

低密度聚乙烯/马铃薯淀粉塑料的加工工艺与性能研究^{*}

盛旭敏 李又兵 王选伦 黄虹

(重庆理工大学材料科学与工程学院,重庆 400054)

摘要 考察了双辊塑炼工艺、淀粉预处理、工艺路线等对低密度聚乙烯(PE-LD)/马铃薯淀粉塑料中淀粉分散情况及力学性能的影响。结果表明,调整双辊塑炼工艺无法改善淀粉“团聚”的现象;淀粉经干燥并经质量分数为1%的偶联剂处理后,无明显结块,淀粉塑料冲击强度较处理前提高约44%,拉伸强度提高25%;将PE-LD与马铃薯淀粉在双螺杆挤出机中挤出造粒后压制成型,材料性能优于经双辊塑炼再压制的材料,但有泛黄倾向。制得的PE-LD/马铃薯淀粉塑料白度高,淀粉分散性好,可代替玉米淀粉塑料应用于白度要求较高的包装领域。

关键词 低密度聚乙烯 马铃薯淀粉 加工工艺 偶联剂

淀粉作为一种天然有机填料,具有来源广泛,价格低廉,可促进塑料废弃物降解等众多优点,大量用于塑料薄膜、一次性快餐盒等包装领域。玉米淀粉因颗粒细小(平均粒径 $2\sim 30\ \mu\text{m}$),填充效果好,应用广泛,但所生产的薄膜类包装制品透明度不佳,快餐盒等非透明包装制品白度不高。马铃薯淀粉则具有高透明度、高白度的优点,但是其在一般商业用淀粉中的颗粒最大(平均粒径 $15\sim 120\ \mu\text{m}$),易团聚结块,导致填充效果差,致使其在填充型包装用淀粉塑料中应用很少^[1-2]。

为此,笔者针对马铃薯淀粉填充效果不佳的缺点展开研究,以低密度聚乙烯(PE-LD)为基体树脂,在双辊塑炼工艺、淀粉预处理、加工工艺路线等方面进行了探索研究,以期能够获得可以用于包装领域的PE-LD/马铃薯淀粉塑料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-LD: 100-AC;熔体流动速率 $1.9\ \text{g}/10\ \text{min}$,北京燕山石化公司;

马铃薯淀粉:市售;

铝酸酯偶联剂:市售。

1.2 主要设备、仪器

电热鼓风干燥箱:重庆实验设备厂;

高速混合机:SHR-10型,江苏白熊机械有限公司;

双辊塑炼机:SJL-160型,武汉维尔塑料机械有限公司;

同向双螺杆挤出机:TSE-30A型,南京瑞亚佛斯特高聚物装备有限公司;

四柱平板硫化机:63T XLB-D型,郑州鑫宏机器制造有限公司;

电子万能拉伸试验机:CMT5105型,深圳市新三思材料检测有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-5.5型,承德市金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM6460LV型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

将马铃薯淀粉与PE-LD经双辊塑炼机塑炼拉片(塑炼温度为 $90\sim 110^\circ\text{C}$),或由双螺杆挤出机挤出造粒(挤出温度为 $150\sim 170^\circ\text{C}$),再经模压法压制成型后制得试样(压制温度为 $130\sim 150^\circ\text{C}$)。两种加工工艺路线如下所示。

工艺路线1:淀粉、偶联剂→高速混合→加入PE-LD,双辊塑炼并拉片→压制成型→制样→测试;

工艺路线2:淀粉、偶联剂→高速混合→加入PE-LD,双螺杆挤出造粒→压制成型→制样→测试。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-2006测试,拉伸速率 $50\ \text{mm}/\text{min}$;

冲击性能按GB/T 1843-2008测试,试样缺口底部剩余宽度 $8\ \text{mm}$;

将试样在液氮中脆断,对断面进行真空镀金处理,然后利用SEM观察其微观形貌并拍照。

2 结果与讨论

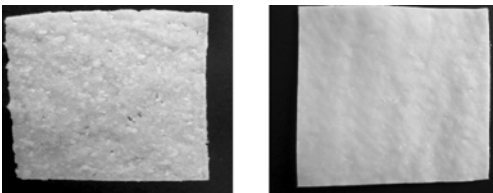
2.1 马铃薯淀粉、玉米淀粉在PE-LD中的分散情况对比^[2]

图1所示为马铃薯淀粉、玉米淀粉在PE-LD中的分散情况(两种淀粉的用量均为20份,均采用工

^{*} 重庆市自然科学基金项目(2010BB4303)

收稿日期:2011-06-27

艺路线 1)。由图 1 可见, 马铃薯淀粉在 PE-LD 中分散情况很差, 团聚结块现象严重, 而玉米淀粉在 PE-LD 中分散较均匀, 无结块现象。



(a) (b)

a—PE-LD/马铃薯淀粉; b—PE-LD/玉米淀粉

图 1 马铃薯淀粉、玉米淀粉在 PE-LD 中的分散情况

2.2 双辊塑炼工艺筛选及其对马铃薯淀粉分散情况的影响

固定 PE-LD/马铃薯淀粉的质量比为 100/30, 考察了辊温、辊距、塑炼时间等塑炼工艺对马铃薯淀粉填充效果的影响, 结果如表 1~表 3 所示。由表 1~表 3 可知, 当前辊温度为 100℃、后辊温度为 90℃、辊距为 1 mm、塑炼时间为 10 min 时, 塑炼过程顺利, 但升高辊温、减小辊距及延长塑炼时间, 对马铃薯淀粉团聚结块现象无改善。

表 1 辊温对马铃薯淀粉分散情况的影响

前辊温度/℃	后辊温度/℃	实验现象
110	105	粘辊, 难拉片, 淀粉团聚结块
105	90	略粘辊, 能拉片, 淀粉团聚结块
100	90	拉片顺利, 淀粉团聚结块

表 2 辊距对马铃薯淀粉分散情况的影响

辊距/mm	实验现象
0.5	片料过薄、难拉片, 淀粉团聚结块
1.0	片料厚度适中、拉片顺利, 淀粉团聚结块
1.5	拉片顺利, 片料偏厚不利裁剪, 淀粉团聚结块

表 3 塑炼时间对马铃薯淀粉分散情况的影响

塑炼时间/min	实验现象
5	片料夹杂未塑化树脂颗粒, 淀粉团聚结块
10	片料颜色正常、拉片顺利, 淀粉团聚结块
15	片料略泛黄, 淀粉团聚结块

2.3 淀粉干燥及偶联剂处理对 PE-LD/马铃薯淀粉塑料性能的影响

淀粉是多糖类物质, 分子结构中含有多个羟基基团^[1], 属极性化合物, 与聚乙烯等非极性树脂界面结合差。为此, 可用铝酸酯偶联剂对淀粉进行表面处理^[2-3]。固定 PE-LD/马铃薯淀粉的质量比为 100/30, 考察了干燥处理(70~80℃, 3 h)及铝酸酯偶联剂(质量分数为 1%)处理对 PE-LD/马铃薯淀粉塑料力学性能的影响, 如表 4 所示。

由表 4 可以看出, 干燥处理有利于淀粉塑料力

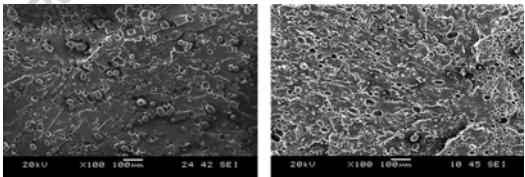
表 4 马铃薯淀粉预处理对淀粉塑料性能的影响

处理方式	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / MPa	断裂伸长率 /%
未干燥、未用偶联剂处理	13.49	8	220.4	44
干燥、未用偶联剂处理	15.91	8	228.5	41
干燥、偶联剂处理	19.36	10	244.6	24

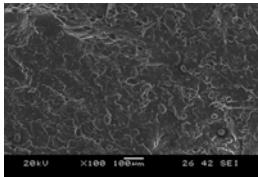
学性能的提高, 这说明其对马铃薯淀粉团聚现象有一定改善。马铃薯淀粉经干燥并经偶联剂处理后, 除断裂伸长率有所下降外, 淀粉塑料其余的力学性能指标均有提高, 缺口冲击强度较未干燥、未用偶联剂处理时提高 44%, 拉伸强度提高 25%, 宏观上基本观察不到马铃薯淀粉的团聚现象。原因在于, 淀粉为亲水性物质, 易吸湿, 若不经干燥直接添加则所含水分会使材料劣化, 也会削弱偶联剂的作用^[2]。而经干燥及偶联剂处理后, 淀粉粒子间引力下降, 斥力增加, 从而不易团聚结块。

2.4 SEM 分析

由以上分析可知, 相比加工工艺, 干燥及偶联剂处理在改善马铃薯淀粉的团聚结块现象中起到更重要的作用。因此对采用以上三种处理方式的淀粉塑料的冲击断面进行 SEM 观察, 如图 2 所示。



(a) (b)



(c)

a—未干燥、未用偶联剂处理; b—干燥、未用偶联剂处理;

c—干燥、偶联剂处理

图 2 三种处理方式下的淀粉塑料的冲击断面 SEM 照片

由图 2a 可以看出, 马铃薯淀粉团聚现象明显, 经干燥处理后淀粉团聚现象有所改善, 如图 2b 所示。图 2a、2b 中淀粉粒子与基体界面结合不牢, 脆断时粒子极易脱落, 故有较多粒子脱落后留下的孔洞。而由图 2c 可以看出, 淀粉经铝酸酯偶联剂处理后, 无明显“团聚”现象, 淀粉粒子与基体的结合情况得到较大的改善, 故断面只有较少孔洞留下。结合表 4, 可以说明干燥及偶联剂处理加强了马铃薯

淀粉与基体的界面结合,改善了其团聚结块现象,提高了淀粉塑料的力学性能。

2.5 加工工艺路线对淀粉塑料性能的影响

相对于双辊塑炼机,双螺杆挤出机的剪切较强,可以改善马铃薯淀粉的团聚现象。将 30 份马铃薯淀粉经干燥及用质量分数为 1% 的偶联剂处理后,按工艺路线 1 及工艺路线 2 分别制得 PE-LD/马铃薯淀粉塑料试样,其力学性能如表 5 所示。

表 5 加工工艺路线对 PE-LD/马铃薯淀粉塑料性能的影响

工艺路线	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / MPa	断裂伸长率 / %
路线 1	19.36	10	244.6	24
路线 2	22.88	10.25	230.2	46

由表 5 可知,采用工艺路线 2 所得试样的缺口冲击强度和断裂伸长率高于采用工艺路线 1 所得的试样,拉伸强度变化不大,拉伸弹性模量则稍有下降。这说明采用工艺路线 2 可以提高淀粉塑料的韧性,但对其强度影响不大。但实验发现采用工艺路线 2 所得试样的白度较路线 1 差,有泛黄倾向。其原因为双螺杆挤出机剪切较大,虽然对原料的混合效果更好,可使淀粉分散更均匀,但剪切大也可能导致大分子链部分降解,从而影响了材料的色泽。

2.6 马铃薯淀粉塑料与玉米淀粉塑料白度的对比

将相同用量的马铃薯淀粉、玉米淀粉经干燥处理及偶联剂处理后,分别加入 PE-LD 中制得淀粉塑料片材,如图 3 所示。由图 3 可以看出,添加马铃薯淀粉的片材白度明显优于添加玉米淀粉的片材。

笔者采用双辊塑炼工艺,对马铃薯淀粉采用干燥及偶联剂处理,解决了马铃薯淀粉易团聚结块的问题,并且所制得的 PE-LD/马铃薯淀粉塑料白度较高,可代替玉米淀粉应用在白度要求较高的塑料包

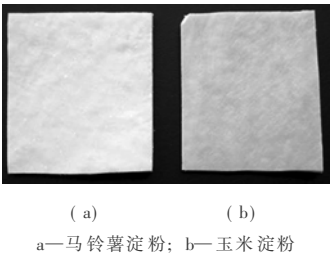


图 3 PE-LD/马铃薯淀粉塑料与 PE-LD/玉米淀粉塑料的白度对比
装袋、快餐盒等包装领域中。

3 结论

(1) 马铃薯淀粉在 PE-LD 中有明显团聚结块现象,分散效果明显比玉米淀粉差。改变双辊塑炼工艺对马铃薯淀粉团聚结块现象无改善。

(2) 马铃薯淀粉经干燥并经质量分数为 1% 的铝酸酯偶联剂处理后,塑炼过程中淀粉不再团聚结块,且淀粉塑料的缺口冲击强度较处理前提高 44%,拉伸强度提高 25%。

(3) 与双辊塑炼拉片然后压制成型的工艺相比,采用双螺杆挤出然后压制成型,所制得的淀粉塑料的韧性较高,但强度变化不大,并且挤出造粒后淀粉塑料的白度下降,有泛黄倾向。

(4) 与玉米淀粉相比,PE-LD/马铃薯淀粉塑料具有更好的白度,可应用在对白度要求较高的塑料包装袋、快餐盒等包装领域中。

参考文献

[1] 陈嘉川,谢益民,李彦春,等.天然高分子科学[M].北京:科学出版社,2008:278-279.

[2] 盛旭敏,李又兵,王选伦,等.食用级淀粉/低密度聚乙烯复合材料研究[J].重庆理工大学学报(自然科学版),2011,25(2):37-42.

[3] 刘再满,丁生龙,柳明珠.淀粉改性及其与聚乙烯共混[J].合成橡胶工业,2006,29(3):204-207.

STUDY ON PROCESSING TECHNIQS AND PROPERTIES OF PE-LD/POTATO STARCH PLASTIC

Sheng Xumin, Li Youbing, Wang Xuanlun, Huang Hong

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

ABSTRACT Effects of double roller plasticizing parameters, starch pre-treatment and processing route on starch dispersion & mechanical properties of PE-LD/potato starch plastic were investigated respectively. The experimental results showed that adjustment of double roller plasticizing parameters was useless for reducing starch agglomeration. The agglomeration of potato starch which was dried and treated by coupling agent with 1% content (mass fraction) was reduced significantly and the impact strength of plastic was increased by 44% and the tensile strength was increased by 25%. The properties of plastic made by extrusion & compression process was better than that made by the rolling & compression process, but the color of plastic made by extrusion & compression process was tend to yellowing. PE-LD/potato starch plastic prepared by double roller plasticizing process had better brightness and excellent dispersion of potato starch, it could be applied to packing field that had higher requirement for brightness instead of corn starch.

KEYWORDS PE-LD, potato starch, processing technics, coupling agent