

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2014.02.001

淀粉基生物质发泡材料发泡倍率的影响因素

曾广胜, 陈三梅

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 利用植物纤维增强玉米淀粉复合材料的熔融共混挤出发泡试验, 通过对样条径向膨胀率的测试, 研究了挤出压力、挤出速率、加热温度、含水率对复合发泡材料发泡倍率的影响。结果表明: 复合材料的发泡倍率随挤出压力的增大而先增大后减小, 当挤出压力为 80 MPa 时, 发泡倍率达最大值, 为 14.8; 随着挤出速率的升高, 材料的发泡倍率呈非线性变化, 当挤出速率为 20 cm/s 时, 发泡倍率达最大值, 为 14.8; 材料的发泡倍率随加热温度的升高而先增大后减小, 当加热温度为 135 °C 时, 发泡倍率达最大值, 为 13.8; 材料的发泡倍率随含水率的增加而先增大后减小, 当含水率为 13% 时, 发泡倍率达最大值, 为 13.8。分析材料相关参数与发泡倍率的相关变化曲线, 总结其作用机理, 对优化材料的加工工艺有着重要意义。

关键词: 发泡倍率; 挤出压力; 挤出速率; 加热温度; 含水率

中图分类号: TQ321.5

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2014)02-0001-05

The Influencing Factors of the Expansion Ratio of Starch-Based Biomass Foaming Material

Zeng Guangsheng, Chen Sanmei

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

Abstract: With glycerin as the plasticizer, the wood fiber as the reinforcement, corn starch as the substrate, PVA as binder, AC/ZnO as foaming agent, wood fiber reinforced corn starch composite materials were prepared by melt blending method. The influences of extrusion pressure, extrusion rate, heating temperature and moisture content on the composite foam's foaming ratio were researched. The results showed that the expansion ratio of the composite materials firstly increased but then decreased later with the increase of extrusion pressure, when the extrusion pressure was 80 MPa, expansion ratio reached a maximum of 14.8. With the increase of extrusion rate, the change trend of material expansion rate was nonlinear, with the extrusion rate of 20 cm/s, expansion ratio reached a maximum of 14.8. With the increase of heating temperature, the expansion rate of the material firstly increased but then decreased later, and when heating temperature reached 135 °C, expansion ratio reached a maximum of 13.8. The expansion rate of the material firstly increased but then decreased later with the increase of moisture content, and when the moisture content was 13%, foaming ratio reached a maximum of 13.8. Summarizing the mechanism and analyzing the changing curve of the related parameters and the foaming ratio were of great significance for optimizing the processing technology of materials.

Key words expansion ratio; extrusion pressure; extrusion rate; heating temperature; moisture content

收稿日期: 2014-02-26

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(12CY015), 湖南省自然科学基金杰出青年基金资助项目(13JJ1024)

作者简介: 曾广胜(1975-), 男, 湖南洞口人, 湖南工业大学副教授, 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

通信作者: 陈三梅(1987-), 女, 山西石楼人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料加工成型及其改性, E-mail: chsm19871031@163.com

1 背景知识

塑料制品在给人们的生活带来许多便利的同时,也相应地带来了困扰——日益严重的“白色污染”对环境和生态所造成的危害随之加剧。为了缓解这一问题,从20世纪70年代起,科研工作者们开始致力于可降解材料的研发。淀粉及木纤维由于其具有来源广、成本低、可生物降解等优点,成为可降解材料研究和应用的重要原料。

张坤玉等人^[1]以二甲基亚砷为塑化剂,制备了热塑性淀粉(thermoplastic starch, TPS)。二甲基亚砷因可以与淀粉中的羟基形成更为稳定的氢键,因而能够有效地抑制淀粉的重结晶,并且能够改善材料的韧性。已有研究成果表明,二甲基亚砷的增塑效果要好于甘油及甘油/水复合增塑体系的。但是,二甲基亚砷存在一定的毒性,而且由单纯的淀粉制备的热塑性淀粉降解材料硬而脆,易吸水,实际应用价值较低。

国内外很多研究者在热塑性淀粉材料中加入植物纤维^[2]以及各种合成生物降解树脂^[3]等,以改善热塑性淀粉材料的缺陷,并且研究其降解性、吸水性、力学性能、发泡性能等。本课题组在淀粉基生物质发泡材料方面做了大量的研究,对不同植物纤维增强体淀粉基生物质材料的力学性能,以及发泡剂、黏结剂等对制得的材料性能的影响等都做了较为深入的研究^[4-6]。

植物纤维增强玉米淀粉复合发泡材料的特点,在于可以完全生物降解,是一种绿色环保的新型材料,具有良好的发展前景。因此,研究淀粉基生物质发泡材料发泡倍率的影响因素,对于掌握材料的加工参数与材料发泡倍率之间的联系,以及优化发泡材料的加工工艺等,有着重要的意义。同时,其研究结果对实际生产具有很好的指导意义。

本研究拟以玉米淀粉为基体,植物纤维为增强体,聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)为黏结剂,甘油为塑化剂,偶氮二甲酰胺(azodicarbonamide, AC)/ZnO为发泡剂,并采用熔融共混法制备淀粉/植物纤维复合发泡材料。并且通过试验,分析制备过程中的挤出压力、挤出速率、加热温度、含水率等因素对复合发泡材料发泡倍率的影响,得出材料发泡倍率随着各加工参数的变化而变化的相关曲线图,从而得到使植物纤维增强玉米淀粉复合发泡材料发泡倍率最大时的相关参数值;同时,分析所得曲线图,总结导致这种变化的可能原因,以期为研制新型可生物降解材料提供一定的理论参考依据。

2 试验

2.1 材料与设备

1) 主要原料

玉米淀粉,食用级,河北农产品龙头企业德瑞淀粉有限公司生产;

木纤维,100目,湖南益阳市桃江县虹桥竹木纤维胶粉厂生产;

聚乙烯醇,工业级,中国石化上海石油化工股份有限公司生产;

甘油,分析纯,湖北汇虹试剂有限公司生产;

邻苯二甲酸二辛脂(dioctyl phthalate, DOP),工业级,济南汇丰达化工开发有限公司生产;

偶氮二甲酰胺AC, H700,常州市同达化工有限公司生产;

ZnO,优级品,广州市远度环保科技有限公司生产。

2) 仪器与设备

双螺杆挤出机, CET-35型,科倍隆科亚(南京)机械有限公司生产;

高速共混机, SHR-10A型,张家港格兰机械有限公司生产;

电子天平, ACS-30型,太阳衡器有限公司生产;

电热恒温鼓风干燥箱, 101-4-A型,上海跃进医疗器械厂生产。

2.2 试样制备

1) 将玉米淀粉与木纤维分别置于电热恒温鼓风干燥箱中,于80℃温度下干燥24h后,冷却备用;

2) 将玉米淀粉和甘油-邻苯二甲酸二辛脂(其中,甘油与DOP的质量之比固定为2:1)按一定的比例加入高混机中,在常温条件下共混20min,混匀后静置24h,使其充分溶胀;

3) 往PVA中加入一定比例的水,搅拌使其充分混合,常温下静置12h,使PVA充分溶解;

4) 将以上各原料按一定的配比加入高速共混机中,并于常温下混合15min;

5) 将共混后的原料加入双螺杆挤出机进行熔融挤出发泡。

调节相关参数,在不同的外力条件下做挤出发泡试验;并将发泡后的试样剪裁为长10cm的样条,做相应性能测试,以分析不同的工艺参数对材料发泡倍率的影响。

2.3 样品发泡倍率的测定

淀粉/植物纤维复合发泡材料从注塑机口模挤出时,在径向和纵向均有膨胀,本研究以径向膨胀

率为研究对象,发泡倍率的计算采用如下公式:

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

式中: R_f 为泡沫样品的横截面半径;

R_d 为口模横截面半径。

具体的样品尺寸测定方法,参照GB/T6342—1996《泡沫塑料与橡胶线性尺寸的测定》中的要求进行。

3 结果与讨论

3.1 挤出压力对材料发泡倍率的影响

试验测得淀粉/植物纤维复合发泡材料的发泡倍率随挤出压力变化的关系曲线,如图1所示。

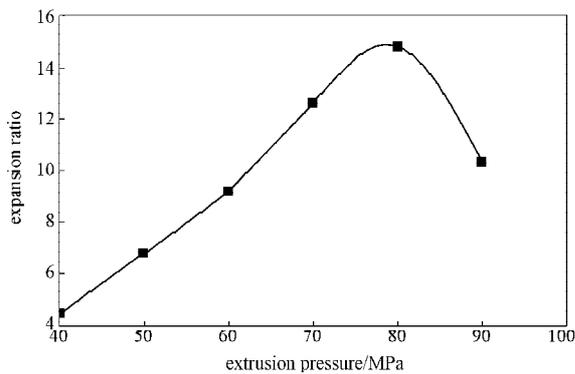


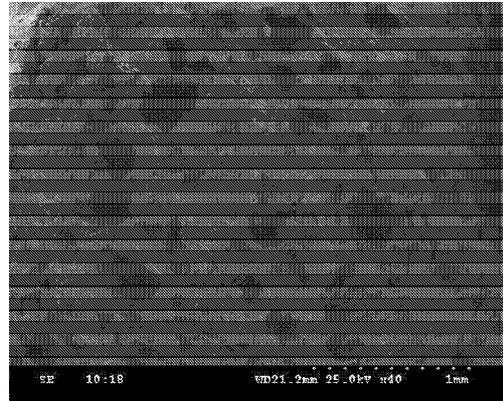
图1 挤出压力与材料发泡倍率的关系曲线

Fig. 1 The curve of extrusion pressure and foam material expansion ratio

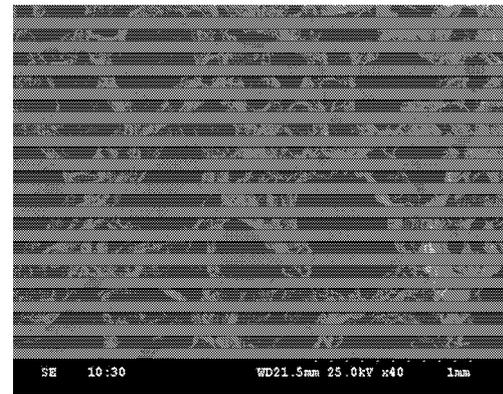
由图1可知,淀粉/植物纤维复合发泡材料的发泡倍率随着挤出压力值的逐渐增加先增大后减小,且当挤出压力约为80 MPa时,复合材料的发泡倍率达最大值,为14.8。这可能是由于复合发泡材料具有一定的拉伸强度,当料在传送过程中熔融后,因发泡剂分解而产生大量的气体,这些气体被复合材料包裹,形成无数的气泡,从而使得材料发泡膨胀。当材料从口模挤出时,传送螺杆中的压力瞬间消失,使得气体体积迅速膨胀,材料迅速发泡胀大。压力越大,气体体积膨胀得越快,发泡材料的发泡倍率越大。当挤出压力大于80 MPa时,材料从口模挤出时的气体膨胀冲击力较大,大于材料的拉伸强度,气泡胀裂,相邻气泡破裂合并,气泡内的气压减小,泡体收缩。当挤出压力过大时,气泡破裂较多,材料极易塌泡报废。

图2所示为挤出压力分别为40 MPa和80 MPa时,植物纤维增强玉米淀粉发泡复合材料的挤出泡孔形态电镜扫描图。从图a可以看出,当挤出压力较小时,气泡外压较小,从挤出机口模挤出时,挤出机螺杆内与挤出机外的压力差较小,对发泡复合材料泡孔的胀大影响较小,此时,发泡倍率只达4.8,发

泡复合材料泡孔数量多,孔径较小;当挤出压力升高到80 MPa时,随着内外压力差的增大,泡孔内气体体积膨胀,发泡倍率明显升高,达14.8,发泡复合材料泡孔数量减少,孔径增大(见图b)。



a) 40 MPa



b) 80 MPa

图2 不同挤出压力时材料泡孔形态扫描电镜图

Fig. 2 Microphotographs of foaming material cell morphology with different extrusion rates

3.2 挤出速率对材料发泡倍率的影响

试验测得淀粉/植物纤维复合发泡材料发泡倍率随挤出速率变化的关系曲线,如图3所示。

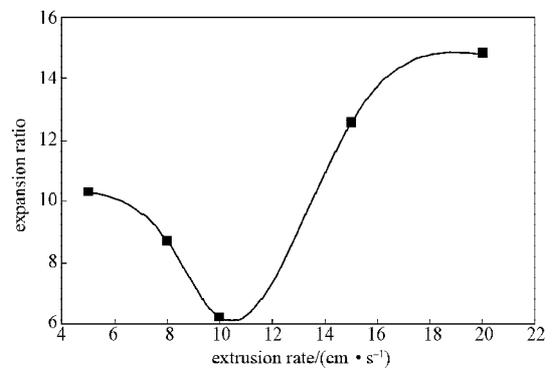


图3 挤出速率与材料发泡倍率的关系曲线

Fig. 3 The curve of extrusion rate and foam material expansion ratio

由图3可知,淀粉/植物纤维复合发泡材料的发

泡倍率随着挤出速率的逐渐增加先减小后增大:当挤出速率小于 10 cm/s 时,复合材料的发泡倍率随着挤出速率的增大而减小,且当挤出速率为 5 cm/s 时,复合材料的发泡倍率达回弹的峰值,为 10.3;当挤出速率大于 10 cm/s 时,复合材料的发泡倍率随着挤出速率的增大而增大,且当挤出速率为 20 cm/s 时,复合材料的发泡倍率达到最大值,为 14.8。这可能是因为:当挤出速率大于 10 cm/s 时,螺杆转动对熔融材料的剪切力增大,材料的流动较快,发泡剂产生的气体在螺杆内溢出较少,当熔融材料到达口模处时,压力骤减,气泡迅速胀大。挤出速率越大,口模处产生的压力差越大,材料发泡倍率越大。当气体膨胀冲击力大于复合材料的拉伸强度及回弹力时,泡孔发生不可逆变形,胀裂塌泡。当挤出速率小于 10 cm/s 时,熔融材料中的发泡剂在螺杆传输过程中缓慢分解,并产生气体,部分气体在螺杆传输过程中逸散,剩余气体形成一定的内压,在口模处由内外压力差作用而膨胀。挤出速率越慢,接近口模处的熔融材料堆积挤压气体产生的内压越大,材料发泡倍率就越大。因此,在挤出速率小于 10 cm/s 时,材料的发泡倍率出现一个回弹。

3.3 加热温度对材料发泡倍率的影响

试验测得淀粉/植物纤维复合发泡材料发泡倍率随加热温度变化的关系曲线如图 4 所示。

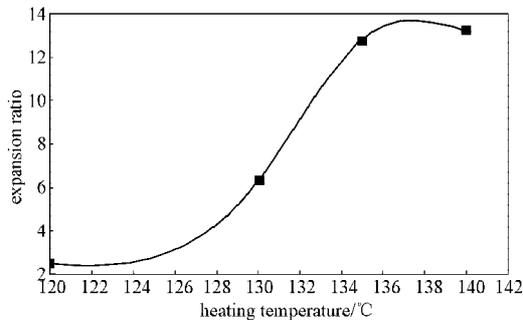


图 4 加热温度与材料发泡倍率的关系曲线

Fig. 4 The curve of heating temperature and foam material expansion ratio

由图 4 可知,淀粉/植物纤维复合发泡材料的发泡倍率随着加热温度的升高而增大,当加热温度约为 138 °C 时,复合材料的发泡倍率达最大值,为 13.8。这可能是因为随着温度的升高,复合发泡材料的凝胶化程度提高,发泡剂(发泡复合材料的发泡剂 AC/ZnO 的玻璃转化温度(glass transition temperature, TG)曲线见图 5,发泡剂系的分解温度为 150 °C)分解产生的气体体积变大,内部包裹的气泡体积变大,材料的发泡倍率升高。当温度继续升高,复合材料的分子结构将发生变化,淀粉可能降解,使复合材料

的熔体强度降低,孔壁的拉伸强度降低,泡孔胀裂合并,材料发泡倍率降低。

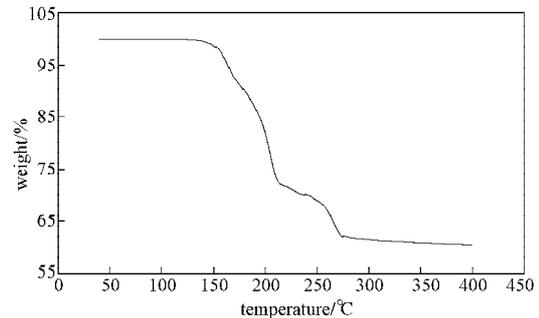


图 5 AC/ZnO 发泡剂系的 TG 曲线

Fig. 5 TG curve of AC/ZnO foamer

分析图 5 所示 AC/ZnO 发泡剂系的 TG 曲线可知,发泡剂的分解温度接近于 150 °C,植物纤维增强玉米淀粉复合材料同时含有一定比例的水分(详见下节对材料含水率的分析),当试验时的加热温度大于 100 °C 时,发泡复合材料中的水分蒸发为水蒸气,其良好的导热性能使得材料内部的实际温度远高于试验加热温度,使发泡剂分解产生气体,与水蒸气一起作用于发泡材料的泡孔形成与变化。

3.4 含水率对材料发泡倍率的影响

试验测得淀粉/植物纤维复合发泡材料发泡倍率随材料含水率变化的关系曲线如图 6 所示。

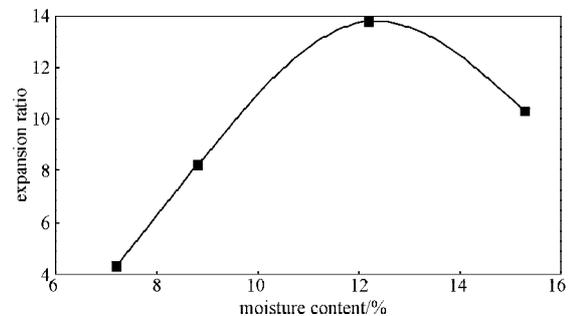


图 6 含水率与材料发泡倍率的关系曲线

Fig. 6 The curve of moisture content and foam material expansion ratio

由图 6 可知,淀粉/植物纤维复合发泡材料的发泡倍率随粒料含水率的增大先增大后减小,当粒料含水率约为 12% 时,复合材料的发泡倍率达最大值,为 13.8。这可能是因为随着含水率的增加,材料发泡时产生的水蒸气大大增加,熔融材料包裹的气泡增多,复合发泡材料的发泡倍率升高。当含水率过高时,熔融材料的流动性增强,阻碍了复合材料的凝胶化速率,材料的溶体强度降低,拉伸强度减弱,气孔壁所能承受的拉力和压力减弱,所能形成的气泡体积减小,材料的发泡倍率降低。

在淀粉/植物纤维复合发泡材料发泡成型过程

中,注塑机的各工艺参数相互影响、相互制约。以上数据为当确定了其它参数值,只一个参数值可变时,材料发泡倍率达到的最优值,它并不一定是使复合发泡材料达到最优发泡状态时的参数值,这对于实际生产具有较好的指导意义。材料达到最优发泡状态时的参数值还需在以上测试值的基础上,通过多次试验,反复确定,最终得到一组最优化参数。

4 结论

通过以上试验与分析,可得出如下结论:

1) 在试验设定条件下,植物纤维增强玉米淀粉复合材料的发泡倍率随着挤出压力的增大而先增大后减小,当挤出压力约为 80 MPa 时,其发泡倍率达最大值,为 14.8;

2) 复合材料的发泡倍率随着挤出速率的升高呈非线性变化,当挤出速率为 20 cm/s 时,其发泡倍率达最大值,为 14.8;

3) 复合材料的发泡倍率随着加热温度的升高而先增大后减小,当加热温度约为 138 °C 时,发泡倍率达最大值,为 13.8;

4) 复合材料的发泡倍率随着含水率的增加而先增大后减小,当含水率约为 12% 时,其发泡倍率达最大值,为 13.8。

淀粉/植物纤维复合发泡材料发泡成型过程中,各工艺参数相互影响,单一参数变化使材料发泡倍率达到最大值时的参数值并不一定是使发泡材料发泡倍率最大的最优参数值。因此,以后将通过进一步试验,以最终得到一组最优化参数。

参考文献:

- [1] 张坤玉,冉祥海,吴航,等. 新型热塑性淀粉的制备与性能[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(8): 1662-1667.
Zhang Kunyu, Ran Xianghai, Wu Hang, et al. Preparation

and Characterization of a Novel Thermoplastic Starch Using Dimethyl Sulfoxide as the Plasticizer[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(8): 1662-1667.

- [2] 郭安福,李剑锋,李方义,等. 植物纤维淀粉餐盒的降解性能研究[J]. 功能材料, 2009, 40(11): 1929-1932.
Guo Anfu, Li Jianfeng, Li Fangyi, et al. Study on the Biodegradability of Plant Fiber and Starch Dish Ware[J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(11): 1929-1932.
- [3] 陈宪宏,杨华军,邹家桂,等. 相容剂对可生物降解聚丙烯/淀粉共混材料的影响[J]. 功能材料, 2009, 40(5): 846-849.
Chen Xianhong, Yang Huajun, Zou Jiagui, et al. Effects of Compatibilizer on Biodegradable Composite of PP/Starch[J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(5): 846-849.
- [4] 曾广胜,林瑞珍,孟聪,等. AC/ZnO发泡剂系对植物纤维增强淀粉复合发泡材料性能的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(6): 708-711.
Zeng Guangsheng, Lin Ruizhen, Meng Cong, et al. The Effect of the Mixed Foaming Agent of Azodicarbon Amide and Zinc Oxide on the Properties of Foamed Starch-Based Composite Strengthened by Plant-Fiber[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(6): 708-711.
- [5] 曾广胜,林瑞珍,郑良杰,等. 废纸浆增强玉米淀粉基复合材料的制备及其力学性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(16): 2218-2221.
Zeng Guangsheng, Lin Ruizhen, Zheng Liangjie, et al. Preparation and Performance Study of Waste Paper Pulp Reinforced Cornstarch-Based Composites[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(16): 2218-2221.
- [6] 李新法,陈金周,牛明军. 热塑性淀粉塑料的力学性能研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(11): 15-17.
Li Xinfu, Chen Jinzhou, Niu Mingjun. Investigation of Mechanical Properties of Thermoplastic China Plastics Industry[J]. China Plastics Industry, 2003, 31(11): 15-17.

(责任编辑:廖友媛)

