

包装技术与工程

淀粉/豆渣/纳米蒙脱土复合发泡缓冲材料的制备及性能研究

傅阳, 张守华, 邹凯, 张敏

(西南大学 农业部农产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室, 重庆市特色食品工程技术研究中心, 重庆 400715)

摘要: 采用熔融插层法, 添加不同含量的蒙脱土, 制备了淀粉/豆渣复合发泡缓冲材料, 对所制备的复合材料进行了表征和研究。结果表明: 蒙脱土质量分数(全文同)小于3%时材料的膨胀率差异较小, 而大于3%后随着蒙脱土含量的增加, 膨胀率会显著降低, 且3%的材料表观密度最低; 5%实验组的泡孔直径最小, 泡孔均匀, 且材料表面无较大的泡孔, 其抗吸水效果也最好; 添加蒙脱土能够较显著地增加复合材料的机械强度, 其中5%实验组的压缩强度最高。在4种不同有机蒙脱土添加量中, 5%的添加量的淀粉/豆渣复合材料的综合性能最好。

关键词: 淀粉; 豆渣; 发泡; 蒙脱土**中图分类号:** TB485.1; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)17-0001-05

Preparation of Starch/Soybean Residue/Nano-montmorillonite Composite Foam Cushioning Material and Study of Its Performance

FU Yang, ZHANG Shou-hua, ZOU Kai, ZHANG Min

(Chongqing Special Food Programme and Technology Research Center, Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agricultural Products on Storage and Preservation (Chongqing), Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Starch/soybean residue composite foam cushioning material with montmorillonite contents were prepared by a melt-intercalation method. The characterization of the nano-composites was analyzed. The results showed that there is little difference on the expansion rate when montmorillonite content is lower than 3%; when montmorillonite content is above 3%, the expansion rate decreases remarkably with montmorillonite content; the apparent density of the composite with 3% montmorillonite content is lowest; the one with 5% content has the smallest cell diameter, has even cell distribution, and has good effect to resist to water absorption; addition of MMT can increase the mechanical strength of the composite dramatically and the 5% MMT content has the highest compressive strength; among the four MMT content nanocomposites, the 5% one has the highest comprehensive properties.

Key words: starch; soybean residue; foaming; montmorillonite

聚苯乙烯泡沫塑料(EPS)等由于其优越的包装性能及低廉的价格, 成为了主要的缓冲包装材料^[1-2]。由于泡沫塑料的废弃物不能降解, 焚烧又会给环境带来极大的压力^[3], 因此采用绿色包装缓冲材

料替代不能降解的泡沫塑料具有良好的发展前景。

淀粉是一种天然聚合物, 来源广泛, 常被作为一种填充料来替代由石油获取的聚合物, 以降低环境污染。淀粉基材料是目前生物降解材料研究热点之一,

收稿日期: 2012-06-08**基金项目:** “十二五”国家科技支撑计划项目(2011BAD36B02); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(XDJK2009C002); 国家大学生创新性实验计划(101063535)**作者简介:** 傅阳(1989—), 男, 浙江义乌人, 西南大学硕士生, 主攻食品包装材料及技术。**通信作者:** 张敏(1975—), 男, 湖南人, 硕士, 西南大学副教授, 主要从事食品包装材料及技术的研究。

可应用于包装材料、组织支架制备及药物传递等领域^[4]。淀粉基材料本身具有泡沫塑料所没有的抗静电作用,因此更适于做运输包装材料^[1]。有研究表明,在淀粉基材料中增加纤维^[5]或纳米蒙脱土^[6]可降低空气湿度对材料的影响,并增加复合材料的力学性能。

近年来,以植物纤维如玉米秸秆、甘蔗渣等^[3]制备发泡缓冲材料的研究日趋成为热门,不仅节约资源,而且有益于环境保护,然而利用豆渣制备发泡缓冲材料鲜有报道。豆渣是生产豆腐和豆奶过程的主要副产物,我国大豆食品行业每年约产生 2000 万 t 湿豆渣,由于含水量大极易腐败变质,通常被作为饲料肥料或直接废弃^[4]。豆渣中富含纤维^[8],能有效增强材料的力学性能,可作为生物降解材料的一种填料。陈野就曾报道,在复合材料中添加 20% 的豆渣可以有效增强复合材料的拉伸强度^[9]。

在复合材料中添加纳米蒙脱土,已被证实可以显著提高材料机械强度等性能。Chung 等人^[10]发现添加蒙脱土的淀粉材料与未添加的淀粉材料进行比较,其弹性模量和强度分别增加了 65% 和 30%。作者将豆渣加入淀粉基材,制备生物降解发泡缓冲材料,并添加纳米有机改性蒙脱土改善复合材料性能,研究蒙脱土含量对淀粉/豆渣复合发泡缓冲材料性能的影响。

1 实验

1.1 材料与仪器

材料与试剂:玉米淀粉,中国长春黄龙食品工业有限公司;豆渣,市售鲜豆渣;纳米有机改性蒙脱土 Nanomer I. 34TCN,美国 NANOCOR 公司;甘油、柠檬酸和无水碳酸钠均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

设备:双螺杆挤出机(SYSLG30-IV),济南赛百诺科技有限公司;扫描电镜(SEM, S-3000N),日本东京 HITACHI;物性测定仪(TA-XT2i),英国 Stable micro systems;智能恒温恒湿箱(HWS 型),宁波东南仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 淀粉/豆渣复合发泡材料的制备

5 组试验中 I. 34TCN 的添加量分别为干淀粉用量的 0.1%, 3%, 5% 和 7%, 豆渣为 10%, 柠檬酸和无

水碳酸氢钠为 0.5%, 甘油为 30%, 淀粉中水的质量分数为 18%。将玉米淀粉、豆渣、水、甘油、柠檬酸、无水碳酸氢钠、I. 34TCN 等在高速搅拌机搅拌 1 min 后将混合物封闭在塑料袋中静置 24 h, 充分平衡后,经双螺杆挤出机挤出。挤出温度为 120—150—180—175 °C, 螺杆转速为 40 r/min。

1.2.2 性能测试

1) 微观结构。将样品在液氮中脆断,断面喷金后,在扫描电镜(SEM)下观察截面形貌,放大倍数为 30 倍。

2) 膨胀率。把挤出的发泡材料制备成 1 cm 长的圆柱形试样,在 40 °C 的恒温环境下放置 48 h,取试样 10 个,采用游标卡尺测出其直径,计算其平均值,作为发泡材料的直径,从而计算出其横截面积;以该面积除以挤出机出料孔的横截面面积,得到发泡材料的膨胀率:

$$\text{膨胀率} = \frac{\text{样品横截面积}}{\text{挤出机机头出料孔横截面积}} \times 100\%$$

3) 表观密度。根据 GB/T 6343,发泡材料的表观密度即为单位体积发泡材料的质量。每次取 10 个 1 cm 长的圆柱形试样,于 40 °C 的恒温环境下放置 48 h,计算其体积(V)并称出其总质量(m),总质量与总体积之比即为表观密度 ρ_0 。

$$\rho = \frac{m}{V}$$

4) 吸水率。将发泡材料样品放入 105 °C 烘箱中干燥 12 h,取出后称量,得出样品干重,然后放入温度 23 °C,相对湿度 100% 的恒温恒湿箱中,10 d 后称量样品湿重,计算吸水率:

$$\text{样品吸水率}(\%) = \frac{\text{样品湿重} - \text{样品干重}}{\text{样品干重}} \times 100\%$$

5) 压缩强度。参照 Fang 等人的^[11]方法。样品在温度 23 °C,相对湿度 50% 环境中放置 24 h 后进行测试。测试设备为物性测定仪,参数设置如下:探头型号为 P/5(5 mm 直径不锈钢圆柱形探头),测前速度为 2 mm/s,测中速度为 1 mm/s,测后速度为 2 mm/s,目标模式为探头下压 80%,力的单位是 N。压缩强度为将发泡样品压缩至 20% 所需要的压力除以发泡样品最初的横截面积。

$$\text{压缩强度}(\text{MPa}) = \frac{\text{压缩样品高度至 20\% 的压力}}{\text{样品横截面积}}$$

6) 数据分析。每组都进行 10 次重复实验。采用 Excel 2003 和 SPSS17.0 进行数据分析,用 Dun-

can 法对实验数据进行差异性分析($P < 0.05$ 为显著差异),不同小写字母(图 2—5 中所示)表示差异显著性。

2 结果与分析

2.1 微观结构

由图 1 可以得出,无 I. 34TCN, 1% I. 34TCN, 3%

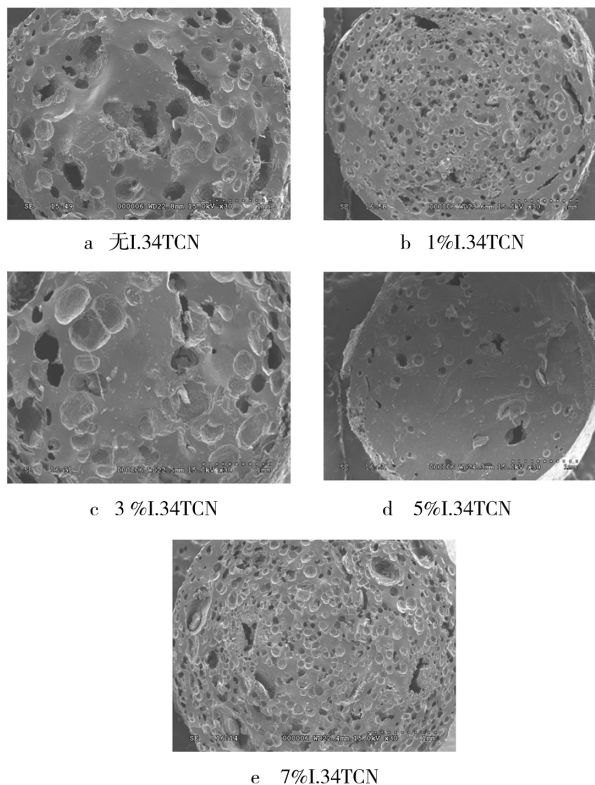


图 1 发泡材料的扫描电镜图片(30×)

Fig. 1 Scanning electron microscopy of foam composites(30×)

I. 34TCN, 5% I. 34TCN 和 7% I. 34TCN 各实验组泡孔直径分别为 77.50, 110.49, 39.51, 38.27 和 47.53 μm 。通过比较淀粉/豆渣复合发泡材料的泡孔发现,添加 1% 的 I. 34TCN 能显著增加泡孔直径,说明 I. 34TCN 在淀粉/豆渣挤出发泡过程中起到成核剂作用,有利于泡孔的增长,因而泡孔直径较大。当 I. 34TCN 的添加量超过 1%,随着 I. 34TCN 含量的增加,泡孔直径减小,密度增加,分布也更加均匀;其中 5% 添加量的泡孔直径最小,且没有呈现较大的泡孔;当超过 5% 以后,随着 I. 34TCN 含量的增加,泡孔直径开始增加,泡孔密度减少,分布也不均匀。随着 I. 34TCN

含量的增加,复合材料在挤出发泡过程中的成核点开始增加,同时成核点也与有机蒙脱土在发泡材料中分散性有关。一般来说,有机蒙脱土含量越高,其分散性越差,越容易团聚^[12],因此在纳米复合发泡材料中添加有机蒙脱土有一个最适宜的比例。在这个比例下,有机蒙脱土的成核效率最高,当超过这一比例时,开始发生团聚,成核点反而减少,泡孔结构变差。这一结论与曹太山等^[12]在纳米蒙脱土对聚丙烯微孔发泡行为的研究结果相似,他认为在聚丙烯发泡材料中加入的蒙脱土为 5% 时,泡孔直径最小,泡孔密度最大,当其超过 5% 后泡孔密度开始下降。

2.2 膨胀率

由图 2 可知,当 I. 34TCN 的添加量不超过 3%

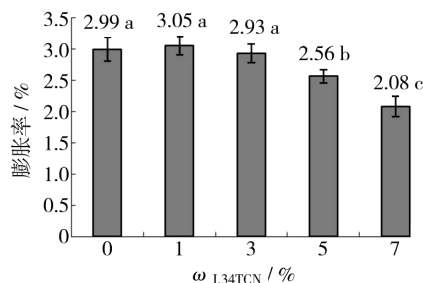


图 2 I. 34TCN 含量对淀粉/豆渣纳米复合发泡材料膨胀率的影响

Fig. 2 Effect of I. 34TCN content on expansion rate of starch/soybean residue nanocomposite foam

时,淀粉/豆渣复合发泡材料的膨胀率并没有显著的变化;添加量大于 3%,则膨胀率随添加量增加而下降。有研究发现,在给定湿含量及蒙脱土含量的条件下,发泡体积膨胀率会随熔体强度的变化而变化^[13]。有可能当 I. 34TCN 的添加量不超过 3% 时,对热塑性淀粉熔体强度没有很显著的影响,因此对复合发泡材料的膨胀率也没有显著的影响。当 I. 34TCN 添加量超过 3%,热塑性淀粉熔体强度开始增加^[14],淀粉/豆渣复合发泡材料的膨胀率开始下降。

2.3 表观密度

由图 3 可以看出,除添加量为 3% I. 34TCN 的实验组外,其它各实验组的表观密度均显著高于未添加 I. 34TCN 实验组。添加 1% I. 34TCN 的实验组虽然膨胀率较大,但由于成核点不足,导致发泡不充分,泡孔壁较厚^[15],因而表观密度会高于未添加 I. 34TCN 的实验组;当 I. 34TCN 的添加量超过 3% 时,有机蒙脱土因为含量的增加出现了团聚现象,从而导致热塑

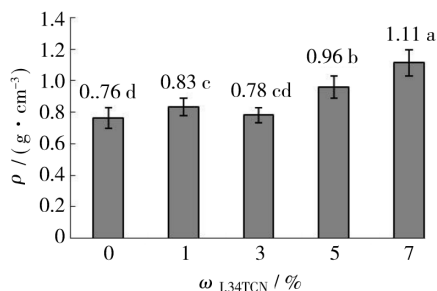


图3 豆渣含量对淀粉/豆渣复合发泡材料表观密度的影响

Fig. 3 Effect of soybean residue content on apparent density of starch/soybean composite foam

性淀粉熔体的发泡不充分,使得材料的表观密度升高。添加3%的I. 34TCN实验组与未添加实验组的表观密度相差并不显著,说明添加3%的I. 34TCN组能为热塑性淀粉熔体的发泡提供适宜的成核点数量,因此其发泡最为充分,其表观密度与未添加I. 34TCN实验组的差异并不显著。

2.4 吸水率

当I. 34TCN的添加量不超过5%时,随着I. 34TCN添加量的增加,纳米复合发泡材料的吸水率降低,当添加量为7%时,纳米复合发泡材料的吸水率为0.662%,高于其他实验组(见图4)。I. 34TCN的

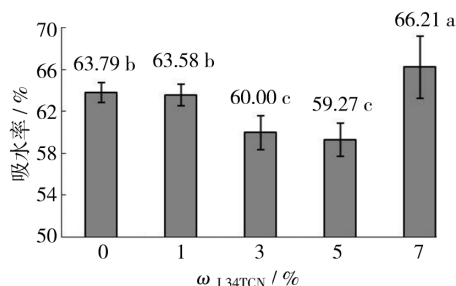


图4 豆渣含量对淀粉/豆渣复合发泡材料吸水率的影响

Fig. 4 Effect of soybean residue content on water absorbing rate of starch/soybean composite foam

加入能与淀粉/豆渣体系中的羟基进行结合形成氢键,随着I. 34TCN含量的增加,能够增加氢键的数量,从而对体系中的羟基有一定的屏蔽作用^[15],减少与外界水分的接触,降低了纳米复合发泡材料的吸水率。当I. 34TCN的添加量为7%时,有机蒙脱土因为含量较高更容易出现团聚,从而影响了I. 34TCN与淀粉/豆渣中羟基形成氢键的数量,暴露了更多体系中的羟基,因此吸水率增加。

2.5 压缩强度

添加1%,3%,5%,7% I. 34TCN实验组的压缩强度分别为5.33,5.69,5.79和5.13 MPa,均显著高于未添加I. 34TCN实验组,见图5。原因是淀粉/豆

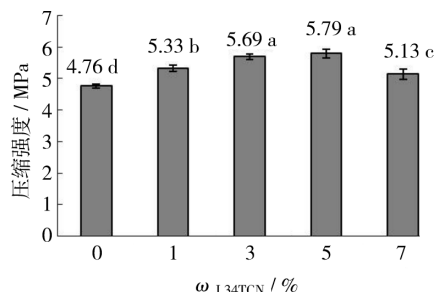


图5 豆渣含量对淀粉/豆渣复合发泡材料压缩强度的影响

Fig. 5 Effect of soybean residue content on compressive strength of starch/soybean composite foam

渣体系与I. 34TCN之间产生交互作用,这种交互作用在受到外力作用时能促使复合发泡材料产生银纹化而吸收能量,复合体系的压缩强度会随着其用量的增加而增加^[16]。当I. 34TCN的添加量超过5%,有机蒙脱土易产生团聚,从而弱化淀粉/豆渣体系与I. 34TCN之间的交互作用,导致压缩强度降低。

3 结论

有机改性蒙脱土添加量在1%~3%时,随着蒙脱土含量的增加泡孔直径显著减小,泡孔密度显著增加。由于蒙脱土含量的增加致使团聚增强,导致蒙脱土添加量为7%实验组的泡孔直径增大,密度与添加量3%和5%的复合材料相比显著降低。添加量5%实验组的泡孔直径最小,泡孔均匀,且材料表面无较大的泡孔。

蒙脱土添加量小于3%的材料膨胀率差异较小,而大于3%后随着蒙脱土含量的增加膨胀率会显著降低。3%实验组的表观密度最低。添加量5%组的抗吸水效果最好。添加蒙脱土能够较显著增加复合材料的机械强度,其中添加量为5%的组压缩强度最高。

在4种不同有机蒙脱土添加量中,5%的添加量的淀粉/豆渣复合材料的综合性能最好。

参考文献:

[1] 武娟娟,康勇刚. 淀粉-纤维复合发泡缓冲材料的研究

- [J]. 包装工程, 2011, 32(3): 39—42.
- WU Juan-juan, KANG Yong-gang. Development of Starch-fiber Composite Foaming Cushion Material[J]. Packaging Engineering, 2011, 22(3): 39—42.
- [2] 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.
- ZHOU Seng-hua. Discussion on the Background, Present Condition, and Craft of Foaming Vegetable Fiber Material[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(11): 239—242.
- [3] 王高升, 邵文泉, 王丽, 等. 农作物秸秆缓冲包装材料的研制[J]. 包装工程, 2001, 22(6): 16—19.
- WANG Gao-sheng, SHAO Wen-quan, WANG Li, et al. Development of Cushioning Packaging Materials Making Use of Crops Straw[J]. Packaging Engineering, 2001, 22(6): 16—19.
- [4] AVEROUS L, HALLEY P J. Biocomposites Based on Plasticized Starch[J]. Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr, 2009, 3(3): 329—343.
- [5] AVÉROUS L, FRINGANT C, MORO L. Plasticized Starch-cellulose Interactions in Polysaccharide Composites[J]. Polymer, 2001, 42(15): 6565—6572.
- [6] LEE S Y, CHEN H, HANNA M A. Preparation and Characterization of Tapioca Starch-poly (lactic acid) Nanocomposite Foams by Melt Intercalation Based on Clay Type[J]. Industrial Crops and Products, 2008, 28(1): 95—106.
- [7] 张振山, 叶素萍, 李泉, 等. 豆渣的处理与加工利用[J]. 食品科学, 2004(10): 400—406.
- ZHANG Zhen-shan, YE Su-ping, LI Quan, et al. The Processing and Utilizing of Okara[J]. Food Science, 2004(10): 400—406.
- [8] 刘传富, 王兆升, 董海洲, 等. 挤压膨化对豆渣加工特性影响的研究[J]. 食品与发酵工业, 2008(12): 102—105.
- LIU Chuan-fu, WANG Zhao-sheng, DONG Hai-zhou, et al. Study on the Influence of Extrusion Processing on Soybean Residue[J]. Food and Fermentation Industries, 2008(12): 102—105.
- [9] 陈野. 玉米黄粉/豆渣挤压成型制作可降解塑料的研究[J]. 农业机械学报, 2007(7): 75—77.
- CHEN Ye. Preparation and Properties of the Corn Gluten Meal/Soybean Dreg Biodegradable Plastics by Extrusion[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007(7): 75—77.
- [10] CHUNG Y L, ANSARI S, ESTEVEZ L, et al. Preparation and Properties of Biodegradable Starch-clay Nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(2): 391—396.
- [11] FANG Q, HANNA M A. Mechanical Properties of Starch-based Foams as Affected by Ingredient Formulations and Foam Physical Characteristics[J]. Transactions of the Asae, 2000, 43(6): 1715—1723.
- [12] 曹太山, 何力, 张纯, 等. 纳米蒙脱土对聚丙烯微孔发泡行为的影响[J]. 塑料, 2009(6): 28—30.
- CAO Tai-shan, HE Li, ZHANG Chun, et al. The Effect of Nano-MMT on Micro-foaming Behavior of Polypropylene[J]. Plastics, 2009(6): 28—30.
- [13] DELLA Valle G, VERGNES B, COLONNA P, et al. Relations between Rheological Properties of Molten Starches and Their Expansion Behaviour in Extrusion[J]. Journal of Food Engineering, 1997, 31(3): 277—295.
- [14] 高长云, 辛振祥, 段有顺. 聚丙烯/纳米蒙脱土/高熔体强度聚丙烯复合材料的发泡行为[J]. 塑料, 2011(1): 18—20.
- GAO Chang-yun, XIN Zhen-xiang, DUAN You-shun. Foaming Behavior of Polypropylene/Nano-montmorillonite/High-melt-strength Polypropylene Composite[J]. Plastics, 2011(1): 18—20.
- [15] 付庆伟. 淀粉生物降解泡沫材料的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- FU Qing-wei. Preparation and Study on the Performances of Starch-based Biodegradable Foams[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [16] 成梓铭, 左继成, 贺燕, 等. 聚丙烯-蒙脱土纳米复合材料性能的研究[J]. 当代化工, 2008(4): 391—394.
- CHENG Zi-ming, ZUO Ji-cheng, HE Yan, et al. Properties of Polypropylene-montmorillonite Nanocomposites[J]. Contemporary Chemical Industry, 2008(4): 391—394.