

## 液态地膜复合成膜材料的试验研究

张绍英<sup>1</sup> 陈敏<sup>1</sup> 陈庆东<sup>2</sup>

(1. 中国农业大学 食品科学与营养工程学院,北京 100083; 2. 北京市丰台区农机所)

**摘要** 分析了液态地膜成膜工艺对骨架材料和填充材料的要求,根据试验结果,确定了液态地膜材料的主要成分。分别以  $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{COONH}_4$  为海带消化剂进行替代  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的试验,结果表明,用  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{COONH}_4$  为消化剂时,其消化效果与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的相同,褐藻酸提取率可达 12%~16%;用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{CaClO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  对海带脱色后,制得膜的透光率仅提高了 3%。对 4 种变性淀粉的溶解特性进行观察分析,以磷酸淀粉为填充材料,可有效地改善成膜材料的凝胶特性和调配特性。提出了一种以海带、磷酸淀粉和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{COONH}_4$  为原料,用半干法混炼工艺制备液态地膜复合成膜材料的方法,用该材料制备的膜的透光率为 47%。

**关键词** 液态地膜;骨架材料;填充材料;消化;脱色

中图分类号 TS 236.9

文章编号 1007-4333(2003)02-0061-05

文献标识码 A

### Experimental study on composite material used in liquid film

Zhang Shaoying<sup>1</sup>, Chen Min<sup>1</sup>, Chen Qingdong<sup>2</sup>

(1. College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Fengtai Farm Machinery Laboratory of Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract** The demands of liquid cover film on frame material and filling material were analyzed. The component of liquid cover film was studied.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{COONH}_4$  as digestant of kelp were used to substitute  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , as the result, the extract rate of oalgin increased by 12% - 16%. The digesting effect of kelp in  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{COONH}_4$  was similar to that of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CaClO}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  were used to discolor kelp, as a result of discoloration, the transparency of liquid cover film increased by 3% only. Four kinds of denaturalized starch as fill material of cover film were compared. The gel characteristic and blending characteristic of starch were improved by phosphate starch. Finally, half-dry processing technique of complex material of liquid cover film was advanced, And the transparency of liquid cover film made by complex material was 47%.

**Key words** liquid cover film; frame material; filling material; digestant; discolor

生物材料液态地膜是取代塑料地膜的一种新的地表覆盖材料。覆膜时,将浆状成膜液挤成半流态膜片后铺覆于地表,或喷洒于地表,即可在地表形成密实(或网状)覆盖层。笔者对采用生物材料制备液态地膜的可能性进行了研究,尝试了以改性海带全粉为骨架材料,马铃薯淀粉为填充材料, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  为交联剂,采用外相法固化的成膜工艺,得到了厚度为 30  $\mu\text{m}$  的膜<sup>[1,2]</sup>。但是,由于试验以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为海带消化剂,致使成膜液的 pH 值较高;其次,改性海带全粉中残存海带的表皮组织,导致液态地膜色暗,

透光率低;第三,改性海带全粉和马铃薯淀粉均为快速吸水溶解性材料,配合使用时分散性和调和性差。

针对上述问题笔者进行了海带消化剂和填充材料的优选,以及新型复合成膜材料制备工艺的试验研究。

### 1 消化工序的改进及消化剂的选择

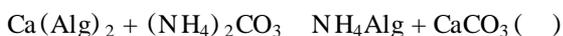
消化剂的功能是将海带中不溶性盐转化为可溶性盐,同时将不可溶物质软化和分散,除此之外,还

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:张绍英,教授,主要从事农产品加工工程研究。

应保证与交联剂配合使膜产生稳定和不可逆的固化,并且使得到膜中的各种成分对土壤和作物无害。制备用于液态地膜的海带改性全粉所涉及的消化工序以提取海藻酸钠为目的,因此消化剂一般是根据成膜要求和复分解反应条件来确定的。本试验中选择氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )、碳酸氢铵( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )、碳酸铵( $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{COONH}_4$ )为消化剂,进行替代 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的试验。反应原理分别为



通过测定消化浆过滤后的残留物发现,以 $\text{NH}_4\text{OH}$ 或 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 为消化剂时,在所试验的各种质量分数下海带均很难消化,即使提高消化温度反应仍不明显,而且,消化温度的提高会引起消化剂中有效成分 $\text{NH}_3$ 的挥发,使消化更难进行。分析认为消化反应不能正常进行的主要原因是, $\text{NH}_4\text{OH}$ 或 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 与不溶性海藻酸盐反应不能生成稳定的沉淀,存在可逆反应。

用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作消化剂时,当 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的质量分数为10%~12%时,消化浆中的不可溶物质已基本软化,达到了消化工序的要求,海藻酸提取率(海藻酸质量/干海带质量,下同)为13%(200目过滤),但得到的消化浆 $\text{pH} > 9$ 。

用碳酸铵( $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{COONH}_4$ )作消化剂时,参考相关研究结果和实际生产推荐的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的质量分数12%~15%,试验中选择碳酸铵的质量分数分别为6%,8%,10%和12%。当消化温度为15~20℃时,质量分数为10%和12%的碳酸铵在20~25 min内即可使海带组织全部软化。如将消化温度提高至50℃,质量分数为8%和10%的碳酸铵在40~50 min内可完成消化过程,此时海藻酸提取率可达12%~16%(200目过滤)。

按此提取率折算后配制海藻酸铵和海藻酸钠质量分数均为0.8%的改性海带全粉溶液,对两种溶液进行比较后发现,前一种溶液的 $\text{pH}$ 为8左右,制得的膜的湿强度为0.08 MPa,后一种溶液的 $\text{pH}$ 为9左右,膜的湿强度为0.11 MPa。

## 2 呈色物质的脱色

在海藻酸钠生产工艺中,为了降低产品的色值,

一般在消化前用甲醛固色,使呈色物质不易溶出,消化后用过滤法将呈色物质与海藻酸钠分离,只对剩余的海藻酸钠进行脱色。由于用于制备液态地膜的改性海带全粉拟利用消化后海带的全部成分,因此改性海带全粉制备工艺中省去了酸化等精制工序,这样就造成了改性海带全粉中除含有可溶性海藻酸盐外,还含有各种呈色物质,影响了膜的透光率和升温效果,为此,在改性海带全粉制备工艺中应对呈色物质进行脱色或脱除。

试验发现,消化浆中的海带表皮组织很薄,约50  $\mu\text{m}$ ,但仍有一定的强度和韧性。由于消化浆黏度非常高,为了将大块表皮滤除,需对消化浆进行多倍稀释,这样会使后期干燥负荷增加。为此,分别以还原剂 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,氧化剂 $\text{CaClO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 对泡发海带进行了脱色试验。

还原剂 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 会使海带表皮组织由暗绿色变为深棕色,色值升高,脱色效果不好;而2种氧化剂均有脱色效果,海带的表皮组织可由暗绿色变为土黄色,色值下降。由于 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的使用在改性海带全粉中基本不会造成有害残留,故选用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 作为脱色剂。

用质量分数分别为5%,10%,20%和30%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 对泡发海带进行常温(15~20℃,24 h)脱色试验。4种质量分数中,除5%的脱色效果不明显外,其余3种都使海带表皮组织色值降低,但彼此间脱色效果差异不明显。用未经脱色的改性海带全粉制得的膜透光率为44%,用脱色后改性海带全粉制得的膜透光率为47%,仅提高3%,因此,用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 对泡发海带进行脱色,不能明显改善膜的透光率。分析原因认为,改性海带全粉中除呈色物质外,还夹杂部分色值不高,但透光率较低的不溶性杂质,从而限制了单纯脱色效果和膜透光率的提高。总之,改性海带全粉只适于制备半透光膜。

## 3 填充材料的选择

在此前进行的试验中发现,尽管改性海带全粉微粒为疏松的不定形颗粒,主要成分为可溶性物质和可分散性物质,但调和时极易结团。对其溶解过程的显微观察发现,改性海带全粉微粒能迅速吸水崩解、分散(图1(a)),但当多个微粒组成的粉团与水接触时,外围组织首先吸水膨胀,致使在粉团外围形成由未吸饱水的胶团构成的致密的凝胶层,阻断了水向粉团内部渗透的路径,使粉团形成了外湿内

干的“鱼眼”;尽管通过搅拌可使“鱼眼”最外层逐渐分散,但由于“鱼眼”凝胶层表皮非常致密,水向内的扩散仍然较慢。另外,吸水后改性海带全粉粉团极为黏滑,易粘附于作用部件,增加了调和难度。

作为膜的骨架材料,改性海带全粉的用量直接影响湿膜的强度,但为了降低覆盖成本,在满足湿膜强度的前提下,成膜液中改性海带全粉的质量分数应尽量低,而这将使成膜液凝胶强度下降,同时会导致湿膜易收聚,交联固化后形成的网状组织中含水量高,及干膜密实性差等问题。

为解决上述问题,应考虑在成膜液中增加合适的填充材料,以达到以下目的:

- 1) 改善改性海带全粉的分散和调和性;
- 2) 提高成膜液的凝胶强度,防止湿膜收聚;
- 3) 填充网状组织的空间,提高干膜的密实性。

### 3.1 提高成膜材料分散性的试验

解决粉状胶类物质的速溶和分散问题是非常棘手的问题,一般常从以下几方面入手:

- 1) 添加表面活性剂;
- 2) 增加不溶性成分,隔离粉体颗粒,形成渗水通道;
- 3) 加入易扩散的水溶性物质,沟通渗水通道;

4) 降低颗粒自身的吸水速率,先宏观分散,后微观溶解。

通过选择易分散、吸水速率低的填充材料,利用其短时间内接近固体颗粒的特性,可以起到隔离粉体颗粒,形成渗水通道的作用,有可能兼顾快速分散和湿膜成型 2 方面的要求。

根据上述思想及成膜液调配的要求,分别对玉米淀粉、马铃薯淀粉、磷酸淀粉、羧甲基淀粉钠(CMS)改善改性海带全粉的分散性和速溶性的效果进行了试验研究。

显微观察发现,两种淀粉在水中呈溶解状态,分散、溶解规律与改性海带全粉非常相似,将其作为填充材料,加重了结团现象。磷酸淀粉和羧甲基淀粉钠(CMS)颗粒吸水后能溶胀成具有完整、明显界面的胶团(图 1(b)),但不崩解、分散;尽管吸水后体积增大、质地变软,但在一定程度上仍表现出固体颗粒的特性,可起到分隔改性海带全粉颗粒、形成水分扩散通道的作用。当改性海带全粉与磷酸淀粉质量比为 2:1,改性海带全粉与羧甲基淀粉钠(CMS)质量比 5:4 时,即可有效缓解结团现象,并能在调和后形成均匀的分散液(图 1(c))。

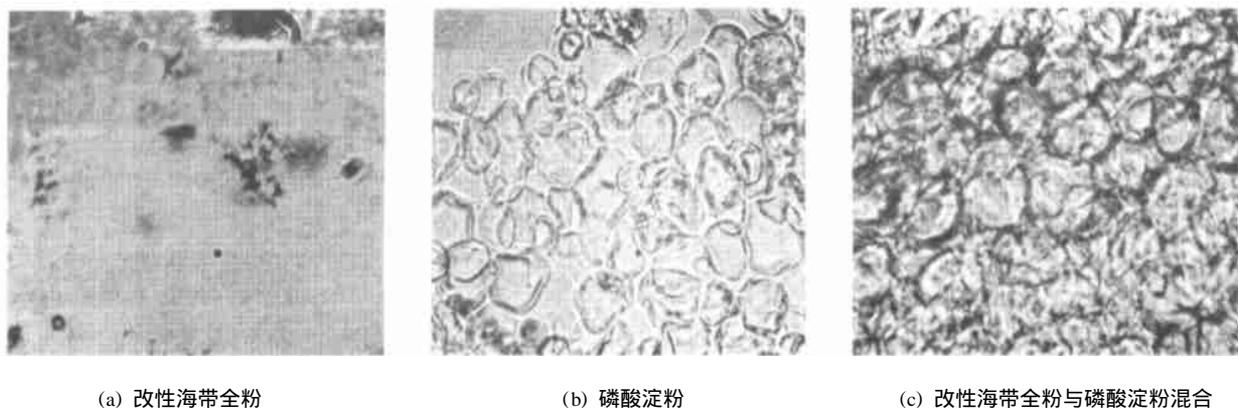


图 1 不同原料的胶体状态

Fig. 1 Colloid of different raw material

### 3.2 成膜液凝胶化的条件及措施

液态地膜的成膜液呈准凝胶状,用高压强制其通过窄缝状喷头形成片状湿膜,交联固化前依靠成膜液的凝胶强度抵御由表面张力造成的收聚。为了使成膜液具有合适的胶凝强度,需要调整成膜液中各组分的质量分数。由于增加改性海带全粉的质量分数可导致成膜液 pH 提高,并增大调配难度,故一般用调节填充材料质量分数的方法调整成膜液的凝胶强度。

试验发现,当磷酸淀粉和 CMS 的质量分数低(3%)时,其水溶液即可以形成凝胶。磷酸淀粉和 CMS 颗粒吸水后形成有明显界面的胶团,颗粒体积分别增加 60~120 倍(颗粒直径增加 4~5 倍)和 200~300 倍(颗粒直径增加 6~7 倍)。2 种变性淀粉在形成各自凝胶时均有一临界(最低)质量分数。

图 2 示出羧甲基淀粉钠和磷酸淀粉混合液的黏度与其质量分数的关系。可见,当质量分数为

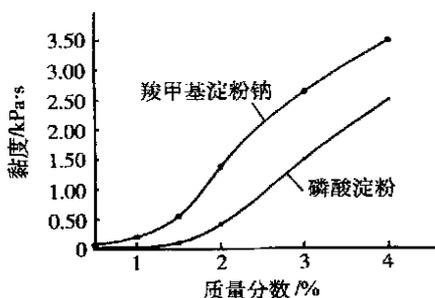
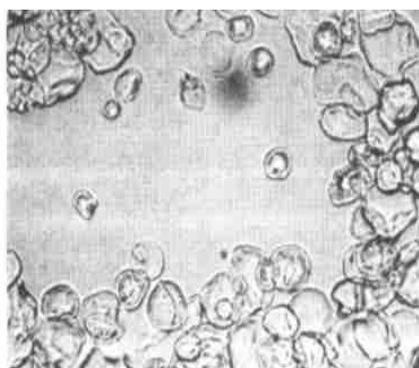
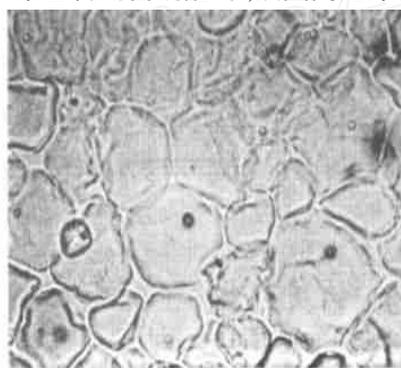


图2 羧甲基淀粉钠和磷酸淀粉混合液的黏度与其质量分数之间的关系

Fig. 2 Relation of viscosity and mass weights of CMS and phosphate starch



(a) 低于临界质量分数



(b) 临界质量分数

图3 不同质量分数磷酸淀粉的胶团状态

Fig. 3 The colloid of different mass weights of phosphate starch

间的连接力,从而增加了成膜液的凝胶强度。

在2种变性淀粉中,尽管CMS的临界质量分数(2%)较磷酸淀粉(2.5%~3%)低,但前者的价格为后者的2倍,成膜费用高于后者,并且CMS的吸水速率要高于磷酸淀粉,改善改性海带全粉分散性的效果较磷酸淀粉差;因此,磷酸淀粉更适于作为成膜液中的填充材料,在成膜液中其质量分数为3%。

#### 4 复合材料的半干法混炼制备工艺

上述试验考核了用改性海带全粉为骨架材料、磷酸淀粉为填充材料制备液态地膜的可能性,但作为实用成膜材料还应满足材料加工、使用等诸方面的要求。

在海藻酸钠生产工艺中,为了去除消化浆中的不溶性物质,需对消化浆进行多倍稀释以降低黏度,减小过滤阻力。改性海带全粉制备工艺不需要分离不溶性杂质,因此,应尽量降低消化过程中消化浆的含水率,以减少干燥能耗;但降低消化浆的含水率将

1.5%~2.0%时黏度有明显变化。显微观察发现了2种变性淀粉存在临界质量分数的物理实质,即当胶团间存在游离水时,2种变性淀粉溶液基本表现为流体特性,而当胶团间基本不存在游离水时,则表现出明显的凝胶特性;胶团间不存在游离水时羧甲基淀粉钠和磷酸淀粉的质量分数即为各自的临界质量分数。磷酸淀粉不同质量分数下的胶团状态见图3。

分析其原因在于,2种变性淀粉颗粒吸水后只是溶胀而非溶解,颗粒仍有完整的界面,而凝胶实际上是无数个胶团的堆垒。当2种变性淀粉与改性海带全粉混合调配时,胶团间充斥黏胶液,强化了胶团

给消化剂的扩散、渗透以及混合搅拌带来困难,影响反应的均匀性。为此,在原有工艺的基础上,进行了半干法混炼工艺试验。

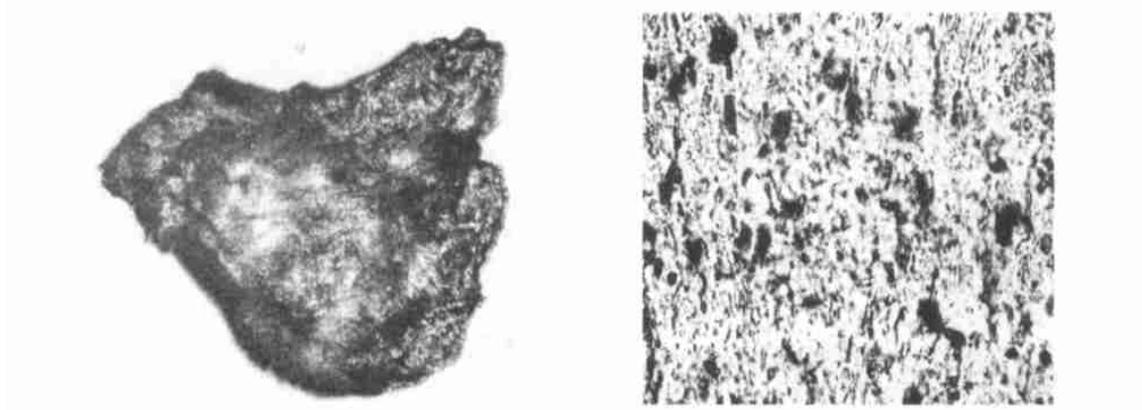
将泡发海带的消化过程及与磷酸淀粉的混炼过程合并,在捏合机或螺杆挤压机内完成,依靠捏合机或螺杆挤压机产生的对物料的强烈剪切及混合作用,使反应物质充分接触,从而使反应均匀、彻底地进行,最后将产物造粒、干燥。试验得到的复合成膜材料干颗粒及用其制得的湿膜片见图4。由图4可见,在复合成膜材料颗粒中,磷酸淀粉颗粒与改性海带全粉已经有机地融为一体,呈现疏松和不定形结构。试验还发现,用质量分数为5%的复合成膜材料调制成膜液时,复合成膜材料在水中首先以不溶性散粒体形式分散,而后逐渐吸水崩解,15~20 min内成膜液黏度和凝胶强度达到最高。用其制备的湿膜中,除不规则散布着小块表皮组织外,宏观上质地均匀、密实,透光率为35%~47%。

总结以上试验,用半干法混炼工艺制备液态地

膜复合材料的工艺流程：

干海带  $\xrightarrow[原质量的 5 \sim 6 \text{ 倍}]{10 \sim 20 \text{ ,发至}}$  泡发  $\xrightarrow[10 \% \text{ 的 } H_2O_2, 1 \text{ h}]{10 \sim 20 \text{ ,质量分数为}}$

脱色  $\xrightarrow[d_{\max} \text{ 10 mm}]{}$  切碎  $\xrightarrow[质量比为 1 \text{ 0.1 1}]{干海带, 碳酸铵, 磷酸淀粉}$  混炼  
 $\xrightarrow[d_{\min} \text{ 3 mm}]{}$  造粒  $\xrightarrow[料温 \text{ 60}]{}$  干燥



(a) 干颗粒

(b) 湿膜片

图 4 复合膜材料干颗粒及用其制备的湿膜片

Fig. 4 Dry grain and wet film of composite film material

## 5 结 论

1) 以改性海带全粉为骨架材料、磷酸淀粉为填充材料,用半干法混炼工艺复合后可用于制备半透明液态地膜。

2) 用碳酸铵 ( $NH_4HCO_3 \cdot NH_2COONH_4$ ) 替代  $Na_2CO_3$  作为海带消化剂,消化效果满足成膜要求,得到的膜中无有害成分残留。

3) 用半干法混炼工艺制备液态地膜成膜材料,

工艺简单,成本较低。

## 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] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1992, 82 ~ 91, 144 ~ 154
- [3] 甘纯玢. 褐藻胶生产及应用[M]. 北京: 农业出版社, 1989, 33 ~ 86