

淀粉/PVA复合发泡材料的制备及其性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.05.005

李祥刚 李 辉
阳志强 唐博闻

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要: 采用间歇式挤出发泡工艺制备淀粉/PVA复合发泡材料。在淀粉含量固定、甘油作为增塑剂的情况下,研究偶氮二甲酰胺(AC发泡剂)与聚乙烯醇(PVA)的含量对发泡材料的表观密度、发泡倍率、相对硬度、吸水性能、回弹性能以及压缩性能等的影响。结果表明:随着PVA含量的升高,复合材料的表观密度和压缩模量减小,回弹性能变好。PVA含量对吸水率影响不明显,吸水率稳定在20%左右。吸水至饱和状态后,相对硬度随着PVA含量的增加而不断增加。随AC发泡剂含量的升高,复合材料的表观密度减小,相对硬度降低,发泡倍率和回弹率增加,材料的泡孔孔径逐渐增大但是发泡孔径的均匀性变差。当PVA、AC发泡剂的添加质量分数分别为30%、1%时,复合材料性能最优。

关键词: 淀粉/PVA复合发泡材料; 间歇式挤出发泡工艺; 发泡倍率; 回弹性; 压缩性能; 吸水率

中图分类号: TB324

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2020)05-0035-10

引文格式: 李祥刚, 李 辉, 阳志强, 等. 淀粉/PVA复合发泡材料的制备及其性能研究[J]. 包装学报, 2020, 12(5): 35-44.

1 研究背景

发泡材料是一种质量轻、缓冲性能好、价格低廉的材料,广泛应用于日常生活中,如作为缓冲包装以保护内装产品。市面上常见的发泡材料都是以塑料为原料,其降解周期长,对环境污染大,且磨损形成的微塑料(100 nm~5 mm)对动植物和人类的健康构成威胁。塑料污染已成为全球环境问题之一,很多国家和地区制定了相关规定和时间表,逐渐限制和禁止不可降解塑料的使用^[1-3]。同时,大力发展可降解发泡塑料也是解决传统塑料制品污染问题的一种行之有效的办法。

淀粉是一种可完全降解的天然生物高分子,其具有来源丰富、价格低廉、易生物降解等优势,因而成为生物降解材料领域的研究热点。淀粉在完全降解后,会以二氧化碳和水的形式回到大自然^[4]。但是,淀粉存在难于成型、力学性能差、易回生等缺点,一般需要对其进行改性以拓宽其使用范围^[5]。聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)是一种具有良好力学性能的可生物降解材料,含有较多羟基,与淀粉相容性好,因此常被用于淀粉材料的改性中^[6-9]。淀粉和PVA均存在较多羟基,共混时羟基之间形成的氢键相互作用,融合形成聚合物网络结构,使复合材料的力学性能和存储稳定性相较于纯热塑性淀粉或者

收稿日期: 2020-06-09

基金项目: 国家重大科研仪器研制基金资助项目(51927810), 国家重点研发计划基金资助项目(2018YFD0400705), 湖南省教育厅优秀青年基金资助项目(18B288)

作者简介: 李祥刚(1982-), 男, 山东蒙阴人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事高分子流变学和可降解高分子材料方面的研究, E-mail: lixiangfm@163.com

PVA 有大幅提高^[10-13]。曾广胜等^[14-15]以木薯淀粉和 PVA 作为基质,甘油和氢氧化钠水溶液按一定配比混合后作为复合增塑剂对淀粉进行改性,并以碳酸氢钠为发泡剂,并辅以其他助剂,制备了淀粉/PVA 复合发泡材料,此复合材料具有较好的力学性能,可以用作常见的缓冲材料,对其流变行为的研究中发现,随着淀粉含量的增加,材料的熔体黏度升高。梁亮等^[16]将经交联改性后的玉米淀粉、甘油、PVA 以及各种助剂进行混炼、压片等操作,制得淀粉/PVA 复合材料,研究表明:采用硬脂酸和月桂酸钠可成功对 CaCO₃ 进行表面有机改性,增强增韧效果显著;淀粉交联改性后仍能保持分散及表面形貌。

现有对淀粉/PVA 复合材料的发泡研究,主要集中在模压发泡和连续式挤出发泡两种工艺。这两种工艺均存在一定的局限性:模压发泡法生产效率较低,连续式挤出发泡背压较低,发泡材料挤出前后压力差不够大,发泡效果不理想。针对上述问题,本课题组拟以木薯淀粉和 PVA 为基体、甘油为增塑剂、偶氮二甲酰胺(azodicarbonamide, AC)为发泡剂,利用间歇式挤出发泡工艺制备淀粉/PVA 复合发泡材料,并分析 PVA 含量、AC 含量对淀粉/PVA 复合发泡材料的表观密度、吸水率、压缩强度等参数的影响,最后得到材料的最佳配方。目前间歇式挤出发泡机^[17]还未商业化,本课题组对注射机进行特殊设定,以实现间歇式挤出发泡。

2 实验部分

2.1 主要原料

木薯淀粉,工业级,济南汇盛化工有限公司;PVA(1788),工业级,山东裕康化工有限公司;AC 发泡剂,工业级,武汉吉业升化工有限公司;甘油,工业级,山东德发化工有限公司。

2.2 仪器与设备

真空干燥箱, ZKG4080 型,上海实验仪器厂有限公司;电子天平, BSA124S 型,赛多利斯科学仪器有限公司;高速混合机, SHR-10A 型,张家港格兰机械有限公司;双螺杆挤出机, GTE-35 型,南京科倍隆科亚机械有限公司;注塑机, XS-ZY500 型,宁波海天集团股份公司;万能拉力试验机, CMT600 型,深圳新三思公司;油浴锅, DF-101 型,巩义予华仪器有限责任公司;强力塑胶粉碎机, PC230 型,广州通盛科技有限公司;邵氏硬度计, LX-A 型,北京沃

威科技有限公司;偏光显微镜, Leica DM2500P 型,德国 Leica Microsystems 公司。

2.3 样品制备

1) 将淀粉放置在真空干燥箱中干燥 24 h,用电子天平称取一定量的淀粉与甘油,高速混合机中混合后用密封袋装好,静置 48 h,对淀粉进行塑化。

2) 将 PVA 放置在真空干燥箱中干燥 24 h,用电子天平称取一定量的 PVA 和甘油,将其倒入烧杯并置于油浴锅中,设置温度为 180 °C,搅拌均匀后冷却至室温,并破碎造粒。

3) 将塑化后的淀粉、PVA 与甘油混合物用挤出机混合,制得淀粉/PVA 复合材料。挤出机的各段温度设定如表 1 所示。

4) 用电子天平称取一定量的淀粉/PVA 复合材料和发泡剂,将其倒入高速混合机中混合。

5) 将混合好的材料倒入注射机中,使用注射机的储料与射出功能将材料完成发泡并射出,将射出的发泡材料装袋贴标签以备检测。由于 AC 发泡剂在 170 °C 左右完全分解,淀粉在 180 °C 左右开始部分碳化,因此本文分析了注射机设置不同温度时材料的发泡效果。经多次实验,当温度设置如表 2 所示时,发泡效果最好。为保证发泡材料挤出前后有很大的压力差,注射机控制采用手动模式,通过调控制座位置,使喷嘴远离浇口套,不进行合模、保压等操作,经储料、塑化后对空注射,收集喷射出的发泡材料。

表 1 挤出机各段温度设定

Table 1 Temperature setting for each section of extruder

section of extruder					°C
一区	二区	三区	四区	五区	
155	160	165	170	175	
六区	七区	八区	九区	机头	
175	170	165	160	165	

表 2 注射机各段温度控制

Table 2 Temperature setting for each section of injection machine

section of injection machine					°C
一区	二区	三区	四区	五区	
160	165	170	165	160	

2.4 测试与表征

1) 表观密度

采用排水法测量材料体积。将试样置于温度为 23 °C、相对湿度为 50% 的恒温恒湿箱中吸水至饱和后,对其质量进行测试。材料的表观密度分为两部分,分别是干燥状态与吸水至饱和状态。材料的表观密度

ρ 可以利用式 (1) 进行计算。

$$\rho = m/V, \quad (1)$$

式中: m 为材料质量; V 为材料排出水的体积。

2) 发泡倍率

材料的发泡倍率是在相同质量下, 材料发泡后的体积与发泡前的体积之比。发泡前的材料, 即未加入发泡剂而注塑成型的材料, 作为空白对照组。材料的发泡倍率 K 计算公式为

$$K = \frac{V_1}{V_0} = \frac{\rho_0}{\rho_1} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: V_1 为发泡后的材料体积; V_0 为发泡前的材料体积; ρ_1 为发泡后的材料密度; ρ_0 为未加入发泡剂的材料密度。

3) 相对硬度

采用邵氏硬度计对材料的相对硬度进行测试。本测试过程中主要分为材料表面硬度测试与材料横截面硬度测试两个部分。将材料放置在温度为 23 ℃、相对湿度为 50% 的恒温恒湿箱中缓慢吸水, 然后每隔一段时间对材料的硬度进行测试。每个试样取 5 个点进行硬度测试, 取均值。

4) 吸水性能

塑料吸水性能测试参照 QB/T 2669—2004《泡沫塑料吸水性能试验方法》。每隔 24 h 称量材料吸水后的质量, 并计算吸水率。吸水率 W 计算公式为

$$W = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \times 100\%, \quad (3)$$

式中: m_1 为吸水后的质量; m_0 为初始质量。

5) 回弹性能

分别测定干燥状态及吸水至饱和状态下材料的回弹率。用游标卡尺测量材料初始厚度 d_0 , 然后用万能拉力试验机将材料压缩至一半的厚度, 保持 5 min, 取出材料, 再静置 10 min, 测量其厚度 d_1 ^[18]。材料的回弹率 R 计算公式为

$$R = \frac{d_1 - d_0/2}{d_0/2} \times 100\%。 \quad (4)$$

6) 压缩性能

塑料压缩性能测试参照 GB/T 1041—2008《塑料压缩性能的测定》。试样的高度取 (20.0 ± 2.0) mm, 直径取 (10.0 ± 0.2) mm。每个试样测试 7 组数据, 取均值。

7) 发泡形态

利用偏光显微镜观察淀粉/PVA 复合发泡材料的

泡孔形态。

3 结果与讨论

3.1 PVA 含量对材料性能的影响

提高复合材料中淀粉含量可降低生产成本, 但淀粉材料在力学性能等方面有局限性, 加入适量 PVA 可改善其性能。

3.1.1 PVA 含量对材料表观密度的影响

表观密度是复合发泡材料的重要指标。本课题组分析 PVA 含量对 3 种不同含量发泡剂的淀粉/PVA 复合材料表观密度的影响。第一组实验是将不同 PVA 含量的淀粉/PVA 复合材料放置在 60 ℃ 干燥箱中, 干燥后检测复合材料的表观密度, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 不含发泡剂的样品表观密度随 PVA 含量升高而降低, 说明 PVA 的表观密度小于淀粉的表观密度; 当 PVA 添加质量分数大于 15% 时, 材料的表观密度逐渐趋向于稳定; 当发泡剂添加质量分数为 1% 时, 随着 PVA 含量的增加, 样品的表观密度下降幅度较大; 当发泡剂添加质量分数为 2% 时, PVA 含量对发泡倍率影响不显著。

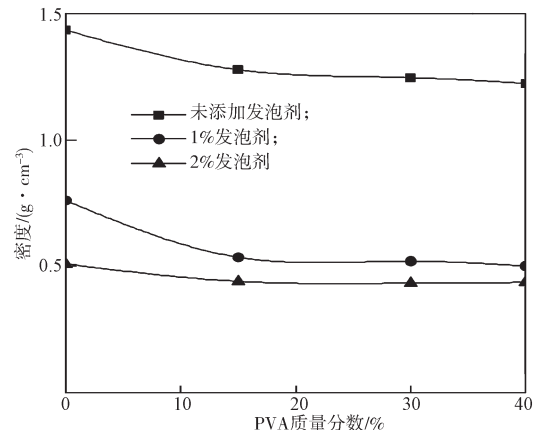


图 1 PVA 含量对干燥材料表观密度的影响

Fig. 1 Effect of PVA content on apparent density of dry materials

第二组实验是将不同 PVA 含量的淀粉/PVA 复合材料放置在 23 ℃、湿度为 50% 的恒温恒湿箱中吸水至饱和后, 检测复合材料的表观密度, 检测结果如图 2 所示。由图 2 可知, 发泡剂添加质量分数为 1% 和 2% 的样品, 随着 PVA 含量的增加, 样品的表观密度下降幅度近似且均较大; 当 PVA 添加质量分数大于 15% 时, 材料的表观密度逐渐趋向于稳定; 吸水至饱和的复合材料表观密度比干燥时的高, 这是由材料

吸水后质量变大, 而体积变化幅度相对较小造成的; 相比干燥情况下, 吸水至饱和后, 发泡剂添加质量分数为 2% 的复合材料表观密度的变化更大, 其原因可能是吸水过程中, PVA 含量较低的复合材料发生了蠕变, 泡孔缩小, 使其体积变小。

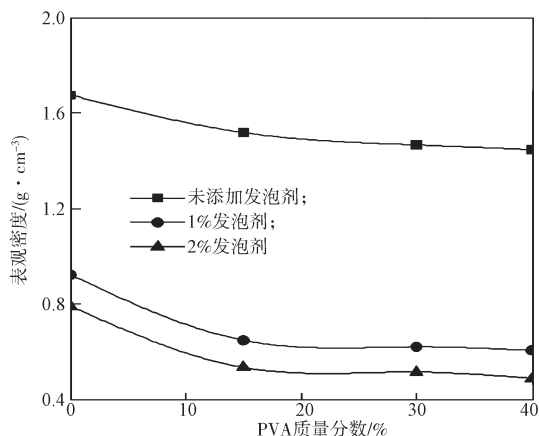


图2 PVA含量对吸水至饱和材料表观密度的影响
Fig. 2 Effect of PVA content on apparent density of material absorbing water until saturated

3.1.2 PVA含量对材料发泡倍率的影响

PVA含量对材料发泡倍率的影响如图3所示。

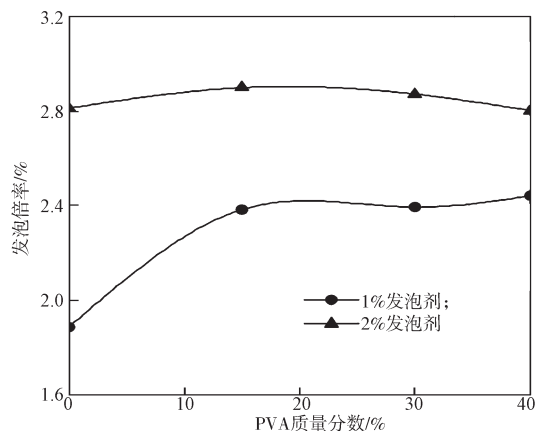


图3 PVA含量对材料发泡倍率的影响

Fig. 3 Effect of PVA content on foaming ratio

由图3可知, 当发泡剂添加质量分数为 1% 时, PVA 添加质量分数从 0 增加至 15%, 复合材料的发泡倍率有较大提高的。其主要原因是 PVA 具有更好的力学性能, 有利于泡孔形成与稳定。而 PVA 添加质量分数从 15% 增加至 40% 的过程中, 复合材料的发泡倍率基本平稳。可见, 当 PVA 添加质量分数在 15% 以上时, 复合材料具有较高的发泡倍率。发泡剂添加质量分数为 2% 时, 复合材料的发泡倍率变化不大, 这可能是因为发泡剂含量较高, 纯淀粉的发泡

倍率已经接近极限值, PVA 的加入对发泡倍率的影响不明显。

3.1.3 PVA含量对材料相对硬度的影响

材料的相对硬度和材料吸水性密切相关, 同时发泡倍率也会影响材料的相对硬度。

本文研究了发泡剂添加质量分数为 1% 时, 不同 PVA 含量的复合材料的相对硬度随吸水时间的变化 (见图 4)。从图 4 可以看出: 1) 当 PVA 添加质量分数为 0 时, 材料的初始相对硬度值最高, 第 1 天和第 2 天材料的相对硬度变化较大, 4 d 后, 材料相对硬度趋向稳定, 在 18 HA 左右。2) 随着 PVA 含量的增加, 材料初始相对硬度逐渐降低。造成以上结果的原因主要有两方面: 一是 PVA 相比于纯热塑性淀粉, 具有较低的相对硬度; 二是随着 PVA 含量的增加, 材料的发泡倍率不断提升, 使材料相对硬度降低。3) 吸水饱和后, 材料相对硬度随着 PVA 含量的增加而不断增加。这是由于吸水后淀粉相的相对硬度低于吸水后 PVA 相的。

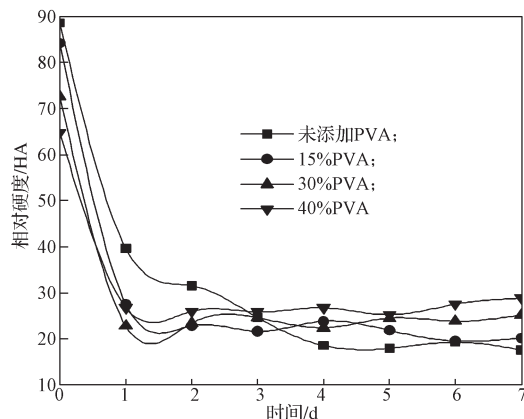


图4 不同 PVA 含量的复合材料相对硬度随吸水时间变化图

Fig. 4 The hardness of foaming materials with different PVA content changes with the water absorption time

3.1.4 PVA含量对材料吸水性能的影响

开放式环境中, 材料吸水性是影响其性能的关键因素之一。本实验中复合材料的发泡剂添加质量分数均为 1%。先将材料置于 60 °C 干燥箱中干燥 24 h, 冷却后再将其放置在温度为 23 °C、相对湿度为 50% 的环境下吸水, 每隔 24 h 测量 1 次材料质量, 并计算吸水率。

不同 PVA 含量的复合材料吸水率随时间的变化曲线如图 5 所示。由图 5 可知, 第 1 天复合材料吸水速率最快, 随后吸水速率降低, 最后趋于稳定。因此

吸水至饱和材料的质量取最后两天的均值。

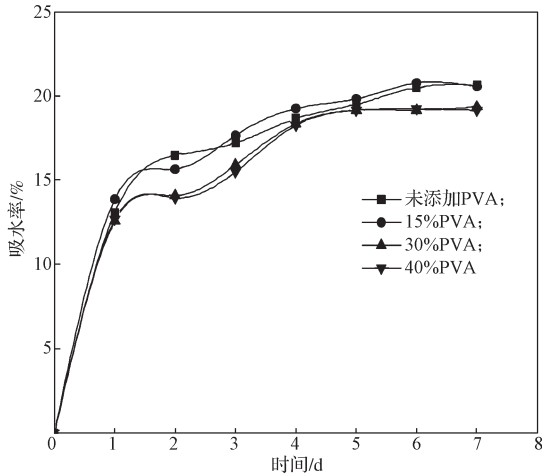


图 5 复合材料吸水率随时间变化

Fig. 5 The water absorption of foaming composite materials changing with time

发泡复合材料吸水至饱和时的吸水率随 PVA 含量的变化如图 6 所示。由图 6 可知, 材料吸水至饱和时, 随着 PVA 含量的增加, 吸水率降低, 但是下降幅度较小, 材料的吸水率稳定在 20% 左右。

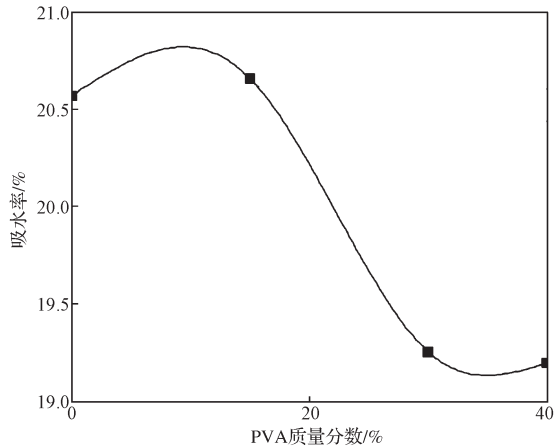


图 6 PVA 含量对复合材料吸水率的影响

Fig. 6 Effect of PVA content on water absorption of composite materials

3.1.5 PVA 含量对材料回弹性能的影响

发泡剂添加质量分数为 1% 时, PVA 复合材料分别在干燥与吸水至饱和下的回弹性能分析结果如图 7 所示。由图 7 可知, 吸水后材料的回弹性能显著提升; 同时随着 PVA 含量增加, 材料的回弹性能也在逐步增加。当材料中 PVA 的添加质量分数在 30% 以上时, 材料具有较好的回弹性能, 但随 PVA 含量的增加, 回弹性能的变化变缓。因此, 考虑成本, PVA 的添加质量分数为 30% 较佳, 同时使材料吸水至饱和,

这有利于材料回弹性能的提高。

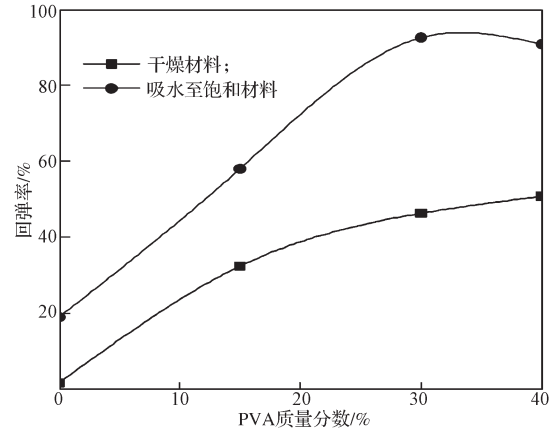
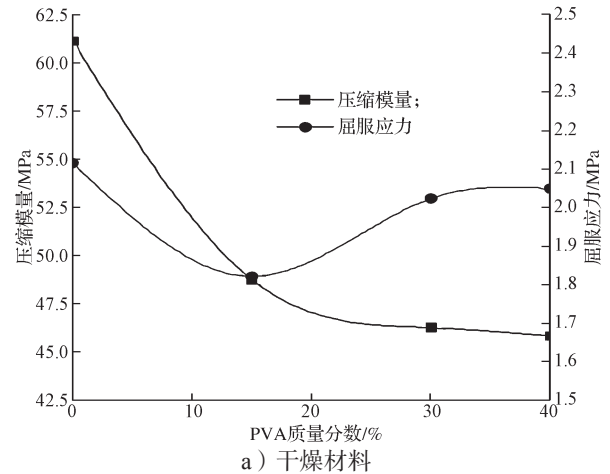


图 7 PVA 含量对复合材料回弹性能的影响

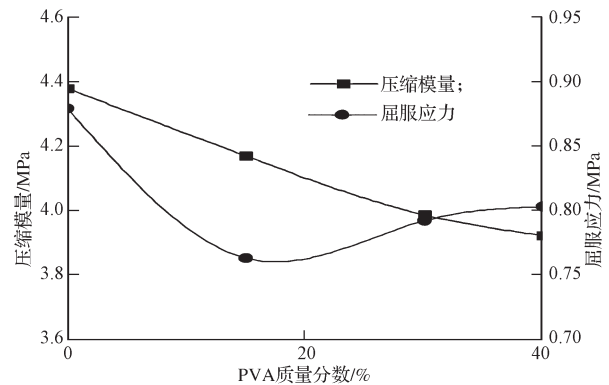
Fig. 7 Effect of PVA content on rebound ratio of PVA materials

3.1.6 PVA 含量对材料压缩性能的影响

屈服应力和压缩模量可以反映材料的压缩性能。发泡剂添加质量分数为 1% 的 PVA 复合材料在干燥与吸水至饱和下的压缩性能如图 8 所示。



a) 干燥材料



b) 吸水至饱和材料

图 8 PVA 含量对复合材料压缩性能的影响

Fig. 8 Effect of PVA content on compression property of composite materials

由图 8 可知, 无论是干燥还是吸水至饱和的复合材料均是随着 PVA 含量的增加, 材料的压缩模量变小, 屈服应力是先减后增。虽然压缩模量减小, 但是材料达到屈服点的力却不断增加, 这意味着 PVA 含量越高材料的弹性形变范围更大, 此特性符合缓冲材料的定位。研究结果表明 PVA 添加质量分数在 30% 以上时, 材料的缓冲性能较好。此外, 当材料吸水至饱和后, 其压缩模量变化非常大, 减小到干燥材料的 1/10 左右, 但是其屈服应力变化小很多。吸水至饱和后, 材料弹性形变范围变大。如果作为缓冲材料, 材料在吸水至饱和后的压缩性能更加优异。因此, 考虑成本, PVA 添加质量分数选择 30%, 且材料为吸水至饱和状态。

3.2 发泡剂含量对材料性能的影响

发泡剂含量的多少决定了材料性能的好坏。当发泡剂含量过低时, 材料的泡孔小、少, 无法达到发泡材料的性能要求; 当发泡剂含量过高时, 材料的泡孔过大, 应力容易集中于部分点上, 材料易于破坏。为分析不同含量的发泡剂对复合材料性能的影响, 本文控制发泡剂的添加质量分数不超过 2%, 发泡剂的添加质量分数分别为 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%。

3.2.1 发泡剂含量对材料表观密度的影响

发泡剂含量对复合材料表观密度的影响如图 9 所示。由图 9 可知, 当发泡剂含量增大时, 材料的表观密度随之减少; 对于不同 PVA 含量的材料, 材料表观密度随发泡剂含量的变化趋势是一致的。当发泡剂的添加质量分数超过 1% 后, 材料的表观密度趋于稳定, 因而根据所需材料的表观密度要求以及材料制作成本可以适当调整发泡剂的含量。

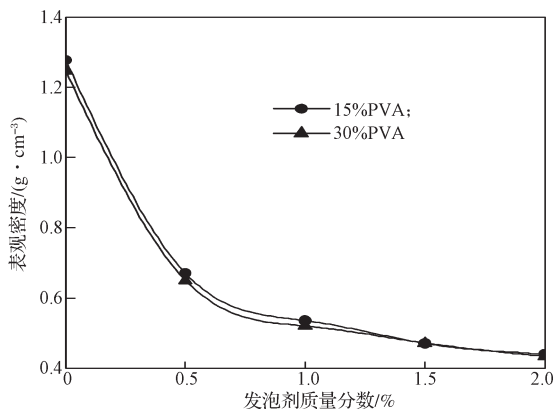


图 9 发泡剂含量对复合材料表观密度的影响

Fig. 9 Effect of foaming agent content on apparent density of composite materials

3.2.2 发泡剂含量对材料发泡倍率的影响

发泡剂含量对 PVA 复合材料发泡倍率的影响如图 10 所示。由图 10 可知, 随着发泡剂含量的增大, 材料的发泡倍率也逐渐增大, 其变化趋势是先快速变化, 后缓慢变化。因而可以根据材料所限定的表观密度对发泡剂含量进行适度调整, 调整范围为 0.5%~2.0%。发泡剂含量较高时, 材料容易出现聚集过大的泡孔, 因而并非发泡剂含量越高材料发泡倍率就越高, 控制发泡剂含量是非常重要的。

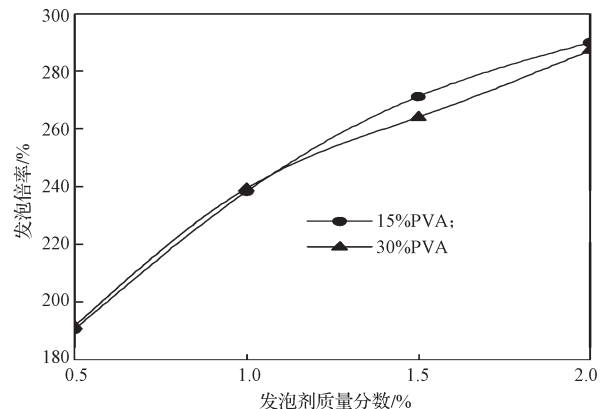


图 10 发泡剂含量对复合材料发泡倍率的影响

Fig. 10 Effect of foaming agent content on foaming ratio of composite materials

3.2.3 发泡剂含量对材料相对硬度的影响

发泡剂含量对复合材料相对硬度的影响如图 11 所示。

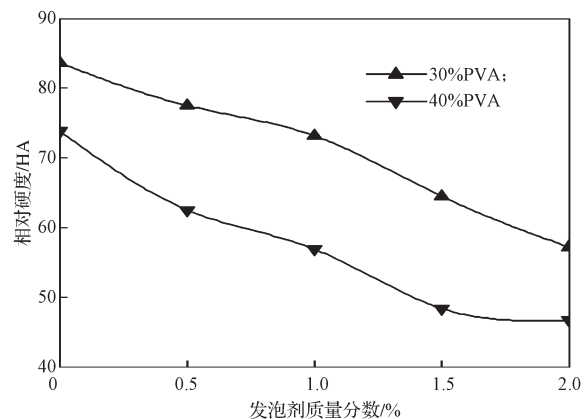


图 11 发泡剂含量对复合材料相对硬度的影响

Fig. 11 Effect of foaming agent content on relative hardness of composite materials

由图 11 可知, 当发泡剂含量增大时, 材料的相对硬度随之降低。其原因是发泡材料被探针挤压时, 泡孔越多, 泡孔结构挤压难度越低, 材料的相对硬度也减小。

3.2.4 发泡剂含量对材料吸水性能的影响

当 PVA 的添加质量分数为 15% 时, 不同发泡剂含量的复合材料的吸水率随时间的变化如图 12 所示。由图可知, 第 1 天和第 2 天, 随着发泡剂的增加, 材料的吸水速率显著提升, 其中未发泡材料的吸水率最低; 第 7 天时, 所有材料的吸水率相差不大。

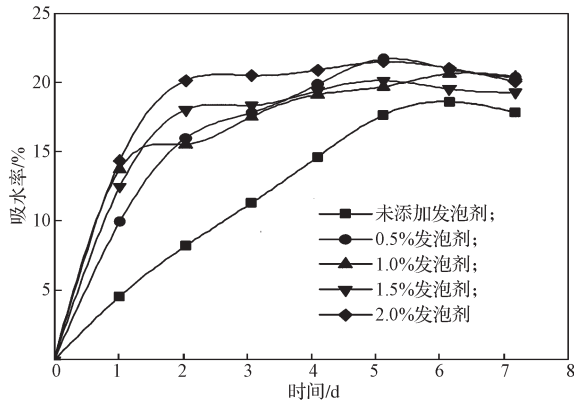


图 12 发泡剂含量对发泡材料吸水率的影响

Fig. 12 Effect of foaming agent content on water absorption of foaming materials

3.2.5 发泡剂含量对材料回弹性能的影响

当 PVA 的添加质量分数为 30% 时, 不同发泡剂含量的复合材料在吸水前后回弹率的变化曲线如图 13 所示。

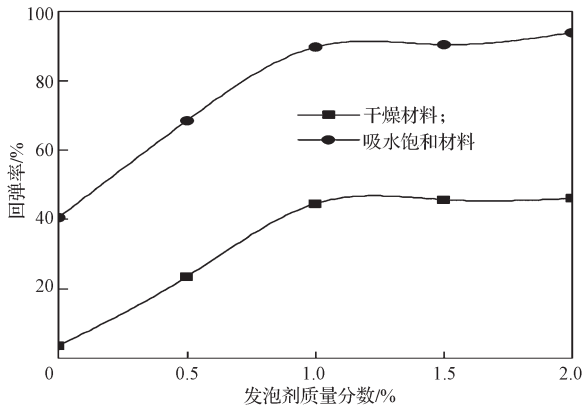


图 13 发泡剂含量对发泡材料回弹率的影响

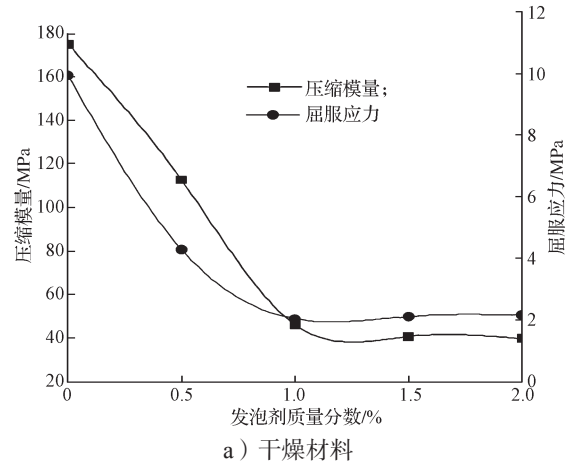
Fig. 13 Effect of foaming agent content on rebound ratio of foaming materials

由图 13 可知, 材料吸水后, 回弹性能显著提升; 同时随着发泡剂含量增加, 材料的回弹率也逐步增加, 且当发泡剂的添加质量分数从 0 增加到 1% 时, 材料回弹率提升最快。这是由于泡孔使材料的弹性形变范围变广。而当发泡剂的添加质量分数超过 1% 后, 材料回弹率趋于稳定。可见, 发泡剂的添加质量分数在 1% 左右且材料吸水至饱和时, 材料可获得较好的

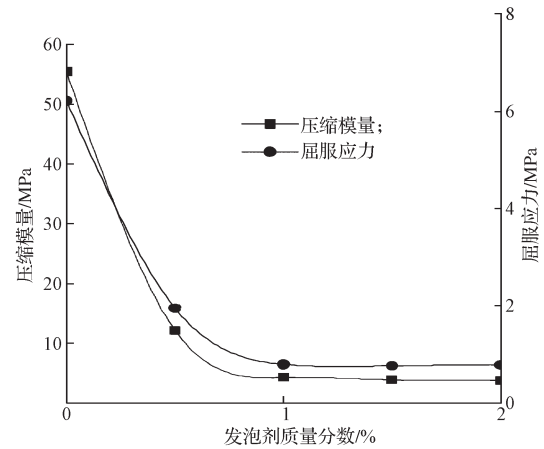
回弹性能。

3.2.6 发泡剂含量对材料压缩性能的影响

当 PVA 的添加质量分数为 30% 时, 不同发泡剂含量的复合材料在干燥和吸水至饱和状态下压缩模量和屈服应力的变化如图 14 所示。



a) 干燥材料



b) 吸水至饱和材料

图 14 发泡剂含量对复合材料压缩性能的影响

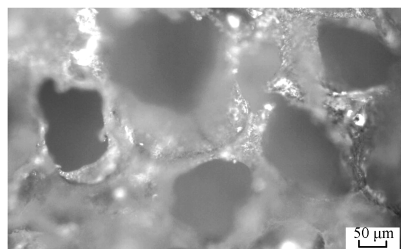
Fig. 14 Effect of foaming agent content on compression property of composite materials

由图 14 可知, 当发泡剂的添加质量分数从 0 提升至 1% 时, 干燥材料和吸水至饱和材料的压缩模量和屈服应力均显著降低, 这主要是由材料从密致结构转变为泡孔结构导致的。而结构的改变对材料的压缩性能改变影响非常大; 而当材料中发泡剂的添加质量分数超过 1% 后时, 材料的压缩模量和屈服应力趋于稳定。如果发泡剂的含量过多, 那么发泡剂的分解产物也可能会影响材料性能。因而, 当发泡剂的添加质量分数为 1% 时, 材料的压缩性能最好。

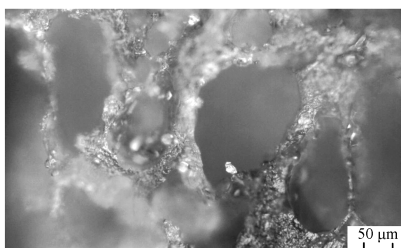
3.2.7 发泡剂含量对泡孔形态的影响

根据发泡成型理论, 发泡成型要经历 3 个阶段:

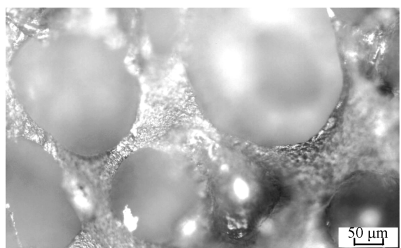
形成气泡核、气泡生长及气泡固定定型。而发泡剂能促进气泡成型^[11]。根据图 10 的结论, PVA 含量对发泡倍率影响较小, 发泡剂含量对发泡倍率影响较大, 本课题组选择固定 PVA 含量, 分析发泡剂含量对泡孔形态的影响。当 PVA 添加质量分数为 30% 时, 不同发泡剂含量的复合材料的泡孔形态如图 15 所示。



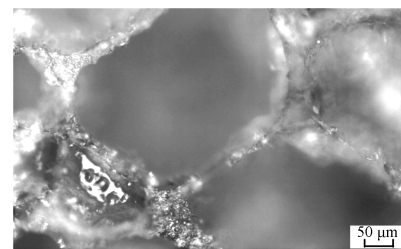
a) 0.5% 发泡剂



b) 1.0% 发泡剂



c) 1.5% 发泡剂



d) 2.0% 发泡剂

图 15 不同含量发泡剂的复合材料泡孔形态图
Fig. 15 Effect of foaming agent content on cell morphology of composite materials

由图 15 可知, 随着发泡剂含量的增加, 泡孔孔径从 50 μm 逐渐增大到 200 μm; 当发泡剂添加质量分数小于 1.5% 时, 材料的泡孔分布较均匀, 当发泡剂的添加质量分数超过 1.5% 时, 泡孔均匀性变差。

4 结论

本课题组采用间歇式挤出发泡工艺制备淀粉/PVA 复合发泡材料, 并分析了淀粉/PVA 复合发泡材料的性能。实验结果表明:

1) 随 PVA 含量的增加, 复合材料的表观密度不断减小, 减小幅度在 10% 之内。当 PVA 的添加质量分数从 0 增加至 15% 时, 材料的发泡倍率大幅提升, 之后, 发泡倍率趋于稳定。干燥状态下材料的相对硬度随着 PVA 含量的增加不断降低, 吸水饱和状态下则相反, 呈上升趋势。PVA 含量对材料吸水性能影响较小, 饱和吸水率稳定在 20% 左右。随 PVA 含量的增加, 材料的回弹率逐渐增加, 压缩模量逐渐减小至稳定, 屈服应力先减小后增大。

2) 随着发泡剂含量的增加, 复合材料的表观密度不断减小; 发泡倍率不断增加; 材料的相对硬度不断降低; 吸水率提高, 最终稳定在 20% 左右; 材料的回弹率逐渐增加; 压缩模量和屈服应力均逐渐减小而后稳定; 材料的泡孔孔径逐渐增大但是发泡分布的均匀性变差。当 PVA 的添加质量分数为 30% 时, 干燥材料的压缩模量稳定在 40 MPa 左右, 吸水饱和材料的压缩模量则稳定在 8 MPa 左右。

3) 相比于干燥状态下, 吸水至饱和的材料表观密度增加约 20%, 相对硬度降低, 回弹率大幅提高, 平均提高约 30%, 压缩模量大幅减少, 减少幅度为 60%~90%。

从上述结论可知, 淀粉/PVA 复合发泡材料的最佳配方是 PVA 的添加质量分数为 30%、发泡剂的添加质量分数为 1%。与连续式挤出、模压等发泡工艺相比, 间歇式挤出发泡工艺具有生产效率高、成型压力大等优点。在未来的研究中, 本课题组将研制间歇式挤出发泡设备, 对配方、工艺与发泡机理等进行更加系统地研究。

参考文献:

- [1] 查东东, 陈春昊, 银鹏, 等. 完全可生物降解淀粉塑料研究进展 [J]. 塑料科技, 2019, 47(4): 103-109.
ZHA Dongdong, CHEN Chunhao, YIN Peng, et al. Research Progress on Completely Biodegradable Starch Plastics [J]. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47(4): 103-109.

- [2] 李佳仪, 赖嘉怡, 古嘉基, 等. 微塑料对人体健康影响的研究进展[J]. 公共卫生与预防医学, 2020, 31(4): 111-115.
LI Jiayi, LAI Jiayi, GU Jiayi, et al. Research Progress on the Effect of Microplastics on Human Health[J]. Journal of Public Health and Preventive Medicine, 2020, 31(4): 111-115.
- [3] 赵淑江, 王海雁, 刘健. 微塑料污染对海洋环境的影响[J]. 海洋科学, 2009, 33(3): 84-86.
ZHAO Shujiang, WANG Haiyan, LIU Jian. Influence of Microplastics Pollution on Marine Environment[J]. Marine Sciences, 2009, 33(3): 84-86.
- [4] AVÉROUS L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review[J]. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 2004, 44(3): 231-274.
- [5] XIE F W, POLLET E, HALLEY P J, et al. Starch-Based Nano-Biocomposites[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10/11): 1590-1628.
- [6] 梁峻铖, 黄飞扬, 喻云召, 等. 淀粉/聚乙烯醇复合材料的制备及性能[J]. 塑料, 2020, 49(3): 5-7, 16.
LIANG Juncheng, HUANG Feiyang, YU Yunzhao, et al. Preparation and Properties of Starch/Polyvinyl Alcohol Composite[J]. Plastics, 2020, 49(3): 5-7, 16.
- [7] 吴富奇, 周泽广, 卢少珍, 等. 聚乙烯醇/木薯淀粉复合膜的制备与性能[J]. 塑料科技, 2020, 48(8): 64-68.
WU Fuqi, ZHOU Zeguang, LU Shaozhen, et al. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol/Cassava Starch Composite Film[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(8): 64-68.
- [8] 李倩文, 杜聪. 纳米二氧化硅改性聚乙烯醇/淀粉复合膜的制备及性能研究[J]. 食品科技, 2018, 43(3): 74-79.
LI Qianwen, DU Cong. Preparation and Properties of Nano-SiO₂ Modified PVA/Starch Composite Membrane[J]. Food Science and Technology, 2018, 43(3): 74-79.
- [9] 陈启杰, 周丽玲, 董徐芳, 等. 淀粉基膜的制备及应用研究进展[J]. 食品与机械, 2017, 33(3): 211-215.
CHEN Qijie, ZHOU Liling, DONG Xufang, et al. Research Progress on Preparation and Application of Starch-Based Films[J]. Food & Machinery, 2017, 33(3): 211-215.
- [10] CANO A, FORTUNATI E, CHÁFER M, et al. Properties and Ageing Behaviour of Pea Starch Films as Affected by Blend with Poly(Vinyl Alcohol)[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 48: 84-93.
- [11] CANO A, CHÁFER M, CHIRALT A, et al. Development and Characterization of Active Films Based on Starch-PVA, Containing Silver Nanoparticles[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2016, 10: 16-24.
- [12] TABASUM S, YOUNAS M, ZAEEM M A, et al. A Review on Blending of Corn Starch with Natural and Synthetic Polymers, and Inorganic Nanoparticles with Mathematical Modeling[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 122: 969-996.
- [13] AYDIN A A, ILBERG V. Effect of Different Polyol-Based Plasticizers on Thermal Properties of Polyvinyl Alcohol: Starch Blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 441-448.
- [14] 曾广胜, 张礼, 黄鹤. 淀粉/PVA复合材料挤出发泡片材的制备及性能[J]. 塑料, 2016, 45(2): 37-39, 43.
ZENG Guangsheng, ZHANG Li, HUANG He. Preparation and Properties on Extrusion Foamed Sheet of Starch/PVA Composite[J]. Plastics, 2016, 45(2): 37-39, 43.
- [15] 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.
- [16] 梁亮, 何广生, 史博. 交联淀粉/聚乙烯醇可降解树脂的制备及改性[J]. 广东石油化工学院学报, 2016, 26(4): 23-27.
LIANG Liang, HE Guangsheng, SHI Bo. Fabrication and Modification of Crosslinked Corn Starch/Polyvinyl Alcohol Degradable Resin[J]. Journal of Guangdong University of Petrochemical Technology, 2016, 26(4): 23-27.
- [17] 徐军耀. 挤出在线间歇式塑料发泡实验装置研制及应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
XU Junyao. Study and Application on Batch Foaming

Equipment of On-Line Extrusion[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.

[18] 曾广胜, 谢乾, 胡灿. PVC/竹粉复合发泡材料的性能研究[J]. 广州化工, 2018, 46(4): 59-61, 76.

ZENG Guangsheng, XIE Qian, HU Can. Study on

Properties of PVC/Bamboo Powder Composite Foaming Material[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(4): 59-61, 76.

(责任编辑: 邓彬)

Preparation and Properties of Starch /PVA Composite Foamed Material

LI Xianggang, LI Hui, YANG Zhiqiang, TANG Bowen

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

Abstract: Starch /PVA composite foaming materials were prepared by the batch extrusion foaming processing. With fixed starch content and glycerol as plasticizer, the influences of the dosage of Azodicarbonamide (AC foaming agent) and Polyvinyl Alcohol (PVA) were studied on the apparent density, foaming ratio, relative hardness, water absorption rate, springback property and compression property of the foamed materials. The results indicated that with the increase in the content of PVA, the apparent density and the compression modulus of the composite foam material decreased, while the springback property of the material became better. The effect of PVA content on water absorption was not obvious, and the water absorption was stable at about 20%. When absorbing water to a stable state, the relative hardness increased with the increase of PVA content. With the increase in the content of AC foaming agent, the apparent density and relative hardness of the composite material decreased, the foaming ratio and the rebound rate increased, and the cell diameter gradually increased while the uniformity of cell diameter decreased. When the PVA content was 30% and the content of foaming agent was 1%, the material performance was the best.

Keywords: starch /PVA composite foaming material; batch extrusion foaming processing; foaming ratio; springback property; compression performance; water absorption rate