

# 淀粉基生物质发泡塑料的缓冲性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.03.004

孙 刚 曾广胜

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-醋酸乙烯共聚物(EVA)为原料,辅以甘油、 $\text{NaHCO}_3$ 、木粉等助剂,利用平板硫化机进行模压发泡,制备淀粉基复合发泡材料。通过静态压缩特性分析,研究复合发泡材料的缓冲特性,以及淀粉、甘油、 $\text{NaHCO}_3$ 添加量对复合材料缓冲性能的影响。研究表明:随着淀粉添加量的增加,复合材料的缓冲性能得到提高,淀粉质量分数为55%时,复合材料的缓冲性能相对最好;甘油的添加可以增加复合发泡材料的柔韧性,当其质量分数为14%时,复合材料的缓冲性能相对最好; $\text{NaHCO}_3$ 发泡剂的添加对复合发泡材料的缓冲性能影响较大,其质量分数为9%时,复合材料的缓冲性能相对最好。

**关键词:** 淀粉; 乙烯-醋酸乙烯共聚物;  $\text{NaHCO}_3$ ; 静态压缩特性; 缓冲性能

**中图分类号:** TB332; TB487 **文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2017)03-0031-05

## 0 引言

传统的发泡材料制品质轻,隔热隔音性能好,缓冲性能优良,在日常生产生活中随处可见,但其带来的能源与环境危害非常大<sup>[1]</sup>。淀粉基生物质发泡塑料是以淀粉及其他一些天然高分子物质作为基料生产出来的可生物降解塑料,在自然环境下可由微生物的分解作用最后代谢为水和二氧化碳,所用原料为可再生资源,且对环境友好<sup>[2-5]</sup>。本研究以淀粉、乙烯-醋酸乙烯共聚物(ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA)、木粉为主要原料,辅以甘油、 $\text{NaHCO}_3$ 、木粉等助剂,制得一种淀粉基生物质发泡塑料,以替代目前广泛使用的传统发泡塑料,治理备受人们关注的“白色污染”问题,达到保护环境的目的。目前,国内学者在研制天然高分子发泡材料方面取得了一定的成果,如巨杨妮<sup>[6]</sup>利用植物纤维辅以相关助剂

制备出环保型发泡缓冲材料,王立元等<sup>[7]</sup>着力于天然高分子发泡材料在包装产业中的应用,这些研究均取得了一定的成效,为高分子可生物降解塑料的研发提供了参考。

作为包装用的发泡材料,其首要功能为缓冲作用。本文研究了淀粉基生物质发泡塑料的静态压缩性能以及各组分含量对缓冲性能的影响,以期为淀粉基生物质发泡塑料在现实生产应用中的推广提供理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 发泡实验

#### 1) 主要原料

木薯淀粉,燕华淀粉开发有限公司;  
EVA,美国杜邦公司;

收稿日期: 2017-01-02

基金项目: 湖南省教育厅科学研究基金资助项目(16C0459)

作者简介: 孙 刚(1989-),男,湖南郴州人,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,  
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,主要从事聚合物成型工艺及设备方面的教学与研究, E-mail: guangsheng\_zeng@126.com

甘油, 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司;  
NaHCO<sub>3</sub>, 发泡剂, 上海源叶生物科技有限公司。

## 2) 主要设备

恒温高速混合机, SHR-10A, 张家港格兰机械有限公司;

平板硫化机, XLB-400×400×2, 上海橡胶机械一厂;

微机控制电子万能试验机, CMT4104, 深圳新三思有限公司;

台式扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Phenom G2 Pro, 荷兰 Phenom-world 仪器公司。

## 3) 实验步骤

首先, 将各原料按比例于电热恒温鼓风干燥箱中混合后干燥 24 h; 然后, 加入高速共混机中于不加热条件下共混 20 min, 使其均匀混合后取出静置 24 h; 其后, 将混合物置入模具内, 放置于平板硫化机中模压成型; 最后, 将制得的试样在标准环境中静置 48 h 后进行缓冲性能测试。

## 1.2 碳酸氢钠化学发泡机理

本研究采用化学发泡法进行, 以碳酸氢钠作为发泡剂。碳酸氢钠产气量大, 产生的气体无味无害, 其分解温度适合该复合体系。混配物在平板硫化机中熔融塑化, 加入其中的发泡剂受热分解放出气体, 设备内部压力增大, 使聚合物熔体与设备中的气体混合在一起, 逐渐形成均匀的溶液气体体系, 经过固化, 后续加工, 得到发泡制品。聚合物的发泡成型需经历 3 个阶段: 形成气泡核、气泡生长及气泡固化定型, 其过程如图 1 所示。

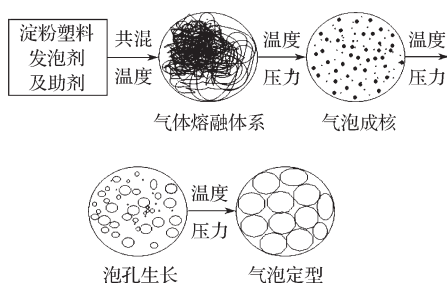


图 1 发泡过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of foaming process

发泡剂分解产生的气体不断溶解在复合材料溶液体系中, 当气泡核形成后, 溶解的气体向气泡核移动, 气泡不断长大。泡孔的生长过程比较复杂, 在膨胀泡孔和泡孔周围介质之间存在瞬时发生的质量、动量和能量传递。

## 1.3 缓冲性能测试

本实验试样尺寸均为 100 mm×100 mm×(30±2) mm 的六面体, 压缩速率为 3 mm/min, 压缩之前进行预压缩以减少材料的塑性变形, 以相同的速率循环压缩 3 次。静态压缩实验得到压力-变形曲线, 经计算可求得缓冲系数与最大应力的函数关系, 绘制出材料的曲线, 缓冲系数越小, 缓冲性能就越好。此方法可作为衡量材料缓冲性能优劣的标准<sup>[8]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合发泡材料的静态压缩特性

图 2 所示为淀粉/EVA 复合发泡材料的静态压缩应力-应变曲线。

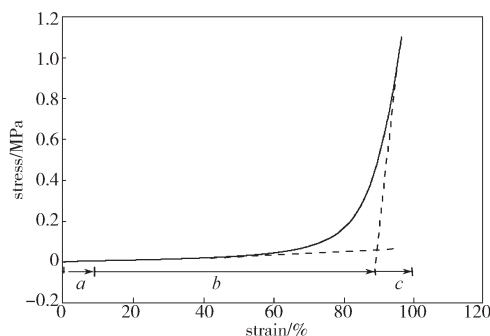


图 2 复合发泡材料静态压缩应力-应变曲线

Fig. 2 Stress-strain curves of composite foam in static compression

从图 2 可知, 淀粉/EVA 复合发泡材料的应力-应变曲线分为 3 个区域, 对应的是此类弹性材料的 3 个不同压缩阶段, 即线性弹性段、平台段和密实段<sup>[9]</sup>。线性弹性段 (见图 2a 段) 呈内应力随应变增加而直线上升的趋势, 到屈服点结束。这个阶段, 材料通过内部气体受压变形和泡孔孔壁弹性变形而产生的反作用力来抵抗压力。当应变超过屈服点后, 曲线进入平台阶段 (见图 2b 段), 应力随着应变增加只有小幅度的上升, 直到密实化起始点为止。随着应变的进一步增加, 曲线进入密实区 (见图 2c 段), 此时应力开始急剧上升, 此后的形变为基体材料的压缩形变。整个静态压缩过程中, 曲线的斜率为材料的压缩杨氏模量, 反映材料的抗压能力<sup>[10]</sup>。

在线性弹性段, 若此时撤去外力, 泡孔能在较短的时间内完全恢复到之前的形态 (见图 3b), 对应图 2a 段撤压。当应变超过屈服点后, 曲线进入平台阶段, 应力随着应变的增加发生小幅上升, 此时材料的泡孔开始发生塑性变形。图 3c 为压缩至 60% 的材

料在撤去外力后的 SEM 图, 对应图 2b 段撤压。从图 3c 中可以看出, 泡孔壁上有明显的褶皱痕迹, 平台阶段缓冲材料依靠泡孔变形吸收能量, 消除应力后, 泡孔会缓慢恢复, 属于缓冲材料主要的有效吸能区, 直到密实化起始点结束。随着应变的进一步增加, 曲线进入密实段, 此时应力开始急剧上升, 泡孔处于完全塌陷状态, 遭到不可恢复的损坏(如图 3d 所示), 对应图 2c 段撤压。

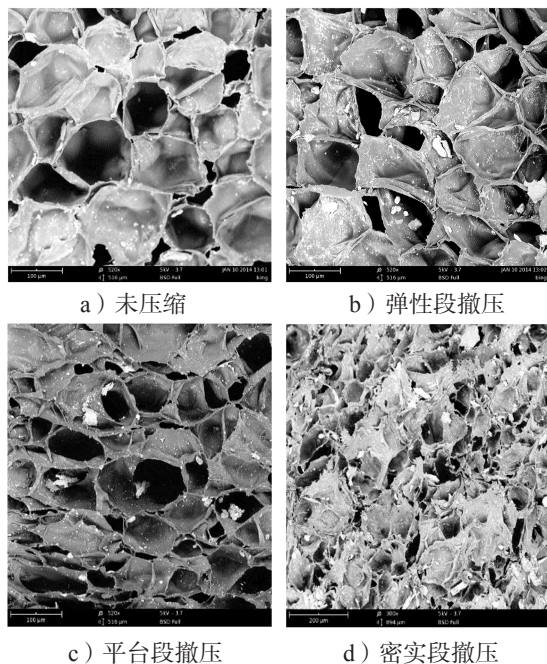


图 3 复合发泡材料静态压缩不同阶段撤压的 SEM 图  
Fig. 3 SEM photos samples in static compression at different stage

## 2.2 各组分含量对复合材料缓冲性能的影响

### 2.2.1 淀粉含量

图 4 所示为淀粉含量对复合材料缓冲系数与最大应力曲线的影响。

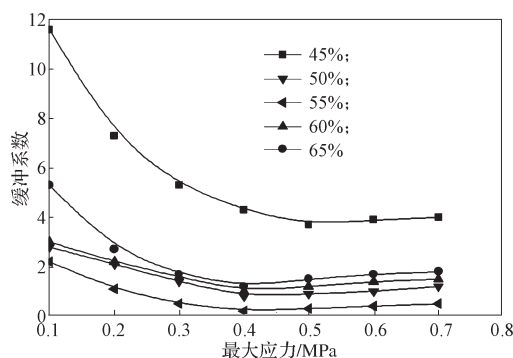


图 4 淀粉含量对复合材料缓冲系数 - 最大应力曲线的影响  
Fig. 4 Effect of starch content on the cushion coefficient-maximum pressure curves

从图 4 中可知, 当淀粉质量分数为 55% 时, 相同应力下, 对应的缓冲系数最小, 缓冲性能最好。淀粉基复合材料在模压发泡过程中, 淀粉颗粒糊化膨胀, 凝胶化程度提高, 使其与 EVA 分子链之间形成有效的缠绕, 致使基体界面的黏合性能不断提高<sup>[7, 11]</sup>。随着淀粉含量的提高, 淀粉与 EVA 之间的作用力不断增大, 对其他组分的黏结作用也不断提高, 结合紧密, 泡孔更为规整, 制品的缓冲性能也更好。在此体系中, 当淀粉质量分数达到 55% 后, 缓冲系数开始增大, 这是因为淀粉分子过多, 共混物链段易缠结成团, 共混界面不均匀, 应力的传递受阻, 导致缓冲性能下降。另外, 淀粉含量提高, EVA 相对含量减少, 导致复合材料逐渐变脆, 缓冲性能下降。

### 2.2.2 甘油含量

淀粉是一种含有多羟基的天然多糖高聚物, 在分子内、分子间形成了大量的氢键。淀粉分子间和分子内的相互作用力较强, 且结晶度较高, 熔融流动性较差, 难以加工。甘油为小分子多元醇, 其作为增塑剂加入淀粉基复合体系, 在加工过程中, 利用高温作用, 甘油能够渗透到淀粉分子链间, 形成氢键, 降低淀粉分子间的作用力, 使分子链运动能力提高, 赋予淀粉更好的热加工性能<sup>[12-13]</sup>。

图 5 所示为甘油含量对复合材料缓冲系数与最大应力曲线的影响。

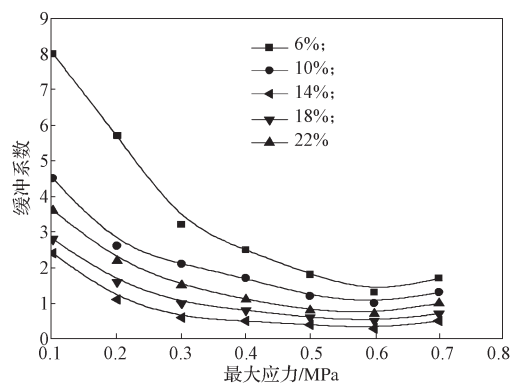


图 5 甘油含量对复合材料缓冲系数 - 最大应力曲线的影响

Fig. 5 Effect of glycerin content on the cushion coefficient-maximum pressure curves

由图 5 分析可以得知, 甘油质量分数为 14% 时, 淀粉/EVA 复合发泡材料的缓冲系数最小, 缓冲性能最好。随着甘油含量的增加, 淀粉分子间的作用力明显降低, 链段的柔顺性及韧性提高, 复合材料的缓冲性能提高。当甘油的质量分数超过 14% 之后, 复合



材料的缓冲系数开始变大,这是因为甘油过多导致材料过于柔软,湿度大,力学强度不够,因此复合材料的缓冲能力下降。

### 2.2.3 发泡剂含量

本实验采用  $\text{NaHCO}_3$  作为发泡剂,  $\text{NaHCO}_3$  的分解温度与本复合体系的加工温度相近,而且其为无机物,可作为填料存在于复合物中。发泡剂是影响复合发泡材料缓冲性能的重要因素之一。

图6所示为  $\text{NaHCO}_3$  含量对复合材料缓冲系数与最大应力曲线的影响。

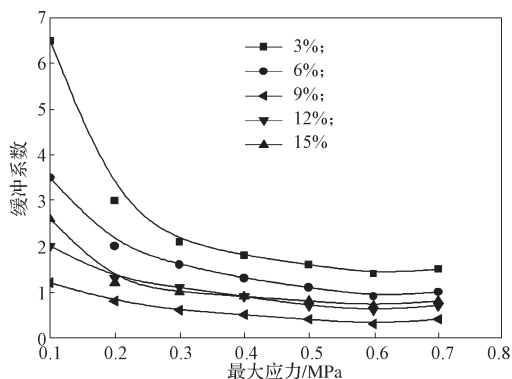


图6  $\text{NaHCO}_3$  含量对复合材料缓冲系数-最大应力曲线的影响

Fig. 6 Effect of  $\text{NaHCO}_3$  content on the cushion coefficient-maximum pressure curves

由图6分析可以得知,  $\text{NaHCO}_3$  质量分数为9%时,淀粉/EVA复合发泡材料的缓冲系数最小,缓冲性能最好。随着  $\text{NaHCO}_3$  含量的提高,具有一定强度的熔体可以捕获产生的气体,泡孔逐渐变大,排列规则,回弹力增强,因此复合发泡材料的缓冲性能增强。但当  $\text{NaHCO}_3$  质量分数超过9%时,泡孔产生太多,排列不规则,且孔壁变薄,当受到压力的时候,会致使孔壁破裂,难以恢复,淀粉/EVA复合发泡材料的缓冲性能下降。

## 3 结论

1) 通过静态压缩特性分析可以了解淀粉/EVA复合发泡材料压缩过程中应力与变形之间的关系,绘制缓冲系数与最大应力曲线,有助于复合材料缓冲特性的分析。

2) 淀粉含量增加,使得发泡材料的缓冲性能得到提高,淀粉质量分数为55%时,复合发泡材料的缓冲性能相对最好;甘油的添加可以增加复合发泡材料的柔韧性,当其质量分数为14%时,复合发泡材

料的缓冲性能相对最好;  $\text{NaHCO}_3$  发泡剂的含量影响着泡孔的规整性及孔壁的强度,从而影响材料的缓冲性能,其质量分数为9%时,复合材料的缓冲性能相对最好。

### 参考文献:

- [1] 孙刚. 淀粉/EVA复合发泡材料的制备与性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2014.  
SUN Gang. Preparation and Performance Study of Starch/EVA Foam Composite Materials[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2014.
- [2] 张礼, 曾广胜. 淀粉/PVA挤出发泡复合材料的流变行为及泡孔形态[J]. 包装学报, 2016, 8(1): 25-29.  
ZHANG Li, ZENG Guangsheng. Rheological Behavior and Cell Morphology of Extruding Foaming Starch/PVA Composites[J]. Packaging Journal, 2016, 8(1): 25-29.
- [3] 王会才, 崔永岩. 影响淀粉发泡的因素[J]. 现代塑料加工应用, 2004, 16(1): 50-54.  
WANG Huicai, CUI Yongyan. The Factors Influencing of Starch Foaming Process[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2004, 16(1): 50-54.
- [4] 吴强. 淀粉类生物降解材料研究进展[J]. 甘肃科技, 2000(4): 53.  
WU Qiang. The Research Progress of Starchy Biodegradable Materials[J]. Gansu Science and Technology, 2000(4): 53.
- [5] 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.
- [6] 巨杨妮. 环保型纸纤维发泡缓冲材料的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.  
JU Yangni. Research on Environmental Preparation Fiber Foaming Buffer Materials[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.
- [7] 王立元, 王建清. 淀粉-纤维降解包装材料的性能研究[J]. 包装工程, 2005, 26(2): 7-9.  
WANG Liyuan, WANG Jianqing. Study on Properties of Starch-Fiber Biodegradable Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(2): 7-9.
- [8] 刘功, 刘占胜, 宋海燕. 瓦楞纸板缓冲包装结构的缓冲性能研究[J]. 中国包装, 2003, 35(6): 95-96.

- LIU Gong, LIU Zhansheng, SONG Haiyan. The Research on the Cushion Performance of Corrugated Cardboard as Package Structure[J]. China Package, 2003, 35(6): 95-96.
- [9] 彭国勋. 运输包装 [M]. 北京: 印刷工业出版社, 1999: 50-52.
- PENG Guoxun. Transport Package[M]. Beijing: Printing Industry Press, 1999: 50-52.
- [10] 欧阳龙. EVA/木粉复合发泡缓冲包装材料的制备及研究 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2014.
- OUYANG Long. Preparation and Research of EVA Acetate Copolymer/Wood Flour Composite Foam Cushion Packaging Materials[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2014.
- [11] 曾广胜, 孙 刚. 工艺参数对淀粉/EVA生物物质材料挤出发泡的影响及BP神经网络的预测 [J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 512-517.
- ZENG Guangsheng, SUN Gang. Influence of Technological Parameters on Extrusion Foaming of Starch/EVA Biologic Materials and BP Neural Network Forecast[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 512-517.
- [12] 曾广胜, 孙 刚. 基于BP神经网络的生物物质发泡材料预测模型及应用 [J]. 复合材料学报, 2014, 31(1): 107-111.
- ZENG Guangsheng, SUN Gang. Prediction Model and Application of Biological Foaming Materials Based on BP Neural Network[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(1): 107-111.
- [13] ENDERS H J, KAMMMERSTETER H, HIBEL SHENGER H. Plastificaion Behaviour of Different Native Starches Starch-Starke[J]. Starch, 1994, 46(12): 474.

## Research on the Cushioning Performance of Starch Biodegradable Foams

SUN Gang, ZENG Guangsheng

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

**Abstract:** Foaming composites were prepared by using the starch and EVA as the main ingredients, supplemented with glycerol,  $\text{NaHCO}_3$ , wood powder additives and mould pressing through flat vulcanizing machine. Through the analysis of the static compression property, cushioning property of the composite foam was mainly studied with the influence of contents of starch, glycerin,  $\text{NaHCO}_3$  on the performance of cushioning property. The research showed that with the increase in starch content, the cushioning property of composite material was improved. The cushioning property was best when starch content was 55%. Adding Glycerin could increase the flexibility of the compound foam material. The cushioning property reached optimal when glycerin content was 14%.  $\text{NaHCO}_3$  content exerted major effects on cushioning property, and the cushioning property was optimal when  $\text{NaHCO}_3$  content was 9%.

**Keywords:** starch; ethylene-vinyl acetate copolymer;  $\text{NaHCO}_3$ ; static compression property; cushioning property