

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2014.01.009

工艺参数对淀粉/EVA 复合发泡材料挤出发泡的影响

孙 刚, 曾广胜, 张 礼

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 以淀粉和乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)为原料制备生物质发泡材料的过程中, 工艺参数对复合发泡材料的生产制备有着很大的影响。研究了在制备淀粉/EVA复合发泡材料过程中螺杆转速对塑化形态的影响, 喂料速度对制备过程的影响, 模口温度对泡孔大小的影响和原料含水率对材料膨胀率的影响。研究发现: 螺杆转速设置为120 r/min时, 淀粉/EVA复合材料挤出物塑化效果最优; 适当的喂料速度, 可避免“架桥”“堵塞”现象; 模口温度设置为160 ℃时, 可配合发泡剂达到充分分解, 使泡孔最大化; 当原料含水率为14%时, 复合发泡材料的膨胀率达最大值, 为14.4%。

关键词: 淀粉/EVA复合发泡材料; 发泡; 螺杆转速; 喂料速度; 模口温度; 含水率

中图分类号: TQ328.06

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2014)01-0040-04

Effects of Process Parameters on Extrusion Foaming of Starch/EVA Foam Composite Materials

Sun Gang, Zeng Guangsheng, Zhang Li

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: During the process of preparing the biomass foam materials with starch and EVA as raw materials, the process parameters have great influence on the preparation of foam composite materials. The effects of screw speed on plasticizing morphology, feeding rate on preparation process, extrusion die orifice temperature on bubble size and material moisture content on expansion rate were focused in research. The study showed that when the screw rotation speed was set at 120 r/min, the plasticizing effect of Starch/EVA composites extrusion foaming was optimal. Feeding speed would affect the whole extrusion process. By adjusting the feeding speed, the “bridge” “blocked” phenomena could be avoided. When the die temperature was set to 160 ℃, with the complete resolving of foaming agent, the bubble could reach the complete maximization. Moisture content had a great influence on starch/EVA composite foaming material. When moisture content rate in raw materials was 14%, the swelling rate reached the maximum value of 14.4%.

Key words: starch/EVA composite foaming material; foaming; screw speed; feeding speed; die temperature; moisture content

收稿日期: 2013-09-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61174100), 湖南省科技计划基金资助项目(2010JT4039), 湖南省教育厅产业化培育基金资助项目(09CY016), 湖南省自然科学杰出青年基金资助项目(13JJ1024)

作者简介: 孙 刚(1989-), 男, 湖南怀化人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子合成与加工,

E-mail: 1004383486@qq.com

通信作者: 曾广胜(1975-), 男, 湖南洞口人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事包装工程及高聚物加工工程方面的研究,

E-mail: Guangsheng_zeng@126.com

0 引言

淀粉来源于绿色植物,产量丰富,并且在各种环境中都具备完全的生物降解能力。开拓淀粉应用既有利于我国可持续发展战略,又符合环境保护的原则^[1-2]。淀粉/乙烯-醋酸乙烯(ethylene-vinyl acetate copo, EVA)复合发泡材料是由淀粉和EVA为基料组成的内含大量泡孔的聚合物材料。该材料具有很多的优良性能,如质轻、比强度高、可吸收冲击载荷、隔热等,近年来受到了人们的广泛关注^[3]。

淀粉是温度敏感型高分子材料,本身不具有热塑性,其流动性能随温度的变化而发生显著的变化,分解温度较低,在较高温度下的降解速度较快,加工范围窄^[4]。淀粉/EVA体系的发泡膨胀与淀粉的凝胶化程度有关,而挤出过程中的压力、剪切力、温度等因素决定着淀粉的凝胶化程度,因而挤出发泡条件对发泡泡孔最终的形成与定型影响很大^[5]。本研究拟采用双螺杆挤出机对淀粉/EVA复合材料发泡加工进行试验研究,着重探讨螺杆转速、喂料速度、模口温度以及物料含水率4个重要的工艺参数对其发泡过程的影响,以期为研制性能优良的淀粉/EVA复合发泡材料提供有益的理论依据。

1 试验部分

1.1 原料及设备

试验原料:木薯淀粉,燕华淀粉有限公司生产;EVA,其中醋酸乙烯的体积分数为26%,成泰化工有限公司生产;甘油,湖南汇虹试剂有限公司生产;发泡剂偶氮二甲基酰胺(azobisformamide, AC)/ZnO体系,金都橡胶化工有限公司生产;纳米碳酸钙, nano-CaCO₃, 广东森新工贸有限公司生产;硬酯酸(stearic acid, HSt), 淄博丰森油脂化工有限公司生产;过氧化二异丙苯(dicumyl peroxide, DCP), 文安县宏宇塑料化工生产。

实验设备:SHR-10A型高速混合机,张家港格兰机械有限公司生产;CTE-35型同向双螺杆配混挤出机,螺杆直径为35.5 mm,模口长径比为3.5:1,科倍隆科亚(南京)机械有限公司生产。

1.2 淀粉/EVA复合发泡材料的制备

首先,称取一定量的木薯淀粉与EVA,两者的质量之比为70:30,并将它们置于高速共混机中。在不加热的条件下共混15 min后取出,然后将混合料置于密闭容器中静置24 h,使其充分混合均匀。再将主料混合料和水按一定的比例混合,搅拌;加入发泡剂AC/ZnO、增塑剂甘油、纳米碳酸钙、硬酯酸和

DCP,混合,搅拌。最后,将混匀后的物料置于双螺杆挤出机中进行熔融挤出发泡。

1.3 样品泡孔径向膨胀率的测定

原料含水率对淀粉/EVA复合发泡材料膨胀率的影响显著。物料从模口挤出后,在径向和纵向均有膨胀,本研究以径向发泡程度为泡沫材料的膨胀率,其计算方法参见公式(1)^[4]。

$$E_R = R_f / R_d, \quad (1)$$

式中: R_f 为泡沫样品的横截面半径;

R_d 为模口横截面半径。

各尺寸测定方法参照GB/T 6342—1996《泡沫塑料与橡胶线性尺寸的测定》中的相关要求进行。

2 结果与讨论

2.1 螺杆转速对复合发泡材料塑化形态的影响

连续挤出发泡成型的关键是要得到混合均匀的气体树脂溶液体系,气体由发泡剂提供,提供气体的多少与混合是否均匀会直接影响制品的密度^[6]。

以淀粉和EVA为基料的制品或材料,在加工过程中,随着螺杆转速的增加,交联的淀粉在挤出机温度场和剪切流动场中所受到的机械剪切应力增强,强烈的机械剪切应力会引起“断链”和“解离”现象,从而使凝胶颗粒的流动性发生变化,导致凝胶颗粒的粒径减小。但是,并不是剪切速度越快越好,若剪切速度过高,则会导致EVA分子链断裂;同时,螺杆转速越快,物料在螺杆中停留的时间越短,因而其塑化及混合效果越差,从而造成其整体性能的下降^[7]。图1所示为试验所得不同螺杆转速下的挤出物照片。

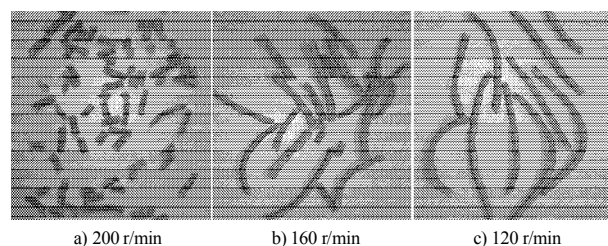


图1 不同螺杆转速下的挤出物照片

Fig. 1 The photos of material appearance at different screw speed

从图1中可以看出,对于淀粉/EVA复合发泡材料来说:当螺杆转速为200 r/min时,物料在料筒中的输送速度过快,没有充分熔融,因此挤出的料条松散、短小,相互之间的作用力较弱,如图a所示;当螺杆转速为160 r/min时,物料在料筒中的输送速度有所减慢,熔融效果较为好转,但挤出物质表面有裂纹,且粗细不一,如图b所示;当螺杆转速为

120 r/min 时, 物料在料筒中的输送速度适中, 物料熔融效果较好, 挤出物表面较为光滑, 粗细程度相同, 相互之间的作用力较强, 如图 c 所示。

2.2 喂料速度对复合发泡材料制备过程的影响

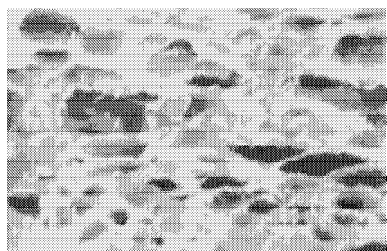
本研究中, 淀粉/EVA 复合发泡材料所用木薯淀粉为粉末状, 相互之间的作用力较大, 易堆积, 摩擦阻力较大。但是由于 EVA 是塑料粒料, 表面光滑, 其相互之间作用力很小。当加料速度过快时, 淀粉粉末在通过大多数加工设备的较小加料口时很容易堆积, 而 EVA 颗粒却很容易加入挤出机中。这不仅导致淀粉在混合物中分散不均匀, 而且容易堆料, “堵塞” 在挤出机进料口处。当加料速度过慢时, 物料能够进入挤出机中, 但挤出效率受到影响。因此, 为了提高产品产量及质量, 一定要避免出现加料口的“堵塞”现象。

淀粉与 EVA 混合后, 混合物结构蓬松而不易喂料, 在料斗中, 混合料不可避免地会出现“架桥”现象, 特别是当淀粉中的水分较多时, 这一现象更为明显。“架桥”的原因为料斗直径是逐渐减小的, 这使得混合料在下滑过程中相互挤压, 形成压实的块状物, 从而将物料架空^[8]。加料的中断和不均匀既影响了制品质量也降低了其产量。因此, 可对料斗进行改进, 以避免出现“架桥”现象。

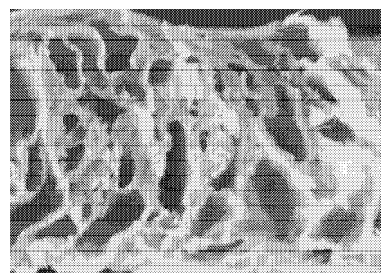
2.3 模口温度对复合发泡材料泡孔大小的影响

在淀粉/EVA 复合发泡材料生产加工过程中, 发泡剂是气泡产生和生长的主要动力, 本研究选用的发泡剂是适合淀粉/EVA 复合材料发泡的 AC/ZnO 体系, AC 性能稳定, 不助燃, 可操作性高, 无毒无污染, 分解后产生 N_2 , CO_2 , NH_3 , 渗透性较小, 易生成闭孔结构^[9]。在 EVA 受热熔融时, 其黏度会急速下降, 加入交联剂 DCP 可提高复合材料的黏弹性, 从而锁住物料中的气体。

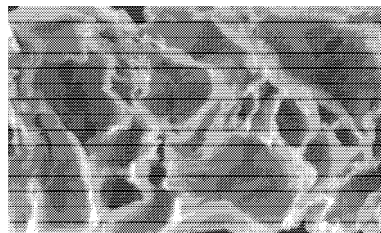
AC/ZnO 体系发泡剂的受热分解并产生气体与温度有直接关系, 挤出机模口是通往外界的门户, 它的温度对发泡剂的分解有着更为重要的作用^[10]。图 2 所示为高性能数码相机在放大倍数为 5 倍的情况下拍摄的不同模口温度下挤出物泡孔照片。



a) 120 °C



b) 140 °C



c) 160 °C

图 2 不同模口温度下的挤出物泡孔放大图片

Fig. 2 The graph of material cellular at different inlet temperature

本研究在制备淀粉/EVA 复合发泡材料的过程中, 选用 AC/ZnO 体系为发泡剂, 其分解温度为 140~170 °C。从图 2 中的图 a 可以看出, 在模口温度低于发泡剂的分解温度时, 复合材料发生了发泡现象, 但是泡孔较小。这是由于复合材料之中添加了水, 水汽化形成水蒸气, 促使复合材料形成泡孔; 但是由于物质挤出后, 其温度迅速降低, 水蒸气散失, 致使泡孔回缩变小。当模口温度刚好达到发泡剂的分解温度时, 会使得部分发泡剂发生分解, 产生气体, 然而发泡剂分解不完全, 导致泡孔大小不一, 如图 b 中所示, 但总体而言, 较图 a 中泡孔体积明显变大; 当温度达到 160 °C 时, 发泡剂充分分解, 产气量最大, 泡孔达最大化, 如图 c 中所示。

2.4 物料含水率对复合发泡材料膨胀率的影响

物料含水率对淀粉/EVA 复合发泡材料膨胀率的影响显著, 图 3 所示为试验所得物料含水率与材料膨胀率的关系曲线。

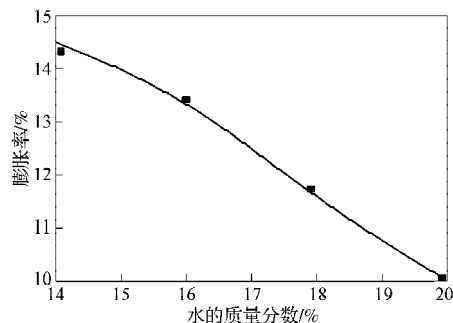


图 3 含水率与淀粉发泡材料膨胀率的关系曲线

Fig. 3 The relation curve between water content and starch foam material expansion ratio

从图3中可以看出,随着物料中水的质量分数的增大,发泡材料的膨胀率逐渐降低。当水的质量分数为14%时,其膨胀率达最大值,为14.4%。这可能是因为水的质量分数适当降低时,限制了物料在挤出过程中的流动性能,提高了复合材料的凝胶化程度,因而提高了发泡材料的膨胀率;而当水的质量分数继续增加时,水汽化产生的水蒸气愈来愈多,气孔壁无法承受逐渐增大的压力,其凝胶化程度也随之降低,所以膨胀率降低。

3 结论

在淀粉/EVA复合材料挤出发泡过程中:

1) 螺杆转速对复合发泡材料的塑化形态具有较大的影响,本试验设定条件下,当螺杆转速设置为120 r/min时,淀粉/EVA复合材料的挤出物塑化效果最优;

2) 喂料速度会影响整个挤出过程,可通过对漏斗状料斗模具进行改进,从而尽量避免出现“堵塞”“架桥”现象;

3) 模口温度会影响复合发泡材料的泡孔大小,当其设置为160℃时,可配合发泡剂的充分分解,使泡孔达到完整的最大化;

4) 物料含水率对淀粉/EVA复合发泡材料膨胀率的影响显著,当水的质量分数为14%时,材料的膨胀率达最大值,为14.4%。

参考文献:

[1] Mei Chaoqun, Zhang Hongli. Current Development State and Prospect of Starch-Plastics[J]. Chemical Industry

Times, 2007, 21(1): 63-65.

[2] 尹国平,滑艳稳,陈志周. 纳米SiO₂改性可生物降解材料研究进展[J]. 包装学报, 2013, 5(4): 15-19.

Yin Guoping, Hua Yanwen, Chen Zhizhou. Research Progress on Biodegradable Materials Modified by Nano-SiO₂[J]. Packaging Journal, 2013, 5(4): 15-19.

[3] Liu Tieming, Zhang Guangcheng, Chen Ting, et al. Research Progress on Developing High Performance Foam Plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(1): 61-65.

[4] Liu Xianfeng, Wang Ling, Yu Lei. Influence of Process Parameters on Extruded Starch Foams[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2007, 19(5): 35-38.

[5] Miladinov V D, Hanna M A. Temperature and Ethanol Effects on the Properties of Extruded Modified Starch[J]. Industrial Crops and Products, 2001, 13(1): 21-28.

[6] Wang Huicai, Cui Yongyan. The Factors Influencing of Starch Foaming Process[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2003, 16(1): 50-53.

[7] Ma Jianzhong, Deng Fuquan, Xue Chaohua. The Research Progress of Foam EVA Lightweight Materials[J]. China Leather, 2009, 16(1): 117-121.

[8] Cai Jianping. Study of Wood Powder Filled Polyethylene Foam[J]. China Plastics, 2004, 18(6): 54-57.

[9] Ma Chenying. Classification of Blowing Agents and Its Processing Characteristics[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2006, 12(3): 40.

[10] 曾广胜,徐 成,江太君. 发泡木塑复合材料发泡及成型工艺研究[J]. 包装学报, 2011, 3(4): 27-32.

Zeng Guangsheng, Xu Cheng, Jiang Taijun. Investigation of Foaming and Molding of Micro-Foamed Wood Plastic Composites[J]. Packaging Journal, 2011, 3(4): 27-32.

(责任编辑:廖友媛)

