

麦秸秆纤维复合工程塑料性能的研究

周 彬 钟 良*

(西南科技大学制造科学与工程学院, 绵阳 621000)

摘 要 通过对比不同秸秆纤维的提取方法, 得出硝酸/乙醇法的提取效率最高, 达到 73.98%。将秸秆纤维掺杂在聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和 ABS 塑料中, 分析比较各样品的力学性能。研究结果表明, 采用硝酸/乙醇法提取的秸秆纤维与聚丙烯混合, 制得的硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚丙烯的拉伸强度达到 61.2MPa, 比复合前纯聚丙烯提高了 90.7%, 冲击强度为 60.5kJ/m², 提高了 16.3%, 弯曲强度为 48.3MPa, 下降了 12.5%, 断裂伸长率为 300.0%, 下降了 33.3%。与复合之前相比, 大部分塑料的拉伸强度和冲击强度得到提高, 但是各塑料的断裂伸长率均下降, 因为秸秆纤维的拉伸率较低所导致。

关键词 秸秆纤维, 塑料, 复合材料, 力学性能

Study on the property of straw fiber composite engineering plastic

Zhou Bin Zhong Liang

(College of Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621000)

Abstract By comparing different fiber extraction methods, the highest extraction efficiency was obtained by nitric acid-ethanol method, which reached 73.98%. The physical and mechanical properties of different samples were analysed and compared by mixing the wheat fiber with polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride and ABS. The results showed that after being compounding, the mechanical properties had distinct changing extent. The polypropylene was mixed with the straw fiber which was extracted by nitric acid/ethanol method. The results showed that the tensile strength of sample was up to 61.2MPa, which was 90.7% higher than that of pure polypropylene before compounding, the impact strength was 60.5kJ/m², which was 16.3% higher than that before, the bending strength was 48.3MPa, It was 12.5% lower, the elongation at break was 300.0% which was 33.3% lower than before. Compared with the material before mixed, the tensile strength and impact strength of most plastic were improved while the tensile rate on all new plastics was lowered. The reason was probably because the tensile rate of wheat fiber was too low which contributed to reduce the tensile rate of composite materials.

Key words straw fiber, plastic, composite material, mechanical property

我国是农业大国, 据统计, 每年各类的秸秆产量约 7 亿 t, 但是利用率较低, 仅为 3%^[1-2], 使得超过半数的秸秆被用作燃料或就地焚烧, 对环境有一定的污染。近年来对秸秆的重复利用得到了各方面的重视, 将秸秆纤维掺杂到工程塑料中复合成为新型工程塑料, 已经在各行各业中得到应用, 与传统的工程塑料相比, 新型材料具有密度低、隔音效果好、保温性能出色、可回收、可再生和对人体亲和力好等优点。

德国、比利时、英国和丹麦等国家天然纤维复

合材料的研究、开发与应用的报道较多。经过多年的发展, 在纤维表面处理、合成专用塑料和成型工艺等取得了显著的成果。

本研究首先对麦秸秆进行预处理, 提取麦秸秆纤维, 之后将秸秆纤维和各塑料混合得到新型材料并进行各项性能研究, 最后分析比较。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

秸秆, 四川绵阳郊区农田; 低密度聚乙烯(PE, 密

基金项目: 四川省 2017 大学生创新创业训练计划项目(201710619069)

作者简介: 周彬(1992-), 男, 硕士, 主要从事机械设计制造及自动化、复合材料的研究与制备。

联系人: 钟良(1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为表面工程及其化学复合镀实验研究等。

度为 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$, 熔体流动速率为 $7\text{g}/\text{min}$), 大庆石油化工总塑料厂; 聚丙烯(PP, 密度为 $0.91\text{g}/\text{cm}^3$, 熔体流动速率为 $14\text{g}/\text{min}$), 大连石油化工公司; 聚氯乙烯(PVC, 密度为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$), 上海氯碱总厂; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS, 密度为 $1.04\text{g}/\text{cm}^3$, 熔体流动速率为 $10\text{g}/\text{min}$), 中国台湾大东树脂化学公司; 浓硝酸(HNO_3)、无水乙醇、氢氧化钠(NaOH), 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

高速多功能粉碎机(HCP-100 型), 华晨有限公司; 真空干燥箱(DZF-6210 型), 上海一恒科技有限公司; 恒温水浴锅(XMTE-7000 型), 上海申顺生物科技有限公司; 加热电炉(DK98-II 型), 天津天泰仪器有限公司; 超声波搅拌机(OS20-S 型), 上海圣科仪器设备有限公司; 开放式混炼机(YS120D 型), 上海冶帅精密科技有限公司; 扫描电子显微镜(SEM, SSX-550 型), 日本岛津公司; 微机控制电子万能试验机(WDW-50 型), 深圳凯强利试验仪器有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 秸秆粉末制备

将秸秆采用高速多功能粉碎机(HCP-100 型, 华晨有限公司)粉碎, 用蒸馏水洗净, 过滤, 采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)烘干, 即制得秸秆粉末, 备用。

1.2.2 秸秆粉末预处理

(1) 氢氧化钠处理。称取适量秸秆粉末, 放入锥形瓶中, 按照固液比为 $1:8(\text{g}/\text{mL})$ 的配合比^[3] 分别将 5%、10% 的氢氧化钠溶液缓缓倒入锥形瓶中, 注入完成后摇晃锥形瓶, 使溶液与麦秸秆粉末充分接触, 静置 2h。再采用恒温水浴锅(XMTE-7000 型, 上海申顺生物科技有限公司)加热至 90°C , 反应时间为 3h。反应结束后, 过滤并用蒸馏水洗涤至中性, 再过滤, 采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)烘干, 即制得氢氧化钠预处理的秸秆纤维, 记为氢氧化钠-秸秆纤维。

(2) 硝酸/氢氧化钠处理。称取适量秸秆粉末, 放入锥形瓶中。称取适量硝酸溶液, 调制 $\text{pH}=3$, 固液配合比为 $1:20(\text{g}/\text{mL})$, 将硝酸溶液缓缓注入锥形瓶中并震荡, 装上冷凝回流管, 采用恒温水浴锅(XMTE-7000 型, 上海申顺生物科技有限公司) 60°C 反应 75min, 然后过滤, 洗涤至中性, 采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)烘干, 将烘干后的秸秆粉末以固液配合比为 $1:20(\text{g}/\text{mL})$ 放入 $\text{pH}=12$ 的氢氧化钠溶液中, 采用恒温

水浴锅(XMTE-7000 型, 上海申顺生物科技有限公司) 60°C 反应 75min, 过滤, 蒸馏水洗涤至中性, 采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)烘干, 即制得硝酸/氢氧化钠处理的秸秆纤维^[4], 记为硝酸/氢氧化钠-秸秆纤维。

(3) 硝酸/乙醇处理。称取适量秸秆粉末, 放入锥形瓶中。浓硝酸和无水乙醇的体积配合比为 $1:4$ ^[5], 将浓硝酸分成 10 份, 缓缓注入无水乙醇中, 并用玻璃棒不断搅拌, 使其充分混合, 固液配合比保持为 $1:40(\text{g}/\text{mL})$, 装上冷凝回流管, 采用恒温水浴锅(XMTE-7000 型, 上海申顺生物科技有限公司) 90°C 加热 4h, 至秸秆粉末变为乳白色, 即制得硝酸/乙醇处理的秸秆纤维^[6], 记为硝酸/乙醇-秸秆纤维。

1.2.3 秸秆纤维与塑料的复合

称取上述制得的不同秸秆纤维, 按照一定的质量配合比, 采用开放式混炼机(YS120D 型, 上海冶帅精密科技有限公司)分别与聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和 ABS 塑料进行混炼 10min(混炼温度: 聚乙烯为 140°C , 聚丙烯为 180°C , 聚氯乙烯为 210°C , ABS 塑料为 110°C), 然后热压成型, 即制成不同处理方法的秸秆纤维与 4 种塑料复合的 12 种样品。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM, SSX-550 型, 日本岛津公司)对样品的形貌进行观察。采用微机控制电子万能试验机(WDW-50 型, 深圳凯强利试验仪器有限公司)对样品进行拉伸性能、弯曲性能、冲击性能和断裂伸长率测试, 拉伸性能测试按照 GB/T 1040—1992 标准, 室温, 拉伸速度为 $50\text{mm}/\text{min}$; 弯曲性能测试按照 GB/T 9341—2000 标注, 室温, 弯曲速度为 $2\text{mm}/\text{min}$; 冲击性能测试按照 GB/T 1843—1996 标准, 试样在室温下放置 24h 以上再进行测试, 将所有测试数据记录, 算出平均值。

2 结果与讨论

2.1 秸秆纤维的 SEM 分析

不同处理方法制得的秸秆纤维的 SEM 图见图 1。从图可以看出, 与未处理的秸秆[见图 1(a)]相比, 3 种处理方法处理之后, 秸秆表面均出现较多的沟壑[见图 1(b)、图 1(c)、图 1(d)], 表明秸秆纤维已与大部分半纤维素和木质素分离, 相比较而言, 硝酸/氢氧化钠法提取的秸秆纤维表面仍具有颗粒状物质[见图 1(b)], 氢氧化钠法[见图 1(c)]和硝酸/乙醇法[见图 1(d)]提取出的秸秆纤维表面较为光滑, 表明半纤维素和木质素的除去率高于硝酸/氢氧

化钠法。

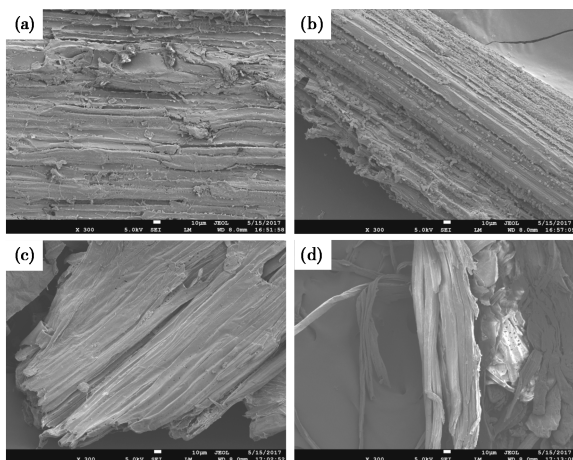


图 1 不同处理方法制得的秸秆纤维的 SEM 图
[(a) 秸秆原样; (b) 硝酸/氢氧化钠处理; (c) 氢氧化钠处理;
(d) 硝酸/乙醇处理]

2.2 不同处理方法秸秆纤维素的提取率分析

不同处理方法秸秆纤维素的数据见表 1。从表 1 可知,硝酸/氢氧化钠法过程简单易操作,对药品、设备要求较低,但是提取纤维素含量低,仅为 49.98%,耗时较长为 6.0h,不宜采纳;氢氧化钠法所需的仪器简单、药品廉价且废液易处理,技术工艺操作简单,但提取率较低,为 56.07%,且耗时较长为 9.0h,因此不宜采纳;硝酸/乙醇法所需的仪器、技术工艺等都非常简单,步骤少,耗时较短为 4.5h,提取率高达 73.89%,但是产量较少,适合实验室、科研机构等应用^[7]。

表 1 不同处理方法秸秆纤维素的数据

提取方法	耗时/h	产量	提取率/%
硝酸/氢氧化钠法	6.0	较小	49.98
氢氧化钠法	9.0	大	56.07
硝酸/乙醇法	4.5	小	73.98

2.3 复合物力学性能分析

由于硝酸/乙醇法处理的秸秆纤维素的提取率较高达到 73.89%,因此对采用硝酸/乙醇法处理的秸秆纤维与聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和 ABS 塑料分别制得的硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚乙烯、硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚丙烯、硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚氯乙烯和硝酸/乙醇-秸秆纤维-ABS 塑料进行力学性能研究。

硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚乙烯的力学性能见表 2。从表 2 可知,硝酸/乙醇-秸秆纤维与聚乙烯复合后,硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚乙烯的拉伸强度为

28.9MPa,比复合前纯聚乙烯提高了 172.6%,弯曲强度为 37.1MPa,提高了 68.6%,冲击强度为 24.2kJ/m²,下降了 55.2%,断裂伸长率为 320.0%,下降了 36.0%。

表 2 硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚乙烯的力学性能

材料	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	断裂伸长率/ %
复合前	10.6	22.0	54.0	500.0
复合后	28.9	37.1	24.2	320.0

硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚丙烯的力学性能见表 3。从表 3 可知,硝酸/乙醇-秸秆纤维与聚丙烯复合后,硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚丙烯的拉伸强度为 61.2MPa,比复合前纯聚丙烯提高了 90.7%,弯曲强度为 48.3MPa,下降了 12.5%,冲击强度为 60.5kJ/m²,提高了 16.3%,断裂伸长率为 300.0%,下降了 33.3%。

表 3 硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚丙烯的力学性能

材料	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	断裂伸长率/ %
复合前	32.1	55.2	52.0	450.0
复合后	61.2	48.3	60.5	300.0

硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚氯乙烯的力学性能见表 4。从表 4 可知,硝酸/乙醇-秸秆纤维与聚氯乙烯复合后,硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚氯乙烯的拉伸强度为 27.4MPa,比复合前纯聚氯乙烯下降了 39.4%,弯曲强度为 38.6MPa,下降了 64.9%,下降幅度较大,冲击强度为 6.9kJ/m²,提高了 38.0%,断裂伸长率为 38.1%,下降了 74.6%。

表 4 硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚氯乙烯的力学性能

材料	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	断裂伸长率/ %
复合前	45.2	110.0	5.0	150.0
复合后	27.4	38.6	6.9	38.1

硝酸/乙醇-秸秆纤维-ABS 塑料的力学性能见表 5。从表 5 可知,硝酸/乙醇-秸秆纤维与 ABS 塑料复合后,硝酸/乙醇-秸秆纤维-ABS 塑料的拉伸强度为 52.1MPa,比复合前纯 ABS 塑料提高了 3.8%,弯曲强度为 91.4MPa,提高了 10.8%,冲击强度为 12.0kJ/m²,提高了 22.0%,断裂伸长率为 12.2%,下降了 10.0%。

表 5 硝酸/乙醇-秸秆纤维-ABS 塑料的力学性能

材料	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	断裂伸长率/ %
复合前	50.2	82.5	10.0	20.0
复合后	52.1	91.4	12.2	18.0

综上所述,在拉伸强度方面,除硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚氯乙烯外,各材料的拉伸强度都有不同幅度的提高,其中酸/乙醇-秸秆纤维-聚丙烯的拉伸强度提升明显;在弯曲强度方面,酸/乙醇-秸秆纤维-聚乙烯、酸/乙醇-秸秆纤维-ABS 塑料稍有提升,酸/乙醇-秸秆纤维-聚丙烯、酸/乙醇-秸秆纤维-聚氯乙烯下降,酸/乙醇-秸秆纤维-聚氯乙烯下降尤为明显,其强度由纯聚氯乙烯的 110MPa 下降至复合后的 38.6MPa;在冲击强度方面:酸/乙醇-秸秆纤维-聚乙烯下降明显,其余材料都有较小幅度的提升;在断裂伸长率方面,各材料在复合之后均降低。综合而言,酸/乙醇-秸秆纤维-聚丙烯的拉伸强度达到 61.2MPa,比复合前纯聚丙烯提高了 90.7%,冲击强度达到 60.5kJ/m²,提高了 16.3%,弯曲强度和断裂伸长率虽有下降,但下降幅度有限,在 4 种复合材料中较好的。

从微观层面上讲,一方面,添加到塑料中的秸秆纤维仍保持束状,其本身具有一定的强度,能增强复合材料的力学性能,主要体现在复合材料的拉伸强度有明显增加;另一方面,在没有使用界面相容剂或者润滑剂的条件下,塑料和秸秆纤维的相容性较差,两者的界面结合情况不是很理想,当秸秆纤维添加到塑料中时,添加的纤维含量越多,纤维的团聚现象就越严重,在材料受到拉伸力的条件下,复合材料容易产生应力集中,从而影响了材料的韧性,具体表现

在复合材料的断裂伸长率均明显下降。

3 结论

(1)在秸秆纤维素的提取方法中,相比较其他 2 种提取方法,硝酸/乙醇法所需的仪器,技术工艺技术难度低,消耗时间短,且纤维提取率高,采用硝酸/乙醇法秸秆纤维素的提取率最高达到 73.89%。

(2)采用硝酸/乙醇法的秸秆纤维素与塑料混合,制得的硝酸/乙醇-秸秆纤维-聚丙烯的拉伸强度达到 61.2MPa,比复合前纯聚丙烯提高了 90.7%,冲击强度为 60.5kJ/m²,提高了 16.3%,弯曲强度为 48.3MPa,下降了 12.5%,断裂伸长率为 300.0%,下降了 33.3%。

(3)聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和 ABS 与秸秆纤维复合后,在断裂伸长率性能上均有不同程度的降低,研究结果表明秸秆纤维对复合后材料的可延展性有不利影响。

参考文献

- [1] 胡代泽.我国农作物秸秆资源的利用现状与前景[J].资源开发与市场,2000,16(1):19-20.
- [2] 毕于运,高春雨,王亚静,等.中国秸秆资源数量估算[J].农业工程学报,2009,25(2):211-217.
- [3] 赵晶,张福蓉,陈明,等.NaOH 预处理对玉米秸秆纤维结构特性和酶解效率的影响[J].农业环境科学学报,2016,35(7):1407-1412.
- [4] 李丹丹,周杰,刘文红.响应面优化玉米秸秆纤维素提取工艺[J].安徽农业科学,2011,39(30):18781-18783.
- [5] 王林风,程远超.硝酸乙醇法测定纤维素含量[J].化学研究,2011,22(4):52-55.
- [6] 周灿灿,宋晓明,陈夫山.硝酸-乙醇法提取姜秆纤维素的研究[J].齐鲁工业大学学报,2016,30(2):12-16.
- [7] 王丽华,王永利,赵晓胜,等.秸秆纤维素提取方法比较研究[J].中国农学通报,2013,29(20):130-134.

收稿日期:2017-09-01

修稿日期:2018-10-13

(上接第 147 页)

- [3] 钱明球,潘晓娣.抗熔滴涤纶纤维的研究及应用[J].合成技术及应用,2013,28(4):21-24.
- [4] Liu H C, Huang Y L, Ma J H, et al. Preparation and characterization of a novel anti-dripping flame retardant PET/phosphate glass nanocomposite [J]. Materials Science Forum, 2016, 848, :82-88.
- [5] Zhan J, Wang L, Hong N N, et al. Flame-retardant and anti-dripping properties of intumescent flame-retardant polylactide with different synergists[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2014, 53(4): 387-394.
- [6] 王新良.阻燃聚酯现状与发展趋势[J].聚酯工业, 2012, 25(5): 5-7.
- [7] 汤存对,吕建平,王亚柯.膨胀阻燃 PP 的制备及其阻燃性能研究[J].塑料科技, 2015, 43(8): 43-47.
- [8] 潘利文,李孔哲,肖阳,等.膨胀型阻燃剂的研究进展[J].材料导报, 2016, 30(3): 27-32.

- [9] Yan H, Zhang J K, Zhang M, et al. Synergistic flame-retardant effect of IFR and PPO in improving flame retardancy of polystyrene[J]. Advances in Polymer Technology, 2016, 35(2): 208-214.
- [10] Chen W Y, Yuan S S, Sheng Y, et al. Effect of charring agent THEIC on flame retardant properties of polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(1): 15-19.
- [11] Yuan Shanshan, Chen Wenyan, Liu Gousheng, et al. Synergistic effect of THEIC-based charring agent on flame retardant properties of polylactide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132: 41218.
- [12] Li J, Wang X, Cui Y Z, et al. Improvement of flame retardancy of PET fabric via UV induced grafting of organic phosphorus monomer[J]. Journal of Fiber Science and Technology, 2016, 2115(10): 200-205.

收稿日期:2017-08-31

修稿日期:2018-09-18