

超微粉碎玉米秸秆微观结构与秸秆-淀粉共混膜蠕变特性

尹冬敏 吴敏 李栋
(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 为改善淀粉膜的性能,提高玉米秸秆的利用价值,研究了超微粉碎时间对玉米秸秆微观结构的影响,并选取超微粉碎1 h 的玉米秸秆与玉米淀粉共混制备秸秆-淀粉共混膜,研究了超微粉碎秸秆的添加量对淀粉基膜蠕变特性的影响,并进行了模型拟合。超微粉碎试验结果表明,超微粉碎1 h 的玉米秸秆维管束结构破坏较为完全,与对照样相比,平均粒径从 85.33 μm 变为 9.46 μm ,结晶度从 39.46% 变为 19.29%。延长超微粉碎时间,秸秆粉体间团聚现象逐渐加剧,最终形成大颗粒团聚体。秸秆-淀粉共混膜蠕变特性测试结果表明,超微粉碎玉米秸秆的添加能显著改善共混膜的粘弹特性和蠕变特性。当添加量不大于 15% 时,超微粉碎秸秆-淀粉膜的蠕变变形、蠕变柔量和不可恢复变形都会随着添加量的增加而减小。当秸秆添加量达到淀粉用量的 20% 时,淀粉膜的蠕变特性有减弱的趋势。模型拟合结果表明,Burgers 模型能很好地拟合秸秆-淀粉膜的蠕变-恢复测试结果,决定系数均达到 0.98 以上。
关键词: 玉米秸秆; 超微粉碎; 淀粉膜; 蠕变-恢复模型
中图分类号: S216.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)S0-0297-08

Microstructure of Ball Milling Cornstalk and Creep Behavior of Corn Starch-based Films

Yin Dongmin Wu Min Li Dong
(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083)

Abstract: To improve the property of starch film and the additional value of cornstalk, this paper studied the effects of ultrafine grinding time on the composition structure of cornstalk. And 1 h ultrafine grinding cornstalk was selected to prepare films with starch. Then the creep and creep-recovery behavior of starch-based films were investigated, to which different content of ball milling cornstalk was added. The results showed that after 1 h ball-milling, the fiber bundle and the cell wall of cornstalk can be damaged relatively completely. Comparing with control sample, the particle size and crystallinity were decreased significantly, from 85.33 μm to 9.46 μm and from 39.46% to 19.29%, respectively. However, with the extension of grinding time, the reunion phenomenon was gradually increased, eventually formed larger particles aggregation. The creep and creep-recovery behavior results indicated that the creep deformation, creep compliance, and irreversible deformation were decreased with the increase of the cornstalk content untill reached 15%. When the content was up to 20%, the anti-creep behavior trended to be weaken. Finally, four-component Burgers model was used to fit creep strain and time data ($R^2 > 0.98$).
Key words: cornstalk; ball milling; starch film; creep-recovery model

引言

我国是农业大国,农作物秸秆产量巨大,其中以

玉米秸秆的产量最大,每年约为 2.2 亿 $\text{t}^{[1]}$,是重要的可再生资源。农作物秸秆中,纤维素和半纤维素被难以降解的木质素包裹,构成了纤维质原料利用

收稿日期: 2016-07-20 修回日期: 2016-08-22
基金项目: 教育部高等学校博士学科点新教师基金项目(20130008120021)和国家自然科学基金项目(31301593)
作者简介: 尹冬敏(1993—),女,博士生,主要从事生物质资源利用研究,E-mail: 15811520442@163.com
通信作者: 吴敏(1982—),女,讲师,博士,主要从事生物质资源利用和农产品加工工程研究,E-mail: minwu@cau.edu.cn

的重大障碍。超微粉碎技术是利用研磨罐旋转时产生强有力的剪切力、摩擦力和冲击力,克服固体内部凝聚力,把物料颗粒研磨成微细粒子的预处理手段^[2]。国内外很多研究表明球磨可使植物纤维的结构松散,使纤维中及纤维间的晶区中存在的分子间氢键断裂,提高纤维素含量^[3-8]。

塑料制品以其低廉、方便和高效的特点得到人类社会的大规模利用,由此带来的环境问题众所周知,开发和研制生物可降解塑料,从根本上减小对化石产品的依赖已经十分迫切。目前为止,可降解材料主要包括天然高分子材料(淀粉、纤维素、甲壳素等)和通过化学方法、生物方法合成的降解材料^[9],其中天然高分子材料具有更好的降解性、化学残留少,淀粉和纤维素是目前应用最广泛的 2 种天然高分子材料,淀粉在非食用领域已广泛应用于造纸、纺织、制药和生物材料等领域^[10-13]。但淀粉具有很强的亲水性和吸水性,其综合性能和稳定性有待提高^[14]。而天然纤维素经过物理、化学等处理手段可以获得具有疏水特性的高分子纤维素,为复合材料综合性能的提高提供了丰富的来源。本文主要研究超微粉碎时间对玉米秸秆纤维结构的影响,并制备超微粉碎秸秆-玉米淀粉可降解膜,研究超微粉碎秸秆添加量对淀粉基膜的蠕变-恢复特性的影响。采用纯物理的手段制备生物可降解膜,降低制膜成本,减少薄膜降解后的化学试剂残留,为淀粉基膜的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 试验材料

玉米秸秆,购自河南省郑州市郊区(当年产),自然晾干后,用粉碎机初步粉碎至 100 目左右;玉米淀粉,购自河北省张家口市玉晶食品有限公司,化学纯;木糖醇,购自天津硅谷科技发展有限公司,化学纯;丙三醇,购自北京化工厂,分析纯。

1.1.2 试验仪器

CJM-SY-B 型高能纳米球磨机(秦皇岛市太极环纳米制品有限公司);XD-2 型 X-射线衍射仪(北京普析通用有限公司);MS3000 型激光粒度仪(英国 Malvern);S-3400N 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司);Q800 型动态机械分析仪(美国 TA 公司);TU-1810 型可见-紫外分光光度计(北京普析通用有限公司);AH 100D 型高压均质机(意大利 ATS Engineering 公司);真空干燥箱(上海双旭电子有限公司);OS20-Pro 型数显型顶置式电子搅拌器(北京大龙兴创实验仪器有限公司);SHJ-6 型水

浴恒温磁力搅拌器(常州市恒睿仪器设备制造有限公司);IKA T25 型数显型分散机(广州省仪科实验室技术有限公司);101-3 型电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);AB204-S 型分析天平(瑞士 Mettler-Toledo International 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 超微粉碎样品制备

将初步粉碎的玉米秸秆经 120 目(120 μm) 分样筛筛分,利用高能纳米冲击磨进行超微粉碎,选用强化不锈钢磨罐,介质为直径 6~10 mm 的氧化锆球,球料体积比 2:1,填充率为 35%,分别粉碎 0.5、1、1.5、2、4、8 h,得到的样品分别装入自封袋内密封保存。粉碎过程中不添加任何抗结块剂、助磨剂,通入循环冷却水,使温度保持在 30℃ 以下。

1.2.2 秸秆-淀粉共混膜的制备

参照文献[15-16]中方法,并稍作修改,具体操作步骤如下:

(1)准确称取 7.0 g(精确至 0.000 1 g)原玉米淀粉和 3.0 g(精确至 0.000 1 g)增塑剂(丙三醇:木糖醇质量比 1:1),加入烧杯中,量取 200 mL 去离子水加入淀粉中,形成质量浓度 0.05 g/L 的悬浊液。向悬浊液中加入不同质量超微粉碎 1 h 的玉米秸秆粉末,分别为 0、5%、10%、15%、20%(占淀粉的质量百分比,其中 0 为空白样),置于 100℃ 的沸水浴中糊化 1 h,并以 300 r/min 的转速进行搅拌,使糊化更加均匀。加热过程中用保鲜膜将烧杯口密封住,防止水分蒸发。

(2)将充分糊化的淀粉糊在空气中冷却 10 min 后,30 MPa 下连续高压均质 3 次,置于真空干燥箱中,真空环境下保持 30 min,以去除纤维淀粉糊中的气泡。

(3)移液枪移取步骤(2)中的均质液 13 mL 加入直径为 9 cm 的培养皿中,置于热风干燥箱中,45℃ 下干燥 6 h,最后将膜置于 25℃、相对湿度 43% 的恒温恒湿箱中平衡 7 d,备用。

1.2.3 秸秆样品的含水率测定

采用 GB 5497—85 的方法进行玉米秸秆各个样品含水率的测定实验。

测得所有样品的含水率为(7.29 $\pm$ 0.01)%,样品处于稳定状态。

1.2.4 秸秆样品的扫描电镜观察

采用日本 Hitachi 公司的 S-3400N 型扫描电子显微镜对不同超微粉碎时间的样品进行微观表面形貌的观察。用导电胶将少量粉末样品固定在金属制样台上,真空条件下进行喷金,然后置于扫描电镜中,15 kV 加速电压下进行观察照相。对照组为

120 目(120 μm)筛分样品。

1.2.5 秸秆样品的粒径测定

采用英国 Malvern 公司 MS3000 型激光粒度仪干法测试模式对超微粉碎秸秆的粒径分布进行试验。取适量玉米秸秆样品置于样品分散装置入口,粒径测定范围为 0.01~3 000 μm,分散介质为空气。样品的粒径大小用平均粒径 D_{50} 表示,粒径的均匀程度用粒径跨度 $S_{SPS}^{[17]}$ 来表示

$$S_{SPS} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \tag{1}$$

其中, D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别表示样品累计分布百分数达到 10%、50%、90% 时对应的粒径大小。

1.2.6 秸秆样品的 X-射线衍射分析

使用 XD-2 型射线衍射仪对不同时间超微粉碎的玉米秸秆样品进行结晶度的测定,该仪器利用闪烁计数器计算出不同衍射角度的衍射强度,从而绘制出 X-射线衍射图谱。将超微粉碎样品放进玻璃样品槽中压实,设定工作电压为 36 kV,工作电流 20 mA,扫描角度范围为 5~40°(2θ),扫描速率为 1°/min,扫描角度间隔为 0.02°/min。采用 SEGAL 等^[18]的经验法对样品的结晶度指数(I_{Cl})进行计算

$$I_{Cl} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \tag{2}$$

式中 I_{Cl} ——结晶度指数,%
 I_{002} ——衍射峰强度最大值
 I_{am} ——18°(2θ)处的衍射峰强度,即无定形区的衍射强度

1.2.7 秸秆样品的堆积密度测定

参照 GB/T 20316.2—2006 方法并稍做改进。将超微粉碎秸秆粉末装入已知质量的 10 mL 小烧杯中,与刻度线持平后称量,重复测定 3 次。堆积密度 ρ_b 的计算公式为

$$\rho_b = \frac{m_2 - m_1}{V} \tag{3}$$

式中 m_1 ——空小烧杯的质量,g
 m_2 ——小烧杯和秸秆粉末总质量,g
 V ——样品体积,mL

1.2.8 秸秆-淀粉共混膜的蠕变-恢复测试

选取超微粉碎 1 h 的玉米秸秆样品,根据 1.2.2 节中的方法制备不同添加量的秸秆-淀粉共混膜。使用 Q800 型动态机械分析仪(DMA,美国 TA 公司)对不同添加量的秸秆-淀粉膜进行蠕变-恢复测试。

将淀粉膜切成尺寸为 30 mm×7 mm 的长条状,平均厚度为 0.08 mm。使用拉伸夹具,将膜的一端固定,另一端可跟着夹具移动。预载力 0.01 N,样

品在 35℃ 平衡 2 min,施加 1 MPa 的静态应力并维持 5 min,撤销应力,使膜恢复 5 min。通过万能分析软件得到样品的蠕变-恢复曲线和蠕变柔量的变化曲线。

1.2.9 Burgers 模型拟合

粘弹性是高聚物的一个重要特征,粘弹性赋予高聚物优越的性能。Burgers 模型(四元件模型)是由 Maxwell 模型与 Kelvin 模型串联组成的结构模型^[19],是根据高分子的分子运动机理设计的,可以用来表征高聚物的粘弹特性。Burgers 模型包含 3 个部分:第 1 部分表示瞬时弹性形变,由分子内部的键长键角改变引起,是一个定值,不随时间的改变而改变,用一个硬弹簧 E_M 来模拟;第 2 部分表示迟滞形变,由链段的伸展、卷曲引起,它代表着蠕变最先开始的阶段,是随时间变化而变化的,可以用弹簧 E_K 和粘壶 η_K 并联来模拟;第 3 部分表示粘性流动,由高分子之间的滑移引起,表征的是聚合物长期的蠕变趋势,是随时间线性变化的,类似于遵循牛顿流体的形变规律,可以用一个粘壶 η_M 来模拟。因此,高分子聚合物的形变量总是等于这 3 部分的总和,这也表明了高分子聚合物的形变既有弹性形变,又有粘性形变。

Burgers 模型的蠕变方程

$$\begin{cases} \varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0}{E_K}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) + \frac{\sigma_0}{\eta_M}t \\ \tau = \frac{\eta_K}{E_K} \end{cases} \tag{4}$$

基于 Burgers 模型,对时间 t 进行求导,计算出蠕变率

$$\varepsilon'(t) = \frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta_K}e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{\sigma_0}{\eta_M} \tag{5}$$

当蠕变时间无穷大时(即 $t = \infty$),蠕变率会逐渐趋于稳定,最终成为一个定值

$$\varepsilon'(t) = \left. \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \right|_{t=\infty} = \frac{\sigma_0}{\eta_M} \tag{6}$$

式中 σ_0 ——试验加载的应力,MPa
 E_M ——Maxwell 弹簧的弹性模量
 E_K ——Kelvin 弹簧的弹性模量
 τ ——产生 63.2% 的形变所需的迟滞时间,s
 η_M ——Maxwell 阻尼的粘度,P/s
 η_K ——Kelvin 阻尼的粘度,P/s
 $\varepsilon(t)$ ——某一时间点的蠕变应变,%
 $\varepsilon'(t)$ ——某一时间点的蠕变率,s⁻¹
 $\varepsilon'(\infty)$ ——时间无穷大时的蠕变率,s⁻¹

1.3 数据分析

所有试验均为 3 组平行测试,表中所列数据为

平均值 ± 标准差。采用单向方差分析 (One-way analysis of variance, ANOVA) 对同组数据进行分析, 同时采用 Duncan 多重比较检验对数据的显著性差异进行分析, 置信度水平为 0.95。数据分析软件为 SPSS 20.0 和 Matlab 2012。蠕变-恢复测试数据通过 TA Theology Advantage Data Analysis 软件获取。

2 结果与讨论

2.1 超微粉碎秸秆的结构表征

2.1.1 超微粉碎时间对秸秆微观结构的影响

玉米秸秆的纤维细胞主要分布在维管束和纤维组织带中, 维管束组织由纤维丝、导管和筛管等组成^[8]。本试验中, 超微粉碎的目的就是破坏维管束的结构, 释放纤维丝, 使其在淀粉基膜中起到良好的连接和支撑作用。因此利用扫描电子显微镜对超微粉碎后的玉米秸秆粉体颗粒进行表面微观结构的观察, 如图 1 所示。

从图 1a、1b 中可以看到, 未经超微粉碎的玉米秸秆对照样品在观察时只需要放大 300 ~ 350 倍就可以看到清晰的组织结构, 且依然存在完整的维管束结构, 只有少量的表皮细胞被破坏, 表明超微粉碎前, 玉米秸秆颗粒尺寸较大, 组织结构较为完整;

图 1c ~ 1h 显示的是不同时间超微粉碎后的玉米秸秆样品, 其放大倍数从 3 500 倍到 8 000 倍不等, 表明超微粉碎后的样品颗粒尺寸明显较小。其中图 1c 可以看出, 超微粉碎 0.5 h 的秸秆长度大大减小, 且维管束结构破坏严重, 表明超微粉碎 0.5 h, 机械作用对玉米秸秆组织结构造成较大的破坏; 图 1d 显示, 超微粉碎 1 h 的样品中基本没有完整的维管束结构存在, 颗粒表面较为平整, 表明超微粉碎 1 h, 玉米秸秆的维管束结构基本完全破坏, 颗粒之间较为分散; 图 1e ~ 1h 分别是超微粉碎 1.5、2、4、8 h 的样品, 从图中可以看出, 随着超微粉碎时间的延长, 颗粒表面逐渐粗糙, 且有明显的附着, 表明粉体中团聚现象逐渐加剧, 尤其是超微粉碎 4 h 和 8 h 的样品, 能看到明显的团聚后的大颗粒再次团聚的现象。团聚现象产生的原理主要是: 在物料粉碎的过程中, 吸收了大量的机械能和热能, 粉体颗粒的表面能升高, 处于极不稳定的状态, 新生的超细粉体表面又积累了大量的正负电荷, 产生强大的静电库仑力; 同时, 当物料细化到一定粒径时, 颗粒之间的距离大大减小, 颗粒之间的范德瓦尔斯力远大于自身重力, 使颗粒互相吸引, 某些超细粉体颗粒之间又会在表面形成氢键或其它化学键, 由此, 造成超细粉体的团聚现象^[20]。

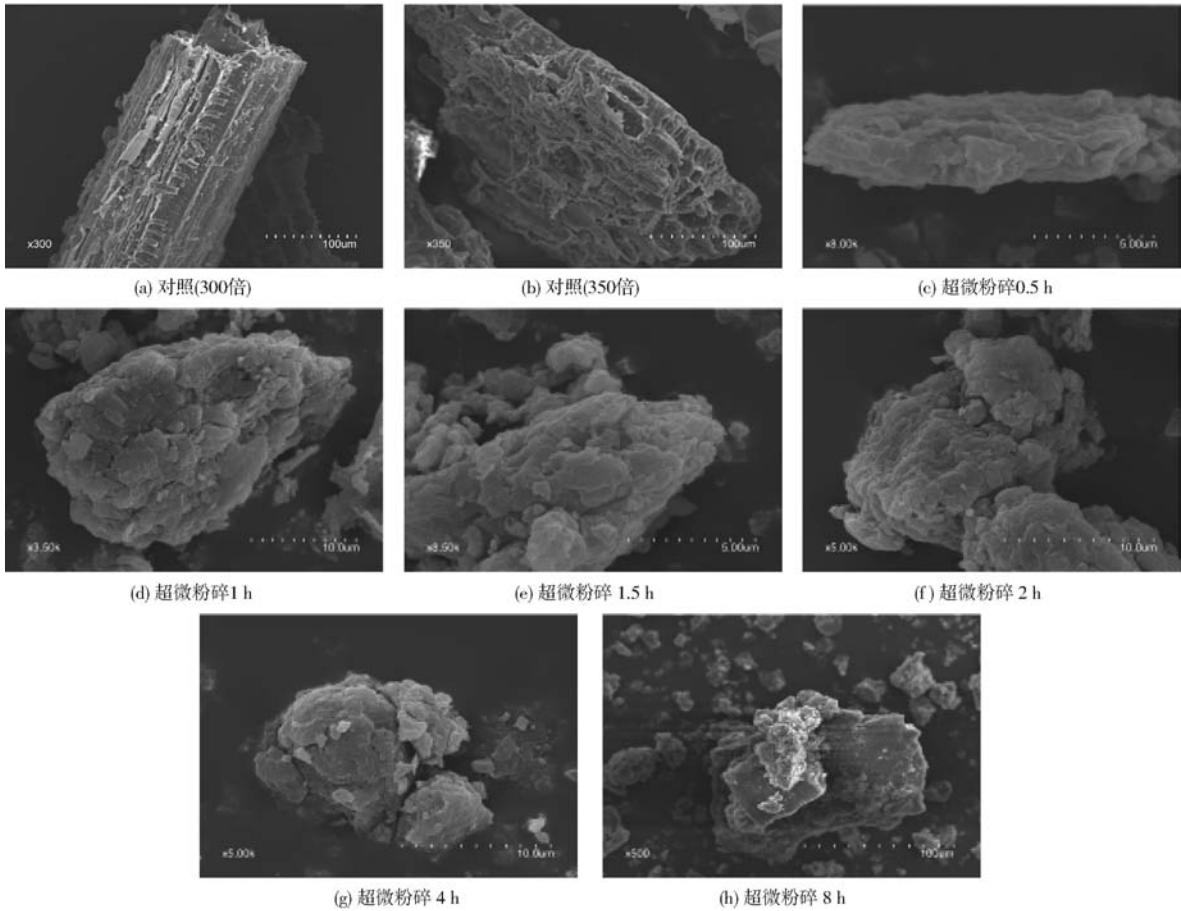


图 1 不同超微粉碎时间玉米秸秆的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM images of cornstalk samples with different ball-milling time

2.1.2 超微粉碎时间对秸秆粒径分布的影响

粒径分布是物料最基本的技术指标之一,对产品的品质和性能起重要的作用^[21]。不同粉碎时间玉米秸秆的粒径分布情况及 S_{SPS} 见表 1。

表 1 不同粉碎时间玉米秸秆粒径分布及 S_{SPS}

Tab.1 Average particle diameters and span of particle size of cornstalk samples with different ball-milling time

超微时间/h	$D_{50}/\mu\text{m}$	S_{SPS}
0	$85.33 \pm 0.85^{\text{f}}$	$2.10 \pm 0.03^{\text{a}}$
0.5	$11.50 \pm 0.26^{\text{b}}$	$4.01 \pm 0.32^{\text{d}}$
1.0	$9.46 \pm 0.08^{\text{a}}$	$4.39 \pm 0.08^{\text{e}}$
1.5	$11.23 \pm 0.06^{\text{b}}$	$4.43 \pm 0.35^{\text{e}}$
2.0	$12.83 \pm 0.21^{\text{c}}$	$3.93 \pm 0.35^{\text{cd}}$
2.5	$13.87 \pm 0.12^{\text{d}}$	$3.66 \pm 0.11^{\text{bc}}$
4.0	$15.83 \pm 0.32^{\text{e}}$	$3.45 \pm 0.03^{\text{b}}$
8.0	$15.80 \pm 0.10^{\text{e}}$	$3.50 \pm 0.04^{\text{b}}$

注:表中数值为 3 次测定的平均值 $\pm$ 标准差。用 Duncan 法进行多重比较,同列的不同小写字母,表示组间差异显著($p < 0.05$)。

从表中可以看出,与对照样相比,超微粉碎样品的粒径明显减小,平均粒径达到 $10\ \mu\text{m}$ 左右,从扫描电镜可以看出,超微粉碎严重破坏了秸秆的维管束结构,导致粒径大大减小。其中,与超微粉碎 0.5 h 样品相比,超微粉碎 1 h 的样品平均粒径又有明显的减小,达到试验条件下的最小值,为 $9.46\ \mu\text{m}$,可以认为,在超微粉碎至 1 h 的过程中,以颗粒粉碎为主,也就是粉碎过程的初始阶段,颗粒之间的相互作用可以忽略。粉体的 S_{SPS} 表示粒度分布范围, S_{SPS} 越小,表示粒度分布范围越窄,过大或过小的颗粒越少,粒度分布范围越集中。本研究与刘欢等^[22] 试验结果一致,超微粉碎后的秸秆样品的 S_{SPS} 变大,结合扫描电镜图像分析,这是由于颗粒间表面能升高,在静电库仑力和范德瓦尔斯力的作用下,出现明显的团聚现象,样品 S_{SPS} 逐渐减小,也表明了团聚现象的普遍化存在。4 h 和 8 h 样品间的均值和 S_{SPS} 差异均不显著,可以认为超微粉碎颗粒之间的团聚现象达到了极限。

表 2 不同超微粉碎时间玉米秸秆的结晶度

Tab.2 Crystallinity value of cornstalk samples with different ball milling time

超微粉碎时间/h	0	0.5	1	1.5	2	4	8
$I_{\text{Cl}}/\%$	$39.46 \pm 0.36^{\text{e}}$	$34.98 \pm 0.81^{\text{d}}$	$19.29 \pm 0.14^{\text{b}}$	$23.30 \pm 0.31^{\text{c}}$	$17.84 \pm 0.78^{\text{b}}$	$8.43 \pm 0.28^{\text{a}}$	$16.96 \pm 0.23^{\text{b}}$

注:表中数值为 3 次测定的平均值 $\pm$ 标准差。用 Duncan 法进行多重比较,表中的不同小写字母,表示组间差异显著($p < 0.05$)。

表 3 不同超微粉碎时间玉米秸秆的堆积密度

Tab.3 Bulk density of cornstalk samples with different ball milling time

超微粉碎时间/h	0	0.5	1	1.5	2	4	8
堆积密度/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$0.11 \pm 0.01^{\text{a}}$	$0.21 \pm 0.00^{\text{b}}$	$0.27 \pm 0.00^{\text{c}}$	$0.29 \pm 0.00^{\text{d}}$	$0.34 \pm 0.00^{\text{e}}$	$0.39 \pm 0.00^{\text{f}}$	$0.41 \pm 0.00^{\text{g}}$

注:表中数值为 3 次测定的平均值 $\pm$ 标准差。用 Duncan 法进行多重比较,表中的不同小写字母,表示组间差异显著($p < 0.05$)。

2.1.3 不同粉碎时间对秸秆结晶度的影响

不同超微粉碎时间的玉米秸秆的 X-射线衍射图谱及结晶度变化分别如图 2 和表 2 所示。

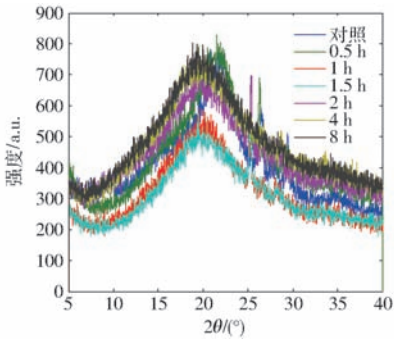


图 2 不同超微粉碎时间玉米秸秆 XRD 图谱
Fig.2 X-ray diffraction patterns of cornstalk samples with different ball milling time

X-射线衍射图谱中, $16^{\circ}(2\theta)$ 和 $22^{\circ}(2\theta)$ 分别代表纤维素 I 型结晶结构的 (001) 晶面和 (002) 晶面^[23]。从图 2 可以看出,对照样品在 $22^{\circ}(2\theta)$ 附近有一个极大峰, $16^{\circ}(2\theta)$ 处峰值不明显。超微粉碎 0.5 h 的样品在 $22^{\circ}(2\theta)$ 处峰值增强,结晶度变化不大,可能是超微粉碎 0.5 h 时,更多地破坏了秸秆表层的木质素结构,暴露出更多的纤维素纤维,对纤维素的破坏作用相对较弱。超微粉碎 1 ~ 8 h 的样品,峰宽增加,结晶度大大减小,可知,超微粉碎有效地降低了玉米秸秆纤维素的结晶度,打破了木质素和多糖的包裹,使秸秆纤维在淀粉基共混膜中起作用。与对照样品相比,超微粉碎 1 h 和 1.5 h 样品的衍射图谱变化最为明显,结晶度迅速下降,分别为 19.29% 和 23.30%。继续延长粉碎时间,结晶度有减小的趋势,但从衍射图谱来看,峰值有明显增加的趋势,可能与团聚现象有关。

2.1.4 堆积密度测定

堆积密度是衡量粉体品质的参数之一,从宏观角度反映粉体粒径和孔隙度,是设计粉体产品仓库、建造粉体运输、输送设备的参考依据^[24]。表 3 给出了不同超微粉碎时间玉米秸秆的堆积密度。

从表 3 中可以看出,随着粉碎时间的增加,玉米秸秆的堆积密度显著增加。一般情况下,粉体的堆积密度随着粒径的减小而增大。在粉碎的初始阶段,超微粉碎破坏了玉米秸秆的维管束结构,减小了颗粒尺寸,减小了颗粒间隙,从而增大了堆积密度;在团聚阶段,粉体中出现团聚现象,团聚体的出现进一步减小了颗粒间隙,使堆积密度不断增加。

综合以上试验数据和结论,超微粉碎 1 h 时,对于破坏玉米秸秆的维管束结构、减小颗粒尺寸具有最优的效果,且团聚现象还不明显。因此,选取超微粉碎 1 h 的玉米秸秆制备秸秆-淀粉共混膜,研究秸秆纤维添加量对淀粉膜蠕变-恢复特性研究,并进行模型拟合。

2.2 秸秆-淀粉膜动态力学特性

2.2.1 秸秆添加量对淀粉膜蠕变-恢复特性的影响

样品的短期蠕变-恢复测试结果如图 3 所示。图 4 表示的是样品在蠕变过程中蠕变柔量随时间的变化曲线。

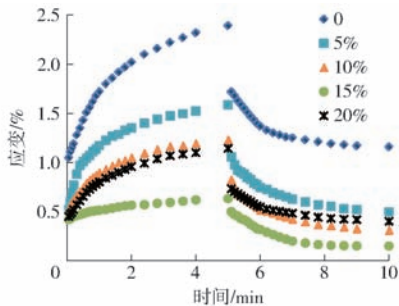


图 3 超微粉碎玉米秸秆对淀粉基膜蠕变-恢复的影响曲线

Fig. 3 Creep-recovery versus time curves of ball-milling cornstalk/starch films

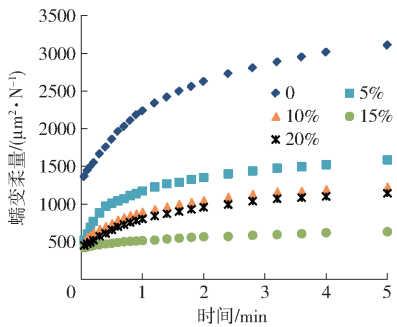


图 4 超微粉碎玉米秸秆对淀粉基膜蠕变柔量的影响曲线

Fig. 4 Creep compliance versus time curves of ball-milling cornstalk/starch films

从图中可以看出,所有样品膜的应变和蠕变柔量随时间的变化曲线都表现出相似的趋势:瞬时应变急剧上升,随后逐渐平缓,最终趋于平衡,在恢复阶段则正好相反,这是典型的蠕变特性。当材料受到外力时,蠕变越容易发生,表明材料的粘弹特性越差^[25]。从图 3 和图 4 中还可以看出,在添加秸秆后,共混膜的蠕变形变、不可恢复形变和蠕变柔量都

明显低于纯淀粉膜,说明秸秆纤维减弱了淀粉膜的蠕变特性,增强了淀粉膜的抗蠕变特性。且当秸秆纤维的添加量小于 15% 时,随着秸秆添加量的增加,共混膜的蠕变形变逐渐减小,添加量 15% 时,蠕变形变最低,减小为纯淀粉膜的 32%,此时,共混膜的蠕变柔量也是最小的。这表明,秸秆纤维在淀粉膜中可以很好地分布,当淀粉膜受到一定外力时,秸秆纤维能有效阻止淀粉链的运动,从而使淀粉膜可以承受更大的外力作用。但当秸秆添加量达到 20% 时,共混膜的蠕变形变和不可恢复形变有明显增加的趋势,蠕变柔量也有一定程度的增加,可能是由于当添加量达到一定水平时,秸秆在淀粉基中发生聚沉而不能很好地均匀分布,这在样品外观上体现得也很明显。在恢复阶段,由于淀粉膜具有粘稠性,秸秆-淀粉膜的不可恢复形变呈现出与蠕变阶段相同的规律。蠕变-恢复测试结果表明,添加量 15% 的秸秆-淀粉膜具有较高的粘弹性,蠕变能力具有较大的提高。可以认为,秸秆纤维的添加量达到了一个上限(15%),当添加量低于这个值时,淀粉基共混膜的机械性能得到不同程度的提高。

2.2.2 Burgers 模型拟合

利用 Burgers 模型进行秸秆-淀粉共混膜蠕变-恢复测试的模型拟合,通过非线性回归,得到的所有样品 4 参数(E_M 、 E_K 、 η_M 、 τ)及决定系数 R^2 如表 4 所示。

从表 4 可以看出,模型的决定系数在 0.98 ~ 0.99,拟合度很高,表明用 Burgers 模型描述秸秆-淀粉共混膜的蠕变过程适用性较好。

E_M 表征的是 Maxwell 模型中弹簧的弹性模量,它能引起瞬时的蠕变形变,这个形变在外力撤销时能够立即恢复, E_M 值越大,表示材料的弹性越好^[26]。从表 4 中的数据可以看出,添加超微粉碎秸秆后的淀粉膜,其 E_M 值显著性提高,表明共混膜具有更好的弹性性能。其中,添加量为 15% 的共混膜具有最高的弹性值($E_M = 1.752 \times 10^3$ MPa)。 E_K 表征的是 Kelvin 弹簧的弹性模量,代表的是样品短期的迟滞弹性形变,即无定形聚合物分子的刚度^[27]。 E_K 与粘性形变 η_K 的比值即为迟滞时间 τ ,代表的是样品的松弛时间,也就是持续形变过程中,应力衰减为其初始值 $1/e$ (约为 36.8%) 所需要的时间^[28],所以, E_K 值和 τ 值越大,代表材料的粘性越好。从表 4 可以看出,与纯淀粉膜相比,超微粉碎秸秆-淀粉共混膜的 E_K 值和 τ 值都有显著性的增加,表明玉米秸秆纤维素的添加,增强了淀粉基膜的粘性。这与李萌^[16]的研究结果类似,添加秸秆后的淀粉膜之间的迟滞时间并没有明显的差异,可能是秸秆纤维素的添加

表 4 不同添加量超微粉碎 1 h 秸秆-淀粉基膜的蠕变-恢复测试特性曲线 Burgers 模型参数值
Tab.4 Parameters of Burgers models for films with starch in different percentage of 1 h ball-milling cornstalk

添加量/%	E_M/MPa	E_K/MPa	τ/s	$\eta_M/(\text{MPa}\cdot\text{s})$	R^2	$\varepsilon'(\infty)/\text{s}^{-1}$
0	$(1.127 \pm 0.031) \times 10^{3a}$	$(1.007 \pm 0.093) \times 10^{3a}$	12.940 ± 0.920^a	$(29.065 \pm 3.222) \times 10^{4a}$	0.98	$(2.713 \pm 0.038) \times 10^{-5a}$
5	$(1.265 \pm 0.021) \times 10^{3b}$	$(1.512 \pm 0.070) \times 10^{3b}$	24.273 ± 0.544^c	$(52.541 \pm 3.545) \times 10^{4b}$	0.98	$(1.532 \pm 0.032) \times 10^{-5b}$
10	$(1.374 \pm 0.003) \times 10^{3c}$	$(2.017 \pm 0.102) \times 10^{3c}$	20.372 ± 0.852^b	$(117.328 \pm 16.490) \times 10^{4c}$	0.99	$(0.742 \pm 0.097) \times 10^{-5c}$
15	$(1.752 \pm 0.037) \times 10^{3d}$	$(3.742 \pm 0.111) \times 10^{3d}$	20.879 ± 1.307^b	$(428.140 \pm 31.108) \times 10^{4d}$	0.98	$(0.199 \pm 0.017) \times 10^{-5d}$
20	$(1.659 \pm 0.043) \times 10^{3e}$	$(2.077 \pm 0.252) \times 10^{3e}$	23.611 ± 0.367^c	$(93.358 \pm 7.062) \times 10^{4e}$	0.99	$(0.865 \pm 0.033) \times 10^{-5e}$

注：表中数值为 3 次测定的平均值 $\pm$ 标准差；用 Duncan 法进行多重比较，同列的不同小写字母，表示组间差异显著 ($p < 0.05$)。

对对照组的影响更显著,添加量的改变对淀粉膜粘性的影响相对较弱。

表 4 中 η_M 表征的是材料的不可恢复形变,即永久形变,这种不可恢复形变可能是由聚合物中的结晶区结构的破坏或非结晶区的结构重排造成的,也可能是由无定形区的不可逆形变造成的^[29]。从表 4 中可以看出,随着超微粉碎秸秆纤维添加量的增加, η_M 有显著性增加。这表明,秸秆纤维素的添加减弱了淀粉基膜的粘性流动性,不可逆形变减小。同样的,添加量为 15% 的秸秆-淀粉共混膜的 η_M 值最大($4.2814 \times 10^6 \text{ MPa}\cdot\text{s}$)。这也就意味着添加量 15% 的样品,其不可逆形变量最小,粘弹性更好,更符合塑料薄膜的要求。

$\varepsilon'(\infty)$ 表征的是材料的长期蠕变特性。从表 4 看出,秸秆-淀粉共混膜的 $\varepsilon'(\infty)$ 明显小于纯淀粉膜的 $\varepsilon'(\infty)$ 。添加量为 15% 时达到最小。这一数据表明,玉米秸秆超微粉碎 1 h 后加入淀粉膜中,能够改变淀粉膜的内部结构,从而提高其长期的抗蠕变性能。

综合以上数据分析,采用 Burgers 模型描述秸秆-淀粉共混膜的蠕变特性拟合度较高,并且超微粉碎 1 h 的玉米秸秆能有效改善淀粉基膜的粘弹特性和抗蠕变特性。

3 结论

(1) 玉米秸秆经超微粉碎后,维管束结构遭到严重的破坏,颗粒尺寸大大减小。

(2) 超微粉碎 1 h 的玉米秸秆维管束破坏完全,团聚现象不明显,粒径最小($(9.46 \pm 0.08) \mu\text{m}$),结晶度明显减小($(19.29 \pm 0.14)\%$)。延长超微粉碎时间,秸秆粒径逐渐增加,团聚现象明显。

(3) 选取超微粉碎 1 h 的玉米秸秆制备淀粉基共混膜,膜的蠕变形变随着秸秆添加量的增加而减小,添加量为 15% 时达到最低,为纯淀粉膜的 32%。当秸秆添加量达到 20% 时,超微粉碎秸秆在淀粉中发生聚沉现象,膜的蠕变性能减弱。

(4) Burgers 模型对超微粉碎玉米秸秆-淀粉共混膜的拟合效果很好,决定系数达到 0.98 以上。

参 考 文 献

1 王雪. 木制纤维材料微波醇解液化制备乙酰丙酸乙酯的研究[D]. 北京:中国农业大学,2015.
WANG X. Study on production of ethyl levulinate from lignocellulosic materials with microwave [D]. Beijing: China Agricultural University, 2015. (in Chinese)

2 陈斌. 食品加工机械与设备[M]. 2 版. 北京:机械工业出版社, 2008.

3 韩永俊,陈海涛,刘丽雪,等. 水稻秸秆纤维地膜制造工艺参数优化[J]. 农业工程学报, 2011, 27(3):242-247.
HAN Y J, CHEN H T, LIU L X, et al. Optimization of technical parameters for making mulch from rice straw fiber [J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(3):242-247. (in Chinese)

4 李丽霞,纪文义,陈海涛,等. 大豆秸秆纤维制造可降解地膜工艺参数优化[J]. 农业工程学报, 2013,29(14):220-226.
LI L X, JI W Y, CHEN H T, et al. Technology optimization for manufacturing biodegradable mulch using soybean straw fiber [J]. Transactions of the CSAE, 2013,29(14):220-226. (in Chinese)

5 JI G, GAO C, XIAO W, et al. Mechanical fragmentation of corncob at different plant scales: impact and mechanism on microstructure features and enzymatic hydrolysis [J]. Bioresource Technology, 2016, 205:159-165.

6 陈福慧,付新梅. 不同地膜水中生物降解性能的比较研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(11):133-135.
CHEN F H, FU X M. Research on biodegradability of different kinds of films in wastewater [J]. New Chemical Materials, 2012, 40(11):133-135. (in Chinese)

7 梁玉祥. 具有液体地膜功能的生态多效喷施肥及生产方法:中国,200810044321[P]. 2008-04-30.

8 乔媛. PHCS/PVDF 复合膜的制备及其应用研究[D]. 北京:中国农业大学,2014.
QIAO Y. Study on the preparation and application of PHCS/PVDF composite membrane [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014. (in Chinese)

9 谭志坚,王朝云,易永健,等. 可生物降解材料及其在农业生产中的应用[J]. 塑料科技, 2014, 42(2):83-89.

- TAN Z J, WANG C Y, YI Y J, et al. Biodegradable materials and their application in agricultural production[J]. *Plastics Science and Technology*, 2014, 42(2):83–89. (in Chinese)
- 10 张俐娜. 基于生物质的环境友好材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2011.
- 11 LEI D, CHAO Q, LIU X, et al. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles[J]. *Food Chemistry*, 2015, 174:82–88.
- 12 WOGGUM T, SIRIVONGPAISAL P, WITTAYA T. Characteristics and properties of hydroxypropylated rice starch based biodegradable films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 50:54–64.
- 13 TEODORO A P, MALI S, ROMERO N, et al. Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement; physical and mechanical characterization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 126:9–16.
- 14 山立, 韩冰. 可降解农用地膜国内外研究推广进程与存在问题[J]. *陕西农业科学*, 2015, 61(12):73–77.
- 15 FU Z Q, WANG L J, LI D, et al. Effects of high-pressure homogenization on the properties of starch-plasticizer dispersions and their films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(1):202–207.
- 16 李萌. 纳米纤维素纤维的制备及其应用的研究[D]. 北京:中国农业大学, 2015.
- LI M. Study of the preparation and application of cellulose nanofibers[D]. Beijing: China Agricultural University, 2015. (in Chinese)
- 17 SILVA G G, COUTURITER M, BERRIN J G, et al. Effects of grinding processes on enzymatic degradation of wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 103(1):192–200.
- 18 SEGAL L, CREELY J J, MARTIN JR A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffract meter[J]. *Textile Research Journal*, 1959, 29(10):786–794.
- 19 FINDLEY W N, LAI J S, ONARAN K. Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials; with an introduction to linear viscoelasticity[M]. New York: Dover Publication, Inc., 1976.
- 20 孙企达. 冷冻干燥超细粉体技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.
- 21 GUZZO P L, TINO A A A, SANTO J B. The onset of particle agglomeration during the dry ultrafine grinding of limestone in a planetary ball milling[J]. *Powder Technology*, 2015, 284:122–129.
- 22 刘欢, 顾邢伟, 王雪, 等. 玉米秸秆超微粉碎与醇解液化研究[J]. *农业机械学报*, 2015, 46(11):214–220.
- LIU H, GU X W, WANG X, et al. Ultrafine grinding and alcohol liquefaction for corn stover[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(11):214–220. (in Chinese)
- 23 ZHANG Z P, ZHANG Q G, WANG Y, et al. Study of hydrogen producing capacity and micro-structure of the crop stalks after ball milling[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 347–353:2697–2704.
- 24 吴成宝, 胡小芳, 段百涛. 粉体堆积密度的理论计算[J]. *中国粉体技术*, 2009, 15(5):76–81.
- WU C B, HU X F, DUAN B T. Theoretical calculation for packing density of powder[J]. *China Powder Science and Technology*, 2009, 15(5):76–81. (in Chinese)
- 25 TIAN Z, DUAN L, WU L, et al. Rheological properties of glutaraldehyde-crosslinked collagen solutions analyzed quantitatively using mechanical models[J]. *Materials Science & Engineering: C-Materials for Biological Applications*, 2016, 63:10–17.
- 26 LI M, LI D, WANG L J, et al. Creep behavior of starch-based nanocomposite films with cellulose nanofibrils[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 117:957–963.
- 27 KURT A, CENGİZ A, KAHYAĞLU T. The effect of gum tragacanth on the rheological properties of salep based ice cream mix [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 143:116–123.
- 28 WANG Z D, ZHAO X X. Modeling and characterization of viscoelasticity of PI/SiO₂ nanocomposite films under constant and fatigue loading[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2008, 486(1–2):517–527.
- 29 CHANG Y Y, LI D, WANG L J, et al. Effect of gums on the rheological characteristics and microstructure of acid-induced SPI-gum mixed gels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 108:183–191.