

二次通用旋转组合设计优化壳聚糖/ TiO_2 共混膜制备工艺

张瑞涵, 武秀明, 方健

(北京林业大学, 北京 100083)

摘要: 将二次通用旋转组合设计法应用于共混膜配方, 以壳聚糖/二氧化钛抗菌保鲜共混膜的力学性能为目标, 选定壳聚糖、增塑剂丙三醇及二氧化钛的添加量为实验因素, 建立了数学模型。通过分析实验结果和优化数学模型, 得到了该共混膜最佳制备配方为: 壳聚糖添加丙三醇、 TiO_2 在 100 mL 乙酸溶液中的量分别为 3.9 g, 0.9 mL, 0.37 g, 并预测出此条件下膜的理论拉伸强度为 20.52 MPa, 与实测值 21.37 MPa 基本相符, 验证了该数学模型的可靠性。

关键词: 通用旋转组合; 壳聚糖; 二氧化钛; 抗菌保鲜共混膜

中图分类号: TB484; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)09-0028-05

Optimization of Chitosan/ TiO_2 Blend Film Preparation Process by Quadratic General Rotary Combinational Design

ZHANG Rui-han, WU Xiu-ming, FANG Jian

(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Quadratic general rotary combinational design was applied to optimize the packaging material formulation. The mathematical model was established aimed at the tensile strength of chitosan/ TiO_2 antibacterial fresh-keeping blend film based on three factors, namely, the dosages of chitosan, glycerin, and TiO_2 . The optimal condition was obtained after analysis the mathematical model, where formulation was consisted of chitosan 3.9 g/100 mL, glycerin 0.9 mL/100 mL and TiO_2 0.37 g/100 mL. Under the formulations, the 21.37 MPa highest tensile strength of the blend film was reached, which was consistent with estimated value of 20.52 MPa. This result proved that the mathematical model is reliable.

Key words: quadratic general rotary combinational design; chitosan; TiO_2 ; antibacterial fresh-keeping blend film

随着人们对食品安全越来越重视, 各类绿色材料制成的包装保鲜膜也层出不穷, 壳聚糖与二氧化钛通过直接共混的方法制成的抗菌保鲜共混膜是其中性能较好的一种。该抗菌保鲜共混膜的成膜基质为壳聚糖, 它来源丰富、无毒无味、可食用; 共混原料二氧化钛也是无毒无味无刺激性的抗菌剂, 在与壳聚糖共混后可均匀的分布在共混膜内, 使共混膜具有良好的抗菌保鲜性^[1]。壳聚糖/二氧化钛抗菌保鲜共混膜绿色安全, 健康无害, 在未来的果蔬等食品包装领域中会有很好的应用前景。

目前二次通用旋转组合设计法在纺织、生物提取

以及食品科学等多个领域都得到了广泛应用^[2-3], 是寻求最佳的生产条件和最优配方的常用方法。该方法不仅保留了正交设计实验次数少, 代表性强等优点, 还可以部分消除回归系数的相关性, 并使二次设计具有旋转性。使用此种方法可大幅减少实验次数, 以较少的实验量就可以建立一个有效的多项式回归方程, 并最终通过计算机分析寻找出实验指标与各因子间的定量规律, 解决制备工艺中最优方案的问题^[4-5]。

以二次通用旋转组合设计为实验方法, 对壳聚糖/二氧化钛抗菌保鲜共混膜(下文简称共混膜)的制备工

收稿日期: 2013-02-26

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(YX2011-2); 北京林业大学本科生科技创新项目

作者简介: 张瑞涵(1990-), 女, 北京人, 北京林业大学研究生, 主攻包装工程专业。

通讯作者: 方健(1978-), 女, 山东龙口人, 北京林业大学讲师, 主要研究方向为包装材料及包装结构设计。

艺进行了优化设计,建立了壳聚糖添加量、丙三醇添加量以及二氧化钛添加量与共混膜的拉伸强度间关系的数学模型,得出了制备该共混膜的最佳工艺条件,并且对实验结果进行了验证分析。

1 实验

1.1 材料

乙酸(冰醋酸):分析纯,北京化工厂生产;壳聚糖:白色无定形半透明片状物,分子量为 10 万~30 万,脱乙酰度 90.0%,国药集团化学试剂有限公司生产;丙三醇(甘油):分析纯,北京化工厂生产;二氧化钛:VK-TA18 型,白色粉末状,比表面积 50~70 m²/g,杭州万景新材料有限公司生产。六偏磷酸钠、浓盐酸、月桂酸钠,均为分析纯,北京化工厂生产。

1.2 主要仪器

电热恒温水浴锅:北京市永光明医疗仪器厂;85-2A 数显恒温磁力搅拌器:北京市永光明医疗仪器厂;电子天平:北京赛多丽斯仪器系统有限公司;KQ-50DB 型数控超声波清洗器:昆明市超声仪器有限公司;KQ-50DB 型数控 SHB-III 循环水式多用真空泵:郑州长城科工贸有限公司;DHG-9075A 型电热鼓风干燥箱:上海一恒科学仪器有限公司;7301 型厚度计:日本 Mitutoyo 公司;DCP-KZ300 电脑测控抗张试验机:四川长江造纸仪器有限责任公司。

1.3 方法

1.3.1 二氧化钛改性

用超声法和阴离子表面活性剂(月桂酸钠)法对二氧化钛进行改性。在 400 mL 去离子水中加入 4 g 二氧化钛和 0.005 g 六偏磷酸钠。用盐酸溶液调节溶液 pH 至 4。再加入质量为 0.5 g 的浓度为 0.05 mol/L 的月桂酸钠溶液,水浴锅中搅拌并超声分散,经过抽滤、干燥后取出固体研磨成粉末^[6]。

1.3.2 制备壳聚糖/二氧化钛抗菌保鲜共混膜

用蒸馏水配置 2%(体积分数)的乙酸溶液,在该溶液中加入一定量的壳聚糖,水浴锅中搅拌使之均匀。再将一定量改性后的二氧化钛粉末加入壳聚糖溶液中,经超声、搅拌后加入适量丙三醇,膜液搅拌静置后铺膜、干燥,得到共混膜^[6]。

1.3.3 共混膜的力学性能测试

厚度:用 7301 型厚度计测定,选取 10 个点算平均值。共混膜的拉伸强度(σ_b)及断裂伸长率(ε_t),

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 以下式计算:

$$\sigma_b = p / (bd)$$
 (1)

式中: p 为最大负荷; b 为试样宽度; d 为试样厚度。

断裂伸长率 ε_t 按式(2)计算:

$$\varepsilon_t = (L - L_0) / L_0 \times 100\%$$
 (2)

式中: L_0 为试样原始标线距离; L 为试样断裂时或屈服时标线间距离。

1.3.4 二次通用旋转组合设计方法

利用二次通用旋转组合设计法优化共混膜的制备工艺,其因素水平编码表见表 1。

表 1 因素水平表(三因素五水平)

Tab.1 Table of factors and levels (3 factors 5 levels)

编码	壳聚糖添	丙三醇添	二氧化钛添
	加量/g*	加量/g*	加量/g*
上星号臂 1.682	5	2.5	0.6
上水平 1	4.1	1.9	0.48
零水平 0	3.5	1.5	0.4
下水平 -1	2.6	0.9	0.28
下星号臂 -1.682	2	0.5	0.2
变化间距	0.9	0.6	0.12

添加量:是指在 100 mL 体积分数为 2% 的乙酸溶液中的加入量。

1.3.5 数据分析与处理

二次通用旋转组合设计及结果分析均在 SAS 9.0 软件上进行,所有样品进行 3 次重复实验。

2 结果与讨论

2.1 抗菌保鲜共混膜制备工艺优化模型

共混膜的制备实验方案及结果见表 2。

回归模型的方差分析见表 3,参数估计及显著性分析结果见表 4。

表 3 说明模型的决定系数为 0.8314,二次回归模型的 F 值为 11.49, P 值为 0.0003,大于在 0.01 水平上的 F 值(4.94),说明该模型拟合结果好;而失拟项的 F 值 3.94,小于 0.05 水平上的 F 值(5.05),说明该模型失拟检验不显著。一次项、二次项和交互项的 F 值均大于 0.01 水平上的 F 值, P 值均小于 0.05,说明各个因素和各因素间的交互作用都对共混膜的拉

表2 实验因素表及结果

Tab.2 Experimental structural matrix and results

实验号	壳聚糖溶液浓度/ (g · (100 mL) ⁻¹)		丙三醇添加量/ (g · (100 mL) ⁻¹)		二氧化钛添加量/ (g · (100 mL) ⁻¹)		拉伸强度 /MPa
	编码(X ₁)	实际(Z ₁)	编码(X ₂)	实际(Z ₂)	编码(X ₃)	实际(Z ₃)	
1	1	4.1	1	1.9	1	0.48	11.58
2	1	4.1	1	1.9	-1	0.28	8.45
3	1	4.1	-1	0.9	1	0.48	25.00
4	1	4.1	-1	0.9	-1	0.28	32.32
5	-1	2.6	1	1.9	1	0.48	9.24
6	-1	2.6	1	1.9	-1	0.28	6.17
7	-1	2.6	-1	0.9	1	0.48	14.06
8	-1	2.6	-1	0.9	-1	0.28	13.60
9	1.682	5	0	1.5	0	0.4	16.20
10	-1.682	2	0	1.5	0	0.4	8.94
11	0	3.5	1.682	2.5	0	0.4	8.40
12	0	3.5	-1.682	0.5	0	0.4	19.57
13	0	3.5	0	1.5	1.682	0.6	22.30
14	0	3.5	0	1.5	-1.682	0.2	16.25
15	0	3.5	0	1.5	0	0.4	13.05
16	0	3.5	0	1.5	0	0.4	10.63
17	0	3.5	0	1.5	0	0.4	9.49
18	0	3.5	0	1.5	0	0.4	11.41
19	0	3.5	0	1.5	0	0.4	11.83
20	0	3.5	0	1.5	0	0.4	10.00

表3 回归模型的方差分析

Tab.3 Analysis of variance of regression model

方差来源	自由度	平方和	均方和	F 值	P 值	决定系数 R ²
回归模型	9	733.177 232	81.4641	11.49	0.0003	0.8314
一次项	3	506.705 280	168.901 76	23.82	<.0001	
二次项	3	119.326 562	39.775 52	5.61	0.0162	
交互项	3	107.145 450	35.715 15	5.04	0.0222	
失拟项	5	43.0034	8.600 68	3.94	0.0794	
纯误差	5	8.448 488	1.689 697 6			
总误差	10	70.917 603	7.091 760			
总和	19	804.094 835				

表4 回归模型的参数估计

Tab.4 Parameter estimation of regression model

模型	非标准化系数	t 值	显著性检验
常数项	11.083 717	10.20	<0.0001
X ₁ ^a	3.403 901	4.72	0.0008
X ₂ ^a	-5.002 687	-6.94	<0.0001
X ₃ ^a	0.696 729	0.97	0.3564
X ₁ X ₁	0.429 887	0.61	0.5536
X ₂ X ₁	-3.130 000	-3.32	0.0077
X ₂ X ₂	0.930 041	1.33	0.2143
X ₃ X ₁	-0.965 000	-1.02	0.3295
X ₃ X ₂	1.632 500	0.31	0.7602
X ₃ X ₃	2.799 878	3.62	0.0047

伸强度有极其显著的影响。

由表4可知,共混膜的拉伸强度回归方程为:

$$Y = 11.083\ 717 + 3.403\ 901X_1 - 5.002\ 687X_2 + 0.696\ 729X_3 + 0.429\ 887X_1X_1 + 0.930\ 041X_2X_2 + 2.799\ 878X_3X_3 - 3.130\ 000X_2X_1 - 0.965\ 000X_3X_1 + 1.632\ 500X_3X_2 \quad (3)$$

将 $X_1 = (Z_1 - 3.5)/0.9$, $X_2 = (Z_2 - 1.5)/0.6$, $X_3 = (Z_3 - 0.4)/0.12$ 代入式(3),得到用实际变量 Z_j 表示的回归方程:

$$Y = 22.118\ 74 + 12.335\ 53Z_1 - 4.870\ 39Z_2 - 152.48Z_3 + 0.530\ 725Z_1Z_1 - 5.7963Z_2Z_1 + 2.5834Z_2Z_2 - 8.9352Z_3Z_1 + 22.6736Z_3Z_2 + 194.436Z_3Z_3 \quad (4)$$

2.2 数学模型的应用分析

2.2.1 主因子效应分析

由回归方程的系数可知各因子在实验取值范围内对共混膜拉伸强度的作用大小为:丙三醇>壳聚糖>二氧化钛。

2.2.2 单因子效应分析

由图1可知,在本实验范围内,随着壳聚糖添加

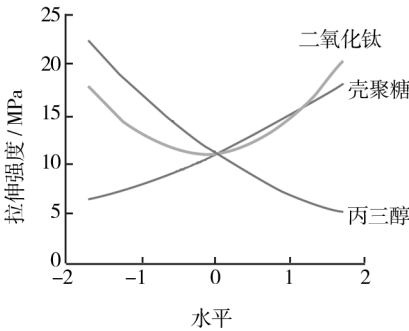


图1 共混膜拉伸强度为指标的单因子效应

Fig.1 Single factor effect on tensile strength of the blend films

量、丙三醇添加量的不断增加,拉伸强度将分别出现递增、递减的趋势,并且影响显著。在0水平以上,随着二氧化钛用量的增加,共混膜拉伸强度不断增加。

2.2.3 双因子效应分析

由图2可以直观地看出,响应面曲线图均为马鞍状。

图2a反映了丙三醇添加量(X_2)及二氧化钛添加量(X_3)的交互作用。丙三醇添加量(X_2)不变时,随着二氧化钛添加量(X_3)的增多,拉伸强度呈现先减小后增大的趋势。而在二氧化钛添加量(X_3)一定时,丙三醇(X_2)增多,拉伸强度一直呈下降趋势,但不同的

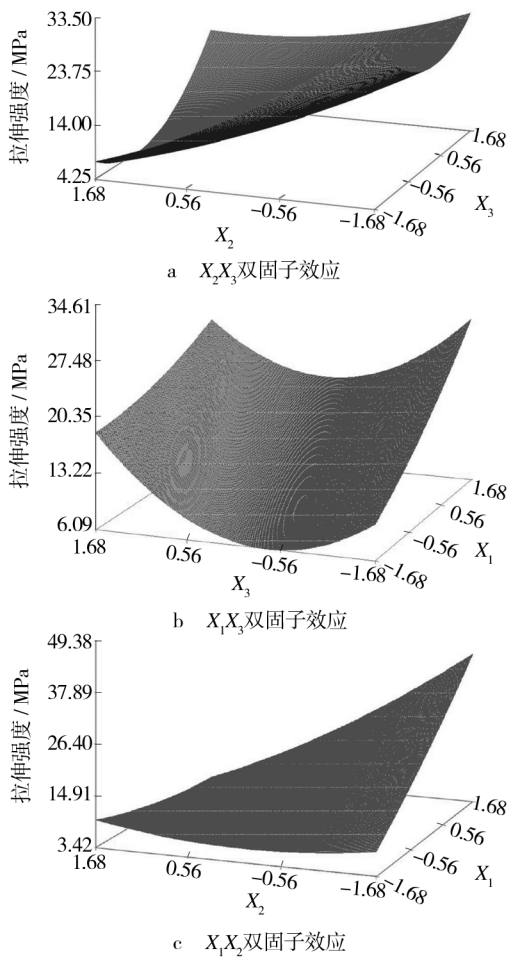


图2 共混膜拉伸强度为指标的双因子效应
Fig. 2 Double factors mutual effect
on tensile strength of the blend films

二氧化钛的含量,使得丙三醇(X_2)对拉伸强度的影响不尽相同。

由图2b可知,在一定的二氧化钛添加量(X_3)下,增大壳聚糖添加量(X_1)可以明显提高拉伸强度,而壳聚糖添加量(X_1)一定时,二氧化钛添加量(X_3)对拉伸强度的影响呈开口向上的抛物线关系。

图2c中在丙三醇添加量(X_2)较多时,增大壳聚糖添加量(X_1)对拉伸强度影响不大,而随着丙三醇添加量(X_2)不断减少、壳聚糖添加量(X_1)不断增大,拉伸强度明显提高,且在丙三醇添加量(X_2)最少,壳聚糖添加量(X_1)最大时,拉伸强度达到最高。

2.2.4 数学模型寻优及验证

以频率统计分析寻优法,找到大于零水平拉伸强度均值(11.07 MPa)的方案85个,频率分布见表5。

由表5可以看出,在95%的置信区间拉伸强度大

表5 X_i 取值的频率分布表
Tab. 5 Probability distribution table of X_i

因素水平	X_1		X_2		X_3	
	次数	频率	次数	频率	次数	频率
-1.682	12	0.141 18	24	0.282 35	16	0.188 24
-1	16	0.188 24	21	0.247 06	12	0.141 18
0	19	0.223 53	20	0.235 29	10	0.117 65
1	19	0.223 53	12	0.141 18	22	0.258 82
1.682	19	0.223 53	8	0.096 39	25	0.294 12
加权均数	0.174		-0.422		0.296	
标准误	0.305		0.319		0.31	
95% 置信	-0.424 ~ 0.772		-1.047 ~ 0.203		-0.312 ~ 0.904	
区提取条件	3.118 ~ 3.963		0.872 ~ 1.581		0.363 ~ 0.472	

于11.07 MPa的优化方案为壳聚糖添加量(X_1)为3.118 ~ 3.963 g/(100 mL)、丙三醇添加量(X_2)为0.872 ~ 1.581 mL/(100 mL)、二氧化钛添加量(X_3)为0.363 ~ 0.472 g/(100 mL),综合考虑共混膜的断裂伸长率、柔韧性及平整度,并结合偏回归模型,确立最优方案为壳聚糖添加量3.9 g/(100 mL)、丙三醇添加量0.9 mL/(100 mL)、二氧化钛添加量0.37 g/(100 mL),将以上3个实际条件带入式(4),得出此条件下该共混膜的拉伸强度理论值为20.52 MPa。

最后进行共混膜的拉伸强度验证实验,拉伸强度实测值为21.37 MPa,断裂伸长率为30.47%,这与共混膜理论拉伸强度值20.52 MPa基本相符,表明本实验结果拟合得出的回归方程可以较好地应用于优化壳聚糖/二氧化钛抗菌保鲜共混膜的制备工艺。

实验后期,进一步测试了纯壳聚糖膜和PE膜的力学性能,通过比较发现实验中制备的共混膜保持了PE膜拉伸强度上的优势,该共混膜拉伸强度与断裂伸长率比纯壳聚糖膜分别提高了50.39%和9倍。

3 结论

1) 采用二次通用旋转组合设计实验方法,建立了共混膜拉伸强度(Y)与壳聚糖添加量(X_1)、丙三醇添加量(X_2)、二氧化钛添加量(X_3)间关系的数学模型,同时得到用实际变量 Z_j 表示的回归方程。

2) 由回归方程的系数可知各因子在实验取值范围内对共混膜拉伸强度的作用大小为:丙三醇>壳聚糖>二氧化钛,且在0水平以上,壳聚糖添加量及二氧化钛添加量是正效应,丙三醇添加量为负效应。

3) 对数学模型进行优化可知,3个实验因素在壳

聚糖添加量(X_1)为 3.118 ~ 3.963 g/(100 mL)、丙三醇添加量(X_2)为 0.872 ~ 1.581 mL/(100 mL)、二氧化钛添加量(X_3)为 0.363 ~ 0.472 g/(100 mL)时共混膜均可得到较高的拉伸强度,综合考虑共混膜的断裂伸长率、柔韧性及平整度,并结合偏回归模型,优化的制备配方为:壳聚糖添加量 3.9 g/(100 mL)、丙三醇添加量 0.9 mL/(100 mL)、二氧化钛添加量 0.37 g/(100 mL)。

4) 在最优制备条件下,通过数学模型预测共混膜的拉伸强度为 20.52 MPa,与拉伸实验中得到的实测值 21.37 MPa 基本相符,表明用该模型优化壳聚糖/二氧化钛抗菌保鲜共混膜的制备工艺是可行的。

参考文献:

[1] 付国柱,于运花. 纳米 TiO_2 改性聚乙烯膜抗菌性能的研究[J]. 工程塑料应用,2003,31(4):37-39.
FU Guo-zhu, YU Yun-hua. Study on the Antibiotic Property of Polyethylene Plastic Film Modified by Nano- TiO_2 [J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(4): 37-39.

[2] 赖富饶,吴晖. 二次通用旋转组合设计优化豆皮水溶性多糖的提取工艺[J]. 现代食品科技,2008(12):1259-1263.
LAI Fu-rao, WU Hui. Optimization of the Extraction Process of Soybean Hull Water Soluble Polysaccharides by Quadrat-

ic General Rotary Unitized Design [J]. Modern Food Science and Technology, 2008(12):1259-1263.

[3] 聂芸,周倩. 二次通用旋转组合设计优化茶皂素的提取工艺[J]. 食品与发酵工业,2010(12):190-199.
NIE Yun, ZHOU Qian. Optimization of the Extraction Process of Tea Saponin by Quadratic General Rotary Unitized Design [J]. Food and Fermentation Industries, 2010(12):190-199.

[4] 杨德. 试验设计与分析[M]. 北京:中国农业出版社,2002.
YANG De. Design and Analysis of Experiments [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2002.

[5] 冯磊,麻成金,黄群,等. 二次通用旋转组合设计法优化酶法提取茶叶籽蛋白工艺[J]. 食品工业科技,2012,17(33):211-219.
FENG Lei, MA Cheng-jin, HUANG Qun, et al. Optimization of Technological Conditions for Enzymatic Extraction of Tea Seeds Protein with Quadratic Regression Rotational Composite Design [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 17(33): 211-219.

[6] 孙晓,吴燕喆. 微米 TiO_2 的表面改性及其分散性研究[J]. 包装工程,2012,33(7):31-35.
SUN Xiao, WU Yan-zhe. Study on Surface Modification and Dispersion of Micron Titanium Dioxide [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7): 31-35.

(上接第 27 页)

参考文献:

[1] 曹勇,陈鹤梅. 甘蔗渣纤维增强可降解复合材料的制备与弯曲模量的预测[J]. 高分子材料科学与工程,2006,27(4):188-191.
CAO Yong, CHEN He-mei. Prediction of Flexural Modulus and Preparation of Bagasse Fiber-Reinforced Biodegradable Composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 27(4): 188-191.

[2] 吴强. 淀粉类生物降解材料研究进展[J]. 甘肃科技,2000(9):51-53.
WU Qiang. Research Progress of Biodegradable Material of Starch [J]. Gansu Technology, 2000(9): 51-53.

[3] 张文. 利用水葫芦治理水污染可行[J]. 沿海环境,2003(1):35.
ZHANG Wen. The Use of Eichhornia Crassipes Control Water Pollution is Feasible [J]. Coastal Environment, 2003(1): 35.

[4] NIGAM J N. Bioconversion of Water-hyacinth (Eichhornia crassipes) Hemicellulose Acid Hydrolysate to Motor Fuel

Ethanol by Xylose-fermenting Yeast [J]. Journal of Biotechnology, 2002, 97(2): 107-116.

[5] 曹勇,合田公一,陈鹤梅. 绿色复合材料的研究进展[J]. 材料研究学报,2007,21(2):119-125.
CAO Yong, GOUDA Kouiti, CHEN He-mei. Research and Development of Green Composite Materials [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2007, 21(2): 119-125.

[6] 汪志芬,符新. 淀粉在高分子材料中的应用进展[J]. 化学工程师,2006(3):29-32.
WANG Zhi-fen, FU Xin. Research Progress of the Application of Starch in Polymer Material [J]. Chemical Engineer, 2006(3): 29-32.

[7] 刘金花,张蕾. 淀粉基植物纤维复合材料影响因素的研究[J]. 包装工程,2008,29(11):97-103.
LIU Jin-hua, ZHANG Lei. Research on the Influencing Factors of Starch-wheat Straw Composite Material [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(11): 97-103.

[8] SUN H, WANG X L, KITO K, et al. Development of Biomass Materials Using Algae [J]. Journal of Information, 2010, 10(4): 481-490.