

淀粉 / PVA 挤出发泡复合材料的 流变行为及泡孔形态

张 礼, 曾广胜

(湖南工业大学包装新材料与技术中国包装总公司重点实验室,
先进包装材料与技术湖南省普通高校重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 将木薯淀粉、聚乙烯醇 (PVA) 及其他各种助剂共混, 通过挤出成型制备了一种可生物降解的复合发泡材料。采用 $L_{16}(4^5)$ 正交试验, 探讨了淀粉添加质量分数、 NaHCO_3 发泡剂添加质量分数、甘油 / NaOH 水溶液复合增塑剂添加质量分数、温度及剪切速率对淀粉 / PVA 发泡复合材料流变行为的影响, 并采用 SEM 研究了不同熔体黏度对材料泡孔形态的影响。研究结果表明, 随着淀粉添加质量分数的增加, 材料的熔体黏度升高; 随着 NaHCO_3 发泡剂和甘油 / NaOH 水溶液复合增塑剂添加质量分数的增加, 材料的熔体黏度下降; 随着温度的升高和剪切速率的加大, 材料的熔体黏度先降低后升高, 在温度为 $145\text{ }^\circ\text{C}$ 、剪切速率为 500 s^{-1} 时, 材料的熔体黏度最低; 当熔体黏度为 $1\ 600\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时, 材料的泡孔形态较佳。

关键词: 复合材料; 挤出; 流变行为; 泡孔形态

中图分类号: TQ321.5

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2016)01-0025-05

Rheological Behavior and Cell Morphology of Extruding Foaming Starch / PVA Composites

ZHANG Li, ZENG Guangsheng

(Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging of China National Packaging Corporation,
Key Laboratory of Advanced Materials and Technology for Packaging of Hunan Universities,
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract : Cassava starch and polyvinyl alcohol (PVA) were used to prepare a biodegradable foam composite by extrusion molding with other adjuvants. The table $L_{16}(4^5)$ was used to research the influence of starch content, mass fraction of NaHCO_3 foamer, mixed plasticizer of glycerol and NaOH contents, temperature and shear rate on the rheological behavior of the composites melt. SEM was also used to observe the effect of different viscosity of melt on the cell morphologies. The results show that: the viscosity of melt significantly increased with the content of starch increasing, decreased with increasing of NaHCO_3 content or glycerol and NaOH content. The viscosity of melt firstly decreased with the temperature and shear rate rising, but then increased. When temperature was $145\text{ }^\circ\text{C}$ or shear rate was 500 s^{-1} , the melt showed the lowest viscosity. The cell morphology of the starch/PVA composites showed the optimal value when the viscosity was $1\ 600\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Key words: composites; extrusion; rheology; cell morphology

收稿日期: 2015-08-20

基金项目: 国家科技支撑计划基金资助项目 (2014BAD02B06), 国家自然科学基金资助项目 (61174100), 湖南省自然科学基金杰出青年基金资助项目 (13JJ1024)

作者简介: 张 礼 (1987-), 男, 重庆铜梁人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为流变学和高聚物加工工程,
E-mail: zhangli_mail@126.com

0 引言

淀粉基聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 具有来源广泛、价格低廉、加工途径多样、力学性能好以及可生物降解性能等特点, 一直是国内外材料学者们研究的对象; 且开发淀粉基泡沫塑料代替不可降解的缓冲泡沫塑料, 能有效缓解缓冲泡沫塑料对环境的污染。目前, 国内对淀粉基 PVA 复合材料的研究尚处于实验阶段, 大多数研究者是对淀粉基 PVA 的配方、加工工艺及性能等进行研究^[1-7], 而对于成型过程中的加工流变行为的探究相对较少。但是实现研发产品的工业化生产中, 探究其加工流变行为中的各影响因子^[8-11]至关重要。

本研究立足实际生产, 在对淀粉/PVA 发泡复合材料的配方进行改善的基础上, 选用英国 Rosand 双料筒毛细管流变仪, 通过 $L_{16}(4^5)$ 正交试验, 探究了淀粉、 NaHCO_3 、甘油/NaOH 水溶液复合增塑剂等添加质量分数, 实验温度以及剪切速率等对淀粉/PVA 发泡复合材料流变行为的影响, 并且通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), 研究了不同熔体黏度对材料泡孔形态的影响, 以期对指导淀粉基 PVA 产品的加工成型及性能优化提供一定的理论参考。

1 实验部分

1.1 原料

木薯淀粉: 食用级, 东莞东美食品有限公司;

PVA1788: 工业级, 中国石化上海石油化工股份有限公司;

NaHCO_3 : 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司;

甘油: 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司;

碳酸钙: 1 250 目, 长沙市力波化工有限公司;

NaOH: 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司;

硬脂酸: SA1801, 长沙市闽盛化工有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: CTE-35 型, 由科倍隆科亚 (南京) 机械有限公司生产;

Rosand 双料筒毛细管流变仪: 由 BOHLIN INSTRUMENTS 公司生产;

高速混合机: SHR-10A 型, 由张家港格兰机械有限公司生产;

101-4-S 电热恒温鼓风干燥箱: 由上海跃进医疗器械厂生产;

ACS-30 电子天平: 由太阳衡器有限公司生产;

扫描电子显微镜: JSM-6360LV 型, 由日本电子 JEOL 生产。

1.3 试样制备

1) 首先, 将木薯淀粉置于电热恒温鼓风干燥箱中, 于 60 °C 条件下干燥 24 h, 然后将其冷却至室温, 备用;

2) 按设定的配比, 取一定量干燥后的木薯淀粉、甘油和某一浓度的 NaOH 水溶液, 于室温下在高速混合机中进行共混处理, 10 min 后取出共混物, 并静置 24 h;

3) 将一定量的 PVA1788 与一定比例的水混合, 混匀后静置 12 h;

4) 将各原料及轻质碳酸钙、硬脂酸等助剂按设定的配比配置后, 于室温下加入高速混合机中, 共混处理 5 min;

5) 将配制好的混合料加入双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒, 挤出机的各区温度分别设置为 90, 120, 140, 140, 140, 120, 110, 90, 90 °C, 螺杆转速设定为 60 r/min。

1.4 实验测试

1.4.1 流变性能测试

将挤出的颗粒快速地加入双料筒毛细管流变仪中, 进行流变性能测试。其中, 一个料筒装有普通的毛细管, 另一个装有零口模毛细管, 且 2 个毛细管入口形状一致。测试参数设置如下: 毛细管直径为 1 mm, 长径比为 16:1。每组试样取 5 组数据, 求其平均值为定值。

1.4.2 扫描电镜观察

截取所制备的复合发泡材料的截断面, 对其进行真空喷金处理, 然后以扫描电子显微镜放大相同的倍数, 对泡孔形态进行观察。

1.5 正交试验

采用 $L_{16}(4^5)$ 正交表安排试验, 选取的试验因素与水平分别如下: 1) 淀粉的添加质量分数, 分别为 40%, 45%, 50%, 55%; 2) 甘油/NaOH 复合增塑剂的添加质量分数, 分别为 5%, 10%, 15%, 20%; 3) NaHCO_3 的添加质量分数, 分别为 1%, 2%, 3%, 4%; 4) 实验温度, 分别为 125, 135, 145, 155 °C; 5) 剪切速率, 分别为 100, 300, 500, 700 s^{-1} 。同时, 以材料的熔体黏度为试验指标。

2 结果与讨论

实验所得不同的淀粉添加量、甘油/NaOH 复合增塑剂添加量、 NaHCO_3 添加量、实验温度以及剪切速率对淀粉/PVA 发泡复合材料熔体黏度大小的影响

结果,如表1所示。

表1 淀粉/PVA复合发泡材料正交试验
L₁₆(4⁵)设计与结果
Table 1 Design of starch foaming material table
L₁₆(4⁵) and experimental results

实验 编号	质量分数 / %			温度 / ℃	剪切速 率/s ⁻¹	熔体黏度/ (Pa·s)
	淀粉	甘油/NaOH	NaHCO ₃			
1	40	5	1	125	100	1 655
2	40	10	2	135	300	1 586
3	40	15	3	145	500	1 489
4	40	20	4	155	700	1 546
5	45	5	2	145	700	1 640
6	45	10	1	155	500	1 601
7	45	15	4	125	300	1 589
8	45	20	3	135	100	1 639
9	50	5	3	155	300	1 743
10	50	10	4	145	100	1 657
11	50	15	1	135	700	1 720
12	50	20	2	125	500	1 668
13	55	5	4	135	500	1 672
14	55	10	3	125	700	1 723
15	55	15	2	155	100	1 765
16	55	20	1	145	300	1 687

各因素对试验指标的直观分析结果见表2。

表2 各因素对试验指标的直观分析表
Table 2 The xbar-r analysis table of factors
on the test index

试验指标 平均值	熔 体 黏 度 / (Pa · s)				
	淀粉 添加量	甘油/NaOH 添加量	NaHCO ₃ 添加量	实验 温度	剪切 速率
平均值 1	1 569	1 678	1 666	1 659	1 671
平均值 2	1 615	1 642	1 665	1 654	1 651
平均值 3	1 697	1 641	1 649	1 618	1 608
平均值 4	1 712	1 635	1 616	1 664	1 657
极差	143	43	50	46	63
排序	1	5	3	4	2

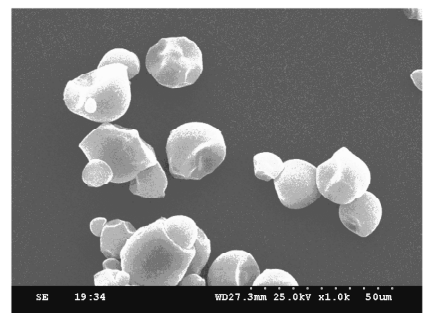
由表2可以得出,不同的淀粉添加量、甘油/NaOH复合增塑剂添加量、NaHCO₃添加量、实验温度以及剪切速率对淀粉/PVA发泡复合材料熔体黏度的影响趋势及强弱,具体的影响因素排序如下:淀粉添加量>剪切速率>NaHCO₃添加量>实验温度>甘油/NaOH复合增塑剂添加量。

2.1 淀粉、甘油/NaOH、NaHCO₃添加质量分数对复合材料熔体黏度的影响

分析表1和2中的数据可以得知,淀粉添加量对复合材料熔体黏度的影响最强,并且随着淀粉添加量的增加,复合材料的熔体黏度也升高。这是因为熔融挤出时,在剪切力场和热场的作用下,淀粉、PVA分子结构均发生了改变,淀粉颗粒分子作用力

被破坏、氢键桥被切断,嵌在PVA分子链间与之发生紧密结合,相互贯穿,从而使得复合材料的熔体黏度升高。因此,若要复合材料的熔体黏度适当,则淀粉的添加量不应过多。

甘油/NaOH复合增塑剂添加量对材料熔体黏度的影响相对最弱,且随着甘油/NaOH复合增塑剂添加量的增加,熔体黏度随之降低。这是因为:一方面,由于甘油小分子能有效渗透进入淀粉分子内,破坏淀粉分子链中的原有氢键,与其羟基产生新的氢键,降低其极性强度,同时加大了淀粉分子链之间的距离,其分子链运动的自由体积增大,分子链运动更容易;另一方面,淀粉经NaOH水溶液处理后,可有效除去部分杂质,并使淀粉裸露出更多的羟基,更易产生氢键作用。图1所示为淀粉颗粒与加入15%的甘油/NaOH复合增塑剂塑化后的淀粉颗粒对照电镜图,由图可知,淀粉颗粒结晶态被破坏成无规聚合物。因此,适当地添加甘油/NaOH复合增塑剂能增加材料的流动性,降低材料的熔体黏度。



a) starch granules



b) 15% glycerol/NaOH

图1 淀粉颗粒与15%甘油/NaOH复合增塑剂塑化后的淀粉颗粒扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of starch granules and starch plasticized by 15% glycerol/NaOH

NaHCO₃发泡剂添加量对复合材料熔体黏度的影响相对较弱,且随着NaHCO₃发泡剂添加量的增加,熔体黏度随之降低。这是由于NaHCO₃在熔融挤出时分解产生的二氧化碳CO₂气体,增加了熔体中的自由体积,分子链运动空间增大;同时,CO₂气体在聚

合物分子之间起到隔离作用,使分子间的相互作用力降低,熔体黏度降低。因此,NaHCO₃发泡剂的添加量过多会降低材料的熔体黏度。

2.2 温度、剪切速率对复合材料熔体黏度的影响

分析表1和表2中的数据可知,温度对材料熔体黏度的影响较弱,且随着温度的升高,材料的熔体黏度先降低后升高,且在145℃处熔体黏度最低。这是因为:一方面,温度升高导致熔体中的能量增加,当能量超过分子链运动所需克服的位垒时,分子热运动加剧;另一方面,温度升高,会使得分子间距增大、自由体积增加,分子链自由移动的空间增大,所以熔体黏度表现为随着温度的升高而降低。超过145℃后,随着温度的升高,熔体黏度随之升高,这是因为在高温-高剪切流场中,淀粉与PVA以及淀粉与淀粉之间的分子链相互摩擦、取向、扩散或缠结,造成局部过热,导致淀粉颗粒碳化分解,阻碍了熔体流动,熔体黏度升高。

剪切速率对复合材料熔体黏度的影响较强,随着剪切速率的增大,熔体黏度先降低后升高,且在500 s⁻¹时,熔体黏度达最低值。根据Ostwald-De Waele幂律公式,高聚物熔体的剪切黏度与剪切速率有如下关系:

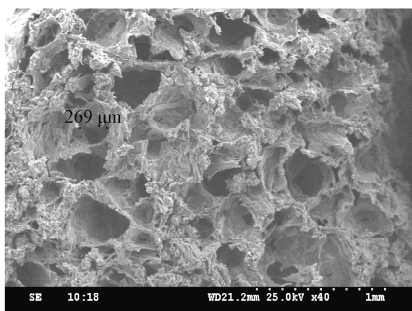
$$h_a = k \cdot g^n, \quad (1)$$

式中: h_a 为熔体表观黏度,Pa·s; g 为牛顿流体的剪切速率,s⁻¹; k 为比例系数。

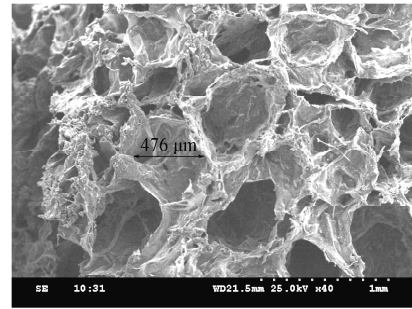
在剪切速率<500 s⁻¹时,淀粉/PVA复合材料的熔体黏度随剪切速率的增大而降低,表现为假塑性流动,这是因为热塑化淀粉、PVA均为高聚物,符合流变学一般规律,即剪切变稀。在剪切速率>500 s⁻¹时,熔体黏度随剪切速率的增大而升高,这是因为过大的剪切速率在熔体中造成局部过热,导致淀粉颗粒碳化分解,熔体流动性降低,熔体黏度升高。

2.3 熔体黏度对材料泡孔形态的影响

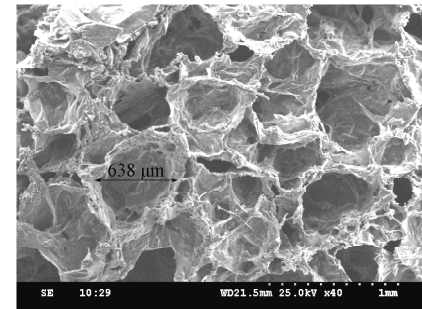
泡孔形态是发泡类淀粉基PVA材料的一个重要指标,因泡孔形态对材料的缓冲性能有着直接的影响。图2所示为不同熔体黏度下的复合材料电镜图。



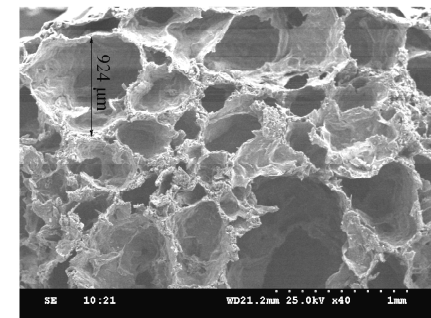
a) 2 200 Pa·s



b) 1 900 Pa·s



c) 1 600 Pa·s



d) 1 300 Pa·s

图2 不同熔体黏度下的淀粉/PVA复合材料电镜图
Fig. 2 SEM images of the starch/PVA composites with different melt viscosity

由图2可见,随着熔体黏度的降低,淀粉/PVA复合材料的泡孔数量先增加后减少,泡孔逐渐增大。当熔体黏度为2 200 Pa·s时,复合材料制品的泡孔尺寸较小,平均直径约为200 μm,且数量较少,材料缓冲性能较差;当熔体黏度降低到1 600 Pa·s时,泡孔尺寸增大,平均直径约为700 μm,数量较多且大小分布均匀,材料的缓冲性能较好;当熔体黏度为1 300 Pa·s时,泡孔的尺寸较大,约为900 μm,数量较少且大小分布不均匀,材料缓冲性能也较差。这是由于当熔体黏度较大时,增塑剂添加量较低或淀粉添加量较高,淀粉与PVA分子间的作用力较大,分子链间的缠结较多,导致熔体强度较大,气泡向外膨胀生长的阻力远大于动力,所以气泡数量少且泡孔尺寸较小;通过增塑剂、淀粉添加量的调节,当熔体强度适中时,气泡向外膨胀的阻力减小,且发泡剂产生的气体产生向外膨胀的动力,此时动力大于阻力,所以气泡数量多且大小分布较为均匀;当

熔体黏度较低时,增塑剂添加量过多或者淀粉添加量较少,使得阻力过低,此时动力远远大于阻力,气泡容易发生破裂或合并现象,所以气泡数量减少且大小分布不均匀。

3 结论

1) 淀粉添加质量分数对淀粉/PVA挤出发泡复合材料熔体黏度的影响最强,且随着淀粉添加量的增加,材料熔体黏度升高;NaHCO₃发泡剂和甘油/NaOH水溶液复合增塑剂的添加质量分数对其熔体黏度影响相对较弱,且随着NaHCO₃和甘油/NaOH水溶液复合增塑剂添加量的增加,熔体黏度降低。

2) 温度对淀粉/PVA挤出发泡复合材料熔体黏度的影响较弱,剪切速率对其熔体黏度的影响较强;且随着温度、剪切速率的升高,熔体黏度先降低后升高,在温度为145℃、剪切速率为500 s⁻¹时,复合材料的熔体黏度最低。

3) 随着熔体黏度的降低,材料制品的泡孔数量先增加后减少,泡孔大小逐渐增大,且当熔体黏度为1 600 Pa·s时,材料的泡孔数量较多且大小分布均匀,缓冲性能较好。

参考文献:

- [1] 邹国享,邹新良,瞿金平.淀粉/PVA塑料制备和应用的研究进展[J].塑料,2007,36(1):27-31,55.
ZOU Guoxiang, ZOU Xinliang, QU Jinping. Advances of Study and Application of Starch/PVA Composites[J]. Plastics, 2007, 36(1): 27-31, 55.
- [2] 周向阳,贾德民,崔跃飞,等.淀粉/PVA生物降解材料的热塑性研究[J].合成材料老化与应用,2011,40(3):1-5.
ZHOU Xiangyang, JIA Demin, CUI Yuefei, et al. Study on Thermoplasticity of Starch/PVA Blends[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2011, 40(3): 1-5.
- [3] 王会才,崔永岩.聚乙烯醇/淀粉共混体系的热塑性加工研究[J].工程塑料应用,2004,32(2):27-29.
WANG Huicai, CUI Yongyan. Study on the Blending of PVAL/Starch[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(2): 27-29.
- [4] 杨冬芝,胡 平.淀粉基生物可降解塑料的制备和表征[J].塑料,2005,34(3):51-55.
YANG Dongzhi, HU Ping. Preparation and Characterization of Starch Based Biodegradable Plastics[J]. Plastics, 2005, 34(3): 51-55.
- [5] 纪 敏,雷春堂,潘晓勇,等.淀粉/PVA可生物降解塑料的研究进展[J].塑料工业,2012,40(7):5-8,43.
JI Min, LEI Chuntang, PAN Xiaoyong, et al. Research Progress in Starch/PVA Biodegradable Plastics[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(7): 5-8, 43.
- [6] 崔永生,王训遵,宁卓远.淀粉基生物降解塑料制备研究进展[J].中国塑料,2014,28(8):1-6.
CUI Yongsheng, WANG Xunqiu, NING Zhuoyuan. Progress in Preparation of Starch-Based Biodegradable Plastics[J]. China Plastics, 2014, 28(8): 1-6.
- [7] 刘钰馨,莫羨忠,庞锦英,等.热塑性木薯淀粉/PVA/SiO₂共混材料的稳定性能研究[J].合成材料老化与应用,2015,44(1):9-11,15.
LIU Yuxin, MO Xianzhong, PANG Jinying, et al. Study on Stability of Thermoplastic Cassava Starch/PVA/SiO₂ Blends[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2015, 44(1): 9-11, 15.
- [8] SOEST Van J J G, KORTLEVE P M. The Influence of Maltodextrins on the Structure and Properties of Compression-Moulded Starch Plastic Sheets[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74: 2207-2219.
- [9] 陈金周,刘宏治,李新法,等.全淀粉塑料流变性能的研究[J].包装工程,2002,23(2):1-3,8.
CHEN Jinzhou, LIU Hongzhi, LI Xinfu, et al. A Study of Rheological Properties of Full-Starch Thermoplastics[J]. Packaging Engineering, 2002, 23(2): 1-3, 8.
- [10] 曾广胜,林瑞珍,郑良杰.废纸板纤维/淀粉发泡复合材料加工流变特性及泡孔形态[J].复合材料学报,2013,30(5):107-112.
ZENG Guangsheng, LIN Ruizhen, ZHENG Liangjie. Processing Rheological Property and Cell Morphology of Waste Paper Pulp/Starch Foam Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(5): 107-112.
- [11] 张 礼,曾广胜,孙 刚,等.基于BP神经网络的淀粉/EVA复合发泡材料流变性能预测模型及应用[J].包装学报,2015,7(3):14-19.
ZHANG Li, ZENG Guangsheng, SUN Gang, et al. Prediction Model and Application of Starch/EVA Composite Foaming Material Rheological Property Based on BP Neural Network[J]. Packaging Journal, 2015, 7(3): 14-19.

(责任编辑:廖友媛)