

酸酐改性硫酸盐木质素增强 HDPE 复合材料的物理力学性能

唐梦菲,王明杰,陈 瑶\*,高建民

(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)

**摘 要:**针对硫酸盐木质素极性高、与 HDPE 复合难的问题,本研究使用顺丁烯二酸酐(MA)、丁二酸酐(SA)、邻苯二甲酸酐(PA)改性硫酸盐木质素(KL),并采用注塑法制备 KL/高密度聚乙烯(HDPE)复合材料。通过相容性分析模拟了改性 KL-HDPE 复合材料的相容性,分析复合材料的吸水性和吸水厚度膨胀率,通过三点弯曲表征了复合材料的弹性模量(MOE)和断裂模量(MOR)。结果表明,改性后复合材料的界面相容性提高,与 PA 改性的 KL 相比,MA、SA 改性的 KL 与 HDPE 具有较好的界面相容性。MA、SA 改性后的木素-HDPE 复合材料吸水速率降低,吸湿尺寸稳定性提高。PA 改性的木素-HDPE 复合材料吸水速率在前 500 h 较高,但在 500 h 以上,随着时间的延长其吸水速率低于未改性木素-HDPE 复合材料。其中,MA-PE 改性复合材料具有较好的耐久性和吸湿尺寸稳定性。MA、SA、PA 改性的木素-HDPE 复合材料 MOE 明显提高,分别提高了 71%、42%、17%。MA、SA 和 PA 改性除去了木质素中的大部分羟基,降低木质素的亲水性。改性后的复合材料 MOR 增加,其中 MA 改性 KL 复合材料的 MOR 增加最显著。

**关键词:**木质素;高密度聚乙烯;复合材料;酸酐;物理力学性能

**中图分类号:**S781.2      **文献标志码:**A      **文章编号:**1001-7461(2020)02-0202-06

Physical and Mechanical Properties of HDPE-Based Composites Reinforced with Anhydrides Modified Industrial Waste Lignin

TANG Meng-fei, WANG Ming-jie, CHEN Yao\*, GAO Jian-min

(College of Materials Science and Technology, Key Laboratory of Wood Material Science and Utilization of Ministry of Education, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Industrial alkali lignin (Kraft lignin) is widely derived from pulping black liquor, which has broad commercial using prospects. However, the high polarity of Kraft lignin (KL) makes it difficult to compound with HDPE. In this study, maleic anhydride (MA), succinic anhydride (SA), and phthalic anhydride (PA) were employed to modify KL. The modified KL/HDPE composite was manufactured using injection molding method. The compatibility of KL-HDPE composites was simulated by compatibility analysis. The water absorption and water swelling rate of the composites were analyzed. The modulus of elasticity (MOR) and modulus of rupture (MOE) of the composites were characterized by three-point bending. The results showed that the interfacial compatibility of the modified composites was improved. Compared with PA modified KL, MA or SA modified KL showed good interfacial compatibility with HDPE. The lignin-HDPE composite modified by MA or SA had reduced water absorption and improved moisture absorption dimensional stability. The PA-modified lignin-HDPE composite showed a little higher water absorption in the first 500 hours, but its water absorption was lower than that of the unmodified lignin-HDPE composite after 500 hours' soak. The composites manufactured with MA modified KL exhibited better water resist-

收稿日期:2019-05-28 修回日期:2019-07-28

基金项目:国家自然科学基金(51572028)。

作者简介:唐梦菲,女,硕士在读,研究方向:生物质材料。E-mail:fayetang@bjfu.edu.cn

\* 通信作者:陈 瑶,女,副教授,研究方向:木材热诱发变色。E-mail:ychen@bjfu.edu.cn

ance and hygroscopic dimensional stability. The MOE of MA, SA, PA modified lignin-HDPE composite were significantly improved (71%, 42%, and 17%, respectively). The modification could remove most of the hydroxyl groups in lignin, and the hydrophilicity of lignin was reduced as a result. The MOR of the modified composite increased. The strength increased significantly when composited prepared with MA modified KL.

**Key words:** lignin; high density polyethylene; composite material; anhydride; mechanical property

木质素是一种天然芳香族高聚物,其产量丰富,为仅次于纤维素的第二大天然高分子。工业木质素主要来源于制浆造纸黑液,但由于其化学结构复杂,反应活性低,难以直接利用。制浆造纸厂通常将其直接燃烧当作热源或随废水排放,其商业利用率仅为 1%~2%<sup>[1]</sup>。对环境造成严重的污染。如果能采用资源化技术,以黑液作为原料,对其加以开发并将其转化为可被利用的产品,变废为宝,从而为我国造纸工业环境污染治理提出一个新思路。目前研究人员针对工业木质素的利用已取得了一些成果<sup>[2-4]</sup>,为工业木质素的利用奠定了基础。随着化石资源的枯竭,木质素的合理利用对经济的可持续发展具有重要意义。硫酸盐木质素(Kraft lignin, KL)是工业木质素的一种,硫酸盐木质素在高分子材料领域具有广泛的应用,可与塑料复合制备木塑复合材料(WPC)<sup>[5]</sup>,是具有一定经济效益的环境友好型材料。木塑复合材料在景观、室内、建筑领域得到了广泛应用<sup>[6]</sup>。

在木材生长过程中,由于木质素的疏水性可以减少毛细管张力,从而运输水分和养料<sup>[7]</sup>。而在木质素与热塑性聚合物共混的过程中,由于木质素具有极性较高的羟基基团而使其与热塑性聚合物的界面结合性差,混合后相容性低,因此复合材料的机械性能会随着木质素添加量的提高而下降<sup>[8-10]</sup>。此外木质素中羟基的存在会影响复合材料与水接触后的尺寸稳定性和生物耐久性,其中酚羟基和甲基醚键的邻位反应活性最高<sup>[11]</sup>。为了改善木质素与热塑性聚合物间的相容性,在生产中常使用界面改性剂来改善两者的界面相容性,但常用的改性剂如增塑剂 DOP、DBP 大多对环境和人体健康有一定的危害<sup>[12]</sup>,因此可尝试通过对木质素进行改性以降低其极性。

研究表明,通过引发剂作用使单体在木质素上发生聚合反应得到接枝共聚物,接枝方法可分为自由基反应、开环反应和离子型反应<sup>[13]</sup>,其中开环接枝更适合作为填料与塑料混合制备复合材料。X. Yue 等<sup>[14]</sup>用甲基丙烯酸乙酯与木质素接枝,再与 PVC 共混,结果表明大部分木质素都参与了接枝反应。聂孙建等<sup>[15]</sup>使用不同相容剂制备麦秸秆纤维/聚乙烯复合材料,发现顺丁烯二酸酐接枝聚乙烯制

备的复合材料力学性能最佳。还有研究发现,对木质素进行胺化改性,使木质素苯环上酚羟基的邻位、对位及侧链羰基  $\alpha$  位置的氢原子与甲醛和胺或氨发生缩合反应,可以提高木质素的反应活性,增强木质素与聚合物基质的界面结合能力<sup>[16]</sup>。此外,环氧丙烷等试剂能与木质素发生环氧化反应,取代木质素上的反应性羟基,生成稳定的共价键。工业上常采用磺化改性,提高碱木质素的水溶性。

目前研究最多的是对木质素进行乙酰化改性,对木纤维进行乙酰化处理可以降低木纤维表面的亲水性,但乙酰化改性成本较高。为了改善硫酸盐木质素和 HDPE 的相容性和复合材料的耐水性,降低改性复合材料的成本,本研究提出使用顺丁烯二酸酐(MA)、丁二酸酐(SA)、邻苯二甲酸酐(PA)改性造纸黑液中得到的硫酸盐木质素,改善其与 HDPE 的相容性,使其生成的复合材料具有一定的弯曲强度和耐水性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

木质素从黄松(*Pinus ponderosa*)的造纸黑液中提取,经二氧化碳酸析进行纯化。采用 Ligno-Boost 工艺,先通入  $\text{CO}_2$  气体,将黑液的 pH 值从 13~14 降至 8~9;加入硫酸析出木质素后用蒸馏水洗涤,之后将酸析硫酸盐木质素在 70℃ 的烘箱中干燥 24 h 后备用。HDPE(HD-6733)熔体指数:33.0 g/10 min,密度 0.951 g/cm<sup>3</sup>(埃克森美孚公司,休斯顿)。

### 1.2 硫酸盐木质素的接枝共聚

将纯化处理后的 KL 在 70℃ 烘箱中干燥至达到恒重后,分别用顺丁烯二酸酐(MA)、丁二酸酐(SA)、邻苯二甲酸酐(PA)进行酯化改性处理。操作步骤如下:将木质素浸入含有 10% 有机酸酐的丙酮溶液中,比例为 1:20(w/v),在装有搅拌器的反应容器中,在温度(60±2℃)条件下加热回流 7 h。在反应结束后,将反应混合物真空干燥,除去大部分丙酮和试剂,之后分别用蒸馏水、热水、甲苯溶液洗涤 MA、PA 和 SA 的酯化产物,以除去未反应的酸酐和副产物,然后将其置于坩埚中,用蒸馏水洗涤改

性木质素直至达到 pH 中性,最后将产物在 70℃ 烘箱中干燥直至达到恒重。

### 1.3 改性 KL-HDPE 复合材料制备

本研究使用微加工设备(Xplore, DSM Research, Geleen, The Netherlands),通过注塑成型制备 WPC 复合材料样品。DSM Xplore 系统由 15 mL 锥形双螺杆混合器(MC 15 HT, Xplore)和 12 mL 注塑机(IM12, Xplore)组成,可以进行小批量处理,同时监控和控制工艺条件。将混合器的温度设定为 160℃,混合完成后,收集挤出物并投入注塑机。注塑机温度设定为 190℃。使用 ASTM 标准弯曲性能测试模具<sup>[17]</sup>,模腔尺寸为 3 mm×12 mm×120 mm,所有 WPC 样本中 KL(改性或未改性)与 HDPE 的质量比为 2:3。

### 1.4 改性 KL 与 HDPE 相容性模拟分析

为研究改性 KL 和 HDPE 的相容性,使用 Materials Studio (Version 6.0, Accelrys 公司,圣地亚戈,加利福尼亚)软件进行了相容性模拟分析。本试验选择 3 个参数评估共混物的相容性:Flory-Huggins 相互作用参数( $\chi$ )、结合能和混合能。Flory-Huggins 是一个描述高分子与溶剂混合时体系自由能变化的数学模型,它将高分子溶液假设为“似晶格”的理想化体系,进而分析了高分子和溶剂分子对混合熵变的影响和内能变化的影响。相互作用参数( $\chi$ )与混合能成正比关系,相互作用参数( $\chi$ )越小,共混物的相容性越好<sup>[18-20]</sup>。混合能越小共混物的相容性越好。通过 MS6.0 的可视化模块建立 KL、MA、SA、PA 和 HPDE 的分子模型,借助于 MS6.0 的 discover 模块和 forcite 模块,在 COMPASS 力场下经过几何步骤和能量最小化后,得到了具有优化结构的分子模型单体。使用 MS6.0 的混合模块可以确定 160℃ 下的相互作用参数( $\chi$ ),对上述共混模型分析,计算在 160℃ 下的结合能和混合能。

### 1.5 吸湿尺寸稳定性分析

吸水率测试:将注塑成型的弯曲样本切成相同的 2 部分,每部分尺寸为 3 mm×12 mm×60 mm。在 105℃ 下烘箱干燥 24 h,测量样品的质量、厚度和宽度。之后将样本浸泡于温度为 18.5℃ 的蒸馏水中,每 500 h 测量 1 次样品的质量、厚度和宽度,测量后放回水中。每种处理方式各测 5 个平行样,每次测量单个样本上的 5 个不同位置点的厚度和宽度。假设重量的增加与含水率(MC)的增加成正比,基于式(1)、式(2)和式(3)分别计算 MC 百分比,厚度膨胀(TS)和宽度膨胀(WS)。

$$MC/\% = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100$$

(1)

$$TS/\% = \frac{T_t - T_0}{T_0} \times 100$$

(2)

$$WS/\% = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

(3)

式中, $M_0$  为试样绝干质量, $M_t$  为时间  $t$  时的称重质量, $T_0$  为初始厚度, $T_t$  为时间  $t$  时的厚度, $W_0$  为初始宽度, $W_t$  为时间  $t$  时的宽度。

为了研究吸水率对厚度和宽度膨胀率的影响,计算 HDPE 复合材料的扩散系数( $D_A$ ), $D_A$  由吸水率和 Fick 扩散方程计算。

$$D_A = \frac{\pi}{16} \left( \frac{h}{MC_{\max}} \right)^2 \left( \frac{\partial MC}{\partial \sqrt{t}} \right)^2$$

(4)

式中, $MC_{\max}$  是测量结束时测量的最大 MC, $\partial MC / (\partial \sqrt{t})$  是 MC 与时间平方根关系曲线的斜率, $h$  是试样的厚度<sup>[21]</sup>。

### 1.6 机械性能测试

将制备的 KL-HDPE 复合材料试件在 22℃ 和相对湿度 63% 的条件下平衡 30 d,为弯曲测试做准备。弯曲弹性模量实验设备为万能力学试验机,通过三点加压,十字头速度为 1.3 mm/min。根据 ASTM D790 计算弹性模量(MOE)和断裂模量(MOR),每种处理方式各测 5 个平行样,取平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 相容性分析

模拟体系的相互作用参数( $\chi$ )如表 1 所示。 $(\chi)$ 与温度的变化曲线如图 1(a)所示。由图 1(a)可以看出,随着温度升高,曲线趋近于 0。KL 和酸酐改性木素的相互作用参数( $\chi$ )均为负值;而 HDPE-KL 和 HDPE-酸酐改性 KL 的相互作用参数( $\chi$ )均为正值。相互作用参数( $\chi$ )为 0 或负数表明共混物的相互作用更好,当温度为 160℃ 时,HDPE-酸酐改性 KL 的相互作用参数( $\chi$ )明显小于 HDPE-KL。这说明通过酸酐改性的 KL 与 HDPE 的相容性提高。

表 1 模拟体系的相互作用参数( $\chi$ )

Table 1 The interaction parameters ( $\chi$ ) of the simulation system

$X_{ij}$	HDPE	KL	MA	PA	SA
HDPE	0.000 0				
KL	5.207 0	0.000 0			
MA	3.862 5	-2.640 1	0.000 0		
PA	4.698 1	-1.846 9	12.7	0.000 0	
SA	3.656 2	-1.012 9	—	—	0.000 0

如图 1(b)所示,模拟体系的混合能变化呈现出与相互作用参数( $\chi$ )相似的趋势。混合能越低则混融性越好。从图 1(b)可以看出,MA-PE、SA-PE、PA-PE(分别为 MA、SA、PA 改性硫酸盐木质素与

HDPE 复合材料,以下均为简称)的混合能低于 KL-PE(未改性硫酸盐木质素与 HDPE 复合材料)的混合能,MA-PE 和 SA-PE 共混物的混合能与 PA-PE 的曲线相似但远低于 PA-PE 的混合能,这说明 MA、SA 改性的 KL 与 HDPE 复合材料的混溶性比 PA 改性 KL 与 HDPE 的混溶性好。

KL-PE、MA-PE、SA-PE 和 PA-PE 的结合能分布曲线如图 2 所示。在 blends 模块中计算复合材料的结合能,其中以 HDPE 为基础值(base),以 KL 和酸酐为筛选值(screen)。HDPE/HDPE 的结合能表示为  $E_{\text{base-base}}$  ( $E_{\text{bb}}$ ),MA、SA、PA/HDPE 的结合能表示为  $E_{\text{base-screen}}$  ( $E_{\text{bs}}$ ),MA/MA、SA/SA、PA/

PA 的结合能表示为  $E_{\text{screen-screen}}$  ( $E_{\text{ss}}$ )。从图 2 可以看出,复合材料的  $E_{\text{bb}}$ 、 $E_{\text{bs}}$  和  $E_{\text{ss}}$  之间存在显著差异。

相比之下,MA(−0.71 kJ/mol)的能量分布与 SA(−0.73 kJ/mol)相似,并且高于 PA(−0.87 kJ/mol)和 KL(−0.88 kJ/mol)。结果表明,PA-PE 的相容性略有提高,MA-PE 与 SA-PE 的相容性高于 PA-PE 和 KL-PE。

通过相容性分析可知,改性后的 KL 与 HDPE 复合的相容性提高了,且 MA 和 SA 与 HDPE 复合的相容性较好。这是由于酸酐单体与木质素分子接枝共聚,提高了界面的相容性。

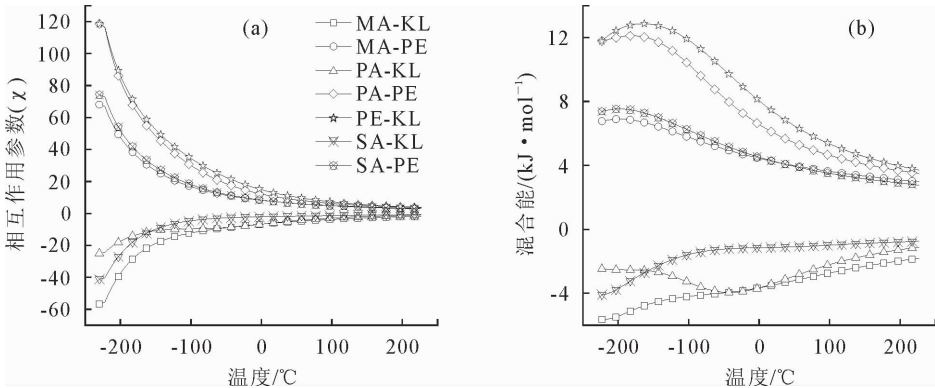


图 1 相互作用系数( $\chi$ )(a)和复合材料的混合能(b)  
Fig. 1 Interaction parameters ( $\chi$ ) (a) and mixing energy distribution of components (b)

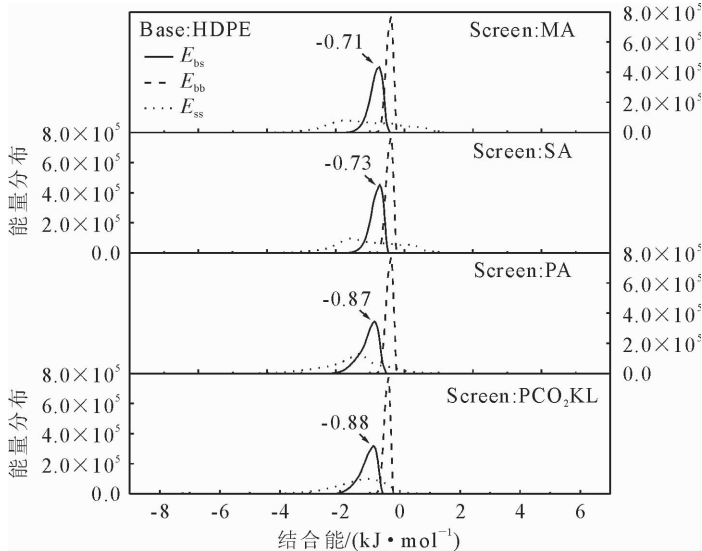


图 2 160℃下复合材料的结合能分布曲线  
Fig. 2 Binding energy distribution of blend pairs under 160℃

2.2 耐水性与吸水尺寸稳定性分析

未改性的 KL 和改性的 KL 复合材料的吸水率随时间变化曲线如图 3 所示,每个数据点代表 5 次重复测试的平均值,随着浸泡时间增加,复合材料的含水率均先线性增加后趋于稳定。SA-PE 和 PA-PE 的终含水率没有显著差异,MA-PE 的最终含水

率低于前两者。在最初的 50 h,PA-PE 和 SA-PE 比 KL-PE 吸水速率高,当时间超过 500 h 后,KL-PE 吸水速度最快。

由图 4 可以看出,SA-PE 的厚度膨胀率最大,KL-PE、PA-PE、MA-PE 的厚度膨胀率最小。宽度膨胀率与厚度膨胀率变化相似,在浸泡的最初 500

h,PA-PE 宽度膨胀率高于 KL-PE。随着浸泡时间的增加,两者的厚度及宽度膨胀率没有明显差异。对于树脂基体,基体极性越高,吸水量越大,膨胀越大,膨胀率的减少说明亲水性基团减少,木质素的吸湿性减弱。

不同改性剂处理的复合材料试样的表观扩散系数( $D_A$ )如图 5 所示。根据 Fick 定律, $D_A$  与  $\partial MC/(\partial \sqrt{t})$  和最终含水率( $MC_{max}$ )有关,通常在最初的 1 000 h,随着酯化反应的进行, $D_A$  明显降低,随着浸泡时间继续增加, $D_A$  几乎没有变化,浸泡 2 000 h 后所有样本均达到饱和含水率。SA-PE 的  $D_A$  随着浸泡时间的增加而减少,MA-PE 和 PA-PE 的  $D_A$  比 SA-PE 的略高,这说明 SA-PE 的湿扩散系数较小,更稳定。对于树脂基复合材料,纤维与基体的边界存在的粘接使界面相也可以吸湿且扩散速度可达到基体的数倍,树脂基体吸湿膨胀会使界面产生内

应力,当内应力足够大就会导致复合材料开裂<sup>[22]</sup>。含有改性木质素复合材料的吸水性减弱可归因于羟基基团的大量减少。

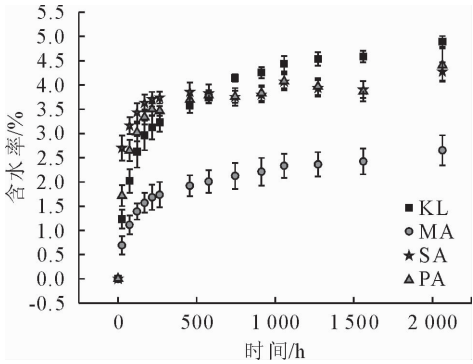


图 3 MA、SA、PA 改性 KL 及未改性 KL 的吸水性  
Fig. 3 Water sorption characteristics of composites containing untreated KL or MA-, SA-, PA-esterified KL

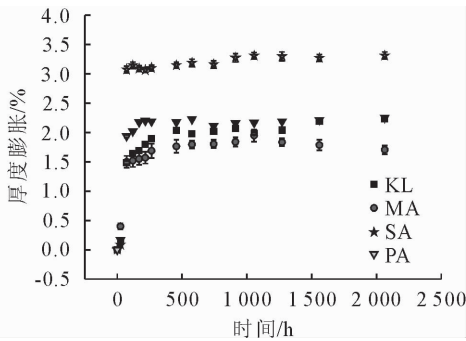
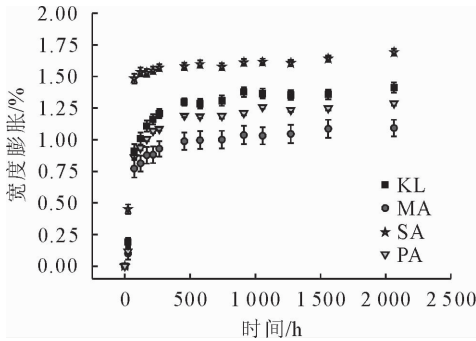


图 4 MA、SA、PA、改性 KL 及未改性 KL 复合材料的宽度膨胀及厚度膨胀

Fig. 4 Width and thickness swelling of composites containing untreated KL or MA-, SA-, PA- esterified KL

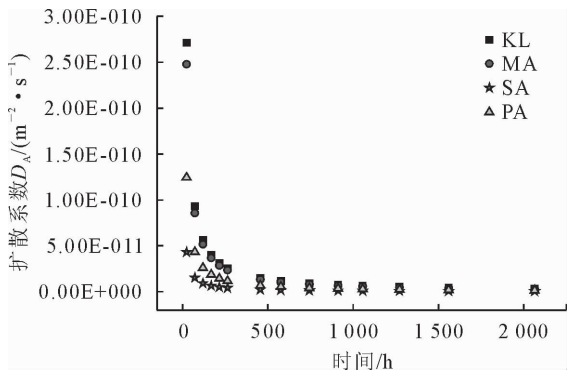


图 5 MA、SA、PA、改性 KL 及未改性 KL 复合材料的扩散系数

Fig. 5 Diffusion coefficients of composites containing untreated KL or MA-, SA-, PA- esterified KL

2.3 改性 KL-HDPE 复合材料的弯曲性能分析

试样的弹性模量(MOE)和断裂模量(MOR)如图 6 所示。可以看出改性 KL 的复合材料的 MOE 比含未改性 KL 复合材料的高,而 MA-PE 比 SA-PE 和 PA-PE 的 MOE 更高,分别高出 46% 和

21%。这是由于 MA,SA 和 PA 可以与木质素发生接枝共聚反应,除去了木质素中的大部分羟基,降低木质素的亲水性,使木质素纤维和基体材料间具有更强的界面结合能力,从而增强与疏水性 HDPE 基质的界面结合强度。

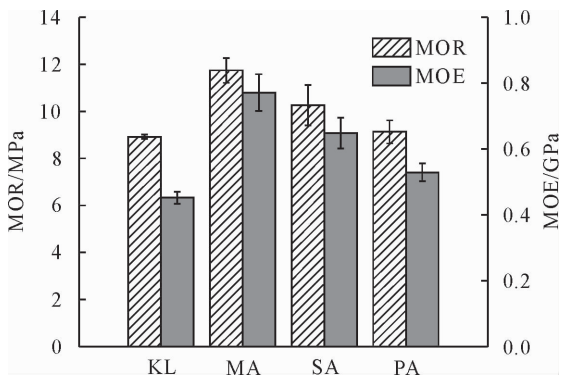


图 6 MA、SA、PA、改性 KL 及未改性 KL 复合材料的 MOR 和 MOE

Fig. 6 MOR and MOE of composites containing untreated KL or MA-, SA-, PA- esterified KL

改性后的复合材料样本 MOR 增加,其中 MA

改性 KL 复合材料的 MOR 增加最大,其次为 SA、PA,变化趋势与 MOE 相似,PA 改性 KL 复合材料的 MOR 与未改性 KL 复合材料的 MOR 没有显著差异。该结果与相容性分析一致。

### 3 结论与讨论

通过 MA,SA 和 PA 改性 KL 制备 KL-HDPE 复合材料,该改性对提高 KL-复合材料的机械和物理性能具有积极作用。

接枝共聚后木质素亲水性降低,增加了木质素与聚乙烯基质的相容性。

与未改性的 KL 复合材料相比,使用 MA,SA 或 PA 改性可降低复合材料的表观扩散系数。当浸泡时间超过 500 h 时,含有改性木质素的复合材料吸水速率较低。

根据复合材料相容性分析和力学性能测试的结果,酸酐对木质素化学改性有利于提高弯曲性能(弹性模量和断裂模量)。

综合比较,MA 或 SA 改性 KL 的复合材料表现出比 PA 改性 KL 的复合材料更好的机械性能及吸湿尺寸稳定性。

### 参考文献:

[1] 杨志胡,马艾丽,杜武清,等. 碱木质素与 PVC 共混改性研究[J]. 广东建材,2017,33(11):42-46.

[2] 许民,付禧. 改性木粉/碱木质素在橡胶中的应用研究[J]. 林业工程学报,2017,2(4):84-89.

[3] 宋璐,翟佳,马中正,等. 造纸黑液提取物在超临界乙醇中液化制取生物质油[J]. 中国科技论文,2018,13(6):686-691.

[4] 康玉. 木质素基防晒霜与纳米纤维素复合膜产品的开发[D]. 北京:北京化工大学,2017.

[5] 张庆法,杨科研,蔡红珍,等. 稻壳/高密度聚乙烯复合材料与稻壳炭/高密度聚乙烯复合材料性能对比[J]. 复合材料学报,2018,35(11):3044-3050.

ZHANG Q F, YANG K Y, CAI H Z, *et al.* Comparison of properties between husk/high density polyethylene and rice husk biochar/high density polyethyleme composites[J]. Acta Matetiae Compositae Sinica. 2018,35(11):3044-3050. (in Chinese)

[6] 范友华,吴袁泊,袁利萍. 多孔材料协同 APP 处理木纤维/PVC 复合材料的阻燃与抑烟研究[J]. 西北林学院学报,2018,33(5):208-213.

FAN Y H, WU Y B, YUAN L P. Flame retardant and smoke inhabitation of wood fiber/PVC composite material treated by APP and porou[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2018,33(5):208-213. (in Chinese)

[7] 于海霞,庄晓伟,潘妍,等. 木质素单体结构分析方法及在木材研究中的应用[J]. 西北林学院学报,2017,32(2):265-270,320.

YU H X, ZHUANG X W, PAN X, *et al.* Lingin monomer composition analysis method and its application in wood[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2017, 32(2):265-270, 320. (in Chinese)

[8] PUCCIARIELLO R, VILLANI V, BONINI C, *et al.* Physical properties of straw lignin-based polymer blends [J]. Poly, 2004,45(12):4159-4169.

[9] ALEXY P, KOŠKOVÁ B, PODSTRÁNSKA G. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties[J]. Poly, 2000,41(13):4901-4908.

[10] 吴远艳,李楠,樊永明,等. MAPE 增强木塑复合材料相容性的耗散粒子动力学模拟[J]. 塑料,2014,43(5):22-26.

[11] 张俊,杜官本,周晓剑,等. 木质素-酚醛树脂基砂轮片的制备[J]. 西北林学院学报,2018,33(4):206-210.

ZHANG J, DU G B, ZHOU X J, *et al.* Preparation of grinding wheel based on lignin-phenol-formaldehyde resin matrix[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2018, 33(4):206-210. (in Chinese)

[12] 张德银. 酶解木质素/高密度聚乙烯复合材料制备及性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2017.

[13] 田静,杨益琴,宋君龙. 木质素的化学改性及其在高分子材料中的应用[J]. 纤维素科学与技术,2018,26(4):76-85.

[14] YUE X, CHEN F, ZHOU X. Synthesis of lignin-g-MMA and the utilization of the copolymer in PVC/wood composites[J]. Journal of Macromolecular Science; Part B, 2012, 51(2):242-254.

[15] 聂建建,张效林,丛龙康,等. 界面改性对麦秸秆纤维/聚乙烯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报,2018,35(7):1783-1790.

NIE S J, ZHANG X L, CONG L K, *et al.* Effect of interface modification on the peoperties of wheat fiber/polyethylene composites[J]. 2018,35(7):1783-1790. (in Chinese)

[16] YUE X, CHEN F, ZHOU X. Improved interfacial bonding of PVC/wood-flour composites by lignin amine modification[J]. BioResources, 2011, 6(2):2022-2044.

[17] ASTM. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials[M]. ASTM D790-17. PA: West Conshohocken, 2017.

[18] 施云海,刘洪来,胡英. Flory-Huggins 格子上的合亥氏函数模型[J]. 化工学报,1995,46(6):641-648.

[19] 唐萍,李光宪. Flory 状态方程理论研究 PS/PMMA/SAN 相行为[J]. 高等学校化学学报,2000,21(1):136-139.

[20] 柴志宽. Flory 状态方程理论与聚合物混合物的热力学[J]. 高分子通讯,1985(4):299-305.

[21] STECKEL V, CLEMONS C M, THOEMEN H. Effects of material parameters on the diffusion and sorption properties of wood-flour/polypropylene composites[J]. J. Appl. Polym Sci. ,2007,103(2):752-763.

[22] 周灿,周储伟,何乾强. 考虑纤维/基体界面相的复合材料湿扩散模型[J]. 复合材料学报,2014,31(4):1091-1097.

ZHOU C, ZHOU C W, HE Q Q. Moisture diffusion model of composites considering fiber/matrix inter-phase[J]. Acta Matetiae Compositae Sinica, 2014, 31(4):1091-1097. (in Chinese)