

淀粉基可降解泡沫塑料的发泡成型研究进展

刘军军 何春霞

(南京农业大学,南京 210031)

摘要 阐述了传统难降解泡沫塑料的危害及开发淀粉基可降解泡沫塑料对环境保护的意义。综述了国内外淀粉基可降解泡沫塑料的成型研究进展,主要包括淀粉的挤出发泡、超临界流体挤出发泡、烘培发泡、模压发泡等。并对淀粉基可降解泡沫塑料的研究趋势进行了展望。

关键词 淀粉 泡沫塑料 发泡成型

随着聚合物工业发展,其所导致的环境污染引起了人们对聚合物废弃物处理问题的关注。泡沫塑料密度小、体积大、不便于集中和运输,而且本身化学性质稳定,具有耐老化、抗腐蚀等特点,日益增长的泡沫塑料垃圾对生态系统的威胁越来越大,引起了严重的“白色污染”,世界上许多国家均已立法禁止生产难降解的泡沫塑料产品^[1]。近年来我国泡沫塑料产量每年以约10%的速度增加^[2]。据估算,我国仅电视机用泡沫包装材料每年废弃量就达1.5万t。

此外,随着关税壁垒的逐渐弱化,国产商品的出口开始受到“绿色贸易壁垒”的困扰。在这些“绿色贸易壁垒”中,由于我国的包装材料不合格而被拒之在他国门外的占相当大的一部分。因此开发并应用具有良好环境相容性的“绿色环保缓冲材料”已成为21世纪的必然趋势^[3-4]。

淀粉是绿色植物光合作用的最终产物,是生物合成的最丰富的可再生资源,具有品种多、价格便宜等特点。此外,淀粉还具有挤出膨胀性能和抗静电作用^[5-6],可以用于包装运输等领域。淀粉易受微生物侵蚀,具有优良的生物降解性能。因此,开发淀粉基可降解泡沫塑料不仅为更好地利用丰富的天然资源开辟了一条新的途径,而且还可以解决“白色污染”,给我们现有的生活环境和可持续发展提供良好的“沃土”,另外还能缓解生化能源紧缺的危机。笔者现就国内外淀粉基可降解泡沫塑料的成型方法作一综述,以期为进一步开展绿色缓冲材料的研究提供指导。

1 挤出发泡

20世纪80年代末,人们开始利用挤出发泡成型工艺制备淀粉基泡沫塑料,以代替聚苯乙烯(PS)作松散填充物。其中加工条件、淀粉组成、发泡剂、含水量等对淀粉在挤出机中的发泡行为有很大影响。R. Chinnaswamy等^[7]指出几乎所有的最大膨胀都出现在直链淀粉质量分数为50%的淀粉中。J. Y. Cha等^[8]发现淀粉基泡沫塑料的性能与发泡时淀粉的含水量及挤出条件有很大关系。V. D. Miladinov等^[9]用乙酰化淀粉为原料制备泡沫塑料时发现,成型温度为120℃时比160℃时所得制品的弹性和吸水性指数低,而压缩强度和密度则较大。V. D. Miladinov等^[10]还发现以乙醇为塑化剂和发泡剂挤出发泡乙酰化淀粉时,所得制品的密度较低,弹性指数较高。B. Sandeep等^[11]以淀粉与PS及聚甲基丙烯

酸甲酯共混挤出制得松散填充物。结果发现,除密度外,填充物的性能与商业化的同类产品相似。

G. M. Ganjyal等^[12]将玉米茎纤维素填充到经乙酰化而具有热塑性质的玉米淀粉中挤出发泡,发现纤维素在低含量时能显著提高泡沫塑料的物理性能,但当纤维素质量分数超过10%时,泡沫塑料的发泡倍率开始降低,密度增加。Guan Junjie等^[13]用双螺杆挤出机挤出淀粉和乙酸淀粉共混物制得了具有高发泡倍率、高可压缩性和低吸水性等特性的发泡材料。Qi Fang等^[14]发现聚乳酸(PLA)的加入明显提高了规整淀粉(含25%直链淀粉)和蜡质淀粉挤出发泡产品的物理力学性能。增加PLA的含量,泡沫的发泡倍率和弹性指数增加,其密度和可压缩性降低,但对水溶性没有影响。Qi Fang等^[15]还利用取代度为1.78的乙酸淀粉和聚四亚甲基-己二酸-对苯二酸酯(EBC)挤出得到可生物降解的泡沫塑料,利用红外光谱分析、差示扫描量热分析和扫描电子显微镜表征泡沫的化学结构、热性能及微孔结构。结果表明,EBC含量较低时两种组分具有较强的可混合性,并且具有较高的发泡倍率、弹性指数,较低的密度及可压缩性。EBC含量的增加能降低泡沫塑料的生物降解性。

2 超临界流体挤出发泡

超临界流体挤出发泡是一种新近发展起来的新方法,可以应用于生产淀粉基泡沫塑料。该方法通过向熔体中注入超临界CO₂以形成微孔结构。G. M. Glenn等^[16]采用以下两种方式来改善发泡状态:①提高成核率从而提高泡孔的密度;②降低熔体温度。其中方法①通过降低挤出口模直径以提高淀粉/CO₂流经挤出口模时的压力;而方法②主要是通过引入冷却装置而达到要求。研究表明,当挤出口模直径从3mm降低到1.5mm时,泡孔密度增加了4倍。泡孔密度的增加能在较大程度上阻止CO₂逃逸到环境中去,并使发泡倍率提高了160%。当熔体温度从60℃降低到40℃时,泡沫的发泡倍率增加了34%。N. Soykeabkaew等^[17]运用超临界流体挤出法获得了泡孔直径为50~200nm的泡沫,泡孔密度为1×10⁶个/cm³。

利用超临界流体挤出所得淀粉基泡沫塑料的泡孔大小

和发泡倍率主要受原料和成型工艺参数等的影响。超临界 CO_2 作为发泡剂具有表面张力小、类似液体的溶解度和类似气体的扩散系数、易在淀粉熔体中迅速溶解等一系列优点。在气体与淀粉熔体间扩散、混合形成均相体系的过程中,由于螺杆挤出的作用从大的气泡逐渐破裂成小的气泡,气体与淀粉熔体经不断的混合、对流和扩散最终形成均相体系。

从加工工艺看,压力、温度和发泡剂浓度也是影响淀粉熔体发泡成型的重要因素。在发泡过程中,饱和压力高和环境压力低造成了活化能垒低,从而成核率高,易于形成高密度泡孔。另外,温度对泡孔密度的影响与气体浓度变化有关,随着温度升高,气体的溶解度降低,使得泡孔密度降低。但淀粉熔体在高温下粘度降低,对泡孔长大的阻力减小,因此在较高的温度下泡孔更大,泡孔密度更低。

3 烘培发泡

淀粉的烘培发泡成型工艺是指将淀粉与发泡剂及其它助剂的混合物在烘培模型中加热发泡的成型方法。此过程一般需加入硬脂酸、瓜尔胶等脱模剂,使制品易于脱模。同样,淀粉的组成及加工条件对淀粉烘培发泡成型也有很大影响。J. W. Lawton 等^[18]认为高直链淀粉具有最短的烘培时间并能制得密度相对较低的泡沫塑料。

P. Dujdao 等^[19]将淀粉与聚己内酯(PCL)共混物通过烘培发泡制得共混物泡沫。PCL 的加入增加了泡沫的拉伸强度、断裂伸长率、抗吸水性及生物降解性。P. Dujdao 等^[20]还研究了淀粉/PLA 混合物与相关添加剂的烘培发泡条件,认为相对湿度、保存时间、PLA 含量及增塑剂的种类和含量对所制得的泡沫的吸水性、力学性能和酶降解性都有很大的影响。

用纯淀粉生产的泡沫塑料具有易脆和低力学性能的特点。J. Shey 等^[21]利用烘培发泡工艺生产出纤维增强的谷物和块茎淀粉低密度泡沫塑料,具有和商业用食品容器一样的弯曲性能。N. Soykeabkaew 等^[22]认为5%~10%的黄麻或亚麻纤维素的加入均能显著提高淀粉基烘培发泡泡沫塑料的弯曲强度和弯曲弹性模量。研究表明,淀粉基泡沫塑料力学性能的大幅度提高主要归功于纤维和淀粉的强相互作用。R. L. Shogren 等^[23]的研究表明,添加5%~10%的纤维就能制备较高强度的泡沫塑料,尤其在湿度较高及温度较低时。另外,随着纤维用量增大,烘培时间增加使得泡沫塑料的粘度及耐膨胀率增大。

4 模压发泡

G. M. Glenn 等^[24]研究了一种加压/放气模压发泡成型工艺,具体流程为:将淀粉原料在一定条件下置于铝制模具中加热到 230°C ,并在 3.5 MPa 压力下压缩 10 s ,然后释放压力,气体溢出使淀粉膨胀并填满模具。结果表明,小麦、玉米和土豆淀粉在含水量分别为17%、17%和14%时所得制品的某些物理力学性能与商业化食品包装产品相似,外貌与PS相似。G. M. Glenn 等^[25]研究了一次性在制品表面形成包覆膜的模压发泡成型方法。此工艺是将原料放于两层聚

氯乙烯薄膜之间,然后在 160°C 模压成型。结果表明,该制品与未包覆膜的制品相比,具有较高的密度、拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度。同时,制品的耐水性也有很大提高。

上述方法中,挤出发泡研究最早,工艺已经成熟;超临界流体挤出发泡是目前研究的热点和前沿,可以提高发泡倍率;烘培发泡与挤出发泡只能生产条状和片状的淀粉基泡沫塑料;而模压发泡得到的材料的表面层具有较高密度,内部则具有较高空隙率,可以用来制备形状较为复杂的缓冲发泡材料^[24~25]。

5 结语

近年来,淀粉作为一种比较理想的原材料,在发泡材料领域已经开始被人们重视。采用纯天然材料淀粉及农作物秸秆制备绿色泡沫塑料,是制备PS等泡沫塑料的理想替代品。相信在不久的将来,随着发泡技术的成熟,完全降解的淀粉基泡沫塑料制品将在塑料应用中占有一席之地,为减缓环境污染和发展农村经济做出应有的贡献。今后淀粉基泡沫塑料的研究工作主要是解决如下几个方面的问题:

(1) 设计新的成型工艺,生产预期板状和块状淀粉基泡沫塑料,替代电器和仪表包装中大量使用的PS泡沫塑料。

(2) 开发完全生物降解的淀粉基泡沫塑料。目前淀粉基泡沫塑料依然含有大量的难以降解的PS等原料,有的甚至含量达70%以上。我国秸秆资源丰富,且大部分都作为燃料烧掉了。可以在淀粉里适当添加秸秆、木粉等原料来制备完全降解泡沫塑料。

(3) 进一步研究淀粉的发泡和流变机理,改善淀粉的流变性能,制备性能更优的泡沫塑料。

参考文献

- [1] Bastioli C, et al. Biodegradable Foamed Plastic Materials: US, 5736586 [P]. 1998-04-07.
- [2] 中国石油和化学工业协会. 中国石油和化工经济数据快报, 2006(18): 73.
- [3] 张绍华. 中国包装, 2001, 4(1): 51-55.
- [4] 刘德桃, 等. 包装工程, 2007, 28(4): 15-18.
- [5] Biby G, et al. Water-resistant degradable foam and method of making the same: US, 6184261 [P]. 2001-10-17.
- [6] Bastioli C, et al. Cereal Chem, 1998, 65: 138-143.
- [7] Chinnaswamy R, et al. J Food Sci, 1998, 53: 834-836.
- [8] Cha J Y, et al. Ind Crops Prods, 2001, 14: 23-30.
- [9] Miladinov V D, et al. Ind Crops Prods, 2001, 13: 21-28.
- [10] Miladinov V D, et al. Ind Crops Prods, 2000, 11: 51-57.
- [11] Sandeep B, et al. Ind Crops Prods, 1995, 4: 71-77.
- [12] Ganjyal G M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93: 2627-2633.
- [13] Guan Junjie, et al. Biomacromolecules, 2004, 5(6): 2329-2339.
- [14] Qi Fang, et al. Bioresource Technology, 2001, 78(2): 115-122.
- [15] Qi Fang, et al. Ind Crops Prods, 2001, 13: 219-227.
- [16] Glenn G M, et al. Cereals Chem, 1994, 71(6): 587-593.

[17] Soykeabkaew N, et al. Carbohydrate Polym, 2004, 58(1): 53 - 63.

[18] Lawton J W, et al. Cereal Chem, 1999, 76: 682 - 687.

[19] Dujdao P, et al. Polymer Testing, 2004, 23(6): 651 - 657.

[20] Dujdao P, et al. Carbohydrate Polymers, 2005, 59(3): 329 - 337.

[21] Shey J, et al. Ind Crops Prods, 2006, 24: 34 - 40.

[22] Soykeabkaew N, et al. Carbohydrate Polymers, 2004, 58(1): 53 - 63.

[23] Shogren R L, et al. Polymer, 1998, 39(25): 6 649 - 6 655.

[24] Glenn G M, et al. Ind Crops Prods, 2001, 13: 135 - 143.

[25] Glenn G M, et al. Ind Crops Prods, 2001, 14: 125 - 134.

PROGRESS IN RESEARCH OF FOAMING MOLDING TECHNOLOGY OF
STARCH-BASED FOAM MATERIALS

Liu Junjun, He Chunxia

(Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China)

ABSTRACT The harm of traditional foam and significance of developing degradable starch-based foam were expounded. The progress of four foam molding methods of starch-based materials, including extrusion foaming, supercritical fluid extrusion foaming, baking foaming and molding foaming at home and abroad were reviewed. Furthermore, the prospects of researching starch-based foam were presented.

KEYWORDS starch, foam, foaming molding

高 效 纳 米 成 核 剂

- 属稀土类纳米材料,能在较高温下诱导高分子结晶,晶核的生成速度快,晶核细小。
- 提高高分子材料的综合性能,使材料的韧性、抗冲击性、拉伸强度、耐高低温性、耐磨性、气密封性等得到较大提高;脱模快,提高加工效率。
- 产品具有用量少、脱模快、效率高、效果好、无毒无味的优点(仅用 0.1% ~0.5%), 将给用户带来高质量的产品和良好的经济效益。
- 适用于结晶型高分子材料,如 PA6、PET、PBT、PP、PLA、POM 等。

免费样品 欢迎试用

广东惠州瑞尔化学科技有限公司

电话:0752 - 3619845, 13902628056 传真:0752 - 3619845, 2533855 <http://www.rare-chem.com>

鞍 山 君 利 工 程 塑 料 有 限 公 司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经 理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总 工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地 址: 辽宁省鞍山市千山区旧堡 邮编: 114041

电 话: 0412 - 2326259 传 真: 0412 - 2326256