

## 制备羧甲基玉米粉地膜材料的试验研究

刘晓刚 陈敏 张绍英

(中国农业大学 食品科学与营养工程学院,北京 100083)

**摘要** 以玉米粉为原料通过羧甲基化反应制取羧甲基玉米粉。研究了乙醇体积分数、氢氧化钠质量分数、反应温度和反应时间等因素对羧甲基玉米粉黏度的影响,通过正交试验确定了最佳反应条件:投料质量比,玉米粉 氢氧化钠 一氯乙酸为 8.1 3.5 4.8,反应温度 50 ,反应时间 4 h。在 25 时,产物水溶液(质量比为 2.5%)黏度达 650 mPa·s。

**关键词** 玉米粉;羧甲基淀粉;黏度;醚化反应

**中图分类号** TP 236.9

**文章编号** 1007-4333(2003)02-0066-03

**文献标识码** A

### Experimental study of the film material preparation by carboxymethylation corn powder

Liu Xiaogang, Chen Min, Zhang Shaoying

(College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstract** Carboxymethyl corn powder has been prepared from corn powder by carboxymethylation. The effects on viscosity of production of ethanol concentration, sodium hydroxide concentration, reaction time and reaction temperature were studied. The optimum reaction condition was that the ratio of the raw materials, corn powder, sodium hydroxide, chloroacetic acid = 8.1 3.5 4.8, the temperature was 50 , the time was 4 h. The viscosity of production reaches 650 mPa·s in 2.5% water solution at 25 .

**Key words** corn powder; carboxymethyl starch; viscosity Etherification; reaction

液态地膜研究是生物材料制备可降解地膜研究中的一个重要分支。液态地膜中一种全生物材料地膜的形成过程是,以改性海带全粉为骨架材料,改性淀粉为填充材料,调制成浆状成膜液后挤出成型,经过交联剂固化形成带状湿膜后直接铺覆于地表,干燥后在耕作带上形成整体覆盖层。此前的研究用这种方法得到了厚度 20~60 μm,透光率 20%~70%,降解时间约 60 d 的薄膜<sup>[1]</sup>。目前,这种液态地膜中作为填充剂的改性淀粉主要采用羧甲基淀粉钠(CMS)。CMS 具有很高的吸水性,在含量很低的情况下即可形成凝胶状成膜液,制得的膜透光率高,但 CMS 凝胶黏性低,湿膜与土壤粘结不够紧密,而且由精制玉米淀粉生产的 CMS 的价格较高,限制了它作为生物地膜填充材料的广泛应用。

玉米粉中淀粉和纤维素质量分数分别为 83%

~87%和 2%~5%<sup>[2]</sup>,以玉米粉为原料,进行羧甲基化反应可以得到羧甲基淀粉钠(CMS)和羧甲基纤维素钠(CMC)的混合物。CMC 能在冷水中吸水溶解,尽管不能像 CMS 那样在较低含量的情况下形成凝胶,但溶解液黏性较高。如果用这种混合物代替目前使用的羧甲基淀粉钠,将有效的改善材料的黏结性。

本研究中以玉米粉为原料进行羧甲基化取代反应,使玉米粉中的淀粉和纤维素分别生成羧甲基淀粉钠(CMS)和羧甲基纤维素钠(CMC),以期得到分散性好、黏结力高的新型地膜填充材料。

### 1 CMS 和 CMC 的制备方法

目前,CMS 的制备方法有干法、水媒法、溶媒法 3 种。

收稿日期:2002-07-03

基金项目:高等学校骨干教师资助计划项目

作者简介:刘晓刚,硕士研究生;陈敏,教授,主要从事食品添加剂开发研究。

干法是指在生产过程中不用水或用很少量的水, 而将淀粉、固体氢氧化钠和一氯乙酸按一定的质量比投入到干粉混合物中混匀加热制备 CMS 的方法。此法工艺设备投资少, 过程简单, 操作方便, 能耗低, 但由于混合器对干态的松散固体搅拌不均, 使得反应不均匀, 产物的平均取代度不高, 且取代基多分布于颗粒表面。

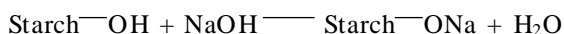
水媒法是以水作为反应介质, 淀粉以悬浮颗粒的状态与醚化剂进行反应。该工艺过程不使用有机溶剂, 醚化剂和氢氧化钠以水溶液形式加入。该法反应混合物中含水率高, 经过了糊化过程, 因此得到的产品往往失去淀粉本身的外观和颜色, 呈现出黄色或黄褐色, 从而限制了其使用范围。

溶媒法是以低碳有机溶剂(甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮等)作为反应介质, 淀粉在其中保持分散颗粒状态与碱及一氯乙酸反应, 再经中和、过滤、洗涤、干燥得到具有原淀粉形状和色泽的产品。由于反应物含水率低, 适用于制备取代度高低不同的系列产品, 是目前最常用的制备方法<sup>[3]</sup>。

CMC 的制备方法分为水媒法和溶媒法。水媒法是将碱纤维素与醚化剂在存在游离碱和水的条件下进行反应。碱化和醚化过程中, 反应物中不存在有机溶剂作反应介质。水媒法设备比较简单, 投资少, 成本低。溶媒法则是在有机溶剂作反应介质的条件下进行碱化和醚化反应的。溶媒法反应过程传质、传热迅速, 反应均匀, 稳定性好, 产品取代度高<sup>[4]</sup>。

由于反应产物 CMC 及 CMS 均为水溶性(溶解和溶胀)物质, 采用水媒法制备工艺经过糊化过程, 影响反应的均匀性, 不利于取代度的提高, 同时, 与其他制备方法相比醚化剂的消耗较大, 反应速度不高, 故本研究采用溶媒法制备工艺。

玉米粉中的淀粉和纤维素进行羧甲基化取代反应分别生成 CMS 和 CMC, 其反应历程为: 用氢氧化钠对淀粉或纤维素进行碱化处理, 使淀粉或纤维素葡萄糖单元上的羟基与氢氧化钠反应形成醇钠活性中心, 然后再与一氯乙酸进行醚化反应, 生成 CMS 或 CMC。两者具有相同的反应历程。



## 2 试验材料与方法

1) 试验材料。氢氧化钠、一氯乙酸、冰醋酸、乙

醇、硝酸银均为分析纯; 玉米粉自制, 玉米去皮、去胚后粉碎过 80 目筛。

2) 羧甲基玉米粉的制备方法。按设计的质量比往 3 口瓶中加入氢氧化钠、玉米粉、乙醇, 在 40 ℃ 恒温条件下碱化 1 ~ 2 h, 然后加入一定量的溶有一氯乙酸的乙醇溶液, 在设定温度下反应 4 ~ 6 h。反应结束后用冰醋酸中和, 过滤, 用体积分数为 80 % 的乙醇溶液洗涤至无氯离子检出。50 ℃ 干燥 4 ~ 6 h, 得到粉末状白色或微黄色的羧甲基玉米粉。

3) 羧甲基玉米粉黏度的测定。配制质量分数为 2.5 % 的羧甲基玉米粉水溶液, 在 25 ℃ 条件下用 NDJ-79 型黏度计测其黏度。

## 3 试验结果与分析

保持反应物加料方式、加料速度和搅拌速度不变, 选取氢氧化钠用量、乙醇体积分数、反应时间和反应温度作为考察因素, 以产物黏度为考察指标, 进行  $L_9(3^4)$  正交试验, 各因素和水平见表 1。正交试验方差分析见表 2。方差分析表明, 乙醇体积分数影响显著, 氢氧化钠用量次之, 反应温度和时间影响较小。最优条件组合为  $A_1B_2C_2D_2$ 。

表 1 正交试验影响因素及水平

Table 1 Factor-level of orthogonal experiment

| 序号 | A         | B       | C         | D       |
|----|-----------|---------|-----------|---------|
|    | 乙醇体积分数/ % | 反应时间/ h | 氢氧化钠用量/ g | 反应温度/ ℃ |
| 1  | 90        | 3       | 3.0       | 45      |
| 2  | 87        | 4       | 3.5       | 50      |
| 3  | 84        | 5       | 4.0       | 55      |

表 2 正交试验方差分析

Table 2 Variance analysis of orthogonal experiment

| 方差来源 | 平方和     | 自由度 | 均方差     | F    |
|------|---------|-----|---------|------|
| A    | 272.578 | 2   | 136.289 | 8.95 |
| B    | 10.544  | 2   | 5.272   | 0.35 |
| C    | 37.244  | 2   | 18.622  | 1.22 |
| D    | 13.611  | 2   | 6.805   | 0.45 |
| 剩余   | 137.051 | 9   | 15.228  |      |

1) 乙醇体积分数对产物黏度的影响。由图 1 可知, 当乙醇体积分数小于 90 % 时, 玉米粉在加入一氯乙酸 1 h 后, 就开始吸水糊化, 羧甲基玉米粉转化成小颗粒凝聚成团, 从而抑制一氯乙酸进入颗粒内部继续反应, 阻止了主反应的进行, 因而产物的黏度

较低。当乙醇体积分数为 90 % 时,反应过程中玉米粉始终保持颗粒状态,一氯乙酸可以深入颗粒内部,反应效率高,产物黏度也较高。单因素试验表明,乙醇体积分数高于 90 % 时,由于除淀粉外的反应物都需要溶于水,反应体系含水率太低,难以激活反应,因而黏度较低。

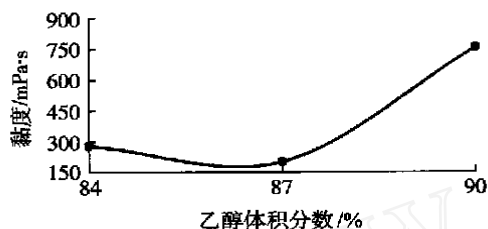


图 1 乙醇体积分数对产物黏度的影响

Fig. 1 The effect of ethanol concentration

2) 氢氧化钠用量对产物黏度的影响。玉米粉与玉米淀粉相比含有更多杂质(蛋白质、脂肪、色素等),这些杂质粘附于淀粉颗粒表面,并且把几个淀粉颗粒包裹在一起,反应时减少了淀粉与化学试剂的接触面积,使反应效率降低,速度下降。为此试验中在碱化阶段就加入了所需的全部氢氧化钠,从而使淀粉颗粒及其他杂质同时与碱发生反应,部分杂质因碱溶而被分离,生成更多的活性中心。

由图 2 可知,当氢氧化钠用量为 3.5 g 时,产物的黏度达到最高。因为玉米粉中的淀粉颗粒被蛋白质和纤维素所包裹,在氢氧化钠用量较小时,碱化反应不足以破坏这种包裹结构而释放出淀粉,从而影响醚化阶段的反应效率;同时,加入过多的氢氧化钠可以加剧副反应而影响醚化效率。副反应如下。

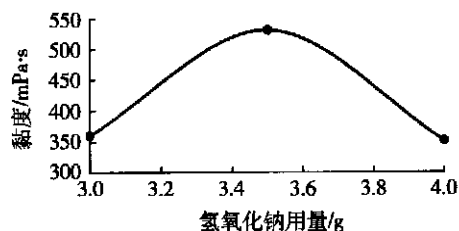


图 2 NaOH 用量对产物黏度的影响

Fig. 2 The effect of sodium hydroxide concentration

3) 反应温度对产物黏度的影响。由图 3 可以看出,在 50 °C 反应条件下产物的黏度最高;低温条件下,反应效率低、速度慢;高温时玉米粉部分糊化容易结团,阻止醚化剂进入淀粉颗粒内部,降低反应效率,产物的黏度也就显著降低。

4) 反应时间对产物黏度的影响。反应时间对产物黏度的影响见图 4。反应时间为 4 h 时,产物黏度达到最高;反应时间过长,玉米粉中蛋白质、脂肪等降解成小分子化合物,从而降低产物黏度;时间过短,醚化反应不完全,产物黏度也难以提高。

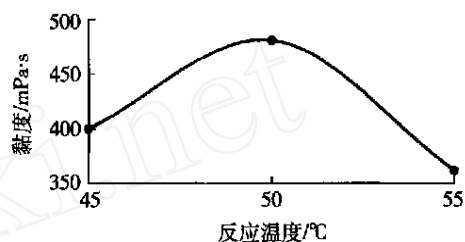


图 3 反应温度对产物黏度的影响

Fig. 3 The effect of temperature of carboxymethylation

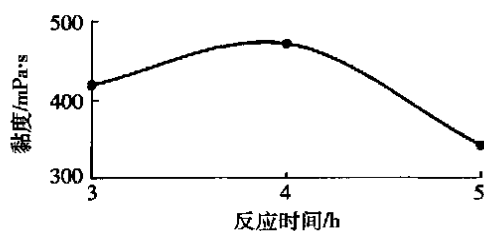


图 4 反应时间对产物黏度的影响

Fig. 4 The effect of duration of carboxymethylation

## 4 结论

1) 以玉米粉为原料,采用有机溶剂法合成羧甲基玉米粉,在投料质量比:玉米粉 氢氧化钠 一氯乙酸 = 8.1 3.5 4.8,反应温度 50 °C,反应时间 4 h 的条件下,得到的羧甲基玉米粉,其水溶液质量分数为 2.5 % 时黏度达 650 mPa·s。2) 所得的复合改性材料,具有适当的黏度和吸水速度,基本达到了对作为生物地膜填充材料的使用要求,与羧甲基淀粉钠相比有较大的价格优势。3) 羧甲基玉米粉与食品添加剂中羧甲基淀粉钠和羧甲基纤维素钠有相同的化合物结构,作为一种复合食品添加剂使用,具有较好的应用前景。

## 参考文献

- [1] 张绍英,顾杰. 生物材料地膜田间成型湿铺工艺的试验研究[J]. 中国农业大学学报, 1998, 3(4): 63~67
- [2] 余哲纲. 粮食生物化学[M]. 北京:中国商业出版社, 1987. 32~33
- [3] 高嘉安. 淀粉与淀粉制品工艺学[M]. 北京:中国农业出版社, 2001, 234~236
- [4] 许冬生. 纤维素衍生物[M]. 北京:化学工业出版社, 2001, 90~95