

# 淀粉-纤维复合发泡缓冲材料的研究

武娟娟, 康勇刚

(天津科技大学, 天津 300222)

**摘要:** 为制备可降解缓冲包装材料, 将淀粉与废纸纤维材料混合, 通过控制材料的含水量及添加剂含量, 使定量材料在一定温度和压力下模压发泡成型。结果表明, 在模压温度为 170 °C, 合模压力为 23 kPa, 保压时间为 5 min 的加工条件下, 纤维量的增加使材料密度、载荷能力得到了升高, 并提高了复合材料高应力条件下的缓冲性能。

**关键词:** 淀粉; 纤维; 发泡成型; 缓冲材料

**中图分类号:** TB485.1; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)03-0039-04

## Development of Starch-fiber Composite Foaming Cushion Material

WU Juan-juan, KANG Yong-gang

(Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

**Abstract:** Mixture of starch and waste paper fiber was compression moulded under designed temperature and pressure at controlled moisture content and additives amount to the mixture for preparation of biodegradable cushion material. The results showed that when the compression temperature is 170 °C, clamp force is 23 kPa and holding for 5min, with the increment of fiber addition, apparent density and loading ability of the material increases, and cushioning properties can be improved at higher stress condition.

**Key words:** starch; fiber; foaming process; cushion material

随着包装工业的迅速发展,我国缓冲包装生产量和消费量逐年增加,其中聚苯乙烯泡沫塑料(EPS)、聚乙烯泡沫塑料(EPE)等发泡材料是目前电子家用产品主要的缓冲包装材料。仅 2009 年全国泡沫塑料总产量就已达到约 187 万 t<sup>[1]</sup>。由于泡沫塑料密度小,相对体积大,废弃后难以降解,对环境造成了严重污染<sup>[2]</sup>,而且回收利用率低<sup>[3]</sup>,导致每年约产生 2 400 万 t 包装废弃物。开发环保、可降解的缓冲包装材料来替代发泡塑料成为近年来的研究热点。淀粉是优良的可再生天然高分子材料,来源广泛,价格低廉,是可生物降解的环境友好型材料。淀粉材料本身具有聚苯乙烯泡沫塑料所没有的抗静电作用<sup>[4]</sup>,更适于作为运输包装材料,因此以淀粉为原料的发泡材料广受关注。

挤出、烘焙、模压工艺是淀粉材料发泡采用的主要方法。挤出工艺方法中物料含水量、温度和螺杆组

合形式、转速等影响着物料的剪切作用,从而影响发泡体的性能<sup>[5]</sup>。挤出发泡工艺制品受挤出头形状的限制,只能生产条状或片状等同一方向截面形状相同的样品,不能制备形状复杂、体积较大的发泡材料,难以满足不同商品的使用需求。烘焙发泡研究中原料配比及相关添加剂种类等对所制得的发泡材料的吸水性、机械性能和降解性都有很大的影响<sup>[6-7]</sup>。采用烘焙发泡法需要较长的加工时间,影响生产效率,而且高温干燥会使材料产生变形,引起整体结构的破坏<sup>[8]</sup>。由于纯淀粉的发泡材料有较高的脆性和较低的机械性能<sup>[9]</sup>,添加纤维可以提高发泡制品的压缩强度<sup>[10]</sup>。马铃薯淀粉和废纸纤维质量比为 1 : 2,纤维、发泡剂、增塑剂三者质量之比为 10 : 0.75 : 1.3 时,通过烘焙加工方法得到的发泡材料,抗压强度可达到 850 kPa<sup>[11]</sup>。

笔者采用模压发泡工艺,选用糊化温度低、成膜

收稿日期: 2010-12-05

作者简介: 武娟娟(1985—),女,河北人,天津科技大学硕士生,主攻可降解发泡包装材料。

通讯作者: 康勇刚(1957—),男,辽宁人,天津科技大学教授,主要研究方向为缓冲材料、运输包装。

性能较好的马铃薯淀粉作为熔体基材,选用废弃新闻纸作为纤维来源,以满足可降解、可回收再用或堆肥等有利于环保的要求。研究纤维与淀粉不同的混配比例对材料的结构、密度以及力学性能的影响。在前期探索实验的基础上,通过添加发泡剂和增塑剂来提高产品性能。

## 1 实验

### 1.1 材料

原料采用马铃薯淀粉(贵州水城县兴龙精淀粉有限公司),白色具有光泽,无异味,平均粒径为  $50\ \mu\text{m}$ ,直链淀粉约占  $25\%$ <sup>[12]</sup>;纤维来源为废弃新闻纸;聚乙烯醇 PVA-1788(山西三维化工有限公司),工业级,粉末粒度为 80 目;碳酸氢钠,分析纯(天津市江天化工技术有限公司)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 原料配比

各种原料使用前,采用红外水分测试仪测试含水量。选取定量废弃新闻纸(含水量约为  $11\%$ )浸泡 12 h 后以  $1800\ \text{r/min}$  的速度水力碎浆 2 h,得到  $1\%$  的浆液,用 60 目的尼龙网滤去部分水分,控制纤维浆的含水量为  $75\%$ 。将 PVA 粉末、马铃薯淀粉、水、纤维浆按照原料配比先在 1 L 玻璃杯内混合,再放入  $90\ ^\circ\text{C}$  水浴锅中并不断搅拌,40 min 后取出玻璃杯,待材料冷却至室温再加入发泡剂( $\text{NaHCO}_3$ )并搅拌混合。原料配比见表 1。

表 1 淀粉-纤维发泡实验原料配比

Tab. 1 Formulation of materials for foaming process

样品 编号	原料配比					
	$m_{\text{纤维}}$ $m_{\text{淀粉}}$	$m_{\text{PVA}}$ $m_{\text{淀粉}}$	$m_{\text{碳酸氢钠}}$ $m_{\text{淀粉}}$	水质量 分数/ $\%$	淀粉质 量/g	水质 量/g
F <sub>0</sub>	0	0.2	0.4	70	50	186.67
F <sub>0.5</sub>	0.5	0.2	0.4	70	50	245
F <sub>1.0</sub>	1.0	0.2	0.4	70	50	303.33
F <sub>1.5</sub>	1.5	0.2	0.4	70	50	361.67
F <sub>2.0</sub>	2.0	0.2	0.4	70	50	420

#### 1.2.2 试样制备

将混配的原料定量后放入已预热的模具内(模腔长宽尺寸为  $100\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ ,高度调节至  $5\ \text{mm}$ ),发泡温度确定为  $170\ ^\circ\text{C}$ ,合模压力为  $23\ \text{kPa}$ ,保压 5 min 后取出样条。制成不同淀粉-纤维配比的测试样

品,每组测试样品数量不低于 5 个。

### 1.2.3 性能测试

将测试样品在温度为  $(23 \pm 2)\ ^\circ\text{C}$ ,相对湿度为  $(60 \pm 5)\%$  的环境下处理 48 h,在接近标准环境的条件下测试材料各项性能。参考 GB/T 6343—1995 测定试样的表观密度;参考 GB/T 8168—1987,选择  $10\ \text{mm/min}$  的加载速度在微机控制万能试验机(RG125,深圳市瑞格尔仪器有限公司)上进行静态压缩试验,得到载荷-位移关系曲线;参考 GB/T 1449—2005 测试弯曲性能,加载速度为  $10\ \text{mm/min}$ ,跨距选择  $16h$ ( $h$  为试样的厚度),最大跨距  $95\ \text{mm}$ 。测试结果以各组样品测试数据的平均值表示。

## 2 结果与分析

### 2.1 纤维添加量对试样结构的影响

试验中 F<sub>0</sub> 组材料(无纤维添加)的样品形成中空结构且表面有破裂产生,不再进行各项测试;其余各组材料均可制备成表面致密的测试样条。F<sub>0</sub> 组材料的中空问题是由于淀粉材料在  $70\%$  含水量且高温环境下,熔体黏度偏低,物料流动性强,部分原料从上下模具的夹缝中溢出,而留在模具内的物料形成的气泡表面张力小,在水和发泡剂的作用下泡体不断扩大并与周围气泡合并,最终泡壁变薄,发生塌陷或破裂,无法制成可测试样品。添加纤维后,淀粉材料的黏度得到调节,所以其它组材料在给定的成型条件下获得了发泡结构。各组样条的截面图见图 1。

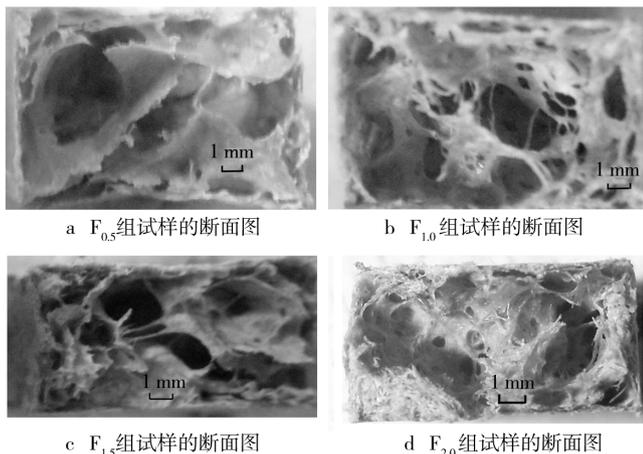


图 1 淀粉-纤维发泡材料断面图

Fig. 1 The fracture surface of starch-fiber foaming material

从截面图来看,试样内部均产生了孔洞或腔室,

而且中部孔洞较多密度较小,四周密度大,这是样品厚度较大时模压发泡材料出现的特点。随着纤维量的增多材料内部结构发生了明显变化, $F_{0.5}$ 组试样内部由较大的腔室组成,孔壁为较连续的淀粉膜状材料; $F_{1.0}$ 、 $F_{1.5}$ 组试样腔室较 $F_{0.5}$ 组小,泡壁有纤维状的支架结构; $F_{2.0}$ 组材料纤维分布明显,四周较厚,中空体积大,泡状空腔分布不均匀,样品在脆断时部分结构被拉出是形成界面空洞的一个原因。

## 2.2 纤维添加量对试样表观密度的影响

随着纤维含量的增加,发泡试样的表观密度增大,见图2。由于纤维具有一定的亲水性,随着纤维

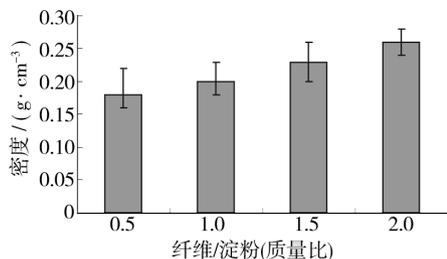


图2 纤维与淀粉质量比对试样表观密度的影响

Fig. 2 Apparent density of samples under different mass ratios of fiber to starch

量的增多,材料的熔体黏度升高。表面张力和熔体黏度是阻碍气泡长大的主要原因<sup>[13]</sup>,所以泡体的体积减小,泡壁增厚,造成试样密度升高。从图1可以看到 $F_{0.5}$ 组试样内部泡壁连续,泡孔较大; $F_{1.0}$ 、 $F_{1.5}$ 组试样中连续泡壁明显减少、腔室数量增加。当纤维成为材料的主体后,试样主要是纤维搭建的三维支架结构,由于熔体黏度高,气体逸散过程中不能有效地分散纤维,材料难以形成均匀的疏松结构体,纤维结合成束状,使 $F_{2.0}$ 组试样表现出较高密度。

## 2.3 纤维添加量对发泡材料载荷能力及缓冲性能的影响

试样在承受载荷时应变和应力的变化关系见图3。被测样品在应变为0~12%范围内时,应力-应变呈线性关系,弹性模量随纤维添加比例提高而增加,纤维含量多的材料表现出的刚性较强。应变在12%~50%时,样品的泡状结构在外力作用下逐渐破坏,应力增加缓慢。纤维含量相对低( $F_{0.5}$ 组)的样品在应力为480 kPa时,开始进入平台区,随着材料变形应力缓慢增加,材料在较低应力条件下有效吸收载荷的能量。 $F_{1.0}$ 组和 $F_{1.5}$ 组试样分别在718 kPa和

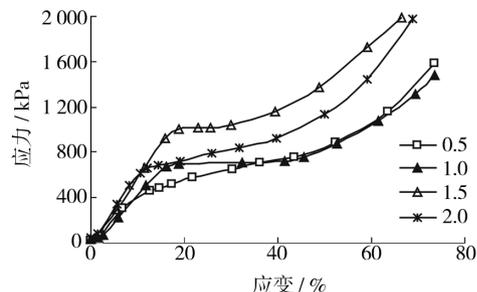


图3 纤维与淀粉质量比对试样应力-应变( $\sigma$ - $\epsilon$ )曲线的影响

Fig. 3 Stress-strain curves of samples under different mass ratios of fiber to starch

1 010 kPa 进入平台区,这说明随着纤维量的增加,材料承受应力的能力逐渐上升,能在较高应力条件下有效吸收载荷能量。当纤维与淀粉质量比为2时,淀粉熔体量相对较少,且分布不均匀,导致纤维的粘结强度降低,所以材料承压能力较质量比为1.5时低。应变大于50%时,材料的结构逐渐被压实,应力随着应变的增加快速增长。

各组样品的缓冲系数( $C$ )-最大静应力( $\sigma_{max}$ )曲线见图4。

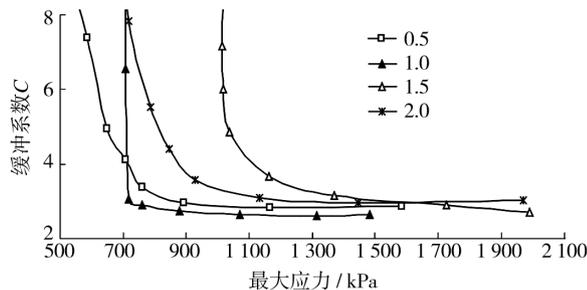


图4 纤维与淀粉质量比对试样缓冲系数-最大应力曲线的影响

Fig. 4 The cushioning coefficient-static stress curves under different mass ratios of fiber to starch

从图4可以看出,各组样品的静态压缩缓冲系数在较大的应力范围内接近最低值,各组样品的最小缓冲系数在2.6到3范围之间。 $F_0$ 、 $F_{1.0}$ 组材料在较小的应力下就表现出高的缓冲效率,在应力为720~1 500 kPa时缓冲系数为2.7左右; $F_{1.5}$ 、 $F_{2.0}$ 组的样品在高的应力下表现出高的缓冲效率,最小缓冲系数为2.71,对应最大应力为1 989 kPa。纤维量的增加能够提高淀粉纤维共混发泡材料在较大应力条件下的缓冲效率。

## 2.4 纤维添加量对发泡材料弯曲强度的影响

随着纤维添加量的增加,试样的弯曲强度上升,纤维与淀粉质量比从 0.5 变为 2.0 时,弯曲强度由 2.2 MPa 升至 3.91 MPa,见图 5。复合发泡材料的弯

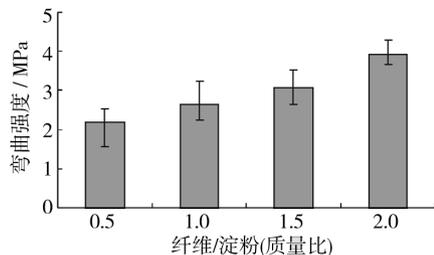


图 5 纤维与淀粉质量比对试样弯曲强度的影响

Fig. 5 The bending strength of samples under different mass ratios of fiber to starch

曲强度可以检验材料的综合力学性能,在弯曲过程中存在拉伸、压缩、剪切等多种力的作用。纤维本身的强度和纤维与淀粉的粘结强度都是影响材料弯曲和断裂的因素,纤维有增强试样拉伸强度的作用。

## 3 结论

先使淀粉与纤维浆混合并加热糊化,然后添加发泡剂,再放入模具中加工,在 170 °C,23 kPa 的模压压力,5 min 的模压时间工艺条件下,获得了淀粉-纤维共混物的发泡样品,样品成型厚度达到了 5~10 mm。

随着纤维比例的增多,发泡材料的结构会发生变化,当淀粉作为复合材料的主体时,材料的主要结构为连续性的泡壁和腔室,纤维起增强作用但同时也影响了泡体结构的均匀性;当纤维作为主体时,材料由纤维的空间支架结构组成,淀粉主要起粘结剂的作用,纤维的束状结构增多。这 2 种结构在外力作用下均能通过形变吸收能量,具有缓冲功能。

当纤维与淀粉质量比由 0.5 增至 2 时,材料的承载能力由 480 kPa 增加至 1.01 MPa,缓冲系数值在 2.6~3 范围内有小幅变化,拓宽了不同应力条件下的缓冲保护范围;样品的弯曲强度由 2.2 MPa 升至 3.91 MPa。

通过模压加工工艺能够使淀粉-纤维复合材料形成发泡结构或纤维构架结构,淀粉和纤维比例决定了

材料的结构;同时物料混合的均匀程度、加工工艺条件、添加剂的种类和添加量也影响着材料的结构和力学性能。

## 参考文献:

- [1] 艾凯数据研究中心. 2009 年中国泡沫塑料产量统计表 [EB/OL]. (2010-03-26). <http://www.icandata.com/data/201026/032614L642010.html>.
- [2] 秦国民,田代年.“白色污染”的危害及治理对策[J]. 黑龙江环境通报,2005,29(1):16-18.
- [3] 侯树亭. 中国 EPS 泡沫塑料回收利用状况及技术进展[J]. 塑胶工业,2006(5):25-27.
- [4] 中国石油和化学工业协会. 2005 年 5 月泡沫塑料制品产量[J]. 中国石油和化工经济数据快报,2005(12):67.
- [5] CHA J Y, CHANG D S, SEIB P A, et al. Physical Properties of Starch-based Foams as Affected by Extrusion Temperature and Moisture Content [J]. Ind Crops Prods, 2001(14):23-30.
- [6] DUJDAO, MANISARA, PITT. Characterization of Starch/poly( $\epsilon$ -caprolactone) Hybrid Foams[J]. Polymer Testing, 2004, 23(6):651.
- [7] PREECHAWONG, PEESAN, SUPAPHOL. Preparation and Characterization of Starch/poly(L-lactic acid) Hybrid Foams[J]. Carbohydrate Polym, 2005, 59(3):329.
- [8] 杨文斌,谢拥群. 植物纤维发泡包装材料的干燥[J]. 干燥技术与设备,2007(5):279-283.
- [9] 周建,罗学刚. 国外可降解淀粉发泡材料最新研究进展[J]. 材料导报,2006(10):64-68.
- [10] LAURA G Carr, DUCLERC F. Influence of Fibers on the Mechanical Properties of Cassava Starch Foams [J]. Polym Environ, 2006(14):179-183.
- [11] 李友良,王家俊. 废纸浆发泡缓冲材料的研究[J]. 包装工程,2008,29(11):5-7.
- [12] 吉宏武,丁霄霖. 马铃薯直链淀粉与支链淀粉的分离方法[J]. 食品科技,2000(6):627.
- [13] 裴璐. 纸浆模塑制品发泡机理的研究[D]. 西安:西安理工大学,2007.