文章编号:1001-9731(2014)14-14072-05

纤维/淀粉复合处理对生物质缓冲包装材料性能的影响*

李方义[1],管凯凯[2],郭安福[3],刘 鹏[1],李剑峰[1],王成钊[1]

(1. 山东大学 机械工程学院 & 高效洁净机械制造教育部重点实验室,济南 250061;
2. 青岛地铁集团运营分公司,山东 青岛 260012; 3. 聊城大学 汽车与交通工程学院,山东 聊城 252059)

摘 要: 优良的成型状态及微观结构可以有效提高生物质纤维淀粉基包装材料的综合物理性能,为进一步提高材料物理使用性能,降低加工难度,对其主要原材料中的稻草纤维进行洗水、碱化处理,淀粉进行综合塑化处理。针对不同的处理组合进行了发泡成型实验以及相应材料制品的抗压强度、拉伸强度、静态压缩性能测试实验,根据实验数据对纤维、淀粉的最佳处理水平进行了定量分析:材料的抗压(拉伸)强度随着纤维碱处理程度的上升先增大后减小,最佳纤维碱处理为碱溶液浓度 8%浸泡 4 h(6%-4 h),最佳塑化剂浓度为 8%(质量分数)的甘油、乙二醇混合塑化剂。最后,结合 SEM 图像分析了纤维处理/淀粉塑化对生物质缓冲包装材料微观结构及物理性能的影响机理。

关键词: 生物质包装材料;纤维处理;淀粉塑化;物理性能

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2014.14.014

1 引 言

目前,电子元器件、家用电器、精密仪器等采用的缓冲包装材料普遍是发泡聚苯乙烯(EPS)等高分子化合物一类,该产品废弃到自然界后将对人们赖以生存的自然环境带来严重的污染,并且该类产品产生“白色垃圾”的同时,其生产过程也消耗了大量的石油资源。因此,包装行业迫切需求一种既能与传统高分子缓冲包装制品有相同性能又有环境友好性的新型缓冲包装材料。

正在研究探索的缓冲包装材料目前主要包括塑料、瓦楞纸、蜂窝纸、纸浆模塑类材料,由于塑料类包装的环境污染问题一直难以解决,而瓦楞纸、蜂窝纸类、纸浆模塑类材料虽然可降解,但大多以木材为原料,森林资源消耗严重,制造成本较高,水污染严重,也并不是塑料类包装材料的理想替代产品。本文中的生物质全降解包装制品是以植物纤维(稻草纤维、秸秆纤维等)、淀粉为主料添加一定的辅料及发泡剂通过特殊工艺制备而成,具有原料来源广、制备工艺简单、成本低廉、性价比高、全生命周期对环境无污染等优点,其相关研究日益成为国内外的热点。

国内外学者已对生物质材料缓冲制品的配方及工艺进行了大量尝试。L. Rigal 等[1]利用多种植物的杆茎纤维为原料制造缓冲包装产品,在一定配方下,新材料的缓冲强度可以和聚苯乙烯材料相当。M. O. Rutiaga 等[2-4]采用扫描电子显微镜及红外光谱分析了淀粉基在复合材料成型过程中的反应过程,分析了淀粉基对降解塑料抗拉强度和断裂伸长等力学性能指标的影响机理。M. A. Sawpan 等[5-9]针对不同缓冲材料研究了纤维结构优点与实际用途的关系,并且通过研究天然纤维的处理方法以及纤维处理对造型材料性能的影响,利用机械处理、碱处理、酶处理、微波处理等方法改善了天然植物纤维的固有性质,从而增加了纤维在复合材料中的兼容性、灵活性以及弹性。T. Kunanopparat 等[10-12]对淀粉塑化的手段进行了系统的研究,研究了不同塑化淀粉条件下缓冲材料的力学性能、降解性能的变化趋势。

从以上研究可以看出,学者们主要都是针对于某一类比例配方或者某一原材料处理对成型材料性能的影响,如淀粉的塑化程度对于压缩强度,纤维的种类及处理方式对于拉伸强度等,这种原材料处理的人为割裂使实验结果的普适性降低,难以得到综合性的结论,对实际生产的指导作用有限。为综合研究材料配伍处理后各添加成分间的相互影响机制,进一步提高纤维/淀粉基缓冲包装材料制品的综合物理性能,本文对不同的配方处理组合进行了系统的发泡成型实验,通过抗压强度、静态压缩性能测试,亦对综合处理条件下纤维的最佳碱化程度以及淀粉的最佳塑化效果进行了定量分析,并结合 SEM 图像分析了综合处理的淀粉纤维对材料内部微观形态及外在理化性能的影响机理。

2 生物质缓冲包装制品制备

2.1 实验材料及设备

2.1.1 主要实验材料

经研磨分丝处理的稻草纤维,长度 5~15 mm,长宽比 120~80,纤维粗度 50 dg;玉米原淀粉(CAS:9005-25-8);填料及添加剂,见表 1。

2.1.2 实验设备

双立柱机械热压成型机及成型模具;恒温水浴锅,

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51275278);国家博士后基金 53 批面上资助项目(2013M531591);山东大学交叉学科培育资助项目(2012JC004)
收到初稿日期:2014-01-10 收到修改稿日期:2014-02-25 通讯作者:李方义,E-mail:lifangyi2006@gmail.com
作者简介:李方义 (1969-),男,山东德州人,博士生导师,教授,从事生物质缓冲材料研究。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

型号 HHS-2;搅拌设备,型号 HWT201;扫描电子显微镜,型号 FEG250;XYD-15K 纸箱抗压实验机;电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司。

2.2 工艺配方

材料基本组成如表 1 所示。

表 1 材料成分配伍表(湿料百分比)

Table 1 Material component parameters (%)

植物纤维	淀粉	填料:滑石粉	水	复合塑化剂	活性剂:硬脂酸,PVA	发泡剂:碳酸氢钠
12	28	4	45～51	5～9.5	1.5	0.01

如表 2 所示,按二因素四水平正交实验方法进行稻草纤维的碱化处理以及淀粉的塑化处理。碱化过程中,对纤维利用表中质量比的 NaOH 溶液浸泡 6 h 后冲洗干净并晾干;复合塑化剂为甘油、乙二醇按 1∶2 的质量比添加。

表 2 因素与水平表

Table 2 Orthogonal factors table

水平	因素 A(碱化纤维)/%	B(塑化淀粉)/%
1	4	5
2	6	6.5
3	8	8
4	10	9.5

2.3 工艺过程

工艺过程分为纤维碱化、淀粉塑化、添加助剂、模压成型 4 部分,如图 1 所示。

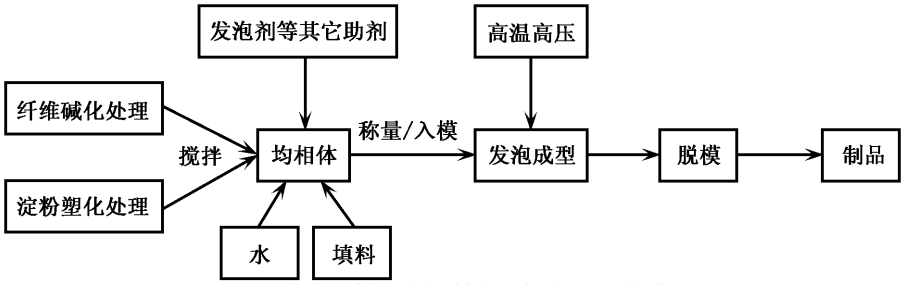


图 1 生物质缓冲包装材料成型工艺流程

Fig 1 Forming processes of the biomass cushion packaging

(1) 将 60 目的纤维放入稀释的碱溶液中进行碱化处理。纤维碱化是为了使纤维的活性羟基基团更多地显露出来,利于纤维羟基结合。

(2) 将淀粉与水按配方比例混合,然后调整恒温水浴槽的温度对其进行糊化,在搅拌的同时加入配置的复合塑化剂对淀粉进行塑化处理。

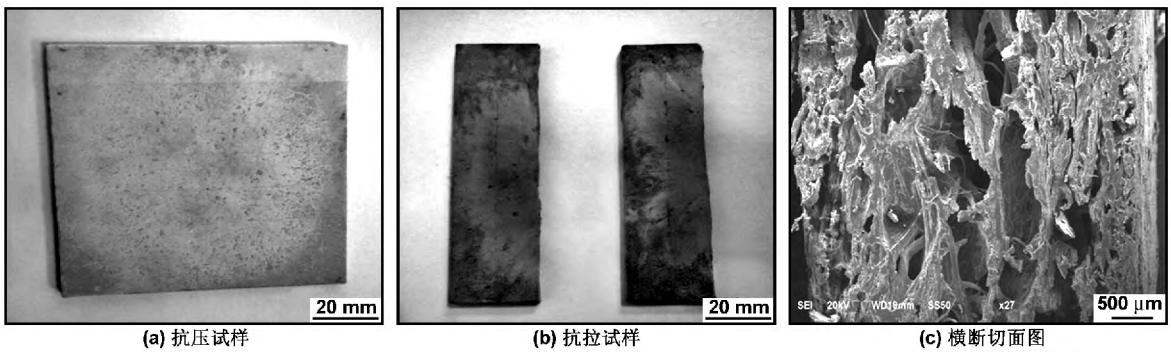
(3) 将打浆帚化处理过的纤维、塑化后的淀粉放入搅拌机中,搅拌 10 min 后,加入发泡剂、表面活性剂及其它填料充分搅拌均匀。

(4) 将搅拌好的湿料分切称重后放入模具中,设定上模温度 180 ℃,下模温度 200 ℃,压力 5 MPa,合模后保压成型 45 s,保温干燥 30 s 取出制品。制品放置在温度 20～25 ℃,相对湿度 45%～65% RH 的环境中存放一周,完成后续的相关测试实验。

3 产品性能测试

3.1 抗压强度与拉伸强度

根据 GB/T4857.4-92 包装运输包装件压力实验方法进行抗压实验,设定压缩变形 65%时的应力压强为试样的抗压强度。根据 GB 9641-88 硬质泡沫塑料拉伸性能实验方法准备实验试样并进行拉伸实验,实验试样如图 2 所示。



(a) 抗压试样 (b) 抗拉试样 (c) 横断切面图

图 2 生物质缓冲包装材料抗压、抗拉实验试样及横断切面图

Fig 2 The compression test sample, tensile test specimen and the Cross section of sample

图 2(c)为材料截面一个 SEM 微观图像。每组实验重复 3 次取平均值计入表 3 材料实验结果正交表,计算并完成表 4 正交实验数据分析表以及抗压、拉伸强度与处理因素响应图(见图 3)。

从表 3、4 以及图 3 可以得出以下结论:

(1) 在相同淀粉处理、不同纤维碱化条件下,试样的抗压强度随着碱处理程度的上升先增大再减小,这是因为纤维碱处理后表面由于果胶和其它一些物质被除去会更加粗糙并有细小分支出现,使得表面积增大,从而增加与淀粉基体的机械嵌合力,提高复合材料的抗折、抗压强度。同时碱处理后纤维发生溶胀及中间孔腔增大,有利于吸收能量,提高材料的强度。但是过量碱处理会破坏秸秆纤维细胞壁结构,从而影响复合材料中纤维的力学性能。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(2) 在相同纤维碱化、不同淀粉塑化条件下,试样的抗压强度与塑化程度基本吻合。经前期实验证明塑化剂浓度为 10%时淀粉拥有最佳塑化效果[11],表中显示 8%时拥有最佳性能强度,这是因为塑化剂本身也含有大量官能团,过量官能团会影响淀粉与纤维的正常分子间结合。

(3) 材料的拉伸强度有着与抗压强度类似的响应趋势,最佳拉伸强度出现在纤维碱处理中碱溶液浓度为 6%,浸泡时间 4 h,淀粉塑化中塑化剂浓度为 8%(质量分数)(m(甘油):m(乙二醇)=1:2)。通过极差分析,由表 4 和图 3 可知,对抗压强度影响最大的因素是纤维的碱处理程度,过量碱处理会除去秸秆纤维细胞中的大量木质素和半纤维素,降低纤维韧性,从而影响复合材料中整体的力学性能。

表 3 材料实验结果正交表(因素对应表 2)

Table 3Orthogonal tables of material samples (corresponding to Table 2)

编号	因素		抗压强度	拉伸强度	编号	因素		抗压强度	拉伸强度
	碱化纤维	塑化淀粉	/MPa	/MPa		碱化纤维	塑化淀粉	/MPa	/MPa
1	1	1	0.631	1.585	9	3	1	0.670	1.623
2	1	2	0.640	1.630	10	3	2	0.682	1.709
3	1	3	0.653	1.672	11	3	3	0.715	1.755
4	1	4	0.639	1.642	12	3	4	0.662	1.664
5	2	1	0.650	1.672	13	4	1	0.650	1.630
6	2	2	0.673	1.736	14	4	2	0.650	1.622
7	2	3	0.685	1.819	15	4	3	0.655	1.743
8	2	4	0.660	1.623	16	4	4	0.650	1.702

表 4 正交实验数据分析表

Table 4 Data processing about the orthogonal factors table

	指标	K1	K2	K3	K4	k1	k2	k3	k4	xbar-r
抗压强度	A	2.563	2.680	2.729	2.563	0.641	0.670	0.682	0.641	0.041
/MPa	B	2.600	2.645	2.708	2.591	0.650	0.661	0.677	0.649	0.028
抗压强度	A	6.307	6.85	6.75	6.71	1.58	1.71	1.69	1.67	0.13
/MPa	B	6.510	6.69	6.989	6.631	1.63	1.68	1.74	1.65	0.11

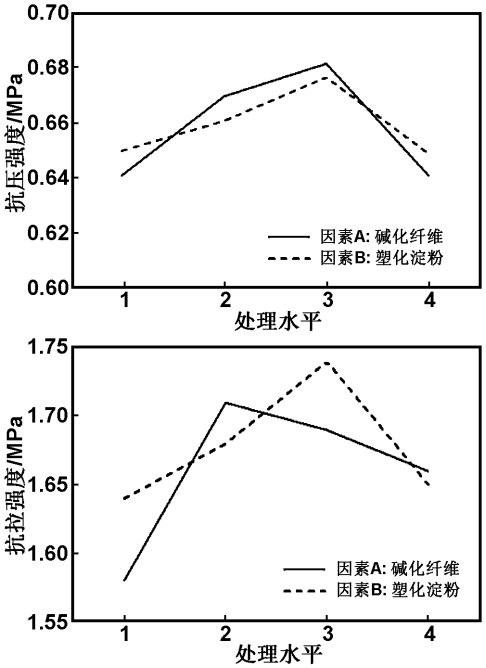


图 3 抗压、拉伸强度与处理因素响应图

Fig 3 Response trend of compressive strength and tensile strength

3.2 静态压缩实验

根据 GB/T8168-2008,选取配方 1,11,16 以及目前常用的一种缓冲瓦楞纸板(UDC 676-76)作为对比,制备标准试样后(如图 2 中)基本参数如表 5 所示。采用标准中 A 法规定,压板以 12 mm/min 的速度沿厚度方向对试样逐渐增加载荷,测量厚度变化并计算。预加载荷为 0.5 kg。

表 5 试样基本参数

Table 5 Basic parameters of the initial samples

试样	1	11	16	瓦楞纸
质量/g	84.4	86.3	85.7	74.1
密度/g·mm^{-3}	4.22e-4	4.32e-4	4.29e-4	4.20e-4
压缩前厚度/mm(五层)	25	25	25	25

应力-应变曲线如图 4 所示,由试样压缩应力-应变图分析,当试样 1,16 压缩应变>35%时,压缩应力随变形的增大上升趋势较快,缓冲性能已经基本消失;试样 11 在压缩应变>50%时承压稳定性才开始减弱,即使与瓦楞纸板的 60%临界点尚有差距,但试样 11 较其它几种发泡材料配方具有更好的缓冲性能,肉眼可以观测到,试样 11 具有更好的发泡质量,泡孔分布更加均匀,闭孔率也更高。试样 11 为 16 组配方试样实验中抗压强度性能最好的一组,这与它均匀的微孔结构、嵌合紧密的淀粉纤维结合形式是相一致的。另外,在该实验对瓦楞纸板的对比中可以进一步得出结论,该生物质材料的静态压缩缓冲性能已经接近瓦楞纸板,密度也不占劣势,在成本更低、生产过程中更加环境友好的条件下作为一些小型电子产品的缓冲衬垫包装,完全满足保护产品的使用要求。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

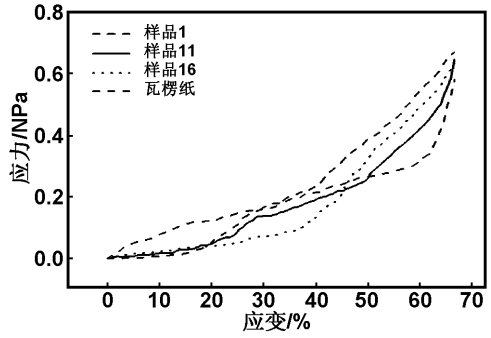


图 4 样品 1,11,16 以及瓦楞纸板的应力-应变曲线

Fig 4 Compression stress-strain curve of samples

分析这几种试样的性能变化规律,可以进一步探索纤维处理和淀粉塑化的作用机理。植物纤维其组成的主要成分是葡萄糖大分子链构成的纤维素,纤维素的多羟基特征使纤维素分子间具有极强的氢键作用,这些羟基不仅缔合成分子内氢键,而且缔合成分子间氢键,纤维碱处理能使纤维上的活性羟基基团更多地显露了出来,再加上改性后的热塑性淀粉分子的链段能运动,在搅拌作用下使纤维分散淀粉基质中,形成嵌入式立体网状结构,因此能够提高材料的力学性能。

3.3 SEM 测试分析

图 5 为稻草纤维碱化处理前后的 SEM 对比图。从图 5 可以看出纤维碱处理后表面由于果胶和其它一些物质被除去会更加粗糙并有细小分支出现,使得表面积增大,从而增加与淀粉基体的机械嵌合力,提高复合材料的抗折、抗压强度。同时碱处理后纤维发生溶胀及中间孔腔增大,有利于吸收能量,提高材料的强度[7]。

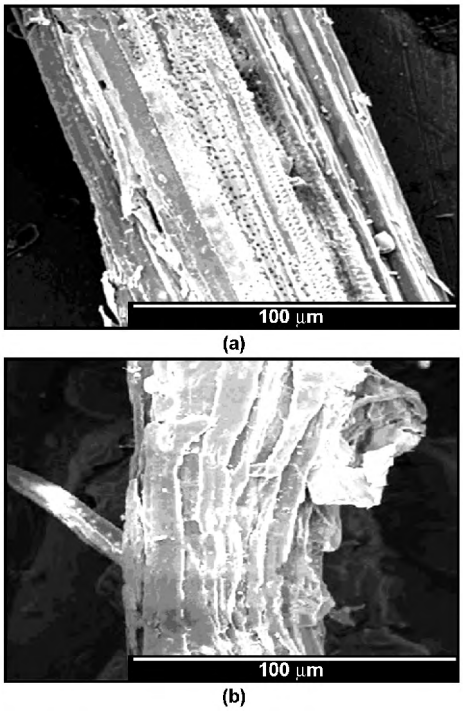


图 5 纤维碱化前后对比图

Fig 5 Contrast figure of fiber before and after processing

图 6 所示为未深处理原材料的成形制品以及试样 1,11,16 的制品 SEM 图像,放大倍数为 500 倍。

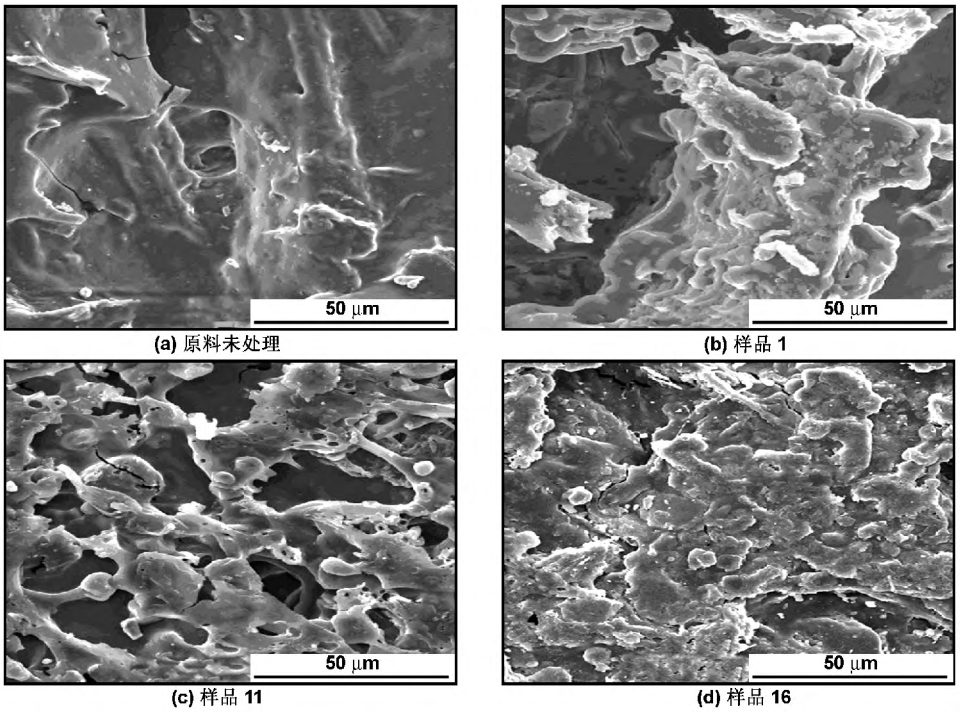


图 6 产品内部 SEM 图

Fig 6 SEM images of the composites

从微观结构图可以看出,试样内部淀粉和纤维缠结在一起,形成了嵌合式的网状结构,图 6(a)为由未处理淀粉纤维制成的成形材料,淀粉与纤维混容性差,多处的裂痕说明,浮于纤维表面的淀粉冷硬性较高,材料韧性较差;图 6(b)中淀粉与纤维经过初步处理,性能有了一定提高,但纤维依然不够分散,材料孔隙较大,泡孔分布不均匀;图 6(c)为较理想的材料内部形态,最佳状态的纤维骨架与淀粉分散均匀且紧密嵌合,

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

形成了立体的、孔隙均匀的网状框架结构，由抗压、抗拉实验知该种内部结构的成形材料也具有最优良的物理力学性能；图 6(d)中纤维组织遭到破坏，骨架作用减弱，再加上塑化剂过量的影响，微孔结构遭到破坏，物理性能也随着降低。

4 结 论

(1) 为提高材料成型率与材料物理性能，对产品的湿料配方以及混配、成型工艺进行了进一步优化。实验表明淀粉的塑化能够提高浆料的流变性能，降低排料难度，促进材料生产的产业化；纤维的碱化处理能够活化纤维，增强纤维的含量比及对淀粉的包容性，在不破坏纤维基本形态的基础上纤维碱化能够促进形成更优良的材料微观结构，对材料的物理性能影响较大。

(2) 在纤维碱化/淀粉塑化综合处理的条件下，材料的抗压强度随着纤维碱处理程度的上升先增大再减小，纤维碱处理的最佳碱溶液浓度为 8%，浸泡时间 4 h，最佳的塑化剂浓度为 8%(质量分数)(m(甘油)：m(乙二醇)=1：2)，试样的抗压强度与淀粉塑化趋势基本吻合。

(3) 材料的拉伸强度响应趋势与抗压强度类似，最佳拉伸强度出现在纤维碱处理中碱溶液浓度为 6%，浸泡时间 4 h，淀粉塑化中塑化剂浓度为 8%(质量分数)(甘油：乙二醇=1：2)。

(4) 原材料经过适当程度的纤维碱化、淀粉塑化处理后，将形成嵌合更加紧密、气孔更加均匀闭合的微观结构，该微观结构具有更好的抗压稳定性。

致谢：感谢山东省泰山学者项目的大力资助！

参考文献：

[1] Rigal L, Marechal V. Characterization of by-products of sunflower culture - commercial applications for stalks and heads[J]. Industrial Crops and Products, 1999, 10(3): 185-200.

[2] Rutiaga M O, Galan L J, Morales L H. Mechanical property and biodegradability of cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2005, 13(2): 185-191.

[3] Shey J, Imam S H, Glenn G M. Properties of baked starch foam with natural rubber latex[J]. Industrial Crops and Products, 2006, 24(1): 34-40.

[4] Ludvik C N, Glenn G M, Klamczynski A P. Cellulose fiber/bentonite clay/biodegradable thermoplastic composites[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2007, 15(4): 251-257.

[6] Sawpan M A, Pickering K L, Fernyhough A. Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites[J]. Composites Part A, 2011, 42: 1189-1196.

[7] She B Y. Study on properties of cushioning material made plant fiber with network structure[D]. Fujian: Fujian Agriculture and Forestry University, 2007.

[8] Goriparthi B K, Suman K N S, Rao N M. Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites[J]. Composites Part A, 2012, 43: 1800-1808.

[9] Gironés J, López J P, Mutjé P, et al. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72: 858-863.

[10] Rosa M F, Chiou B, Medeiros E S, et al. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites[J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 5196-5202.

[11] Kunanopparat T, Menut P, Morel M H, et al. Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: From mechanical improvement to deplasticizing effect[J]. Composites Part A, 2008, 39: 777-785.

[12] Li G, Li F Y, Guan K K. The composition of biomass cushion packaging material and the study of its influence on product performance[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 43(2): 77-81.

[13] Guo A F, Li J F, Li F Y, et al. Study on the biodegradagility of plant fiber and starch dishware[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(11): 1929-1932.

Effect of fiber/starch compound treatment on mechanical properties of biomass cushion packaging material

LI Fang-yi[1], GUAN Kai-kai[2], GUO An-fu[3], LIU Peng[1], LI Jian-feng[1], WANG Cheng-zhao[1]

(1. School of Mechanical Engineering & Key Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture, Shandong University, Jinan 250061, China;
2. Qingdao Metro Operating Company, Qingdao 260012, China;
3. Automobile and Traffic Engineering, Liaocheng university, Liaocheng 252059, China)

Abstract: Excellent state of material molding and microstructure can enhance the physical properties of biomass packaging material based fiber and starch efficiently. Therefore, the main raw materials were further processed in this study and processing technologies were improved accordingly. Corn starch was plasticized by ethylene glycol and glycerol. Straw fiber was further processed through washing with water and alkaline treatment. Foam molding tests were conducted according to the different treatment combinations, so were the tests of static compression, tensile properties and packages stacking. The results of quantitative analysis showed that the treated materials had a more notable influence on the comprehensive performance. The optimum processing technology about raw materials corresponding to specific mechanical property was obtained according to the tests analysis. Through SEM analysis, the influence mechanism of starch, fiber processing on the micro-structure of material and outer physical and chemical properties were also studied.

Key words: biomass packaging material; fiber treatment; starch plasticization; mechanical properties

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net