

香蕉皮制备羧甲基纤维素

刘 宁¹, 戴 瑞², 刘 涛¹

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150076;

2. 桂林旅游学院酒店管理学院, 广西桂林 541006)

摘 要:以香蕉皮为原料, 氢氧化钠为催化剂, 氯乙酸为醚化剂, 制备了羧甲基纤维素。考察了 NaOH 用量、醚化时间、醚化温度、碱化时间、乙醇用量对羧甲基纤维素取代度的影响。通过 PB 筛选, 确定 NaOH 用量、氯乙酸用量和醚化温度为继续优化的影响因素。在单因素实验基础上, 采用响应面法进一步优化了制备羧甲基纤维素工艺参数。结果表明, 制备羧甲基纤维素的最佳工艺参数为: $m(\text{纤维素}):m(\text{NaOH})=1:1.5 (\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ 、 $m(\text{纤维素}):m(\text{氯乙酸})=1:1.9 (\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ 、醚化温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。羧甲基纤维素取代度的平均值为 1.23。通过红外光谱分析可知羧甲基纤维素制备完成。

关键词:香蕉皮, 醚化, 羧甲基纤维素

The preparation of carboxymethyl cellulose from banana peel

LIU Ning¹, DAI Rui², LIU Tao¹

(1. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China;

2. College of Hotel Management, Guilin Institute of Tourism, Guilin 541006, China)

Abstract: In this study carboxymethyl cellulose was successfully synthesized from banana peel using sodium hydroxide as catalyst and chloroacetic acid as etherification agent. The effects of NaOH dosage, etherification time, etherification temperature, alkali time and ethanol dosage on the substitution degree of carboxymethyl cellulose were studied. Through PB screening, the influence factors of the dosage of NaOH, the dosage of chloroacetic acid and the temperature of etherification were determined. Based on single factor test, the process parameters of carboxymethyl cellulose were optimized by response surface method. The results showed that the optimum technological parameters for preparing carboxymethyl cellulose were: $m(\text{cellulose}):m(\text{NaOH})=1:1.5 (\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$, $m(\text{cellulose}):m(\text{chloroacetic acid})=1:1.9 (\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$, etherification temperature $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. The average value of substitution degree of carboxymethyl cellulose was 1.23. Carboxymethyl cellulose was obtained by infrared spectroscopy.

Key words: banana peel; therification; carboxymethyl

中图分类号: TS255.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2018)09-0201-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2018.09.035

引文格式: 刘宁, 戴瑞, 刘涛. 香蕉皮制备羧甲基纤维素[J]. 食品工业科技, 2018, 39(9): 201-206.

香蕉是我国四大水果之一, 是我国南方地区相对重要的经济作物, 同时也可以当作粮食作物, 是全球销量最大的水果^[1]。香蕉具有不耐储藏的性质, 在采摘后不及时生产或销售就会造成一定的损失, 因此某些加工香蕉的企业就会选择在香蕉种植基地的附近来建立香蕉加工厂, 这样会减少大量的损失。当香蕉产品加工后与之而来大量的香蕉皮(约占香蕉果实重量的 35%) 就成为了香蕉产业的副产物之一^[2]。充分利用香蕉皮等副产物资源, 并且促进香蕉产业快速健康地发展是未来挑战的前景^[3]。

羧甲基纤维素(CMC)为白色或淡黄色的纤维状或颗粒状粉末, 无臭、无味、具有一定的吸湿性, 易于分散在水中形成透明的胶体溶液。CMC 具有胶体的性质, 可用作乳化剂、稳定剂、粘结剂等而被广泛应用于食品、化工、医疗、化妆品等领域。CMC 由于其

本身具有良好的功能特性使其在食品、医疗、化妆品等领域得到了广泛的应用。CMC 可作为稳定剂同时又具有增稠性, 可以添加到酸性乳饮料中来增加酸奶体系的稳定性和黏稠性; 由于其具有一定的亲水性和复水性, 可以添加到面包和馒头等面制食品中来提高面制食品的口感、形貌, 并且还能延长面制食品的保质期; 由于其具有一定的凝胶作用, 有利于食品更好地形成凝胶, 因此能够用于制造果冻和果酱等; 当与其他增稠剂复配使用时, 可以作为可食性的涂膜材料^[4], 当涂抹在一些食品表面时可以使涂抹的食品隔绝空气达到保鲜的效果。CMC 是一种可食性材料, 对人体健康不会造成不良影响。所以, 由于 CMC 具有如此之多的性质, 是理想的食品添加剂, 在食品行业有着非常好的发展前景。

收稿日期: 2017-09-18

作者简介: 刘宁(1978-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 农产品化学与综合利用, E-mail: wendingzi666@163.com。

基金项目: 黑龙江省教育厅项目(12541199); 2016 哈尔滨商业大学青年创新人才支持项目(2016QN068)。

本课题以废弃的香蕉皮进行综合利用,提取高纯度的纤维素,并对其进行改性,制备高取代度的羧甲基纤维素,扩展香蕉皮的综合利用。实现了废弃物的再利用,有效利用再生资源,这为 CMC 工业的生产开拓了新的原材料。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

香蕉皮 哇头大蕉;氢氧化钠 分析纯,天津市大陆化学试剂厂;无水乙醇 分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;30%双氧水 分析纯,天津市光复科技发展有限公司;盐酸、硫酸 分析纯,西陇化工股份有限公司;氯乙酸 分析纯,山东西亚化学工业有限公司。

DHG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司;TDL-4A 台式离心机 上海菲洽尔分析仪器有限公司;HZS-H 超级恒温水浴振荡器 金坛市友联仪器研究所;FA2004 电子天平 上海越平科学仪器有限公司;SX-5-12 箱式电阻炉 天津市中环实验电路有限公司;S-570 扫描电子显微镜 日本日立公司;FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪 天津港东科技发展有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 纤维素提取 根据实验室前期工作确定纤维素的提取流程:把香蕉皮在水中煮沸 5 min,取出后冷却到室温,切成 1 cm² 的小块后在 60 ℃ 下烘干,粉碎,过 60 目筛。取 1.0000 g 香蕉皮粉末,在 NaOH 质量浓度为 7.2%,双氧水浓度为 0.7%,提取时间为 80 min,提取温度为 75 ℃ 的条件下得到纤维素的提取率为 82.67%。

1.2.2 羧甲基纤维素制备的单因素实验

1.2.2.1 NaOH 用量对羧甲基纤维素取代度的影响 取 1.0000 g 香蕉皮纤维素,加入 30 mL 体积浓度分别为 95% 的乙醇,分别加入纤维素:NaOH = 1:0.8、1:1、1:1.2、1:1.4、1:1.6 (g·g⁻¹),在室温下碱化时间为 75 min。再加入纤维素:氯乙酸 = 1:2 (g·g⁻¹),在 75 ℃ 下醚化 80 min。取出后用 95% 的乙醇洗涤后干燥。测定干燥后的羧甲基纤维素的取代度。

1.2.2.2 碱化时间对羧甲基纤维素取代度的影响 取 1.0000 g 香蕉皮纤维素,加入 30 mL 体积浓度分别为 95% 的乙醇,加入纤维素:NaOH = 1:1.4 (g·g⁻¹),在室温下碱化时间分别为 45、55、65、75、85 min。再加入纤维素:氯乙酸 = 1:2 (g·g⁻¹),在 75 ℃ 下醚化 80 min。取出后用 95% 的乙醇洗涤后干燥。测定干燥后的羧甲基纤维素的取代度。

1.2.2.3 乙醇体积分数对羧甲基纤维素取代度的影

响 取 1.0000 g 香蕉皮纤维素,加入 30 mL 体积分数分别为 80%、85%、90%、95%、100% 的乙醇,加入纤维素:NaOH = 1:1.4 (g·g⁻¹),在室温下碱化时间 75 min。再加入纤维素:氯乙酸 = 1:2 (g·g⁻¹),在 75 ℃ 下醚化 80 min。在取出后用 95% 的乙醇洗涤后干燥。测定干燥后的羧甲基纤维素的取代度。

1.2.2.4 氯乙酸用量对羧甲基纤维素取代度的影响 取 1.0000 g 香蕉皮纤维素,加入 30 mL 体积浓度分别为 95% 的乙醇,加入纤维素:NaOH = 1:1.4 (g·g⁻¹),在室温下碱化时间为 75 min。再分别加入纤维素:氯乙酸 = 1:0.5、1:1、1:1.5、1:2、1:2.5 (g·g⁻¹),并在 75 ℃ 下醚化 80 min。取出后用 95% 的乙醇洗涤后干燥。测定干燥后的羧甲基纤维素的取代度。

1.2.2.5 醚化温度对羧甲基纤维素取代度的影响 取 1.0000 g 香蕉皮纤维素,加入 30 mL 体积浓度分别为 95% 的乙醇,加入纤维素:NaOH = 1:1.4 (g·g⁻¹),在室温下碱化时间为 75 min。再加入纤维素:氯乙酸 = 1:2 (g·g⁻¹),分别在 60、65、70、75、80 ℃ 下醚化 80 min。取出后用 95% 的乙醇洗涤后干燥。测定干燥后的羧甲基纤维素的取代度。

1.2.2.6 醚化时间对羧甲基纤维素取代度的影响 取 1.0000 g 香蕉皮纤维素,加入 30 mL 体积浓度分别为 95% 的乙醇,加入纤维素:NaOH = 1:1.4 (g·g⁻¹),在室温下碱化时间为 75 min。再加入纤维素:氯乙酸 = 1:2 (g·g⁻¹),在 75、80 ℃ 下醚化 60、70、80、90、100 min。取出后用 95% 的乙醇洗涤后干燥。测定干燥后的羧甲基纤维素的取代度。

1.2.3 取代度测定 羧甲基纤维素取代度根据 GB1886.232-2016 测定。

1.2.4 PB(Plackett-Burman)实验设计 根据羧甲基纤维素的制备条件,结合相关方面的文献报道,对影响羧甲基纤维素取代度的 6 个因素进行筛选,选用 12 次实验作为 PB 实验,其设计如表 1 所示。每个因素取 2 个水平,低水平用“-1”表示,高水平用“1”表示。PB 实验设计及数据分析和模型建立均采用 Minitab 17 软件进行计算和分析。

1.2.5 响应面法优化 根据 PB 实验设计结果,选取决定取代度大小的关键因子纤维素与氢氧化钠质量比、纤维素与氯乙酸质量比、醚化温度作为进一步优化因素。运用 Design-Expert.8.05b 数据统计分析软件,实验因子与水平如表 2 所示。

1.2.6 红外光谱测定方法 称取一定量的羧甲基纤维素样品和 KBr,将其在玛瑙研钵中混合均匀,在一定的压力下压成圆片,然后将样品片放入红外光谱仪光路中进行测定,实时扣除 KBr 与空气背景。图

表 1 PB 实验设计
Table 1 Experimental design of PB

运行顺序	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A 纤维素:NaOH(g·g ⁻¹)	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1
B 碱化时间(min)	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1
C 纤维素:氯乙酸(g·g ⁻¹)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
D 醚化温度(℃)	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1
E 醚化时间(min)	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
F 乙醇体积分数(%)	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1

表2 响应面实验因素与水平
Table 2 Factors and levels of response surface test

因素	水平		
	-1	0	1
A 纤维素: NaOH($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1.2	1.4	1.6
B 纤维素: 氯乙酸($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1.5	2	2.5
C 醚化温度($^{\circ}\text{C}$)	70	75	80

谱的波数扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 10, 红外光谱图的横、纵坐标分别为波数(cm^{-1})和透光率 $T(\%)$, 每个样品的红外图谱是平行测定 3 次以后求得的平均图谱, 所得红外图谱均采用 OMNIC 8.0 软件进行自动基线校正和 9 点平滑处理, 用于后续数据处理。

1.3 数据统计分析

各指标在相同条件下进行三次平行实验, 应用 Excel 2003 软件进行数据处理和绘图, 应用 Design-Expert 8.05b 和 Minitab 17 进行数据的分析, 最终平行测定结果为三次实验的平均值 $\pm$ 标准偏差, 显著性水平设定为 $p < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 氢氧化钠用量对羧甲基纤维素取代度的影响 由图 1 可见, 当纤维素与 NaOH 质量比小于 $1:1.4(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ 时, 随着 NaOH 用量增加, 羧甲基纤维素取代度逐渐升高。当纤维素与 NaOH 质量比等于 $1:1.4(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ 时, 羧甲基纤维素取代度达到最高。此后, 随着 NaOH 用量继续增加, NaOH 因与氯乙酸发生副反应而影响主反应的进行, 导致羧甲基纤维素取代度降低。因此, 适宜的纤维素: NaOH 为 $1:1.4(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ 。贺杨^[5]在研究毛竹制备羧甲基纤维素时得到纤维素: NaOH = $1:1.2(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$, 取代度达 0.9137, 而本实验的取代度可达 1.166。两个实验的 NaOH 用量与取代度结果相差较小。

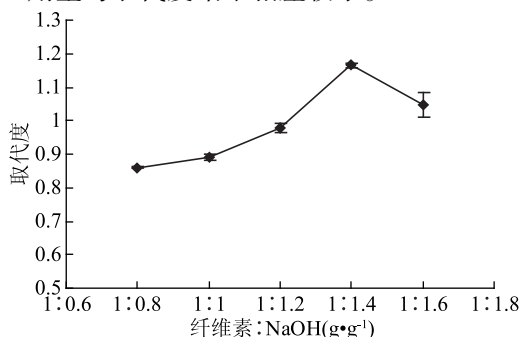


图1 NaOH 用量对羧甲基纤维素取代度的影响
Fig.1 Effect of NaOH on CMC substitution degree

2.1.2 碱化时间对羧甲基纤维素取代度的影响 由图 2 可见, 随着碱化时间的增加, 羧甲基纤维素取代度提高。当碱化时间为 65 min 时取代度最高, 随后下降。因为随着碱化时间增加, 使得纤维素与碱充分反应, 生成碱化纤维素。但碱化时间过长, 生成的碱化纤维会发生分解导致取代度降低。因此, 碱化时间选取 65 min 为宜。周婷婷^[6]在研究棉杆羧甲基纤维素制备时所用的碱化时间为 80 min, 取代度为 0.8, 碱化时间虽然大于本实验, 但取代度却低于本实验。

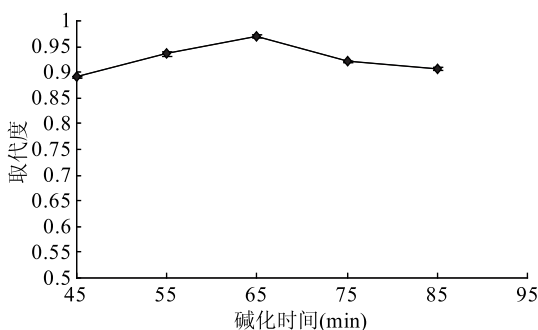


图2 碱化时间对羧甲基纤维素取代度的影响
Fig.2 Effects of alkalinization time on CMC substitution degree

2.1.3 乙醇体积分数对羧甲基纤维素取代度的影响 由图 3 可见, 随着乙醇体积分数的增加, 羧甲基纤维素取代度逐渐增大, 在乙醇体积分数为 95% 时达到最大。乙醇体积分数继续增加, 取代度则略有降低。乙醇体积分数越大也就表示含水量越低, 不利于氯乙酸与碱化纤维素反应的进行。但当含水量太多, 促进了碱纤维素的水解作用, 有利于游离碱与氯乙酸的副反应, 从而使醚化剂利用率下降、产品取代度下降, 影响反应进行。因此, 较佳的乙醇体积分数选择为 95%。李瑞雪^[7]在 85% 的乙醇溶液中制备蔗渣羧甲基纤维素得到取代度达到 1.45, 高于本实验结果。

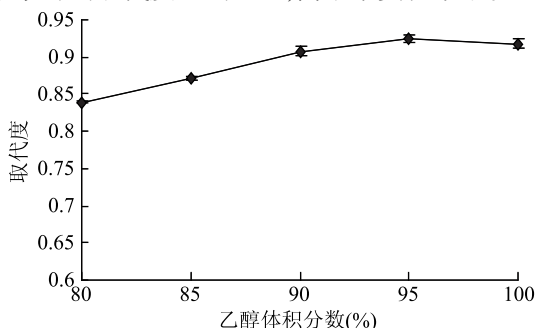


图3 乙醇体积分数对羧甲基纤维素取代度的影响
Fig.3 Effects of ethanol concentration on CMC substitution degree

2.1.4 氯乙酸用量对羧甲基纤维素取代度的影响 由图 4 可见, 随着氯乙酸用量的增加, 羧甲基纤维素取代度先升高后降低。当纤维素与氯乙酸质量比为 $1:1.5(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ 时, 羧甲基纤维素取代度达到最大。原因是氯乙酸会使反应体系的酸浓度增加, 这样会促进生成的碱纤维素与氯乙酸反应而提高取代度。但氯乙酸用量过多, 使整个体系的酸浓度进一步增加, 这样会引起 CMC 的分解, 导致取代度的下降。因此, 适宜的纤维素与氯乙酸质量比为 $1:1.5(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ 。余小龙^[8]在研究用竹屑制备羧甲基纤维素时纤维素与氯乙酸质量比为 $1:1.2(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$, 此时取代度为 0.8, 明显低于本实验。

2.1.5 醚化温度对羧甲基纤维素取代度的影响 由图 5 可见, 随着醚化温度的升高, 羧甲基纤维素取代度先升高后降低, 当温度为 70°C 取代度最大。因为当温度较低时, 反应速率较慢会影响醚化剂的利用率, 此时取代度相对较低。从反应动力学角度看, 醚化温度越高, 主反应速度越快, 但副反应速度也增

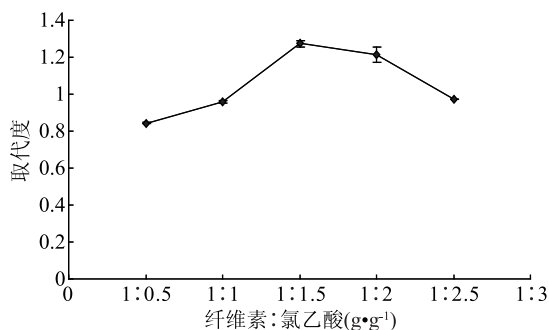


图4 氯乙酸用量对羧甲基纤维素取代度的影响

Fig.4 Effects of chloroacetic acid dosage
on CMC substitution degree

加^[9]。因此,适宜的醚化温度为 70 ℃ 为宜。罗苍学^[10]在研究苹果皮制备羧甲基纤维素时所用的醚化温度为 40 ℃,此时的取代度为 1.37,高于本实验结果。可能由于苹果与香蕉的纤维素结构有所不同,在醚化的温度上有较大的差距。

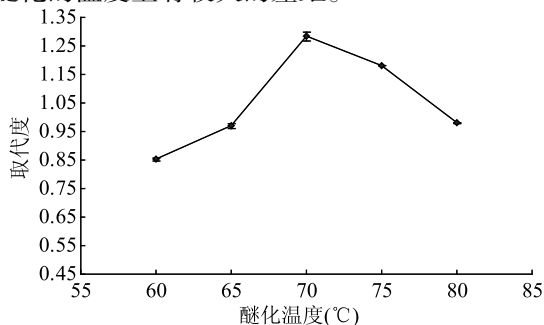


图5 醚化温度对羧甲基纤维素取代度的影响

Fig.5 Effects of etherification temperature
on CMC substitution degree

2.1.6 醚化时间对羧甲基纤维素取代度的影响 由图 6 可见,随着醚化时间的增加,羧甲基纤维素取代度先升高后降低。醚化时间为 90 min 时取代度最大。当醚化时间不够时会导致醚化反应不完全,不利于取代度的增加。但醚化时间过长就会造成纤维素和碱化纤维素的降解,导致取代度下降。因此,适

宜的醚化温度为 90 min。张玲玲^[11]在研究松木制备羧甲基纤维素时所用的醚化时间为 2 h,此时的取代度为 1.237,与本实验相差不大。

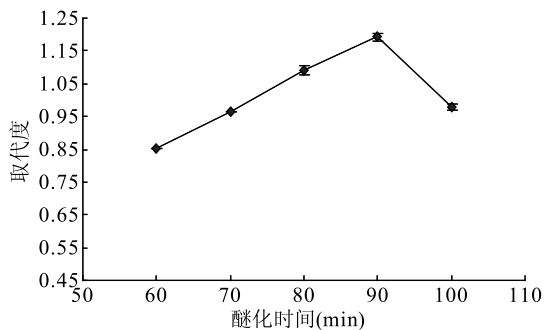


图6 醚化时间对羧甲基纤维素取代度的影响

Fig.6 Effects of etherification time
on CMC substitution degree

2.2 PB 实验优化关键因子

PB 实验结果及方差分析结果见表 3 和表 4 所示。

由表 4 可知,纤维素与 NaOH 的质量比和纤维素与氯乙酸钠的质量比对取代度影响非常显著 ($p < 0.01$),醚化温度对取代度影响比较显著的 ($p < 0.05$)。根据标准化效应图 7,选择纤维素:NaOH (A)、纤维素:氯乙酸(C)、醚化温度(D)三个主要影响因素,进行进一步的优化。

由表 4 可知,本研究模型 ($p < 0.01$) 显著,说明建立的模型能与实际有较好的拟合。 R^2 为 0.9439,说明有 94.39% 的响应面值符合此模型; R^2_{Adj} 为 0.9065,说明 90.65% 的实验数据的变异性可用此回归模型来解释。通过逐步分析得取代度的回归方程为:

$$\text{取代度} = 0.005 + 0.2161A + 0.001194B + 0.0735C + 0.00376D + 0.000311E + 0.00022F$$

2.3 羧甲基纤维素制备条件的响应面优化

由 PB 实验结果可知,纤维素与 NaOH 质量比、纤维素与氯乙酸质量比、醚化温度是影响羧甲基纤维素取代度的关键因子。因此,选择这三个因素为

表3 PB 实验结果

Table 3 Experimental the results of PB

运行顺序	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
取代度	0.81	0.79	0.79	0.51	0.57	0.58	0.91	0.70	0.90	0.81	0.84	0.75

表4 PB 实验结果方差分析

Table 4 Experimental variances analysis of PB

来源	自由度	平方和	均方	F 值	Prob > F	显著性
模型	6	0.177289	0.029548	14.01	0.005	**
A 纤维素: NaOH ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	1	0.089641	0.089641	42.51	0.001	**
B 碱化时间 (min)	1	0.005237	0.005237	2.48	0.176	
C 纤维素: 氯乙酸 ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	1	0.064902	0.064902	30.78	0.003	**
D 醚化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1	0.016990	0.016990	8.06	0.036	*
E 醚化时间 (min)	1	0.000464	0.000464	0.22	0.659	
F 乙醇体积分数 (%)	1	0.000056	0.000056	0.03	0.877	
误差	5	0.010544	0.002109			

注: ** 差异极显著 ($p < 0.01$); * 差异显著 ($p < 0.05$)。

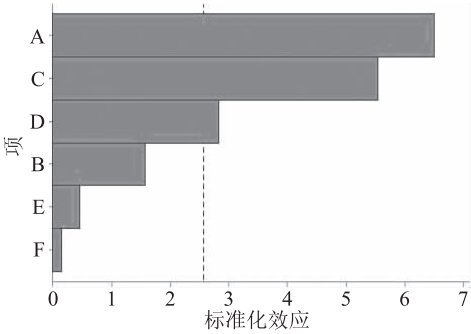


图7 标准化效应图

Fig.7 Diagram of standardization effect

优化对象。根据表2 响应面实验因素与水平表,采用 Design-Expert 8.05b 软件,根据单因素实验,采用 Box-Behnken 法,得到的响应面实验设计与结果如表5 所示,相应的方差分析如表6 所示。对取代度进行多元回归拟合得到二次回归方程为:

取代度 = 1.25 + 3.338E-003A + 0.042B + 0.034C - 5.300E - 003AB - 0.049AC - 0.022BC - 0.22A² - 0.092B² - 0.020C²

由表6 可以看出,本研究模型($p < 0.01$)极显著,失拟项($p > 0.05$)不显著,说明建立的模型能与实际有较好的拟合。决定系数 R^2 为 0.9915,说明有 99.15% 的响应面值符合此模型; R^2_{Adj} 为 0.9807,说明 98.07% 的实验数据的变异性可用此回归模型来解释。模型一次项中 A、B 对羧甲基纤维素的取代度影响非常显著($p < 0.01$)。二次项 A^2 、 B^2 的 p 值小于 0.01,说明氯乙酸用量有非常显著的二次效应,与取代度之间的关系均符合曲线规律。交互项 AC 的 $p < 0.01$,说明 NaOH 用量和醚化温度之间的交互作用影响非常显著,BC 的 $p < 0.05$,说明氯乙酸用量与醚化温度之间的交互作用影响显著。

响应面分析为了考察交互项对取代度的影响,

表6 方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F	Prob > F	显著性
模型	0.282653	9	0.031406	91.7651	<0.0001	**
A 纤维素:NaOH	8.91E-05	1	8.91E-05	0.260375	0.6256	
B 纤维素:氯乙酸	0.014365	1	0.014365	41.97353	0.0003	**
C 醚化温度	0.009501	1	0.009501	27.76193	0.0012	**
AB	0.000112	1	0.000112	0.328305	0.5846	
AC	0.009594	1	0.009594	28.03335	0.0011	**
BC	0.001927	1	0.001927	5.631124	0.0494	*
A ²	0.195833	1	0.195833	572.2051	<0.0001	**
B ²	0.0359	1	0.0359	104.8959	<0.0001	**
C ²	0.001686	1	0.001686	4.927256	0.0619	
残差	0.002396	7	0.000342			
失拟项	3.08E-05	3	1.03E-05	0.017387	0.9964	
纯误差	0.002365	4	0.000591			
C.V%	1.69					
R ²	0.991595					
R ² _{Adj}	0.98079					

注:** 差异极显著($p < 0.01$); * 差异显著($p < 0.05$)。

表5 响应面实验设计与结果

实验号	A	B	C	取代度
1	1	-1	0	0.91
2	1	0	1	1.01
3	0	-1	1	1.15
4	-1	0	1	1.10
5	0	0	0	1.24
6	0	1	-1	1.17
7	-1	1	0	0.99
8	-1	0	-1	0.93
9	0	0	0	1.23
10	0	0	0	1.24
11	1	1	0	0.98
12	1	0	-1	1.03
13	0	0	0	1.23
14	0	-1	-1	1.04
15	-1	-1	0	0.89
16	0	1	1	1.19
17	0	0	0	1.23

其结果如图8 所示。

根据响应曲面图的分析方法可知,当等高线呈现椭圆形时,表示这两个条件的交互作用较强,反之呈现圆形则交互作用较弱。处在同一椭圆形区域中的结果是相同的,越靠近区域的中心,则反应了结果的最大值或最小值;等高线排列的越紧凑,表示此条件下对结果的影响率越大。因此,如图8 所示,AC、BC 对取代度有显著性影响;而且各个响应曲面均为凸面,表示该模型在实验范围内存在稳定点,且稳定点为最大值。

2.4 红外光谱分析

波数为 3200~3600 cm⁻¹代表-OH 的伸缩振动吸收峰,2920 cm⁻¹左右是亚甲基-CH₂ 的伸缩振动吸收

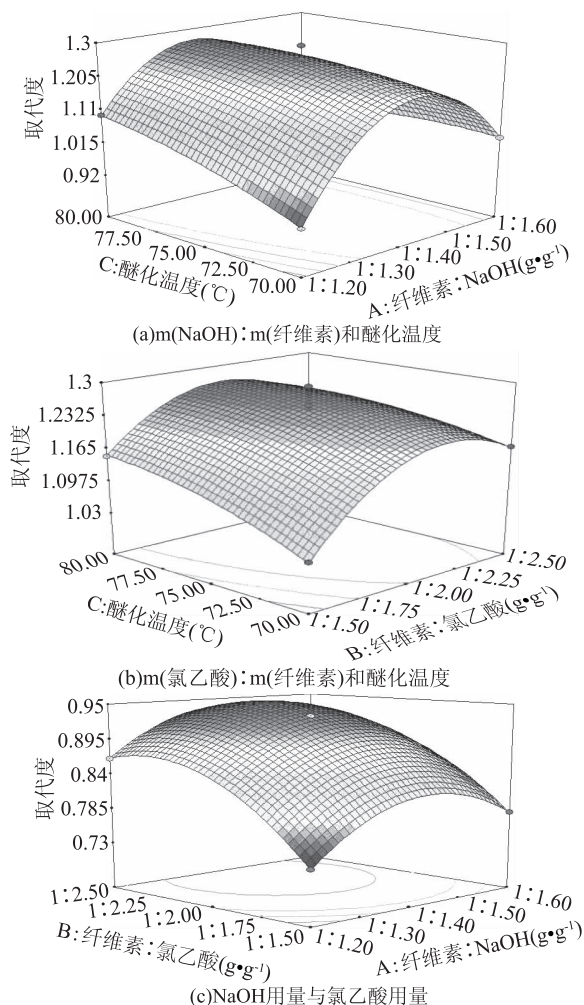


图8 各因素交互作用对取代度影响的响应曲面

Fig.8 The response surface for extraction rate under interaction factors

峰, $1600\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 代表羧基盐 -COO^- 中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 1450 cm^{-1} 左右代表 $\text{-CH}_2\text{-}$ 的弯曲振动吸收峰, $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 左右代表着 -C-O-C- 的伸缩振动吸收峰^[12], 将实验合成的 CMC 与商品 CMC 对比, 如图 9 所示, 经过碱化、醚化后的产物 CMC 在 $3412.46, 1623.64, 1060.26\text{ cm}^{-1}$ 出现了更强烈的吸收峰, 这些吸收峰分别代表着 $\text{-OH}, \text{C}=\text{O}, \text{-C-O-C-}$ 的存在, 说明了羧甲基化反应的完成。从图 9 中可以知道, 两种 CMC 的峰位基本一致, 这进一步说明了香蕉皮羧甲基纤维素制备完成。

2.5 实验结果验证

通过 Design-Expert.8.05b 求得二元回归方程取代度的最大值和最佳提取工艺条件, 并根据实验室条件将取代度条件进行优化, 在优化条件下重复实验 5 次测定取代度的平均值, 并计算 RSD。当纤维素:NaOH = $1:1.5\text{ (g}\cdot\text{g}^{-1})$ 、纤维素:氯乙酸 = $1:1.87\text{ (g}\cdot\text{g}^{-1})$ 、醚化温度为 $78.99\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 取代度为 1.28。但考虑实际可操作性和生产性, 选择纤维素:NaOH = $1:1.5\text{ (g}\cdot\text{g}^{-1})$ 、纤维素:氯乙酸 = $1:1.9\text{ (g}\cdot\text{g}^{-1})$ 、醚化温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 取代度为 1.23。证明实验可行, 而且实际结果与理论预测值相差不多, 因此, 响应面法优化取代度的参数准确、可靠, 具有一定实际用价值。

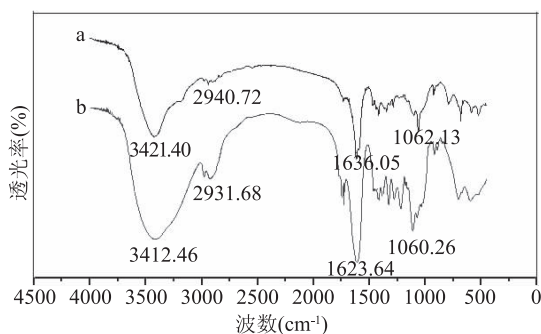


图9 香蕉皮羧甲基纤维素、市售羧甲基纤维素的红外光谱图

Fig.9 The infrared spectra of carboxymethyl cellulose from banana peel and commodity carboxymethyl cellulose

注: a. 香蕉皮羧甲基纤维素, b. 市售羧甲基纤维素。

3 结论

经过双氧水促进、碱化工艺成功地提取了纤维素, 然后通过羧甲基化制备出了羧甲基纤维素, 并通过红外光谱分析结果得到羧甲基纤维素。探索了 PB 实验优化提取条件来制备羧甲基纤维素的工艺。在最佳工艺条件下, 所得到的 CMC 产品的取代度为 1.23, 可归类为较高取代度的 CMC, 可以用于造纸、食品、日化等领域。

参考文献

- [1] 艾建安, 熊瑞权, 董丽萍, 等. 2015 年广东香蕉产业发展形势与对策建议[J]. 广东农业科学, 2016, 43(4): 11-15.
- [2] 冯焕德, 谢子四, 魏守兴. 香蕉副产物综合利用研究进展[J]. 农学学报, 2014, 4(7): 68-72.
- [3] Birdie S P, Hoe S T, Fook Y C. Banana by-products: An under-utilized renewable food biomass with great potential[J]. Food Scientists & Technologists, 2014, 51(12): 3527-3545.
- [4] 王晓玲. 羧甲基纤维素-木薯淀粉可食性膜的制备及性能研究[D]. 山东: 山东农业大学, 2010.
- [5] 贺杨, 吴淑茗, 卢思荣. 毛竹笋壳制备羧甲基纤维素[J]. 化工进展, 2013, 32(10): 2453-2458.
- [6] 周婷婷, 张宏喜, 李楠, 等. 棉杆羧甲基纤维素的制备研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 30: 10676-10678.
- [7] 李瑞雪, 杨丽娇, 王庆福, 等. 蔗渣再生纤维素制备高取代度羧甲基纤维素钠的研究[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(4): 51-54, 68.
- [8] 余小龙, 刘健, 甘礼惠, 等. 竹屑制备高取代度羧甲基纤维素钠的优化及其表征[J]. 现代化工, 2015(8): 109-114.
- [9] Ziyi Lu, Xihui Zhou. The waterproofing characteristics of polymer sodium carboxymethyl cellulose[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 227-231.
- [10] 罗仓学, 李丽, 王白鸥, 等. 由苹果渣制备高取代度羧甲基纤维素钠的研究[J]. 食品工业科技, 2008, 31(7): 207-209, 212.
- [11] 张玲玲, 张军燚, 周乃锋. 高取代度羧甲基松木纤维素制备工艺优化及表征[J]. 浙江理工大学学报, 2014, 31(11): 610-616.
- [12] Rachtanapun P, Rattanapanone N. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose powder and films from *Mimosa pigra*[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(5): 3218-3226.