

二次通用旋转组合设计法优化水溶性壳聚糖/纤维素复合膜的制备工艺

任丹¹, 刘顺义², 李丹¹, 刘萍¹, 方健¹

(1. 北京林业大学, 北京 100083; 2. 国家家具及室内环境质量监督检验中心, 北京 100068)

摘要: 采用二次通用旋转试验设计, 对水溶性壳聚糖/纤维素复合膜的制备工艺进行了优化, 建立了复合膜的拉伸强度与水溶性壳聚糖质量分数、纤维素质量分数、甘油浓度的二次回归数学模型, 并利用该模型探讨了各因素对复合膜的拉伸强度的影响。结果表明, 各因素对复合膜的拉伸强度作用大小依次为纤维素质量分数>甘油质量分数>水溶性壳聚糖质量分数; 水溶性壳聚糖质量分数为 3.6%, 纤维素质量分数为 2.5%, 甘油质量分数为 10% 时, 复合膜的性能最优, 在该条件下, 复合膜的拉伸强度为 0.801 MPa, 伸长率为 15.2%, 且柔软度为 288 mN。

关键词: 二次通用旋转组合; 水溶性壳聚糖/纤维素复合膜; 制备工艺; 优化

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)23-0035-05

Optimized Preparation of Soluble Chitosan/Cellulose Composite Film Based on Quadratic General Rotary Unitized Design

REN Dan¹, LIU Shun-yi², LI Dan¹, LIU Ping¹, FANG Jian¹

(1. Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. National Center for Quality Supervision & Inspection of Furniture and Indoor Environment, Beijing 100068, China)

Abstract: The preparation of soluble chitosan/cellulose composite film was optimized by quadratic general rotary unitized design, and a quadratic regression equation was established between the film's tensile strength and three factors, namely, soluble chitosan mass fraction concentration, cellulose mass fraction, and glycerin concentration. The influence of the factors on the film's tensile strength was investigated by the equation. Results showed the order of significance that influence the film's tensile strength was cellulose mass fraction, glycerin concentration, and soluble chitosan mass fraction; the optimum preparation conditions of composite film are: soluble chitosan mass fraction 3.6%, cellulose mass fraction 2.5%, and glycerin concentration 10%; under this condition, the tensile strength of the composite film is 0.801 MPa, elongation at breaking 15.2%, and softness 288 mN.

Key words: quadratic general rotary unitized design; soluble chitosan/cellulose composite film; preparation; optimization

壳聚糖是甲壳素的脱乙酰产物, 来源非常广泛, 其优越的抗菌性及多种生物活性、吸附功能等受到人们的青睐, 但所形成的膜材料的韧性不佳、易卷曲破碎且力学强度不高^[1], 作为包装膜材料的应用受到限制。纤维素大量存在于自然界中, 数量位居第一, 可以从树木、棉花、麻、谷类植物、农业废弃物和其它高

等植物中获得。纤维素材料具有一定的力学强度^[2]、安全无毒, 但抗菌性不佳。壳聚糖/纤维素复合膜兼有了壳聚糖和纤维素共同的特点, 具有生物相容性和生物降解性, 可以弥补壳聚糖和纤维素存在的不足, 在纺织行业^[3]、果蔬保鲜膜^[4-5]、可生物降解包装膜^[6]等领域中应用有着重要意义。由于纤维素一般

收稿日期: 2012-07-23

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(YX2012-2); 全国大学生创新创业训练计划(G111002224)

作者简介: 任丹(1990-), 女, 苗族, 湖南邵阳人, 北京林业大学包装工程专业本科生。

通讯作者: 方健(1978-), 女, 山东龙口人, 北京林业大学讲师, 主要研究方向为功能性包装材料。

不溶于无机溶剂及部分有机溶剂等^[7],目前主要是把纤维素粒子分散到壳聚糖的醋酸溶液中来制备壳聚糖/纤维素复合膜,与液-液混合方法相比,固-液法制备的复合材料混合不均匀^[8],所以研究一种制备均匀的壳聚糖/纤维素复合膜的新方法是研究的一大重点。

笔者通过三元二次通用旋转试验设计,研究水溶性壳聚糖质量分数、纤维素质量分数、甘油质量分数对水溶性壳聚糖/纤维素复合膜制备工艺的影响,并确定各因素的最优水平,为该复合膜的开发利用提供理论基础。

1 实验

1.1 材料及试剂

材料及试剂有:水溶性壳聚糖,山东奥康生物科技有限公司;定量滤纸,杭州富强化工仪器有限公司;硫脲(CP),天津市津科精细化工研究所;氢氧化钠,尿素,丙三醇,硫酸,无水硫酸钠,均为 CP,北京化工厂生产。

1.2 仪器及设备

仪器及设备有:KQ-50DB 型数控超声波清洗器,昆明市超声仪器有限公司;DHG-9075A 型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;SHB-III 循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;TP-08 小型搅拌脱泡机,北京市东方泰阳科技有限公司;刮膜机,天津博跃机械加工厂;DCP-KZ300 电脑控制抗张试验机与电脑测控柔软度仪,均为四川长江造纸仪器有限责任公司生产;7301 型厚度计,日本 Mitutoyo 公司。

1.3 方法

1.3.1 成膜

滤纸剪碎,泡蒸馏水 24 h,抽滤,粉碎机粉碎滤纸,烘干。将粉碎的滤纸以 2% 的质量分数加入到水溶液中,超声波处理 30 min,处理功率为 80%,抽滤,烘干(105 ℃,4 h),待用。

将处理后的纤维素以一定量加入到氢氧化钠、尿素、硫脲质量分数分别为 8%,8%,6.5% 的溶液中,放入冰箱,降温至-8 ℃左右,搅拌 20~30 min,然后加入一定量的水溶性壳聚糖,继续搅拌形成稳定、均一的共混体系。脱泡 20 min,然后在平整且洁净的玻璃板上用刮膜机成膜,通过刮膜辊与玻璃板之间的距离来控制厚度。放入 5% (后文中涉及的百分数均为质量分数) Na₂SO₄/H₂SO₄ 凝固液中约 10 min,取下膜,

用大量蒸馏水冲洗,接着放入 0.5% 的 NaOH 溶液中浸泡 30 min,用大量蒸馏水冲洗,然后再放入一定浓度的甘油溶液中浸泡 10 min,自然晾干,干膜保存在干燥器中。

1.3.2 力学性能测试

厚度:用 7301 型厚度计测定,选取 10 个点算平均值。

复合膜的拉伸强度(σ_b)及断裂伸长率(ε_l):参照 GB 13022—91《塑料薄膜拉伸性能试验方法》,用 DCP-KZ300 电脑控制抗张试验机进行测量。膜试样取 100 mm×15 mm 的长条形试样,拉伸强度 σ_b (MPa) 按式(1)计算:

$$\sigma_b = p/bd \tag{1}$$

式中: p 为最大负荷(N); b 为试样宽度(mm); d 为试样厚度(mm)。

断裂伸长率 ε_l (%) 按式(2)计算:

$$\varepsilon_l = (L-L_0)/L_0 \times 100\% \tag{2}$$

式中: L_0 为试样原始标线距离(mm); L 为试样断裂时或屈服时标线间距离(mm)。

1.3.3 柔软度测试

复合膜的柔软度(X , mN):参照 GB/T 8942—2002《纸柔软度的测定》,用电脑测控柔软度仪进行测量。膜试样取 100 mm×100 mm 的正方形试样。

1.3.4 二次通用旋转组合设计

选取水溶性壳聚糖、纤维素以及甘油质量分数 3 个因素,进行二次通用旋转实验设计,实验因子及水平见表 1。

表 1 因素水平编码
Tab. 1 Encoded factors and levels

因素水平 X_i	水溶性壳聚糖 质量分数 Z_1 /%	纤维素质量 分数 Z_2 /%	甘油质量分数 Z_3 /%
1.682	4.7	2.8	30.1
1	4	2.5	25
0	3	2	17.5
-1	2	1.5	10
-1.682	1.3	1.2	4.9

1.3.5 数据统计与分析

二次旋转实验设计及结果分析均在 SAS 软件上进行,所有样品进行 3 次重复实验。

2 结果与分析

2.1 数学模型的建立与检验

各条件下水溶性壳聚糖/纤维素抗菌膜的拉伸强

度见表 2,利用 SAS 软件进行了二次响应面回归与方差分析,结果见表 3。

表 2 二次通用旋转实验方案及结果

Tab.2 Test scheme and results
in quadratic general rotary design

实验号	水溶性壳聚糖 质量分数/% X_1	纤维素 质量分数/% X_2	甘油浓度 /% X_3	拉伸强度 /MPa Y
1	1	1	1	0.63
2	1	1	-1	1.33
3	1	-1	1	0.17
4	1	-1	-1	0.44
5	-1	1	1	0.30
6	-1	1	-1	0.55
7	-1	-1	1	0.32
8	-1	-1	-1	0.33
9	1.682	0	0	0.9
10	-1.682	0	0	0.51
11	0	1.682	0	0.66
12	0	-1.682	0	0.11
13	0	0	1.682	0.27
14	0	0	-1.682	0.80
15	0	0	0	0.34
16	0	0	0	0.37
17	0	0	0	0.40
18	0	0	0	0.38
19	0	0	0	0.41
20	0	0	0	0.39

表 3 回归模型的方差分析

Tab.3 Analysis of variance for the regression model

方差来源	自由度	平方和	均方	F 值	P 值	相关系数 R^2
回归	9	1.464 773	0.162 753	92.89	<0.0001	0.9882
一次项	3	0.996 154	0.332 051	189.51	<0.0001	
二次项	3	0.184 182	0.061 394	35.04	<0.0001	
交互项	3	0.284 437	0.094 812	54.11	<0.0001	
失拟项	5	0.014 438	0.002 888	4.68	0.0577	
纯误差	5	0.003 083	0.000 617			
总误差	10	0.017 522	0.001 752			
总和	17	1.482 295				

根据多项式回归方程 $Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ij} X_i X_j + \sum X_{ii}^2$,按照 20 个实验结果计算出所拟合的回归方程的各项系数,从而得到拉伸强度的回归方程为:

$$Y=0.383\ 036+0.126\ 369X_1+0.181\ 217X_2-0.155\ 324X_3+0.105\ 306X_1^2-0.007\ 804X_2^2+$$

$$0.045\ 216X_3^2+0.143\ 75X_1X_2-0.088\ 75\ X_1X_3-0.083\ 75\ X_2X_3\quad (3)$$

由表 3 可知,所得的模型具有显著性,相关系数 $R^2=0.9882$,且二次回归模型的 F 值为 92.89,大于 $F_{0.01}(9,10)=4.94$, $P<0.0001$,而失拟项的 F 值 $4.68<F_{0.05}(5,5)=5.05$,说明该回归模型与实际情况拟合良好。另外,一次项、二次项以及交互项的 F 值分别为 189.51,35.04 和 54.11,均大于 $F_{0.01}(9,10)=4.94$ 。由此可得,复合膜的拉伸强度受到各个因素和各个因素之间的交互作用的影响,且具有显著性。

2.2 数学模型的应用分析

2.2.1 主因子效应分析

从式(3)的偏回归系数绝对值的大小来判断各因子的重要程度,并且数值的正负可以表明各因子效应的作用方向^[9]。因此,在实验选取的各因子变化范围内,3 个因子对复合膜的拉伸强度影响作用大小依次为:纤维素(X_2)>甘油(X_3)>水溶性壳聚糖(X_1),且 X_1 与 X_2 为正效应, X_3 为负效应。

2.2.2 单因子效应分析

采用式(3)进行分析,过程是把 3 个因子中的 2 个固定在 0 水平,得到以其中一个因子为决定变量的偏回归模型如下:

$$Y_1=0.383\ 036+0.126\ 369X_1+0.105\ 306X_1^2\quad (4)$$

$$Y_2=0.383\ 036+0.181\ 217X_2-0.007\ 804X_2^2\quad (5)$$

$$Y_3=0.383\ 036-0.155\ 324X_3+0.045\ 216X_3^2\quad (6)$$

根据各因子的偏回归模型作图 1。由图 1 可得,

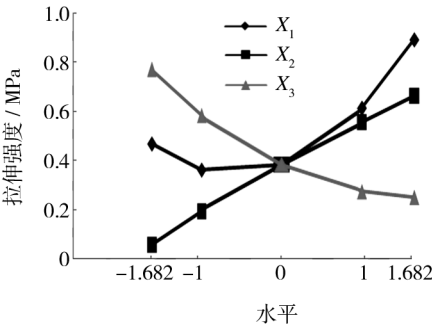


图 1 拉伸强度为指标的单因子效应

Fig.1 Single factor effect on tensile strength

在试验范围内,随着水溶性壳聚糖质量分数(X_1)的增加,复合膜的拉伸强度先减少但不明显,而后逐渐增大,而复合膜的拉伸强度随着纤维素质量分数(X_2)的增加呈现出增加趋势,同时,随着甘油质量分数(X_3)的增加,复合膜的拉伸强度逐渐降低。

2.2.3 双因子效应分析

将3个因素中的一个固定在0水平,降维分析数学模型,得到剩余两因素之间的相互作用,并作图2可以直观地分析各因子间的互作效应。

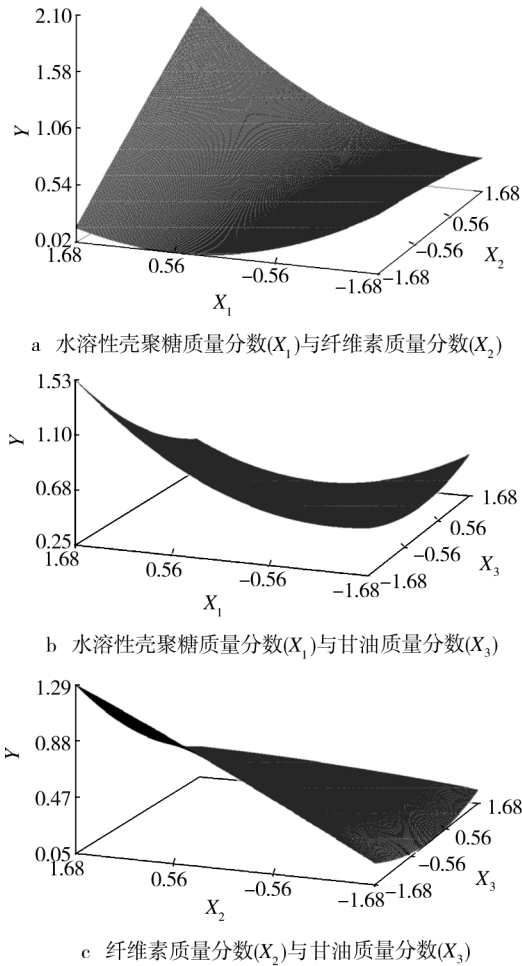


图2 膜拉伸强度为指标的各双因子效应
Fig. 2 Double factors mutual effect among X_1X_2 (A), X_1X_3 (B), and X_2X_3 (C) on tensile strength

图2a反应了水溶性壳聚糖质量分数(X_1)与纤维素质量分数(X_2)的互作效应关系,复合膜的拉伸强度随着 X_1 与 X_2 的分别增大而逐渐增加。这主要是因为水溶性壳聚糖与纤维素大分子链均存在大量的氢键结合,从而二者有一定的相容性且界面结合力较大^[10],改善了复合膜的拉伸强度。

图2b反应的是水溶性壳聚糖质量分数(X_1)与甘油质量分数(X_3)的互作效应关系。在 X_3 的各个水平下, X_1 与 X_3 呈现出抛物线关系,即 X_3 取一定值时,复合膜的拉伸强度随着 X_1 的先减少后增加;当 X_1 较小时,复合膜的拉伸强度随着 X_3 的增加缓慢增大,但不

明显,且实际过程中, X_1 较小时不利于成膜,而当 X_1 较大时,复合膜的拉伸强度随着 X_3 的增加而减小,原因是作为增塑剂的甘油分子的加入,可以弱化高聚物分子链间的作用力,从而降低了复合膜的拉伸强度^[11]。

图2c反应了纤维素质量分数(X_2)与甘油质量分数(X_3)的互作效应关系。当 X_3 固定不变时, X_2 的增加有利于提高复合膜的拉伸强度,且在 X_3 取较小值时,增大的效果更加明显;当 X_2 取较小值时,复合膜的拉伸强度随着 X_3 的增加变化不明显,而当 X_2 取较大值时复合膜的拉伸强度随着 X_3 的增加逐渐降低。

2.3 成膜工艺的优化及检验

2.3.1 变量轮换直接寻优

根据式(1),在 $-1.682 \leq X_i \leq 1.682 (i=1,2,3)$ 范围内,每个因素取5个水平($\pm 1.682, \pm 1, 0$),对 $5^3=125$ 个方案进行统计寻优。在实验范围内可取得拉伸强度的最大值为2.46 MPa,此时各因素取值为: $X_1=1.682, X_2=1.682, X_3=-1.682$,对应的水溶性壳聚糖质量分数4.7%,纤维素质量分数为2.8%,甘油质量分数为4.9%。

2.3.2 频率分析及统计寻优

考虑到实验过程中三因子不仅存在单因子效应,而且各因子之间还有复杂的互作效应,仅从单因子和互作效应分析得到最佳成膜工艺参数是比较困难的。同时,复合膜中加入了增塑剂甘油,当其浓度过高时,复合膜的塑性虽有所增加,但其拉伸强度会降低。因此,该实验利用计算机对三因素在五水平下的组合进行模拟实验,得到大于0水平的平均值0.38 MPa的方案共78个,3个变量的频率分布见表4。

表4 优化提取方案中 X_i 取值频率分布
Tab.4 The probability distribution of X_i in the combined application

因素水平	X_1		X_2		X_3	
	次数	频率	次数	频率	次数	频率
-1.682	20	0.2564	8	0.1026	22	0.2821
-1	12	0.1538	13	0.1667	19	0.2436
0	11	0.1410	19	0.2436	16	0.2051
1	16	0.2051	19	0.2436	11	0.1410
1.682	19	0.2436	19	0.2436	10	0.1282
加权均数	0.030		0.314		-0.353	
标准误	0.315		0.325		0.328	
95%置信区间	-0.587 ~ 0.647		-0.323 ~ 0.952		-0.996 ~ 0.290	
制备条件	2.4 ~ 3.6		1.8 ~ 2.5		10.0 ~ 19.7	

由表4可得,在95%置信区间拉伸强度大于0.38 MPa的优化方案:水溶性壳聚糖质量分数为2.4 ~ 3.6%,纤维素质量分数为1.8% ~ 2.5%,甘油质量分

数为 10.0% ~ 19.7%。为了使得制膜工艺能够实现工业化生产,并且考虑单因子在该区间的单调性,可将优化方案拟定为:水溶性壳聚糖质量分数为 3.6%,纤维素质量分数为 2.5%,甘油质量分数为 10%。在该条件下,实际得到复合膜的拉伸强度为 0.801 MPa,与理论值 0.84 MPa 比较接近,进一步验证了实验过程的可靠性。在此条件下,复合膜的伸长率为 15.2%,且柔软度为 288 mN。

3 结论

1) 采用二次通用旋转组合设计试验方法,建立了影响水溶性壳聚糖/纤维素复合膜的拉伸强度(Y)的水溶性壳聚糖质量分数(X_1)、纤维素质量分数(X_2)、甘油质量分数(X_3)的条件优化数学模型。

2) 在试验所选的水平范围内,3 个因子对复合膜的拉伸强度影响作用大小依次为:纤维素质量分数(X_2)>甘油质量分数(X_3)>水溶性壳聚糖质量分数(X_1),且 X_1 与 X_2 为正效应, X_3 为负效应。

3) 变量组合直接寻优各因素的优化组合:水溶性壳聚糖质量分数为 4.7%,纤维素质量分数为 2.8%,甘油质量分数为 4.9%。

4) 频率分析与统计得到,在 95% 置信区间复合膜的拉伸强度大于 0.38 MPa 的优化方案:水溶性壳聚糖质量分数为 2.4% ~ 3.6%,纤维素质量分数为 1.8% ~ 2.5%,甘油质量分数为 10.0% ~ 19.7%。为了使得制膜工艺过程能够实现工业化生产,可将优化方案定为:水溶性壳聚糖质量分数 3.6%,纤维素质量分数 2.5%,甘油质量分数 10%。在该条件下,复合膜的拉伸强度为 0.801 MPa,伸长率为 15.2%,且柔软度为 288 mN。

参考文献:

- [1] 汪泽翔,张俐娜.天然高分子材料研究进展[J].高分子通报,2008(7):66-76.
WANG Yi-xiang, ZHANG Li-na. Recent Developments of Materials in Natural Polymers[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2008(7):66-76.
- [2] 石光,孙林,罗穗莲,等.壳聚糖/纳米微晶纤维素复合膜的制备及性能研究[J].材料研究与应用,2008,2(4):405-408.
SHI Guang, SUN Lin, LUO Sui-lian, et al. Preparation and Properties Research of Nano-composite Film Based Chitosan and Nano-crystal Cellulose[J]. Materials Research and Application, 2008, 2(4):405-408.
- [3] 庄旭品,李治,刘晓非,等.壳聚糖/纤维素抗菌纤维的研究与展望[J].化工进展,2002,21(5):310-313.
ZHUANG Xu-pin, LI Zhi, LIU Xiao-fei, et al. Progress in Study on Antibacterial Fiber of Chitosan/Cellulose[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2002, 21(5):310-313.
- [4] 王建清,付振喜,金政伟,等.肉桂壳聚糖涂膜处理对草莓保鲜的研究[J].包装工程,2009,30(8):34-36.
WANG Jian-qing, FU Zhen-xi, JIN Zheng-wei, et al. Study of Strawberry Preservation with Cinnamon Oil and Chitosan Coating[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(8):34-36.
- [5] REDDY M V B, BELKACEMI K, CORCUFF R, et al. Effect of Pre-harvest Chitosan Sprays on Post-harvest Infection by Botrytis Cinerea and Quality of Strawberry Fruit[J]. Post-harvest Biology and Technology, 2000, 20(1):39-51.
- [6] 倪秀元,刘白玲,徐僊.纤维素共聚物的酶降解研究[J].高分子材料科学与工程,1997,13(4):125-129.
NI Xiu-yuan, LIU Bai-ling, XU Xi. Ezymatic Degradation of Copolymers Containing Cellulose Degradative[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1997, 13(4):125-129.
- [7] 马浩,郑长青,李毅群.纤维素/壳聚糖复合膜的制备及结构表征[J].纤维素科学与技术,2010,18(2):33-48.
MA Hao, ZHENG Chang-qing, LI Yi-qun. Preparation and Characterization of Cellulose/Chitosan Composite Film[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2010, 18(2):33-48.
- [8] FRANK H, FRANK G, ERIC U, et al. New Developments in Dissolving and Processing of Cellulose in Ionic Liquids[J]. Macromol Symp, 2008, 262:23-27.
- [9] 唐启义,冯明光.实用统计分析及其数据处理系统[M].北京:科学出版社,2002:159-163.
TANG Qi-yi, FENG Ming-guang. Practical Statistical Analysis and Data Processing System[M]. Beijing: Science Publishing House, 2002:159-163.
- [10] 刘维锦,林志浩.纤维素/壳聚糖可生物降解膜的制备及力学性能[J].塑料工业,2003,31(12):44-46.
LIU Wei-jin, LIN Zhi-hao. Preparation and Mechanical Properties of Biodegradable Cellulose/Chitosan Blend Film[J]. China Plastics Industry, 2003, 31(12):44-46.
- [11] 湛小立,赵国华.影响可食性淀粉膜性能的因素研究[J].食品与发酵工业,2008,34(2):100-103.
CHEN Xiao-li, ZHAO Guo-hua. Study on the Factors on the Performance of Edible Starch Films[J]. Food and Fermentation Industries, 2008, 34(2):100-103.