

燕麦茎秆理化组分分析与动态力学特性研究

吴敏¹ 潘虹宇¹ 赵东林² 李栋¹

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 中国农业机械化科学研究院, 北京 100083)

摘要: 燕麦茎秆的机械力学特性是燕麦生长、收获、脱粒和清选工艺与装备设计的基础,也是作为一种高分子资源深加工改性的基础。考察了不同节间的燕麦茎秆理化组分和微观结构特点;试验分析了燕麦茎秆在静态加载条件下的剪切和压缩特性,结果表明含水率显著影响其剪切和压缩力学参数;利用动态力学分析仪,重点研究了不同含水率燕麦茎秆的动态机械力学特性,结果表明燕麦茎秆具有粘弹特性,含水率在 15.14% 时,应变最小,为 0.005 2。随着含水率的增加,茎秆弹性降低,粘性增加;试验获得的蠕变-恢复和应力松弛曲线分别引入 Burgers 模型和五元素广义 Maxwell 模型进行拟合,决定系数均达到 0.99 以上。其中,随着含水率的增加,弹性模量和平衡弹性模量呈下降趋势,应力松弛时间增大。燕麦茎秆的组分结构分析与力学特性变化规律研究,可以为燕麦收获、茎秆收集和加工机械的研制提供试验基础。

关键词: 燕麦茎秆; 组分分析; 动态力学特性; 模型拟合

中图分类号: S216.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2018)S0-0447-09

Analysis of Physicochemical Composition and Dynamic Mechanical Properties of *Avena sativa* Stalk

WU Min¹ PAN Hongyu¹ ZHAO Donglin² LI Dong¹

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The mechanical properties of *Avena sativa* stalks are the basis for *Avena sativa* growth, harvest, threshing, cleaning process and equipment design, which also contribute to deep processing and modification of polymer resources. The physical and chemical components and microstructure characteristics of *Avena sativa* stalks in different internodes were investigated. The shear and compression properties of *Avena sativa* stalks under static loading conditions were analyzed, the results of which presented that the moisture content significantly affected the shear and compression mechanical parameters ($p < 0.05$). The dynamic mechanical properties of *Avena sativa* stalks with different moisture contents were studied by dynamic mechanical analyzer (DMA). The results presented that the *Avena sativa* stalks showed viscoelastic properties. With the increase of moisture content, the elasticity of *Avena sativa* stalk was decreased while the viscosity was increased. When the moisture content was 15.14%, the minimum strain was 0.005 2. The creep-recovery and stress relaxation curves obtained by the experiment were introduced into the Burgers model and the five-element generalized Maxwell model respectively, and the determination coefficients (R^2) were all above 0.99. As the moisture content was increased, the elastic modulus (E_1) and the equilibrium elastic modulus (E_e) were decreased, and the stress relaxation time (τ_K) was increased. The structural analysis and mechanical properties of *Avena sativa* stalks can provide experimental basis for the development of *Avena sativa* stalk collection and processing machinery.

Key words: *Avena sativa* stalk; composition analysis; dynamic mechanical properties; model fitting

0 引言

燕麦 (*Avena sativa*) 饲用价值优良,而且具有抗

旱、抗寒和耐贫瘠的优良品性,是重要的籽实饲料作物和圈窝种植牧草^[1-2]。燕麦生产和加工过程需不断适应各种复杂外力的作用,比如在生长阶段会受

到暴风雨和果实重力的作用发生折断和倒伏^[3],制约燕麦产量的稳定。同时,燕麦茎秆作为一种天然的有机高分子材料来源,在燕麦收获和加工阶段,其茎秆的机械力学特性是收割机、脱粒、清选和开发新材料资源加工工艺设计的基础。

目前国内外学者,大多都是针对玉米、小麦、水稻等作物开展茎秆特性和静态力学特性研究^[4-8]。

粘弹性材料在交变应力应变作用下,观察应力或应变随时间变化的测试是动态力学测试。在物料作业环境中,交变应力或应变是普遍存在的,而绝对的静态载荷是不存在的^[9]。动态力学测试可以同时测得模量和能量消耗的性能。高聚物的动态力学性能对材料的组织结构、分子链段运动以及材料本身的聚集态结构都是十分敏感的,因此动态力学测试是研究固体高聚物分子的有效工具。目前利用动态力学特性研究作物茎秆主要集中在玉米^[10]、小麦^[11]和一些富含纤维质的农产物^[12],通过应力松弛和蠕变特性曲线分析,证实了其具有粘弹性特性,而关于燕麦等杂粮作物茎秆的相关研究还未见报道。

基于茎秆的生长和收获环节呈现的不同含水率状态,本文通过分析燕麦茎秆的基础组分构成和结构特点,研究不同含水率的燕麦茎秆的静态和动态力学特性,引入 Burgers 和 Maxwell 模型拟合动态力学特性曲线,建立含水率与模型表征参数间的联系,以期为推动燕麦种植和茎秆加工产业发展提供基础支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 试验材料

燕麦茎秆,购自山东省日照市郊区(无腐烂霉变),自然晾干;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

S-3400N 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司);XD-2 型 X-射线衍射仪(北京普析通用有限公司);Q800 型动态力学分析仪(美国 TA 公司);INSTRON-4411 型万能材料力学试验机(英国 INSTRON 公司);ANKOM A200i 型纤维素分析仪(美国 ANKOM TECHNOLOGY 公司);真空干燥箱(上海双旭电子有限公司);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 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 不同含水率燕麦茎秆的制备

将自然晾干的燕麦茎秆取出适量(100 g),进行除杂预处理,实验室室温 25℃,取出已处理好的燕麦茎秆,避开节,剪成 2 cm 长的茎秆段。对茎秆段进行加湿复水处理,将复水均湿的茎秆样本密封于袋中,放置于 5℃ 的冰箱中保存 7 d,使水分分布均匀;将均湿平衡后的茎秆样品放置于 105℃ 的干燥箱中,控制不同干燥时间,分别获得含水率 15.14%、19.77%、24.89%、30.16% 和 35.23% 的燕麦茎秆样品,真空密封保存,待后续特性检测分析用。

1.2.2 纤维素、半纤维素与木质素等含量测定

纤维素、半纤维素和木质素含量测定方法采用范氏分析法^[13],准确称取 0.5~1.0 g 样品于纤维素滤袋内,封口仪封袋。首先用中性溶液对茎秆样品进行洗涤,糖、脂肪、淀粉和蛋白质等成分被溶解并脱除,剩余的固体组分称为中性洗涤纤维(Neutral detergent fiber,NDF),其主要成分是纤维素、半纤维素、木质素和灰分;其次,酸性洗涤溶液可以除去半纤维素,即可得到酸性洗涤纤维(Acid detergent fiber,ADF),包含的固体组分中主要成分为纤维素、木质素和灰分;然后再用 72% 的硫酸洗涤,可以溶去纤维素,得到酸性洗涤木质素(Acid detergent lignin,ADL),主要为木质素和少量不溶于酸的灰分;最后将剩余残渣在马弗炉焙烧,得到不溶于酸的灰分。组分 NDF、ADF、ADL 质量分数计算公式为

$$\varepsilon_{\text{NDF}} = \frac{m_2 - m_1 c}{m} \times 100\%$$
 (1)

$$\varepsilon_{\text{ADF}} = \frac{m_3 - m_1 c}{m} \times 100\%$$
 (2)

$$\varepsilon_{\text{ADL}} = \frac{m_3 - m_1 c - (m_4 - m_0)}{m} \times 100\%$$
 (3)

- 式中 m_0 ——空白坩埚质量,g
 m ——样品质量,g
 m_1 ——空白纤维素滤袋的质量,g
 m_2 ——中性洗涤烘干后样品残渣和滤袋的总质量,g
 m_3 ——酸性洗涤烘干后样品残渣和滤袋的总质量,g
 m_4 ——灰化后坩埚和样品残渣的总质量,g
 c ——空白滤袋质量修正系数

1.2.3 扫描电子显微镜观察

采用日本 Hitachi 公司生产的 S-3400N 型扫描电子显微镜对燕麦茎秆样品进行微观横截面表面形态的观察。用导电胶将待测样品固定在金属制样台

上,并尽量保证制样台上样品平铺,真空条件下进行喷金,然后置于扫描电镜中,15 kV 加速电压下观察照相。

1.2.4 X-射线衍射分析

将不同含水率的燕麦茎秆用四分法选取样品用粉碎机磨碎,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 的经验法对样品的结晶度指数 I_c 进行计算,公式为

$$I_c = \frac{I_2 - I_{am}}{I_2} \times 100\% \tag{4}$$

式中 I_2 ——晶格衍射角的极大强度,即结晶区的衍射强度
 I_{am} ——2θ = 18° 时非结晶背景衍射的散射强度

1.2.5 燕麦茎秆静态力学特性测定

(1) 剪切试验

将万能力学材料实验仪安装剪切夹具,剪切试验中,每节茎秆上截取一段茎秆长度为 60 mm、茎秆外径为 D 、茎秆内径为 d 的试样。剪切试验均采用 20 mm/min 的加载速率。剪切过程完成后,计算机自动记录试验数据,可以得到一条力-位移曲线。运用 Origin 9.0 软件对剪切力-位移曲线下方的面积进行积分,得到剪切能 E_s (单位: MJ)。茎秆剪切强度计算公式为

$$\tau = \frac{2P_{\max}}{\pi(D^2 - d^2)} \tag{5}$$

式中 τ ——茎秆剪切强度,MPa
 $P_{\max}$ ——最大剪切破坏载荷,N

(2) 压缩试验

试验安装压缩夹具,设置的预加载荷为 5 N,使得正式试验开始时压头与试样完全接触,试验机压缩速度为 5 mm/min。燕麦茎秆径向压缩强度的计算公式为

$$\sigma_{\max} = \frac{F}{DL} \tag{6}$$

式中 L ——燕麦茎秆长度,mm
 F ——燕麦茎秆压缩破坏力,N

1.2.6 燕麦茎秆动态力学特性测定及模型拟合

(1) 应力应变扫描

使用 Q800 型动态力学分析仪(美国 TA 公司),将预载力设为 0.02 N,应变范围 0~0.05,在 25℃ 下以 0.005 min⁻¹ 的速度进行应力应变扫描测试,采用

TA Universal Analysis 软件进行分析得到不同含水率的燕麦茎秆应力应变曲线。

(2) 蠕变-恢复测试与 Burgers 拟合模型

蠕变试验在线性粘弹区范围内,将预载力设为 0.8 N,在 30℃ 下平衡 1 min,对样品施加一个 0.8 MPa 的静态力,并保持 5 min,测量变形量与时间的关系,然后撤出施加的外力,使样品恢复 5 min。采用 TA 公司的 TA Universal Analysis 软件记录应变随时间的变化,利用 Origin 9.0 软件绘制出蠕变-恢复曲线,利用 Burgers 模型对试验结果进行描述。

Burgers 模型也称四要素模型,由 2 个虎克体和 2 个阻尼体组成。蠕变曲线由 3 部分组成:第 1 部分用 Maxwell 模型的弹性单元表示瞬时弹性变形量,这一部分不随时间的改变而改变,是一个定值,用 E_M 来表示;第 2 部分用 Kelvin 模型表示迟滞弹性变形量,是随着时间变化而变化的,可以用弹簧 E_K 和粘壶 η_K 并联模拟;第 3 部分用 Maxwell 模型的弹性单元表示除去外力后的应力恢复,表征的是粘聚物长期的蠕变趋势,是随时间线性变化而变化,用小粘壶 η_M 来模拟^[14]。蠕变公式为

$$E(t) = \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0}{E_K} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_K}\right) \right] + \frac{\sigma_0}{\tau_K} t \tag{7}$$

其中 $\tau_K = \frac{\eta_K}{E_K}$
式中 $E(t)$ ——在任意时间 t 时的蠕变应变变量
 t ——加载时间,min
 σ_0 ——加载应力,MPa
 E_M ——Maxwell 模型中虎克体弹性模量,MPa
 E_K ——Kelvin 模型中的弹性模量,MPa
 η_M ——Maxwell 模型中的阻尼粘度,Pa·s
 η_K ——Kelvin 模型中的阻尼粘度,Pa·s
 τ_K ——Kelvin 模型产生弹性滞后时间,即应力在持续应变过程中其应变达到最大应变的 1 - 1/e (大约 63%) 时所必须的时间,min

4 个未知参数通过 SPSS Statistics 20 方程拟合得到。

(3) 应力松弛测试与 Maxwell 拟合模型

应力松弛试验将预载力设为 0.08 N,在 30℃ 下平衡 1 min,使仪器处于拉伸状态,将样品放在 0.05% 恒定的应力下保持 10 min,采用 TA 公司的 TA Universal Analysis 软件记录应力随时间的变化,绘制出应力松弛曲线。

Maxwell 模型中, E_1 和 E_2 分别表示每一个 Maxwell 组件的弹性模量; τ_1 、 τ_2 表示的是弛豫时间,即样品在恒定应力作用下,弛豫时间相当于应力衰

减为原来 1/e。拟合应力松弛的公式为

$$E(t) = \varepsilon_0 E_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + E_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + E_c \quad (8)$$

其中
$$\tau_1 = \frac{\eta_1}{E_1} \quad (9)$$

$$\tau_2 = \frac{\eta_2}{E_2} \quad (10)$$

式中 E_c ——平衡弹性模量,MPa
 ε_0 ——试验加载应力,MPa
 $\eta_1、\eta_2$ ——粘性流动系数,Pa·s

(4) 频率扫描测定

DMA 频率扫描是在一定温度下(25℃),通过改变应变频率(0~50 Hz)进行动态测试,测量茎秆样品动态储能模量、损耗模量及损耗角随频率的变化规律。

1.3 数据分析

所有试验均为 3 组平行测试,数据为平均值±标准差。采用单向方差分析(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 不同含水率燕麦茎秆组分及结构分析

表 1 所示为燕麦茎秆不同节间纤维素、半纤维素、木质素和灰分的成分构成,纤维素是植物细胞壁的主要成分,相当于茎秆的骨架物质^[15];半纤维素是构成植物细胞初生壁的主要成分之一,它与伸展蛋白、结构蛋白、壁酶、纤维素和果胶等一起构成具有一定硬度和弹性的细胞壁。而木质素填充于纤维素构架中以增强植物体的机械强度。试验结果表明,不同节间的燕麦秸秆组分差异不显著,保持一致的组分构成。郭维俊等^[16]对于小麦茎秆的组分也开展了相似研究。

表 1 燕麦茎秆纤维素、半纤维素和木质素质量分数

Tab.1 Contents of cellulose, hemicellulose and lignin of *Avena sativa* stalks

节间	纤维素	半纤维素	木质素	灰分
上	35.12 ± 2.69	20.23 ± 2.09	19.72 ± 2.09	1.08 ± 0.63
	36.87 ± 2.09	21.75 ± 2.08	20.78 ± 1.94	1.12 ± 0.18
中	36.39 ± 1.71	20.91 ± 1.01	20.31 ± 3.42	1.10 ± 0.23
下				

从图 1 可知,燕麦茎秆节间的横截面可以分成表皮、皮下机械组织区、基本组织、维管束和髓腔,燕麦茎秆的表皮由一层细胞组成,主要功能是防止水分过于散失,保证气体的交换;机械组织位于表皮下,由厚细胞组成,细胞小而排列紧密,细胞壁强烈木质化;基本组织位于机械组织内侧,由薄壁组织组成,细胞大而排列疏松;维管束分大、小维管束两种,每个维管束具有木质部和韧皮部,外面由厚壁细胞组成的维管束鞘包围;髓腔位于茎节间的中央。由于燕麦茎秆的多相、筛状、不连续、不均匀和各向异性的复合状态,茎秆具有较高的强度和良好的弹性,其承载能力取决于机械组织的厚度、维管束的数量以及各组织及其细胞之间的连接形式和连接强度^[15,17]。直观观察其微观结构有助于分析其力学特性变化规律。

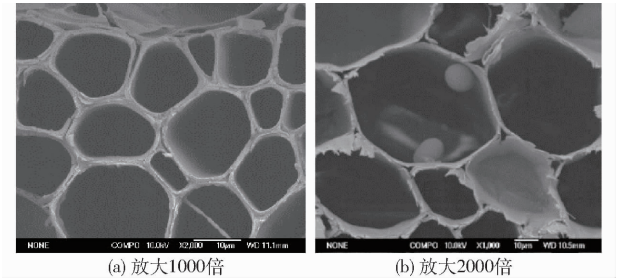


图 1 燕麦茎秆扫描电镜图像

Fig.1 SEM images of *Avena sativa* stalks

2.2 含水率对燕麦茎秆剪切特性的影响

如表 2 所示,随着茎秆含水率的增加,各节间最大剪切力、剪切强度和剪切能均值均呈线性增加趋势。增加茎秆的含水率,燕麦茎秆第 2 节间从 37.46 N 增长到 54.28 N,并获得最大的剪切力,这与其第 2 节组分中纤维素和木质素含量相对较高有关。含水率的增加使得茎秆纤维获得体积溶胀,获得更好的韧性,增强了茎秆纤维在剪切力作用下的拉伸位移,因此需提供更大的剪切力。研究结果与 GALEDAR 等^[18]对苜蓿茎秆和 HOSEINZADEH 等^[19]对大麦茎秆的研究,以及 TAVAKOLI 等^[20]对小麦茎秆的研究结果相吻合。

2.3 含水率对燕麦茎秆压缩特性的影响

如表 3 所示,随着茎秆含水率的增加,各节间最大压缩破坏力、压缩强度均呈降低趋势。原因可能是含水率增高时会使样品中内部水分增加,形成较高的用以抵抗变形的膨胀压力,随着茎秆含水率的增加,燕麦茎秆第 1 节间的最大压缩破坏力从 2.466 N 降低到 1.623 N;燕麦茎秆的压缩强度从 0.223 MPa 降低到 0.135 MPa。NIKLAS 等^[21]证明了在较高的膨胀压下增加了茎秆表面的弹性模量,相同节间更高的含水率有更高的弹性模量。

表 2 含水率与不同节间燕麦茎秆剪切特性

Tab.2 Results shearing properties of *Avena sativa* stalks with different moisture contents and stem internodes

节间	含水率/ %	最大剪切 力/N	剪切强度/ MPa	剪切能/ MJ
第 1 节间	15. 14	(33. 06 ± 2. 538) ^b	(3. 21 ± 0. 188) ^c	(31. 799 ± 2. 65) ^a
		(40. 31 ± 2. 548) ^c	(3. 83 ± 0. 251) ^d	(65. 35 ± 4. 01) ^b
	19. 77	(47. 54 ± 2. 531) ^d	(4. 51 ± 0. 235) ^e	(89. 99 ± 5. 16) ^c
		(37. 46 ± 3. 949) ^{bc}	(2. 55 ± 0. 535) ^b	(65. 77 ± 3. 94) ^b
	24. 89	(44. 97 ± 2. 711) ^{cd}	(3. 03 ± 0. 846) ^{bc}	(85. 85 ± 4. 16) ^c
		(54. 28 ± 2. 130) ^e	(3. 65 ± 0. 429) ^a	(114. 25 ± 8. 45) ^d
第 2 节间	15. 14	(28. 89 ± 3. 890) ^a	(2. 07 ± 0. 238) ^a	(96. 54 ± 2. 85) ^{cd}
		(36. 04 ± 3. 082) ^{bc}	(2. 31 ± 0. 147) ^{ab}	(115. 76 ± 13. 16) ^d
	19. 77	(41. 76 ± 3. 550) ^c	(2. 84 ± 0. 248) ^b	(132. 33 ± 5. 31) ^e
		(37. 46 ± 3. 949) ^{bc}	(2. 55 ± 0. 535) ^b	(65. 77 ± 3. 94) ^b
	24. 89	(44. 97 ± 2. 711) ^{cd}	(3. 03 ± 0. 846) ^{bc}	(85. 85 ± 4. 16) ^c
		(54. 28 ± 2. 130) ^e	(3. 65 ± 0. 429) ^a	(114. 25 ± 8. 45) ^d
第 3 节间	15. 14	(28. 89 ± 3. 890) ^a	(2. 07 ± 0. 238) ^a	(96. 54 ± 2. 85) ^{cd}
		(36. 04 ± 3. 082) ^{bc}	(2. 31 ± 0. 147) ^{ab}	(115. 76 ± 13. 16) ^d
	19. 77	(41. 76 ± 3. 550) ^c	(2. 84 ± 0. 248) ^b	(132. 33 ± 5. 31) ^e
		(37. 46 ± 3. 949) ^{bc}	(2. 55 ± 0. 535) ^b	(65. 77 ± 3. 94) ^b
	24. 89	(44. 97 ± 2. 711) ^{cd}	(3. 03 ± 0. 846) ^{bc}	(85. 85 ± 4. 16) ^c
		(54. 28 ± 2. 130) ^e	(3. 65 ± 0. 429) ^a	(114. 25 ± 8. 45) ^d

注:同一列不同上标字母表示具有显著性差异 ($p < 0.05$), 下同。

表 3 含水率与不同节间燕麦茎秆压缩特性的测试结果

Tab.3 Results of compression properties of *Avena sativa* stalks with different moisture contents and stem internodes

节间	含水率/%	最大压缩破损力/N	压缩强度/MPa
第 1 节间	15. 14	(2. 466 ± 0. 169) ^{bc}	(0. 223 ± 0. 045) ^{de}
	19. 77	(2. 105 ± 0. 293) ^b	(0. 186 ± 0. 049) ^c
	24. 89	(1. 623 ± 0. 169) ^a	(0. 135 ± 0. 021) ^a
第 2 节间	15. 14	(2. 798 ± 0. 361) ^c	(0. 232 ± 0. 091) ^e
	19. 77	(2. 396 ± 0. 217) ^{bc}	(0. 196 ± 0. 029) ^{cd}
	24. 89	(1. 849 ± 0. 367) ^{ab}	(0. 153 ± 0. 039) ^b
第 3 节间	15. 14	(3. 125 ± 0. 304) ^d	(0. 239 ± 0. 102) ^e
	19. 77	(2. 799 ± 0. 235) ^c	(0. 213 ± 0. 025) ^d
	24. 89	(2. 398 ± 0. 286) ^{bc}	(0. 181 ± 0. 028) ^c

2. 4 应力应变扫描测试分析

从图 2 可以看出,在应力为 0. 2 MPa 的条件下,含水率为 15. 14% 的燕麦茎秆的应变为 0. 001 7,含水率为 24. 89% 的燕麦茎秆的应变为 0. 002 7,含水率为 30. 16% 的燕麦茎秆的应变为 0. 003 3,含水率为 35. 23% 的燕麦茎秆的应变为 0. 004 6。

同时,计算了不同含水率燕麦茎秆的弹性模量,结果发现随着含水率的增加弹性模量不断减小,含水率 15. 14% 的燕麦茎秆弹性模量为 125 MPa,含水率 35. 23% 的燕麦茎秆弹性模量为 46. 67 MPa。在恒定的应力条件下,空心管状材料的弯曲变形主要是拉伸和压缩,其变形方向平行于茎秆的纤维方向

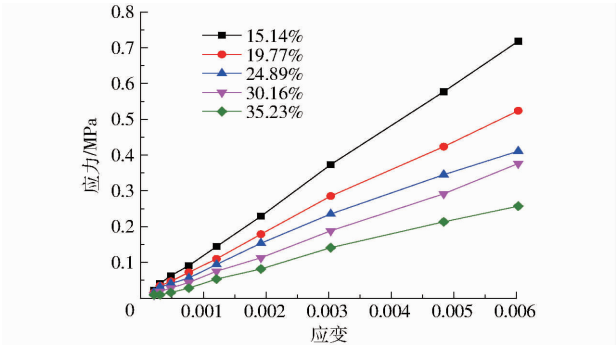


图 2 不同含水率燕麦茎秆应力-应变图

Fig.2 Stress - strain curves of *Avena sativa* stalks with different moisture contents

(轴向)。燕麦茎秆的应变随着含水率的增加而呈非线性增加,弹性模量越小,则样品具有越大的拉伸变形量,这是由于水分作为一种增塑剂,在燕麦茎秆纤维素结构中发挥了软化紧密坚硬结构的作用^[22],因此施加相同的应力,应变范围增大,使其在轴向上的力学响应变小。

2. 5 不同含水率燕麦茎秆蠕变-恢复特性分析

试验结果表明,燕麦茎秆是粘弹性材料,其粘弹特性使得燕麦茎秆在每个加载周期都会产生不可恢复的形变,从图 3 可以看出,燕麦茎秆呈现了典型的蠕变行为曲线。蠕变曲线的应变随着含水率的增加而增大,说明在加载恒定静态力时间为 1 ~ 6 min 时,弹性模量随着含水率的增大而减小;当 6 ~ 11 min 为恢复阶段,在 6 min 时撤除恒定的应力,出现与之前不同方向的瞬时应变,应变在短时间内快速下降,最终趋于平缓。

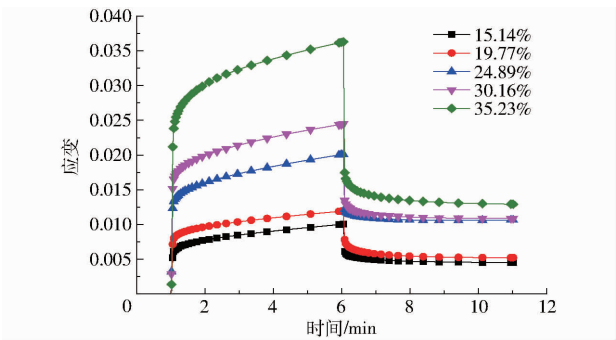


图 3 不同含水率燕麦茎秆的蠕变-恢复曲线

Fig.3 Creep - recovery curves of *Avena sativa* stalks with different moisture contents

含水率在 15. 14% 时应变最小,为 0. 005 2,含水率在 35. 23% 时应变最大,为 0. 035,说明含水率的增加有利于增强燕麦茎秆的蠕变性能,这可能因为随着含水率的增加,半纤维素吸收水分增加发生形状的膨胀,其作为无定形态渗透在细胞壁的骨架结构中发挥着集体粘结作用,进而增强了茎秆整体的粘性,获得更大的变形量^[15,23]。

在恢复阶段,较低含水率的燕麦茎秆蠕变恢复接近于 100%,说明其表征牛顿流体粘壶部分流动性增强,低含水率的燕麦茎秆的粘性降低,更接近于固体的坚固结构^[20]。

表 4 不同含水率的燕麦茎秆蠕变曲线 Burgers 模型参数

Tab.4 Parameters of Burgers models for *Avena sativa* stalks with different moisture contents

含水率/%	E_M/MPa	E_K/MPa	τ_K/min	$\eta_M/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	R^2
15.14	$(1.41 \pm 0.016)^b$	$(2.717 \pm 0.380)^c$	$(0.145 \pm 0.043)^a$	$(3.790 \pm 0.818)^b$	0.994
19.77	$(0.71 \pm 0.008)^{ab}$	$(2.561 \pm 0.349)^b$	$(0.148 \pm 0.038)^a$	$(3.711 \pm 0.574)^b$	0.991
24.89	$(0.68 \pm 0.012)^{ab}$	$(2.334 \pm 0.248)^{ab}$	$(0.158 \pm 0.031)^b$	$(3.410 \pm 0.445)^{ab}$	0.992
30.16	$(0.61 \pm 0.004)^a$	$(2.276 \pm 0.159)^a$	$(0.165 \pm 0.029)^c$	$(3.132 \pm 0.313)^a$	0.993
35.23	$(0.60 \pm 0.006)^a$	$(2.230 \pm 0.045)^a$	$(0.171 \pm 0.059)^c$	$(3.057 \pm 0.159)^a$	0.991

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,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^[25],根据胡克定律,弹性物料的力是应变和弹性模量的乘积。弹性模量反映了物料的弹性大小,是指受力后抵抗弹性形变的能力。弹性模量越大,说明抵抗弹性形变的趋势越强,反之越弱。从表 4 可知,含水率为 15.14% 时,燕麦茎秆的 E_M 达到最大值(1.41 MPa),随着含水率的升高 E_M 逐渐减小,这说明随着含水率的增高,燕麦茎秆接近于固体弹性变形的特性逐渐变化为粘性形变特点。

E_K 表征的是 Kelvin 弹簧的弹性模量,代表了燕麦茎秆短期的迟滞弹性形变,即无定形聚合物分子的刚度^[26]。可以看出,所有的 E_K 都大于 E_M ,说明所有含水率的燕麦茎秆的迟滞弹性应变都大于其瞬时弹性应变,即增加样品中的水分能够提高样品的粘弹性。

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^[27]。随着含水率的增加,茎秆的蠕变加载阶段的永久形变不断减少,这与前面的研究结果一致,说明水分提高了茎秆的粘性形变,减少了弹性形变。

E_K 与 η_K 的比值即为迟滞时间 τ_K ,代表的是样品的松弛时间,即持续形变过程中应力衰减为其初始值 $1/e$ 所需要的时间^[28]。从表 4 可以看出,随着含水率的增加松弛时间随之增加,说明随含水率变化,茎秆的粘弹特性改变产生的粘滞阻力使应力和应变之间不能立即产生平衡关系,而必须推迟更多的时间。

2.6 不同含水率燕麦茎秆应力松弛特性

应力松弛就是给待测物料施加一个瞬时应力,使其发生应变,并保持这一应变不变,从而探究待测

表 4 中模型参数的决定系数 R^2 均大于 0.99,表明四元件 Burgers 模型可以很好地模拟燕麦茎秆的蠕变行为,AFZALINIA 等^[24]也采用这些模型系数对谷物和牧草力学特性进行了分析。

样品线性粘弹区内部应力随时间的变化情况。从图 4 中可以看出,在相同的应力松弛时间下,为了保证恒定的变形量,当含水率增加时需要的应力减小,当含水率在 35.23% 时,应力达到 0.41 MPa,当含水率在 15.14% 时,应力达到 1.23 MPa,这说明含水率的增加会增大燕麦茎秆的粘弹性。

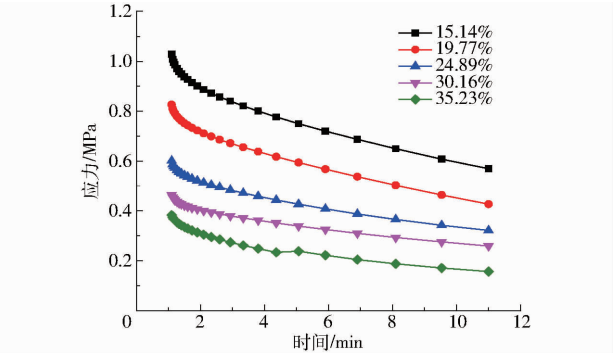


图 4 不同含水率燕麦茎秆的应力松弛曲线
Fig.4 Stress relaxation of *Avena sativa* stalks with different moisture contents

采用五元素广义 Maxwell 方程对应力松弛曲线进行非线性回归分析,得到的参数如表 5 所示,拟合的决定系数均大于 0.99,拟合度和置信区间较高,模型拟合良好。这与 CHANG 等^[29]研究的谷物碎粒和 MOHSENIN 等^[30]研究的紫花苜蓿所取得的结果一致。

从表 5 中可知,随着含水率的增加, E_c 、 E_1 、 E_2 均随之减小,说明随着含水率的增加,燕麦茎秆弹性降低,弛豫时间呈现增大的趋势,弹性模量随之减小,平衡弹性模量 E_c 随含水率增大显著降低。

该模型包含 2 个松弛时间 τ_1 和 τ_2 ,分别表示在第 1 个较短时间内,燕麦茎秆的应力达到最大值,此时代表燕麦茎秆在很短时间内的力学响应;在第 2 个更长时间中,燕麦茎秆的应力均相对较小,这代表燕麦茎秆在长时间内的力学响应。可以看到应力松弛时间随含水率的增大而增大,这与 CHANG 等^[29]

分析谷物碎粒的结果类似,含水率较高时应力松弛时间较大。松弛时间的长短,最终会影响机械工作的效率:松弛时间越长,说明弯曲后的茎秆的应力释

放的时间越长,如果过早释放压力,则会造成茎秆向弯曲方向反弹,降低弯曲的效率;而如果时间过长,会造成弯曲的频率低,同样影响效率。

表 5 不同含水率的燕麦茎秆应力松弛曲线 Maxwell 模型参数值

Tab. 5 Parameters of Maxwell models for *Avena sativa* stalks with different moisture contents

含水率/%	E_c /MPa	E_1 /MPa	τ_1 /min	τ_2 /min	E_2 /MPa	R^2
15.14	(4.451 ± 2.847) ^c	(1.810 ± 0.026) ^c	(0.192 ± 0.021) ^a	(9.713 ± 0.784) ^b	(3.999 ± 0.016) ^d	0.994
19.77	(3.449 ± 5.829) ^d	(1.663 ± 0.058) ^c	(0.218 ± 0.021) ^a	(10.146 ± 0.701) ^c	(1.608 ± 0.035) ^c	0.995
24.89	(2.528 ± 9.748) ^c	(1.418 ± 0.058) ^{bc}	(0.241 ± 0.022) ^{ab}	(14.221 ± 1.710) ^d	(0.515 ± 0.036) ^b	0.994
30.16	(1.941 ± 9.383) ^b	(1.278 ± 0.050) ^b	(0.243 ± 0.023) ^{ab}	(10.039 ± 0.800) ^c	(0.526 ± 0.032) ^b	0.992
35.23	(1.665 ± 6.409) ^a	(1.073 ± 0.127) ^a	(0.255 ± 0.025) ^b	(8.672 ± 0.675) ^a	(0.404 ± 0.070) ^a	0.991

2.7 不同含水率燕麦茎秆频率扫描特性

对不同含水率的燕麦茎秆在不同振动频率下进行频率扫描试验,如图 5 所示,燕麦茎秆的储能模量 E' 随频率增加而增加,并且在低频范围内 (0 ~ 10 Hz) 增加较快随后出现下降,并渐渐趋于平缓;增大燕麦茎秆的损耗模量出现两个峰值分别在 10 ~ 20 Hz 和 40 ~ 50 Hz 范围内,并且随着含水率的增高燕麦茎秆的损耗模量呈上升趋势,随含水率的增大

储能模量增大, $\tan\delta$ 的变化趋势与 E'' 相同,其两个峰值同样出现 10 ~ 20 Hz 和 40 ~ 50 Hz 范围内,该范围可能是燕麦茎秆的特异频率区间,此区间范围内 E'' 和 $\tan\delta$ 均较大,说明该区间内燕麦茎秆发生能量损失的程 度较大,结合分子运动及自由体积理论来看,该峰的出现可能是因为燕麦茎秆中的大分子在此频率时的分子运动最为无序,分子间摩擦力最显著,从而导致内耗过多,能量损失严重^[31]。

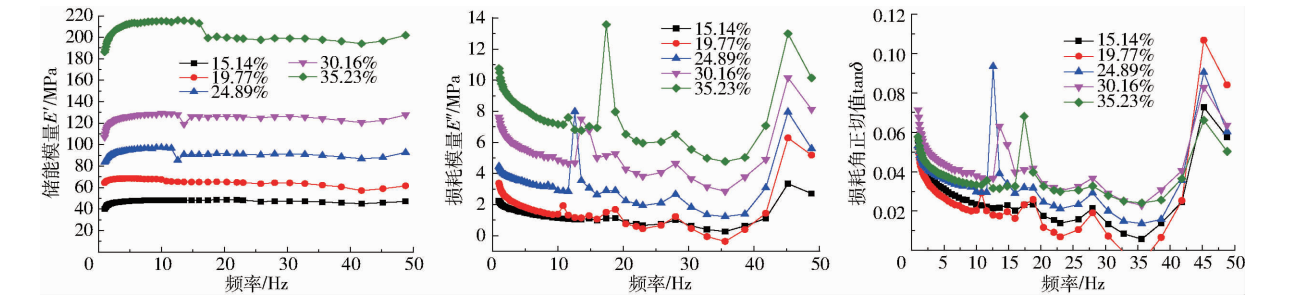


图 5 不同含水率的燕麦茎秆储能模量、损耗模量和损耗角正切值与频率的关系
Fig. 5 Relationships of storage modulus, loss modulus and $\tan\delta$ with frequency for *Avena sativa* stalks with different moisture contents

2.8 X-射线衍射分析

从图 6 中可知,燕麦茎秆的结晶度随着含水率的降低而升高。通过对 X-射线衍射法强度曲线进行分析,揭示了燕麦茎秆结晶度随含水率变化的原因。由含水率变化而引起的结晶度变化并没有改变燕麦茎秆纤维素的结晶结构,而是由于水分子进出燕麦茎秆的无定形区,导致结晶区与燕麦茎秆总质量之比发生改变。

结晶区纤维素分子链的排列紧密且定向有序,构成晶体格子用 X-射线衍射法很容易看出。无定形区排列不整齐,结合松散,不构成晶体格子。但是结晶区与无定形区之间是渐变的,没有明显界限。由于结晶纤维素大分子排列紧密,水分子一般不能进入。水分子只能进入结构松散的无定形区,又因为水分子有一定的极性,所以与无定形区中的羟基以氢键结合,发生结晶区之间的润胀,从而使结晶区

的比值降低,结晶度减小。X-射线衍射图谱中, $18^\circ(2\theta)$ 和 $22^\circ(2\theta)$ 分别代表纤维素 I 型结晶结构的两种晶面。燕麦茎秆的衍射强度在 $2\theta = 22^\circ$ 是极大值,在 $2\theta = 18^\circ$ 附近出现波谷,是燕麦茎秆中无定形区衍射的散射强度。

一般认为纤维素纤维就是晶体结构,木质纤维素中的纤维素结晶区是由于纤维素分子之间的氢键作用导致的^[32]。纤维素是茎秆的主要组成部分,纤维素的相对结晶度与纤维素化学性质、物理性质有很大关系,当纤维素的结晶度减小时,化学反应活性增大,有利于对其改性,但会降低纤维素的强度^[33]。其承载力取决于机械组织的厚度、维管束的数量以及各组织及其细胞之间的连接形式和连接强度。纤维素结晶度高的原因是纤维素分子排列较为紧密,形成的纤维素结晶区比例比较高,从而使纤维素的结晶度也较高^[34-35]。

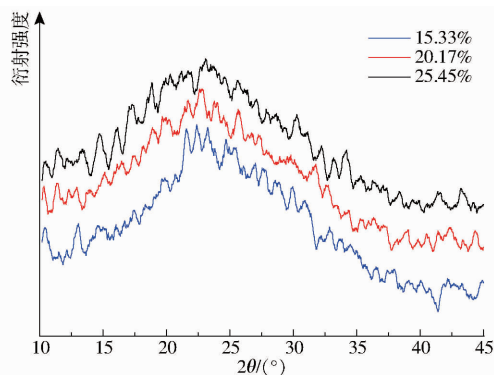


图6 不同含水率燕麦茎秆 XRD 图谱

Fig.6 X-ray curves of *Avena sativa* stalks of different moisture contents

3 结论

(1) 燕麦茎秆不同节间的组分分析结果表明, 其纤维素质量分数为 35.12% ~ 36.87%, 半纤维素质量分数为 20.23% ~ 21.75%, 木质素质量分数为 19.72% ~ 20.78%, 灰分质量分数为 1.08% ~ 1.12%, 节间的组分构成比较一致。扫描电子显微分析直观显示了燕麦茎秆的横截面结构和纤维素骨架结构特点。

(2) 在剪切试验中, 随着含水率的增大, 燕麦茎秆的 3 个节间的最大剪切力、最大剪切强度和剪切

能均呈增加的趋势; 在压缩试验中, 随着含水率的增加, 燕麦茎秆 3 个节间的最大压缩破断力、压缩强度均呈降低的趋势。

(3) 应力-应变扫描试验结果表明, 含水率对燕麦茎秆的弹性模量有显著性影响 ($p < 0.05$), 随着含水率的增加, 燕麦茎秆的弹性模量降低, 说明茎秆弹性降低, 粘性增加。

(4) 在蠕变-恢复测试的范围内, 随着含水率的增加, 燕麦茎秆的应变在逐渐增加, 其中含水率在 15.14% 时, 应变最小, 为 0.005 2。不同含水率茎秆的蠕变过程用 Burgers 模型进行线性拟合, 拟合度高。

(5) 应力松弛试验表明, 随着含水率的增加, 维持相同应力所施加的力减小, 刚度降低。不同含水率的燕麦茎秆应力松弛过程采用五元素广义 Maxwell 模型拟合, 拟合度较高。燕麦茎秆的含水率对 E_1 和 E_c 有显著影响 ($p < 0.05$), 随着含水率的增加, E_1 和 E_c 呈下降趋势, 应力松弛时间随着含水率的增加而增大。

(6) X-射线衍射分析试验结果发现燕麦茎秆的结晶度随着含水率的降低而升高, 这是由于水分子进出燕麦茎秆的无定形区, 导致结晶区与燕麦茎秆总质量之比发生改变。

参 考 文 献

- 周青平, 颜红波, 梁国玲, 等. 不同燕麦品种饲草和籽粒生产性能分析[J]. 草业学报, 2015, 24(10): 120-130.
ZHOU Qingping, YAN Hongbo, LIANG Guoling, et al. Analysis of the forage and grain productivity of oat cultivars[J]. Acta Prataculturae Sinica, 2015, 24(10): 120-130. (in Chinese)
- 北京克劳沃草业技术开发中心. 饲用燕麦种植管理技术[J]. 今日畜牧兽医, 2016(4): 34-35.
- GUILLIN E, BAUM B R, MECHANDA S. Development of an identification scheme for Canadian registered oat cultivars using RAPDs[J]. Canadian Journal of Plant Science, 1998, 78(4): 605-610.
- 朱振伟, 张开飞, 李赫, 等. 玉米秸秆力学特性的研究[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(12): 178-181.
ZHU Zhenwei, ZHANG Kaifei, LI He, et al. Study on mechanical properties of maize straw[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2017, 45(12): 178-181. (in Chinese)
- 梁莉, 郭玉明. 作物茎秆生物力学性质与形态特性相关性研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(7): 1-6.
LIANG Li, GUO Yuming. Correlation study of biomechanical properties and morphological characteristics of crop stalks[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(7): 1-6. (in Chinese)
- MANI S, TABIL L G, SOKHANSANJ S. Evaluation of compaction equations applied to four biomass species[J]. Canadian Biosystems Engineering, 2004, 46(3): 55-61.
- COOPER A R, EATON L E. Compaction behavior of several ceramic powders[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 45(3): 97-101.
- KAWAKITA K, LÜDDE K H. Some considerations on powder compression equations[J]. Powder Technology, 1971, 4(2): 61-68.
- PETRELL R J, MOHSENI N N, WALLNER S. Dynamic mechanical properties of the apple cortex in relation to sample location and ripening[J]. Journal of Texture Studies, 2010, 10(3): 217-229.
- 杨明韶, 杜建民, 李旭英, 等. 新鲜草物料压缩过程中应力松弛的试验研究[J]. 农机化研究, 2006, 28(2): 100-103.
YANG Mingshao, DU Jianmin, LI Xuying, et al. An experimental study of fresh herbage material stress relaxation in the process of compression[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2006, 28(2): 100-103. (in Chinese)
- 梁莉, 李玉萍, 郭玉明. 小麦茎秆粘弹性力学性质试验研究[J]. 农机化研究, 2011, 33(5): 174-177, 185.
LIANG Li, LI Yuping, GUO Yuming. Experimental research on the viscoelastic mechanical properties of winter wheat stalks[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2011, 33(5): 174-177, 185. (in Chinese)
- 聂毓琴, 马洪顺, 韩志武. 薇菜压缩应力松弛与蠕变力学特性研究[J]. 农业机械学报, 2005, 36(4): 89-91.
NIE Yuqin, MA Hongshun, HAN Zhiwu. Research on stress relaxation and creep mechanics behaviors of *Osmunda cinnamomea* [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2005, 36(4): 89-91. (in Chinese)

13 VAN SOEST P J. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds[J]. Association of Official Agricultural Chemists, 1963, 46: 825.

14 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.

15 刘庆庭, 区颖刚, 卿上乐, 等. 农作物茎秆的力学特性研究进展[J], 农业机械学报, 2007, 38(7): 172 – 176.
LIU Qingting, OU Yinggang, QING Shangle, et al. Study progress on mechanics properties of crop stalks[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(7): 172 – 176. (in Chinese)

16 郭维俊, 王芬娥, 黄高宝, 等. 小麦茎秆力学性能与化学组分试验[J]. 农业机械学报, 2009, 40(2): 110 – 114.
GUO Weijun, WANG Fene, HUANG Gaobao, et al. Experiment on mechanical properties and chemical compositions of wheat stems[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(2): 110 – 114. (in Chinese)

17 郭玉华, 朱四光, 张龙步. 不同栽培条件对水稻茎秆生化成分的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2003, 34(2): 89 – 91.
GUO Yuhua, ZHU Siguang, ZHANG Longbu. Influence of different cultivation conditions on biochemistry components of rice culms[J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2003, 34(2): 89 – 91. (in Chinese)

18 GALEDAR M N, JAFARI A, MOHTASEBI S S, et al. Effects of moisture content and level in the crop on the engineering properties of alfalfa stems[J]. Biosystems Engineering, 2008, 101(2): 199 – 208.

19 HOSEINZADEH B, ESEHAGHBEYGI A, RAGHAMI N. Effect of moisture content, bevel angle and cutting speed on shearing energy of three wheat varieties[J]. World Applied Sciences Journal, 2009(7): 1120 – 1123.

20 TAVAKOLI H, MOHTASEBI S S, JAFARI A. Effects of moisture content, internode position and loading rate on the bending characteristics of barley straw[J]. Research in Agricultural Engineering, 2009, 46(2 – 3): 45 – 51.

21 NIKLAS K J, MOON F C. Flexural stiffness and modulus of elasticity of flower stalks from allium stalks from allium sativum as measured by multiple resonance frequency spectra[J]. American Journal of Botany, 1988, 75(10): 1517 – 1525.

22 AHMAD F, DING W, DING Q, et al. Fuzzy model to predict wheat straw tensile strength influenced by moisture content and loading rate[J]. Pakistan Journal of Agricultural Sciences, 2015, 52(4): 961 – 970.

23 尹冬敏, 吴敏, 李栋. 超微粉碎玉米秸秆微观结构与秸秆-淀粉共混膜蠕变特性[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(增刊): 297 – 304. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=2016s046&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.S0.046.
YIN Dongmin, WU Min, LI Dong. Microstructure of ball milling cornstalk and creep behavior of corn starch-based films[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(Supp.): 297 – 304. (in Chinese)

24 AFZALINIA S, ROBERGE M. Physical and mechanical properties of selected forage materials[J]. Canadian Biosystems Engineering, 2007, 49: C0606.

25 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.

26 KURT A, CENGIZ A, KAHYAOGU T. The effect of gum tragacanth on the rheological properties of salep based ice cream mix[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 143: 116 – 123.

27 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.

28 WU M, WANG L J, LI D, et al. Effect of flaxseed meal on the dynamic mechanical properties of starch-based films[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 118(4): 365 – 370.

29 CHANG C S, MARTIN C R. Rheological properties of grain dust[J]. Transactions of the ASAE, 1983, 26(4): 1249 – 1256.

30 MOHSENIN N, ZASKE J. Stress relaxation and energy requirements in compaction of unconsolidated materials[J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 1976, 21(2): 193 – 205.

31 GHAYOUR H, ABDELLAHI M, BAHMANPOUR M. Optimization of the high energy ball-milling: modeling and parametric study[J]. Powder Technology, 2016, 291: 7 – 13.

32 ALEMDAR A, SAIN M. Biocomposites from wheat straw nanofibres: morphology, thermal and mechanical properties[J]. Composites Science & Technology, 2008, 68(2): 557 – 565.

33 裴继诚. 植物纤维化学[M]. 4版. 北京:中国轻工业出版社, 2012.

34 尹思慈. 木材学[M]. 北京:中国林业出版社, 1996.

35 SEGAL L, CREELY J J, MARTIN A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer[J]. Textile Research Journal, 1959, 29(10): 786 – 794.