

竹纤维的接枝改性及其在聚对苯二甲酸乙二醇酯/竹纤维共混物中的应用

刘杭忠^{1*}, 邱丽清¹, 关怀民², 付兴平¹

(1. 武夷学院生态与资源工程学院, 福建省竹材工程技术研究中心,

福建省生态产业绿色技术重点实验室, 武夷山 354300;

2. 福建师范大学化学与材料学院, 福建省高分子材料重点实验室, 福州 350007)

摘要:通过接枝反应制备 BF-g-SMA 相容剂, 增容聚对苯二甲酸乙二醇酯/竹纤维(PET/BF)共混物, 探究 BF-g-SMA 相容剂用量和 PET/BF 质量比对 PET/BF 共混体系的影响, 并通过红外光谱、扫描电镜及差示扫描量热仪及熔融指数仪器进行性能表征。结果显示, 相容剂用量为 6% 和竹纤维用量为 20% 下, 增容效果最好。此时, PET/BF 共混物的熔融指数最大、密炼时扭矩最小, 流动性最好; 共混物的表面较光滑、竹纤维与聚合物基体的结合较好; 熔融温度、结晶温度、结晶焓及结晶度较适宜。

关键词:竹纤维; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 甲基丙烯酸十八烷基酯; 接枝; 相容性

塑料工业日新月异的发展, 其中木塑复合材料更是广受欢迎, 它是一种以高分子树脂为基体, 添加天然植物纤维(木粉、竹粉等)为辅助原料, 通过挤出、注塑等制备、成型工艺而成的环保型复合材料。其中, 植物性辅料的作用非常突出, 不仅赋予木塑复合材料可降解性, 在一定程度上还大幅度降低了材料中高分子树脂的含量, 无形中降低了制造成本^[1]。随着人类对自然环境保护的高度重视, 木塑复合材料已经在世界各国得到了充分的发展应用, 如建筑、交通、轻工等领域。但木材的生长周期长, 加上长期的过度砍伐与利用, 带来极其严重的后果, 如水土流失, 而竹材因生长周期很短, 天然可降解, 被大力开发利用。目前, 以高分子树脂为基体, 竹材代替木材后, 制得的材料被称为竹塑复合材料。不管是竹材, 还是木材, 其表面均富含极性羟基和酚羟基, 是亲水性物质, 而高分子树脂则为非极性的疏水物质, 因此二者的结合必然会在界面结合不佳、相容性差的问题, 在很大程度上影响了竹塑复合材料的拉伸、弯曲、冲击以及防霉性能^[2]。因此, 改善或解决两者的界面问题迫在眉睫。何文等^[3]以马来酸酐接枝聚乙烯作相容剂来增容聚乙烯/竹粉体系, 宋剑斌等^[4]采用马来酸酐接枝聚乙烯等多种相容剂增容高密度聚乙烯/竹粉体系, 余方兵等^[5]将甲基丙烯酸甲酯接枝到竹粉上来增容竹粉/PETG 共混物。此外, 添加适量阻燃剂可以提高竹塑复合材料(如(竹纤维/聚丙烯))的阻燃性能, 当 MPP 质量分数为 30%(wt)时, 复合材料的 LOI 达到 24.3%^[6]; 还可通过添加多巴胺, 抑制竹粉本身的亲水性, 增强竹粉/HDPE 复合材料的力学性能^[7]。本文将甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)接枝到竹纤维(BF)上, 制备 BF-g-SMA 相容剂, 对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/竹纤维(BF)共混物进行增容, 制备竹塑复合材料, 并对其系列性能研究, 以期在更多领域上能得到应用。

1 实验部分

1.1 实验试剂

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET, CR-8828), 特性粘度 0.85~0.90 dl/g, 华润化工控股有限公司, 100℃

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.09.006

收稿; 2019-09-02; 修回; 2020-06-13;

基金项目: 福建省教育厅资助项目(JT180548), 福建省中青年教育科研项目(JAT190764);

作者简介: 刘杭忠(1989-), 男, 硕士研究生, 助教, 主要从事高分子复合材料的成型与加工和可再生生物质资源的利用;

* 通讯联系人, E-mail: fjnu304lab@163.com.

干燥后使用;竹纤维(BF),企业友情提供,100℃干燥后使用;甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA),分析级,阿拉丁生化科技股份有限公司;过氧化苯甲酰(BPO)、*N,N*-二甲酰胺(DMF),分析级,上海国药试剂厂。

1.2 实验过程

1.2.1 竹纤维接枝甲基丙烯酸十八烷基酯共聚物的制备 适量经 100 目筛子过筛的分布均匀的竹纤维在 30%过氧化氢溶液、80~100℃下进行氧化处理 0.5h,抽滤,在常温下晾置过夜。加入适量 DMF 溶剂和单体质量 10%的 BPO,常温搅拌 0.5h 混合均匀后,逐步控量地滴加 4 倍于竹纤维质量的甲基丙烯酸十八烷基酯单体,升温至 80℃反应 4h,产物经丙酮洗涤,60℃烘干,得粘稠态产物(BF-*g*-SMA),称量。(根据公式 $G = m_1 / m_0 \times 100\%$, m_1 和 m_0 为竹纤维和 BF-*g*-SMA 的质量,得接枝率为 58.6%)

1.2.2 增容 PET/BF 共混物的制备 按表 1、2 中物料配比,将聚对苯二甲酸乙二醇酯、竹纤维及制备的相容剂通过 LSHJ-20 型双螺杆挤出机(上海科创橡塑机械设备有限公司),在一定温度和转速条件下熔融挤出造粒,样品待测试。另外,按表 1、2 中所列物质的比例,采用 XS-300 型转矩流变仪进行密炼,获得扭矩-时间曲线。

表 1 不同相容剂用量的 PET/BF 共混物
Table 1 PET/BF blends of different compatilizer content

No	PET/g	BF/g	BF- <i>g</i> -SMA/g
B ₀	800	200	0
B ₁	800	200	20
B ₂	800	200	40
B ₃	800	200	60
B ₄	800	200	80

注:BF-*g*-SMA 相容剂质量分数分别为 0(2、4、6、8)%。

表 2 不同 PET/BF 质量配比的 PET/BF 共混物
Table 2 PET/BF blends of different PET/BF mass ratio

No	PET/g	BF/g	BF- <i>g</i> -SMA/g
A ₃	900	100	60
C ₃	700	300	60
D ₃	600	400	60
E ₃	500	500	60

注:BF 质量分数分别为 10(30、40、50)%。

1.3 测试与表征

取适量样品,采用 AVATAR-330 型红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技)测定红外光谱。挤出的圆形截面样条,经液氮淬断后,断面喷镀铂金,采用 EGA3 SBH 型扫描电子显微镜(SEM,捷克)观察淬火断面的形貌。称取 5~10mg 样品,采用 DSC214 型差示扫描量热仪(耐驰公司)进行 DSC 曲线测试和分析,升温速率为 10℃/min,扫描温度范围为 30~280℃。采用 AGS-X 型万能材料试验机(日本岛津公司)进行力学性能测试,拉伸速度 5mm/min,测得拉伸强度,每个样品重复五次。称取 8~10g 样品粉末,用 ZRZ1452 型熔体流动速率试验机(美特斯工业系统(中国)有限公司)测定样品的熔融指数。

2 结果与讨论

2.1 竹纤维接枝甲基丙烯酸十八烷基酯共聚物的红外光谱分析

为验证 SMA 是否已成功地接枝到 BF 上,通过红外光谱进行相应的结构分析是十分必要。从图 1

可知,SMA 曲线上有 2900 、 2834.5cm^{-1} 处的饱和 C—H 伸缩振动吸收峰, 1730.9cm^{-1} 处强烈的 C=O 伸缩振动特征峰, 1611.3cm^{-1} 处的 C=C 特征峰, 1112.6cm^{-1} 处为 C—C 伸缩振动特征峰;另外,BF 曲线上的基团特征峰也很突出,如明显的一OH 伸缩振动峰位于 3419.6cm^{-1} ,饱和 C—H 特征峰处于 2922.8 和 2853.1cm^{-1} ,C=O 特征峰则位于 1643.9cm^{-1} ,C—C 伸缩振动特征峰在 1034.7cm^{-1} 。经接枝反应制得的 BF-g-SMA,在红外光谱曲线上涵盖 BF 和 SMA 的所有特征峰,C=C 特征峰除外。因该反应是发生在 C=C 的加成反应,此外,接枝反应后形成的取代基使得许多基团发生了位移,如羟基、饱和烃、羰基等,且均有增强的趋势。SMA 与 BF 发生接枝反应的化学方程式如下图 2 所示。

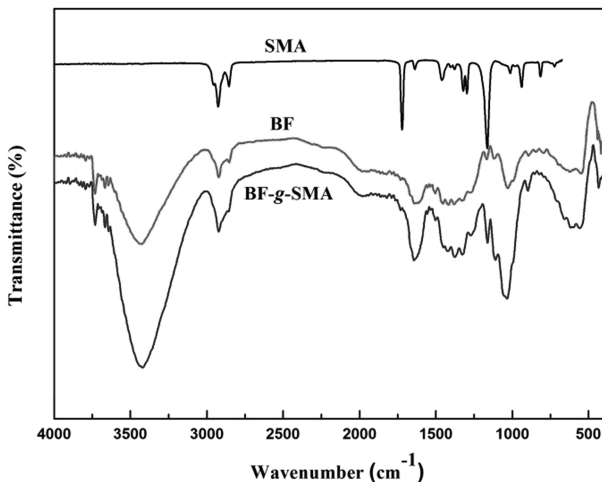


图 1 甲基丙烯酸十八烷基酯、竹纤维及其接枝共聚物的红外光谱图

Figure 1 FT-IR spectrum of SMA, BF and BF-g-SMA

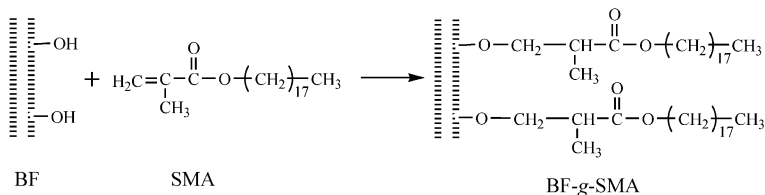


图 2 竹纤维接枝甲基丙烯酸十八烷基酯的反应式

Figure 2 The chemical reaction formula of BF-g-SMA

2.2 PET/BF 共混物的熔体扭矩-时间曲线分析

合适的相容剂及适宜的用量对 PET/BF 共混物的制备有着至关重要的作用。图 3 为不同相容剂用量的 PET/BF 共混熔体在密炼时的扭矩-时间曲线,从图中可见不同 BF-g-SMA 相容剂用量下的 PET/BF 共混加工的难易程度。共混时扭矩越大,说明加工越难进行。未添加相容剂时,扭矩值最高达 $110\text{N} \cdot \text{M}^{-1}$,加入 BF-g-SMA 相容剂后,扭矩发生明显的下降,当添加量达到 4% 及更高时,扭矩值为 $17\text{N} \cdot \text{M}^{-1}$ 。由此可知,在 BF-g-SMA 相容剂的作用下,PET/BF 的共混过程愈发容易进行,便愈容易获得稳定的 PET/BF 共混制品。此外,所有样品的平衡扭矩均在 200s 左右形成,且平衡扭矩值相近。结合 PET/BF 共混物的熔融指数测试结果,选择加入 6% 的相容剂,即 B₃ 样品。

2.3 PET/BF 共混物的熔融指数分析

图 4(a)和 4(b)是不同相容剂用量和 PET/BF 质量配比下 PET/BF 共混物的熔融指数(MI)曲线。随着相容剂用量的增加,共混物的 MI 值先上升后下降,用量为 6% 时 MI 值最大。随着竹纤维用量的增加,共混物的 MI 值呈现先小幅下降,后大幅降低的趋势。熔融指数是指 10min 内从毛细管流出的熔体质量,那么熔融指数越大表示共混物的流动性越好,越利于形成分散好的 PET/BF 共混物制品。竹纤维

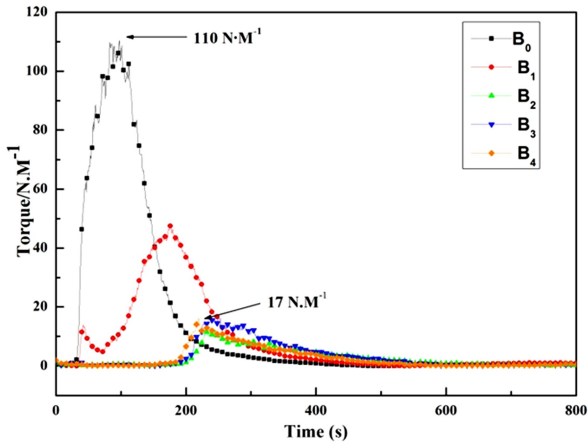


图 3 不同相容剂用量的扭矩-时间曲线

Figure 3 Torque-time curves of different compatibilizer content

的加入在一定程度上可以降低成本,但对提高共混物的机械性能不利(BF 质量分数为 0、10、20、30、40、50%时,共混物的拉伸强度分别为 14.1、11.6、10.4、7.3、2.4、0.6MPa),结合不同条件下 PET/BF 共混物的电镜图,选择竹纤维的添加量为 20%。

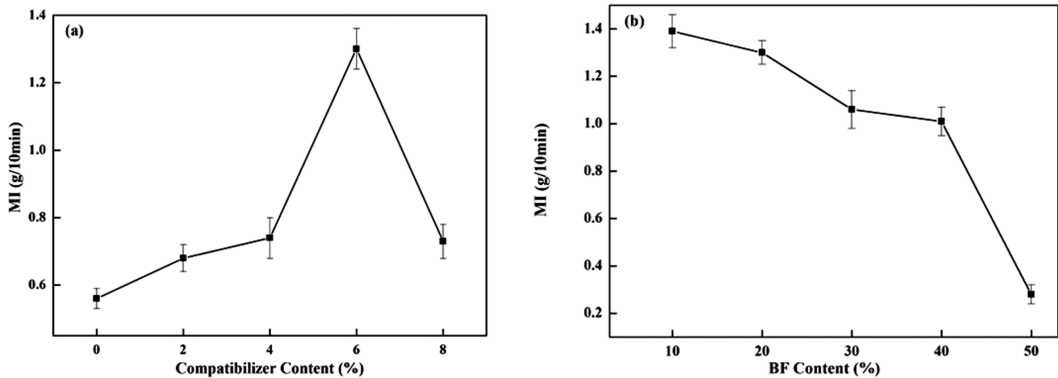


图 4 不同相容剂用量和 PET/BF 质量比下 PET/BF 共混物的熔融指数

Figure 4 Melting Index of different compatibilizer and PET/BF mass ratio for PET/BF blends

2.4 PET/BF 共混物的相容、结晶性和微观形貌分析

用差示扫描量热仪和扫描电子显微镜的测试结果来分析 PET/BF 共混物的相容性、结晶性及其结晶动力学,分别见图 5、6 及 7 和表 3、4。其中,图 5、6 和表 3、4 是样品升温 and 降温的 DSC 曲线,图 7 是 SEM 图。结合图表可知,随相容剂用量的增加,共混物的熔融温度略有提高,基本维持在 250℃左右,熔融焓变的变化也不大,因为发生熔融的主体是聚合物 PET,而 PET 的熔融温度在 255℃左右。熔融再结晶温度则明显上升,最大提高 8℃左右。相容剂的加入,改善了 BF 与 PET 基体的粘结,提高了结合力,PET 分子连段在较高温度下才能活跃运动,使得共混物熔融温度和结晶温度均提高。在共混过程中,作为部分结晶的聚合物,其晶区部分易受破坏,形成无定形部分,因此结晶度呈变小趋势。相应的电镜图是相容剂添加越多,共混物表面越光滑,可见的竹纤维和聚合物结合的越好,相容效果越好,结果和扭矩-时间曲线一致。

共混物的熔融温度和结晶温度均随竹纤维用量的增加而小幅提高,熔融焓、结晶焓变和结晶度均呈变小趋势。因为无定形结构的竹纤维共混过程中必然会破坏本有结晶的聚合物,在一定程度上限制了高

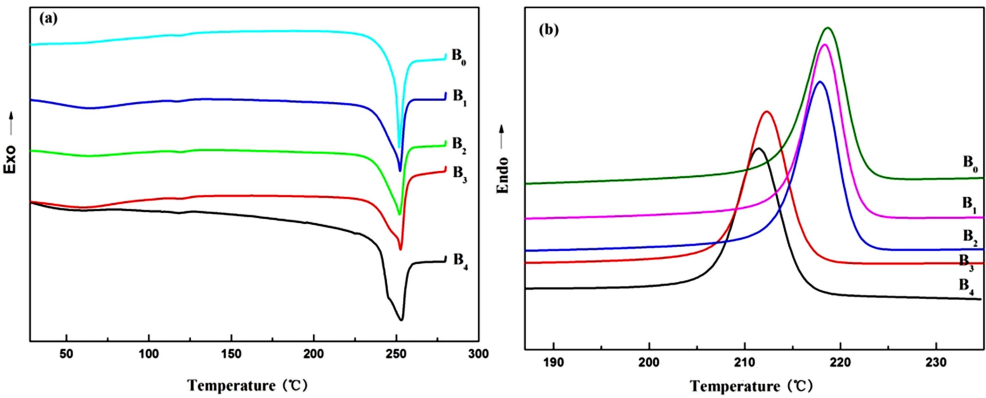


图 5 不同相容剂用量的 DSC 曲线
Figure 5 DSC curves of different compatibilizer content

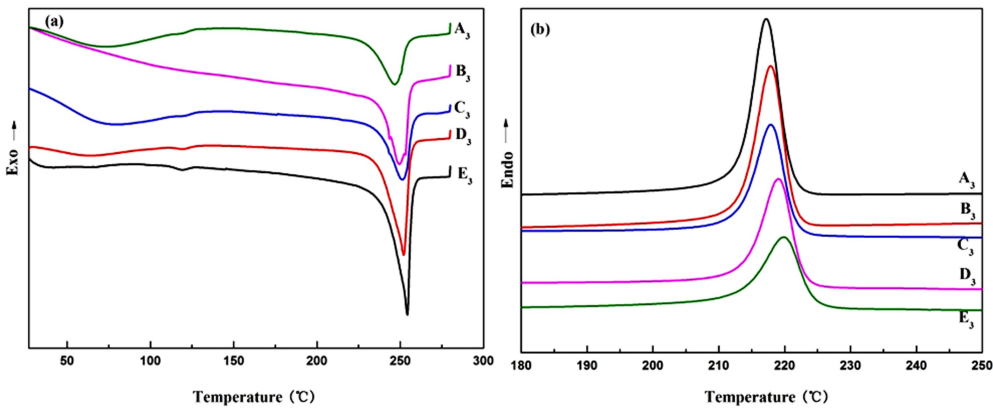


图 6 不同 PET/BF 质量配比的 DSC 曲线
Figure 6 DSC curve of different PET content

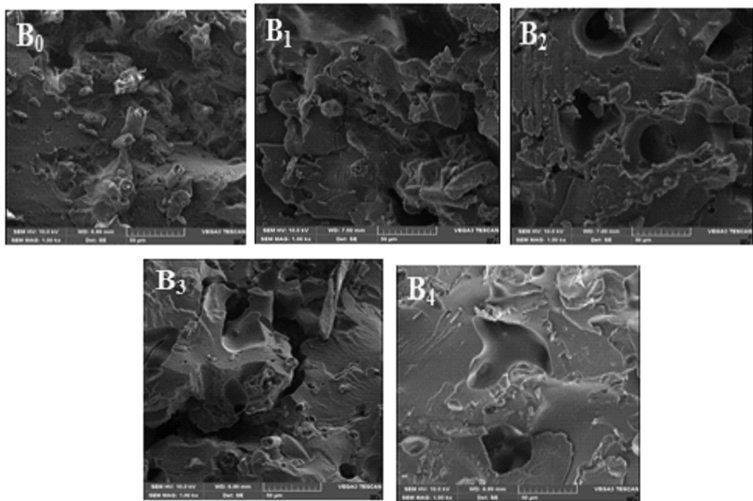


图 7 (a) 不同相容剂用量的电镜图
Figure 7 (a) SEM patterns of different compatibilizer content

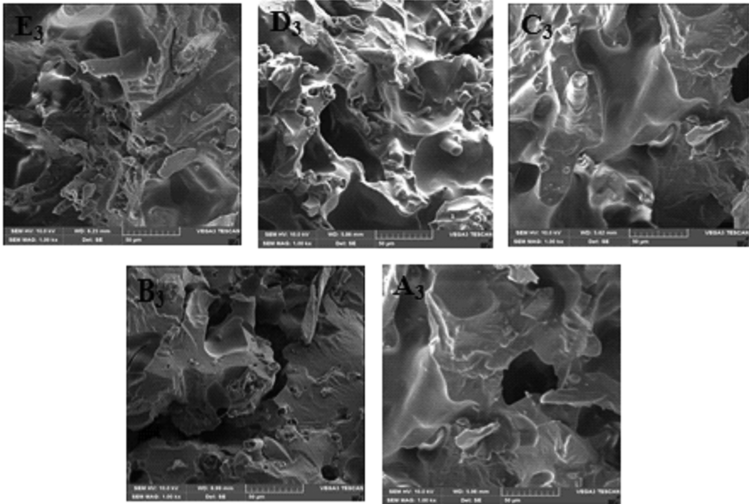


图 7 (b) 不同 PET/BF 质量配比的电镜图

Figure 7 (b) SEM patterns of different PET/BF mass ratio

表 3 不同相容剂用量的 DSC 数据

Table 3 DSC datas of different compatibilizer content

	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
$\Delta H_{m_1}(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	−0.89	−0.60	−0.72	−0.45	−1.03
$T_{m_1}/^{\circ}\text{C}$	251	251	252	252	253
$T_c/^{\circ}\text{C}$	211.90	212.77	218.30	218.86	219.13
$X_c/\%$	26.40	26.86	26.90	25.20	22.86
$\Delta H_c(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	36.97	37.61	38.27	39.28	32.00

表 4 不同 PET/BF 质量配比的 DSC 数据

Table 4 DSC datas of different PET/BF mass ratio

	E ₃	D ₃	C ₃	B ₃	A ₃
$\Delta H_{m_1}(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	−0.91	−0.75	−0.56	−0.45	−0.41
$T_{m_1}/^{\circ}\text{C}$	254	253	253	252	247
$T_c/^{\circ}\text{C}$	220.06	219.90	219.30	218.86	216.08
$\Delta X_c/\%$	13.34	17.98	20.22	25.20	22.34
	18.68	25.18	28.30	35.28	29.68

分子链段的运动,使得实际参与结晶的链段减少,因此体系的结晶度会下降。竹纤维在复合材料内部的缠结以及与 PET 的交联作用限制了分子链段的运动,因此复合材料的熔融焓和结晶焓有所降低。相应的电镜图变化表现为竹纤维越多,表面形貌上可见的竹纤维结构越明显,有明显的相分离现象,和熔融指数的分析结果一致。因此竹纤维的添加量是需要控制在一定范围内的。

3 结论

本文研究甲基丙烯酸十八烷基酯接枝到竹纤维上制备相容剂 BF-g-SMA,用来增容聚对苯二甲酸乙二醇酯/竹纤维共混物,分别通过扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱仪(FT-IR)、熔融指数仪(MI)、万能试验机及差示扫描量热仪(DSC)对 PET/竹粉共混材料的结构、断面微观形态、熔融指数、相容性、拉伸强

度及结晶性热稳定性等进行表征分析。其中,对制备的 BF-g-SMA 相容剂采用红外光谱进行结构验证,并描述接枝反应式。对增容后的 PET/BF 共混物进行 BF-g-SMA 相容剂用量和 PET/BF 质量配比的探索,主要通过熔体扭矩曲线、熔融指数、外观形貌、差示扫描量热分析等进行准确的研究。结果表明:随着相容剂用量的增加,PET/BF 共混物熔体的扭矩值明显下降,熔融指数明显上升后下降,综合考虑用量为 6% 最佳;随着竹纤维用量的提高,PET/BF 共混物的熔融温度、结晶温度上升,结晶度下降,表面粗糙、可见明显的竹纤维结构,结合拉伸强度值的变化,最后选择竹纤维用量为 20%。

参考文献:

- [1] 李大纲, 闫微丽, 何强. 南京林业大学学报, 2010, 8(3): 123~128.
- [2] Chaharmahali M, Hamzeh Y, Ebrahimi G. Polym. Bull, 2014, 71: 337~349.
- [3] 何文, 庄文皎, 蒋身学, 张齐生. 林产工业, 2014, 41(2): 12~15.
- [4] 宋剑斌, 文月琴, 徐建锋, 杨文斌. 塑料工业, 2014, 42(8): 105~108.
- [5] 余方兵, 宋剑斌, 吴秋宁, 陈丽红, 杨文斌, 侯伦灯. 复合材料学报, 2014, 31(3): 578~583.
- [6] 唐启恒, 任一萍, 王戈, 程海涛, 郭文静. 复合材料学报, 2020, 37(3): 554~558.
- [7] 胡小霞, 林健, 勇李铭, 陈政豪, 宋伟, 张双保. 东北林业大学学报, 2019, 47(3): 83~85.

Graft Modification of Bamboo Fiber and its Application in PET/BF Blends

LIU Hang-zhong^{1*}, QIU Li-qing¹, GUAN Huai-min², FU Xing-ping¹

(1. College of Ecology and Resources Engineering, Fujian Provincial Bamboo Engineering Technology Research Center, Fujian Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, Wuyi University, Wuyishan 354300, China; 2. College of Chemistry and Material, Key

Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: BF-g-SMA compatibilizer was prepared by grafting reaction as the compatibilizer of PET/BF blends. The optimum of BF-g-SMA compatibilizer and PET/BF mass ratio (BF content) were investigated by FT-IR, SEM, DSC and Melting Index. The results show that the dosage of compatibility agent and bamboo fiber are 6% and 20%, respectively. There are the smallest torque, the largest melting index and the best fluidity in the PET/BF blends. In addition, the surface of the blends are better smooth with good phase interface for bamboo fiber and the polymer matrix. Other than, the melting temperature, crystallization temperature, crystallization enthalpy and crystallinity are also suitable.

Key words: Bamboo fiber; Polyethylene Terephthalate; Octadecyl methacrylate; Grafting; Compatibility