

狼尾草特性及狼尾草/PP 复合材料性能研究

李晓波^{1,2}, 钟小仙^{1,2}, 何春霞^{1,2*}

(1. 南京农业大学工学院, 南京 210031; 2. 江苏省智能化农业装备重点实验室, 南京 210031)

摘要:对狼尾草茎秆进行拉伸性能测试和长径比测量、并进行 X 射线衍射图谱、红外光谱和热重分析, 分别以三种粒径(40 目、60 目、80 目)狼尾草茎秆纤维为填充材料, 以聚丙烯(PP)为基体材料, 使用模压成型工艺制备三种不同粒径的狼尾草/PP 复合材料。对制备的复合材料进行了接触角测量、吸水性能和力学性能测试, 并用扫描电子显微镜(SEM)观察了复合材料拉伸断面微观结构。结果表明:狼尾草茎秆纤维素类型为 I 型, 相对结晶度为 44%; 40 目、60 目和 80 目三种目数狼尾草/PP 复合材料 24h 吸水厚度膨胀率分别为 7.7%、4.2% 和 4.4%; 其中 40 目狼尾草/PP 复合材料有较好的结合界面和较好的力学性能, 其拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和冲击强度分别为 10.47MPa、15.98MPa、1.9GPa 和 3.7kJ/m²。由此得知, 40 目狼尾草/PP 复合材料力学性能最好, 但吸水性较强; 60 目狼尾草/PP 复合材料具有较好的力学性能和一定的抗吸水性, 综合性能最佳。

关键词:狼尾草; 聚丙烯; 力学性能; 模压成型

为应对全球日益紧张的资源环境约束, 可重复使用且环境友好的天然纤维越来越受到关注, 很多天然纤维被研究并用来制作复合材料^[1,2]。狼尾草作为一种草本资源, 分布广、廉价易得, 但在生物质复合材料研究领域应用较少。狼尾草原产非洲, 是热带和亚热带地区广泛栽培的多年生高产牧草, 我国在 20 世纪 70 年代从印度、缅甸等国引入广东、四川等省^[3]。到 20 世纪 80 年代, 狼尾草已经推广到广东、广西、湖南、湖北、四川、贵州、云南、福建、江西、台湾等省自治区栽培, 生长很好, 是我国南方饲养畜禽重要的青绿饲料。狼尾草主要生长于田边、道旁或山坡, 近年来在长江中下游的种植面积发展很快。目前, 对狼尾草用途的研究主要集中在饲料、生物燃料、纸浆造纸、人造板研制等方面的研究。南京林业大学赵安珍等^[4]研究了狼尾草不同部位主要化学成分, 发现茎秆综纤维(纤维素和半纤维素)含量与杨木接近约为 73%, 适合作中密度纤维板; 北京林业大学的黄河、母军^[5,6]以杂交狼尾草为原料制备木塑复合材料, 采用木粉改性剂改善木塑复合材料制备中材料的流动特性, 制备了狼尾草/HDPE 木塑复合材料并研究其性能; 南京林业大学刘翔等^[7]通过热重-红外联用技术在线分析研究了狼尾草在慢速升温条件下热裂解的行为和机理; 阮重坚等^[8]使用狼尾草制作刨花板, 并研究刨花板制造工艺。张孟贺^[9]从狼尾草茎秆中提取出纳米纤维素并对其进行表征。国外也有对狼尾草和狼尾草复合材料进行研究。Reddy^[10,11]研究了狼尾草的化学组成和组织结构并研究了狼尾草热性能; Ridzuan^[12~14]研究了碱处理、碱浓度对狼尾草拉伸性能的影响并研究狼尾草茎秆作树脂基复合材料增强相的潜力; Kanchireddy^[15]研究了表面处理对狼尾草聚碳酸酯复合材料拉伸性能的影响; Haameem^[16]使用未处理狼尾草增强聚酯并研究其拉伸性能。聚丙烯(PP)^[17~19]作为广泛应用的塑料基体, 基于 PP 基体的狼尾草复合材料却尚未有人研究, 若能制得具有一定使用性能的狼尾草/PP 木塑复合材料, 就可以将狼尾草秸秆的应用进一步推广。本文对狼尾草茎秆进行拉伸性能测试、接触角测量、XRD 射线图谱、FTIR 红外光谱和 TD 热失重分析, 研究了狼尾草茎秆纤维的拉伸强度、相对结晶度、化学官能团和热性能, 通过模压成型工艺制备了狼尾草/PP 木塑复合材料, 并测试了该材料吸水性、力学性能, 观察其拉伸断面微观结构, 希望为推广狼尾草的用途, 做一些基础研究。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.05.006

收稿: 2019-07-16; 修回: 2019-11-30;

基金项目: 中央高校基金科研业务费专项资金(Y0201800586);

作者简介: 李晓波, 男, 硕士研究生, 研究方向为生物质复合材料;

* 通讯联系人: 何春霞, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质复合材料。E-mail: chunxiahe@tom.com.

1 材料与方法

1.1 材料

杂交狼尾草,取自江苏省农科院试验田;马来酸酐接枝 PP 偶联剂,东莞市乐华塑胶原料商行;PP 粉末,东莞塑胶原料有限公司。

1.2 杂交狼尾草/PP 木塑复合材料制备

将狼尾草茎秆部截短,风干后粉碎,分别过 40 目、60 目、80 目筛,放入电热恒温鼓风干燥箱中于 105℃烘干 6h。将干燥的植物纤维原料、聚丙烯(PP)、马来酸酐偶联剂、按一定质量分数(100 : 100 : 3)配制,倒入混合机中混合均匀。然后,放入成型磨具并使用模压机成型,模压成型工艺参数设定为温度 180℃,压力 12MPa,保压时间 10min。成型后的复合材料试样加工成待测性能所需尺寸。

1.3 性能测试

1.3.1 狼尾草茎秆纤维测试 茎秆拉伸强度测试:采用 CMT6104 型电子万能试验机(美特斯工业系统(中国)有限公司),参照国家标准 GB/T1040. 1-2006 测定茎秆纤维的拉伸性能,拉伸速度 2mm/min,室温条件下进行,取五次结果的平均值,以减小误差。

不同粒径长径比测量:采用 OLS-4100 激光共聚焦显微镜进行测量。

茎秆纤维结晶度分析:采用 X 射线衍射仪对狼尾草茎秆纤维进行分析,获得 X 射线衍射图。Cu 靶($\lambda=0.15406\text{\AA}$),样品扫描速率为 $0.33^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$, 2θ 扫描范围是: $10^{\circ}\sim90^{\circ}$ 。

茎秆纤维官能团分析:采用 Nicolet iS-1063001FTIR 红外光谱分析仪(赛默飞世尔科技(中国)有限公司)分析狼尾草茎秆纤维的化学官能团,波数范围 $4000\sim400\text{cm}^{-1}$,分辨率 4cm^{-1} ,扫描次数 16 次。

茎秆纤维热分析:采用 NETZSCH STA449 F3 Jupiter 热分析仪(耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司)分析复合材料热性能,得到热重(TG)曲线。升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$,惰性气体氩气保护,温度范围: $30^{\circ}\text{C}\sim800^{\circ}\text{C}$ 。实验试样质量约为 5mg,用 Al_2O_3 坩埚装样。

1.3.2 狼尾草/PP 木塑复合材料性能测试 复合材料接触角测试:接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司)。

复合材料吸水率测试:按照 GB/T 1462-2005^[20] 对复合材料进行吸水性能测试,蒸馏水温度为 $23^{\circ}\text{C}\pm0.5^{\circ}\text{C}$ 。

复合材料力学性能测试:复合材料拉伸强度按照 GB/T 1040. 1-2006^[21] 测定,拉伸速度为 2mm/min;弯曲强度按照 GB/T 9341-2008^[22] 测定,加载速度为 2mm/min;冲击强度按照 GB/T 1043. 1-2008^[23] 测定。以上实验均为室温条件,结果取 5 次实验平均值。

复合材料拉伸断面微观形貌观察:复合材料拉伸断面表面喷金后,采用 S-4800 型扫描电子显微镜观察复合材料试样的拉伸断面微观形貌。

2 结果与分析

2.1 狼尾草茎秆纤维分析

2.1.1 茎秆纤维成分 查阅相关文献得知,狼尾草茎秆纤维的构成主要为:棕纤维(纤维素约 50%和半纤维素约 20%)含量约为 71%,棕纤维含量与芦苇 70%相当,木质素含量约为 23.86%^[3]。纤维素为细胞壁的骨架物质,起承载和支撑作用,半纤维素为无定型物,主链和侧链上含有较多羟基和羧基等亲水性基团,半纤维素是植物纤维中的粘接物质,容易粘接在纤维素表面一起构成综纤维素,木质素通过形成交织网络来硬化细胞壁,强化植物组织,是细胞壁坚硬程度的主要因素^[3]。在植物纤维中,半纤维素和木质素分别为填充和粘接物质,将骨架物质纤维素粘接起来,构成植物纤维。棕纤维素含量高会带来较高的力学性能,同时也会带来较高的亲水性;木质素含量与材料硬度相关。

2.1.2 茎秆拉伸强度和不同粒径长径比 表 1 为几种秸秆拉伸强度,可知狼尾草茎秆纤维拉伸强度与芦苇秸秆纤维和小麦秸秆纤维相当。表 2 为狼尾草茎秆三种目数长径比,这与芦苇秸秆纤维长径比(60 目时长径比 4.6)和水稻秸秆(60 目时长径比 4.4)相近。

表 1 几种秸秆拉伸强度
Table 1 Tensile strength of several straws

秸秆类型	狼尾草茎	芦苇	小麦
拉伸强度/MPa	69	57	55

表 2 三种目数狼尾草纤维长径比
Table 2 Length-to-diameter ratio of three meshes

秸秆目数	40 目	60 目	80 目
长径比	6.8	4.5	3.2

2.1.3 茎秆 XRD 分析 图 1 为狼尾草茎秆纤维 X 射线衍射谱图,可根据衍射图得知晶体性质并计算出结晶度。当 $2\theta=22^\circ$ 时,衍射峰近强度最大,说明狼尾草茎秆纤维晶型属于纤维素 I^[3]。结晶度(CrI)的大小与非结晶物(半纤维素和木质素)同结晶物(纤维素)的比例相关。计算公式:

$$CrI=[1-(I_{am}/I_{002})]\times 100\%$$
 (1)

式中 I_{002} 是纤维素在结晶相的衍射强度(2θ 为 $22^\circ\sim 23^\circ$)时,结晶强度的最大值, I_{am} 是非晶相(半纤维素和木质素)的衍射强度(2θ 为 $18^\circ\sim 19^\circ$)时,结晶强度的最小值。根据公式 1 计算狼尾草结晶度为 44%,这与小麦秸秆(44.2%)、水稻秸秆(40.7%)结晶度相当。较高的结晶度说明其内部晶粒排列比较规整,具有较高的强度。

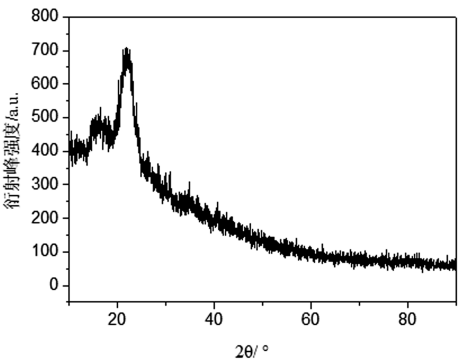


图 1 狼尾草茎秆纤维 XRD 图谱
Figure 1 XRD pattern of Pennisetum stalk

2.1.4 茎秆红外光谱分析 图 2 为狼尾草茎秆的红外光谱。其中,较明显的吸收峰在波数 3420.61cm^{-1} 、 2919.70cm^{-1} 、 1547.04cm^{-1} 、 1057.95cm^{-1} 。波数 $3300\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 处,为纤维素、半纤维素所含羟基(—OH)的伸缩振动峰,吸收峰较强,说明其羟基较多、亲水性较强。波数 $2900\sim 2990\text{cm}^{-1}$ 是碳水化合物、脂肪族化合物与木质素中甲基(—CH_3)与亚甲基($\text{—CH}_2\text{—}$)中碳氢键(C—H)的反对称伸缩振动,此处振动峰较强,说明材料含木质素较多。 $1030\sim 1060\text{cm}^{-1}$ 为 SiO_2 中硅氧共价键 Si—O 的伸缩振动峰,显示出材料含有灰分^[10]。

2.1.5 茎秆热分析 图 3 为狼尾草茎秆的热失重图谱。 100°C 之前,TG 曲线稍有下降趋势,这是狼尾草茎秆中的水分受热挥发导致失重。 $230\sim 330^\circ\text{C}$ 为第一大失重阶段,这是由于植物纤维在温度高于 200°C 时进入高温分解阶段,主要是半纤维素($180\sim 240^\circ\text{C}$)、纤维素($230\sim 310^\circ\text{C}$)和木质素($300\sim 400^\circ\text{C}$)

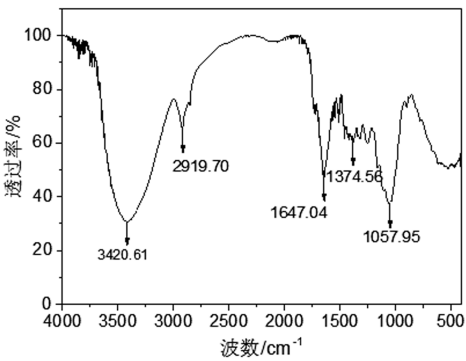


图 2 狼尾草茎秆纤维红外光谱

Figure 2 Infrared spectrum of Pennisetum stalk

三种物质的热裂解,这一阶段的主要反应是植物纤维的分解(230~389℃),最大失重速率出现在 300℃ 附近。第二阶段失重温度在 430~490℃ 之间,这是碳燃烧引起的。500℃ 之后狼尾草茎秆失重缓慢,TG 曲线趋于稳定。600℃ 后,剩余物质主要为植物纤维的灰分及燃烧产生的炭化物^[11]。

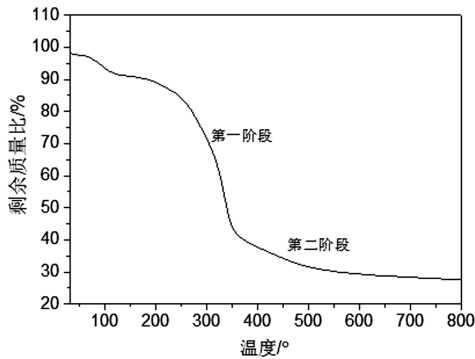


图 3 狼尾草茎秆纤维热失重

Figure 3 Thermal weight loss of Pennisetum stalk

2.2 狼尾草/PP 复合材料性能

2.2.1 复合材料接触角和吸水性 表 3 为三种目数狼尾草/PP 复合材料接触角。接触角反映材料表面的亲水性,接触角小于 90°说明材料亲水,接触角大于 90°表明材料疏水。40 目狼尾草/PP 复合材料亲水性强,说明 40 目时,纤维粒径大、极性亲水的木质纤维不能被疏水的 PP 很好地包裹;60 目、80 目狼尾草/PP 复合材料疏水,表明 60 目和 80 目时,纤维粒径小、极性亲水的木质纤维被 PP 包裹的较好,而 80 目狼尾草/PP 复合材料疏水性较差,是因为 80 目狼尾草过小,纤维团聚影响了 PP 对纤维的包裹。

表 4 为三种目数狼尾草/PP 复合材料 24h 吸水厚度膨胀率,40 目狼尾草/PP 复合材料约为 8%,60 目、80 目狼尾草/PP 复合材料约为 4%,这与材料接触角相一致。

表 3 三种目数狼尾草/PP 复合材料接触角表
Table 3 Contact angles of Pennisetum/PP composites

目数	40 目	60 目	80 目
接触角	71.8°	104.2°	90.5°

2.2.2 狼尾草/PP 复合材料力学性能 图 4 是三种目数狼尾草/PP 复合材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度和弯曲模量,纯 PP 的拉伸强度是 15MPa,复合材料拉伸强度在 10MPa 左右;纯 PP 的冲击强度是

表 4 三种目数狼尾草/PP 复合材料吸水膨胀率
Table 4 Expansion rates of Pennisetum/PP composites

目数	40 目	60 目	80 目
厚度膨胀率	7.7%	4.2%	4.4%

1.5kJ/m²,复合材料冲击强度在 3kJ/m² 左右;纯 PP 的弯曲强度是 20MPa,复合材料弯曲强度在 15MPa 左右;纯 PP 的弯曲模量是 1.2GPa,复合材料弯曲模量在 1.5GPa 左右。这是因为狼尾草纤维加入基体后打断了基体的连续性,极性纤维与非极性基体本不相容,虽然加入相容剂,促进两相结合,终究不如基体本身非极性基团之间结合力大,导致性能弱化,拉伸和弯曲强度均有下降,但因为纤维的存在,复合材料能承受更大的剪切力,同时两相之间存在机械互锁而产生的摩擦力,复合材料的冲击强度和弯曲模量有所提高。由图可知,狼尾草/PP 复合材料拉伸强度大小顺序为:40 目>60 目>80 目,40 目狼尾草/PP 复合材料的拉伸强度为 10.5MPa,分别比 60 目、80 目狼尾草/PP 复合材料高 10.5%和 31.2%,这是因为粒径大时,纤维形态保持较好,纤维强度高且长径比大,纤维与基体两相之间机械互锁牢固,拉伸时增强效果较好^[12];冲击强度也是 40 目狼尾草/PP 复合材料最大,为 3.7kJ/m²,分别比 60 目、80 目狼尾草/PP 复合材料高 37%和 23.3%,因为 40 目时,纤维粗大且长径比大,纤维拔出基体摩擦阻力大,吸收冲击能的效果好;40 目狼尾草/PP 复合材料弯曲性能较好,其弯曲强度为 15.98MPa,分别比 60 目、80 目狼尾草/PP 复合材料高 8.0%、11.7%,这是因为粒径大时,纤维形态比较完整且长径比大,纤维能承受更大的剪切力,弯曲强度因此提高;40 目狼尾草/PP 复合材料弯曲模量较高,为 1.9GPa,分别比 60 目、80 目狼尾草/PP 复合材料高 58.3%、40.7%,也是因为粒径大时,纤维强度和长径比大,纤维拔出基体阻力大。

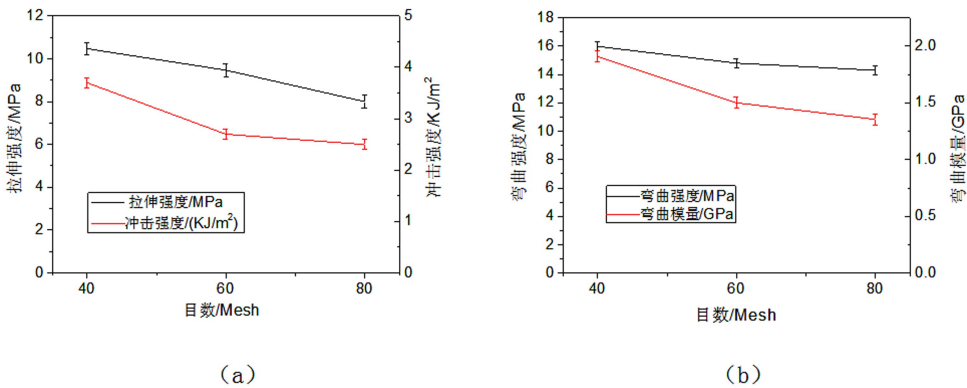


图 4 三种目数狼尾草/PP 复合材料的力学性能
(a)拉伸强度、冲击强度;(b)弯曲强度、模量

Figure 4 Mechanical properties of pennisetum/PP composites with three mesh sizes
(a) Tensile strength and impact strength; (b) flexural strength and modulus

2.2.3 狼尾草/PP 复合材料拉伸断面微观形貌 图 5 是三种目数狼尾草/PP 复合材料的拉伸断面微观形貌。从图 5(a)可看出,40 目狼尾草/PP 复合材料拉伸断面显示木质纤维粗大,纤维结构完整,纤维与基体结合较好,但纤维粒径大,基体没能完全包覆,拉断方式主要是纤维从基体中拔出,也有少量纤维拉断,表明纤维强度和界面结合共同作用提升了材料拉伸强度^[13];从图 5(b)可看出,60 目狼尾草/PP 复合材料拉伸断面上木质纤维相对较小,基体对纤维的包覆相对严实,但纤维结构已被破坏,断面上有了空洞和缺陷,拉断方式主要是纤维拉断,也有少量纤维拔出,表明纤维强度变弱,使得复合材料拉伸强度变弱;从图 5(c)可看出,80 目狼尾草/PP 复合材料拉伸断面木质纤维很小,断面上空洞和缺陷较多,基体虽能完整包覆纤维,但纤维结构已被破坏且团聚较多,纤维基体两相结合较差,纤维拉断和纤维拔出都较多,

表明纤维强度变弱、团聚增强、界面结合较差,使得复合材料材料拉伸强度变弱。

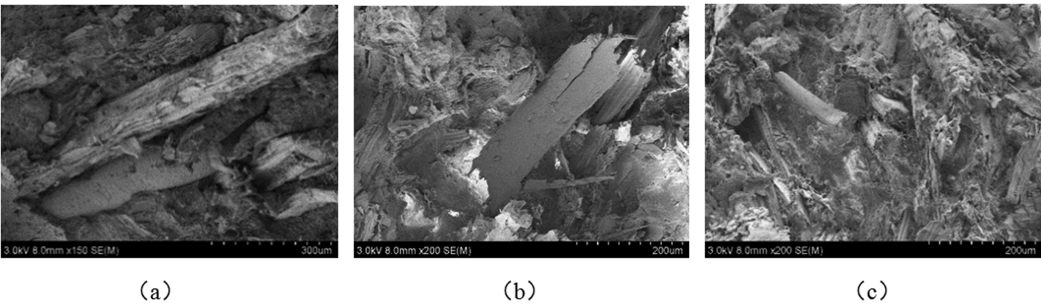


图 5 三种目数狼尾草/PP 复合材料的拉伸断面 SEM 照片

(a)40 目狼尾草/PP 复合材料;(b)60 目狼尾草/PP 复合材料;(c)80 目狼尾草/PP 复合材料

Figure 5 SEM photographs of the tensile sections of three meshes of Pennisetum/PP composites

(a) 40 mesh pennisetum/PP composites; (b) 60 mesh pennisetum/PP composites; (c) 80 mesh pennisetum/PP composites

3 结 论

(1)狼尾草茎秆纤维属于 I 型纤维,其相对结晶度约为 44%,说明内部分子排列比较均匀,纤维强度较高,适合作树脂基体增强剂;红外光谱显示出有与纤维素、半纤维素和木质素含量对应的吸收峰强度,并显示出较高的羟基含量,预示纤维亲水性较强;

(2)三种粒径复合材料中,40 目狼尾草/PP 复合材料亲水性强、厚度膨胀率大,说明粒径大时,基体对纤维包覆较差;60 目和 80 目狼尾草/PP 复合材料较为疏水、厚度膨胀率较小,约为 4%,说明粒径小时,基体对纤维包覆较好;

(3)40 目狼尾草/PP 复合材料具有较好的力学性能,其拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别为 10.5MPa、16MPa 和 3.7kJ/m²;拉伸断面微观图也显示 40 目狼尾草/PP 复合材料具有更粗大的纤维和较好的界面结合;但考虑吸水厚度膨胀率,60 目狼尾草茎秆纤维更加适合作树脂基复合材料增强相。

参考文献:

[1] 石峰,何春霞,朱碧华,张园园,常萧楠,刘丁宁. 南京农业大学学报,2017,40(2):359~365.

[2] 何春霞,傅雷鸣,熊静,刁含梅. 南京农业大学学报,2016,39(2):325~331.

[3] 赵安珍,周定国. 南京林业大学学报(自然科学版),2010,34(4):149~152.

[4] 赵安珍,周定国,潘明珠. 林业科技开发,2009,23(5):109~111.

[5] 张德荣,母军,王洪滨,范东斌,李建章. 北京林业大学学报,2008,3:136~139.

[6] 黄河,母军. 化工新型材料,2008,5:82~84.

[7] 刘翔,张洋,孙军,丁涛,曹燕. 南京林业大学学报(自然科学版),2012,36(5):120~124.

[8] 阮重坚,张洋,李文定. 林业科技开发,2010,24(5):97~99.

[9] 张孟贺,常福祥,钟小仙,孙建中,乔冠军. 材料开发与应用,2017,32(1):94~98.

[10] Reddy KO, Maheswari CU, Shukla M, Rajulu AV. Mater Lett, 2012, 67: 35~38.

[11] Reddy KO, Maheswari CU, Reddy DJP, Rajulu AV. Mater Lett, 2009,63:2390~2392.

[12] Ridzuan MJM, Abdul M MS, Afendi M, Azduwin K, Aqmariah K S N, Dan-mallam Y. Procedia Manuf, 2015,2:353~358.

[13] Ridzuan MJM, Abdul Majid MS, Afendi M, Aqmariah Kanafiah SN, Nuriman MBM. Appl Mech Mater, 2015, 786:23~27.

[14] Ridzuan MJM, Abdul Majid MS, Afendi M, Aqmariah Kanafiah SN, Zahri JM, Gibson AG. Mater Des,2016, 89:839~847.

[15] Kanchireddy OR, Muzenda E. In: 2nd Int conf res scieng technol, 2014, 194~197.

[16] Haameem MJ, Abdul Majid MS, Engku Ubaidillah EAH, Afendi M, Daud R, Amin N. Appl Mech Mater, 2014,554:189~193.

[17] 胡圣飞,胡伟,陈祥星. 复合材料学报,2013,5:94~100.

[18] 魏哲梅,刘继云,杨学莉. 塑料科技,2014,8:70~74.

- [19] 何春霞,顾红艳,薛盘芳. 农业工程学报,2010,2:381~384.
- [20] GB/T1462-2005《纤维增强塑料吸水性试验方法》.
- [21] GB/T 1040. 1-2006《塑料 拉伸性能的测定》.
- [22] GB/T 9341-2008《塑料 弯曲性能的测定》.
- [23] GB/T 1043. 1-2008《塑料 简支梁冲击性能的测定》.

The Performance of Hybrid Pennisetum and Hybrid Pennisetum/PP Composites

LI Xiao-bo^{1,2}, ZHONG Xiao-xian^{1,2}, HE Chun-xia^{1,2*}

(1. College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China;

2. Key Laboratory of Intelligent Agricultural Equipment in Jiangsu Province, Nanjing 210031, China)

Abstract:Mechanical performance test and aspect ratio measurement were performed on Pennisetum stalk, and X-ray diffraction pattern, infrared spectrum and thermogravimetric analysis were performed. 40 mesh, 60 mesh and 80 mesh Pennisetum stalk fibers were used as filling materials, and polypropylene (PP) was used as the matrix material. Three different sizes of Pennisetum/PP composites were prepared by compression molding. The prepared composites were measured for contact angle, water absorption and mechanical properties, and the microstructure of the tensile section of the composites was observed with a scanning electron microscope (SEM). The results showed that the stem cellulose type of Pennisetum was type I and the relative crystallinity was 44%; the 40-mesh, 60-mesh, and 80-mesh pennisetum/PP composites had 24-hour water absorption thickness expansion rates of 7.7%, 4.2% and 4.4% respectively; 40 mesh pennisetum/PP composite material has better combining interface and high mechanical properties, its tensile strength, flexural strength, flexural modulus, and impact strength are 10.47MPa, 15.98MPa, 1.9GPa, and 3.7kJ/m², respectively. It was finally learned that 40-mesh Pennisetum/PP composite material has the best mechanical properties but strong water absorption; 60-mesh Pennisetum/PP composite material has good mechanical properties and certain water absorption resistance, and its comprehensive performance is the best.

Key words:Hybrid pennisetum fiber; PP; Mechanical properties; Molding process