

机械活化甘蔗渣制备缓冲包装材料的研究

江道海, 黄祖强, 胡华宇, 苏东娇, 王楠

(广西大学, 南宁 530004)

摘要: 采用自制搅拌球磨机对甘蔗渣进行机械活化预处理, 以木薯淀粉为粘合剂, 碳酸氢钠、碳酸氢铵、碳酸铵复配为发泡剂, 以滑石粉为填料, 制备植物纤维缓冲包装材料。以静态压缩曲线为评价指标, 分别研究了机械活化时间, 甘蔗渣的粒径, 粘合剂、发泡剂和填料用量等因素对缓冲包装材料性能的影响, 并利用扫描电镜对缓冲包装材料进行表征分析。研究结果表明: 机械活化能有效地提高甘蔗渣与粘合剂、填料等的相容性, 从而有效提高了缓冲包装材料的性能。

关键词: 甘蔗渣; 机械活化; 木薯淀粉; 缓冲包装材料; 静态压缩

中图分类号: TB485.1; T487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)03-0001-04

Research on Cushion Packaging Material Prepared by Mechanically Activated Bagasse

JIANG Dao-hai, HUANG Zu-qiang, HU Hua-yu, SU Dong-jiao, WANG Nan

(Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Bagasse was mechanically activated by a self-made stirring-type ball mill. The plant fibre-based cushion packaging material was prepared by using mechanically activated bagasse as raw material, cassava starch as adhesive, sodium bicarbonate, ammonium bicarbonate and ammonium bicarbonate compounded as foaming agents and talcum powder as filler. The effects of mechanical activation time, particle size of bagasse, and dosages of adhesive, foaming agent and filler on the performance of cushion packaging material were investigated by using static compression curve as evaluation index. The structure of cushion packaging material was also characterized by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that mechanical activation can significantly enhance the compatibility among bagasse, adhesive and filler, which effectively improve the performance of cushion packaging material.

Key words: bagasse; mechanical activation; cassava starch; cushion packaging material; static compression

植物纤维缓冲包装材料是以植物纤维和淀粉为主要原料制备的一种新型缓冲包装材料, 该材料以其环保、生产工艺简单、原料来源广等特点成为世界各国开发的热点^[1-2]。理想纤维缓冲材料的结构应为立体网状结构, 这一结构的强度取决于纤维素本身及其纤维束之间的联结强度^[3]。为保证这一结构的实现, 应使离散的纤维在一定的介质作用下形成网状结构, 并使纤维间相互联结, 当介质除去后形成人们所期待的纤维素纤维缓冲材料。目前, 开发植物纤维

发泡制品的工艺方法主要集中在添加化学发泡剂, 原料通过化学发泡剂的作用发泡, 形成颗粒型发泡纸浆或在模具中一次发泡成型; 但由于植物纤维和发泡剂、粘和剂和填料等的相容性比较差, 亲和力不够好, 从而影响到材料的性能和强度。因此需对天然纤维进行预处理以改变其相容性, 提高材料的性能^[4]。目前对植物纤维预处理的方法主要有: 机械粉碎、微波、蒸汽爆破、超声波、高能电子辐射、酸处理、碱处理、过氧化处理、有机溶剂处理或者 2 种以上预处理的组合

收稿日期: 2010-11-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51064002); 广西南宁市科技攻关项目(201002021A)

作者简介: 江道海(1985—), 男, 浙江人, 广西大学硕士生, 主攻天然产物的机械活化及其制备天然高分子功能材料。

通讯作者: 黄祖强(1965—), 男, 广西人, 广西大学教授, 主要研究方向为天然产物的机械活化及其制备天然高分子功能材料。

处理^[5-8]。已对甘蔗渣的机械活化研究发现:机械活化预处理对甘蔗渣的结晶结构和理化性质产生了显著的影响,并能有效提高其化学反应活性^[9]。在此基础上,采用自制搅拌球磨机对甘蔗渣进行机械活化预处理,以木薯淀粉为粘合剂,碳酸氢钠、碳酸氢铵、碳酸铵复配为发泡剂,滑石粉为填料,制备植物纤维缓冲包装材料。以静态压缩曲线为评价指标,分别研究机械活化时间、甘蔗渣的粒径、粘合剂含量、发泡剂用量和填料含量等因素对缓冲包装材料性能的影响,并利用扫描电镜对缓冲包装材料进行表征分析。

1 实验

1.1 材料与设备

材料:甘蔗渣(SCB),南宁糖业股份有限公司;木薯淀粉,广西明阳生化股份有限公司;碳酸氢钠(AR),天津市北方天医化学试剂厂;碳酸氢铵(AR),上海试剂四赫维化工有限公司;碳酸铵(AR),西陇化工股份有限公司;聚乙烯醇(工业级),广西维尼龙纶集团有限公司;滑石粉(工业级),江西京东药业有限公司;丙三醇(AR),上海申博化工有限公司;二甲硅氧烷(工业级),北京航萃有机硅厂;硬脂酸(AR),天津市北方天医化学试剂厂。

仪器设备:S212 恒速搅拌器,上海申顺生物科技有限公司;101A-2B 型电热鼓风干燥箱,上海实验仪器厂有限公司;AB204-N 电子分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;搅拌球磨机,自制;成型模具,自制;DNS-100 电子万能试验机,长春试验机研究所有限公司;S-570 型扫描电子显微镜,日本日立。

1.2 方法

1.2.1 甘蔗渣的机械活化^[10]

实验时在研磨筒中加入磨介质 300 mL(堆体积),按实验设计要求,调节好转速和恒温水浴温度,加入一定量的甘蔗渣,达到规定活化时间后取出,将磨球与甘蔗渣分离,样品过筛密封保存,备用。

1.2.2 缓冲包装材料的制备

在机械搅拌的条件下,按试验设计要求将粘合剂、发泡剂、填料、增塑剂、助剂和甘蔗渣等依次加入到盛有一定量水的烧杯中搅拌混匀后,将其倒入自制成型模具中,再放入电热鼓风干燥箱,在 120 °C 条件下反应 5 h,即得到缓冲包装材料。

1.2.3 缓冲包装材料性能测定

应力(σ)-应变(ϵ)曲线,采用 GB 8168-87 中的 A 法进行测试^[11]。试验上压板的速度为(12±3) mm/min,接近于静态力对实验样品逐渐增加载荷,得到压缩过程中的压缩力和相应的形变,为消除材料尺寸的影响,将其按(1)式和(2)式换算成应力-应变曲线。

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (1)$$

式中: σ 为应力(N/cm²); P 为所加载荷(N); A 为试样面积(cm²)。

$$\epsilon = \frac{T_0 - T}{T} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ϵ 为应变; T_0 为试样初始厚度(cm); T 为试样压缩过程中的厚度(cm)。

2 结果与讨论

2.1 影响材料缓冲性能的因素

研究表明,机械活化时间、甘蔗渣的粒径、粘合剂含量、发泡剂用量和填料含量等因素对材料的性能有较大的影响。

2.1.1 机械活化时间对材料静态压缩曲线的影响

固定淀粉占甘蔗渣和淀粉总质量的 30%,发泡剂占甘蔗渣和淀粉总质量的 15%,填料占甘蔗渣和淀粉总质量的 30%,考察甘蔗渣的机械活化时间对静态压缩曲线的影响,结果见图 1。

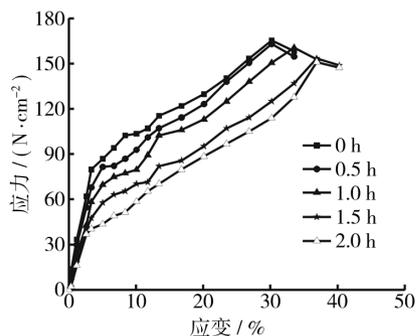


图 1 机械活化时间对静态压缩曲线的影响

Fig. 1 Effect of mechanical activation time on static compression curve

从图 1 可以看出,在相同的应变下,应力随着机械活化时间的增加而减小。说明了经过机械活化处理后的甘蔗渣能有效提高材料的缓冲性能。这是因

为甘蔗渣经过机械活化处理后,木素对纤维素的支撑保护作用减弱,纤维束变得松散,结晶结构发生了改变,随着活化时间的延长分裂成不规则的小片状结构,结晶度下降,不定型区含量增多,比表面积增大,氢键能量增强,稳定性降低,自由羟基含量增多^[12-13],从而使甘蔗渣的浸润性得到了改善,与其他物质的相容性得到了提高,更容易形成空间骨架,提高了材料的缓冲性能。

2.1.2 甘蔗渣粒径对材料静态压缩曲线的影响

固定甘蔗渣机械活化时间为 2 h,淀粉占甘蔗渣和淀粉总质量 30%,发泡剂占甘蔗渣和淀粉总质量的 15%,填料占甘蔗渣和淀粉总质量的 30%,考察甘蔗渣的粒径对静态压缩曲线的影响,结果见图 2。

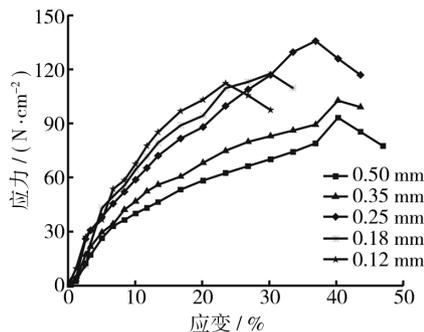


图 2 甘蔗渣粒径对静态压缩曲线的影响
Fig. 2 Effect of the particle size of bagasse on static compression curve

从图 2 可知,在相同应变条件下,应力随着甘蔗渣粒径的增大而逐渐减小。这是因为粒径越大,对泡沫体的破坏力越小,而泡沫越多,材料越容易蓬松,使得材料的强度减小,但缓冲效果好;而随着甘蔗渣粒径的减小,比表面积增大,与粘合剂等的接触几率大,从而增大了它们的相容性,使得材料具有一定的机械强度;但是粒径过小,胶粘作用加剧,造成粘合剂团聚,不易形成一个大骨架,所以缓冲效果较差,材料变得僵硬^[14]。

2.1.3 粘合剂含量对材料静态压缩曲线的影响

固定甘蔗渣机械活化时间为 2 h,发泡剂占甘蔗渣和淀粉总质量的 15%,填料占甘蔗渣和淀粉总质量的 30%,考察淀粉粘合剂的含量对静态压缩曲线的影响,结果见图 3。

从图 3 可以看出,在相同应变条件下,应力随着粘合剂含量的增加而增大,说明粘合剂在一定程度上能提高材料的性能。因为实验中加入少量聚乙烯醇

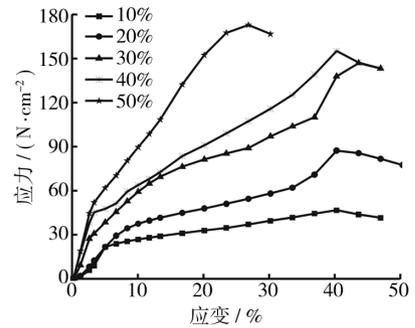


图 3 粘合剂质量分数对静态压缩曲线的影响

Fig. 3 Effect of adhesives dosage on static compression curve

与淀粉共用,起到协同粘结作用。这是因为淀粉颗粒糊化后嵌于与聚乙烯醇中形成高聚物大分子链,与之紧密结合,从而使得材料具有一定的强度^[15]。淀粉含量提高,聚乙烯醇与之产生的协同作用增大,使得甘蔗渣及其它原料的粘性更好,结合更紧密。淀粉含量过高,淀粉链段容易缠绕在一起,形成团状结构,空间上远离大分子骨架,影响了材料的强度;且淀粉含量过大,会使体系粘度过大,阻碍了甘蔗渣的分散,影响材料的均匀性,材料变硬,造成材料的缓冲性能不佳^[4]。

2.1.4 发泡剂含量对材料静态压缩曲线的影响

固定甘蔗渣机械活化时间为 2 h,粘合剂占甘蔗渣和淀粉总质量 30%,填料占甘蔗渣和淀粉总质量的 30%,考察发泡剂的含量对静态压缩曲线的影响,结果见图 4。

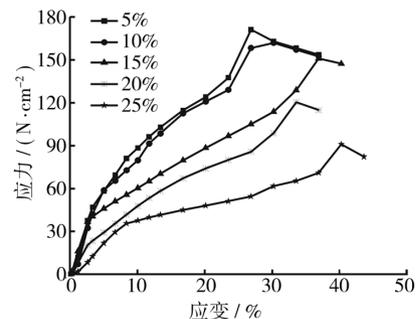


图 4 发泡剂质量分数对静态压缩曲线的影响

Fig. 4 Effect of foaming agent dosage on static compression curve

由图 4 可知,在相同应变条件下,应力随着发泡剂用量的增多而变小。这是因为发泡剂的用量从根本上决定了反应过程中产生气体的多少,并且发泡剂在体系中的分散程度也决定了材料制品的泡孔大小

及均匀程度^[4]。发泡剂用量少则分解产生的气体少,从而泡孔少,材料的强度高,但缓冲效果差;反之发泡剂用量增多则分解产生的气体增加,从而泡孔增多,材料的强度降低,缓冲效果变好;但发泡剂用量过多,气泡之间互相结合产生大气泡,造成发泡不良。

2.1.5 填料含量对材料静态压缩曲线的影响

固定甘蔗渣机械活化时间为 2 h,粘合剂占甘蔗渣和淀粉总质量的 30%,发泡剂占甘蔗渣和淀粉总质量的 15%,考察填料含量对静态压缩曲线的影响,结果见图 5。

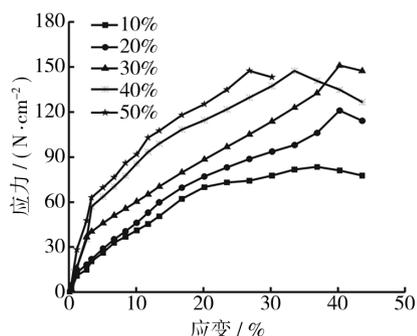


图 5 填料质量分数对静态压缩曲线的影响

Fig. 5 Effect of filler dosage on static compression curve

由图 5 可知,在相同的应变条件下,应力随着填料含量的增多而逐渐增大。这是因为滑石粉作为刚性填料,具有提高刚性和减小翘曲变性的作用^[14]。因为滑石粉颗粒较细,有利于在物料中均匀分散,随着其含量的增大,物料体系的粘度逐渐减小,材料中的孔隙减少,从而使得材料的强度增大,但缓冲性能降低;相反,填料不足的情况下,材料的孔隙增多,缓冲性能好,但材料强度较低。

2.2 扫描电镜分析

原甘蔗渣和活化 2 h 的甘蔗渣制得的缓冲包装材料的形貌见图 6。从图 6a 和 b 可以看出,用原甘蔗渣制备的缓冲包装材料中,甘蔗渣纤维素依旧保持自身的形状,在半纤维素和木质素的作用下呈束状结构,排列整齐紧密,纤维束表面光滑,且沿着同一方向,粘合剂、填料以及 PVA 等大部分只附着在甘蔗渣的表面,并没有渗透到甘蔗渣的内部。从图 6c 和 d 可以看出,活化 2 h 的甘蔗渣制得的缓冲包装材料的微观结构已经发生了明显的变化,其表面变得更加密实和平整,且其中的孔隙减少了,说明了机械活化预处理能够提高甘蔗渣与其他原料的相容性。这是因为甘蔗渣经过机械活化后其颗粒形貌和结晶结构均

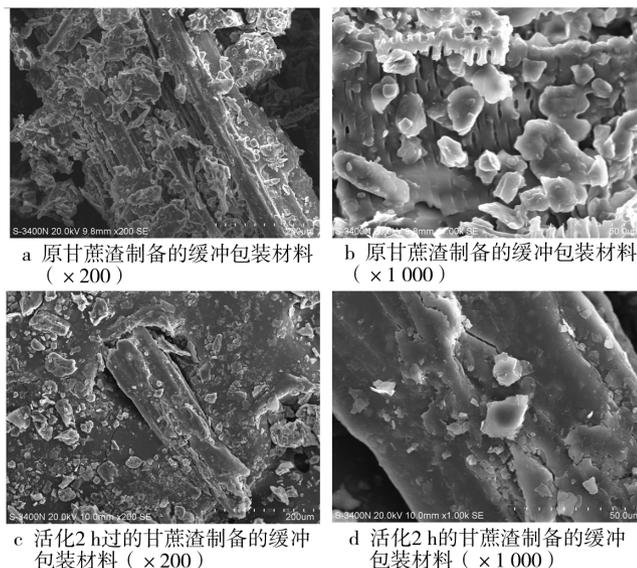


图 6 原甘蔗渣和活化 2 h 的甘蔗渣制备的缓冲包装材料的扫描电镜图

Fig. 6 SEM image of cushion packaging materials made by bagasse and bagasse activated for 2 h

受到破坏,纤维素、半纤维素、木质素包裹交缠的结构被破坏,纤维束之间变蓬松,有利于填料等渗入到甘蔗渣内部,从而增加粘合剂、填料等与甘蔗渣的界面相容性,提高材料的缓冲性能。

3 结论

通过研究机械活化时间等因素对机械活化甘蔗渣制备缓冲包装材料的性能的影响,得到较优的反应条件为:机械活化时间 2 h,甘蔗渣的粒径 0.25 mm,粘合剂、发泡剂、填料分别占甘蔗渣和淀粉总质量的 30%,15%和 30%。通过扫描电镜对比分析可知,机械活化预处理提高了甘蔗渣与其他原料的相容性,这是因为甘蔗渣经过机械活化后颗粒形貌和结晶结构均受到破坏,纤维素、半纤维素、木质素包裹交缠的结构被破坏,纤维束之间变蓬松,从而增加了粘合剂、填料等与甘蔗渣的界面相容性,提高了材料的缓冲性能。

参考文献:

- [1] 戴宏民. 新型绿色包装材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [2] 耿东伟,许文才,曹国荣. 环保型缓冲包装材料的现状及发展前景[J]. 包装工程,2004,25(4):11-13.

表 2 EPO 材料缓冲系数曲线试验值与预测值的对比

Tab.2 Comparison of prediction and test results of EPO cushioning coefficient curve

t /m	h /m	s /kPa	G (实测)/g	G (预测)/g	G 的 误差/g	误差百 分比/%
0.05	0.76	3.45	57.05	55.72	1.33	2.33
0.05	0.76	4.83	59.54	57.21	2.33	3.91
0.05	0.76	6.21	65.05	63.96	1.09	1.68
0.05	0.76	7.59	72.01	75.23	3.22	4.47
0.05	0.76	8.28	75.78	82.68	6.90	9.11

试验点,试验过程中只需冲击 10 次,且具有较高预测精度,可以作为泡沫塑料缓冲系数曲线快速测试的一种方法。

参考文献:

- [1] JANSSEN R R. A Method for the Paper Selection of a Package Cushion Material and Its Dimensions[R]. North American Aviation,1952.
- [2] FRANKLIN P E, HATAE M T. Shock and Vibration Handbook. Packaging Design[M]. New York: McGraw-Hill Book Inc,1961.
- [3] ANSORGE T, NENDEL K. Calculation of Cushion Dia-

grams Using a Physical Model[J]. Packaging Technology & Science,1998,11:1-8.

- [4] SEK M, KIRPATRICK J. Prediction of Cushioning Properties of Corrugated Fiberboard from Static and Quasi-dynamic Compression Data[J]. Packaging Technology & Science, 1997(10):87-94.
- [5] SEK M. A New Method for Determination of Cushion Curves[J]. Packaging Technology & Science, 2000, 13: 249-255.
- [6] LYE S W, CHUCHOM S. Predictive Characterization Model for Impact Cushioning Curves: Configuring the Predictive Characterization Model[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1997(6):209-214.
- [7] DAUM Matthew. A Simplified Process for Determining Cushion Curves: the Stress-energy Method [EB/OL]. [2010-07-10]. www.pdfbook4u.com/Curves.html.
- [8] 张波涛. 应力-能量法在测定泡沫塑料缓冲曲线中的应用[J]. 包装工程, 2008, 29(1):59-65.
- [9] 余本农, 平幼妹. 加载速度对聚苯乙烯缓冲材料静态压缩特性的影响[J]. 包装工程, 1995, 16(5):10-12.
- [10] 徐伟民, 孙国正, 曾山. 基于神经网络包装缓冲特性预测模型的研究[J]. 包装工程, 2004, 25(2):39-33.
- [11] 徐伟民. 缓冲特性曲线 BP 神经网络 MATLAB 上的方便实现[J]. 包装工程, 2004, 25(3):181-182.

(上接第 4 页)

- [3] 李新平, 索晓红. 纤维素纤维发泡缓冲包装材料的概述[J]. 包装工程, 2007, 28(4):182-184.
- [4] 高德, 常江, 巩雪. 玉米秸秆缓冲包装材料的研究[J]. 包装工程, 2007, 28(1):27-29.
- [5] SUN Y, CHENG J Y. Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production a Review[J]. Bioresource Technology, 2002, 83(1):1-11.
- [6] HENDRIKS A T W M, ZEEMAN G. Pretreatments to Enhance the Digestibility of Lignocellulosic Biomass[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(1):10-18.
- [7] ZHAO H B, KWAK J H, ZHANG Z C, et al. Studying Cellulose Fiber Structure by SEM, XRD, NMR and Acid Hydrolysis[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(22):235-241.
- [8] 曹勇. 碱处理蔗渣纤维增强复合材料的生物降解[J]. 复合材料学报, 2006, 12(3):55-60.
- [9] HUANG Zu-qiang, LIANG Xing-tang, HU H Y, et al. Influence of Mechanical Activation on the Graft Copolymerization of Sugarcane Bagasse and Acrylic Acid[J].

Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(10):1737-1745.

- [10] 黄祖强, 陈渊, 梁兴唐, 等. 机械活化对木薯淀粉的直链淀粉含量及抗性淀粉形成的影响[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(3):471-476.
- [11] 索晓红, 李新平. 纤维素纤维发泡缓冲包装材料制备工艺初探[J]. 包装工程, 2006, 27(6):116-118.
- [12] 黄祖强, 高利, 梁兴唐, 等. 机械活化甘蔗渣的结构和表征[J]. 华南理工大学学报, 2009, 37(12):75-80.
- [13] HUANG Zu-qiang, LIANG Xing-tang, GAO Li, et al. Graft Co-polymerization of Mechanically Activated Sugarcane Bagasse and Acrylic Acid(Sodium Acrylate)[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2009, 60(6):1573-1580.
- [14] 王高升, 邵文泉, 王丽, 等. 农作物秸秆缓冲包装材料的研制[J]. 包装工程, 2001, 22(6):16-19.
- [15] 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.