复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第3期 6月 2014年
Vol. 31 No. 3 June 2014

文章编号：1000-3851(2014)03-0578-06

竹粉接枝改性及其对竹粉/PETG复合材料流变行为的影响

余方兵，宋剑斌，吴秋宁，陈丽红，杨文斌*，侯伦灯*
（福建农林大学 材料工程学院，福建 350002）

摘 要： 采用电子活化再生原子转移自由基聚合(AGET ATRP)法将甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝到竹粉(BF)表面，并采用哈克微量混合流变仪及旋转流变仪考察了竹粉接枝改性前后对竹粉/聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)复合材料流变行为的影响。毛细管流变结果表明，竹粉/PETG复合材料属于假塑性流体，呈现剪切变稀的现象；应变扫描结果表明，与未改性竹粉/PETG复合材料体系相比，竹粉经接枝改性后其复合材料体系在更大的应变范围内属于线性弹性行为；频率扫描结果表明，竹粉的接枝改性处理有助于促进竹粉在PETG基体中的均匀分散。

关键词： 竹粉；接枝；PETG；复合材料；流变行为
中图分类号： TQ32；O63 **文献标志码：** A

Grafting modification of bamboo flour and its effect on the rheological behavior of bamboo flour/PETG composites

YU Fangbing, SONG Jianbin, WU Qiuning, CHEN Lihong, YANG Wenbin*, HOU Lundeng*
(College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fujian 350002, China)

Abstract: Methyl methacrylate (MMA) was grafted onto bamboo flour (BF) surface via the method of atom transfer radical polymerization with activators generated by electron transfer (AGET ATRP). The effects on the rheological behavior of BF/polyethylene terephthalate glycol (PETG) composite before and after being grafted by BF were investigated using haake minilab Ⅱ rheometer and rotate rheometer. The capillary rheometer results show that BF/PETG composites display pseudo plastic fluid, and all specimens exhibit shear thinning behavior. Strain scanning results show that compared to that without modification, the stain range of the linear visco-elastic zone of BF/PETG composites with graft modification of BF becomes wider; The frequency scan results indicate that graft modification of BF can accelerate the dispersion of BF into PETG matrix.

Keywords: bamboo flour; grafting; PETG; composite; rheological behavior

竹/塑复合材料是以竹粉作为增强材料，以塑料为基体，经高温混合、成型加工而制得的一种新型绿色环保复合材料。由于这种复合材料综合了竹材与塑料的性能特点，具有尺寸稳定性好、比强度高、可反复回收利用等优点，现已被广泛应用于汽车、建筑、物流、包装、军事等领域[1-5]。但由于竹粉与塑料之间的界面相容性较差，影响了竹塑复合材料的物理力学性能，制约了竹塑复合材料的进一步推广与应用。近几十年来，国内外开展了一系列对木质纤维改性的研究[6-11]，但采用“活性”可控自

收稿日期： 2013-05-17；**录用日期：** 2013-11-04；**网络出版时间：** 2013-11-14 10:19
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131114.1019.004.html
基金项目： 国家自然科学基金(31170535，30771683)
通讯作者： 杨文斌，教授，博士，博士生导师，研究方向为木塑复合材料。 E-mail：fafuywb@163.com
侯伦灯，副教授，博士，硕士生导师，研究方向为木质与非木质复合材料。 E-mail：fafuhld@163.com

引用格式：余方兵，宋剑斌，吴秋宁，等. 竹粉接枝改性及其对竹粉/PETG复合材料流变行为的影响[J]. 复合材料学报，2014，31(3)：578-583. Yu Fangbing, Song Jianbin, Wu Qiuning, et al. Grafting modification of bamboo flour and its effect on the rheological behavior of bamboo flour/PETG composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(3): 578-583.

由基聚合法接枝改性竹粉还未见报道。活性自由基聚合是近些年来迅速发展并具有重要应用价值的可控自由基聚合方法，不仅能有效地对聚合物的分子结构进行设计，而且其可聚合的单体范围广、聚合条件温和易控制、易实现工业化生产等，被广泛应用于材料的表面改性[12-14]。

竹/塑复合材料流变学的研究不仅能为加工成型提供必要的材料参数，而且还可提供材料内部结构的信息，同时也是一种评价纤维增强材料改性效果的有效方法。本文中利用哈克微量混合流变仪和旋转流变仪对竹塑复合材料熔体流变行为进行了研究，以考查和评价竹粉接枝改性处理对竹粉(BF)/聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)复合材料熔体流变行为的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

竹粉：60～80目，浙江临安市明珠竹木粉有限公司；PETG：GN071，美国伊斯曼；2-溴异丁酰溴(BIBB，98%)，成都贝斯特试剂有限公司；甲基丙烯酸甲酯(MMA)、三苯基膦(PPh_3)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、抗坏血酸(VC)均为分析纯，天津市福晨化学试剂厂；$FeCl_3 \cdot 6H_2O$、*N*，*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、甲醇及四氢呋喃(THF)均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司。其中，MMA在使用前需减压蒸馏，其余的化学药品未加精制直接使用。

1.2 竹粉大分子引发剂(BF-Br)的制备

称取绝干竹粉5 g放入250 mL带有恒压漏斗的圆底烧瓶中，然后向烧瓶中加入40 mL的NMP，安装气体节门阀，抽真空、充N_2，反复3次。在通N_2的状态下，在恒压滴液漏斗中混合6 mL的NMP与4 mL的BIBB，然后在冰水浴中逐滴加入混合液，待滴加完溶液后于60 ℃下反应4 h。反应产物用无水乙醇索氏抽提8 h，然后在50 ℃下真空干燥24 h，备用。

1.3 竹粉表面接枝聚合MMA

在三口烧瓶中加入5 mL的DMF作为溶剂，然后按顺序加入0.25 g竹粉大分子引发剂、0.083 8 g(0.31 mmol) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$、0.162 6 g(0.62 mmol) PPh_3、9 g(0.09 mol)MMA及0.163 8 g(0.93 mmol) VC，通N_2 5 min，然后在65 ℃水浴中反应4 h。待反应结束后，反应产物用THF、丙酮、THF洗涤过滤后，在50 ℃下真空干燥24 h，得到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)包覆的竹粉。该竹粉用索氏提取器以THF抽提72 h，以除去非接枝的PMMA，用于后续的测试。

1.4 竹粉/PETG复合材料的制备

按照配方准备好原料，然后利用转矩流变仪进行共混。共混工艺参数为：温度190 ℃、转速40 r/min，共混时间6 min。将制得的竹粉/PETG复合材料块状物，经粉碎机粉碎成粒料，最后利用热压机制成测试所需试样，热压温度为185 ℃，热压时间为4 min。

1.5 测试与表征

1.5.1 FTIR分析

采用Nicolet 380型红外转换光谱仪(美国Thermo Electro公司)，对接枝改性前后的竹粉化学结构变化进行分析。以KBr作为基质材料压片进行测试。

1.5.2 复合材料流变测试

毛细管流变测试：将竹粉质量分数分别为0%、50%、70%的竹粉/PETG复合材料的粒料，利用哈克微量混合流变仪(Haake MiniLab Ⅱ，美国Thermo Scientific有限公司)，在温度190 ℃、转速10～100 r/min的条件下进行测试。

旋转流变测试：将热压成型制得的竹粉/PETG复合材料片材裁成流变用圆片试样，试样直径为35 mm，厚度为1 mm。采用旋转流变仪(Haake Mars III，德国Thermo Fisher Scientific有限公司)，运用应变扫描和频率扫描2种方式表征竹粉接枝前后对竹塑复合材料动态流变行为的影响。其中，应变扫描在190 ℃、0.1 Hz、应变范围为0.1%～1 500%、平行板间距为1.10 mm的条件下进行；频率扫描在190 ℃、50 Pa、0.1～100 Hz、平行板间距为1.10 mm的条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 MMA接枝改性竹粉的红外分析

图1为PMMA、竹粉和MMA接枝改性竹粉的红外谱图。对照PMMA的红外谱图，在波数为3 000 cm^{-1}和2 954 cm^{-1}附近的吸收峰为—CH的伸缩振动峰，1 732 cm^{-1}附近的吸收峰为羰基的伸缩振动峰，1 260～1 000 cm^{-1}对应于PMMA中C—O—C的伸缩振动，920～650 cm^{-1}对应于—CH的弯曲振动。与未改性竹粉相比，处理后的竹粉在

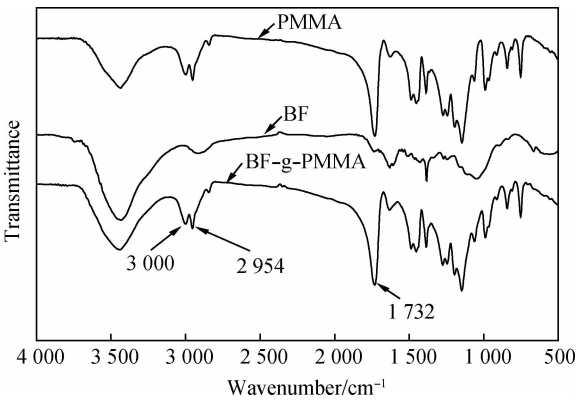

图 1　聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、竹粉(BF)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝改性竹粉的红外谱图

Fig. 1　FTIR spectra of polymethyl methacrylate (PMMA), bamboo flour (BF) and BF grafted by methyl methacrylate (MMA)

上述位置均有特征吸收峰出现，说明 MMA 已成功地接枝聚合到竹粉表面上。

2.2　竹粉/PETG 复合材料流变性能分析

2.2.1　竹粉/PETG 复合材料的毛细管流变行为

图 2 为 PETG 及竹粉/PETG 复合材料在 190 ℃时表观黏度随剪切速率的变化关系曲线。可以看出，随着剪切速率的增大，表观黏度逐渐降低，这是因为 PETG 及竹粉/PETG 复合材料中存在大量无规则的柔性大分子链，其相互缠结，形成物理缠结点；当剪切速率较小时，缠结点部分被破坏，同时大分子链又表现出一定的松弛作用，产生一部分更小的缠结点，流动阻力大，分子之间的相对滑移较困难；当剪切速率逐渐增大时，体系中缠结点被大量破坏，大分子链逐渐解缠并沿流动方向取向，分子之间的阻力减小，易发生相对滑移，因此在宏观上就表现为表观黏度随剪切速率的增大而降低，出现“剪切变稀”现象[15]。从图中还可看出，在相同剪切速率下，体系黏度随竹粉含量的增加而变大。在竹粉含量一定的情况下，与未改性竹粉/PETG 复合材料相比，利用电子活化再生原子转移自由基聚合(AGET ATRP)法在竹粉表面接枝 PMMA 后其复合材料的表观黏度大幅度降低，说明表面接枝改性竹粉能有效改善竹塑复合材料的加工性能。

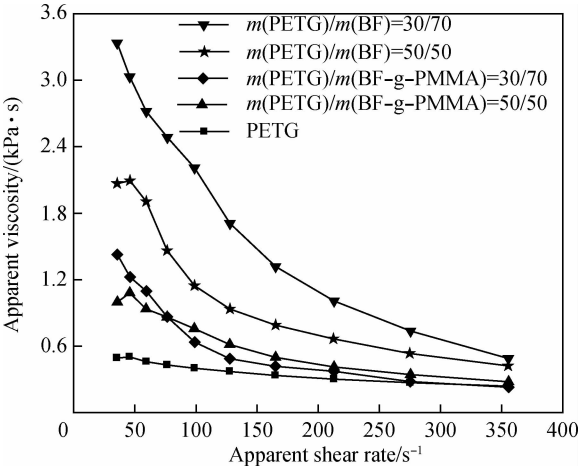

图 2　BF/聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环已烷二甲醇酯(PETG)复合材料表观剪切速率与表观黏度关系曲线

Fig. 2　Apparent shear rate vs apparent viscosity curves of BF/polyethylene terephthalate glycol (PETG) composites

2.2.2　竹粉/PETG 复合材料的动态流变行为

小应变下的动态流变响应可敏感反映填料粒子间的相互作用[16]。图 3 为竹粉/PETG 复合材料在 190 ℃时储存模量 G' 与损耗模量 G'' 随应变 γ 的变化关系曲线。在未改性竹粉/PETG 复合材料体系中，由于界面相容性差，使得竹粉与 PETG 之间的作用仅依靠有限的机械缠绕，两者之间的相互作用

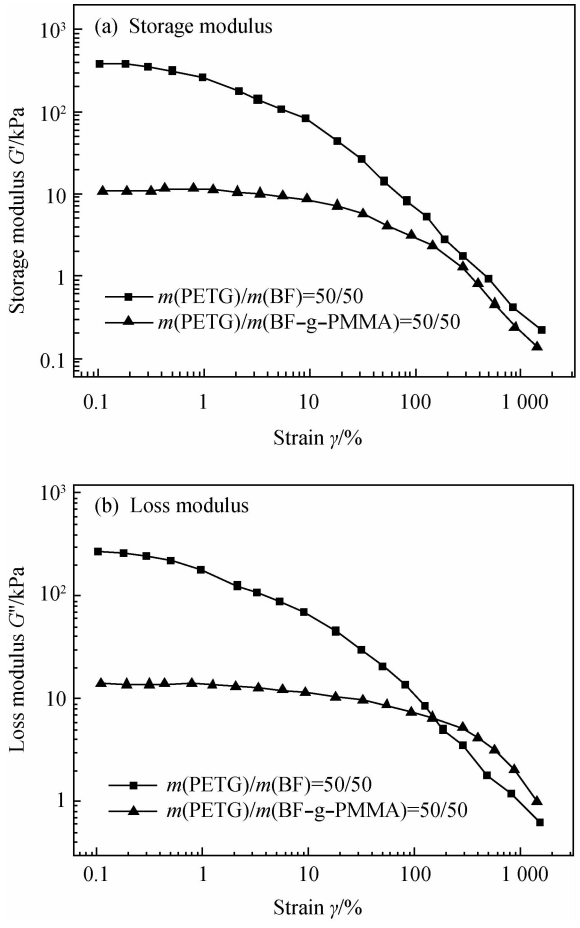

图 3　应变对 BF/PETG 复合材料模量的影响

Fig. 3　Effects of strain on modulus of BF/PETG composites

较弱。但由于竹粉的表面极性，竹粉与 PETG 复合时具有一定的团聚倾向，极易形成连续的网络结构，因此，在小应变下复合材料呈现出较高的储存模量。随着 γ 的增大，模量非线性下降，呈现出典型的“Payne”效应，线性区域很小[17-20]。由图可知，竹粉经接枝改性后，其复合材料线性粘弹区有所变宽，这说明竹粉表面接枝 PMMA 后能大大削弱竹粉间的聚集，同时也增强了竹粉与 PETG 间的相互作用，使得复合材料体系在外加 γ 作用下能够保持原有的强度。而竹粉改性后其复合材料模量的降低则是由于竹粉表面接枝小分子量的 PMMA 所致。图 4 为竹粉/PETG 复合材料在 190 ℃时复数黏度|η^*|对应变 γ 的依赖性关系曲线。可以看出，竹粉经接枝改性后，竹粉/PETG 复合材料体系黏度大幅度降低，说明在竹粉表面接枝 PMMA 能有效降低复合材料体系的黏度，改善复合材料的加工性能。

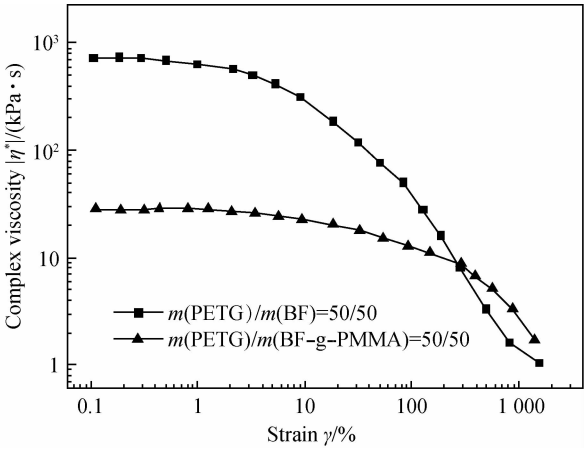

图 4 BF/PETG 复合材料复数黏度对应变的依赖性

Fig. 4 Dependence of complex viscosity of BF/PETG composites on strain

竹粉/PETG 复合材料在 190 ℃时储存模量 G' 与损耗模量 G''对频率 f 的依赖性关系曲线如图 5 所示。可知，无论竹粉改性与否，复合材料的模量均随频率的增大而增大，在低频区域，模量的增幅较大，到高频区域时，模量随频率变化逐渐趋于缓和。有研究表明，低频区域 lg G'-lg f 曲线斜率的大小可反映复合材料体系均相程度的大小，斜率值越大，则均相程度越大[21]。通过对低频区域 lg G'-lg f 曲线进行线性拟合，得到 PETG、竹粉质量分数为 50% 的 BF/PETG 和改性竹粉质量分数为 50% 的 BF-g-PMMA/PETG 复合材料在 190 ℃时的斜率分别为 1.298、0.317、0.689。可以看出，竹粉经接枝改性后，复合材料体系均相程度增加，表明利用

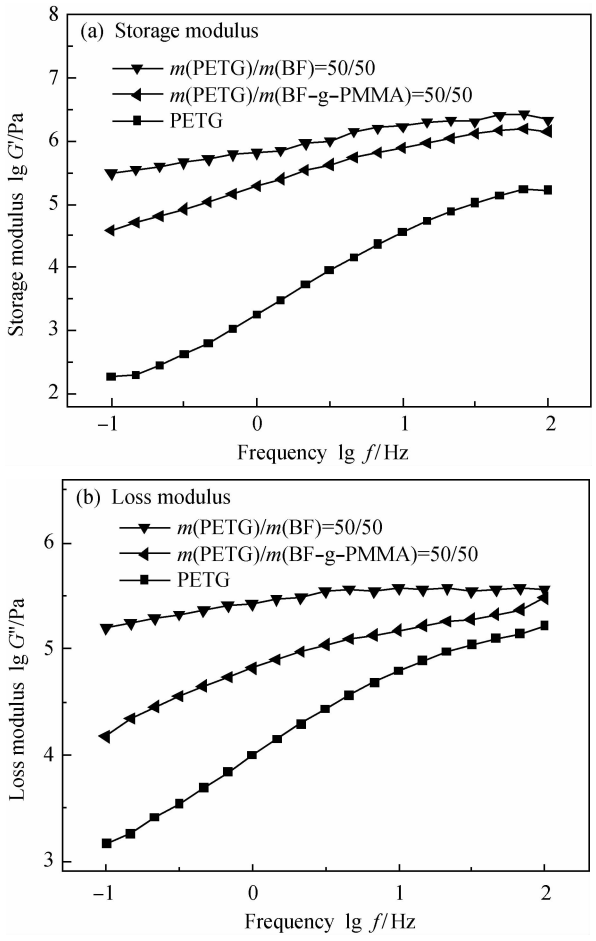

图 5 BF/PETG 复合材料模量对频率的依赖性

Fig. 5 Dependence of modulus of BF/PETG composites on frequency

AGET ATRP 法在竹粉表面接枝 PMMA 可以促进竹粉在 PETG 基体中的均匀分散，减少竹粉团聚。

图 6 为竹粉/PETG 复合材料在 190 ℃时复数黏度|η^*|对频率 f 的依赖性关系曲线。可知，竹粉/PETG 复合材料在熔融状态时属于假塑性流体，随着频率的增大，复合材料体系的复数黏度不断降低。在低频区域，竹粉/PETG 复合材料 lg |η^*|-lg f 曲线的斜率明显不同于纯塑料体系，呈现典型的剪切变稀特性[22]。竹粉加入到 PETG 基体中使体系熔体黏度显著升高，这与竹粉在基体中的分散状况有关。竹粉未经改性时，其颗粒间有着较强的作用力，具有一定的团聚倾向，且在基体中分散极不均匀，因此对复合材料体系的流动性能影响显著。当竹粉经过接枝改性后，其复合材料体系黏度显著降低，表明竹粉与 PETG 基体之间的界面结合得到改善，使得竹粉能够很好地分散在 PETG 基体中，减少了竹粉在基体中的集聚，改善了成团现象。

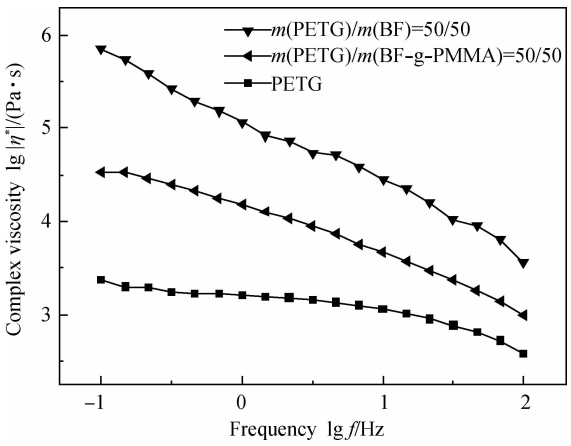

图 6　BF/PETG 复合材料复数黏度对频率的依赖性

Fig. 6　Dependence of complex viscosity of BF/PETG composites on frequency

3　结　论

(1) 通过对竹粉(BF)/聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)复合材料毛细管流变性能的研究发现，随着剪切速率的增大，竹粉/PETG 复合材料表观黏度逐渐降低，表现出明显的非牛顿假塑性行为。竹粉经接枝改性后能有效降低复合材料体系的黏度，改善竹粉/PETG 复合材料的加工性能。

(2) 通过对竹粉/PETG 复合材料动态流变性能的研究发现，随着应变的增大，模量呈非线性下降，表现出明显的“Payne”效应。竹粉经接枝改性后，其复合材料体系的模量及黏度明显降低，竹粉在基体中能均匀分散且界面结合力明显增强。

参考文献：

[1] 王伟宏，李春桃，王清文. 木塑复合材料产业化现状及制造关键技术 [J]. 现代化工，2010，30(1)：6-10.
Wang Weihong，Li Chuntao，Wang Qingwen. Industrial development status and key technologies of wood plastics composites [J]. Modern Chemical Industry，2010，30(1)：6-10.

[2] 李　岩，罗　业. 天然纤维增强复合材料力学性能及其应用 [J]. 固体力学学报，2010，31(6)：614-630.
Li Yan，Luo Ye. Mechanical properties and applications of natural fiber reinforced composites [J]. Chinese Journal of Solid Mechanics，2010，31(6)：614-630.

[3] Klyosov A A. Wood-plastic composites [M]. New York：Wiley-Interscience，2008：1-50.

[4] Ashori A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! [J]. Bioresource Technology，2008，99(11)：4661-4667.

[5] 刘晓烨，戴干策. 黄麻纤维毡的表面处理及其增强聚丙烯复合材料的力学性能 [J]. 复合材料学报，2006，23(5)：63-69.
Liu Xiaoye，Dai Gance. Pretreatment of jute fiber and the mechanical properties of jute fiber mat reinforced polypropylene [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(5)：63-69.

[6] Qin T F，Huang L H，Li G Y. Effect of chemical modification on the properties of wood/polypropylene composites [J]. Journal of Forestry Research，2005，16(3)：241-244.

[7] Dányádi L，Móczó J，Pukánszky B. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites [J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2010，41(2)：199-206.

[8] Sombatsompop N，Chaochanchaikul K. Average mixing torque，tensile and impact properties，and thermal stability of poly(vinyl chloride)/sawdust composites with different silane coupling agents [J]. Journal of Applied Polymer Science，2005，96(1)：213-221.

[9] Kumar B，Zaidi M G H，Rathore S，et al. Optical，morphological，thermal，mechanical，and fungal characterization of wood polymethyl methacrylate composites [J]. Instrumentation Science and Technology，2006，34(1-2)：67-83.

[10] 刘　杨. 聚乙烯木塑复合材料的等离子体表面处理及其表面特性研究 [D]. 哈尔滨：东北林业大学，2011.
Liu Yang. Study on plasma surface treatment of polyethylene wood/plastic composites and its surface properties [D]. Harbin：Northeast Forestry University，2011.

[11] 张　敏，丁芳芳，李成涛，等. 不同处理方法及改性剂对秸秆纤维/PBS 复合材料性能的影响 [J]. 复合材料学报，2011，28(1)：56-60.
Zhang Min，Ding Fangfang，Li Chengtao，et al. Effect of different treatment and modifiers on the straw fiber/PBS composites property [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2011，28(1)：56-60.

[12] Worthley C H，Constantopoulos K T，Ginic-Markovic M，et al. Surface modification of commercial cellulose acetate membranes using surface-initiated polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate to improve membrane surface biofouling resistance [J]. Journal of Membrane Science，2011，385-386：30-39.

[13] Liu Z T，Sun C A，Liu Z W，et al. Adjustable wettability of methyl methacrylate modified ramie fiber [J]. Journal of Applied Polymer Science，2008，109(5)：2888-2894.

[14] Singh N，Husson S M，Zdyrko B，et al. Surface modification of microporous PVDF membranes by ATRP [J]. Journal of Membrane Science，2005，262(1-2)：81-90.

[15] Li T Q，Wolcott M P. Rheology of HDPE-wood composites. I. Steady state shear and extensional flow [J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2004，35(3)：303-311.

[16] 杨 浩，黄宝铨，杨 燕，等. 微胶囊红磷对PE/$Ca(OH)_2$复合材料动态流变行为的影响[J]. 塑料，2008，37(6)：61-63.
Yang Hao，Huang Baoquang，Yang Yan，et al. The influence of rheological behavior with microencapsulated red phosphorus filled in PE/$Ca(OH)_2$ composites [J]. Plastics，2008，37(6)：61-63.

[17] Cassagnau P. Payne effect and shear elasticity of silica-filled polymers in concentrated solutions and in molten state [J]. Polymer，2003，44(8)：2455-2462.

[18] Huang H X，Zhang J J. Effects of filler-filler and polymer-filler interactions on rheological and mechanical properties of HDPE - wood composites [J]. Journal of Applied Polymer Science，2009，111(6)：2806-2812.

[19] 曾春霞. 竹粉/LDPE复合材料的优化及性能研究[D]. 福州：福建农林大学，2012.
Zeng Chunxia. Optimization on preparation of bamboo flour/LDPE composite and its properties [D]. Fuzhou：Fuzhou Agriculture and Forestry University，2012.

[20] Payne A R，Whittaker R E. Low strain dynamic properties of filled rubbers [J]. Rubber Chemistry and Technology，1971，44(2)：440-478.

[21] Gao H，Song Y M，Wang Q W，et al. Rheological and mechanical properties of wood fiber - PP/PE blend composites [J]. Journal of Forestry Research，2008，19(4)：315-318.

[22] 高 华. 木纤维/聚烯烃共混物复合材料的制备与性能[D]. 哈尔滨：东北林业大学，2008.
Gao Hua. The preparation and properties of wood fiber/polyolefin blends composites [J]. Harbin：Northeast Forestry University，2008.