北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

竹纤维粒径与比例对石竹塑复合材料的性能影响

詹婷 任津源 彭尧 曹金珍

Influence of bamboo fiber particle size and addition ratio on the properties of bamboo fiber/polypropylene/$CaCO_3$ composite

Zhan Ting, Ren Jinyuan, Peng Yao, Cao Jinzhen

引用本文:
詹婷, 任津源, 彭尧, 曹金珍. 竹纤维粒径与比例对石竹塑复合材料的性能影响[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(1):131–140. doi: 10.12171/j.1000–1522.20230262
Zhan Ting, Ren Jinyuan, Peng Yao, Cao Jinzhen. Influence of bamboo fiber particle size and addition ratio on the properties of bamboo fiber/polypropylene/$CaCO_3$ composite[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(1):131–140. doi: 10.12171/j.1000–1522.20230262

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230262

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

桦木单板/玻璃纤维复合材料声学振动性能的研究
Acoustic vibration properties of birch veneer/glass fiber composites
北京林业大学学报, 2019, 41(1): 126–133. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180317

桦木单板/玻璃纤维复合材料的制备工艺优化
Optimization of preparation process of birch veneer/glass fiber composite
北京林业大学学报, 2019, 41(4): 127–135. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20190049

木基金属功能复合材料研究进展
Progress of wood based metal functional composites
北京林业大学学报, 2019, 41(3): 151–160. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180382

一步水热合成ZnO/水热炭复合材料及其性能表征
One–step hydrothermal synthesis and characterization of the ZnO/hydrothermal carbon composite material
北京林业大学学报, 2017, 39(7): 111–116. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20170014

磁控溅射法制备纳米氧化锌/木材复合材料及其物理性能变化
Preparation of nano ZnO/wood composite by magnetron sputtering and its physical property change
北京林业大学学报, 2019, 41(1): 119–125. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180303

蒙脱土对木粉/聚丙烯复合材料光降解及老化抑制作用
Photodegradation and anti–weathering effects of montmorillonite on WF/PP composites
北京林业大学学报, 2018, 40(8): 116–122. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180032

DOI:10.12171/j.1000−1522.20230262

竹纤维粒径与比例对石竹塑复合材料的性能影响

詹　婷[1]　任津源[2,3]　彭　尧[1]　曹金珍[1]

（1. 北京林业大学材料科学与技术学院，木质材料科学与应用教育部重点实验室，北京 100083；2. 台州市黄岩津泓玩具有限公司，浙江 台州 318024；3. 台州市津泓新材料有限公司，浙江 台州 318024）

摘要:【目的】阐明不同竹纤维粒径和原料配比对竹纤维/聚丙烯/碳酸钙复合材料物理力学性能的影响机理，为石竹塑复合材料的工业化生产与应用提供依据。**【方法】**以碳酸钙、竹纤维和聚丙烯为原料，在控制竹纤维粒径（40 目、80 目和 120 目）与原料配比的基础上，制备竹纤维/聚丙烯/碳酸钙复合材料，考察其物理力学性能，并采用扫描电子显微镜、热重分析仪和熔融指数仪对复合材料的微观结构、热稳定性和流动性进行表征。最后，综合考虑生产成本与相关性能要求，为竹纤维/聚丙烯/碳酸钙复合材料的生产与应用提出建议。**【结果】**随着碳酸钙添加量的增加，复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弹性模量均逐渐下降，而密度则呈上升趋势。竹纤维粒径对复合材料物理力学性能的影响较为显著。当竹纤维粒径为 80 目，碳酸钙和竹纤维添加量分别为 5% 和 45% 时，复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弹性模量最优，分别为 36.09 MPa、62.6 MPa 和 4.30 GPa。碳酸钙添加量对复合材料冲击强度的影响不大。此外，随着碳酸钙添加量的增加，复合材料的热稳定性与熔体流动性均有所改善。当碳酸钙添加质量占比为 20% 时，复合材料的熔体流动速率为 16.50 g/10 min，比未添加组提高了 8.98%，加工性能得到改善。**【结论】**选用 80 目竹纤维的复合材料具有较优的物理力学性能，在添加碳酸钙后，复合材料的原料成本可降低 1.63%～6.54%，且其相关指标仍远高于行业标准要求。

关键词：复合材料；竹纤维；石竹塑复合材料；碳酸钙；物理力学性能

中图分类号：TB332；V258+.5；F768.5　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000−1522(2024)01−0131−10

引文格式：詹婷，任津源，彭尧，等. 竹纤维粒径与比例对石竹塑复合材料的性能影响［J］. 北京林业大学学报，2024，46(1)：131−140. Zhan Ting, Ren Jinyuan, Peng Yao, et al. Influence of bamboo fiber particle size and addition ratio on the properties of bamboo fiber/polypropylene/$CaCO_3$ composite［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(1): 131−140.

Influence of bamboo fiber particle size and addition ratio on the properties of bamboo fiber/polypropylene/$CaCO_3$ composite

Zhan Ting[1]　Ren Jinyuan[2,3]　Peng Yao[1]　Cao Jinzhen[1]

(1. School of Materials Science and Technology, Key Laboratory of Wooden Material Science and Application of Ministry Education, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2. Taizhou Huangyan Jinhong Toys Co., Ltd., Taizhou, Zhejiang 318024, China;
3. Taizhou Jinhong New Material Co., Ltd., Taizhou, Zhejiang 318024, China)

Abstract:［**Objective**］The influence mechanism of different bamboo fiber particle sizes and raw material ratios on the physical and mechanical properties of bamboo fiber/polypropylene/calcium carbonate composites was expounded, which could provide reference for the industrial production and application of BFs/PP/$CaCO_3$ composites.［**Method**］Taking calcium carbonate, bamboo fiber and polypropylene as the raw materials, BFs/PP/$CaCO_3$ composites were prepared by controlling the particle size of bamboo fiber (40, 80 and 120 mesh) and the ratio of raw materials, and their physical and mechanical properties were

收稿日期: 2023−10−10　**修回日期:** 2023−11−21

基金项目: 北京林业大学“杰出青年人才”培育计划项目 (2019JQ03013)，校企合作项目“针对儿童玩具及家具的木塑复合材料技术开发”(2020HXFWCLXY039)。

第一作者: 詹婷。主要研究方向：竹塑复合材料。Email: zhan1095591965@163.com　地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。

责任作者: 彭尧，博士，副教授。主要研究方向：木材保护与改性。Email: pengy@bjfu.edu.cn　地址：同上。曹金珍，博士，教授。主要研究方向：木材保护与改性。Email: caoj@bjfu.edu.cn　地址：同上。

本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

investigated. The microstructure, thermal stability, and fluidity of the composites were characterized by scanning electron microscope, thermogravimetric analyzer, and melt index instrument, respectively. Finally, considering the production cost and related performance requirements, some suggestions were put forward for the production and application of BFs/PP/$CaCO_3$ composites. [**Result**] With the increase of calcium carbonate content, the tensile strength, flexural strength, and elastic modulus of the composites decreased gradually, while the density increased. The particle size of bamboo fiber had a significant effect on the physical and mechanical properties of composites. When the particle size of bamboo fiber was 80 mesh, and the addition of calcium carbonate and bamboo fiber was 5% and 45%, respectively, the tensile strength, bending strength, and elastic modulus of the composites were the best, which were 36.09 MPa, 62.6 MPa and 4.30 GPa, respectively. The addition of calcium carbonate had little effect on the impact strength of composites. In addition, with the increase of calcium carbonate content, the thermal stability and melt fluidity of the composites also improved. When the proportion of calcium carbonate mass was 20%, the melt flow rate of the composites was 16.50 g/10 min, which was 8.98% higher than that of the group without calcium carbonate, thus the processability was improved. [**Conclusion**] The composite material with 80 mesh bamboo fiber exhibites excellent physical and mechanical properties. After adding calcium carbonate, the raw material cost of the composite material can be reduced by 1.63%−6.54%, and its related indexes were still far higher than the requirements of industry standards.

Key words: composites; bamboo fiber; bamboo fiber/polypropylene/calcium carbonate composites; calcium carbonate; physical and mechanical properties

目前，我国木材资源紧张，大部分需要依赖进口[1]，相比之下，竹子生长周期短，竹材资源非常丰富。《中国森林资源报告 2014—2018》数据显示：全国竹林面积已达 641.16 万 hm^2，竹材年产量占世界总量的 1/3，位居世界之首[2]。然而，在竹子的加工过程中，竹材利用率不高，产生了竹纤维等大量加工剩余物。因此，可以对其进一步回收利用，从而减少资源浪费[3]。

近年来，以碳酸钙/聚合物复合材料为基体的石塑产品的需求量逐年增加。然而，碳酸钙与塑料基体的相容性较差，导致复合材料脆性高、易断裂、力学性能较差[4]，因此其上下表面通常还需贴附其他高分子材料。这一方面使得生产工序更为繁琐，另一方面也增加了成本。研究表明，添加具有较高长宽比的植物纤维材料可有效改善复合材料的物理力学性能，如木纤维、竹纤维等[5−6]。与木纤维相比，竹纤维具有较高的纤维素含量（约 55%），且其中的微纤丝角较小（2° ~ 10°），因而具有更加优异的机械性能[7−8]。目前，竹塑复合材料方面已取得了一定的研究进展，主要集中于竹纤维与聚合物界面结合性能的改善，但其吸水性和热稳定性仍有待提高[9]。因此，可以将石塑复合材料与竹塑复合材料相结合，以竹纤维、碳酸钙、聚合物为原料制备的石竹塑复合材料。同时，考虑到竹材在加工过程中产生的纤维尺寸与形貌不一，若不加以区分利用，将会对复合材料的性能产生较大影响。

鉴于此，为减少化石资源的使用，提高竹材加工剩余物的附加值，进一步降低生产成本，本研究将考察不同粒径竹纤维及不同原料配比对竹纤维/聚丙烯/碳酸钙复合材料物理力学性能的影响，并阐明作用机理，同时综合性能与成本因素提出生产建议，以期为石竹塑复合材料的工业化生产与应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材 料

毛竹（*Phyllostachys edulis*）纤维（bamboo fiber，BFs），购自广东省江门市伟华香料厂；轻质碳酸钙（$CaCO_3$）粉末，3 000 目，购自河南义翔新材料有限公司；聚丙烯（polypropylene，PP），牌号 300s，购自镇海石化工业贸易有限公司；润滑剂，型号 L-M，购自昆山市迈吉森复合材料有限公司；马来酸酐接枝聚丙烯（maleic anhydride grafted polypropylene，MAPP），型号 WP200，购自宁波能之光新材料科技有限公司。

1.2 研究方法

1.2.1 毛竹纤维形貌表征

使用不同目数的网筛对毛竹纤维进行过筛分选，分别筛选出粒径为 40 目、80 目和 120 目的竹纤维。将过筛后的竹纤维浸泡在去离子水中 24 h，随后分别取出适量竹纤维置于光学显微镜（Leica S6D，德国）下观察并拍摄图片，在放大 40 倍条件下随机测量 200 根纤维的长度和宽度，并计算长宽比。

1.2.2　复合材料的制备

复合材料的制备流程如图 1 所示。首先，将 PP、BFs、$CaCO_3$、润滑剂和 MAPP 按照表 1 所示的配方称取。根据预实验结果，固定 PP 的质量分数为 47%，MAPP 的质量分数为 2%，润滑剂的质量分数为 1%，BFs 和 $CaCO_3$ 质量分数之和为 50%。为考察竹纤维添加量对竹纤维/聚丙烯/碳酸钙复合材料（$BFs/PP/CaCO_3$）性能的影响，设置竹纤维和 $CaCO_3$ 的质量比分别为 50∶0、45∶5、40∶10、35∶15 和 30∶20。将所有原料在温度为（103 ± 2）℃ 的烘箱中干燥至含水率小于 2%，保存备用。文中 C0F50-40 表示碳酸钙质量占比 0%，40 目的竹纤维质量占比 50%，以下同理。

将称量后的原料放入高混机（日新 SHR-300，中国）中混合 10 min。取出混合好的原料，使用双螺杆挤出机（科尔克 KTE-36/500-18.5-40，中国）进行挤出造粒，挤出机一区至九区的温度分别设为 80、100、175、180、180、175、170、170、170 ℃，螺杆转速为 280 r/min，喂料转速为 10 r/min。待冷却后，将造粒后的材料粉碎至小颗粒状，然后放入注射成型机（优尚 JSV170/350-A7S，中国）中进行注塑，以便加工成标准的力学性能测试样条。注塑时，料筒温度从进

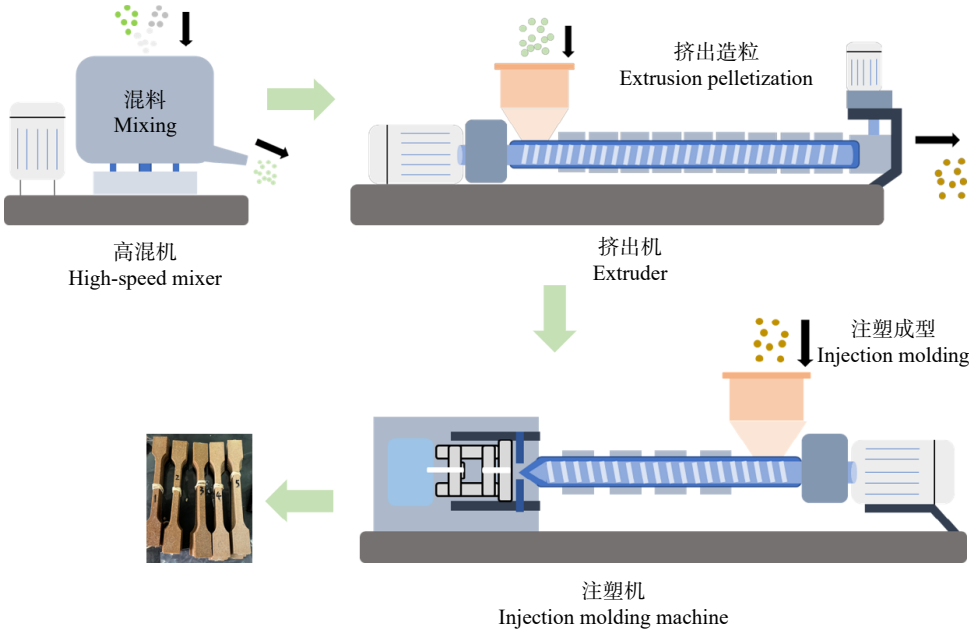


图 1　$BFs/PP/CaCO_3$ 复合材料的制备流程示意图

Fig. 1　Preparation process diagram of $BFs/PP/CaCO_3$ composite

表 1　$BFs/PP/CaCO_3$ 复合材料组分配比（质量分数）

Tab. 1　Formulation of $BFs/PP/CaCO_3$ composite (mass fraction)　%

样品 Specimen	竹纤维 Bamboo fiber (BFs)			碳酸钙 $CaCO_3$	聚丙烯 Polypropylene (PP)	马来酸酐接枝聚丙烯 Maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP)	润滑剂 Lubricant
	40目 40 mesh	80目 80 mesh	120目 120 mesh				
C0F50-40	50			0	47	2	1
C5F45-40	45			5	47	2	1
C10F40-40	40			10	47	2	1
C15F35-40	35			15	47	2	1
C20F30-40	30			20	47	2	1
C0F50-80		50		0	47	2	1
C5F45-80		45		5	47	2	1
C10F40-80		40		10	47	2	1
C15F35-80		35		15	47	2	1
C20F30-80		30		20	47	2	1
C0F50-120			50	0	47	2	1
C5F45-120			45	5	47	2	1
C10F40-120			40	10	47	2	1
C15F35-120			35	15	47	2	1
C20F30-120			30	20	47	2	1

注：C0F50-40表示碳酸钙质量占比0%，40目的竹纤维质量占比50%，以下同理。Notes: C0F50-40 indicates $CaCO_3$ mass accounting for 0% and 40 mesh bamboo fiber mass accounting for 50%. The same below.

料口至出料口分别为 175、180、180 和 170 ℃。

1.2.3 力学性能测定

BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料的抗拉性能检测参照 GB/T 1040—2018《塑料 拉伸性能的测定 第 1 部分：总则》进行，拉伸速度为 50 mm/min，标距为 75 mm，试样为哑铃型，厚度为 4 mm。复合材料的抗弯性能检测参照 GB/T 1449—2005《纤维增强塑料弯曲性能试验方法》进行，施加载荷速度为 20 mm/min，试样尺寸为 4 mm × 10 mm × 80 mm。采用万能力学试验机（耐而 MMW-50，中国）测定复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、静曲强度和弹性模量。复合材料的冲击性能检测参照 GB/T 1043—2008《塑料 简支梁冲击性能的测定》进行，试样尺寸为 4 mm × 10 mm × 80 mm，使用冲击试验机（科承 XJJ-5，中国）进行测定。复合材料的密度检测参照 GB/T1463—2005《纤维增强塑料密度和相对密度试验方法》进行，试样尺寸为 20 mm × 20 mm × 20 mm。以上测试每组试样均重复检测 6 次。

1.2.4 尺寸稳定性测定

复合材料的尺寸稳定性检测参照 GB/T 1462—2005《纤维增强塑料吸水性试验方法》进行，通过测定试件在浸水前和浸水 24 h 后的质量（精确到 0.001 g）和厚度（精确到 0.01 mm），计算吸水质量增长率和吸水厚度膨胀率。每组试样重复检测 6 次。

1.2.5 热稳定性测定

复合材料的热稳定性采用热重分析仪（耐驰 TG 209 F3 Tarsus，德国）进行评价，升温速率为 20 ℃/min，氮气流量为 20 mL/min，温度范围为 35 ~ 800 ℃。

1.2.6 熔融指数测定

复合材料的熔体流动速率（melt flow rate，MFR）使用熔融指数仪（高特福 MI-2.2，德国）进行测定，测试温度为 230 ℃，测试载荷为 2.13 kg。

1.2.7 界面形貌表征

使用扫描电子显微镜（SEM，日立 S-3400N，日本）对复合材料的冲击断面形貌进行观察。测试前，将真空干燥后的试样固定在载物台上并进行喷金处理，测试电压为 5 kV。

1.2.8 原料的成本核算

参考复合材料中所需原料的市场销售价格，对复合材料的成本进行核算，计算各原料配比下每 100 kg 产品所需的原料成本。

2 结果与讨论

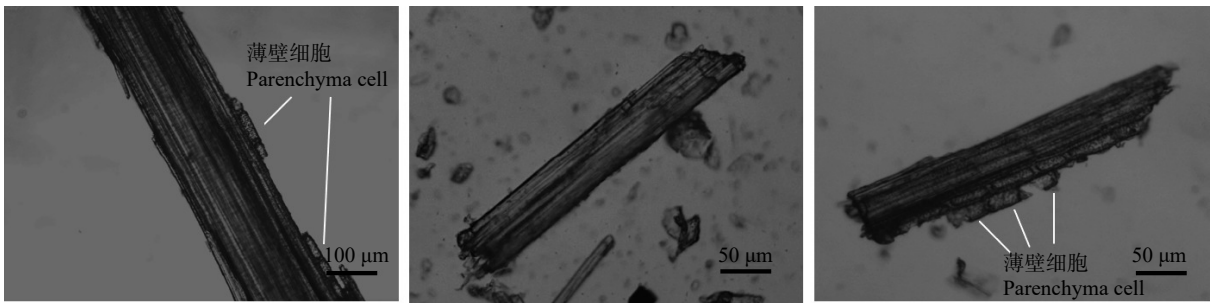
2.1 竹纤维形貌分析

毛竹在加工过程中因承受不同的力而产生不同形貌的纤维[10]。图 2 显示：40 目竹纤维表面含有较多的薄壁细胞，且表面较为粗糙；120 目竹纤维表面的薄壁细胞更多，且也更为粗糙；相比之下，80 目竹纤维的表面较为光滑。表 2 为不同目数竹纤维的尺寸统计情况。对比可知，随着目数的增加，竹纤维的平均长宽比呈现先增加后降低的趋势。其中，80 目竹纤维的长宽比最大，为 12.76；而 40 目竹纤维的长宽比最小，为 8.71。同时，80 目竹纤维的尺寸变异系数最低，仅为 0.35，表明其尺寸分布较为稳定。

2.2 复合材料的力学性能分析

BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料的物理力学性能如图 3 所示。从图中可以看到：在不添加碳酸钙的对照组中，添加 80 目竹纤维组（C0F50-80）的力学强度最高，其拉伸强度、弯曲强度、弹性模量和冲击强度分别为 40.41 MPa、68.91 MPa、4.69 GPa 和 9.29 kJ/m^2；而 40 目竹纤维组（C0F50-40）的力学强度最差，其拉伸强度、弯曲强度、弹性模量和冲击强度分别为 33.77 MPa、68.64 MPa、4.46 GPa 和 6.93 kJ/m^2。

在添加碳酸钙的复合材料中，随着竹纤维添加量的降低，复合材料的力学强度总体呈下降趋势。其中，C5F45-80 组的各项力学强度较高，其拉伸强度、弯曲强度、弹性模量和冲击强度分别为 36.09 MPa、62.6 MPa、4.30 GPa 和 8.71 kJ/m^2；而 C20F30-80 组的力学性能相对较差，其拉伸强度、弯曲强度、弹性模量和冲击强度分别为 31.63 MPa、52.97 MPa、



a 40 目 (放大 100 倍)
40 mesh (magnified 100 times)

b 80 目
80 mesh

c 120 目 (放大 200 倍)
120 mesh (magnified 200 times)

图 2 不同目数竹纤维形态图

Fig. 2 Morphology of BFs under different meshes

表 2　不同目数竹纤维尺寸统计表

Tab. 2　Size statistics of the bamboo fibers under different meshes

目数 Mesh	类型 Type	最大值 Max. value/μm	最小值 Min. value/μm	平均值 Average/μm	标准差 Standard deviation/μm	变异系数 Variation coefficient
40目 40 mesh	长度 Length	3 246.02	907.66	1 867.08	413.93	0.22
	宽度 Width	392.29	76.92	233.03	60.01	0.26
	长宽比 Length-width ratio	29.00	3.14	8.71	3.65	0.42
80目 80 mesh	长度 Length	533.64	123.74	285.06	83.25	0.29
	宽度 Width	44.65	9.34	23.69	6.96	0.29
	长宽比 Length-width ratio	31.26	5.40	12.76	4.43	0.35
120目 120 mesh	长度 Length	485.96	111.41	207.51	64.46	0.31
	宽度 Width	39.91	10.44	20.30	5.72	0.28
	长宽比 Length-width ratio	32.48	4.50	10.93	4.44	0.41

3.91 GPa 和 8.29 kJ/m^2。研究表明：填充 30% 的 40 ~ 120 目竹纤维的竹塑复合材料，其弯曲强度通常为 33.82 ~ 37.36 MPa，拉伸强度通常为 24.22 ~ 26.60 MPa[11−12]。对比可知，添加少量碳酸钙可改善复合材料的力学性能，这是因为碳酸钙作为刚性粒子，添加后会阻碍 PP 分子链的运动，导致熔体黏度增大，分子量增大，力学强度也就越高，但流动性的降低不利于加工。此外，竹纤维本身具有较高的比强度和比模量[13]，当其添加量在一定范围内时，也能够对复合材料的力学强度起到增强作用。然而，材料的高强度往往伴随着低韧性，两者相互排斥[14]。从图 3c 中可以看出：随着碳酸钙添加比例的增加，添加 40 目竹纤维的复合材料的冲击强度整体上呈下降趋势。这是因为表面具有的亲水性碳酸钙和亲油性聚合物相容性较差。当碳酸钙的添加量较少时，其在塑料基体中分散较为均匀，对复合材料的韧性影响不大。然而，随着添加量的增加，碳酸钙颗粒之间极易发生团聚，从而破坏了 PP 塑料基体的整体流动性[15]。当复合材料受到力学冲击时，团聚的碳酸钙易形成应力集中点，使得复合材料更容易断裂。此外，40 目竹纤维的表面粗糙，有较多的薄壁细胞，和塑料基体结合时会产生较大的空隙，致使两者的界面结合性能较差，所以宏观上表现为力学性能较差。在添加 80 目和 120 目竹纤维的复合材料中，其冲击强度受碳酸钙添加量的影响不大，这是因为相较于 40 目竹纤维，80 目和 120 目竹纤维的尺寸更小，对聚合物分子链的阻碍作用减弱，复合材料在加工过程中流动性变化不大，冲击性能较为稳定。从图 3b 中可以看出：添加碳酸钙后，复合材料的断裂伸长率均有所降低。这是因为碳酸钙作为刚性粒

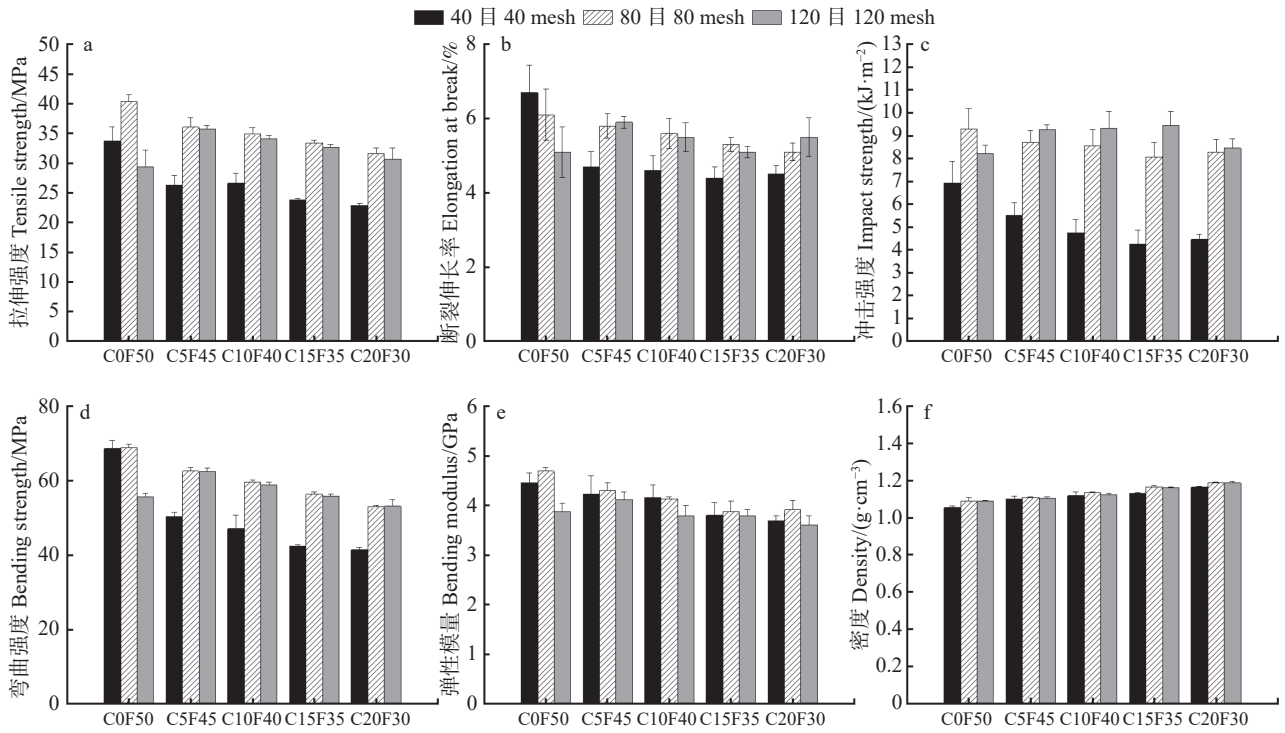


图 3　BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料的各项性能

Fig. 3　Various properties of BFs/PP/$CaCO_3$ composites

子，不易变形，添加在 PP 基体中会限制高分子链的运动，造成应力集中，从而会降低复合材料的断裂伸长率[16]。

对于工业化产品而言，密度是一个重要的指标，降低密度意味着可以减轻材料的质量，从而降低产品的生产和运输成本。图 3f 为 BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料的密度变化。从图中可以看到：随着碳酸钙添加比例的增加，复合材料的密度呈上升趋势。其中，C20F30-80 的密度最大，为 1.19 g/cm^3。这是由于轻质碳酸钙的密度为 2.7 ~ 2.9 g/cm^3，毛竹纤维的气干密度仅为 0.77 g/cm^3，因此当复合材料中的竹纤维比例降低时，密度自然随之降低[17]。相较于 40 目和 120 目竹纤维，在相同配比下，添加 80 目竹纤维的复合材料的密度最大。这可能与竹纤维、PP 和碳酸钙之间的界面结合性能有关，将在下文中详细阐述。

2.3 复合材料的微观形貌分析

图 4 为 BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料冲击断面的扫描电镜图。从图中可以看出：当碳酸钙添加比例较低时，其在界面结合处的分布较为零散；而随着添加比例的增加，团聚现象逐渐显著。当添加 40 目的竹纤维时，各组复合材料的断面均出现了明显的纤维拔出现象（图 4a ~ e）。从放大的图中可以发现，纤维拔出后在断面留下了较深的孔隙，且纤维表面没有 PP 的包裹，表明两者的界面结合性能较差（图 5a）。当受到外力作用时，应力无法在两种材料间有效传递，导致其力学性能较差。由于竹纤维与 PP 之间的极性差异较大，两者的结合界面处通常会出现较多的孔隙，而粒径更小的碳酸钙则可以填充在该类孔隙中。因此，竹纤维与 PP 的界面结合性能对于碳酸钙分散均匀性具有显著的影响。当添加 80 目和 120 目的竹纤维时，复合材料断面的孔洞数量较少，表明竹纤维、PP 和碳酸钙三者之间的结合情况较好（图 4f ~ o）。然而，当竹纤维粒径过小时，纤维之间则更容易出现团聚现象（图 5c），也会造成应力集

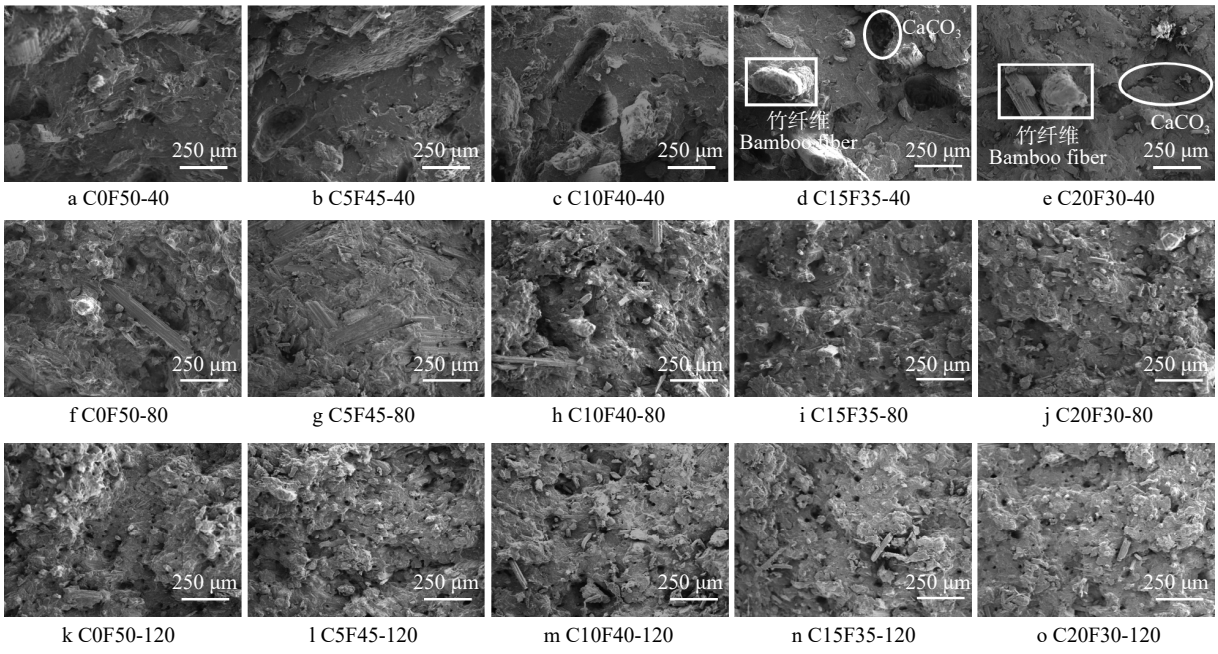


图 4 不同目数竹纤维和粒径的 BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料冲击断面扫描电镜图（放大 100 倍）

Fig. 4 Scanning electron microscopy (SEM) images of impact cross-sections of BFs/PP/$CaCO_3$ composite materials with different mesh sizes and particle sizes of bamboo fibers (magnified 100 times)

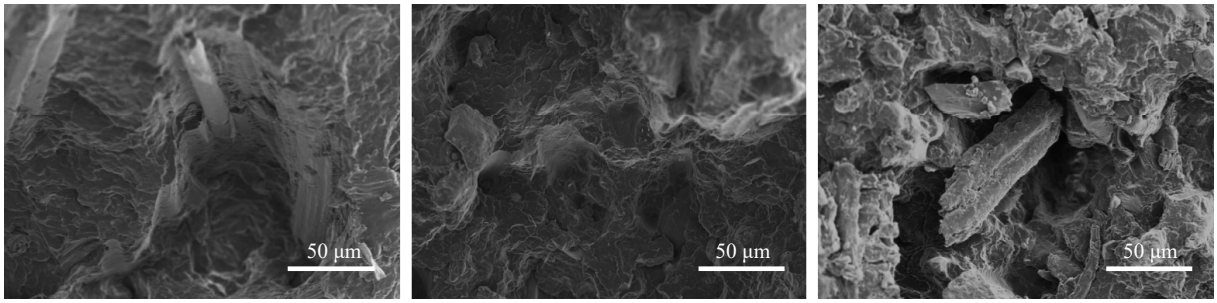


图 5 BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料的断面扫描电镜图

Fig. 5 SEM of fracture surface of BFs/PP/$CaCO_3$ composites

中，导致力学性能下降[18]。对于竹纤维的添加量而言，对比可知，随着复合材料中竹纤维比例的降低，其断面上的孔洞数量总体呈减少趋势。值得注意的是，当竹纤维粒径为 80 目，碳酸钙添加量为 5% 时（C5F45-80），复合材料的断面形貌较为均匀平整，无明显纤维拔出现象，竹纤维与 PP 的结合较为紧密，且碳酸钙均匀地分布在两者界面的孔隙处，从而形成了连续的应力传递层，因而其力学性能最优。

2.4　复合材料的尺寸稳定性分析

图 6 为 BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料的吸水质量增长率和吸水厚度膨胀率。从图中可以看出：随着竹纤维添加比例的降低和碳酸钙添加比例的上升，复合材料的 24 h 吸水质量增长率和厚度膨胀率总体呈降低趋势。其中，C0F50-40 组的吸水质量增长率和吸水厚度膨胀率最大，分别为 0.42% 和 1.28%。这是由于竹纤维中的纤维素成分含有大量的羟基等极性基团，具有较强的亲水性[19]。作为填料，竹纤维细胞壁中水分的变化会引起复合材料宏观上的膨胀和收缩[20]。尽管碳酸钙表面具有亲水性，但其粒子之间的相互作用较强，当添加量较多时会发生团聚现象，导致表面积减小[21]。同时，刚性粒子不易变形，尺寸稳定性较好，因此添加一定量的碳酸钙可以降低复合材料的吸水质量增长率和吸水厚度膨胀率[22]。与之相反，竹纤维的粒径和表面积较大，暴露在外的羟基数量也更多，因此亲水性更强。随着竹纤维添加量的增多，复合材料的吸水质量增长率和吸水厚度膨胀率也随之上升。此外，竹纤维的粒径也会对复合材料的吸水性产生影响。当添加 40 目的竹纤维时，复合材料的吸水质量增长率和吸水厚度膨胀率最高，这与其表面较多的薄壁细胞有关，薄壁细胞的细胞腔大，吸水能力强，吸水后更易发生膨胀[10]。同时，竹纤维粒径越大，和塑料基体的结合也越差，界面间会形成较多的孔隙，为吸收水分提供了空间[23]。这与 2.3 中扫描电镜的分析结果一致。

2.5　复合材料的热稳定性分析

综合上述结果可知，相较于 40 目和 120 目竹纤维，添加 80 目竹纤维的复合材料，其力学性能和尺寸稳定性较好，在工业化中应用具有一定潜力，且热稳定性是复合材料的一项重要指标。因此，本节对该组复合材料的热稳定性进行进一步考察。图 7 为添加 80 目竹纤维的 BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料的 TG 和 DTG 曲线。从图中可以看出，复合材料有 3 个分

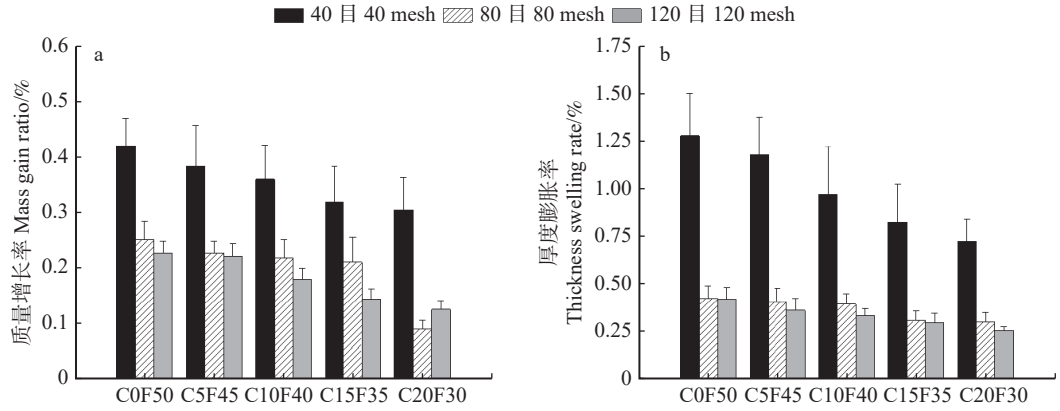


图 6　BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料的吸水质量增长率(a)和吸水厚度膨胀率(b)

Fig. 6　Mass gain ratio (a) and thickness swelling rate (b) of BFs/PP/$CaCO_3$ composites after water absorption

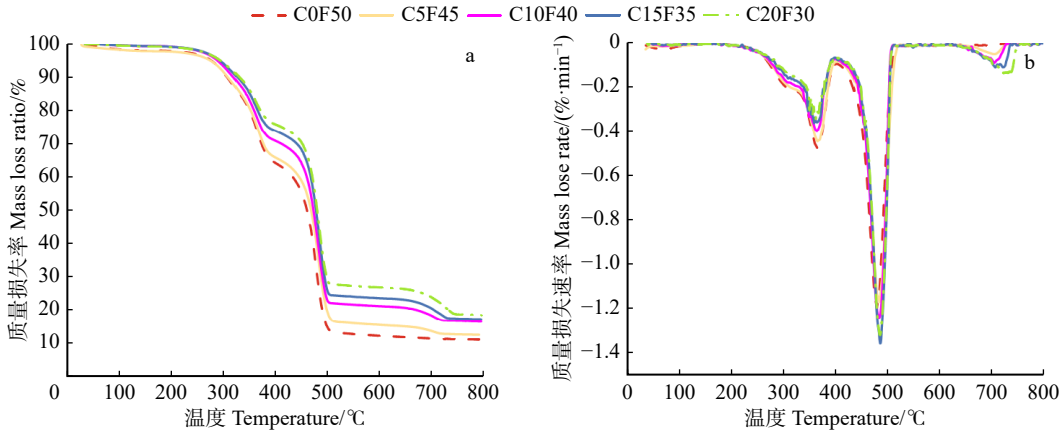


图 7　BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料的 TG(a)和 DTG(b)曲线

Fig. 7　TG (a) and DTG (b) curves of BFs/PP/$CaCO_3$ composites

解温度段：第一阶段在 280 ~ 380 ℃ 之间，主要是竹质纤维分解造成的，其中 280 ~ 300 ℃ 对应竹纤维中半纤维素的分解，300 ~ 390 ℃ 对应着纤维素成分的分解[24]；第二阶段发生在 400 ~ 510 ℃ 之间，主要是塑料基体 PP 的分解峰；第三阶段发生在 650 ~ 800 ℃ 之间，主要源于碳酸钙的分解，该阶段过程中，$CaCO_3$ 进一步分解成 CaO[25]。

表 3 列出了不同配方复合材料的 T_{onset}（起始分解温度）、T_s（统计耐热指数温度）、$T_{5\%}$（质量损失率 5% 温度）、$T_{30\%}$（质量损失率 30% 温度）、T_{max}（最大质量损失速率温度）和残炭率。其中，T_s 可由式(1)[26]计算得到。

$$T_s = 0.49[T_{5\%} + 0.6(T_{30\%} - T_{5\%})] \quad (1)$$

由表 3 可知：随着碳酸钙的添加比例的增加，T_{onset} 和 T_s 呈上升趋势；当碳酸钙添加比例最高时，即 C20F30-80 组的 T_{onset} 和 T_s 达到最大值，分别为 443.6 和 190.6 ℃。这说明碳酸钙的添加降低了热分解速率，提高了复合材料的热稳定性，可在一定程度上延缓材料的燃烧[27]。此外，复合材料的残炭率也随着碳酸钙添加量的增加而上升。不添加碳酸钙的对照组（C0F50-80）残炭率最低，为 11.2%；而碳酸钙添加量最高的 C20F30-80 组残炭率最高，为 18.7%，主要成分为 CaO。

表 3 BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料的 TG 和 DTG 分析

Tab. 3 TG and DTG analysis of BFs/PP/$CaCO_3$ composites

样品 Specimen	T_{onset}/℃	$T_{5\%}$/℃	$T_{30\%}$/℃	T_{max}/℃	T_s/℃	残炭率 Carbon residue ratio/%
C0F50-80	375.0	268.7	370.0	478.1	161.3	11.2
C5F45-80	395.4	282.0	373.0	480.0	164.9	12.6
C10F40-80	419.7	290.6	411.6	482.6	177.7	16.7
C15F35-80	433.2	295.1	441.1	485.1	187.5	17.3
C20F30-80	443.6	296.8	451.8	484.8	190.6	18.7

2.6 复合材料的熔体流动性能分析

在复合材料的加工过程中，树脂的流动性对产品的性能、产量、能耗等具有重要影响。因此，为验证碳酸钙添加量对于复合材料加工性能的影响，对部分竹纤维复合材料的熔体流动速率 MFR 进行了测试，结果如表 4 所示。

从表 4 中可以看到：纯 PP 的 MFR 为 21.00 g/10 min，添加 40 目、80 目和 120 目竹纤维后，复合材料的 MFR 分别降低到 9.62、10.06 和 15.14 g/10 min，表明竹纤维的加入阻碍了 PP 的流动，使得复合材料在加工过程中的黏度增加[28]。然而，添加 80 目竹纤维的复合材料，其 MFR 指数相对较好，这可能与纤维光滑的表面形貌有关。当进一步添加碳酸钙后，复合材料的 MFR 呈现先下降后上升的趋势。当碳酸钙添加量为 5% 和 10% 时，复合材料的 MFR 分别为 10.25 和 10.14 g/10 min。这是由于 $CaCO_3$ 颗粒表面的吸附作用较强，容易吸附在 PP 分子链上，使其表面能降低，阻碍了 PP 分子链的运动，导致熔体黏度增大。碳酸钙添加比例越高，体系黏度越大。然而，当碳酸钙添加量进一步增大至 15% 和 20% 时，复合材料的 MFR 反而有所增加，最大为 16.50 g/10 min，比未添加碳酸钙组（C0F50-80）提高了 8.98%，适用于注塑加工。这是因为随着体系中竹纤维添加比例的下降，其团聚现象亦有所减弱，对 PP 分子链的阻碍作用减小，从而改善了复合材料的熔体质量流动速率[29]。

表 4 BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料的熔体流动速率

Tab. 4 Melt flow rate of BFs/PP/$CaCO_3$ composites

样品 Specimen	熔体流动速率 Melt flow rate (MFR)/[g·(10 min)$^{-1}$]
PP	21.00
C0F50-40	9.62
C0F50-120	10.06
C0F50-80	15.14
C5F45-80	10.25
C10F40-80	10.14
C15F35-80	12.59
C20F30-80	16.50

树脂流动性的提高，在制品加工生产过程中可降低加工温度、注射压力、合模力等，从而降低能耗，缩短制品的成型周期，提高制品产量，可满足大件制品和高速注塑成型需求[30]。然而，当材料的流动性过大时，挤出压力不足会使材料在挤出口模时难以定型，从而导致产品的力学强度较差，这与力学性能数据得到的结果一致[31]。经验证，本研究中，添加 80 目竹纤维的复合材料，其 MFR 值均可满足挤出和注塑的加工要求。

2.7 成本核算和生产建议

从工业化推广角度考虑，要求复合材料在保持一定物理力学性能的基础上，尽可能降低其生产成本。表 5 为制备每 1 000 kg 的 BFs/PP/$CaCO_3$ 复合材料所用原料的成本统计，本文选择综合性能较好的 80 目和 120 目的复合材料进行核算。根据目前市场情况，得到碳酸钙、竹纤维、PP、MAPP 和润滑剂的平均售价分别为 1.23、3.32、8.82、24 和 11 元/kg。此外，还需要考虑物流运输成本。本文按 20 英尺集

表 5　原料成本统计　　单位：元

Tab. 5　Material cost statistics　　Unit: CNY

样品 Specimen	碳酸钙 $CaCO_3$	BFs	PP	MAPP	润滑剂 Lubricant	原料合计 Total material	物流费用 Logistics cost	合计 Total
C0F50-80	0	1 660	4 145.4	480	110	6 395.4	3 161	9 556.4
C5F45-80	61.5	1 494	4 145.4	480	110	6 290.9	3 219	9 509.9
C10F40-80	123	1 328	4 145.4	480	110	6 186. 4	3 277	9 463.4
C15F35-80	184.5	1 162	4 145.4	480	110	6 081. 9	3 393	9 474.9
C20F30-80	246	996	4 145.4	480	110	5 977. 4	3 451	9 428.4
C0F50-120	0	1 660	4 145.4	480	110	6 395.4	3 161	9 556.4
C5F45-120	61.5	1 494	4 145.4	480	110	6 290.9	3 190	9 480.9
C10F40-120	123	1 328	4 145.4	480	110	6 186. 4	3 248	9 434.4
C15F35-120	184.5	1 162	4 145.4	480	110	6 081. 9	3 364	9 445.9
C20F30-120	246	996	4 145.4	480	110	5 977. 4	3 451	9 428.4

装箱车 1.45 元/km 计算运输费用，从上海运送到天津取 1 400 km。对比数据可知，添加碳酸钙后，复合材料的原料成本可降低 1.63% ~ 6.54%，且随着碳酸钙添加比例的增加，总成本逐渐降低。此外，由 2.6 中可知，随着 MFR 值的提高，复合材料在加工过程中的能耗也会有所降低，这将进一步减少企业的生产成本。

根据 LY/T 2 565—2015《竹塑复合材料》中的相关规定，竹塑复合材料的弯曲强度 ⩾ 25.0 MPa，弹性模量 ⩾ 2.2 GPa，冲击强度 ⩾ 8.0 kJ/m^2，吸水率 ⩽ 2.0%。可见，添加 80 目或 120 目竹纤维的复合材料，其各项指标均远远高于标准要求，可满足正常使用。若对产品弯曲强度和拉伸强度要求较高，则可以选用 C5F45-80 或 C5F45-120，反之则可以选择 C20F30-80 或 C20F30-120。

3　结　　论

本研究考察了竹纤维粒径和原料配比对竹纤维/聚丙烯/碳酸钙复合材料物理力学性能、尺寸稳定性、熔融流动性以及热稳定性的影响，并从成本的角度分析了不同原料配比的优势，得到以下主要结论。

(1)添加碳酸钙后，复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弹性模量均随着碳酸钙添加比例的增加而降低，密度则随着碳酸钙添加比例的增加而呈上升趋势。当竹纤维粒径为 80 目时，复合材料的密度、弯曲强度、拉伸强度和弹性模量最优。其中，添加碳酸钙组 C5F45-80 的弯曲强度、拉伸强度和弹性模量分别为 62.6 MPa、36.09 MPa 和 4.30 GPa。

(2)添加碳酸钙后，复合材料的热稳定性和熔体流动速率有所改善。当碳酸钙添加比例为 20% 时，复合材料的熔体流动速率最大，为 16.50 g/10 min，比未添加碳酸钙组提高了 8.98%。

(3)添加碳酸钙后，复合材料的原料成本可降低 1.63% ~ 6.54%，且其相关指标仍远高于行业标准要求。若对产品弯曲强度和拉伸强度要求较高，则可选用 C5F45-80 或 C5F45-120，反之则可选择 C20F30-80 或 C20F30-120。

参　考　文　献

[1] 张卫军. 我国木材市场供给现状分析与未来发展建议 [J]. 造纸装备及材料, 2023, 52(8): 142−144.
Zhang W J. Analysis of China's timber market supply status and suggestions for future development[J]. Paper Equipment and Materials, 2023, 52(8): 142−144.

[2] 国家林业和草原局. 中国森林资源报告 2014—2018[M]. 北京: 中国林业出版社, 2019: 3−4.
National Forestry and Grassland Administration. China forest resources report 2014−2018[M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2019: 3−4.

[3] Zuo Y F, Chen K L, Li P, et al. Effect of nano-SiO_2 on the compatibility interface and properties of polylactic acid-grafted-bamboo fiber/polylactic acid composite[J]. International Journal of Biological Macromolecules: Structure, Function and Interactions, 2020, 157(1): 177−186.

[4] Yang Y, Zhang C L, Weng Y X. Effects of $CaCO_3$ surface modification and water spraying on the weathering properties of PBAT/$CaCO_3$ films[J]. Polymer Testing, 2021, 102: 107334.

[5] 任文涵, 张丹, 王戈, 等. 竹质纤维-HDPE 复合材料的力学和热性能研究 [J]. 北京林业大学学报, 2014, 36(4): 134−139.
Ren W H, Zhang D, Wang G, et al. Study on mechanical and thermal properties of bamboo fiber-HDPE composites[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2014, 36(4): 134−139.

[6] Hao J X, Yi X, Zong G G, et al. Fabrication of long bamboo fiber-reinforced thermoplastic composite by extrusion and improvement of its properties[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 173: 114120.

[7] Djafari P S R. Advanced high strength natural fibre composites in construction[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017: 59−83.

[8] Kumar R, Ganguly A, Purohit R. Properties and applications of

bamboo and bamboo fibre composites[J]. Materials Today: Proceedings, 2023(8): 162.

[9] Kanaginahal G M, Hebbar S, Shahapurkar K, et al. Leverage of weave pattern and composite thickness on dynamic mechanical analysis, water absorption and flammability response of bamboo fabric/epoxy composites[J]. Heliyon, 2023, 9(1): e12905.

[10] 徐祥, 陈红, 费本华, 等. 竹龄, 粒径配比和含水率对毛竹无胶板材物理力学性能的影响 [J]. 林业工程学报, 2023, 8(1): 30−37.
Xu X, Chen H, Fei B H, et al. Effects of age, particle size and moisture content on physical and mechanical properties of moso bamboo non-glue bonded composites[J]. Journal of Forestry Engineering, 2023, 8(1): 30−37.

[11] 刘晓玲. 竹粉/聚丙烯复合材料性能及其界面特征 [D]. 福州: 福建农林大学, 2009.
Liu X L. The performance and interface characterization of bamboo flour/PP composites[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2009.

[12] Silva A L N, Rocha M C G, Moraes M A R, et al. Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives[J]. Polymer Testing, 2002, 21(1): 57−60.

[13] Faridul H K M, Noman A, Hasan K M, et al. Sustainable bamboo fiber reinforced polymeric composites for structural applications: a mini review of recent advances and future prospects[J]. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2023, 8: 100362.

[14] Ritchie R O. The conflicts between strength and toughness[J]. Nature Materials, 2011, 10(11): 817−822.

[15] Li C Q, Liang C, Chen Z M, et al. Surface modification of calcium carbonate: a review of theories, methods and applications[J]. Journal of Central South University, 2021, 28: 2589−2611.

[16] Zapata P A, Palza H, Díaz B, et al. Effect of $CaCO_3$ nanoparticles on the mechanical and photo-degradation properties of LDPE[J]. Molecules, 2018, 24(1): 126.

[17] 黄俊杰, 谭敬尹, 胡传双, 等. 广东省 4 个竹种物理力学性能研究 [J]. 林产工业, 2023, 60(4): 25−32.
Huang J J, Tan J Y, Hu C S, et al. Research on the physico-mechanical properties of four bamboo species in Guangdong Province[J]. China Forest Products Industry, 2023, 60(4): 25−32.

[18] Mousavi S R, Zamani M H, Estaji S, et al. Mechanical properties of bamboo fiber-reinforced polymer composites: a review of recent case studies[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(5): 3143−3167.

[19] Pivsa-Art S, Pivsa-Art W. Eco-friendly bamboo fiber-reinforced poly (butylene succinate) biocomposites[J]. Polymer Composites, 2021, 42: 1752−1759.

[20] 唐彤. 毛竹材的桐油热处理研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2019.
Tang T. Research on thermal modification of moso bamboo in tung oil[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2019.

[21] Cao Z, Daly M, Clémence L, et al. Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods[J]. Applied Surface Science, 2016, 378: 320−329.

[22] Butylina S, Hyvärinen M, Kärki T. Accelerated weathering of wood-polypropylene composites containing minerals[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(11): 2087−2094.

[23] Liu W D, Qiu H R, Li K C. Effects of fiber extraction, morphology, and surface modification on the mechanical properties and water absorption of bamboo fibers-unsaturated polyester composites[J]. Polymer Composites, 2014, 37(5): 1612−1619.

[24] 李凯. 水热竹纤维增强聚丙烯基复合材料的性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
Li K. Properties of hydrothermal treated bamboo fiber/polypropylene composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.

[25] Tang Q, Wang Y, Ren Y, et al. A novel strategy for the extraction and preparation of bamboo fiber-reinforced polypropylene composites[J]. Polymer Composites, 2018, 40(6): 2178−2186.

[26] Asim M, Paridah M T, Chandrasekar M, et al. Thermal stability of natural fibers and their polymer composites[J]. Iranian Polymer Journal, 2020, 29: 625−648.

[27] Peng Y, Nair S S, Chen H Y, et al. Effects of lignin content on mechanical and thermal properties of polypropylene composites reinforced with micro particles of spray dried cellulose nanofibrils[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(8): 11078−11086.

[28] 童佳佳. 纳米 $CaCO_3$ 改性及其在塑料中的应用 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
Tong J J. Modification of nano-$CaCO_3$ and its application in plastics[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.

[29] 何天白, 胡汉杰. 功能高分子与新技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 86−93.
He T B, Hu H J. Functional polymer and new technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 86−93.

[30] 侯景涛, 张红星, 李广全, 等. 浅谈聚丙烯抗冲共聚系列产品的开发与工业化 [J]. 中国设备工程, 2023(增刊 1): 169−172.
Hou J T, Zhang H X, Li G Q, et al. On the development and industrialization of polypropylene impact copolymer series products[J]. China Plant Engineering, 2023(Suppl.1): 169−172.

[31] 蔡红珍. 典型生物质/塑料复合材料性能的研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2015.
Cai H Z. Study on characterization of typical biomass plastic composites[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2015.

（责任编辑 吴 娟
责任编委 于志明）