

网络出版时间:2015-03-12 14:17

DOI:10.13207/j.cnki.jnwfufu.2015.04.015

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20150312.1417.015.html>

丝瓜络纳米纤维素晶体制备工艺的优化

吴巧妹,王嘉伦,刘晓泽,陈燕丹

(福建农林大学 材料工程学院,福建 福州 350002)

【摘要】【目的】探求丝瓜络纳米纤维素晶体(*Luffa* sponge nanocellulose crystals, LNCC)的最优制备工艺,为提高丝瓜络资源的综合利用提供方法支持。【方法】以丝瓜络废弃物为原料,采用单因素试验研究不同硫酸质量分数(58%,60%,62%,64%,66%)、不同反应温度(30,40,50,60,70 ℃)、不同超声时间(25,35,45,55,65 min)对超声-硫酸水解法制备 LNCC 得率的影响;在单因素试验的基础上,采用响应面试验对 LNCC 制备工艺条件进行优化,使用 Design-Expert 8.05b 软件进行数据分析,求出数学模型,进而得到最佳的制备工艺条件。【结果】单因素试验结果显示, LNCC 制备的最佳应温度为 50 ℃,超声时间为 45 min,硫酸质量分数为 62%。建立了 3 个因素与 LNCC 得率的二次多项式回归模型,该模型拟合度良好,相关系数为 99.95%,校正决定系数为 99.88%。LNCC 制备最佳的工艺条件为:硫酸质量分数 62%,反应温度 51 ℃,超声时间 46 min;在该条件下制备的 LNCC 得率高达 93.64%,与理论预测值(93.20%)吻合较好,表明建立的数学模型是合理有效的。【结论】建立了优化的 LNCC 制备工艺,该工艺可提高 LNCC 的得率。

【关键词】 丝瓜络纳米纤维素晶体;响应面优化;得率

【中图分类号】 O636.1

【文献标志码】 A

【文章编号】 1671-9387(2015)04-0179-06

Optimizing preparation process for *Luffa* sponge nanocellulose crystals

WU Qiao-mei, WANG Jia-lun, LIU Xiao-ze, CHEN Yan-dan

(College of Materials Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: 【Objective】 This study investigated the optimal preparation process for *Luffa* sponge nanocellulose crystals (LNCC) to provide methodological support for comprehensive utilization of *Luffa* sponge. 【Method】 Using waste *Luffa* sponge as raw material, the influences of sulfuric acid concentration (58%, 60%, 62%, 64% and 66%), reaction temperature (30, 40, 50, 60 and 70 ℃), and time of ultrasonic process (25, 35, 45, 55 and 65 min) on yield of LNCC by method of ultrasonic-sulfuric acid were investigated with single-factor experiments. Then, preparation conditions were optimized using response surface methodology. The results were analyzed by Design-Expert 8.05b to obtain mathematical model and the optimal conditions were determined. 【Result】 Single-factor experiments showed that the optimal conditions were: reaction temperature 50 ℃, time of ultrasonic process 45 min, and sulfuric acid concentration 62%. The established quadratic polynomial regression equations of 3-factor and LNCC yield by response surface methodology were well fit with correlation coefficient and corrected determination coefficient of 99.95%

【收稿日期】 2013-12-09

【基金项目】 国家自然科学基金项目(31000276);福建省高校杰出青年人才基金项目(JA11071);福建省高校新世纪优秀人才基金项目(JA12088);福建农林大学杰出青年基金项目(xjq201208)

【作者简介】 吴巧妹(1987—),女,福建三明人,在读硕士,主要从事植物纳米纤维素复合材料研究。

E-mail: wqm-123-ok@163.com

【通信作者】 陈燕丹(1977—),女,福建莆田人,副教授,硕士生导师,主要从事生物材料制备与功能化设计研究。

E-mail: fjaucyd@163.com

and 99.88%, respectively. The optimal conditions for LNCC were: reaction temperature 51℃, time of ultrasonic process 46 min, and sulfuric acid concentration 62%. The actual yield of LNCC (93.64%) was in good agreement with prediction (93.20%), indicating the established model was reasonable and effective.

【Conclusion】Optimal preparation conditions of LNCC were determined and high yield was obtained.

Key words: *Luffa* sponge nanocellulose crystals; response surface methodology; yield

纤维素作为植物细胞壁的主要成分,是自然界中最丰富的可再生有机资源^[1-3]。晶态纳米纤维素是天然纤维素复合材料的结构支撑体,从天然纤维素中分离出的纳米纤维素,因其纳米尺度效应而拥有优越的机械性能,且具有可生物降解性,因此将其作为绿色复合材料的增强体具有得天独厚的优势^[4-5]。近年来,伴随着全球化能源短缺、环境污染等现象的日益严重,纤维素这种可再生资源在很多领域得到了更为广泛的应用^[6-9]。

丝瓜络是老熟葫芦科植物丝瓜去皮和种子后的果实维管束,含有丰富的纤维素,是一种物美价廉的优质植物纤维材料^[10-11]。目前,丝瓜络作为一种新型的轻工业原料,由其加工的绿色生活、保健用品已获得商业化应用,在国内外市场均享有较好的声誉。随着丝瓜络日用品市场需求的增长,丝瓜种植面积不断扩大,由此产生的数量可观的丝瓜络加工废弃物亟待进一步加以高效利用。本研究以丝瓜络废弃物为原料,通过超声-硫酸水解法制备丝瓜络纳米纤维素晶体^[12],运用响应面法^[13-15](Response Surface Methodology, RSM)的 Box-Behnken 试验设计,研究硫酸质量分数、反应温度和超声时间对丝瓜络纳米纤维素晶体(*Luffa* sponge nanocellulose crystal, LNCC)得率的影响,建立丝瓜络纳米纤维素晶体得率与因素变量的二次回归模型,寻求最优制备工艺,以期对丝瓜络废弃物的资源化再利用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验原料、试剂及设备

废弃丝瓜络购于河北安国市御颜坊中药材有限公司。亚氯酸钠,纯度为 80%,购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;乙酸(冰醋酸)、乙醇、甲苯、盐酸、硫酸、氢氧化钾等均为分析纯试剂,购于国药集团化学试剂有限公司。

试验设备有微型植物粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司,型号 FZ102)、台式数控超声波器(昆山市超声仪器有限公司,型号 KQ-250DB)、真空冷冻干燥机(北京博医康实验仪器厂,型号 TD-1B-50)、

高速冷冻离心机(上海安亭科学仪器厂,型号 GL-20G-II 型)和集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义予华仪器有限责任公司,型号 DF-101S)。

1.2 试验方法

1.2.1 LNCC 的制备 丝瓜络纤维素的提取、纯化及纳米纤维素晶体的制备参考文献^[12]的方法进行。

1.2.2 LNCC 得率的计算 测定 LNCC 胶体溶液的总体积后,用移液管吸取 25 mL 于称量瓶中,放入真空冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h 后取出,转移到干燥器内恒温 5 min,然后在电子天平上称质量,再根据下式计算 LNCC 得率。

$$\text{LNCC 得率} = (m_1 - m_2)V_1 / m_3V_2 \times 100\%$$
式中: m_1 为烘干后 LNCC 和称量瓶的总质量(g), m_2 为称量瓶的质量(g), m_3 为丝瓜络纯化纤维素的质量(g), V_1 为 LNCC 胶体溶液的总体积(mL), V_2 为移取 LNCC 胶体溶液的体积(mL)。

1.2.3 单因素试验及响应面试验 根据本课题组前期试验结果,选取不同硫酸质量分数(58%, 60%, 62%, 64%, 66%)、不同反应温度(30, 40, 50, 60, 70℃)、不同超声时间(25, 35, 45, 55, 65 min) 3 个显著影响 LNCC 得率的因素,按 LNCC 的制备方法及其得率的计算方法进行单因素试验,以确定各因素的适宜范围。

结合单因素试验结果,根据 Box-Behnken 中心组合试验设计原理,以 LNCC 的得率 Y 为评定指标,硫酸质量分数(X_1)、反应温度(X_2)和超声时间(X_3)为自变量,进行 3 因素 3 水平的响应面分析试验,各因素的具体编码及水平见表 1。使用 Design-Expert 8.05b 软件进行数据分析,求出数学模型,进而得到最佳的制备工艺条件。

2 结果与分析

2.1 LNCC 制备工艺的单因素试验结果

由表 2 可见,当反应温度低于 40℃、硫酸质量分数低于 60%或超声时间小于 35 min 时, LNCC 的得率均偏低;而当反应温度过高(70℃)、超声时间过长(65 min)或硫酸质量分数太大(66%)时,则会

引起丝瓜络纤维素炭化,生成细小的黑色炭颗粒,降低 LNCC 的得率。综合考量单因素的试验结果,以反应温度 50 ℃、超声时间 45 min 和硫酸质量分数 62%进行 Box-Benhknen 试验设计。

表 1 LNCC 制备响应面试验各因素的编码及水平

Table 1 Factors and levels of RSM experiments on preparation of *Luffa*

水平 Level	硫酸质量分数/% Sulfuric acid concentration X_1	反应温度/℃ Temperature X_2	超声时间/min Ultrasonication time X_3
−1	60	40	35
0	62	50	45
1	64	60	55

表 2 LNCC 制备工艺的单因素试验结果

Table 2 Results of single factor experiments on preparation of *Luffa*

试验序号 Trial No.	硫酸质量分数/% Sulfuric acid concentration	反应温度/℃ Temperature	超声时间/min Ultrasonication time	LNCC 得率/% LNCC yield
1	62	30	45	44.40
2	62	40	45	58.12
3	62	50	45	91.16
4	62	60	45	88.34
5	62	70	45	*
6	62	50	25	25.35
7	62	50	35	75.35
8	62	50	45	91.27
9	62	50	55	89.32
10	62	50	65	*
11	58	50	45	35.60
12	60	50	45	65.60
13	62	50	45	91.66
14	64	50	45	88.15
15	66	50	55	*

注: * 表示炭化现象严重,无法准确测定得率。
Note: * indicates excessive charring and the accurate yield is unavailable.

2.2 LNCC 制备工艺的响应面试验结果

根据 Box-Benhknen 的中心组合试验结果(表 3)及响应面分析,通过 Design-Expert 软件进行多种拟合模型的方差分析。结果显示,二次多项式模型 R^2 预测值(99.95%)与 R^2 校正值(99.88%)接近,拟合得到 LNCC 得率与 3 个影响因素的二次多

项式回归方程为 $Y=91.52-4.44X_1+9.48X_2+4.22X_3-11.60X_1X_2+0.57X_1X_3-7.23X_2X_3-8.71X_1^2-11.09X_2^2-3.49X_3^2$ 。方程各项系数的绝对值大小可以直接反映各因素对得率的影响程度,系数的正负则反映了影响的趋势^[16]。

表 3 LNCC 制备工艺的响应面试验结果

Table 3 Results of RSM experiments on preparation of LNCC

试验序号 Trial No.	因素水平 Factor level			LNCC 得率/% LNCC yield	
	硫酸质量分数 Sulfuric acid concentration X_1	反应温度 Temperature X_2	超声时间 Ultrasonication time X_3	实测值 Actual value	二次多项式模型 预测值 Predicted value
1	−1	−1	0	45.73	46.20
2	1	−1	0	78.28	78.29
3	−1	1	0	88.37	88.36
4	1	1	0	74.52	74.05
5	−1	0	−1	71.63	71.23
6	1	0	−1	78.91	78.97
7	−1	0	1	78.59	78.53
8	1	0	1	88.15	88.55
9	0	−1	−1	56.08	56.01
10	0	1	−1	89.03	89.44

续表 3 Contined table 3

试验序号 Trial No.	因素水平 Factor level			LNCC 得率/% LNCC yield	
	硫酸质量分数 Sulfuric acid concentration X_1	反应温度 Temperature X_2	超声时间 Ultrasonication time X_3	实测值 Actual value	二次多项式模型 预测值 Predicted value
11	0	-1	1	79.32	78.91
12	0	1	1	83.34	83.41
13	0	0	0	91.16	91.52
14	0	0	0	91.27	91.52
15	0	0	0	91.66	91.52
16	0	0	0	91.87	91.52
17	0	0	0	91.66	91.52

对二次多项式回归模型进行方差分析,结果见表 4。由表 4 可知,模型 F 值为 1 449.72,显著水平 $P<0.000\ 1$,说明二次多项式模型极显著;交互项中, X_1X_3 的影响达显著水平($P<0.05$)外,其他各项的影响达极显著水平($P<0.001$);模型的失拟度不显著($P<0.05$),试验误差小,表明模型选择正

确,模型方程与实际情况拟合较好。模型的相关系数 R^2 为 99.95%,校正决定系数为 99.88%,说明模型可以解释 LNCC 得率 99.88%的变化,即模型拟合程度理想。因此该模型能很好地拟合并反映 LNCC 得率与硫酸质量分数、反应温度和超声时间之间的关系。

表 4 LNCC 得率与其影响因素二次多项式回归模型的方差分析结果

Table 4 Variance analysis of the regression models between LNCC yield and different factors

方差来源 Sources	平方和 SS	自由度 df	均方 MS	F 值 F value	P 值 P value	显著性 Significance
模型 Model	2 739.97	9	304.44	1 449.72	<0.000 1	* *
X_1	157.89	1	157.89	751.84	<0.000 1	* *
X_2	719.15	1	719.15	3 424.55	<0.000 1	* *
X_3	142.38	1	142.38	678.02	<0.000 1	* *
X_1X_2	538.24	1	538.24	2 563.06	<0.000 1	* *
X_1X_3	1.30	1	1.30	6.19	0.041 7	*
X_2X_3	209.24	1	209.24	996.37	<0.000 1	* *
X_1^2	319.48	1	319.48	1 521.35	<0.000 1	* *
X_2^2	517.68	1	517.68	2 465.16	<0.000 1	* *
X_3^2	51.38	1	51.38	244.67	<0.000 1	* *
残差 Residual	1.47	7	0.21			
失拟 Lack of Fit	1.12	3	0.37	4.21	0.099 4	
误差 Pure Error	0.35	4	0.088			
总和 Cor Total	2 741.44	16				

注: * 显著, * * 极显著。
Note: * indicates significant difference and * * indicates extremely significant difference.

2.3 LNCC 制备工艺影响因素的交互作用

RSM 图是特定的响应值(Y)与对应的因素变量(X_1 、 X_2 、 X_3)构成的三维曲面图及其在二维平面上的等高线图,可以直观地反映各因素以及两两因素的交互作用对响应值的影响程度。本研究中硫酸质量分数、反应温度和超声时间对丝瓜络纳米纤维素晶体得率的交互作用分析结果见图 1~3。

2.3.1 硫酸质量分数与反应温度的影响 从图 1 可看出,温度对 LNCC 得率的影响比硫酸质量分数大,曲面较陡,这可能是因为温度升高提高了纤维素的反应活性,促进纤维素分子糖苷键发生断裂,导致聚合度下降,从而提升了得率^[15]。当超声时间为 45 min 时,随反应温度和硫酸质量分数的增大,得率也

随之升高,随后增势趋于平缓。二者等高线图呈明显的椭圆形,说明反应温度与硫酸质量分数存在强交互作用。

2.3.2 硫酸质量分数与超声时间的影响 由图 2 可知,硫酸质量分数对 LNCC 得率的影响大于超声时间。随硫酸质量分数和超声时间的增大,得率均呈先增大后减小的趋势。这是因为硫酸在水解过程中起催化作用,增大硫酸质量分数可以提供更多的氢离子,从而促进氢键的破坏和纤维素无定形区的降解,提高 LNCC 的得率。当硫酸质量分数持续增大时,纤维素分子的结晶区也将逐步发生水解,且随着超声时间的延长,水解程度进一步加大,因此 LNCC 得率逐渐下降。硫酸质量分数和超声时间的

等高线图呈椭圆形,说明二者之间存在很强的交互作用。

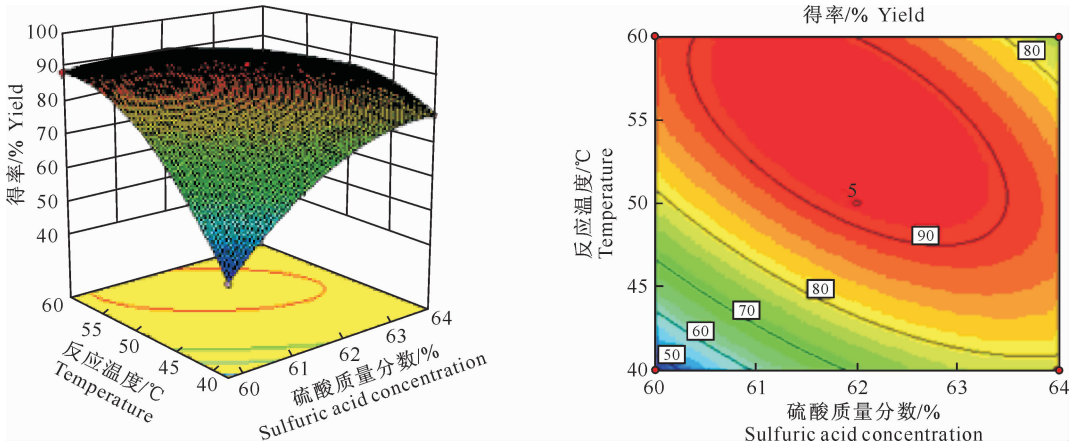


图 1 硫酸质量分数与反应温度对 LNCC 得率影响的响应面(左)和等高线(右)图
Fig.1 Effects of sulfuric acid concentration and temperature on LNCC yield in 3D response surface (left) and contour (right), respectively

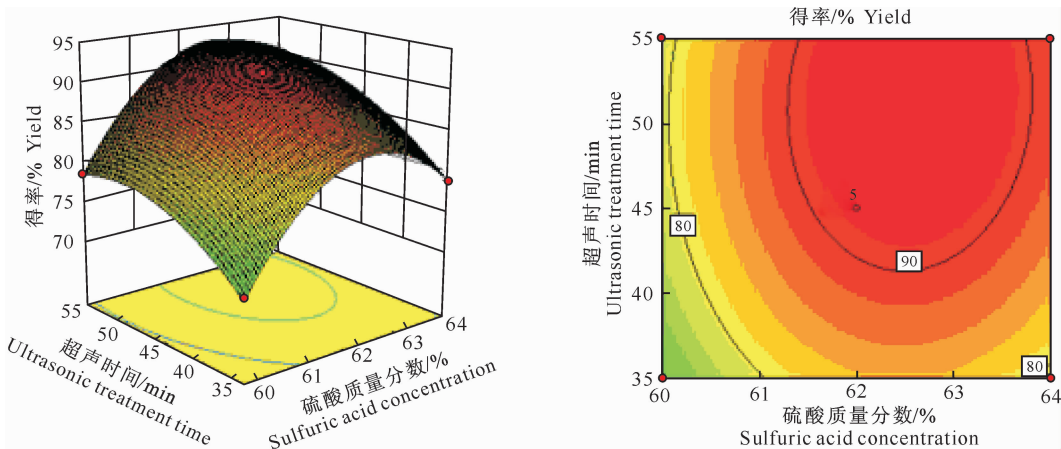


图 2 硫酸质量分数与超声时间对 LNCC 得率影响的响应面(左)和等高线(右)图
Fig.2 Effects of sulfuric acid concentration and ultrasonic treatment time on LNCC yield in 3D response surface (left) and contour (right), respectively

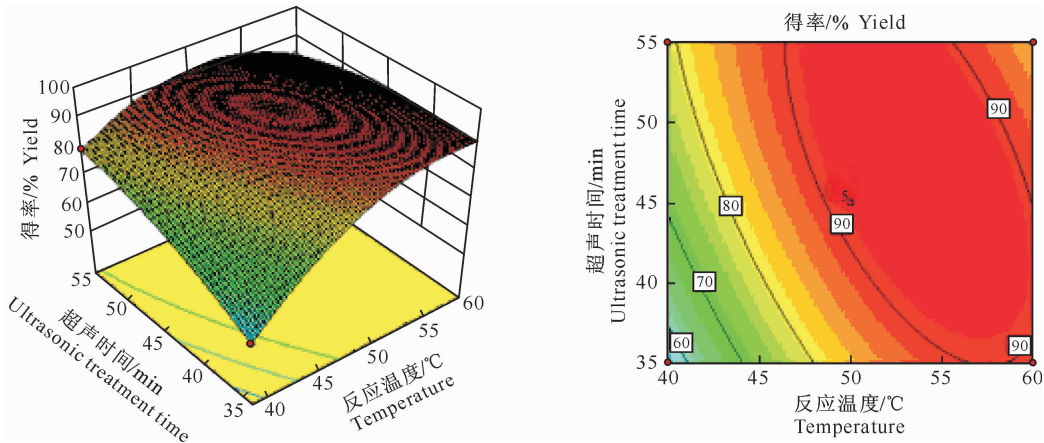


图 3 反应温度与超声时间对 LNCC 得率影响的响应面(左)和等高线(右)图
Fig.3 Effects of temperature and ultrasonic treatment time on LNCC yield in 3D response surface (left) and contour (right), respectively

2.3.3 反应温度与超声时间的影响 由图 3 可知,反应温度对 LNCC 得率的影响较超声时间显著。随着反应温度和超声时间的增大,得率的增势表现为先增大后趋于平缓。这可能是因为随着超声时间的延长,部分丝瓜络纳米纤维素进一步水解为葡萄糖。反应温度和超声时间的等高线图呈椭圆形,说明二者之间的交互作用较强。

2.4 丝瓜络纳米纤维素晶体制备的优化条件

以 LNCC 得率为指标,通过 Design-Expert 8.05b 软件进行寻优分析,得到超声-硫酸水解法制备丝瓜络纳米纤维素晶体的最佳工艺条件为:硫酸质量分数 62%,反应温度 51 ℃,超声时间 46 min。以最佳工艺条件进行 3 次验证性试验, LNCC 的得率为(93.64±0.49)%,与理论预测值 93.20%基本吻合(相对误差为 0.47%)。说明通过响应面优化得到的制备工艺参数准确可靠,具有实际应用价值。

3 结 论

丝瓜络纳米纤维素晶体的最佳制备工艺条件为:硫酸质量分数 62%,反应温度 51 ℃,超声时间 46 min。在该反应条件下,丝瓜络纳米纤维素晶体的得率高达 93.64%,与理论预测值相接近,表明建立的试验模型合理有效,通过响应面法优化获得的工艺能有效提高酸水解法制备丝瓜络纳米纤维素晶体的得率。

[参考文献]

[1] 杨淑蕙. 植物纤维化学 [M]. 北京:中国轻工业出版社,2006:162-181.
Yang S H. Chemical plant fiber [M]. Beijing:China Light Industry Press,2006:162-181. (in Chinese)

[2] Lavoine N,Desloges I,Dufresne A,et al. Microfibrillated cellulose-its barrier properties and applications in cellulosicmaterials;A review [J]. Carbohydrate Polymers,2012,90(2):735-764.

[3] 唐丽荣. 纳米纤维素晶体的制备、表征及应用研究 [D]. 福州:福建农林大学,2010.
Tang L R. Reparation,characterization and applied research of nanocellulose crystals [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University,2010. (in Chinese)

[4] Klemm D,Kramer F,Sebastian M,et al. Nanocelluloses;A new family of nature-based materials [J]. Angew Chem Int Ed,2011,50(24):5438-5466.

[5] 徐 雁. 功能性无机-晶态纳米纤维素复合材料的研究进展与展望 [J]. 化学进展,2011,23(11):2183-2196.
Xu Y. Functional inorganic-cellulose hybrid nanocomposites

[J]. Progress in Chemistry,2011,23(11):2183-2196. (in Chinese)

[6] Ramires E C,Dufresne A. A review of cellulose nanocrystals and nanocomposites [J]. TAPPI Journal,2011,4:9-16.

[7] Hubbe M A,Rojas O J,Lucia L A,et al. Cellulosic nanocomposites;A review [J]. BioResources,2008,3(3):929-980.

[8] Klemm D,Heublein B,Fink H P,et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. Angew Chem Int Ed,2005,44(22):3358-3393.

[9] Mighranyan A,Esmaili M,Razaq A,et al. Influence of the nanocellulose raw material characteristics on the electrochemical and mechanical properties of conductive paper electrodes [J]. Jour Mater Sci,2012,47(1):4463-4472.

[10] 杨 杰,张金生,李丽华,等. 响应面法优化微波辅助提取丝瓜籽油的研究 [J]. 林产化学与工业,2013,33(4):128-132.
Yang J,Zhang J S,Li L H,et al. Optimization of microwave extraction of *Luffa* seed oil by response surface analysis [J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2013,33(4):128-132. (in Chinese)

[11] Tanobe V O A,Sydenstricker T H D,Munaro M,et al. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds(*Luffa cylindrical*) [J]. Polym Test,2005,24(4):474-482.

[12] 吴巧妹,陈思源,陈燕丹. 丝瓜络纳米纤维素晶体的制备与表征 [J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2014,42(4):229-234.
Wu Q M,Chen S Y,Chen Y D. Preparation and characterization of nanocellulose crystals from *Luffa* sponge [J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition,2014,42(4):229-234. (in Chinese)

[13] 唐 俊,葛海涛,王党国. 响应面分析法优化鱼油微囊制备工艺的研究 [J]. 中国食品添加剂试验研究,2010(1):142-148.
Tang J,Ge H T,Wang D G. Optimize the fish oil microcapsule preparation by response surface method [J]. China Food Additives,2010(1):142-148. (in Chinese)

[14] 杨文雄,高彦祥. 响应面法及其在食品工业中的应用 [J]. 中国食品添加剂,2005(2):68-71.
Yang W X,Gao Y X. Response surface methodology & its application in food industry [J]. China Food Additives,2005(2):68-71. (in Chinese)

[15] 唐丽荣,欧 文,林雯怡,等. 酸水解制备纳米纤维素工艺条件的响应面优化 [J]. 林产化学与工业,2011,3(6):61-65.
Tang L R,Ou W,Lin W Y,et al. Optimization of acid hydrolysis processing of nanocellulose crystal using response surface methodology [J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2011,3(6):61-65. (in Chinese)

[16] Chen Y D,Wu Q M,Huang B,et al. Process optimization of K₂C₂O₄-activated carbon from kenafcore using Box-Behnken design [J]. Chemical Engineering Research and Design,2013,91:1783-1789.