

羧甲基玉米粉在全生物降解地膜中的应用

刘晓刚 陈敏 张绍英

(中国农业大学 食品与营养工程学院,北京 100083)

摘要 试验研究了用羧甲基玉米粉替代羧甲基淀粉制备全生物降解地膜的可能性。考察了羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉的质量分数对全生物降解地膜的透明度、强度、拉伸率和成膜液黏度等性质的影响。结果表明,二者对地膜性能的影响特点相同,当羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉质量分数大于 3.5%时,湿膜的强度、拉伸率、透光率均逐渐降低,成膜液黏度提高。综合考虑地膜的机械性能、透光率及机械喷涂对成膜液黏度的要求,当羧甲基玉米粉质量分数为 3%时,全生物降解地膜的性能达到了使用要求。

关键词 羧甲基玉米粉;羧甲基淀粉;全生物降解地膜

中图分类号 TS 236.9

文章编号 1007-4333(2004)01-0100-03

文献标识码 A

Study on application of carboxymethyl corn powder in biodegradable mulch film

Liu Xiaogang, Chen Min, Zhang Shaoying

(College of Food Science and Nutrition Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract Studies on the possibility that the biodegradable mulch film were carried out by using the carboxymethyl corn powder (CMCP) instead of the carboxymethyl starch (CMS). The effects of CMCP or CMS content in the film on transmissivity, intensity, elongation ratio and the viscosity were discussed. The results showed that CMCP film was about the same characteristics as CMS film. When content of CMCP or CMS exceed 3.5%, the transmissivity, intensity and elongation ratio will gradually drop down, but the viscosity of making film solution will be increased. According to mechanical property, viscosity of machine spray coating and transmissivity, the favourite adding quantity of CMCP was about concentration of 3%.

Key words carboxymethyl corn powder; carboxymethyl starch; biodegradable mulch film

为了解决塑料地膜残留对土壤的污染,人们开发出了多种可降解材料来生产地膜,主要有光降解材料、生物分裂材料、生物/光降解材料和全生物降解材料^[1],由于其在田间降解不彻底,降解产物可能造成二次污染。近年来一些发达国家着重进行全生物降解材料的开发。全生物降解材料包括微生物合成型、化学合成型、天然高分子型及天然与合成高分子混合型四大类产品。它们可以完全分解为水、二氧化碳和矿物质等无害物质,不会对土壤造成任何污染^[2~4]。其中天然高分子型地膜的主要材料来源为具有生物降解性的淀粉和纤维素等天然高分子,由于其原料来源广,价格低,因此具有广阔的发展前景。

本试验研究的全生物降解地膜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。这种地膜由天然材料制成,在土壤中可完全降解。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^[5]。目前,这种全生物降解地膜中作为填充剂的改性淀粉主要采用羧甲基淀粉(CMS)。CMS 具有很高的吸水性,在低浓度下即可形成凝胶状成膜液,制得膜的透光率高,但 CMS 凝胶粘性低,湿膜与土壤粘结不够紧密,而且价格较高,限制了全生物降解地膜的广泛应用。

收稿日期:2003-06-02

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。

笔者以玉米粉(玉米脱皮、脱胚后粉碎)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(CMS)和羧甲基纤维素(CMC),从而制得了复合改性材料——羧甲基玉米粉(CMCP)^[6]。但在全生物降解地膜中以羧甲基玉米粉代替羧甲基淀粉时,由于羧甲基玉米粉中的 CMC 能在冷水中吸水溶解,且溶液黏性高于 CMS,因此将会提高成膜材料的黏结性。同时,羧甲基玉米粉较羧甲基淀粉的价格低很多,可以大幅度降低全生物降解地膜的成本。

在全生物降解地膜的研究中,笔者进行了以羧甲基玉米粉代替羧甲基淀粉的试验,研究了羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉对全生物降解地膜的透明度、强度、拉伸率和成膜液黏度的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料及仪器

海藻酸钠,北京市旭东化工厂生产;硝酸钙,北京市红星化工厂生产;羧甲基淀粉,黑龙江安亭淀粉厂生产;羧甲基玉米粉,自制。

722S 型分光光度计,上海雷磁仪器厂;RT-2002-D、D 型流变仪,Rheotech. Co. Ltd. Japan;NDJ-79 型旋转式黏度计,同济大学电机厂。

1.2 检测方法

1) 黏度的测定。按设定比例往烧杯中加入羧甲基淀粉或羧甲基玉米粉,海藻酸钠的质量分数固定为 0.8%,混合均匀;按设定比例加入水,搅拌混合均匀;在 20℃ 条件下用 NDJ-79 型黏度计测定。

2) 透明度的测定。以波长 600 nm 的光为测定光波,此光波在空气中的透过率为 100%。取湿膜剪成片状,放于比色皿中,试样大小以能够完全覆盖比色皿为准,测定膜的透过率。

3) 强度的测定。先将湿膜制成较大的膜片,然后以专用取样器制备试样;试样应在厚薄均匀,边缘无裂纹、无皱褶的膜片上选取;将试样用夹头夹好后,开动流变仪进行测定,同时记录纸带速度。抗拉强度计算公式为

$$a = \frac{p}{bT}$$

其中: a 为抗拉强度,MPa; p 为断裂时最大拉力,N; b 为试样横截面宽度,mm; T 为试样的横截面长度,mm。

4) 拉伸率的测定。测定方法与强度测定相同。

拉伸率 = (试样断裂时长度 - 试样原长度) / 试样原长度。

1.3 成膜方法

按设定比例在烧杯中加入羧甲基淀粉或羧甲基玉米粉,海藻酸钠质量分数固定为 0.8%,混合均匀;按设定比例加入水,搅拌混合均匀,在玻璃板上均匀涂一层成膜液,将其放入质量分数为 10% 的硝酸钙溶液中固化 10 min 后取出可得湿膜。

2 结果与分析

2.1 羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉用量对成膜液黏度的影响

羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉在全生物降解地膜中的主要作用是使成膜液具有一定的黏度。适当的黏度既可以保证一定的机械喷涂速度,又可以起到抵制成膜液表面张力的作用,使得成膜液喷于地表后固化形成均匀的整体膜。用质量分数为 2.5%~4.0% 的羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉分别制备成膜液,其黏度变化见图 1。

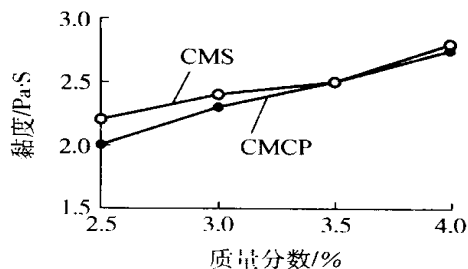


图 1 羧甲基玉米粉(CMCP)和羧甲基淀粉(CMS)质量分数对成膜液黏度的影响

Fig. 1 The effect of CMCP and CMS on the viscosity of solution of biodegradable mulch film

由图 1 可知,随着羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉用量的增大,成膜液的黏度增加;当羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉的质量分数 < 3.0% 时,羧甲基淀粉和海藻酸钠组成的成膜液黏度稍高于羧甲基玉米粉和海藻酸钠组成的成膜液黏度,质量分数 > 3.2% 时二者黏度基本相同。用羧甲基玉米粉代替羧甲基淀粉后,当质量分数约为 3% 时,成膜液的黏度达到作为全生物降解地膜填充材料的使用要求。

2.2 羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉用量对湿膜强度的影响

全生物降解地膜的强度主要受海藻酸钠的影响。成膜液与硝酸钙反应会在地膜中形成海藻酸钠网状组织。由图 2 可见,随着羧甲基玉米粉和羧甲

基淀粉用量的增加,湿膜强度均显著下降。这是因为,一方面,羧甲基淀粉和羧甲基玉米粉作为填充材料,使得成膜液有一定的黏度,同时可以增加地膜的固形物含量,使得地膜有一定的厚度;另一方面,羧甲基淀粉和羧甲基玉米粉使用量的增加,会阻断海藻酸钙网的连续性,使得全生物降解地膜强度下降。在试验中还发现,当羧甲基淀粉和羧甲基玉米粉质量分数 $>3.5\%$ 时,膜稍微失水变干,显得干硬,呈现出纯淀粉膜的性质。质量分数 $<3.5\%$ 时,用羧甲基淀粉制得地膜强度稍高于羧甲基玉米粉制得地膜强度。

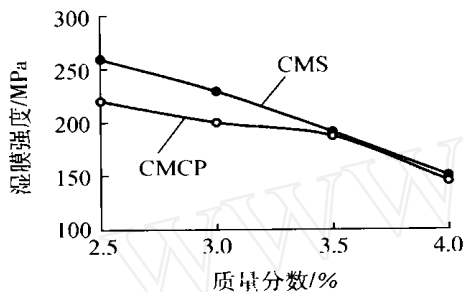


图2 羧甲基玉米粉(CMCP)和羧甲基淀粉(CMS)质量分数对湿膜强度的影响

Fig. 2 The effect of CMCP and CMS on the intensity of biodegradable mulch film

2.3 羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉用量对湿膜拉伸率的影响

随着羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉用量的增加,湿膜拉伸率均下降(图3)。当其质量分数 $>3.5\%$ 时,湿膜拉伸率降低显著,当质量分数为 $3.0\% \sim 3.5\%$ 时,湿膜拉伸率变化较缓。

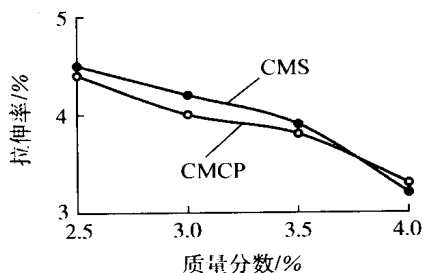


图3 羧甲基玉米粉(CMCP)和羧甲基淀粉(CMS)质量分数对湿膜拉伸率的影响

Fig. 3 The effect of CMCP and CMS on the elongation of biodegradable mulch film

2.4 羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉用量对湿膜透光率的影响

由图4可见,随着羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉

使用量的增加,湿膜透光率逐渐下降,但降低速度较慢,其中由羧甲基玉米粉和海藻酸钠所制得湿膜,在羧甲基玉米粉质量分数从 2.5% 增加到 4.0% 的过程中,其透光率从 52% 降到 40% 。

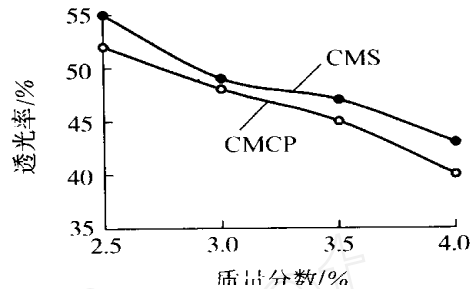


图4 羧甲基玉米粉(CMCP)和羧甲基淀粉(CMS)质量分数对湿膜透光率的影响

Fig. 4 The effect of CMCP and CMS on the transmissivity of biodegradable mulch film

3 结论

1) 羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉作为全生物降解地膜的填充材料,二者对地膜性能的影响相同,随着羧甲基玉米粉和羧甲基淀粉使用量的增加,湿膜的强度、拉伸率、透光率均逐渐降低,成膜液黏度显著提高。

2) 综合考虑地膜的机械性能、透光率及机械喷涂对成膜液黏度的要求,当羧甲基玉米粉的质量分数为 3% 时,制得的膜的性能达到使用要求。

参考文献

- [1] 白木,周洁.可降解塑料的发展[J].中国包装工业,2002,95(5):8~11
- [2] 姜浩然.生物可降解高分子材料的开发[J].盐城工业学院学报(自然科学版),2002,15(3):36~38
- [3] 许晓扬,林泳,杨晓东.可降解塑料的研究与开发[J].广州化工,2001,29(1):45~49
- [4] 戈进杰.生物降解高分子材料及其应用[M].北京:化学工业出版社,2002.1~4
- [5] 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
- [6] 刘晓刚,陈敏,张绍英.制备羧甲基玉米粉地膜材料的试验研究[J].中国农业大学学报,2003,8(2):66~68