

技术专论

淀粉/纤维可降解缓冲包装材料的制备及其性能研究

成培芳, 宋树鑫, 孙 阳, 刘建志, 张 师, 任文明

(内蒙古农业大学, 呼和浩特 010018)

摘要: 采用模压成型法制备了一种新型的可生物降解的缓冲包装材料, 并通过正交试验研究了原材料配比对材料表观密度的影响, 获得了主要的影响因素和各组分的最优配比。试验结果表明, 马铃薯淀粉与纤维的质量比为 5 : 1, PVC 含量为 45 g, 增塑剂甘油含量为 50 g, AC 发泡剂含量为 0.70 g 时, 淀粉/纤维缓冲包装材料的表观密度最大。最后对材料的缓冲性能和泡孔结构进行了研究, 并就其缓冲性能与传统的塑料缓冲包装材料进行了比较。

关键词: 马铃薯淀粉; 纤维; 最优配比; 包装材料; 表观密度; 缓冲性能

中图分类号: TB485.1; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)15-0021-04

Preparation of Starch/Fiber Degradable Cushioning Packaging Material and Study of Its Properties

CHENG Pei-fang, SONG Shu-xin, SUN Yang, LIU Jian-zhi, ZHANG Shi, REN Wen-ming

(Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract: A new degradable starch/fiber cushioning packaging material was prepared by compression molding. The influence of mixture ratios of raw materials on apparent density of the new material was studied through orthogonal experiments. The main influencing factors and optimal mixture ratios were obtained. The results showed that the starch/fiber cushioning packaging material has the maximum apparent density under the operating conditions of the ratio of potato starch and fiber 5 : 1, PVA 45 g, glycerol 50 g and AC foaming Agent 0.70 g. The cushioning property and cell structure were studied. The cushioning property of the new material was compared with that of the conventional plastic cushioning packaging material.

Key words: potato starch; fiber; optimization; packaging material; apparent density; cushioning property

20 世纪以来,发泡聚苯乙烯(EPS)缓冲包装材料被广泛用作电子产品的缓冲包装,但是 EPS 化学性能稳定,使用废弃后在自然条件下 200 年内不会自然降解,从而造成严重的“白色污染”,如果回收 EPS 进行降解,则需要耗费大量成本。因此,开发一种天然可降解的环保绿色包装材料,以替代目前广泛使用的 EPS 发泡材料,对可持续发展将具有非常重要的现实意义。进入 21 世纪后,世界各国均投入大量人力、财力进行研究开发这类较有前途的对环境有益的可降

解材料^[1]。瑞士的 Ballan D^[2] 公司研制开发了具有水溶性的丙烯酸共聚物,在该聚合物主链上引入了活性羧基,在适当的条件下(如水中或碱性溶液中)具有水溶性,可以达到断裂降解的目的;UNION CARBIDE^[3] 公司生产的聚己内酯(PCL),是以二元醇为反应开始剂而发生开环反应的产物,具有热塑性,易成型加工,商品名是 TONE。自 1975 年起已实现了商品化。但仅用于涂料和弹性体,直到现在才开始作为一种降解材料应用于薄膜包装;美国 Warner-Lam-

收稿日期: 2012-06-10

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目(2010MS0619);内蒙古农业大学本科生科技创新基金项目

作者简介: 成培芳(1981—),女,内蒙古包头人,内蒙古农业大学讲师,主要从事包装材料和包装结构设计方面的教学与研究。

通讯作者: 任文明(1957—),男,内蒙古呼和浩特人,内蒙古农业大学副教授,主要从事包装材料和包装工艺方面的教学与研究。

bert 公司生产的商品名为 Novon 的生物降解材料^[4],以糊化淀粉(主要是以玉米、土豆、芋头等淀粉)为主要原料,加入少量可生物降解的添加剂如聚乙烯醇,经螺杆挤出制成热塑性复合材料,淀粉含量达 90% 以上,具有较好的力学性能。根据制品级别的不同,可通过吹塑和流延制得薄膜,主要用于厨房用垃圾袋、家用袋,以及餐馆和超市容器衬袋;可注塑瓶子,主要用于特殊抗生素包装、卫生用品和医药市场;同时,可注塑刀叉,一次性医疗用品和瓶盖类等制品;日本合成化学工业公司也开发出商品名为“ECOMATE AX^[5]”的具有热塑性、水溶性和生物降解性的淀粉基树脂,该树脂引入具有生物降解性的改性聚乙烯醇或化学合成生物降解塑料,可在挤塑、吹塑、注塑等工艺下成型。我国生物降解塑料的研究主要集中在农膜和一次性餐具等方面。其中,淀粉基生物降解塑料的研究开始于 20 世纪 80 年代中期,90 年代初期得到迅速发展。江西科学院应用化学研究所^[6]多年来用 4 种不同工艺对淀粉进行了无序化,然后制造热塑性塑料并加工成薄膜;华南理工大学^[7]、天津大学^[8]已试制成功淀粉塑料地膜和薄膜;昆明理工大学^[9]利用我国南方资源丰富的芭蕉芋淀粉开发出芭蕉芋淀粉基生物降解塑料,可用作耐油和干性包装材料。

国内外对淀粉基生物降解材料的研究多集中在材料共混、共聚和薄膜的应用上,对发泡缓冲材料的研究报道较少。为此,以马铃薯淀粉、纤维、增塑剂甘油、PVA 树脂和 AC 发泡剂为主要原料,采用模压工艺,研究开发一种新型的淀粉基生物降解缓冲包装材料,并通过对该材料表观密度进行分析研究,确定该材料的最佳生产工艺配方,为生物降解缓冲包装材料的开发与研究提供参考。

1 试验

1.1 材料与仪器设备

材料:马铃薯淀粉,平均粒径为 65 nm(呼和浩特华欧淀粉有限责任公司);纤维,废旧新闻纸;PVA,聚合度 1788,工业级,粉末粒度为 60 目(北京有机化工厂);甘油,分析纯(天津化学试剂六厂);AC 发泡剂(常州市建宏商贸有限公司)。

仪器设备:XLB-DC 型电磁平板硫化机(株洲时代新材料科技股份有限公司);HH-4 型恒温水浴锅

(国华电器有限公司);MGC-300H 型恒温恒湿箱(上海一恒科技有限公司);GZX-9240MBE 型鼓风干燥器(上海博迅实业有限公司医疗设备厂);微电脑拉力剥离试验机(东莞市星江电子有限公司);电子天平,感量为 0.001 g(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);XSP-2C 双目生物显微镜(上海巴拓仪器有限公司)。

1.2 制备工艺

淀粉/纤维试样的制备工艺流程见图 1。

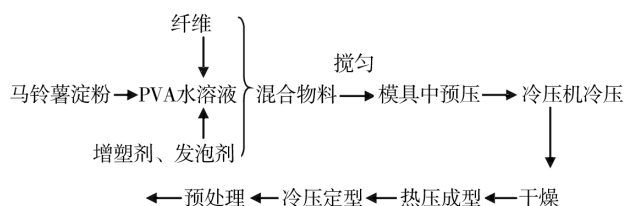


图 1 淀粉-纤维试样的制备工艺流程

Fig. 1 The preparation process flow chart of starch and fiber sample

1.3 淀粉/纤维试样性能的测定

表观密度的测定,参照 GB/T 6343—1995^[10] 的方法进行。

缓冲性能测定,参照 GB/T 8168—2008^[11] 的方法,对片材进行预处理之后,测量各试样的原始厚度,试验试样尺寸为直径 100 mm 的圆,将试样放在试验机的上下压块之间,分别对试样进行静态压缩试验直至试样被压溃,试验机将自动记录下压力值和试样对应的受压变形量。加载速度为 (12 ± 3) mm/min。

2 结果与分析

2.1 淀粉/纤维缓冲材料最佳工艺配方优化设计

通过前期的单因素试验表明,马铃薯淀粉与纤维的质量比、PVA、增塑剂和发泡剂这 4 个因素的添加量对材料的缓冲性能有影响,所以本试验在上述对设备与工艺分析允许的范围内每个因素取 3 个水平,以上述 4 个因素为 A, B, C, D 安排四因素三水平 $L_9(3^4)$ 正交试验来确定制备淀粉-纤维缓冲包装材料各组分的最优配比。试样厚度:35 mm。因素水平见表 1,正交设计及试验结果见表 2。

从表 2 中可知,9 号试验 A3B3C2D1 的表观密度最大。根据极差的大小判断,各因素的主次顺序为 $B > D > A > C$,即 PVC > AC 发泡剂 > 马铃薯淀粉与纤

表 1 因素水平表

Tab.1 Table of levels and factors

水平	因素			
	A	B/g	C/g	D/g
1	5 : 1	35	40	0.70
2	3.5 : 1	40	50	0.75
3	2.75 : 1	45	60	0.80

表 2 试验结果

Tab.2 Table of experiment results

试验号	因素				表观密度 /(g · cm ⁻³)
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	0.796
2	1	2	2	2	0.758
3	1	3	3	3	0.790
4	2	1	2	3	0.732
5	2	2	3	1	0.728
6	2	3	1	2	0.794
7	3	1	3	2	0.736
8	3	2	1	3	0.712
9	3	3	2	1	0.839
$X_1/(g \cdot cm^{-3})$	0.781	0.755	0.767	0.788	
$X_2/(g \cdot cm^{-3})$	0.751	0.733	0.776	0.763	
$X_3/(g \cdot cm^{-3})$	0.762	0.808	0.751	0.745	
极差 R/ (g · cm ⁻³)	0.030	0.075	0.025	0.043	

维质量比>甘油,最优水平组合为 A1B3C2D1。

由于表 2 中没有 A1B3C2D1 组合,所以必须对其进行验证性试验。以 A1B3C2D1 组合条件,即马铃薯淀粉与纤维质量比为 5 : 1,PVA45 g,甘油 50 g,AC 发泡剂 0.70 g,进行 3 次重复试验,试验结果为材料的表观密度达到 0.906 g/cm³。与正交试验中 9 号试验 A3B3C2D1 的表观密度 0.839 g/cm³ 相比较,要好于 9 号试验结果。因此,最终确定最佳的制备淀粉/纤维包装材料的工艺条件为 A1B3C2D1 组合。

2.2 淀粉/纤维缓冲材料的缓冲性能研究

2.2.1 PVA 含量对材料缓冲性能的影响

不同 PVA 含量的缓冲材料的缓冲系数与应力的关系见图 2。试验条件为马铃薯淀粉与纤维的质量比为 5 : 1,增塑剂甘油含量为 50 g,AC 发泡剂含量为 0.70 g。

从图 2 可以看出,在相同的应力条件下,PVA 含量的不同对材料的缓冲系数有很大的影响。随着 PVA 含量提高,片材的缓冲系数减小,缓冲性能提

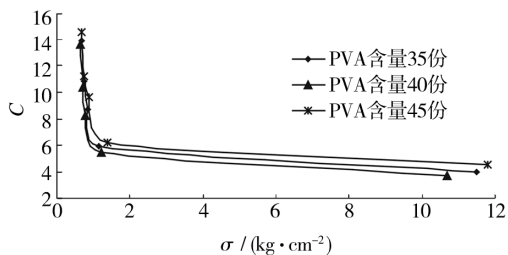
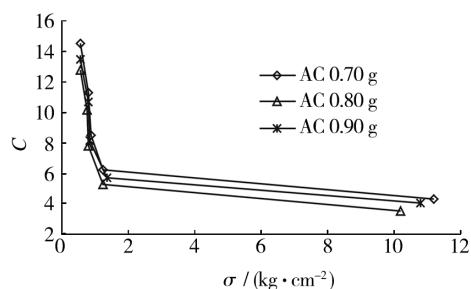
图 2 PVA 含量对材料缓冲系数-应力($C-\sigma$)曲线的影响

Fig. 2 Relationship between cushioning coefficient of material with content of PVA

高。当 PVA 含量为 40 份时,片材的缓冲系数最小,缓冲性能最好。随着 PVA 含量的不断提高,缓冲性能有所下降。主要原因是当 PVA 含量较低时,PVA 提供的大分子链较少,与淀粉产生的作用小,整个体系在高温模具中粘度偏低,无法很好地捕捉发泡剂分解产生的气体,造成片材成型后气泡不均匀,影响了片材的缓冲性能。随着 PVA 含量的增大,整个体系粘度增大,对片材发泡有利,缓冲性能有所提高。但 PVA 含量增大到一定程度后,体系粘度过大,无法保持物料所捕捉的气体,泡孔易于塌陷^[12],缓冲性能下降。

2.2.2 发泡剂 AC 含量对材料缓冲性能的影响

发泡剂是形成缓冲材料泡孔的主要因素,因此其含量的多少直接会影响材料的缓冲性能。不同 AC 发泡剂含量的缓冲材料的缓冲系数与应力的关系见图 3。

图 3 AC 发泡剂含量对材料缓冲系数-应力($C-\sigma$)曲线的影响Fig. 3 Influence of AC foaming agent content on $C-\sigma$ curves

从图 3 可以看出,当 AC 含量为 0.80 g 时,材料的缓冲系数最小,缓冲性能最好;AC 含量为 0.70 g 时,材料的缓冲系数最大,缓冲性能最差,主要原因是 AC 含量较少时,分解形成的气体少,材料发泡倍率较低,所以缓冲效果较差。随着 AC 含量的增大,物料可捕获的气体增多,发泡效果提高,因此缓冲性能提

高。但 AC 含量大于 0.80 g 时,缓冲性能开始下降,因为 AC 含量过大,瞬时分解气泡较多,形成气泡较多较大(见图 4a, b),物料无法捕获适当的气体形成均匀致密的气孔,造成气孔分布不均匀,闭孔率低,从而影响缓冲效果。

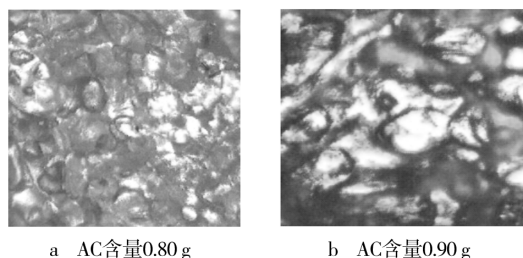


图 4 AC 含量对材料泡孔结构的影响

Fig. 4 Influence of AC foaming agent content on cell structure of the material

2.3 与传统缓冲包装材料缓冲性能的比较

将该材料与现在包装领域广为使用的发泡聚乙烯(EPE,厚度 60 mm)和发泡聚苯乙烯(EPS,厚度 40 mm)缓冲包装材料进行缓冲性能的比较,3 种不同包装材料的缓冲系数-应力($C-\sigma$)曲线见图 5。

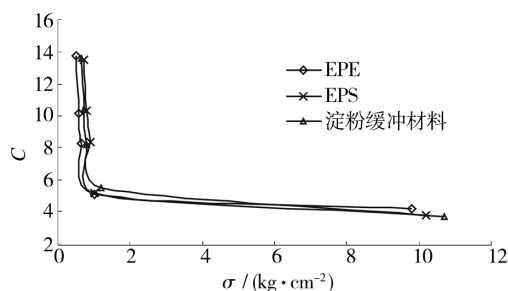


图 5 不同包装材料的缓冲系数-应力($C-\sigma$)曲线

Fig. 5 $C-\sigma$ curves of different packaging material

从图 5 可以看出,该淀粉缓冲材料与发泡制品 EPE 和 EPS 具有相近的静态缓冲规律,另外,该缓冲材料压缩后的最大回弹率达到 95% 高于 EPS (90%),因此,该材料的缓冲性能可以满足一般的包装使用要求,比较适合产品质量和脆值比较小的电子类产品(如手机、MP3 等)的缓冲包装,以代替不可降解 EPS 和 EPE 塑料缓冲材料,既可满足保护产品的要求,又可以达到环保的目的。

2.4 试验的不足及解决方法

该缓冲材料的密度($0.7 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$)高于 EPS ($0.018 \sim 0.022 \text{ g/cm}^3$)和 EPE($0.010 \sim 0.015 \text{ g/}$

cm^3),主要是由于发泡不充分,泡体分布不均匀引起的,可以通过添加成核剂和泡沫稳定剂解决。

3 结论

1) 综上所述材料各组分最佳配比为:马铃薯淀粉与纤维质量比为 5 : 1, PVA45 g, 甘油 50 g, AC 发泡剂 0.70 g, 在此条件下,得到材料的表观密度可达 0.906 g/cm^3 。

2) PVC 含量和发泡剂含量会影响材料的缓冲性能和泡孔结构,当 PVC 含量逐渐增加时,会出现缓冲性能先增加后降低的变化趋势,PVC 含量在 40 g 左右时,缓冲系数最小,缓冲性能最好;AC 发泡剂含量为 0.80 g 时,缓冲效果好。

3) 通过与 EPS 和 EPE 包装材料缓冲性能的比较发现,该材料具有和传统包装材料很接近的缓冲性能,说明利用淀粉和纤维等其它材料为原材料,制备替代 EPS 和 EPE 用于小型家电的缓冲衬垫包装材料是可行的。

参考文献:

- [1] DUJDAO, MANISARA, PITT. Characterization of Starch/poly (Caprolactone) Hybrid Foams[J]. Polymer Testing, 2004, 23(6): 651.
- [2] 益小苏,沈烈,石小英. 完全生物降解塑料发展现状[J]. 材料导报, 1994(4): 49-53.
YI Xiao-su, SHEN Lie, SHI Xiao-ying. The Development of Truly Biodegradable Plastics[J]. Materials Review, 1994(4): 49-53.
- [3] BOLIVAR A I, VENDITTI R A V, PAWLAK J, et al. Development and Characterization of Novel Starch and Alkyl Ketene Dimer Microcellular Foam Particles[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69: 262-271.
- [4] LAURA G Carr, DUCLERC F. Influence of Fibers on the Mechanical Properties of Cassava Starch Foams[J]. Polymer Environ, 2006(14): 179-183.
- [5] 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.
GAO De, CHANG Jiang, GONG Xue. Research on Corn Straw Cushion Packaging Material[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(1): 27-29.
- [6] 邱威扬,邱贤华,喻继文,等. 聚乙烯醇-淀粉共混溶液流变特性研究[J]. 高分子学报, 1996(3): 365-368.

(下转第 116 页)

- 化工中间体, 2009, 39(3): 61—64.
- XIAO Zhong-liang, WU Gui-ying. Preparation and Properties Optimization of UV Printing Ink[J]. Fine Chemical Intermediates, 2009, 39(3): 61—64.
- [2] 赵蕾. UV 胶印油墨的研制及其印刷适性的研究[D]. 北京: 北京印刷学院, 2007.
- ZHAO Lei. Study on Formulation and Printability of UV Curable Offset Ink [D]. Beijing: Beijing Institute of Graphic Communication, 2007.
- [3] 辛秀兰, 魏亚娜. 水性油墨的研究进展[J]. 中国印刷与包装研究, 2011, 3(3): 1—8.
- XIN Xiu-lan, WEI Ya-na. Research Progress of Water-Based Ink [J]. China Printing and Packaging Study, 2011, 3(3): 1—8.
- [4] 颜梅. 新型水性油墨的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2006.
- YAN Mei. Study on Novel Water-Based Ink[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2006.
- [5] HONG Xiao-yin. Synthesis and Characterization of a Hyperbranched Polyol with Long Flexible Chains and Its Application in Cationic UV Curing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77: 1353—1356.
- [6] 聂立波. UV 固化油墨的研制[D]. 长沙: 湖南大学, 2001.
- NIE Li-bo. The Development of UV curable ink[D]. Changsha: Hunan University, 2001.
- [7] 邢宏龙. 紫外光固化油墨的进展[J]. 精细与专用化学品, 2000(7): 8—10.
- XING Hong-long. The Progress of the UV Curable Ink [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2000(7): 8—10.
- [8] 金林生. 紫外光固化涂料的原料发展趋向[J]. 现代涂料与涂装, 1999(1): 37—40.
- JIN Lin-sheng. Latest Development Trend of Materials on UV-Curable Paint[J]. Modern Paint and Finishing, 1999(1): 37—40.
- [9] 张正健, 陈蕴智, 齐金标. 基于钢管标识用 UV 油墨的研制[J]. 包装工程, 2011, 32(3): 25—27.
- ZHANG Zheng-jian, CHEN Yun-zhi, QI Jin-biao. Development of UV Ink for Steel Pipe Marking[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(3): 25—27.

(上接第 24 页)

- QIU Wei-yang, QIU Xian-hua, YU Ji-wen, et al. Study on Rheological Character of Pva-starch Polymer Blended Fluid[J]. Acta Polymerica Sinica, 1996(3): 365—368.
- [7] 范良兵. 淀粉降解塑料的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- FAN Liang-bing. Preparation and Properties of Starch Based Degradable Plastic[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [8] 吴颖. 新型淀粉膜的制备及其结构和性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- WU Ying. Preparation of Novel Starch Films and Study on Their Structure and Performance[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [9] 阳超琴, 吴乐刚. 淀粉塑料的机械物理性能研究[J]. 昆明理工大学学报, 1997, 22(3): 87—92.
- YANG Chao-qin, WU Le-gang. A Study on Mechanical Properties of Starch-Based Plastics[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 1997, 22(3): 87—92.
- [10] GB/T 6343—1995, 泡沫塑料和橡胶表观密度的测定[S].
- GB/T 6343—1995, Determination of Density of Foam Plastics and Rubbers[S].
- [11] GB/T 8168—2008, 包装用缓冲材料静态压缩试验方法[S].
- GB/T 8168—2008, Testing Method of Static Compression for Package Cushioning Materials[S].
- [12] 郝维华. 缓冲包装材料中的发泡试验及工艺研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2002(5): 48—53.
- HAO Wei-hua. Study on Foam Experiment and Technology in Buffering Wrappings[J]. Journal of Heilongjiang Commercial College (Natural Sciences Edition), 2002(5): 48—53.