

不同处理方法对玉米秸秆表面性能的影响

高杨, 郝一男, 王虎军, 王喜明
(内蒙古农业大学, 呼和浩特 010018)

摘要: **目的** 研究不同方法处理后玉米秸秆表面发生的物理和化学变化, 以更好地适用于包装发泡材料。 **方法** 对玉米秸秆表面采用稀酸、热氢氧化钠、蒸汽、沸水、微波等多种方法进行处理, 并运用傅里叶红外光谱仪、扫描电子显微镜、接触角测试仪进行表征和形貌分析。 **结果** 红外分析可知, 所有处理方法均能减少秸秆表皮木质素的含量; 稀酸、热氢氧化钠和蒸汽处理减少了纤维素含量; 热氢氧化钠、蒸汽、沸水和微波处理降低了脂类化合物含量; 除了沸水以外的其他处理, 都能破坏掉芳香族化合物的结构; Si—O—Si 键只有热氢氧化钠处理能破坏。扫描电镜观察可知, 高温处理对秸秆表面的效果较好。接触角测试可知, 经硫酸、乙酸、热氢氧化钠、蒸汽、沸水、微波处理后, 接触角分别平均降低了 4.58° , 12.5° , 22.5° , 9.8° , 11.4° , 6.85° 。 **结论** 热氢氧化钠对秸秆的处理效果最好, 而硫酸、乙酸、热氢氧化钠、蒸汽、沸水、微波处理虽有效果但不明显。

关键词: 玉米秸秆; 表面处理; 红外分析; 微观形貌分析; 接触角

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)03-0013-05

Effect of Different Treatments on the Properties of Cornstalks Surface

GAO Yang, HAO Yi-nan, WANG Hu-jun, WANG Xi-ming
(Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

ABSTRACT: The aim of this work was to study the physical and chemical changes of cornstalks surface after different treatments targeting at its better application in foam packaging materials. The cornstalks were treated using a variety of processing methods such as diluted acid treatment, hot sodium hydroxide treatment, steam treatment, hydrothermal treatment and microwave treatment, and characterization and morphology analysis were conducted using Fourier transform infrared spectrometer, scanning electron microscope, and contact angle tester. The infrared analysis showed that all the methods could reduce the content of lignin; diluted acid, hot sodium hydroxide and steam treatments reduced the cellulose content; hot sodium hydroxide, steam, hydrothermal and microwave treatments reduced the contents of lipid compounds; all kinds of methods could break the structure of aromatic compounds except hydrothermal treatment, and only hot sodium hydroxide treatment could destroy the Silicon oxygen bond. Scanning electron microscopy showed that high-temperature treatment had relatively good effect on the cornstalk surface. The Contact Angle test revealed that after treatments with sulfuric acid, acetic acid and hot sodium hydroxide, steam, hot water and microwave, the contact angle decreased by 4.58° , 12.5° , 22.5° , 9.8° , 11.4° , 6.85° on average, respectively. In conclusion, The hot sodium hydroxide treatment had the best effect on cornstalks surface, while the treatments with sulfuric acid, acetic acid, steam, hot water and microwave had insignificant effect.

KEY WORDS: cornstalks; surface treatment; infrared analysis; microstructure analysis; contact angle

收稿日期: 2015-07-14

基金项目: 内蒙古自治区科技厅科技创新引导资金(20131506)

作者简介: 高杨(1989—), 男, 蒙古族, 河北张家口人, 内蒙古农业大学硕士生, 主攻生物质复合材料。

通讯作者: 王喜明(1964—), 男, 内蒙古农业大学教授、博士生导师, 主要研究方向为木材科学和生物质复合材料。

近年来随着运输业在我国的迅速发展,人们越来越关注节能环保的包装问题,并逐渐接纳新型包装材料,将复合包装材料作为未来重要的发展方向。以废纸纤维为基体,水玻璃和PVA为胶黏剂,采用机械发泡法和化学发泡法制备出来的轻质工程包装材料具有质轻、吸声、阻燃的优点,同时也能循环利用废纸纤维,有着极好的环保和经济意义,但也存在着力学性能不足的缺点。

我国作为农业大国,在农村有着丰富的秸秆资源。由于多种原因,大部分秸秆都被焚烧处理,这不仅造成了纤维资源的浪费、土壤肥力的破坏、环境的污染,更严重的是使能见度降低,这可能造成重大交通事故。有效利用秸秆资源不仅能创收,而且保护环境,具有巨大的社会和环境效益^[1]。

若将农业生产中的废弃秸秆作为包装材料骨架对其进行增强^[2],不仅增加了材料的整体强度,而且减少了因焚烧秸秆而造成的环境污染。综合比较几种力学性能较好的农作物秸秆:葵花秸秆外表皮油状薄膜较薄易脱落,不利于胶合;高粱秸秆表皮致密,但部分有块状和棒状物覆盖,不适用于包装材料;玉米秸秆表面平滑且质量轻、强度高,故选用玉米秸秆为实验材料。因秸秆光滑非极性的表面难以与胶黏剂有效复合,影响复合材料性能,所以需要进行表面处理。

对农作物纤维的改性在国内外早有研究,Sreekumar等人利用氢氧化钠除去了稻壳表面的二氧化硅,从而提高了其与苯酚甲醛树脂的接合性^[3-4]。Li对稻秸秆进行草酸处理,显著提高了其内结合强度、尺寸稳定性和力学性能^[5]。Ndazi通过蒸汽处理稻壳,发现处理后可提高稻壳复合板的内结合强度和弯曲性能^[6]。Kaparagu探索了用沸水处理玉米秸秆和小麦秸秆后的结果,表明该处理降解了秸秆的半纤维素,从而提高了其与胶黏剂的复合性能^[7-8]。邓华等发现微波处理麦秸纤维后可显著提高复合材料的力学性能^[9]。杨雪慧研究了冷等离子体对麦秸纤维表面性质的影响,得出了冷等离子体处理可极大地提高纤维表面自由能的结论^[10]。何金存利用酸碱处理秸秆并选用异氰酸酯改性胶黏剂,从而提高了二者胶合性能^[11]。刘壮等发现利用碱和马来酸酐处理玉米秸秆纤维后,与聚苯乙烯的相容性得到显著提高^[12]。丁芳芳^[13]采用超声波处理秸秆纤维表面,发现提高了其与PBS复合材料的力学性能。以上研究大部分都是针对农作物纤维素处理的,针对玉米秸秆段光滑表面处理并分析其表面特性的研究却并不多。文中通过对玉米秸秆表面进行不同预处理,摸索出了能较好提高秸秆与PVA胶

黏剂复合性能的表面处理的方法,对今后秸秆在包装领域的有效利用具有十分重要的意义。

1 实验

1.1 原料

原料为玉米秸秆(采集于呼和浩特郊区)。

1.2 设备与仪器

设备与仪器: TENSOR27型红外光谱仪,德国布鲁克; JYSP-180接触角测定仪,北京金盛鑫检测仪器有限公司; WK-1200A高速药物粉碎机,青州市精诚机械有限公司; 日立S-4800场发射电子扫描显微镜,日本日立公司; 立式压力蒸汽灭菌器,上海申安医疗器械厂。

1.3 试剂

试剂: 聚乙烯醇,天津市顺呈化工有限公司; 蒸馏水,内蒙古农业大学; 氢氧化钠,天津市大茂化学试剂厂; 浓硫酸,天津威晨化学试剂科贸有限公司; 乙酸,天津市盛淼精细化工有限公司; 溴化钾, Xiya Reagent Research Center。

1.4 秸秆表面的预处理

玉米表皮覆盖于秸秆外表面上,由于角质化及角质层外表面上有一层蜡粉,所以表皮层致密高度不透水。同时油状薄膜物及二氧化硅也极大地阻碍了胶液对秸秆的润湿和胶合,故若要有效利用,必须进行表面处理。经过相关文献以及预实验,摸索出以下处理方法。

1) 稀硫酸处理。配置质量分数为2%的硫酸溶液,将秸秆切段浸泡其中24 h后用流动水冲洗至中性,在烘箱中以100℃干燥5 h。

2) 乙酸处理。配置质量分数为2%的乙酸溶液,按照方法1进行处理。

3) 热氢氧化钠处理。配置质量分数为2%的氢氧化钠溶液,将秸秆段浸在溶液中以恒定60℃加热30 min后取出,冲洗至中性,在烘箱中以100℃干燥5 h。

4) 高温蒸汽处理。将秸秆置于医用高压蒸汽灭菌锅中,设定温度为120℃,压强为0.12 MPa,处理50 min,然后在烘箱中以100℃干燥5 h。

5) 沸水处理。将秸秆段置于恒温水浴锅内以100℃加热20 min后取出,在烘箱中以100℃干燥5 h。

6) 微波处理。将秸秆段用蒸馏水浸泡12 h,放入

微波炉内,中火处理 10 min。一共处理 5 次,2 min 一次,然后在烘箱中以 100 °C 干燥 5 h。

1.5 测试方法

1.5.1 傅里叶红外光谱测定

将处理好的秸秆外表皮切出,刮去内瓤,用高速药物粉碎机打碎,80 目筛子筛出,称取 0.2 mg 后与溴化钾压片,采用 TENSOR27 型红外光谱仪测定其吸收峰。

1.5.2 扫描电子显微观察

秸秆处理后切出外表皮,用导电胶粘在样品杯上,喷金后放入样品室,然后以不同倍数观察其表皮形貌特征。

1.5.3 接触角测定

玉米秸秆与包装发泡材料之间的复合采用聚乙烯醇为胶黏剂,为达到最好效果,选择质量分数为 7.5% 的聚乙烯醇溶液。将不同处理后的秸秆表皮切出长约 50 mm,宽约 10 mm 的薄片并铺平,贴在接触角测试仪的工作台上,然后在表面上滴一滴聚乙烯醇,5 min 达到平衡接触后用三点法测试液体和玉米秸秆表皮之间的接触角,每种处理方法测试 10 次^[4]。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

由图 1 可知,2925 cm^{-1} 处为木质素和脂肪族化合物— CH_2 中的— CH 反对称伸缩振动吸收峰,1736 cm^{-1} 处表示脂肪酸酯的伸缩振动,1635 cm^{-1} 和 1605 cm^{-1} 处是木质素中共轭 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动^[5],1516 cm^{-1} 处的吸收峰为木质素芳香环的环伸缩振动吸收,1460 cm^{-1} 处为芳香族化合物和碳水化合物— CH_2 剪式变形振动及木质素和脂肪族化合物中— CH_3 的 $\text{C}-\text{H}$ 不对称变形振动^[6],1376,1368 cm^{-1} 处表示纤维素和半纤维素的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动,1326 cm^{-1} 处是耦合的 $\text{O}=\text{H}$ 变形振动,1106 cm^{-1} 处为碳纤维骨架 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动,834 cm^{-1} 处吸收峰为木质素中的对羟基苯基^[5]G 型芳环的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动,780 cm^{-1} 处是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键对称伸缩振动,718 cm^{-1} 处为 CH_2 面内摇摆振动。

对比不同处理后秸秆表皮的傅里叶红外光谱图可以看出如下所述。

1) 硫酸处理。降低了 2925,1605,1516,1368,834 cm^{-1} 处的吸收峰,表明破坏了木质素中芳香环和 $\text{C}=\text{O}$ 的结构。1368 cm^{-1} 处纤维素和半纤维素中的

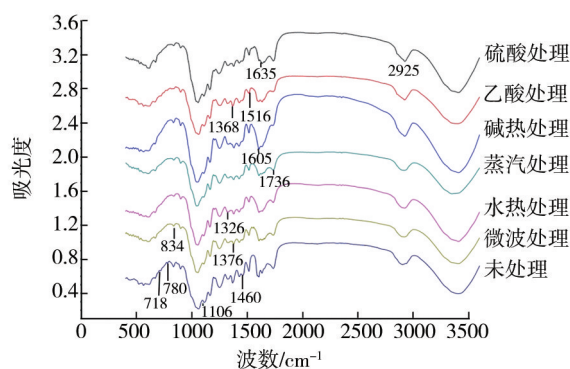


图1 不同表面处理后秸秆表面的红外光谱

Fig.1 Infra-red spectra of straw surface after different surface treatments

$\text{C}-\text{H}$ 的吸收峰减弱说明其含量减少。1460 cm^{-1} 处吸收峰的降低说明硫酸处理还破坏掉了秸秆表面的芳香族化合物。

2) 乙酸处理。降低了 1605,1368,1106,834 cm^{-1} 处的吸收峰,说明破坏了部分木质素中芳香环和 $\text{C}=\text{O}$ 的结构。1368 cm^{-1} 处纤维素和半纤维素的 $\text{C}-\text{H}$ 振动减弱了,表明其含量降低。同时 1460 cm^{-1} 处吸收峰的消失说明部分芳香族化合物减少。

3) 热氢氧化钠处理。降低了 1635,1516 cm^{-1} 处的吸收峰,说明了木质素含量减少。1376,1326 cm^{-1} 处吸收峰减弱表明纤维素减少。同时 1736,1460,718 cm^{-1} 处的吸收峰消失说明脂肪酸酯和芳香族化合物被溶解。780 cm^{-1} 处吸收峰消失表明存在于秸秆表面的二氧化硅消失。

4) 蒸汽处理。降低了 1605,1516 cm^{-1} 处的吸收峰,说明木质素减少。1376,1106,834 cm^{-1} 吸收峰减弱表明蒸汽处理同样能降低纤维素的含量。1736 cm^{-1} 吸收峰的减弱和 1460 cm^{-1} 处的吸收峰消失说明高温蒸汽下有脂肪酸酯和芳香族化合物析出。

5) 沸水处理。使 1736 cm^{-1} 处吸收峰减弱,表明脂肪酸酯减少。1635,1605,1106,1516,834 cm^{-1} 处吸收峰的减弱说明木质素含量降低。

6) 微波处理。减弱了 1635,1605,1516,1368,1106,837 cm^{-1} 处的吸收峰,表明了木质素减少。1460,1736,1460 cm^{-1} 处吸收峰的降低揭示了在微波下有脂肪酸酯和芳香族化合物析出。

以上所有处理方法均能减少木质素的含量。稀酸、热氢氧化钠和蒸汽对纤维素含量的降低有一定的效果。热氢氧化钠、蒸汽、沸水和微波处理能融掉一部分脂类化合物,除了沸水以外,其他方法都能破坏芳香族化合物的结构,而 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键只有热氢氧化

钠处理能破坏。

2.2 扫描电子显微镜分析

经过不同处理后秸秆表面的微观形貌见图2,放大倍数为2000倍。对比未处理过的试样(图2g),从图2a,b以及f中可知硫酸、乙酸和微波等处理并未对表面造成特别大的破坏,仅有少部分表面有不规则的突起或凹痕。图2c表明热氢氧化钠处理不仅使原本光滑的表面变得粗糙,而且形成了空腔结构,提高了孔隙度,大大增加了秸秆与胶液的接触面积。从图2d和e可以看出经过蒸汽和沸水处理使秸秆表面发生较大程度的破损,表面不再光滑,变得凹凸不平,说明高温处理对秸秆表面结构破坏性较大。

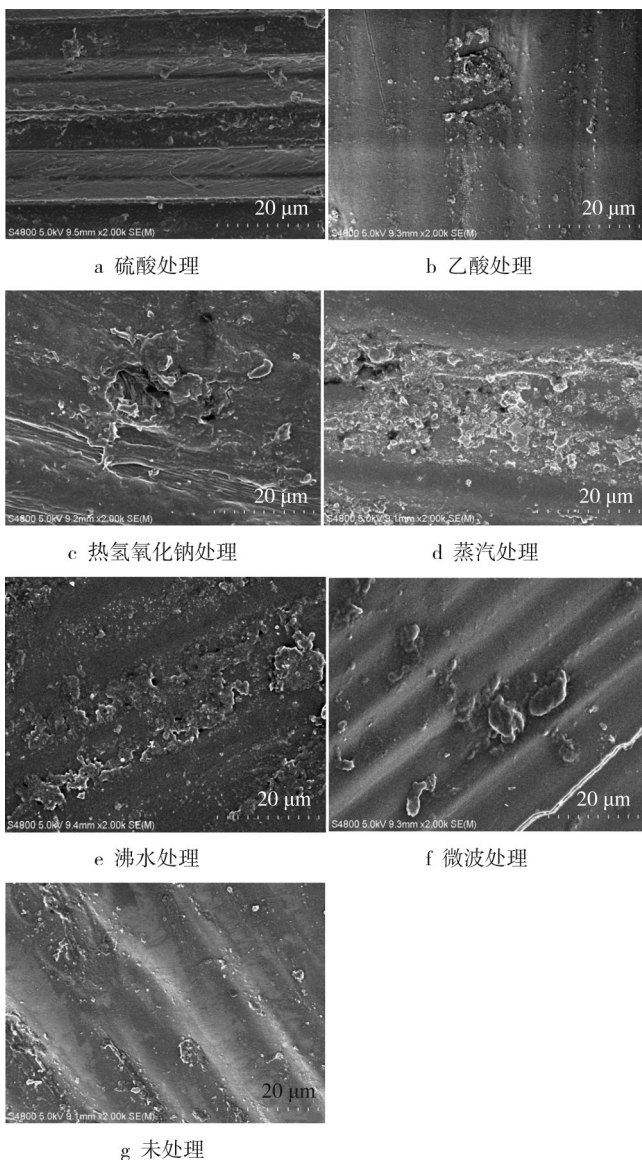


图2 不同表面处理的秸秆表面微观形貌

Fig.2 Microstructure of straw surface after different surface treatments

2.3 接触角测定结果与分析

根据粘合理论,材料界面的形成需要润湿、吸附、扩散、粘合等4个过程。若接触角小,则浸润效果好,秸秆更易与发泡材料中的胶黏剂紧密结合,从而在界面产生巨大作用力。由此,通过接触角的测试可以推测出不同处理后的秸秆表面与胶黏剂的结合程度,结果见表1和图3。

表1 不同处理方式处理后的接触角

Tab.1 Contact angles of straw surface after different surface treatments (°)

| 编号 | 硫酸处理 | 乙酸处理 | 热氢氧化钠处理 | 蒸汽处理 | 沸水处理 | 微波处理 | 未处理 |
|-----|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 56.82 | 48.20 | 55.97 | 56.29 | 48.33 | 55.05 | 68.49 |
| 2 | 58.32 | 55.63 | 37.23 | 52.75 | 47.47 | 67.07 | 66.42 |
| 3 | 62.89 | 55.50 | 38.69 | 58.26 | 58.30 | 61.25 | 62.44 |
| 4 | 61.95 | 50.95 | 41.95 | 60.75 | 45.98 | 61.89 | 62.09 |
| 5 | 62.07 | 55.28 | 48.29 | 59.02 | 51.45 | 56.23 | 70.64 |
| 6 | 66.97 | 53.93 | 49.57 | 57.73 | 66.90 | 59.98 | 68.98 |
| 7 | 61.60 | 58.31 | 35.25 | 57.52 | 53.69 | 62.81 | 69.59 |
| 8 | 57.72 | 52.61 | 35.03 | 57.83 | 66.57 | 51.67 | 74.87 |
| 9 | 57.22 | 54.77 | 38.72 | 53.54 | 58.70 | 57.47 | 55.41 |
| 10 | 66.86 | 49.99 | 52.02 | 46.49 | 50.38 | 56.30 | 59.29 |
| 平均值 | 61.24 | 53.52 | 43.27 | 56.02 | 54.78 | 58.97 | 65.82 |

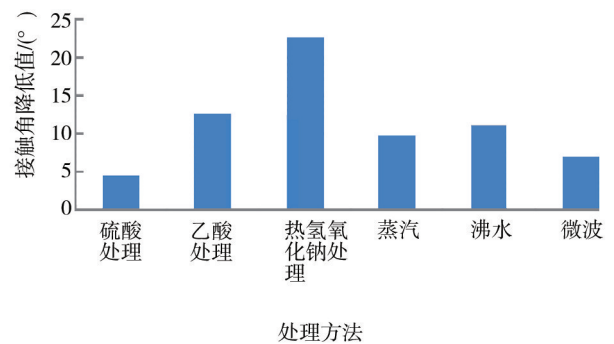


图3 不同处理后玉米秸秆表面接触角下降值

Fig.3 Reduction of cornstalks surface contact angle after different treatments

从图3可知,硫酸、微波处理虽然可降低接触角,但效果较差。乙酸、蒸汽和沸水处理则能较好地提高其润湿性,这是由于上述处理溶解了部分脂类化合物,破坏了秸秆表面结构,使表面形成许多微隙和小孔,从而增大了与胶液的接触面。热氢氧化钠处理效果最好,热氢氧化钠融化了包覆于秸秆表面的蜡质层、二氧化硅以及油状薄膜物,提高了表面极性,同时表面变粗糙,形成许多空腔,从而使得表面积增加^[7]。

3 结语

利用稀酸、热氢氧化钠、沸水、微波等方法对秸秆表面进行处理,傅里叶红外光谱仪、扫描电子显微镜和接触角测定仪进行表征,研究了不同处理方法对秸秆表面性能的影响,可以得出以下结论。

1) 红外分析表明,热氢氧化钠能溶解掉大部分对秸秆胶合不利的脂类化合物和二氧化硅;硫酸和乙酸处理对部分芳香族化合物和脂类化合物起到一定效果;沸水、蒸汽、微波处理能融掉部分脂类化合物。

2) 扫描电镜观察可知,热氢氧化钠、蒸汽和沸水处理增大了秸秆粗糙度,更利于胶合,而稀酸和微波处理后表面没有明显变化。

3) 通过接触角结果分析可知,热氢氧化钠处理效果最好,乙酸蒸汽和沸水处理次之,硫酸和微波处理效果最差。

参考文献:

- [1] 周良. 对国内秸秆利用现状的思考[J]. 安徽农业科学, 2012(32): 15853—15855.
ZHOU Liang. Thoughts on the Domestic Present Condition of Straw Utilization[J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2012(32): 15853—15855.
- [2] 李雅丽,付新,高锦红,等. 木质纤维表面改性对木塑复合材料力学性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(5): 33—36.
LI Ya-li, FU Xin, GAO Jin-hong, et al. Effect of Lignocellulose Surface Characteristics on the Mechanical Properties of Wood-plastic Composites[J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 33—36.
- [3] SREEKUMAR P A, KURUVILLA J, UNNIKRISHNAN G. Surface-modified Sisaliber-reinforcedeco-friendly Composites: Mechanical Composites Thermal and Diffusion Studies [J]. Polymer, 2011(1): 131—138.
- [4] AYRILMIS N, JARUSOMBUTI S, FUEANGVIVAT V, et al. Effect of Thermal-treatment of Wood Fibers on Properties of Flat-pressed Wood Plastic Composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011(5): 818—822.
- [5] LI Xian-jun, CAI Zhi-yong, JERROLD E. Effect of Oxalic Acid and Steam Pretreatment on the Primary Properties of UF-bonded Rice Straw Particleboards[J]. Industrial Crops and Products, 2011(3): 665—669.
- [6] NDAZI B S, KARLSSON S, TESHA J V. Physical Modifications of Rice Husks for Use Chemical and as Composite Panels [J]. Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007(3): 925—935.
- [7] KAPARAGU P, FELBY C. Characterization of Lignin during Oxidative and Hydrothermal Pre-treatment Processes of Wheat Straw and Comstover[J]. Bioresource Technology, 2010(9): 3175—3181.
- [8] QIU Li-jun, QIU Jian-hui, LIU Ming-zhu. Mechanical and Thermal Properties of Poly (Lactic Acid) Composites with Rice Straw Fiber Modified by Poly (Butyl Acrylate) [J]. Chemical Engineering, 2011(2): 772—778.
- [9] 邓华,李淳,曾秋苑. 微波辐射改性秸秆/HDPE复合材料的界面性能[J]. 塑料, 2010(6): 80—83.
DENG Hua, LI Chun, ZENG Qiu-yuan. Properties and Interface of Straw/HDPE Composite Grafted by Microwave[J]. Plastic, 2010(6): 80—83.
- [10] 杨雪慧. 麦秸表面低压射频等离子体改性机理研究[D]. 南京:南京林业大学, 2014.
YANG Xue-hui. Research on Mechanism of Wheat Straw Modified by Low Pressure Radiofrequency Cold Plasma Treatment[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2014.
- [11] 何金存,周志芳,王宏棣. 玉米秸秆润湿性及胶粘剂胶合性改性效果研究[J]. 林业科技, 2014(5): 27—29.
HE Jin-cun, ZHOU Zhi-fang, WANG Hong-li. Modification Effect Study on Wettability of Corn Stalks and Bonding Performance of Adhesive[J]. Forestry Science and Technology, 2014(5): 27—29.
- [12] 刘壮,朱琳,高德. 玉米秸秆纤维发泡聚苯乙烯缓冲包装材料及其性能研究[J]. 包装工程, 2006, 27(6): 27—30.
LIU Zhuang, ZHU Lin, GAO De. Study on Cushioning Packaging Material Made of Corn Straw and EPS and Its Properties[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(6): 27—30.
- [13] 丁芳芳,张敏,王景平. 玉米秸秆纤维/PBS复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011(10): 158—161.
DING Fang-fang, ZHANG Min, WANG Jing-ping. Preparation and Properties of Corn Straw Fiber /PBS Composite[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011(10): 158—161.
- [14] 李洋,杨雪慧,陆凯悦. 介电阻挡放电等离子体处理对麦秸表面润湿性能的影响[J]. 南京林业大学学报, 2014(5): 29—35.
LI Yang, YANG Xue-hui, LU Kai-yue. Influence of Dielectric Barrier Discharge Plasma Treatment on Wettability of Wheat Straw[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2014(5): 29—38.
- [15] SECA A M L, CAVALEIRO J A S, DOMINGUES F M J. Structural Characterization of the Lignin from the Nodes and Internodes of Arundo Donax Reed[J]. Agric Food Chemistry, 2000(48): 817.
- [16] NIU Dun, WANG Lin-shan, WANG Yu-hong. Modification of Rice Straw by Epichlorohy[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2005(9): 1033.
- [17] 李小龙,张凤琴,何农跃. 不同预处理方法对稻草纤维的影响[J]. 包装工程, 2010, 31(1): 7—9.
LI Xiao-long, ZHANG Feng-qin, HE Nong-yue. Effect of Different Treatment Methods on Performance of Rice Straw Fiber[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(1): 7—9.