

淀粉基复合发泡材料的加工流变特性及其泡孔形态

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.06.007

孙 刚 邹思敏 梁 洁

湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

摘 要:以玉米淀粉为基体,辅以相应的增塑剂和发泡剂,利用挤出发泡法制备了淀粉基复合发泡材料。运用双料筒毛细管流变仪研究了甘油增塑剂、 NaHCO_3 发泡剂含量对淀粉基复合发泡材料流变行为的影响。采用扫描电镜(SEM)研究了不同熔体黏度对泡孔形态的影响。结果表明:淀粉基复合发泡材料的熔体流动特性表现为假塑性;随着甘油含量的增加,熔体黏度逐渐下降;随着 NaHCO_3 含量的增加,熔体黏度先下降后提升;随着熔体黏度的降低,熔体内泡孔数量减少,孔径增大,当熔体黏度为 $1\,200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时,泡孔大小适中且分布均匀。

关键词:玉米淀粉;发泡;流变行为;泡孔形态

中图分类号:TQ321.2

文献标志码:A

文章编号:1674-7100(2018)06-0050-05

0 引言

淀粉大多由玉米、甘薯、野生橡子和葛根等天然植物中提取,其可在自然环境下完全降解,无危害性残留物,且原料来源广泛,价格低廉,是制备可完全生物降解材料的原料之一^[1]。随着电子商务与快递行业蓬勃发展,企业对各种缓冲包装制品的需求也在增加。传统缓冲包装材料多为聚乙烯(polyethylene, PE)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)等,原料来源于石油,缓冲制品回收难度大且无法降解^[2]。淀粉基复合发泡材料不仅可以起到缓冲作用,还能节约有限的资源,不会对环境造成危害,对社会倡导的绿色产业发展,生态文明体制改革具有重大意义^[3]。

但淀粉是多羟基极性高分子,分子内及分子间存在大量氢键,相互作用力较大,从而导致其熔融流动性差。目前,国内外学者对淀粉基复合发泡材料的研究主要集中在材料的加工方法及力学性能上,少有系统地研究其加工流变行为,如左迎峰等^[4]制备了淀

粉/聚乳酸复合材料,研究了甘油含量对复合材料熔融指数的影响;J. L. Willett等^[5]研究了热塑性淀粉的加工温度、水分及添加剂含量对熔体黏度的影响。对熔体黏度的影响因子及其黏度对淀粉基复合发泡材料泡孔形态影响的研究亦十分缺乏^[6-8]。

本研究采用甘油作为增塑剂,对淀粉进行塑化改性,以降低其分子间作用力,增强熔体的熔融流动性;以 NaHCO_3 为发泡剂,利用挤出发泡法制备淀粉基复合发泡材料。研究助剂含量对熔体黏度的影响及熔体黏度对泡孔形态的影响,对表征发泡材料性能提供了一条新的思路,有效辅助了淀粉基复合发泡材料的制备,有利于淀粉基泡沫制品的应用推广。

1 实验

1.1 实验原料和仪器

1) 主要原料

玉米淀粉,直链淀粉质量分数为25%,寿光天

收稿日期:2018-09-10

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,湖南工业大学讲师,主要从事高分子材料成型与加工方面的研究,

E-mail: 1004383486@qq.com

阳工贸有限公司; NaHCO_3 , 分解温度为 $110\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$, 上海江莱生物科技有限公司; 甘油, 分析纯, 广东茂名化学试剂公司。

2) 主要设备与仪器

高速混合机, SHR-10A 型, 张家港格兰机械有限公司; 同向双螺杆挤出机, CTE-35 型, 科倍隆科亚(南京)机械有限公司; 双料筒毛细管流变仪, MLW-400B 型, 英国马尔文仪器有限公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), JSM-6360LV 型, 捷欧路(北京)科贸有限公司。

1.2 实验步骤

为保证淀粉的干燥, 称量前将其置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干备用; 按照设定配比称取淀粉、甘油和 NaHCO_3 ; 将称量好的原料倒入高速混合机内, 共混 20 min , 使其混合均匀后取出, 静置 20 min ; 开启同向双螺杆挤出机, 并设定其加工参数 (如表 1 所示), 待各区温度达到设定温度并趋于稳定时, 将混合均匀的原料倒入料斗内, 进行熔融挤出发泡, 制备淀粉基复合发泡材料。

表 1 挤出发泡实验加工参数

Table 1 The processing parameters of extrusion foaming experiment

各料筒温度 / $^\circ\text{C}$									螺杆 转速 / ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)
1 区	2 区	3 区	4 区	5 区	6 区	7 区	8 区	9 区 (模头)	
90	100	110	110	120	120	130	130	130~140	200~400

1.3 测试与表征

流变性能测试: 将制备的淀粉基复合发泡材料进行粉碎处理, 所得屑末加到双料筒毛细管流变仪进行测试, 检测其熔体的黏度。每个样本制备 3 组试样, 求其黏度的平均值。

SEM 观察: 截取淀粉基复合发泡材料的平整断面, 对其进行喷金预处理, 然后进行 SEM 扫描, 获得泡孔形貌图。

2 结果与讨论

2.1 发泡材料的加工流变特性

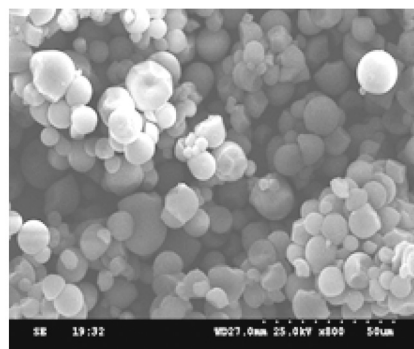
在制备淀粉基复合发泡材料时, 熔体中气泡的成长与定型过程均要求材料熔体具有一定的强度和黏度。在气泡成长初期, 适当的熔体强度能够包裹住不断膨胀的气体, 使熔体发泡且不发生破裂; 当发泡剂分解完全, 在机头出口急冷的环境下, 具有适当黏度

的熔体会逐渐降低流动性, 快速定型泡孔。气泡的成长与定型过程十分复杂, 运用流变理论分析其过程, 尤其是探究熔体黏度及其对发泡过程的影响是非常必要的^[8]。

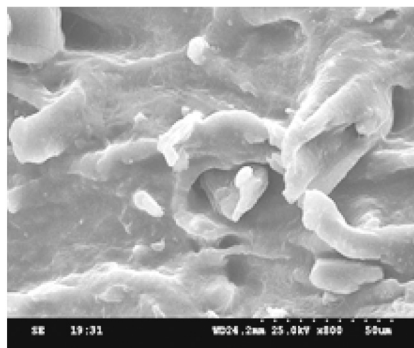
2.1.1 甘油含量对熔体黏度的影响

淀粉分子内及分子间存在大量氢键, 相互作用力强, 且淀粉结晶度较高, 在加热挤出时, 其熔融流动性较差, 难以加工。采用甘油对淀粉进行塑化改性, 利用甘油小分子渗透到淀粉分子内, 破坏其原有的氢键, 以提升分子链段的活动能力, 赋予淀粉一定的加工性能。

图 1 是淀粉颗粒未改性前和添加甘油质量分数为 15% 淀粉基复合发泡材料的 SEM 图。



a) 未改性淀粉颗粒



b) 淀粉基复合发泡材料

图 1 淀粉颗粒与淀粉基复合发泡材料的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of starch granules and starch-based composite foaming material

对比图 1a~b 可以发现, 未改性的淀粉颗粒排布规整; 甘油改性后的淀粉基复合发泡材料中, 淀粉规整的颗粒晶体态已受到破坏, 变成了无规聚合物。由此可见, 质量分数为 15% 的甘油对淀粉的塑化效果良好^[9]。

图 2 为 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 甘油含量对淀粉基复合发泡材料熔体黏度的影响曲线。

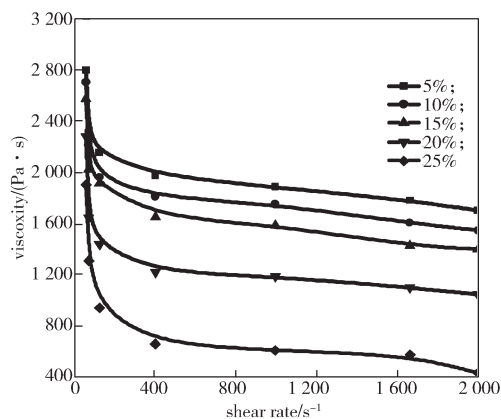


图2 甘油含量对淀粉基复合发泡材料熔体黏度的影响曲线

Fig. 2 Influence of glycerol content on starch-based composite foaming material melt viscosity

热塑化淀粉为高聚物,符合流变学“剪切变稀”的规律,表现为假塑性流动^[10]。由图2可以看出,甘油含量相同的淀粉基复合发泡材料,随着剪切速率的增加,熔体的黏度逐渐降低,表现出假塑性流动;且随着甘油含量的增加,熔体对剪切速率的敏感性提高,尤其在剪切速率增长初期,甘油含量高的熔体黏度下降更为明显。这是因为甘油是具有多羟基的小分子化合物,在剪切场和热场的双重作用下,甘油能够渗透入淀粉分子链内部,破坏淀粉内部原有的氢键,使之与甘油羟基产生了新的氢键,甘油增塑剂对降低淀粉分子间作用力起到良好的协同作用;另一方面,甘油的添加增大了淀粉分子链之间的距离,使分子链运动的自由体积增大,分子链运动变得更为容易,熔体黏度随之下降^[11]。

2.1.2 NaHCO₃ 含量对熔体黏度的影响

图3为130℃时,NaHCO₃含量对淀粉基复合发泡材料熔体黏度的影响曲线。

由图3可以看出,NaHCO₃含量相同的淀粉基复合发泡材料,随着剪切速率的增加,熔体的黏度逐渐降低,熔体均表现出“剪切变稀”的特性;同一剪切速率下,随着NaHCO₃含量的增加,熔体黏度呈先降低后升高的趋势。这是因为随着NaHCO₃含量的增加,其受热分解产生的CO₂气体增加,熔体中的自由体积和分子链的运动空间增大,CO₂气体在淀粉分子间起了隔离作用,使分子间相互作用力降低,因此熔体黏度下降;NaHCO₃含量继续增大,熔体内的气体量过大,导致气泡的稳定性降低,孔壁出现破裂或合并现象,熔体强度回升,其黏度也会随之增大^[12]。

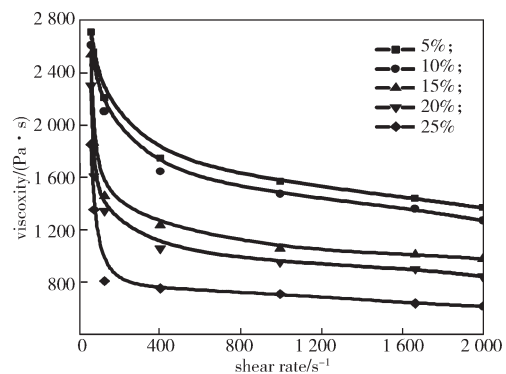
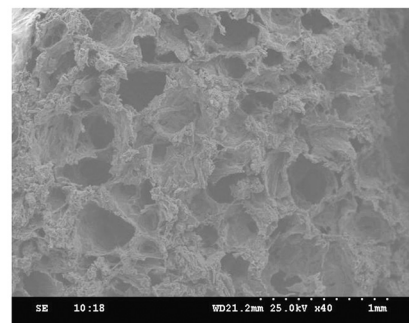


图3 NaHCO₃含量对淀粉基复合发泡材料熔体黏度的影响曲线

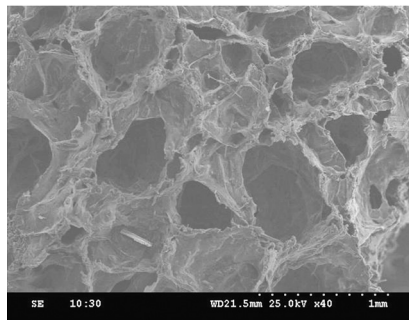
Fig. 3 Influence of NaHCO₃ content on starch-based composite foaming material melt viscosity

2.2 熔体黏度对泡孔形态的影响

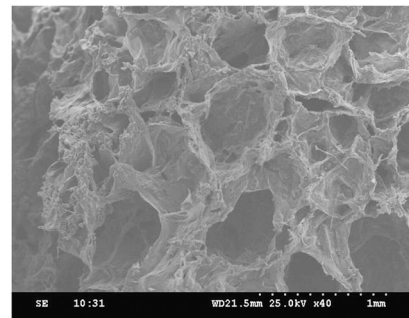
为研究熔体黏度对淀粉基复合发泡材料泡孔形态的影响,选取4种不同黏度的淀粉基复合发泡材料,对其泡孔形态进行SEM观察,如图4所示。



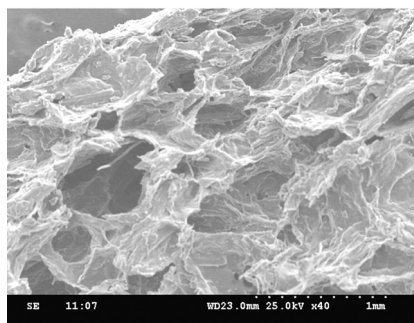
a) 2 400 Pa·s



b) 1 800 Pa·s



c) 1 200 Pa·s



d) 600 Pa·s

图4 不同黏度淀粉基复合发泡材料泡孔形态的SEM图

Fig. 4 SEM image of cell morphology under different viscosity of starch-based composite foaming material

由图4可以看出,随着熔体黏度的降低,单个泡孔先逐渐增大,孔壁逐渐变薄直至塌陷,泡孔数量先增加后减少。熔体黏度为2400 Pa·s时,泡孔未充分成长,孔壁较厚;熔体黏度为1800 Pa·s时,部分泡孔尺寸增大,仍有部分泡孔未成长;熔体黏度为1200 Pa·s时,泡孔尺寸增大,数量较多,分布均匀;熔体黏度为600 Pa·s时,泡孔尺寸较大,数量较少,且分布不均匀,孔壁多处存在塌陷现象。这是因为当熔体黏度较大时,增塑剂含量较低,分子链间运动空间有限,分子间作用力强,导致熔体强度较大,气泡向外膨胀的阻力较大,与发泡剂分解气体产生的动力相比,此时阻力大于动力,气泡不易生长^[13];当熔体黏度适中时,增塑剂含量的增加使得熔体强度适中,此时动力大于阻力,气泡量多且大小分布较为均匀;当熔体黏度继续降低,则阻力过低,此时动力远大于阻力,孔壁出现塌陷和兼并现象,致使气泡数量减少,且尺寸大小不一^[14]。

3 结论

1) 随着甘油含量的增加,淀粉分子间作用力被削弱,分子链运动更加容易,熔体黏度也随之下降;随着NaHCO₃含量的增加,其分解产生的气体逐渐增多,淀粉分子链段的运动空间增大,熔体黏度呈先下降后上升趋势。

2) 研究了淀粉基复合发泡材料的剪切速率与熔体黏度之间的关系,发现随着剪切速率的增加,熔体黏度逐渐降低,熔体流动表现为假塑性特征,符合流变学“剪切变稀”的规律。

3) 当熔体黏度为1200 Pa·s时,熔体强度能满足泡孔成长及定型的要求,且该熔体中气泡较多、分

布较均匀。

参考文献:

- [1] 周江, 佟金. 淀粉泡沫材料研究进展及其在包装领域的应用[J]. 包装工程, 2006, 27(1): 1-3, 9.
ZHOU Jiang, TONG Jin. Research and Development of Starch Based Foams and Their Applications in Packaging[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(1): 1-3, 9.
- [2] JIANG W B, QIAO X Y, TANG Z Z, et al. Preparation and Properties of Thermoplastic Acetylated Starch[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006, 6(1): 97-101.
- [3] 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 Materialiae Compositae Sinica, 2013, 30(5): 107-112.
- [4] 左迎峰, 顾继友, 杨龙, 等. 甘油用量对淀粉/聚乳酸复合材料性能的影响[J]. 功能材料, 2014, 45(5): 5087-5091.
ZUO Yingfeng, GU Jiyu, YANG Long, et al. Effect of Glycerol Content on the Properties of Starch/Poly(lactic Acid) Composite[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(5): 5087-5091.
- [5] WILLETT J L, SHOGREN R L. Processing and Properties of Extruded Starch/Polymer Foams[J]. Polymer, 2002, 43(22): 5935-5947.
- [6] 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.
- [7] CINELLI P, CHIELLINI E, LAWTON J W, et al. Foamed Articles Based on Potato Starch, Corn Fibers and Poly(vinyl alcohol)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5): 1147-1155.
- [8] 孙刚, 曾广胜. 淀粉基生物物质发泡塑料的缓冲性能研究[J]. 包装学报, 2017, 9(3): 31-35.
SUN Gang, ZENG Guangsheng. Research on the Cushioning Performance of Starch Biodegradable Foams[J]. Packaging Journal, 2017, 9(3): 31-35.
- [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] 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.
- [11] 姜闻博, 乔秀颖, 唐忠柱, 等. 乙酰化淀粉的塑化和性能研究[J]. 高分子学报, 2006(1): 97-101.
- JIANG Wenbo, QIAO Xiuying, TANG Zhongzhu, et al. Preparation and Properties of Thermoplastic Acetylated Starch[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(1): 97-101.
- [12] 周祝波, 王佩璋. 包装用热塑性淀粉发泡材料的研究[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2002, 20(1): 17-20.
- ZHOU Zhubo, WANG Peizhang. Study on Biodegradable Foamed Materials Based on Starch[J]. Journal of Beijing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2002, 20(1): 17-20.
- [13] 何继敏. 新型聚合物发泡材料及技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 328.
- HE Jimin. New Polymer Foaming Material and Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 328.
- [14] SOYKEABKAEW N, SUPAPHOL P, RUJIRAVANIT R. Preparation and Characterization of Jute- and Flax-Reinforced Starch-Based Composite Foams[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 58(1): 53-63.

Processing Rheological Property and Cell Morphology of Starch-Based Composite Foaming Material

SUN Gang, ZOU Simin, LIANG Jie

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

Abstract: The starch-based composite materials were prepared by extrusion foaming method with corn starch as the main materials, plasticizer and foaming agent as the additives. The capillary rheometer was used to research the influence of glycerol plasticizer content and NaHCO_3 foaming agent content on the rheological behavior of composite foaming material. Scanning electron microscopy(SEM) was also used to observe the effect of different melt viscosity on the cell morphology. The results showed that the melt flow characteristic of starch-based composite foaming material was pseudoplastic. With the increase of glycerol content, the melt viscosity decreased. With the increase of NaHCO_3 content, the melt viscosity first decreased and then increased. As the melt viscosity decreased, the number of cell decreased and the pore size increased. When the melt viscosity was 1 200 Pa·s, the cell size was moderate with uniform distribution.

Keywords: corn starch; foaming; rheological; cell morphology