

杂交狼尾草发泡缓冲材料的制备及性能研究

母军¹, 张德荣¹, 范希峰², 朱丹¹, 王洪宾³

(1. 北京林业大学, 北京 100083; 2. 北京草业与环境研究发展中心, 北京 100097; 3. 中国农业大学, 北京 100193)

摘要: 为了拓展杂交狼尾草作为植物基发泡缓冲材料在包装领域的市场, 减少发泡聚苯乙烯材料对环境的污染, 以杂交狼尾草为主要材料, 玉米淀粉为胶粘剂, 异氰酸酯为发泡剂制备缓冲材料。正交试验结果表明, 发泡成型的优化条件为: 主料狼尾草与胶粘剂玉米淀粉、聚乙烯醇的质量比为 1 : 0.3 : 0.15; 每 100 g 狼尾草内添加 30 mL 发泡剂异氰酸酯; 微波发泡时间为 7 min。狼尾草发泡成型材料在含水率为 14.4% 时, 其密度为 0.30 g/cm³, 每平方厘米的泡孔数为 19.7; 狼尾草发泡成型材料在应变为 15% 时, 其应力值为 76.3 MPa, 回弹率为 80.99%。研究表明, 狼尾草发泡成型材料为偏硬性缓冲材料, 适合包装质量大、体积大的产品。

关键词: 杂交狼尾草; 发泡; 异氰酸酯; 缓冲材料

中图分类号: TB486.6; TB485.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)19-0043-04

Preparation of Hybridized Pennisetum Foam Cushioning Material and Study of Its Performance

MU Jun¹, ZHANG De-rong¹, FAN Xi-feng², ZHU Dan¹, WANG Hong-bin³

(1. Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Beijing Research Development Center for Grass and Environment, Beijing 100097, China; 3. China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: Hybridized pennisetum foam cushioning material was prepared by using cornstarch as adhesive and isocyanate as foaming agent to develop the market of plant based foam cushioning material and to reduced the environmental pollution of foamed polystyrene. Orthogonal tests were carried out. The results showed that the optimal foaming conditions were as follow: the proportion of Chinese pennisetum: cornstarch: polyvinyl alcohol is 1 : 0.3 : 0.15; 30 mL isocyanate in per 100 g pennisetum powder; and the microwave foaming time are 7 minutes. The density of foaming cushion material is 0.3 g/cm³ at 14.4% of moisture content and cell number is 19.7/cm². The stress of the material is 76.3 MPa when the strain is 15% of the whole and the resilience is 80.99%. It was concluded that this material is good for packaging the products with heavy weight or large volume.

Key words: hybridized pennisetum; foaming; isocyanate; cushion material

在缓冲包装材料中, 发泡聚苯乙烯(EPS)塑料制品是污染环境的主要产品之一, 然而 EPS 制品作为包装防震内衬的首选产品, 拥有优越的包装性能以及低廉的价格, 至今还没有寻找到理想的替代物^[1]。植物基纤维材料可再生、能够实现自然降解, 可有效地解决经济增长与资源紧缺、环境污染之间的矛盾。目前主要用于植物纤维发泡的材料有竹子^[2]、木材^[3]、

玉米秸秆纤维^[4]、废旧书、废报纸^[5]等。

杂交狼尾草是禾本科多年生草本植物, 形似甘蔗, 直立丛生, 其生长范围广, 再生能力强, 产量高, 质量优^[6], 其纤维长度与木材相近, 被广泛应用于饲料、造纸等行业。同比情况下是众多禾本科植物产量之最, 被众多专家誉为“世界草王”。充足的材料来源和可再生性可保证其作为包装材料的可持续性和环

收稿日期: 2011-03-10

作者简介: 母军(1970—), 女, 河北乐亭人, 北京林业大学副教授, 主要从事木质生物质材料、包装材料的教学和研究。

境友好性。笔者对杂交狼尾草的发泡缓冲材料的制备工艺和应用性能进行研究和分析。

1 实验

1.1 材料

杂交狼尾草(HP)取自河北狼尾草培育基地,用植物粉碎机粉碎至 50 目~80 目粉体。聚乙烯醇(PVA),聚合度 1750 ± 50 ,含量不少于 97.0%,北京益利精细化学品有限公司;异氰酸酯,多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI),NCO 含量 31.6%,汇力精细化工有限公司;碳酸钙,汕头市西陇化工厂有限公司。玉米淀粉,河北元氏县德康淀粉厂。

1.2 发泡成型工艺

将定量的狼尾草粉体与成核剂碳酸钙和防霉剂混合均匀,再与胶粘剂搅拌,然后加入异氰酸酯试剂,混合均匀后放进定型容器,置于微波炉中加热。加热一定时间后取出,在干燥箱中 60 ℃干燥处理 4 h。

1.3 性能分析

对发泡缓冲材料的物理力学性能进行测试,包括含水率、密度、泡孔数目、应力、回弹率。静态缓冲性能测试采用 DCP-KY50ks 静态压缩机(四川长江造纸仪器有限责任公司),试样裁成 10 cm×10 cm 的规格,上压板的速度设定为 10 mm/min。将做完静态压缩试验的样品常温放置 30 min,等待试样达到回弹极限后测定其四角厚度,根据压缩前后的平均厚度变化计算回弹率。

2 正交实验方案的制定

植物纤维基发泡缓冲材料的制备中胶粘剂和发泡剂是成型关键。胶粘剂参与形成连接整体及包覆泡体结构,提供纤维间架桥交联的强度。发泡剂在一定的介质条件下,生成气体产生发泡。所以制备工艺参数包括:主要材料和胶粘剂的配比、胶粘剂的性状、发泡剂的种类和用量、发泡温度或时间。为了获得优化的发泡成型工艺,制定了主材料与胶粘剂的用量比、胶粘剂中玉米淀粉和 PVA 的配比、发泡剂用量和发泡时间 4 因子 3 水平正交实验。各因子的水平设置根据预实验进

行设定,具体见表 1。

表 1 发泡正交工艺参数

Tab.1 Foaming factors of orthogonal test

实验次数	狼尾草与淀粉的质量比	淀粉与 PVA 的质量比	100 g 狼尾草所含异氰酸酯/mL	发泡时间/min
1	1 : 0.3	1 : 0.50	20	5
2	1 : 0.3	1 : 0.75	30	7
3	1 : 0.3	1 : 1.00	40	10
4	1 : 0.4	1 : 0.50	30	10
5	1 : 0.4	1 : 0.75	40	5
6	1 : 0.4	1 : 1.00	20	7
7	1 : 0.5	1 : 0.50	40	7
8	1 : 0.5	1 : 0.75	20	10
9	1 : 0.5	1 : 1.00	30	5

3 结果及讨论

3.1 发泡材料的物理性能

狼尾草发泡缓冲材料采用玉米淀粉与聚乙烯醇调制的胶粘剂,以异氰酸酯作为发泡剂,采用微波加热的方式提供热量,按加热时间作为发泡时间考察。所制备的发泡材料的物理性能见表 2。

表 2 发泡缓冲材料的物理性能

Tab.2 Physical property of foaming cushion material

测试结果*	密度/(g·cm ⁻³)	每平方厘米的泡孔数	含水率/%
1	0.428	14.0	19.57
2	0.445	15.5	20.24
3	0.413	12.3	19.22
4	0.534	9.3	17.07
5	0.507	8.0	20.46
6	0.545	5.3	18.69
7	0.550	8.8	15.52
8	0.439	5.5	19.02
9	0.439	14.5	17.70

*:实验标号同正交实验次数

3.1.1 发泡材料的密度

密度是衡量缓冲材料综合性能的一个重要指标。密度越小,材料越轻,在使用过程中对被包装物品的整体质量影响越小,商品的运输成本越低。杂交狼尾草发泡材料的密度为 0.413~0.550 g/cm³。纤维类发泡缓冲材料的密度一般都高于 EPS,主要原因是纤

维材料的气泡成率低且泡体分布不均匀,与 EPS 相比无法形成有序排列的多空隙均匀结构^[8]。

从所制作的狼尾草试样密度极差数据分析,影响发泡缓冲材料密度的第 1 因素是狼尾草与淀粉的质量比,第 2 因素是发泡时间,第 3 因素是胶粘剂的配比,第 4 因素是异氰酸酯。发泡过程需要胶粘剂形成相对封闭的空间以包住气体,形成很多小的气室,纤维物料和胶粘剂的配比对其影响较大。当狼尾草与玉米淀粉的质量比在 1 : 0.3 时缓冲材料的密度最小,说明在此物料与玉米淀粉质量的配比下,有较好的发泡效果。胶粘剂并不是越多越好,而是在起到粘结作用下,用量较少利于减少发泡阻力。

3.1.2 发泡材料的单位面积泡孔数目

每平方厘米狼尾草发泡缓冲材料的泡孔数目为 5.5~15.5(见表 2)。从泡孔数目来看,狼尾草与玉米淀粉质量比依然是第一影响因素,且当狼尾草与玉米淀粉的质量比在 1 : 0.3 时缓冲材料泡孔数目最多,但泡孔形状和分布都不均匀,狼尾草发泡材料结构见图 1。

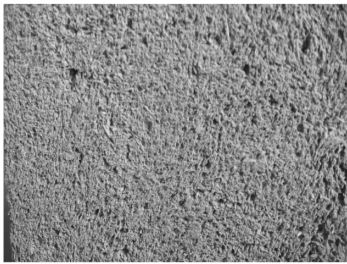


图 1 狼尾草发泡成型材料的照片

Fig. 1 Foaming material of hybridized Pennisetum

狼尾草作为植物基材料同样具有所有植物纤维材料的特点:为不均匀的大分子,含有较多杂质,同时纤维之间存在较大的间隙,不利于发泡气体的保存^[9],因此,选用适当的胶粘剂及形成较好的包覆结构,才能保证泡体对气体的保存。通常采用的发泡剂是无机类及有机类的发泡剂,与纤维材料没有任何化学连接结构。而异氰酸酯发泡剂不仅在一定条件下和水反应形成发泡气体 CO₂,同时活泼的异氰酸基团和纤维素上的羟基及聚乙烯醇的羟基反应形成交联结构^[7],因此在成型过程中,异氰酸酯发泡剂起到发泡和增强的作用。对于发泡气体的产生量,整个体系中所含的水分对气体的产生具有一定的影响,而水分主要由胶粘剂带入,少量来自纤维材料。根据加入的

水量和异氰酸酯中的异氰酸基的含量,可保证气体形成的反应顺利进行。具体的活泼基团的定量反应规律还需进一步量化研究。

3.2 发泡材料的静态缓冲性能

狼尾草发泡缓冲材料的应力-应变曲线见图 2,图

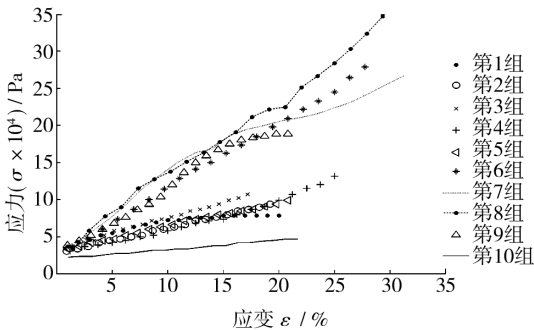


图 2 试样的应力-应变关系曲线

Fig. 2 The stress-stain curves of sample

中各组对应正交实验次数,其中第 10 组为 EPS 材料。为了客观评价发泡体的静态压缩性能,以各组试样应变为 15%时的应力值为标准,记录图 2 中当试样应变 15%时应力值的大小,见表 3。应力值越小,

表 3 发泡材料的静态压缩性能

Tab.3 Static compression performance of the foaming material

测试结果	ε=15%时的 σ/MPa	回弹率/%
1	80	77.0
2	80	84.1
3	100	87.5
4	70	87.0
5	80	88.9
6	160	89.9
7	180	89.8
8	180	73.5
9	170	96.4

说明该材料越软,即越容易发生形变。

缓冲材料应力的影响因素中,狼尾草玉米淀粉质量比影响最大。当玉米淀粉质量越高时其在相同水平的应力值也就越高,说明材料就越硬。这是因为玉米淀粉的增加在其泡孔的成形方面起到了抑制的作用,当缓冲材料的泡孔减少,质地变硬,使得所测应力值增加。发泡剂是影响其应力值的第 2 个因素。

回弹率表征材料在受到压力后的恢复能力,体现材料缓冲性能的另一个重要因素。回弹率越高,说明材料越能承受连续冲击,缓冲性能越好。回弹率数值及极差分析见表 3。玉米淀粉聚乙烯醇质量比是影

响回弹率的第 1 因素,并且聚乙烯醇质量越大则回弹率越高,这说明在缓冲材料的制备过程中,聚乙烯醇在其弹性骨架的构建上起到了一定的作用。

3.3 发泡缓冲材料性能比较

以玉米淀粉胶为胶粘剂的狼尾草发泡纤维缓冲材料优化材料配比为:狼尾草、玉米淀粉质量比为 1 : 0.3,淀粉、聚乙烯醇质量比 1 : 0.5;每 100 g 狼尾草物料加入 30 mL 异氰酸酯,发泡时间 7 min。以优化配方制备狼尾草纤维发泡缓冲包装材料,并与常规缓冲材料 EPS 进行性能比较,结果见表 4。

表 4 狼尾草发泡缓冲材料与 EPS 材料的性能比较
Tab. 4 Comparison of cushioning property of hybridized pennisetum foam cushioning material and EPS

材料	密度 (g·cm ⁻³)	每平方米 的泡孔数	ε=15%时的 σ/MPa	回弹率 /%
狼尾草发泡	0.30	19.7	76	81.0
EPS	0.11	—	37	91.3

优化工艺所制备的缓冲发泡材料密度为聚苯乙烯的 3 倍,产生同样形变需要的应力为聚苯乙烯材料的 2 倍,具有较好的回弹性,可以作为缓冲包装使用。

4 结论

通过 4 因素 3 水平正交实验,得出以聚乙烯醇玉米淀粉胶为胶粘剂、异氰酸酯为发泡剂的狼尾草缓冲

材料优化制备工艺为:材料配比为狼尾草、玉米淀粉、聚乙烯醇质量比等于 1 : 0.3 : 0.15,发泡剂异氰酸酯剂量为每 100 g 狼尾草中添加 30 mL,微波发泡时间为 7 min。杂交狼尾草发泡缓冲材料性能接近于 EPS 的缓冲性能,但材料密度较大,质地较硬,适合包装大型、较坚硬的产品。

参考文献:

[1] 周盛华. 植物纤维发泡材料的研究背景、现状及工艺探讨[J]. 包装工程,2007,28(11):239—242.
[2] 祁书艳,刘晔. 竹纤维发泡缓冲材料的研究[J]. 包装工程,2006,27(5):87—89.
[3] 唐朝发,刘彦龙,张士成. 木质纤维制造缓冲材料的应用研究[J]. 林产工业,2009,36(1):18—20.
[4] 张秀梅,徐伟民. 高粱秸秆发泡包装材料的微观结构研究[J]. 武汉工业学院学报,2006,25(1):50—52.
[5] 罗耀辉. 植物纤维缓冲材料的研究现状与发展展望[J]. 印刷质量与标准化,2009(12):31—32.
[6] 陈志彤,应朝阳,林永生,等. 杂交狼尾草的栽培技术与利用价值[J]. 福建农业科技,2006(2):44—45.
[7] 高振华. 异氰酸酯室温下与醇、水反应及较高温度下与纤维素反应的研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2003.
[8] 郁青,何春霞. 淀粉/植物纤维类发泡缓冲材料性能缺陷分析研究[J]. 材料导报,2009,23(14):418—419.
[9] 郭震,黄俊彦. 植物纤维类发泡材料的成型机理及生物发泡方法探讨[J]. 包装工程,2010,31(15):55—57.

(上接第 27 页)

[7] 祝伟霞,杨翼州,刘亚凤,等. 液相色谱串联质谱测定液态乳制品中 7 种光引发剂的迁移量[J]. 分析实验室,2010,29(12):31—34.
[8] 魏先福. UV 油墨及应用技术[J]. 中国印刷与包装研究,2006,2(6):1—8.
[9] WANG Zhi-wei, HUANG Xiu-ling, HU Chang-ying. A Systematic Study on the Stability of UV Ink Photoinitiators in Food Stimulants Using GC[J]. Packaging Technology and Science, 2009,22(3):151—159.
[10] 丁成荣,陈林青,王友昌,等. 1-羟基环己基苯基甲酮合成新工艺研究[J]. 浙江工业大学学报,2009,37(3):263—265.
[11] 王志伟,黄秀玲,胡长鹰. 多类型食品包装材料的迁移研究[J]. 包装工程,2008,29(10):1—7.
[12] 黄肖红,胡长鹰,王志伟. HDPE 膜中抗氧化剂 1076 于不同浓度乙醇中的迁移研究[J]. 包装工程,2007,28(12):44—46.
[13] NERIN C, CONTIN E, ASENSIO E. Kinetic Migration Studies Using Porapak as Solid-food Stimulant to Assess the Safety of Paper and Board as Food-packaging Materials[J]. Anal Bioanal Chem,2007,387(6):2283—2288.
[14] NERIN C, ASENSIO E. Migration of Organic Compounds from a Multilayer Plastic-paper Material Intended for Food Packaging[J]. Anal Bioanal Chem,2007,389(2):589—596.
[15] 赵威威,胡长鹰,王志伟,等. HDPE 膜中 Irgafos168 在脂肪食品模拟物中的迁移试验研究[J]. 包装工程,2007,28(7):6—8.