因素中,只有外观因素被用于进一步的设计开发,因为因子是修正的卡诺模型图中线性属性的区域;由于性能因素在修正的卡诺模型图中的不重要区域,并没有进行进一步分析。

(3) 外观因素的感性词汇作为设计元素,其关系分为5大类和22项。结果表明,首选的陶瓷包装容器产品是一个茶叶罐,基本的抛物线形设计,人工探索平面设计和肌理、装饰、釉色,以及色块的约束。

感性工学为日用陶瓷设计提供了新的态度和视角,以人的需求和感官为设计根据,以人体的生理心理层面为出发点,将陶瓷产品设计转为满足消费者对产品的情感需求<sup>[22]</sup>,为其设计提供了依据,创造了“人与陶瓷产品”的和谐关系。

### 参考文献

- [1] SHONA Brown, KATHLEEN Eisenhardt. Competing on the Edge [M]. Boston: Harvard Business School Press, 1998: 127-128.
- [2] MITSUO Nagamachi, MASAMI Tachikawa, NOBUYUKI N Imanishi, et al. A successful statistical procedure on kansei engineering products[J]. International Journal of Industrial Ergonomics, 2008, 23(2): 20-24.
- [3] CARMEN Llinares, ALVARO F Page. Kano Model in Kansei Engineering to Evaluate Subjective Real Estate Consumer Preferences[J]. International Journal of Industrial Ergonomics, 2011, 41 (3): 233-246.
- [4] WANG Kun-chieh, JU Fang-rong. An Innovative Design Methodology KKBDC for Affective Product Development[J]. Mathematical Problems in Engineering, 2013(6):1-10.
- [5] FRID Sayifoelida, SAIFUDIN Hafiz Yahaya, HAERYIP Sihombing, et al. The Integration Framework of Kansei Engineering (KE) and Kano Method for Product Development[C]//Maria Forsyth. ACSME'2014. London: Routledge, 2014: 302-310.
- [6] RANDY Jacobs. Evaluating Satisfaction with Media Products and Services; An Attribute Based Approach[J]. European Media Management Review, 1999, 15(3): 67-71.
- [7] 刘楚玉,王海林,陈荣,等.基于感性工学的产品设计与评价方法[J].包装工程,2012(10): 90-94.
- [8] 李国伟.应用感性工学理论实施产品设计的方法探讨[J].中小企业管理与科技:下旬刊,2010(3): 255.
- [9] Wikipedia. Kansei Studies: Kansei engineering[EB/OL]. (2018-01-24)[2018-05-15]. [https://en.wikipedia.org/wiki/Kansei\\_engineering](https://en.wikipedia.org/wiki/Kansei_engineering).
- [10] 李华刚.基于感性工学的产品设计方法[J].人民论坛,2015 (33): 181-182.
- [11] 李立新.探寻设计艺术的真相[M].北京:中国电力出版社,2008: 14-15.
- [12] 李砚祖.设计新理念:感性工学[J].新美术,2003(4): 20-25.
- [13] YOGI Akao. History of Quality Function Deployment in Japan, International Academy for Quality Books Series: Vol. 3[M]. Hansa: Baumgarten, 1990: 56-57.
- [14] ALEXANDER Gottlieb Baumgarten. Aesthetica[M]. Hildesheim: Georg Olms Verlagsbuchhandlung, 1961: 73-74.
- [15] SIMON Schutte. Engineering Emotional Values in Product Design: Kansei Engineering in Development [M]. Linkoping: UniTryck Linkoping, Linkoping universitet, 2005: 83-85.
- [16] SIMON Schutte. Designing Feelings into Products: Integrating Kansei Engineering Methodology in Product Development [J]. Linkoping Studies in Science and Technology, 2002, 33 (4): 213-221.
- [17] 张燕丽,黄淑伟.基于联合分析的教师素养评价研究[J].教育现代化,2017(6): 59-62, 66.
- [18] 刘楚玉,王海林,陈荣,等.基于感性工学的产品设计与评价方法[J].包装工程,2012(10): 90-94.
- [19] 李正安.陶瓷设计[M].杭州:中国美术学院出版社,2002: 56-59.
- [20] ROBERT W Proctor, JING Chen. The Role of Human Factors/Ergonomics in the Science of Security: Decision Making and Action Selection in Cyberspace [J]. Human Factors, 2015, 21(1): 721-727.
- [21] 阮家龙.人体工程学在产品设计中的重要性[J].科技信息:科学教研,2008(7): 653.
- [22] 万长林.基于感性工学的日用陶瓷设计[J].中国陶瓷,2011 (8): 40-43, 49.

(上接第110页)

- [26] YOGENDRARAJAH P, SAMAPUNDO S, DEVLIEGHERE F, et al. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum*, L.)[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 64(1): 177-188.
- [27] CERVENKA L, HLOUŠKOVÁ L, ŽABCÍKOVÁ S. Moisture adsorption isotherms and thermodynamic properties of green and roasted Yerba mate (*Ilex paraguariensis*) [J]. Food Bioscience, 2015, 12(3): 122-127.
- [28] 陈晨伟,段恒,贺璇璇,等.茶多酚改性对聚乙烯醇膜吸湿特性及抗氧化活性的影响[J].食品科学,2016, 37(1): 40-44.
- [29] 李学贵,袁生.微生物转化过程中利用OD值实时监测细菌生物量变化的研究[J].南京师大学报:自然科学版,2003, 26 (4): 90-93.
- [30] JIPA I M, STOICA-GUZUN A, STROESCU M. Controlled release of sorbic acid from bacterial cellulose based mono and multilayer antimicrobial films[J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 47(2): 400-406.
- [31] WANG C T, CHEN W J, HUANG R Y. Influence of growth curve phase on electricity performance of microbial fuel cell by *Escherichia coli*[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(13): 7 217-7 223.
- [32] SIROUSAZAR M, KOKABI M, HASSAN Z M, et al. Dehydration kinetics of polyvinyl alcohol nanocomposite hydrogels containing Na-montmorillonite nanoclay [J]. Scientia Iranica, 2011, 18(3): 780-784.
- [33] BHARADWAJ R K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites[J]. Macromolecules, 2001, 34(26): 9 189-9 192.
- [34] HONG Y C, LEE Y S. Characteristics of moisture-absorbing film impregnated with synthesized attapulgite with acrylamide and its effect on the quality of seasoned laver during storage[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116(4): 829-839.