

技术专论

基于 SEM 和 EDS 的生物质缓冲包装制品微观组织结构研究

郭安福^{1,2}, 李剑峰², 李方义², 李建勇², 吕 禹^{2,3}

(1. 聊城大学, 聊城 252059; 2. 山东大学, 济南 250061; 3. 山东电力设备有限公司, 济南 250022)

摘要: 采用 SEM 和 EDS 技术研究了生物质缓冲包装制品的微观组织结构。实验结果表明: 采用模压发泡工艺的生物质缓冲包装制品内部形成了泡孔结构, 其形状不仅与成分配伍有关, 而且和成型工艺也有密切关系, 当稻草纤维含量为 10% 且成型温度为 225 °C 时, 制品回弹性能达到最高值 89%; 植物纤维在制品内部形成具有良好性能的网状立体结构, 该结构与制品中植物纤维、淀粉的含量无关; 制品表面的白色颗粒团、横条状、黑色区域等 3 种典型形态, 主要成分分别为填料、植物纤维和淀粉。

关键词: 包装材料; 发泡成型; 生物质; SEM

中图分类号: TB484.6; TB485.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)21-0027-04

Study of Micro Structure of Biomass Cushion Packaging Products Using SEM and EDS Technology

GUO An-fu^{1,2}, LI Jian-feng², LI Fang-yi², LI Jian-yong², LYU Yu^{2,3}

(1. Liaocheng University, Liaocheng 252059, China; 2. Shandong University, Jinan 250061, China; 3. Shandong Power Equipment Co., Ltd., Jinan 250022, China)

Abstract: The micro structures of biomass cushion packaging products were studied using SEM and EDS technology. The experimental results showed that bubble structure is formed in biomass cushion packaging products when using molded foam molding process; the shape of the bubble structure is not only relevant to component matching, but also to molding process; when the content of straw fiber is 10% and the molding temperature is 225 °C, the products' rebounding rate is 89%; plant fiber forms three-dimensional mesh structure in the products, which is irrelevant to the content of plant fiber and starch; Three typical forms exist in the surface of production, such as white particles, horizontal strip, group black areas, which have the main components of infilling, plant fiber, and starch respectively.

Key words: packaging material; foam forming; biomass; SEM

塑料在带给人们便利的同时, 由于其难回收、非降解和难处理的缺点, 已给人类带来了非常严重的“白色污染”问题^[1]。目前, 电子元器件、家用电器、精密仪器等缓冲包装仍然使用 EPS 等高分子化合物, 该产品废弃到自然界后严重污染自然环境, 并且该类生产过程消耗了大量的石油资源, 因此包装行业迫切需求一种即能与传统高分子缓冲包装制品有相同性能, 又具有环境友好性的新型缓冲包装材料。

目前, 市场上现有的缓冲包装材料主要包括泡沫

塑料、瓦楞纸板、蜂窝纸板和生物质材料等^[2]。其中, 生物质缓冲包装制品是以可再生的植物纤维(如稻草纤维、秸秆纤维、蔗渣纤维等)为主要原料, 采用发泡模压成型的工艺生产的, 具有原料可再生、生产过程无污染、生产成本低等优点, 是塑料类缓冲包装制品的最佳替代品^[3]。

国内外学者已对生物质缓冲包装制品相关技术开展了研究工作。在配伍技术方面, 相关学者采用乙酰化淀粉^[4]、高直链淀粉^[5-6]、向日葵杆茎纤维^[7]和

收稿日期: 2012-06-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51175312); 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); 山东大学自主创新基金项目(2012JC004); 山东省泰山学者建设工程

作者简介: 郭安福(1978-)男, 山东高唐人, 博士, 聊城大学讲师, 主要从事生物质材料综合利用的研究。

易分解、低成本的植物纤维^[8-9]等作原料,制备了全降解缓冲包装制品。在制备工艺技术方面,Nabar等人^[10]研究了淀粉发泡材料的性质与所用淀粉的种类、发泡剂、添加剂的关系;朱琳等人^[11]采用 CCD 设计及响应面法优化分析得到了制备玉米秸秆纤维缓冲包装材料的最优条件;陈利科等人^[12]以稻草纤维为主要原料,研究了 2 段加压加热成型工艺条件对缓冲包装制品性能的影响。在制品性能方面,相关学者从本构模型^[13]、缓冲性能^[14-16]等方面进行了一些研究工作。另外,还有学者对生物质缓冲包装制品生产成型模具^[17-18]和生产线装备^[19]进行了设计开发研究工作。从上述文献可以看出:国内外学者对生物质缓冲包装制品的配伍技术、制备工艺技术和生产装备做了较多的研究,而对其微观组织结构的研究还较少。

本课题组在前期工作中对生物质全降解包装制品的降解性能^[20]、力学性能^[21]、全生命周期环境友好性^[22]进行了研究。笔者研究生物质缓冲包装制品的生产工艺流程,然后采用 SEM 和 EDS 技术研究生物质缓冲包装制品的微观组织结构,为生物质缓冲包装制品的理化性能研究提供理论基础。

1 生物质缓冲包装制品生产工艺流程

生物质缓冲包装制品生产工艺流程见图 1。首

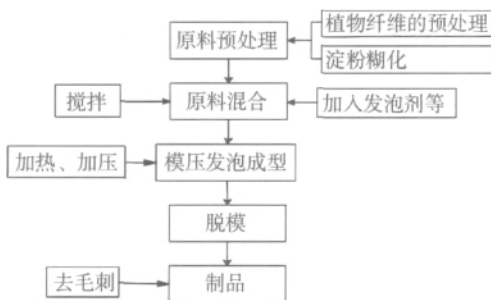


图 1 生物质缓冲包装制品生产工艺流程

Fig. 1 Production process flow

先,对原材料进行预处理,包括植物纤维的帚化和淀粉的糊化;其次,将各种原材料(植物纤维、淀粉、发泡剂、各种添加剂等)混配,通过搅拌作用得到湿料聚合物熔体;第三,将适量湿料放入模具的模腔中,在高温高压作用下使其在模腔中发泡成型,并稳定固化;最后脱模得到生物质缓冲包装制品。

2 生物质缓冲包装制品 SEM 和 EDS 实验

2.1 材料

实验原材料主要组分及成型工艺条件见表 1。

表 1 试样主要组分及成型工艺

Tab.1 Major components and process conditions of sample

试样	主要组分(质量分数)			成型工艺		
	淀粉 /%	稻草纤维 /%	填料 /%	成型时间 /s	成型温度 /℃	成型压力 /MPa
M1	50	10	40	70	210	5
M2	50	15	35	75	240	5
M3	70	5	25	60	220	5
M4	60	10	30	75	215	5
M5	40	10	50	80	225	5

2.2 仪器

扫描电子显微镜,型号 FEG250,日本日立公司;真空离子溅射仪,型号 3AL-TEC/SCD 005,英国牛津仪器公司;抗压试验机,型号 XYD-15K,东莞市贝尔试验设备有限公司。

2.3 结果分析

2.3.1 气泡存在形式分析

回弹性能是衡量包装材料缓冲性能的主要指标,回弹性能越大,材料缓冲性能越好。对于吸收能量大,而回弹性能不好的材料,不宜用作工业缓冲包装材料。5 种材料回弹性能见图 2。5 种材料回弹性能和

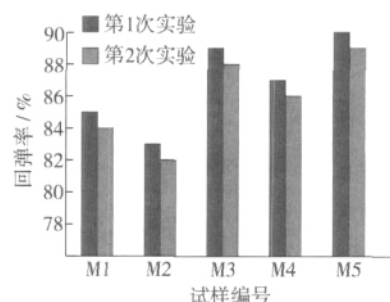


图 2 生物质缓冲包装制品的回弹性能

Fig. 2 Resiliency of the products

成型温度的关系见图 3。从图 2 和 3 可以看出:制品回弹性能随着成型温度的增大而提高,当制品成型温度达到 225℃ 时,回弹性能到达最高值 90%,成型温度再升高,回弹性能就会降低。

5 种生物质缓冲包装材料做断面 SEM 分析,见图

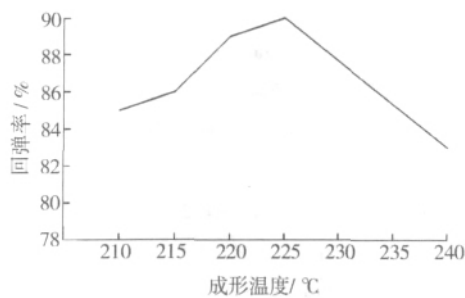


图3 生物质缓冲包装制品的回弹性能和成型温度的关系

Fig. 3 Relation between resiliency of the product and temperature

4. 在图4中,材料断面由黑色部分和白色部分组成,

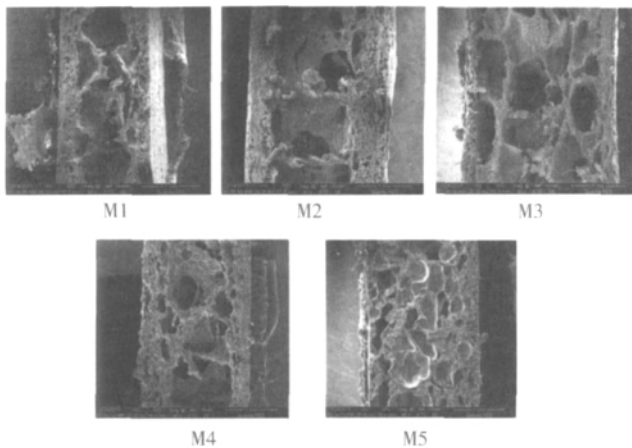


图4 材料断面泡孔结构

Fig. 4 Bubble structure in material section

可以看出白色部分是气泡壁,黑色部分是孔洞,白色与黑色过渡部分是泡孔的球面。泡孔由闭孔和开孔组成。2个泡孔之间不互相连通,独立存在的是闭孔;相反,若2个泡孔互相连通就形成了开孔。

材料 M1, M4 的断面形成了变形圆形或椭圆形的闭孔,结合图2和3可以看出,该结构是在 210℃和 215℃较低的成型温度下形成的,由于发泡温度过低导致材料发泡不充分,形成了该结构。材料 M2 的断面主要以直径较大的开孔为主,结合图2和3可以看出,该结构是在 240℃较高的成型温度下形成的,由于发泡温度过高,导致了该结构的形成。材料 M3 和 M5 的断面形成了大小、分布都比较均匀的闭孔结构,结合图2和图3可以看出:该结构是在 220℃和 225℃的成型温度下形成的,这种闭孔结构支撑了材料整体结构变形和缓冲压力,其回弹性能接近 89%,使材料具有良好的缓冲性能。另外,从图4可以看出5

种材料断面从中间到上下表面的泡孔直径都逐渐变小,分析认为是由于成型过程中的压力分布不均造成的。

2.3.2 植物纤维的存在形式分析

5种实验材料的表面纤维分布见图5,结合图4

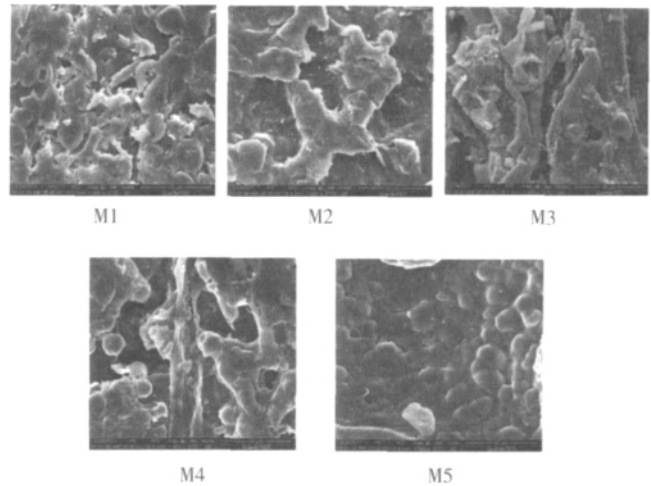


图5 生物质缓冲包装制品表面纤维分布

Fig. 5 Products surface fiber distribution

可以看出,在5种材料的表面和断面都形成了纤维立体网状结构,淀粉紧密粘结在植物纤维上。不同大小的植物纤维依靠淀粉等胶黏剂互相交联在一起,纤维主要在端部交联,形成网状结构。制品黑色部分为孔洞,即发泡过程中产生的气泡稳定固化后形成的泡孔。从图5可以看出,5种材料都形成了稳定的纤维立体网状结构。由于5种材料的植物纤维含量和淀粉含量不同,因此,该结构的形成与植物纤维、淀粉等的含量无关。

2.3.3 材料能谱分析

5种材料表面放大800倍进行观察,发现制品呈白色颗粒团、横条状、黑色区域3种典型形态,对表面形态进行能谱分析,选取材料 M3 分析,结果见图6。由图6b、c、d可看出,点1处为白色颗粒团,在制品中分布较多,从图6b可以看出,组成该典型结构的主要化学元素为 C、O、Mg、Si,分析认为该点聚集的主要为填料和淀粉,淀粉含量相对较少。点2处为横条状,从图6c可看出,该点的主要化学元素是 C、O,结合图6a的形貌,分析认为点2的主要成分是植物纤维,且其表面附着有少量淀粉。点3处为黑色区域,从图6d可看出该点的主要元素为 C、O、Mg、Si,分析认为该点聚集的主要为淀粉和填料,且淀粉含量相对较多。

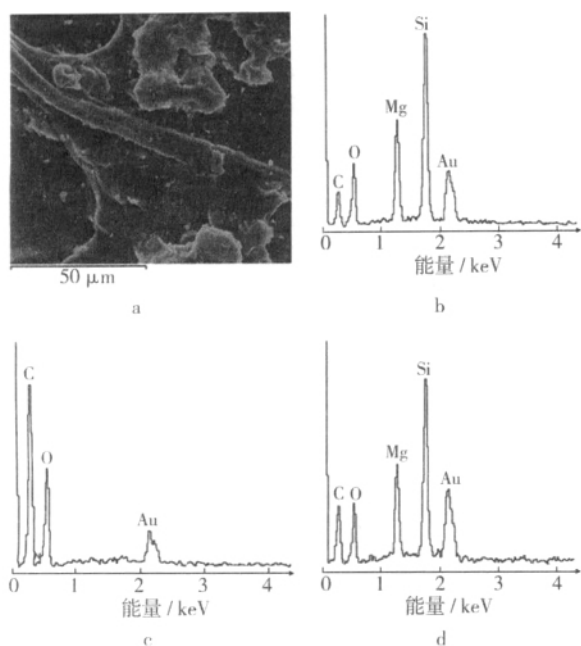


图6 生物质缓冲包装制品能谱分析图(×800)

Fig.6 Products energy spectrum analysis

3 结论

1) 采用模压发泡工艺的生物质缓冲包装制品内部形成了泡孔结构,泡孔结构的形状不仅与成分配伍有关,而且和成型工艺也有密切关系,当稻草纤维含量为10%且成型温度为225℃时,回弹性能达到最高值89%;2) 植物纤维制品呈网状立体结构,该结构与植物纤维、淀粉的含量无关;3) 制品表面由白色颗粒团、横条状、黑色区域等3种典型形态组成,白色颗粒团主要成分是以填料为主、淀粉为辅的颗粒团,横条状区域主要成分为植物纤维,黑色区域主要成分是以淀粉为主、填料为辅。

参考文献:

- [1] KYRIKOU I, BRIASSOULIS D. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review [J]. *Journal of Polymers and the Environment* 2007, 15(2): 125–150.
- [2] 刘乘, 王宝霞. 几种常用缓冲材料的性能研究 [J]. *包装工程* 2005, 26(6): 85–86.
LIU Cheng, WANG Bao-xia. Research on Properties of Several Cushion Materials [J]. *Packaging Engineering* 2005, 26(6): 85–86.
- [3] UNMAR G, MOHEE R. Assessing the Effect of Biodegradable and Degradable Plastics on the Composting of Green Wastes and Compost Quality [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(15): 6738–6744.
- [4] MILADINOV V D, HANNA M A. Temperatures and Ethanol Effects on the Properties of Extruded Modified Starch [J]. *Industrial Crops and Products* 2001, 13(1): 21–28.
- [5] BISWAS A, SAHA B C, LAWTON J W, et al. Process for Obtaining Cellulose Acetate from Agricultural By-Products [J]. *Carbohydrate Polymers* 2006, 64(1): 134–137.
- [6] LAWTON J W, SHOGREN R L, TIEFENBACHER K F. Aspen Fiber Addition Improves the Mechanical Properties of Baked Cornstarch Foams [J]. *Industrial Crops and Products* 2004, 19(1): 41–48.
- [7] MARECHAL V, RIGAL L. Characterization of by-products of Sunflower Culture—Commercial Applications for Stalks and Heads [J]. *Industrial Crops and Products*, 1999, 10(3): 185–200.
- [8] FRANK H, YING W C. Method for Making Disposable Bowls and Trays [J]. *Journal of Cleaner Production*, 1996, 4(2): 128.
- [9] 郁青, 何春霞. 淀粉/秸秆基缓冲包装材料的制备及其性能研究 [J]. *包装工程* 2009, 30(12): 6–8.
YU Qing, HE Chun-xia. Preparation and Performance Study of Cushioning Packaging Material Made of Starch and Straw [J]. *Packaging Engineering* 2009, 30(12): 6–8.
- [10] NABAR Y, NARAYAN R. Biodegradable Starch Foam Packaging for Automotive Applications [C]. *Global Plastics Environmental Conference 2004—Plastics: Helping Grow a Greener Environment*, GPEC 2004, Detroit, MI, United states 2004.
- [11] 朱琳, 刘壮, 安丽娟, 等. 玉米秸秆纤维缓冲包装材料制备条件优化 [J]. *包装工程*, 2011, 32(7): 5–8.
ZHU Lin, LIU Zhuang, AN Li-juan, et al. Preparation Condition Optimization of Corn Stalk Fiber Cushioning Material [J]. *Packaging Engineering* 2011, 32(7): 5–8.
- [12] 陈利科, 张钦发, 雷张峰, 等. 稻草纤维复合缓冲材料成型工艺研究 [J]. *包装工程*, 2011, 32(21): 11–14.
CHEN Li-ke, ZHANG Qin-fa, LEI Zhang-feng. Study on Molding Technology of Straw Fiber Composite Cushion Material [J]. *Packaging Engineering* 2011, 32(21): 11–14.
- [13] 奚德昌, 高德. 缓冲包装材料的本构建模研究进展 [J]. *包装工程* 2011, 32(1): 1–4.
XI De-chang, GAO De. The Review on Constitutive Modeling of Cushion Packaging Materials [J]. *Packaging Engineering* 2011, 32(1): 1–4.

(下转第90页)

3) 利用压电式加速度传感器采集得到压印滚筒振动的时域和频域信号并进行了分析,此种研究方法为进一步的现场测试积累了相关经验,同时对于今后印刷机的动态设计来说,也有一定的实际参考价值。

参考文献:

- [1] LEE Y S. A Study on the Irrational Characteristics of the Continuous Circular Cylindrical Shell with the Multiple Supports Using the Experimental Modal Analysis [C]. Key Engineering Materials 2006: 1617 - 1620.
- [2] HARRIS C M, PERSOL A G. Harris' Shock and Vibration Handbook [M]. 北京: 中国石化出版社 2008.
- [3] 王仪明, 李艳, 袁英才, 等. 印刷滚筒的轴向振动与套印精度的关系研究 [J]. 中国印刷与包装研究 2011: 160 - 166.
WANG Yi-ming, LI Yan, YUAN Ying-cai. The Research of Printing Cylinder Axial Vibration and Overprint Precision Relationship [J]. China Printing and Packaging Study, 2011: 160 - 166.
- [4] 陈一军, 赵庆海, 孔祥杰. 压印滚筒振动测试分析研究 [J]. 包装工程 2008 29(9): 90 - 92.
CHEN Yi-jun, ZHAO Qing-hai, KONG Xiang-jie. Vibration Testing and Analysis of Impression Cylinder [J]. Packaging Engineering 2008 29(9): 90 - 92.
- [5] 贾民平, 杨建文. 滚动轴承振动的周期平稳性分析及故障诊断 [J]. 机械工程学报 2007 24(1): 144 - 146.
JIA Min-ping, YANG Jian-wen. Vibration of Rolling Bearings Cycle Stability Analysis and Fault Diagnosis [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering 2007 24(1): 144 - 146.
- [6] Theoretical and Experimental Modal Analysis of a Cantilever Steel Beam with a Tip Mass 2009, 233(7): 1535 - 1541.
- [7] 黄志坚, 高立新. 机械设备振动故障检测与诊断 [M]. 北京: 化学工业出版社 2010.
HUANG Zhi-jian, GAO Li-xin. The Fault Detection and Diagnosis of Mechanical Equipment Vibration [M]. Beijing: Beijing Chemical Industry Press 2010.
- [14] 杨虹, 郑全成, 郭红菊, 等. 基于 MATLAB/SIMULINK 的非线性缓冲包装系统冲击响应特性的仿真研究 [J]. 包装工程 2008 29(3): 36 - 38.
YANG Hong, ZHENG Quan-cheng, GUO Hong-ju, et al. Simulation Study of Shock Properties of Nonlinear Cushioning Packaging System Based on MATLAB/SIMULINK [J]. Packaging Engineering 2008 29(3): 36 - 38.
- [15] 常江, 刘壮, 巩雪. 玉米秸秆缓冲包装材料动态缓冲性能的研究 [J]. 包装工程 2009 30(1): 36 - 37.
CHANG Jiang, LIU Zhuang, GONG Xue. Research on Dynamic Cushioning Performance of Corn Straw Cushion Packaging Material [J]. Packaging Engineering 2009 30(1): 36 - 37.
- [16] 丁毅, 杨鹏. 运用 Pro/MECHANICA 进行 EPE 缓冲衬垫的静态和动态压缩分析 [J]. 包装工程 2009 30(6): 36 - 37.
DING Yi, YANG Peng. Analysis of Static and Dynamic Compression of EPE Cushion with Pro/MECHANICA [J]. Packaging Engineering 2009 30(6): 36 - 37.
- [17] 鲁海宁, 贾秀杰, 李剑峰, 等. 全降解餐盒成型模具热分析与优化 [J]. 模具工业 2010(3): 45 - 49.
LU Hai-ning, JIA Xiu-jie, LI Jian-feng, et al. Thermal Analysis and Optimization of Mould for Fully Biodegradable Dishware [J]. Die & Mould Industry 2010(3): 45 - 49.
- [18] 鲁海宁. 生物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.
LU Hai-ning. Structural Analysis and Optimization of Biodegradable Dishware Mould [D]. Jinan: Shandong University, 2010.
- [19] 刘刚. 生物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.
LIU Gang. Research on Optimization Technology for Simulation Model of Biodegradable Production Line [D]. Jinan: Shandong University 2010.
- [20] 郭安福, 李剑峰, 李方义, 等. 植物纤维淀粉餐盒的降解性能研究 [J]. 功能材料 2009 40(11): 1929 - 1932.
GUO An-fu, LI Jian-feng, LI Fang-yi, et al. Study on the Biodegradability of Plant Fiber and Starch Dishware [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(11): 1929 - 1932.
- [21] 郭安福, 鹿海洋, 李剑峰, 等. 植物纤维淀粉餐盒力学性能仿真及试验验证 [J]. 农业工程学报 2010 26(7): 91 - 95.
GUO An-fu, LU Hai-yang, LI Jian-feng, et al. Mechanical Property Simulation and Verification of Plant Fiber and Starch Dishware [J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(7): 91 - 95.
- [22] 郭安福, 李剑峰, 李方义, 等. 基于模糊层次分析法的可降解包装材料绿色度评价 [J]. 功能材料 2010 41(3): 401 - 405.
GUO An-fu, LI Jian-feng, LI Fang-yi, et al. Assessment on Green Degree of Biodegradable Packaging Materials Based on FAHP Methodology [J]. Journal of Functional Materials, 2010 41(3): 401 - 405.