

竹粉接枝改性提高竹塑复合材料的力学性能

余方兵, 宋剑斌, 吴秋宁, 陈丽红, 杨文斌*

(福建农林大学材料工程学院, 福州 350002)

摘要: 为提高竹粉与聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯 (polyethylene terephthalate glycol, PETG) 基体的界面结合力, 拓宽其应用领域, 该论文以 2-溴异丁酰溴修饰过的竹粉为大分子引发剂, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /三苯基膦为催化体系, 抗坏血酸为还原剂, 采用电子活化再生原子转移自由基聚合在竹粉表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯, 并通过红外光谱分析竹粉改性前后的表面化学基团变化。利用熔融共混、模压成型方法制备竹粉/PETG 竹塑复合材料。研究了竹粉接枝前后竹塑复合材料的弯曲性能, 考察了竹粉改性对竹塑复合材料动态热力学性能的影响, 并利用环境扫描电镜对竹粉/PETG 复合材料冲击断面进行观察。研究表明: 接枝前后竹粉的红外光谱的显著变化证实了接枝反应的发生, 聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 成功地接枝到竹粉表面; 与未改性的竹粉相比, 改性后竹粉填充 PETG 复合材料的弯曲性能有较大提高, 如竹粉质量分数为 30% 复合材料改性后弯曲强度提高了 16%; 动态热机械分析可知, 竹粉经改性后其复合材料玻璃化转变温度和损耗角正切均有所降低, 且在升温过程中仅出现一个损耗峰, 表明竹粉表面接枝的 PMMA 可以充当竹粉与 PETG 的增容剂; 环境扫描电子显微镜显示, 竹粉经接枝改性后, 竹粉能均匀分散在 PETG 基体中, 竹粉与 PETG 基体之间的相容性得到了有效改善, 界面结合良好。研究结果对通过竹粉表面处理提高竹粉/PETG 竹塑复合材料的性能有重要的实际意义。

关键词: 复合材料, 接枝, 竹, AGET ATRP, PETG, 性能

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2013.23.011

中图分类号: O63; TQ32

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2013)-23-0079-07

余方兵, 宋剑斌, 吴秋宁, 等. 竹粉接枝改性提高竹塑复合材料的力学性能[J]. 农业工程学报, 2013, 29(23): 79-85.

Yu Fangbing, Song Jianbin, Wu Qiuning, et al. Bamboo flour modifying by grafted improves mechanical property of bamboo-plastic composites[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(23): 79-85. (in Chinese with English abstract)

0 引言

竹塑复合材料是由热塑性塑料与竹粉(或竹纤维)复合制备而成, 是一种绿色环保型材料。由于其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, 已被广泛用于汽车制造、建筑装饰、室内装潢、包装运输等领域^[1-6]。但由于竹粉表面含有大量的极性基团如羟基和酚羟基等, 表现出较强的亲水性, 造成了与大多数热塑性塑料相容性差, 如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚酯等。因此, 许多研究者通过物理和化学的手段对植物纤维进行表面处理, 以改善纤维与塑料基体的界面特性。如添加相容剂或对植物纤维进行碱处理、酰化、醚化及接枝改性处理等^[7-13], 但这些方法仍不能完全

解决和改善复合材料中两者相互作用的问题, 并且由于物料的熔融流动性较差, 填充物的分散不均匀, 导致复合材料的力学性能下降^[14-15]。

原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)是1995年由Matyjaszewski等^[16]和Sawamoto等^[17]几乎同时提出的一种活性自由基聚合方法。该方法克服了传统自由基聚合过程中单体利用率低、反应不可控、成本高以及接枝率低等缺点, 被广泛应用于材料表面改性^[18-21]。电子活化再生原子转移自由基聚合(activators generated by electron transfer atom transfer radical polymerization, AGET ATRP)不仅具备ATRP的优点, 还解决了ATRP的不足之处^[22-23], 显示出强大的工业应用价值。目前利用AGET ATRP技术对植物纤维进行改性以提高木塑复合材料相容性还未见相关报道。

PETG是一种非晶共聚物, 具有良好的机械强度、耐温性、耐磨性、低吸水性良好的韧性, 比现阶段所使用的聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等塑料来生产木塑复合材料在物理性能如变形、吸水性、冲击强度和抗刮伤性等方面要好得多。本研究利用

收稿日期: 2013-05-15 修订日期: 2013-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31170535, 30771683)。

作者简介: 余方兵(1986—), 男, 江西上饶人, 主要从事木塑复合材料的研究。福州 福建农林大学材料工程学院, 350002。

*通信作者: 杨文斌(1966—), 男, 福建福州人, 博导, 教授, 从事木塑复合材料的研究。福州 福建农林大学材料工程学院, 350002。

Email: fafuywb@163.com。

电子转移生成催化剂的原子转移自由基聚合 (AGET ATRP) 方法对竹粉进行接枝改性处理, 然后将这种改性的竹粉与 PETG 塑料进行共混制备竹粉/PETG 复合材料, 并采用动态热机械分析 (dynamic mechanical analysis, DMA) 和环境扫描电镜 (environmental scanning electronic microscopy micrograph, ESEM) 技术对该工艺改性效果进行测试分析, 以期为新型改性竹粉/PETG 复合材料的开发提供理论与实验依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

竹粉 (BF): 60-80 目, 含水率 8.1%, 浙江临安市明珠竹木粉有限公司; 聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯 (Polyethylene terephthalate glycol, PETG): GN071, 美国伊斯曼有限公司; 2-溴异丁酰溴 (2-bromoisobutyryl bromide, BIBB, 98%), 购自成都贝斯特试剂有限公司; 甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate, MMA)、N-甲基吡咯烷酮 (N-methyl pyrrolidone, NMP)、三苯基膦 (triphenyl phosphine, PPh₃)、抗坏血酸 (VC) 均为分析纯, 购自天津市福晨化学试剂厂; FeCl₃·6H₂O、N,N-二甲基甲酰胺 (N,N-Dimethylformamide, DMF)、无水硫酸镁、无水乙醇、甲醇及四氢呋喃均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 无水硫酸钠为分析纯, 购自西陇化工股份有限公司; 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。

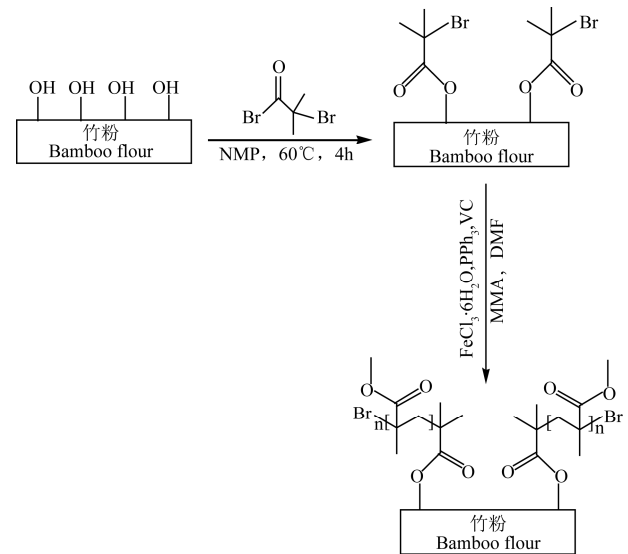
1.2 竹粉大分子引发剂 (BF-Br) 的制备

依照文献^[19]的方法, 将竹粉放入 105℃ 烘箱中干燥 8h, 至绝干。称取 5 g 竹粉放入 250 mL 带有恒压漏斗的圆底烧瓶中, 然后在烧瓶中加入 40 mL NMP, 安装气体节门阀, 抽真空/充氮气, 反复 3 次。在通氮气的状态下于漏斗中混合 6 mL NMP 与 4 mL BIBB, 在冰水浴中逐滴加入混合液, 待滴加完溶液后在 60℃ 下反应 4 h。反应产物用无水乙醇索氏抽提 8h 后在 50℃ 下真空干燥 24 h, 备用。

1.3 聚甲基丙烯酸甲酯接枝改性竹粉的制备

竹粉表面接枝共聚甲基丙烯酸甲酯参照文献^[24]方法进行: 在三口烧瓶中加入 5 mL DMF 作为溶剂, 然后依次加入 0.25 g BF-Br、0.0838 g (0.31mmol) FeCl₃·6H₂O、0.1626 g (0.62mmol) PPh₃、9 g (0.09mol) MMA 及 0.1638 g (0.93mmol) VC, 混合均匀, 通氮气 5min。在氮气保护下, 将反应装置移入 65℃ 水浴中反应 4 h。待反应结束后, 反应产物用甲醇、丙酮、四氢呋喃洗涤过滤后, 在 50℃ 下真空干燥 24 h, 得到 PMMA 包覆的竹粉。该竹粉用索氏提取

器以四氢呋喃抽提 48 h 以除去非接枝的 PMMA, 用于后续测试。整个反应如图 1 所示。



注: MMA (methyl methacrylate) 为甲基丙烯酸甲酯、NMP 为 N-甲基吡咯烷酮 (N-methyl pyrrolidone), DMF 为 N,N-二甲基甲酰胺 (N,N-dimethylformamide)。

图 1 竹粉表面接枝聚合 MMA 反应示意图

Fig.1 Reaction scheme for forming MMA grafted onto the bamboo flour (BF) surface

1.4 竹塑复合材料的制备

将竹粉与 PETG 放入转矩流变仪中进行混炼。混炼温度 190℃、转速 40 r/min, 混炼时间 6 min, 混合完成后, 经粉碎后粒料放入平板硫化机中热压成型, 热压温度为 185℃, 压力为 10 MPa, 时间为 4 min, 制备 PETG 竹塑复合材料。其中, 竹粉质量分数为 20%、30%、50%。

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 作基质材料压片进行测试。

1.5.2 环境扫描电镜分析

采用 XL30 型 PHILIPS 环境扫描电镜 (荷兰 FEI 公司) 观察竹粉接枝改性前后的竹塑复合材料冲击断面形貌, 断面预先进行喷金处理。

1.5.3 弯曲性能

按照 GB/T 9341-2000 标准, 采用 CMT-6104 型万能试验机 (深圳市新三思计量技术有限公司) 测试复合材料三点弯曲性能, 跨距 36 mm, 加载速率为 5 mm/min。试验结果为 6 个试样测试的平均值。

1.5.4 动态机械力分析 (dynamic mechanical analysis, DMA)

采用 242D 型动态机械力分析仪 (德国 NETZSCH 公司), 运用三点弯曲方法测试竹塑复合材料的储存

模量和损耗角正切。试样尺寸为 45 mm×6 mm×2 mm，测试温度为 20~150℃，升温速率为 5℃/min，测试频率为 2 Hz，应变振幅为 60 Hz。

2 结果与分析

2.1 聚甲基丙烯酸甲酯接枝改性竹粉的红外分析

竹粉表面具有很强的极性，将其与塑料进行复合时，相容性差且竹粉在塑料基质中极易团聚，因此有必要对竹粉进行表面处理，降低表面极性，使异质材料在复合过程中容易分散融合，达到界面相容。采用 FTIR 对接枝改性后的竹粉进行表征，并以甲基丙烯酸甲酯和竹粉为对照样，其测试结果如图 2 所示。对照 PMMA 的红外谱图，在波数为 2 954 和 3 000 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对应于甲基丙烯酸甲酯基团中 C-O-C 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，接枝改性后的竹粉在上述位置均有特征吸收峰出现，说明甲基丙烯酸甲酯已成功地接枝到竹粉表面上。

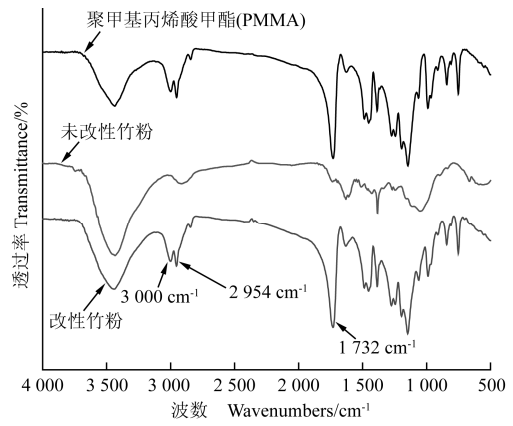
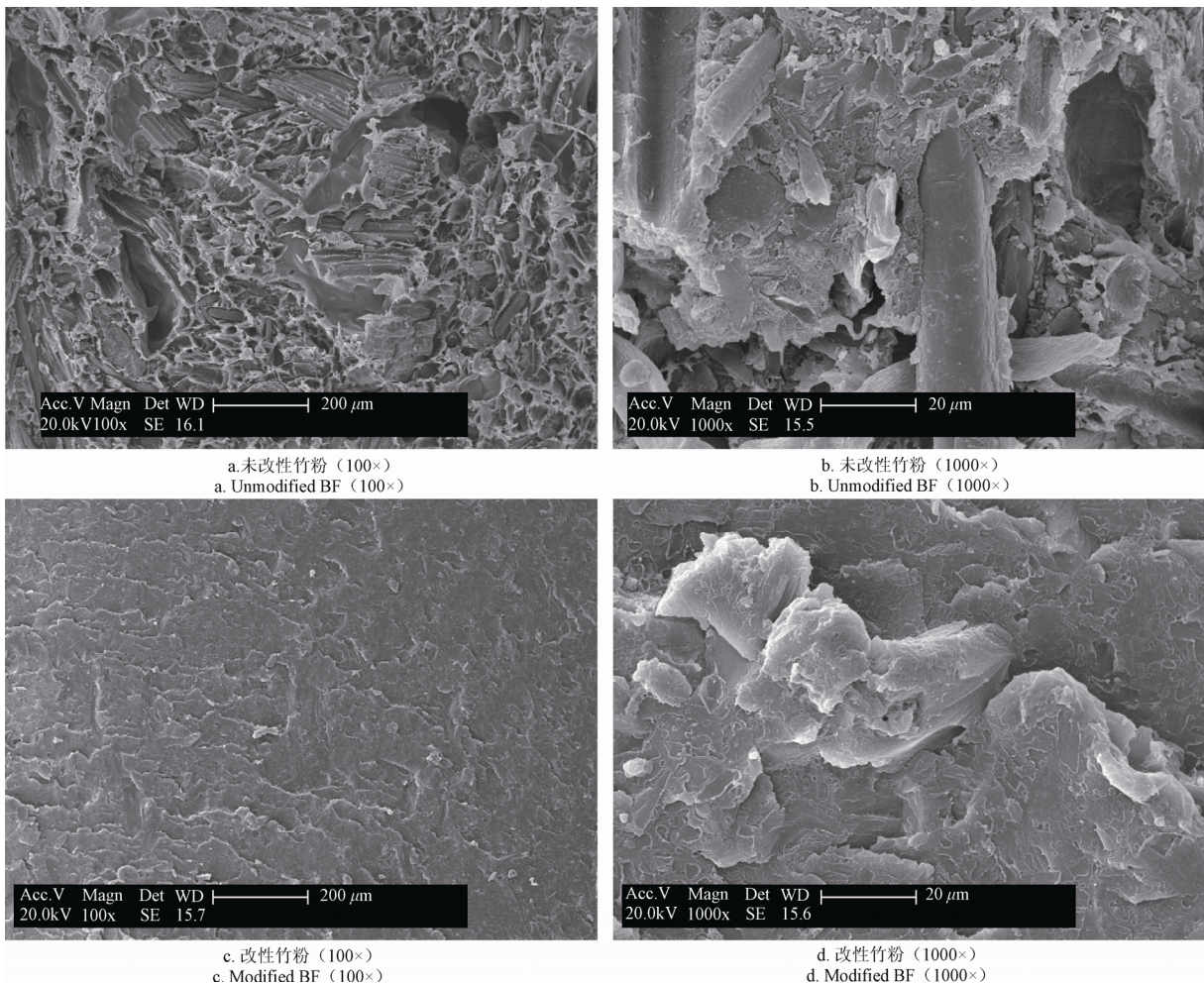


图 2 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 及改性前后竹粉的红外光谱图

Fig.2 Fourier transform infrared spectroscopy spectra of polymethyl methacrylate (PMMA), unmodified bamboo flour BF, modified BF

2.2 竹粉/ PETG 复合材料断面的 SEM 分析

图 3 为竹粉质量分数为 30%的竹塑复合材料冲击断面的 SEM 照片。由图 3a 和 b 可知，未改性的



a. 未改性竹粉 (100×)
a. Unmodified BF (100×)

b. 未改性竹粉 (1000×)
b. Unmodified BF (1000×)

c. 改性竹粉 (100×)
c. Modified BF (100×)

d. 改性竹粉 (1000×)
d. Modified BF (1000×)

注：竹粉质量分数为 30%
Note: Bamboo flour BF content is 30%.

图 3 竹粉/聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯 (PETG) 复合材料的 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs of BF/polyethylene terephthalate glycol (PETG) composites

竹粉与 PETG 基体间存在清晰的相界面, 且有明显的竹粉裸露或被拔出后所留下的空穴, 说明未改性的竹粉与 PETG 基体之间的相互作用力较差, 两者不能很好相容。从图中还可看出, 竹粉颗粒在基体中分布散乱, 团聚现象比较严重。由图 3c 和 d 可知, 竹粉经接枝改性后, 其复合材料断面平整, 两相界面不明显, 竹粉颗粒被均匀地包覆在 PETG 基体中, 基本不存在纤维被拔出现象, 表明采用 AGET ATRP 方法对竹粉进行接枝改性是提高竹粉与 PETG 的界面相容性的有效方法, 这在下述力学性能上也得到了验证。

2.3 竹粉/PETG 复合材料弯曲性能分析

图 4 反映了竹粉改性前后不同含量对材料弯曲性能的影响。由图可知, 随着竹粉含量的增加, 复合材料的弯曲模量逐渐增大, 而弯曲强度则呈现先增加后降低的趋势。造成这一结果的原因可能有: ①竹粉为刚性材料, 它的存在会对周围基体产生束缚作用, 会限制基体塑性的发挥; ②竹粉颗粒间的作用力较强, 随着竹粉含量的增加, 其在塑料基体中的团聚加剧, 极易引起复合材料内部应力集中, 产生缺陷的几率增大; ③随着竹粉含量的增加, 竹塑复合材料中弱边界层增加, 断裂发生在弱边界层的几率增大^[25]。

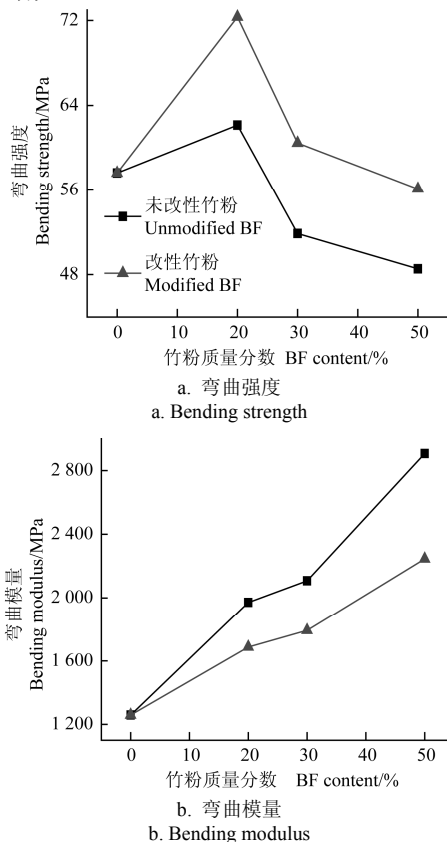


图 4 竹粉质量分数对竹粉/PETG 复合材料弯曲强度和弯曲模量的影响

Fig.4 Effect of bamboo flour (BF) content on flexural strength and modulus of BF/PETG composites

与未改性竹粉/PETG 复合材料相比, 竹粉经接枝改性后, 其复合材料的弯曲强度得到大幅度提高, 说明竹粉表面 PMMA 的包覆能够有效增强竹粉与 PETG 基体之间的界面粘接。未经改性竹粉与 PETG 间仅仅依靠有限的机械缠绕, 相互作用力较弱, 且因竹粉颗粒间具有较强的作用力, 使得竹粉具有一定的团聚倾向, 当承受一定外力作用时, 这些团聚点很容易引起应力集中, 进而导致竹粉/PETG 复合材料的力学性能下降^[25]; 而当竹粉表面接枝 PMMA 后, 竹粉表面自由能降低, 促进了竹粉在基体中的分散, 团聚现象减少, 复合材料的力学性能随之提高。

2.4 竹粉/PETG 复合材料的动态力学分析

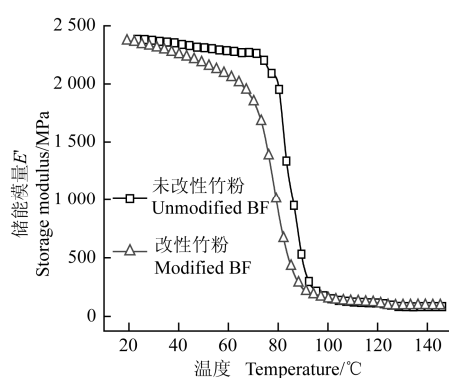
材料的动态力学行为是指材料在振动条件下, 即在交变应力 (或交变应变) 作用下做出的响应, 通过动态力学分析可以得到材料动态模量和力学损耗等一些重要参数, 为认识材料的结构与性能的关系提供了依据。

图 5 为竹粉质量分数为 30% 的竹粉/PETG 复合材料的动态力学性能测试曲线。由图 5a 可知, 竹粉改性前后, 复合材料的储能模量均随温度的升高而逐渐下降: 当温度升高到 70℃ 时, 未改性竹粉/PETG 复合材料储能模量开始下降, 并在 100℃ 达到最低值, 但是竹粉经 PMMA 改性后, 复合材料的储能模量在 40℃ 左右就开始呈现下降趋势, 这是由于随着温度的升高, 接枝的 PMMA 分子导致 PETG 分子链活动能力增强, 进而造成材料储能模量下降。值得注意的是在相同温度下 (100℃ 以下), 未改性竹粉/PETG 复合材料的储能模量明显高于改性竹粉/PETG 复合材料。一方面是由于在未改性竹粉/PETG 复合材料中, 刚性的竹粉在一定程度上阻止了 PETG 链段运动, 因而储能模量较高; 另一方面, 竹粉经 PMMA 改性后, 导致体系内分子末端基数量增加, 增加了自由体积, 这样就为 PETG 分子链段提供更多的运动空间, 进而导致材料弹性模量下降所致, 但是这种差距随着温度的增加而逐渐缩小, 在 100℃ 以上时, 完全消失。这从另一角度上暗示随着温度的升高, PMMA 分子对复合材料储能模量的影响也正逐渐减弱, 高温下, 充足的热能大大提高了 PETG 链段运动能力, 由于热膨胀, 增加了自由体积, 此时热能的影响远远超出 PMMA 对体系的影响。

图 5b 是复合材料的损耗因子随温度的变化曲线。由图可知, 未改性竹粉/PETG 复合材料在 90℃ 附近出现一个损耗峰, 这是 PETG 的玻璃化转变温度, 对应的是 PETG 分子链段开始运动温度。但是竹粉经 PMMA 改性后, 复合材料的玻璃化转变温

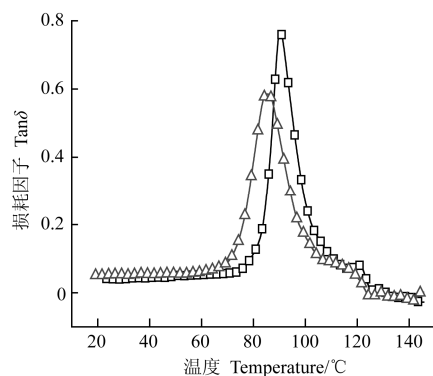
度迅速降到 85℃。一般来讲,玻璃化转变温度越高,其分子刚性越大,运动越困难。在本试验中,竹粉经 PMMA 改性后,复合材料的玻璃化转变温度明显降低,这表明在改性竹粉/PETG 复合材料中,PETG 分子链段活动能力增强。这主要是由于竹粉表面接枝 PMMA 后,相当于增加了单位体积内分子末端基团数量,导致自由体积增加,因而促使 PETG 分子链段运动能力的提高。

值得一提的是在图 5b 中,不难发现竹粉改性前后的复合材料均出现单一损耗峰,并且峰位向低温方向移动,意味着竹表面接枝的 PMMA 与 PETG 分子具有很好的相容性,PMMA 可以充当竹粉与 PETG 有效的增容剂,有利于复合材料力学性能的提高。



a. 储能模量与温度的关系

a. Variation in storage modulus with temperature



b. 损耗因子与温度关系

b. Variation in loss tangent with temperature

图 5 竹粉/PETG 复合材料动态力学性能

Fig.5 Dynamic thermal mechanical properties of BF/PETG composites

3 结 论

1) 通过采用 AGET ATRP 对竹粉进行接枝改性处理,复合材料的弯曲强度有了显著提高,如竹粉质量分数为 30%复合材料改性后其弯曲强度提高了 16%。

2) 环境扫描电镜结果显示,改性后竹粉在 PETG 中的分散性及其与 PETG 的相容性都得到改善。

3) 动态力学性能分析表明,竹粉表面接枝 PMMA 对 PETG 基竹塑复合材料具有增容作用,有利于竹塑复合材料力学性能改善。

[参 考 文 献]

- [1] Takahashi I, Sugimoto T, Takasu Y, et al. Bamboo fiber reinforced thermoplastic molding made of steamed wood flour[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(21): 6841—6849.
- [2] 吴秋宁, 杨文斌, 余方兵, 等. 可逆热致变色竹塑复合材料的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(4): 41—45.
Wu Qiuning, Yang Wenbin, Yu Fangbing, et al. Properties of reversibly thermochromic bamboo/plastic composite[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(4): 41—45. (in Chinese with English abstract)
- [3] Kim J Y, Peck J H, Hwang S H, et al. Preparation and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/bamboo flour composites with a novel block copolymer as a coupling agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(4): 2654—2659.
- [4] 杨文斌, 章耀林, 陈恩惠, 等. 竹粉/高密度聚乙烯复合材料动态流变特性[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 288—292.
Yang Wenbin, Zhang Yaolin, Chen Enhui, et al. Dynamic rheological properties of bamboo flour/high density polyethylene (HDPE) composite[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(7): 288—292. (in Chinese with English abstract)
- [5] Zhang J, Rizvi G M, Park C B. Effects of wood fiber content on the rheological properties, crystallization properties and cell morphology of extruded HDPE/wood fiber composites foams[J]. BioResources, 2011, 6(4): 4979—4989.
- [6] 周吓星, 陈礼辉, 林巧佳. 竹粉/聚丙烯发泡复合材料的增韧效果[J]. 农业工程学报, 2013, 29(2): 266—272.
Zhou Xiaxing, Chen Lihui, Lin Qiaojia. Toughening effect of bamboo flour/polypropylene foamed composite[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(2): 266—272. (in Chinese with English abstract)
- [7] 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.
- [8] 于旻, 何春霞, 刘军军, 等. 不同表面处理麦秸秆对木塑复合材料性能的影响[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(9): 171—177.
Yu Min, He Chunxia, Liu Junjun, et al. Effects of different surface treatment for wheat straw on performances of wood-plastic composites[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2012, 28(9): 171—177. (in Chinese with English abstract)
- [9] Xu Min, Cai Zhi. Effects of different modifiers on the properties of wood-polymer composites[J]. *Journal of Forestry Research*, 2004, 15(1): 77—79.
- [10] Islam M S, Hamdan S, Jusoh I, et al. The effect of alkali pretreatment on mechanical and morphological properties of tropical wood polymer composites[J]. *Materials and Design*, 2012, 33: 419—424.
- [11] Yan J X, Hill C A S, Xiao Z F, et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review[J]. *Composites: Part A*, 2010, 41(7): 806—819.
- [12] Dong Wenjie, Song Yongming, Wang Qingwen, et al. Improvement in compatibility and mechanical properties of modified wood fiber/polypropylene composites[J]. *Frontiers of Forestry in China*, 2008, 3(2): 243—247.
- [13] 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*, 2010, 41(2): 199—206.
- [14] 胡圣飞, 赵敏, 张冲, 等. 微波辐照处理 PVC/稻壳粉复合材料的吸水性能[J]. *合成树脂及塑料*, 2009, 26(1): 27—30.
Hu Shengfei, Zhao Min, Zhang Chong, et al. Study on water absorption of PVC/rice hull powder composites[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2009, 26(1): 27—30. (in Chinese with English abstract)
- [15] 李芳, 李建章, 母军. 木粉改性处理与木塑复合材料性能研究[J]. *塑料科技*, 2010, 38(5): 57—61.
Li Fang, Li Jianzhang, Mu Jun. Study on modification of wood powder and properties of wood-plastic composite[J]. *Plastics Science and Technology*, 2010, 38(5): 57—61. (in Chinese with English abstract)
- [16] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/“living” radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(20): 5614.
- [17] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, et al. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris(triphenylphosphine) ruthenium(II)/methylaluminum bis(2, 6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: Possibility of living radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 1995, 28(5): 1721—1723.
- [18] Carlmark A, Malmström E. Atom transfer radical polymerization from cellulose fibers at ambient temperature[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(6): 900—901.
- [19] Liu Zhaotie, Sun Changan, Liu Zhongwen, et al. Adjustable wettability of methyl methacrylate modified ramie fiber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(5): 2888—2894.
- [20] Lindqvist J, Nyström D, Östmark E, et al. Intelligent dual-responsive cellulose surfaces via surface-initiated ATRP[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(8): 2139—2145.
- [21] 曾亮. 纳米羟基磷灰石表面改性及其增强 PCL 复合材料性能研究[D]. 湖南: 湘潭大学, 2010.
Zeng Liang. Surface Modification of Hydroxyapatite Nanoparticles and Performance Study of Its Reinforced PCL Composites[D]. Hunan: Xiangtan University, 2010. (in Chinese with English abstract)
- [22] Tsarevsky N V, Matyjaszewski K. “Green” atom transfer radical polymerization: from process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2270—2299.
- [23] Min K, Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization in microemulsion[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(20): 8131—8134.
- [24] Zhang Lifen, Cheng Zhenping, Shi Suping, et al. AGET ATRP of methyl methacrylate catalyzed by FeCl₃/iminodiacetic acid in the presence of air[J]. *Polymer*, 2008, 49(13/14): 3054—3059.
- [25] 王茹. 木粉填充聚丙烯复合材料的制备和性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
Wang Ru. Preparation and Performance Research for Wood Flour Filled Polypropylene[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011. (in Chinese with English abstract)

Bamboo flour modifying by grafted improves mechanical property of bamboo-plastic composites

Yu Fangbing, Song Jianbin, Wu Qiuning, Chen Lihong, Yang Wenbin*

(College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: In order to improve the interfacial bonding strength of bamboo flour and polyethylene terephthalate glycol (PETG) matrix and broaden the application fields of bamboo flour filled PETG composites, in this study, we applied the method of AGET (activators generated by electron transfer) ATRP (atom transfer radical polymerization), and straightforwardly grafted methyl methacrylate (MMA) from the bamboo flour surface using the 2-bromoisobutryl bromide (BIBB) functionalized bamboo flour as a macro-initiator, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the catalyst, triphenylphosphine (PPh_3) as the ligand, and ascorbic acid as the reducing agent. And then Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to examine the changes of surface groups before and after modification. Simultaneously, the bamboo flour filled PETG composites were prepared by a melt blending and compression molding process. The flexural properties of bamboo flour/PETG composites were investigated, and the impact fractured surfaces of unmodified and modified bamboo flour filled PETG composites were observed by an environmental scanning electronic microscopy micrograph (ESEM) in succession. In addition, the effect of the grafted bamboo flour on the dynamic thermal mechanical properties (storage modulus E' , glass transition temperature T_g , and loss tangent $\tan\delta$) of bamboo flour/PETG composites was also investigated. The results showed that the obvious variety of FTIR of the bamboo flour after grafting modification (the intensities of the bands at 1732 cm^{-1} strengthened and the peak at 3000 and 2954 cm^{-1} appeared in the spectra of grafted substrates) confirmed that the grafting reaction had taken place; and PMMA was successfully grafted onto the bamboo flour surfaces. The flexural tests showed that the flexural properties of the grafted bamboo flour filled PETG composites were better than those of unmodified ones. When the grafted bamboo flour content was 30%, the flexural strength of the composite increased 16%, compared to bamboo flour/PETG composites of an equal amount of unmodified bamboo flour. This fact shows that the grafting modification of bamboo flour by coating a layer of PMMA is an effective method to improve internal bond strength between bamboo flour and PETG matrix. Furthermore, a dynamic mechanical analysis (DMA) and morphology observations well substantiated the above-mentioned mechanical results. The results of a dynamic mechanical analysis (DMA) showed that the peak value of $\tan\delta$ decreased and the glass transition temperature (the position of the maximum in $\tan\delta$) decreased after grafting modification. Comparing with the corresponding $\tan\delta$ curves of the composites, it was also found that the curves of the grafted bamboo flour filled PETG composites appeared to exhibit only one peak during the heating process. This result suggests that PMMA could act as a compatibilizer to enhance the interfacial compatibility between bamboo flour and a PETG matrix. From the impact fracture morphologies of ESEM, it can be concluded that the bamboo flour exhibits good dispersion in a PETG matrix after grafting modification, i.e., the grafted bamboo flour had better interfacial compatibility with a PETG matrix than unmodified ones, and interface bonding between grafted bamboo flour and a PETG matrix was good. The research results in this paper have great practical significance on improving the properties of bamboo flour/PETG bamboo-plastic composites by a bamboo flour surface treatment.

Key words: composite materials, grafting, bamboo, AGET ATRP, PETG, properties

(责任编辑: 刘丽英)