



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170072

数字出版日期: 2018-04-11; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20180411.1440.010.html>

## 基于 RSM 对纤维素酶预处理制备 MFC 薄膜的参数优化

张正健, 张启莲, 陈蕴智, 李志红

(中国轻工业食品包装材料与技术重点实验室, 天津科技大学包装与印刷工程学院, 天津 300222)

**摘要:** 采用响应曲面法(RSM)对纤维素酶预处理制备微纤化纤维素(MFC)薄膜的工艺条件进行优化. 先通过万能试验机对薄膜性能进行单因素分析, 然后以 MFC 薄膜的抗拉强度为响应值, 利用 RSM 进行参数优化. 结果表明: MFC 薄膜的抗拉强度随着纸浆浓度、酶用量、酶处理时间的增加呈现出不同的变化趋势; RSM 预测得出 MFC 薄膜的酶预处理优化条件为纸浆浓度 10%、酶用量 11.74 U/g、酶处理时间 24 h.

**关键词:** MFC 薄膜; 响应曲面法; 抗拉强度; 参数优化

中图分类号: TB484.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2018)04-0039-05

## Parameter Optimization of MFC Films Preparation by Enzymatic Pretreatment Based on RSM

ZHANG Zhengjian, ZHANG Qilian, CHEN Yunzhi, LI Zhihong

(China Light Industry Key Laboratory of Food Packaging Materials and Technology, College of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

**Abstract:** The optimization of process conditions for MFC films' preparation through cellulase pretreatment was studied with the response surface method(RSM). Firstly, single factor analysis of MFC performance was conducted with a universal testing machine; and then, RSM was used to optimize the process conditions while the MFC films' tensile strength was selected as the response value. Results showed that the tensile strength of MFC films has different tendency with the increase of pulp concentration, cellulase dosage and time of cellulase pretreatment. Through parameter optimization with RSM, it was concluded that the optimized conditions for MFC films' preparation through cellulase pretreatment are the pulp concentration was 10%, the cellulase dosage was 11.74 U/g, and the time of cellulase pretreatment was 24 h.

**Key words:** MFC films; RSM; tensile strength; parameter optimization

微纤化纤维素(microfibrillated cellulose, MFC)是一种新型纤维产品,呈高润胀胶体状. 它是由 Herrick 等<sup>[1]</sup>和 Turback 等<sup>[2]</sup>在 20 世纪 80 年代通过机械力对纤维素进行反复并且高强度的均质化处理开发得到的,由于可以达到纳米级尺寸,因此具有比表面积大、结晶度较高、保水值较高等优异性质,同时具有良好的稳定性和分散性<sup>[3-4]</sup>. 不同于一般纤维素, MFC 具有较大的抗张强度和杨氏模量,可以形成更加稳定的网状结构,因此利用 MFC 能够制备出的薄膜材料具有透明度高、阻隔性高、强度高等特点.

并且,这种材料可生物降解、对环境无污染、原料可再生、易于回收利用<sup>[5-8]</sup>.

随着处理技术的提高, MFC 的制备方法越来越多<sup>[9]</sup>. 在现有预处理技术中,纤维素酶预处理作为一种生物节能技术,在绿色环保、降低能耗、提高得率、改善产品性能等方面具有明显优势,为制备出性能优越的 MFC 薄膜奠定了有利基础. 在整个生产过程中,纤维素酶预处理起着关键作用<sup>[10]</sup>. 根据国内外研究可知, 100% MFC 薄膜具有许多优良性质,研究者通过各种不同的方式制备出 MFC 薄膜,并对其优异

收稿日期: 2017-03-23; 修回日期: 2017-08-15

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术研究计划资助项目(15JCQNJC42300)

作者简介: 张正健(1981—),男,江苏人,副教授, zhangzj@tust.edu.cn

性能进行验证 [11-12].

响应曲面法(RSM)是一种根据合理设计进行实验并且收集需要数据点的统计方法. 采用该法可建立连续变量曲面模型, 对影响响应值的因子及其交互作用进行评价, 确定最佳水平范围, 预测得出响应最优值及相应的实验条件. 本研究以 MFC 薄膜的抗拉强度作为评价指标, 考察纸浆浓度、酶用量、酶处理时间对薄膜性能的影响, 通过 Box-Behnken 实验, 建立各种多项式模型并分析其有效性, 对工艺条件参数进行优化处理, 旨在为 MFC 薄膜制备的优化提供参考和依据.

### 1 材料与方法

#### 1.1 原料与仪器

纤维素酶, 山东潍坊苏柯汉生物公司; 桉木漂白硫酸盐浆, 江苏芬欧汇川纸业公司.

P40110.E000 型 PFI 磨, 澳大利亚 Paper Testing Instruments GMBH 公司; T2505 型瓦利打浆机, 日本 KRK 公司; Instron3369 型万能试验机, 美国英思郎特公司; GJJ 型高压均质机, 上海台驰轻工装备有限公司.

#### 1.2 制备方法

##### 1.2.1 纤维素酶预处理制备 MFC

桉木漂白硫酸盐浆经蒸馏水浸泡一定时间后, 通过瓦利打浆机前打浆处理、纤维素酶预处理、PFI 磨

后打浆处理、高压均质处理, 最终制得 MFC. 其中调节 PFI 磨的打浆转数为 3 万转, 间隙为 0.65 mm; 高压均质的压力为 36 MPa, 次数为 10 次.

##### 1.2.2 MFC 薄膜的形成

称取一定量质量分数为 1% 的 MFC, 然后加入体积分数为 0.2% 的丙三醇溶液, 将 MFC 和丙三醇溶液混合均匀后, 缓慢倒入有机玻璃板 (20 cm × 20 cm) 上, 放入烘箱烘干后慢慢撕下, 测试所得 MFC 薄膜的性能.

### 1.3 单因素实验

通过控制纸浆浓度、酶用量和酶处理时间在预处理制备过程中的改变量, 考察单一因素对 MFC 薄膜性能的影响.

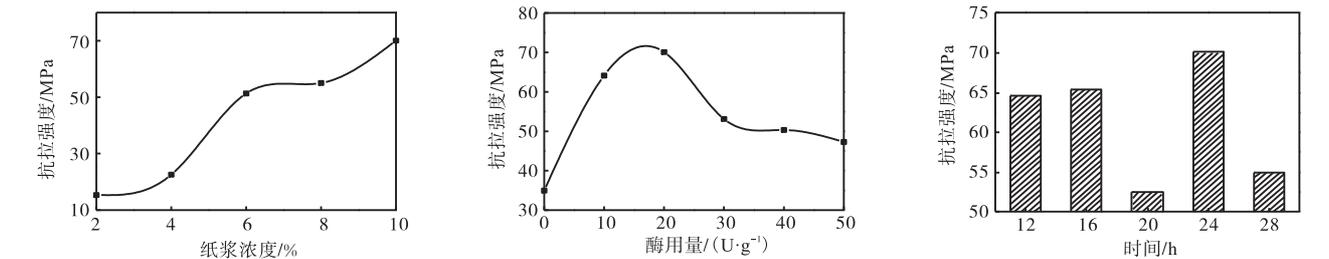
#### 1.4 RSM 条件优化

在单因素实验基础上, 以 MFC 薄膜的抗拉强度为响应值, 采用三因素三水平的响应曲面设计方法, 分别用 A、B、C 来表示酶用量、酶处理时间和纸浆浓度这 3 个自变量因子, 自变量的高、中、低水平分别用 +1、0、-1 进行表示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素分析

不同因素对制备出的 MFC 薄膜抗拉强度的影响如图 1 所示.



(a) 纸浆浓度(酶用量 20 U/g、处理时间 24 h) (b) 酶用量(纸浆浓度 10%、处理时间 24 h) (c) 酶处理时间(酶用量 20 U/g、纸浆浓度 10%)

图 1 单因素对 MFC 薄膜抗拉强度的影响

Fig. 1 Effect of single factor on the tensile strength of MFC films

从图 1(a)中可以看出: MFC 薄膜的抗拉强度随纸浆浓度的增加呈不断上升的趋势, 当浓度为 10% 时抗拉强度最大. 这主要是由于预处理浆浓增加, 提高了单位体积的纤维素酶含量, 有利于纤维细胞壁的润胀和细纤维化以及后续高压均质, 提高纤维之间的作用力, 抗拉强度明显提高<sup>[12]</sup>. 由图 1(b)可知: 随着酶用量的增加, MFC 薄膜的抗拉强度先上升后下降, 当酶用量为 10~20 U/g 时可以得到抗拉性能比较好

的 MFC 薄膜. 这是由于纤维素酶的加入有利于后期纤维的均质, 提高了纤维的细纤维化程度, 增强了纤维的结合, 加强了 MFC 薄膜的抗拉强度, 但过高的酶含量会使纤维发生过度水解, 影响纤维的自身强度, 使 MFC 薄膜的抗拉强度有所下降. 从图 1(c)中可以看出: MFC 薄膜的抗拉强度随酶预处理时间的增加, 呈现先下降后上升, 之后再下降的趋势, 酶处理时间为 24 h 时薄膜的抗拉强度达到 70 MPa, 其性

能最好.这是由于酶处理时间越长,纤维的水解程度越剧烈,过度水解会使得纤维强度下降,从而导致MFC薄膜的强度降低.

## 2.2 响应曲面法优化

### 2.2.1 响应曲面法实验结果及模型确定

依据单因素实验所得数据,设计纸浆浓度、酶用量、酶处理时间三因素三水平实验,实验的水平及编

码见表1.基于响应曲面方法设计实验,17组实验条件及结果见表2.

表1 水平及编码

Tab.1 Levels and codes

水平	(A)酶用量/(U·g <sup>-1</sup> )	(B)酶处理时间/h	(C)纸浆浓度/%
-1	10	16	6
0	20	20	8
+1	30	24	10

表2 各组实验条件和结果

Tab.2 The designs and results of the experiment

编号	A	B	C	抗拉强度/MPa	编号	A	B	C	抗拉强度/MPa
1	+1	+1	0	45.33	10	+1	0	-1	43.54
2	+1	0	+1	50.34	11	0	-1	+1	65.40
3	0	0	0	64.52	12	0	0	0	64.50
4	-1	0	-1	60.43	13	0	+1	+1	70.08
5	-1	+1	0	66.14	14	0	0	0	64.41
6	0	0	0	64.33	15	+1	-1	0	50.30
7	0	0	0	64.34	16	-1	0	+1	69.14
8	0	-1	-1	56.34	17	-1	-1	0	59.30
9	0	+1	-1	51.34					

从表3中的F值与P值可以看出:实验数据的二次多项式模型拟合相对于线性和三次多项式模型来说比较显著,在实验中二次多项式模型的可信度比较高.通过表4可以分析得到4种模型的R<sup>2</sup>和R<sup>2</sup>校正值,二次多项式、三次多项式的R<sup>2</sup>和R<sup>2</sup>校正值明显高于线性和双因素模型,并且二者相差不大,另外二次多项式模型的R<sup>2</sup>预测值最大,预测残差平方和

最小.综上所述,本实验选用二次多项式模型比较适合,将所得的实验数据进行多元回归拟合,得到以抗拉强度为目标函数的回归方程:

$$Y = 64.42 - 8.19A + 0.19B + 5.41C - 2.95AB - 0.48AC + 2.42BC - 7.04A^2 - 2.11B^2 - 1.52C^2$$

表3 多种模型方差分析比较

Tab.3 Analysis and comparison of variance of various models

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	评价
平均模型 vs 总计	59 979.74	1	59 979.74			
线性模型 vs 平均模型	771.06	3	257.02	9.97	0.001 1	
双因素模型 vs 线性模型	59.21	3	19.74	0.72	0.565 0	
二次多项式 vs 双因素模型	252.10	3	84.03	24.68	0.000 4	推荐
三次多项式 vs 二次多项式	23.80	3	7.93	1 023.73	<0.000 1	较差的
剩余偏差	0.031	4				
总计	61 085.93	17	3 593.29			

表4 R<sup>2</sup>综合分析

Tab.4 Synthetic analysis of R<sup>2</sup>

类型	标准方差	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> 校正值	R <sup>2</sup> 预测值	预测残差平方	评价
线性模型	5.08	0.697 0	0.627 1	0.475 7	579.93	
双因素模型	5.25	0.750 6	0.600 9	0.175 4	912.18	
二次多项式模型	1.85	0.978 5	0.950 8	0.655 7	380.88	推荐
三次多项式模型	0.088	1	0.999 9			较差的

对表5的方差分析可以看出:模型的F值为35.32,P值<0.000 1,P值远远小于检验规定的一般显著性(0.05和0.01);失拟项的P值为0.052 1>0.05,表明二次多项式具有较好的显著性并且失拟不

显著,该模型的拟合度较好,实验误差相对较小,可以用来对MFC薄膜抗拉强度进行预测.相对应由表4可以看出:二次多项式的预测值与真实值的相关性R<sup>2</sup>为0.978 5,其校正值为0.950 8,表明此模型在

MFC 薄膜的制备工艺过程中能够解释响应值 95.08%的变化,拟合程度良好。

对表 5 的系数项的  $P$  值分析可知: $A$ 、 $C$ 、 $A^2$  达到极显著水平 ( $P < 0.01$ ),  $AB$ 、 $BC$  达到显著水平 ( $P < 0.05$ ), 表明酶用量与纸浆浓度独自或两两交互都在薄膜抗拉强度中起到比较显著的效果,而酶处理时间的作用却不明显. 在实验考察范围内,综合考虑 3 个因素的二次及交互作用两方面的影响,得出其影响 MFC 薄膜抗拉强度的顺序依次为:酶用量 > 纸浆浓度 > 酶处理时间。

表 5 二次模型方差分析  
Tab. 5 Variance analysis of the quadratic model

方差来源	平方和	自由度	均方	$F$ 值	$P$ 值
模型	1 082.35	9	120.26	35.32	<0.000 1
$A$	536.28	1	536.28	157.51	<0.000 1
$B$	0.3	1	0.3	0.088	0.775 1
$C$	234.47	1	234.47	68.87	<0.000 1
$AB$	34.87	1	34.87	10.24	0.015 1
$AC$	0.91	1	0.91	0.27	0.000 7
$BC$	23.43	1	23.43	6.88	0.034 3
$A^2$	208.68	1	208.68	61.29	0.000 1
$B^2$	18.79	1	18.79	5.52	0.051 1
$C^2$	9.7	1	9.7	2.85	0.135 4
残差	23.83	7	3.4		
失拟	23.8	3	7.93	1 023.73	0.052 1
误差	0.031	4			
综合	1 106.19	16			

2.2.2 因素的响应面交互作用分析

酶用量、酶处理时间和纸浆浓度之间交互作用的等高线和响应面图如图 2 所示. 由图 2(a)可以看出:酶用量是影响抗拉强度比较显著的因素,在此区间内酶处理时间的影响并不明显,而从表 6 可以看出  $AB$  交互作用的  $P$  值为 0.015 1,其交互作用一般. 因此在纸浆浓度一定的条件下, MFC 薄膜的抗拉强度随酶用量的增加而减小,在酶用量为 10 U/g 左右时抗拉强度达到最好. 由图 2(b)可以看出:纸浆浓度对 MFC 薄膜的抗拉强度影响显著,而在此区间内酶用量的作用一般,从表 6 可以看出  $AC$  交互作用的  $P$  值很小,其交互作用很强. 因此固定酶处理时间,薄膜的抗拉强度随着纸浆浓度的增加发生的变化较大,当浓度为 10% 左右时, MFC 薄膜的抗拉性能最好. 由图 2(c)可以看出:纸浆浓度对 MFC 薄膜的抗拉强度具有显著的影响,在此区间内酶处理时间的影响不明显,而从表 6 可以看出  $BC$  交互作用的  $P$  值显著,所

以两者之间的交互作用强度一般。

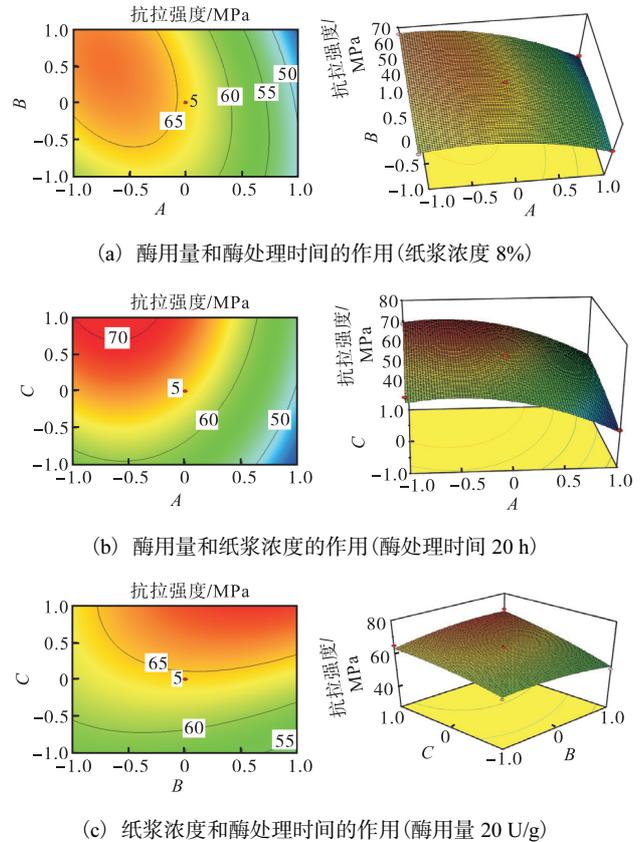


图 2 因素交互作用的等高线和响应曲面图  
Fig. 2 Contours and response surface of the factors' effects

表 6 回归模型系数的显著性检验

Tab. 6 Significance test of regression model coefficients

系数项	系数值	自由度	标准误差	95% 置信度的 置信区间	$P$ 值
截距	64.42	1	0.83	62.47 ~ 66.37	
$A$	-8.19	1	0.65	-9.73 ~ -6.64	<0.000 1
$B$	0.19	1	0.65	-1.35 ~ 1.74	0.775 1
$C$	5.41	1	0.65	3.87 ~ 6.96	<0.000 1
$AB$	-2.95	1	0.92	-5.13 ~ -0.77	0.015 1
$AC$	-0.48	1	0.92	-2.66 ~ 1.7	0.000 7
$BC$	2.42	1	0.92	0.24 ~ 4.6	0.034 3
$A^2$	-7.04	1	0.90	-9.17 ~ -4.91	0.000 1
$B^2$	-2.11	1	0.90	-4.24 ~ 0.014	0.051 1
$C^2$	-1.52	1	0.90	-3.64 ~ -0.61	0.135 4

2.2.3 工艺优化

进一步通过软件分析计算,拟合得酶预处理的最佳条件,在酶用量 11.74 U/g、酶处理时间 24 h、纸浆浓度 10% 时, MFC 薄膜的抗拉强度达到最大,即抗拉强度为 73.61 MPa. 在此条件下,对 MFC 薄膜的抗拉强度进行实验验证,其值为 73.06 MPa,与预测值之间的相对偏差较小,证明响应面法优化得到的制备工艺条件有一定的实用意义。

### 3 结 语

随着科技的发展与MFC本身优良性能的探索,MFC的制备与应用将有望发展成为一个具有高附加值、绿色环保的新兴产业.由于PFI磨及高压均质机的性能会受到自身各种因素的影响,难以对它原本的性能进行优化,因此在固定PFI磨打浆转数、间隙以及高压均质压力、次数的基础上,利用响应曲面法(RSM)优化酶解法制备MFC工艺,以MFC薄膜的抗拉强度为目标建立模型并进行优化分析,得到MFC薄膜的抗拉强度与酶用量、纸浆浓度及预处理时间的二次多项式关系;并通过预测优化得到MFC薄膜酶预处理的优化条件为纸浆浓度10%、酶用量11.74 U/g、酶处理时间24 h.

#### 参考文献:

- [1] Herrick F W, Casebier R L, Hamilton J K, et al. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility[J]. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 1983, 37: 797–813.
- [2] Turbak A F, Snyder F W, Sandberg K R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential[J]. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 1983, 37: 815–827.
- [3] Syverud K, Stenius P. Strength and barrier properties of MFC films[J]. *Cellulose*, 2009, 16(1): 75–85.
- [4] 项秀东, 万小芳, 李友明, 等. 微纤化纤维的制备及其应用的研究进展[J]. *中国造纸*, 2013, 32(10): 59–65.
- [5] Siró I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 459–494.
- [6] Qiu K, Netravali A N. Fabrication and characterization of biodegradable composites based on microfibrillated cellulose and polyvinyl alcohol[J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(13): 1588–1594.
- [7] Sonia A, Dasan K P. Celluloses microfibrils (CMF)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) composites for food packaging applications: A study based on barrier and biodegradation behavior[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 118(1): 78–89.
- [8] Lavoine N, Desloges I, Bras J. Microfibrillated cellulose coatings as new release systems for active packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 103: 528–537.
- [9] 高艳红, 石瑜, 田超, 等. 微纤化纤维素及其制备技术的研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(1): 232–246.
- [10] Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, et al. Microfibrillated cellulose: Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(2): 735–764.
- [11] Minelli M, Baschetti M G, Doghieri F, et al. Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 358(1): 67–75.
- [12] Zhang Z J, Qiu L X, Chen Y Z, et al. Effect of pulp concentration during cellulase pretreatment on microfibrillated cellulose and its film properties[J]. *BioResources*, 2016, 11(3): 6540–6551.

责任编辑: 周建军