

生物质全降解材料微观组织结构与性能关系研究^{*}吕 禹¹, 贾秀杰¹, 李方义¹, 李剑峰¹, 郭安福¹, 张 红²

(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, 山东 济南 250061;

2. 山东九发生物降解工程有限公司, 山东 烟台 264100)

摘 要: 以采用植物纤维(稻草纤维)、淀粉为主料, 通过发泡成型工艺制成的生物质全降解材料为研究对象, 研究了该材料在成型过程中气泡孔的生长机理, 并采用扫描电子显微镜微区化学分析技术对4种植物纤维、淀粉、发泡剂不同含量的生物质全降解材料微观组织结构进行实验研究。结果表明生物质全降解材料中的植物纤维的连接形式是相互交叉的立体网状结构; 发泡剂含量为1.0%时, 生物质全降解材料形成的气泡孔为封闭结构且分布比较均匀, 这种均匀的结构保证了材料良好的抗冲击性、反弹性和隔热保温性。

关键词: 生物质; 发泡成型; 微观组织; 气泡孔结构

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2011)增刊 V-0855-04

1 引言

塑料材料的大量出现, 给人们的生活带来了许多方便, 甚至在一定程度上改变了人们的生活方式。可以说, 塑料材料的发现与应用, 推动了人类文明和高新技术的发展。到20世纪末, 世界塑料产量已达到1.3亿吨, 若按体积来计算, 已超过了钢铁、铝、铜等, 成为产量和用量最大的材料^[14]。在塑料被广泛应用的同时, 它所存在的问题也日益显现: 一是它的来源, 绝大部分的塑料来源于石油化工, 而石油是一种不可再生的资源; 二是它在自然环境中很难分解, 大量的废弃物成为了环境污染的重要原因, 也就是人们所称的“白色污染”^[5, 9]。

目前, 包装制品主要包括聚苯乙烯泡沫塑料、纸浆模塑和生物质全降解类等。聚苯乙烯泡沫塑料是一种新型材料, 具有质轻、耐用、价格低廉等优点, 但是由于该产品还有相当多塑料成分存在, 因此它不能完全降解, 对环境造成了极大的危害^[7]。纸浆模塑类包装制品主要来源为植物纤维, 可以实现完全生物降解, 对环境无污染, 但其制品密度大, 不利于运输, 同时其结构强度和缓冲性能差, 不及EPS等材料的1/10, 且生产过程中能耗高、排水有污染^[8]。生物质全降解类包装材料是以植物纤维(稻草纤维、秸秆纤维、蔗渣纤维)和淀粉为主料, 其它添加剂为辅料, 经过发泡成型、喷涂防水防油胶、杀菌包装等工艺生产出的绿色环保产品。该绿色产品具有原料可再生、环境污染小、生产成本低

等优点, 是塑料类包装制品的最佳替代品。

生物质全降解制品的相关研究已成为目前国内外学者的研究热点。V. Marechal等^[9]以向日葵杆茎纤维为原料制造包装产品, 其强度可以和聚苯乙烯材料相当。Glenn等^[10-13]研究了淀粉基降解薄膜的抗拉强度和断裂伸长等力学性能指标, 并采用扫描电子显微镜分析了其组织结构。贾秀杰等^[14, 15]对生物全降解餐饮具制品的成型工艺技术进行了系统研究。郭安福等对生物质全降解材料的降解性能和力学性能做了研究^[16, 17]。鲁海宁、刘刚等对生物质全降解制品成型模具^[18]和生产线装备^[19]进行了仿真和生产优化。从上述文献可以得出, 国内外学者多致力于生物质全降解材料的发泡成型工艺、降解性能和生产装备的研究, 而对其微观组织和性能关系的分析研究报道还较少。

本文以采用植物纤维(稻草纤维)、淀粉为主料, 通过发泡成型工艺制成的生物质全降解材料为研究对象, 分析了该材料在成型过程中气泡孔的生长机理, 并采用扫描电子显微镜微区化学分析技术, 研究了生物质全降解材料的微观组织结构, 分析了植物纤维、淀粉的结合机理, 为生物质全降解材料成型工艺参数的优化及材料基础力学性能研究提供理论基础。

2 生物质全降解材料的成型机理

生物质全降解材料是由植物纤维(稻草纤维)、淀粉和其它添加剂混合后, 经过发泡成型工艺制成。

2.1 气泡的成型过程

聚合物发泡是指在熔体中形成大量气泡核, 直至气泡核膨胀成发泡体的过程。气泡的形成过程分为: 气泡核的形成、气泡核的膨胀生长、气泡的稳定固化3个阶段。

本发泡材料气泡成型过程如图1所示^[20]。图1(a)所示是气泡核形成阶段。在该阶段中, 熔体内部加入增塑剂、胶黏剂、发泡剂、表面修饰剂、强度调节剂、乳化稳定剂等添加剂后, 在搅拌的作用下, 发泡剂分子与熔体均匀混合, 发泡剂在分散剂的催化作用下, 形成气泡核。理想状态下, 一个发泡剂分子都可以形成一个气泡核; 若发泡剂分散均匀, 则形成的发泡体较均匀, 材料性能则会较为理想。图1(b)所示是气泡核的膨胀生长阶段。在该阶段中, 气泡核已经形成, 发泡剂

^{*} 基金项目: 山东省科技发展计划基金资助项目(2010GGX10402); 山东省自然科学基金资助项目(2010ZR2010EM007)

收到初稿日期: 2011-04-08

收到修改稿日期: 2011-07-25

通讯作者: 贾秀杰

作者简介: 吕 禹 (1987-), 女, 山东邹平人, 在读硕士, 师承贾秀杰副教授, 从事生物质全降解工业缓冲包装的研究。

发生化学反应产生气体, 聚合物体系内部开始发泡。随着温度逐渐升高, 加入在胶黏剂中的水分逐渐蒸发减少, 聚合物体系的黏性逐渐增加直至固化。图 1(c) 所示为气泡的稳定固化阶段。在该阶段中, 聚合物体系逐渐固化, 发泡剂渐渐地反应完成, 聚合物体系达到最大的发泡量和最大的气泡体积。理想化的发泡材料最终形成。

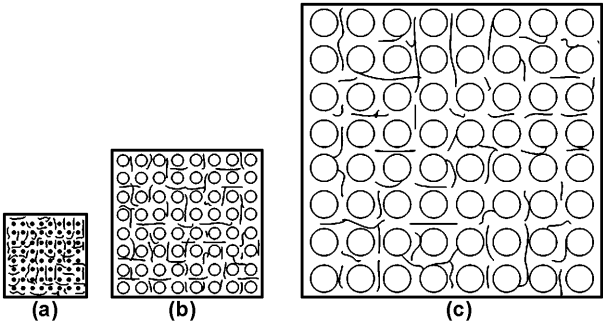


图 1 发泡材料气泡成型过程

Fig 1 Bubbles forming process of foaming material

2.2 气泡的受力

气泡在成型过程中的受力情况如图 2 所示^[20]。从图 2 中可以看出, 在泡体的整个形成过程中, 泡体外壁同时受到发泡剂发泡产生的气体对气泡外壁内部产生的压力和聚合物体系对泡体外壁产生的外部压力。在气泡核形成阶段, 温度较低, 由发泡剂分子形成的气泡核没有反应, 不产生气体, 因此还没有泡体外壁的形成。在气泡核的膨胀生长阶段, 由于温度升高, 气泡核受热开始分解产生气体, 泡壁的内部压力逐渐增大, 形成泡体外壁并使得泡体逐渐胀大。随着温度的逐步升高, 整个聚合物体系逐渐固化, 形成逐渐加大的外部压力。最后在气泡的稳定固化阶段, 温度不再升高, 逐渐加大的外部压力趋于稳定, 与内部压力平衡, 形成大小、形状固定的泡孔, 发泡过程完成。

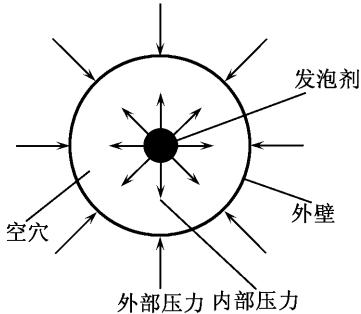


图 2 发泡材料泡体受力分析

Fig 2 Bubble stress analysis of foaming material

2.3 网状结构的形成机理

植物纤维是天然高分子聚合物, 纤维素的分子链很长, 葡萄糖单元的形状呈锯齿状, 这些单元连结在一起, 形成的纤维壁纸强壮而坚硬。纤维素分子结构含有羟基, 这些羟基构成了纤维间、纤维与淀粉等其它添加剂间连接的纽带, 如图 3 所示。而本材料浆料的制备采用打浆处理, 两端充分分丝帚化, 纤维端头的羟基密度增大, 大量的羟基会吸附大量的淀粉胶黏剂, 在材

料的发泡成型工艺过程中形成了稳定的网状结构。

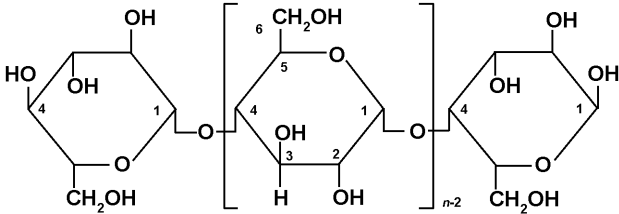


图 3 植物纤维的分子结构

Fig 3 Molecular structure of plant fiber

3 实 验

3.1 实验材料

本文研究了 4 种植物纤维、淀粉、发泡剂等添加剂含量不同的生物质全降解材料, 参数配伍如表 1 所示。

表 1 材料成分配伍参数表

Table 1 Material components compatibility parameters

成分配伍	材料 1(%)	材料 2(%)	材料 3(%)	材料 4(%)
淀粉	50	40	60	65
填料	30	30	10	10
纤维	10	10	15	15
发泡剂	0.08	0.12	0.1	0.14
增塑剂	3	3	3	3
表面修饰剂	0.5	0.5	0.5	0.5
强度调节剂	2	1	1	1
纤维分散剂	0.5	0.5	0.5	0.5
乳化稳定剂	2	2	2	2

3.2 实验仪器

扫描电子显微镜, 型号 FEG250; 真空离子溅射仪, 型号 3A L T E C / S C D 005; 碳导电胶。

3.3 实验过程

从清洁的材料 M1、M2、M3、M4 上选取平整的部分, 用剪纸刀分别割取大小约为 1cm×1cm×0.5cm 的表面试样若干, 割取大小约为 1cm×0.5cm×0.5cm 断面试样若干。选取试样中边缘比较整齐的用碳导电胶固定在试样台上。用真空离子溅射仪做喷金处理, 试样如图 4 所示。最后在扫描电子显微镜下做显微观察。



图 4 镀金后的试样

Fig 4 Samples of gold plated

4 实验结果与分析

4.1 植物纤维存在形式分析

由图 5 可以看出, 植物纤维全降解材料中虽然纤维和淀粉的含量不同, 但是材料表面纤维的分布都是

呈现立体交叉的网状结构, 淀粉紧密地粘结在纤维上。从图 6 中可以看出断面材料的纤维也呈现了立体交叉的网状结构。结合网状结构的形成机理, 说明植物纤维和淀粉的含量不影响植物纤维网状结构的形成。

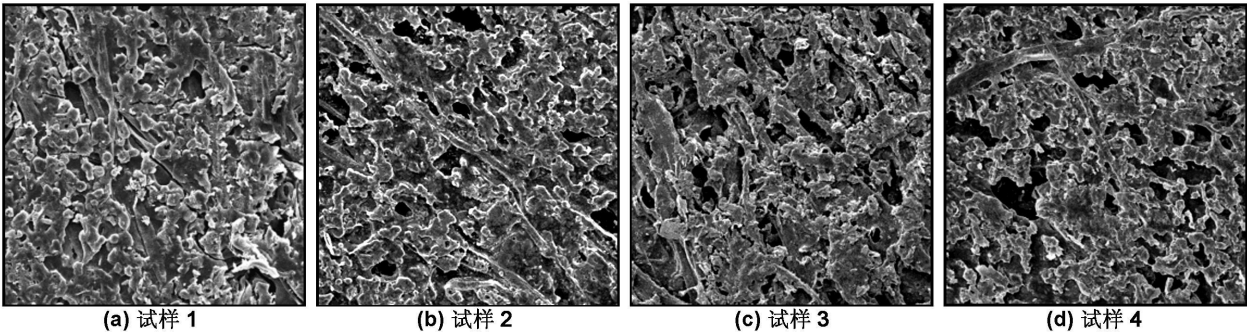


图 5 植物纤维发泡材料表面纤维图(×100)
Fig 5 Surface fiber of plant fiber foaming material (×100)

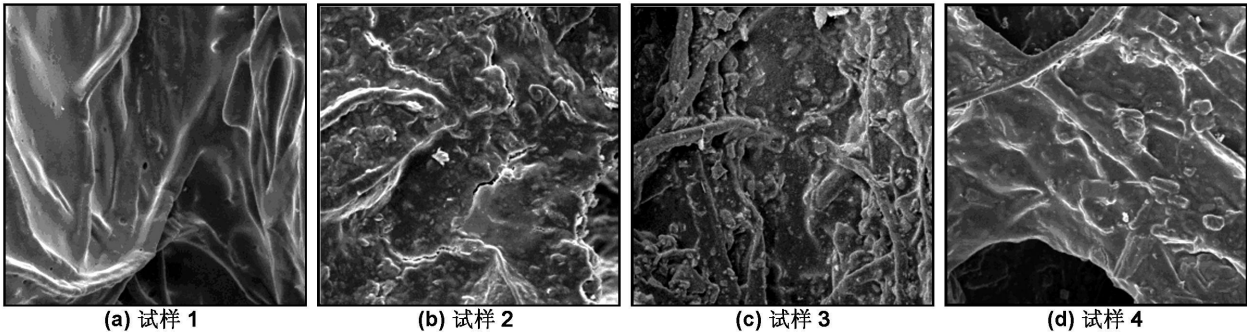


图 6 植物纤维发泡材料断面纤维图(×200)
Fig 6 Section fiber of plant fiber foaming material (×200)

4.2 气泡孔结构分析

图 7 中的(a)、(b)、(c)、(d)分别是 4 种不同材料断面的气泡孔 SEM 图, 图片中黑色部分是孔洞, 白色部分是泡壁, 白色到黑色过渡部分是泡壁的球面部分, 气泡孔与气泡孔之间有隔膜隔开, 不互相连通, 独立存在, 存在于全降解植物纤维材料的内部的这种气泡孔结构为闭孔, 两个孔互相连通的是开孔。图 6 中显示

出 4 种材料断面的气泡孔结构不同。材料 1 的中间层呈现的是变形的圆形或椭圆形的闭孔, 材料 2 和材料 4 的中间层主要以开孔为主, 气泡孔比较大, 材料 3 的中间层部分以闭孔为主, 且大小、分布都比较均匀。4 种材料靠近上下表面的部分气泡孔都是小而密的闭孔, 但是厚度不同。

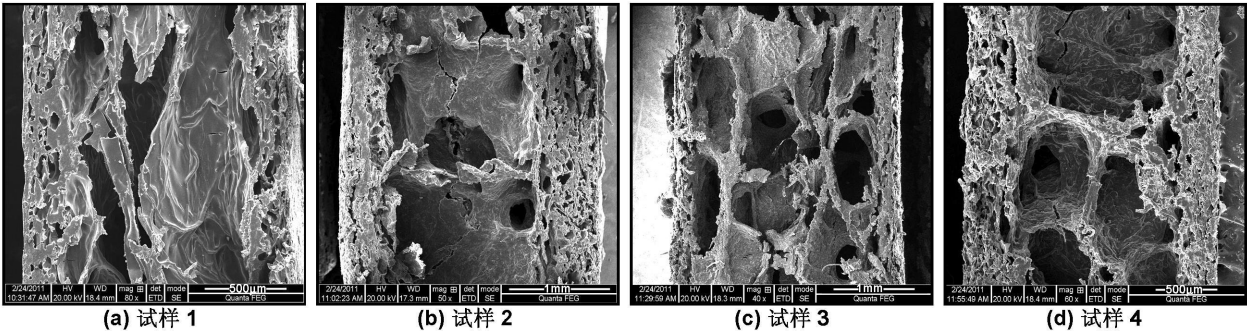


图 7 材料断面气泡孔分布及形状图
Fig 7 Cellular distribution and shape of material section

结合表 1 中材料的成分配伍及气泡的成型机理, 可知材料中气泡孔量和结构形式与发泡剂的含量有关。本文中, 当发泡剂含量为 1.0% 时, 材料中的气泡大小分布均匀, 且以闭孔为主。这种均匀的闭孔结构支撑了材料整体的结构变形和缓冲压力, 使得材料具有良好的抗冲击性、反弹性和隔热保温性。

5 结 论

(1) 生物质全降解材料表面和断面的纤维呈立体交叉的网状结构。这种网状结构的形成与纤维的分子结构有关, 与材料的成分无关, 这种立体交叉的网状结构保证了材料的强度。

(2) 生物质全降解材料气泡孔的密度、大小、分布与材料成分所占的比例有关。对比本组实验,当材料中成分分别为淀粉 60%、填料 10%、纤维 15%、发泡剂 1.0%、增塑剂 3.0%、表面修饰剂 0.5%、强度调节剂 1.0%、纤维分散剂 0.5%、乳化稳定剂 2.0%时,气泡孔大小分布比较均匀。

(3) 生物质全降解材料的多孔结构支撑了材料整体的结构变形和缓冲压力,为材料的抗冲击性、反弹性、隔热保温性奠定了基础。

参考文献:

- [1] Kyrikou I, Briassoulis D. [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2007, 15(2): 125-150.
- [2] Unmar G, Mohee R. [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(15): 6738-6744.
- [3] 于涛,肖定全,韩伟,等. [J]. 金属功能材料, 1999, 6(01): 8-11.
- [4] 蒋凌飞,胡平. [J]. 功能材料, 2000, 31(1): 33-35.
- [5] 郭安福,李剑峰,李方义,等. [J]. 功能材料, 2010, 41(3): 401-405.
- [6] 易昌凤,徐祖顺,程时远,等. [J]. 功能材料, 2000, 31(增): 23-24.
- [7] 李友良,王家俊,邵锋伟. [J]. 包装工程, 2008, 29(11): 5-7.
- [8] 吕艳娜. [J]. 造纸科学与技术, 2006, 25(06): 124-127.
- [9] Marechal V, Rigal L. [J]. Industrial Crops and Products, 1999, 10(3): 185-200.

- [10] Rutiaga M O, Galan L J, Morales L H, et al. [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2005, 13(2): 185-191.
- [11] Shey J, Imam S H, Glenn G M, et al. [J]. Industrial Crops and Products, 2006, 24(1): 34-40.
- [12] Ludvik C N, Glenn G M, Klamczynski A P, et al. [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2007, 15(4): 251-257.
- [13] Imam S H, Gordon S H, Mohamed A, et al. [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(12): 2894-2900.
- [14] Jia X, Li J, Li F. Biomass Biodegradable Food Boxes and Hot Temperature Field of Structural Optimization [C]. China: 2010 International Conference on Advances in Materials and Manufacturing Processes, 2010.
- [15] Jia X, Li J, Li F. The Configuration Design and Biodegradation Test of Biodegradable Material Dishware [C]. China: 2010 International Conference on Advances in Materials and Manufacturing Processes, 2010.
- [16] 郭安福,鹿海洋,李剑峰,等. [J]. 农业工程学报, 2010, 155(07): 91-95.
- [17] 郭安福,李剑峰,李方义,等. [J]. 功能材料, 2009, 40(11): 1929-1932.
- [18] 鲁海宁. 生物质全降解餐饮具模具结构分析及优化 [D]. 济南: 山东大学, 2010.
- [19] 刘刚. 生物质全降解制品生产线仿真与优化研究 [D]. 济南: 山东大学, 2010.
- [20] 郭震,黄俊彦. [J]. 包装工程, 2010, 31(15): 55-57.

Research of relations between microstructure and properties of biomass biodegradable materials

LV Yu¹, JIA Xiu-jie¹, LI Fang-yi¹, LI Jian-feng¹, GUO An-fu¹, Zhang Hong²

(1. School of Mechanical Engineering & Key Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture (Ministry of Education), Shandong University, Ji'nan 250061, China;

2. Jiufa Biomass Degradation Project Co., Ltd, Yantai 264100, China)

Abstract: A kind of biomass biodegradable foaming material which was made of plant fiber (straw fiber) and starch via foam molding process has been researched. Growth mechanism of bubble hole of this material was researched, too. Microscopic structure of four different kinds of materials which has different content of plant fiber, starch and foaming agent was compared via scanning electron microscope (SEM) technology. The experimental results showed that connection form of plant fiber was overlapping stereo mesh structure. When foaming agent content was 1.0%, the size and distribution was well distributed. Structure of bubbles was closed. This closed pore structure supported the deformation and buffer pressure of the material, and this made the material have good impact resistance, elasticity and heat insulation.

Key words: biomass; foam molding; microstructure; bubble structure