

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.03.021

玉米秸秆乙酰化改性对环氧树脂性能的影响

姜思雨¹, 娄春华^{1,2}, 于晶晶¹, 王慧晓¹, 周永丽³

(1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161006; 2. 齐齐哈尔大学黑龙江省聚合物基复合材料重点实验室, 黑龙江齐齐哈尔 161006; 3. 淄博鲁瑞精细化工有限公司, 山东淄博 255000)

摘要: 针对玉米秸秆良好的亲水性以及与疏水性环氧树脂相容性差的特点, 采用在酸性条件下用乙酸酐对玉米秸秆进行表面疏水改性, 研究改性前后玉米秸秆对环氧树脂基复合材料的性能影响。分析了乙酰化改性玉米秸秆红外吸收性质、改性前后C、O元素变化, 以及环氧树脂复合材料的力学性能和热性能等。结果表明, 乙酰化能成功将亲水性玉米秸秆酯化成疏水性结构, 但玉米秸秆纤维素晶型并未完全改变。随着玉米秸秆含量的增加, 环氧树脂复合材料的拉伸、弯曲、冲击性能均呈现出先增大后减小的趋势, 改性后秸秆与环氧树脂界面相容性增强。秸秆添加量增多, 复合材料起始分解温度均降低, 残余质量均增加, 反应速率提高, 固化时间变短。

关键词: 玉米秸秆; 环氧树脂; 生物质材料; 力学性能; 热性能

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)03-0129-07

Effect of Acetylation Modification of Corn Straw on Properties of Epoxy Resin

Jiang Siyu¹, Lou Chunhua^{1,2}, Yu Jingjing¹, Wang Huixiao¹, Zhou Yongli³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China; 2. Heilongjiang Province Key Laboratory of Polymer-Based Composites, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China; 3. Zibo Luray Fine Chemical Co., Ltd., Zibo 255000, China)

Abstract : In view of the characteristics of good hydrophilicity of corn straw (CS) and poor compatibility with hydrophobic epoxy resin, the surface of corn stalk was modified with acetic anhydride under acidic conditions, and the effect of CS on the properties of epoxy resin matrix composites before and after modification was studied. The infrared absorption properties of acetylated modified corn stalk, the changes of C and O elements before and after being modified, and the mechanical and thermal properties of the epoxy resin composites were analyzed. The experimental results show that the hydrophilic CS can be successfully esterified to hydrophobic structure by acetylation, but the cellulose crystal of corn stalk is not completely changed. The tensile, bending and impact properties of the epoxy resin composites increase first and then decrease, and the interface compatibility between the modified stalk and epoxy resin is enhanced with the increase of CS content. With the increase of CS addition, the initial decomposition temperature of composites decreases, the residual mass increases, the carbon yield increases, and the curing time becomes shorter.

Keywords : corn stalk ; epoxy resin ; biomaterials ; mechanical property ; thermal performance

环氧树脂(EP)因其成本低、粘结性能好、力学性能优异、易加工、尺寸稳定性好、耐热、耐化学药品性好等优点被广泛应用于建筑、机械、航空航天等相关领域^[1-2]。但EP固化后交联密度高、内应力大、韧性差、耐冲击性差,极大地限制了其在一些高科技领域中的应用^[3-4]。因此,提高EP的韧性被认为

是扩大其应用的重要途径,近年来备受关注。与此同时,在“碳达峰、碳中和”目标背景下更好地发展生物质资源经济,可更好地推动经济社会绿色低碳发展和全面绿色转型,因此发展新材料势在必行。在可用的可再生资源中,最突出的是可以增强的天然纤维,被称为复合材料的新增强材料^[5]。以玉米

基金项目: 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(植物性食品加工技术特色学科专项)(YSTSXK201861),黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(135309437)

通信作者: 娄春华,博士,教授,主要从事高分子材料的合成与改性、胶黏剂等方面的研究

收稿日期: 2023-01-13

引用格式: 姜思雨, 娄春华, 于晶晶, 等. 玉米秸秆乙酰化改性对环氧树脂性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(3): 129-135.

Jiang Siyu, Lou Chunhua, Yu Jingjing, et al. Effect of acetylation modification of corn straw on properties of epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 129-135.

秸秆(CS)为例,因其质量轻、成本低、可生物降解和对环境的可持续性而被广泛使用,但其表面含有大量的亲水基团羟基,与EP相容性差,在制备复合材料时导致性能下降,利用率低^[6-8]。为此,笔者以CS和EP为原料制备了生物基复合材料,研究了改性前后CS含量对生物基复合材料的力学性能和热性能的影响。这项研究的结果可以解决两个工业问题,一是提供新的有用的EP复合材料,另一个是有效地利用农业废物从而减少对环境危害。

近年来,秸秆增强聚合物方向的研究引发了人们广泛的关注,Mihaela等^[9]研究了通过改变秸秆含量以及加入马来酸酐接枝聚丙烯作为偶联剂对于聚丙烯生物复合材料的增强作用。Rafael等^[10]研究了从燕麦秸秆中获得用于生物复合材料增强的纤维素纳米纤维的力学和阻隔性能。Rojas-Leon等^[11]研究了大麦秸秆纤维增强全生物基聚乙烯复合材料的可行性,但各种改性秸秆纤维应用于EP复合材料研究较少。因此笔者采用乙酸酐对CS进行乙酰化改性,进而制备EP复合材料,重点分析了CS对EP复合材料力学性能和热学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CS:齐齐哈尔市郊;

乙酸酐:分析纯,苏州嘉鼎化学科技有限公司;

冰乙酸:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

浓硫酸:分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;

蒸馏水:自制,二次蒸馏;

双酚A型EP(E-51):工业级,中国石化集团资产经营管理有限公司巴陵石化分公司;

2-甲基咪唑:分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心。

1.2 仪器及设备

多功能粉碎机:200T型,永康市铂欧五金制品有限公司;

冲击试验机:GT-7045HMH型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

电子万能试验机:WSM-20KN型,长春市智能仪器设备有限公司;

光电子能谱(EDS)仪:ESCALAB250Xi XPS型,美国Thermo Fisher公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400型,日立高新技

术(上海)国际贸易有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Frontierz型,美国Perkin Elmer公司;

差示扫描量热(DSC)仪:204 F1型,德国Netzsch公司;

电子天平:BS200S-WEI型,北京赛多利斯天平有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-9140S型,宁波艾德生仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA5500型,美国TA公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8型,德国布鲁克公司。

1.3 改性CS的制备

将CS洗净、剪短,110℃的烘箱中干燥至质量恒定。经多功能粉碎机粉碎后得到CS颗粒(过80~120目筛),装入密封袋备用。将装有磁力搅拌子并接有冷凝管的250 mL三口烧瓶中加入CS粉,配置冰乙酸/乙酸酐(体积比1:1)混合液加入三颈烧瓶,在集热式恒温加热磁力搅拌器中,升温并充分溶胀后,加入秸秆含量4%的硫酸(催化剂),搅拌回流反应5 h。反应结束后,用蒸馏水洗涤至中性,抽滤,烘干,得到改性CS(AMCS)。

1.4 EP基生物质复合材料制备

容器中量取一定量的EP,加入不同含量的CS,分别为EP质量的0%,5%,10%,15%,20%,分别记为EP/CS-0, EP/CS-5, EP/CS-10, EP/CS-15, EP/CS-20;加入不同质量的AMCS,分别为EP含量的0%,5%,10%,15%,20%,分别记为EP/AMCS-0, EP/AMCS-5, EP/AMCS-10, EP/AMCS-15, EP/AMCS-20。搅拌使其混合均匀,加入质量分数4%的2-甲基咪唑,继续搅拌约30 min。在预热过的模具中倒入混合均匀的试样,静置2 h,除去样条表面的气泡,在110℃的烘箱中固化2 h,得到EP基生物质复合材料样条,晾至室温后,脱模,贴签备用。

1.5 性能测试与结构表征

(1) FTIR分析。

将测试物与溴化钾(质量比1:100)一同研磨,压片,测量范围为4 000~500 cm⁻¹,每次扫描32次。

(2) SEM分析。

用导电胶将干燥的样品固定在载物台上,进行喷金处理,对形貌进行观察。

(3) EDS分析。

将待测样品研磨成细粉,粘贴到导电胶表面测

试,记录全谱。

(4)XRD测试。

衍射角范围是 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速度为 $2^{\circ}/\text{min}$ 。

(5)力学性能测试。

依据GB/T 1043—2008在室温下,采用冲击试验机对无缺口的样条进行冲击强度测试;

拉伸强度按照GB/T 1040.2—2006测试,拉伸速率为 $2\text{ mm}/\text{min}$;

弯曲强度按照GB/T 9341—2008测试,分别采用电子万能试验机在室温下测试,跨距为 50 mm ,加载速度为 $2\text{ mm}/\text{min}$,样条尺寸为 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$,每组测试5根样条,取平均值。

(6) DSC分析。

将装有样品的铝坩锅置于样品池中,在氮气氛围中进行测试,样品量为 8 mg 左右。

(7) TG分析。

利用TG分析测试样品质量随温度的变化关系。试样的质量为 $6\sim 10\text{ mg}$,在 N_2 氛围中以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,从 50°C 升温到 800°C 进行TG分析。

2 结果与讨论

2.1 改性CS测试与结构表征

(1)改性后CS结构表征。

未改性CS和AMCS的FTIR谱图如图1所示。

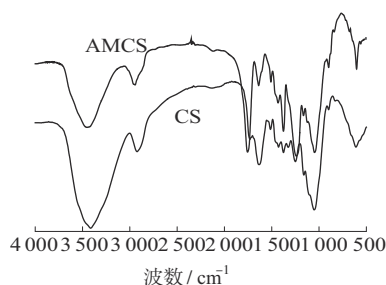
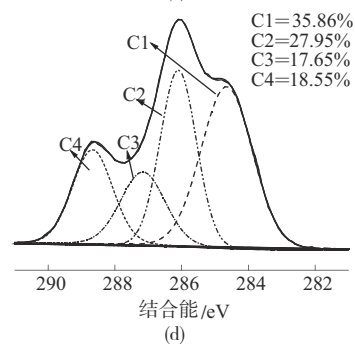
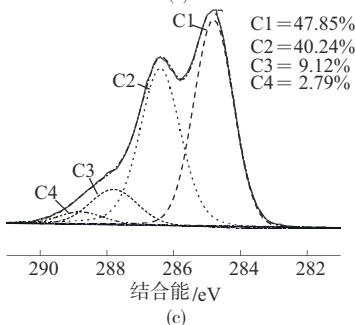
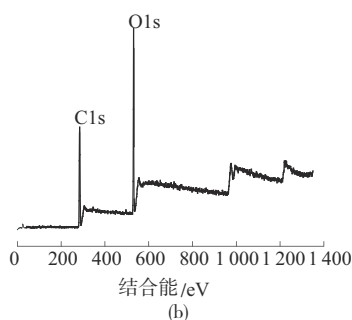
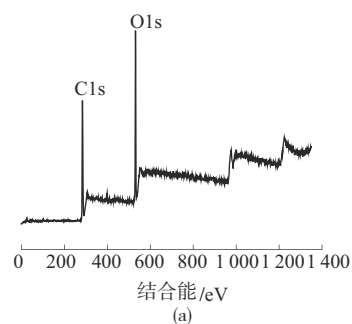


图1 CS改性前后的FTIR谱图

其中 895 cm^{-1} 处出现的是最具代表性的纤维素结构的特征峰,证明参与反应的CS主要成分为纤维素。 $3\ 345\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰,改性后该处的吸收峰强度明显降低,说明 $-\text{OH}$ 成功参与乙酰化反应。 $1\ 750\text{ cm}^{-1}$ 处是改性后CS发生酰化反应后引入的 $\text{C}=\text{O}$ 强吸收峰。证明了乙酰化反应顺利进行^[12]。由图1可知, $1\ 840\sim 1\ 760\text{ cm}^{-1}$ 处并没有特征峰出现,说明反应进行完全且后处理过程中无残留冰乙酸等杂质。

(2)改性前后CS元素含量对比。

CS改性前后的C1 s谱峰如图2所示。通过图2c,图2d可以看出,外轮廓线与分峰后的曲线高度重合,说明拟合良好。由图2可知,改性前后CS主要存在4种峰形。分别为C1: $\text{C}=\text{C},\text{C}-\text{C},\text{C}-\text{H}$ (284.4 eV); C2: $\text{C}-\text{O}$ (285.9 eV); C3: $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (287.8 eV); C4: $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (288.8 eV),可以通过不同碳氧键含量的变化值说明酯基的改变。C1的质量分数从 47.85% 降低到 35.86% ,说明秸秆表面脂类物质大幅减小。C2的质量分数从 40.24% 降低到



a—未改性CS;b—AMCS;c—未改性秸秆表面的C1 s;
d—AMCS表面的C1 s

图2 CS改性前后的EDS谱图

27.95%,是秸秆中大量的羟基被乙酰化的结果。C3的含量从9.12%增加到17.65%,C4的含量从2.79%增加到18.55%,这是由于秸秆在反应体系中被充分溶胀,内部大量—OH暴露出来并被酯化,羰基和羧基等强极性基团增多^[13]。

(3)改性后CS疏水性能规律。

对改性前后的CS进行水接触角测试,可直观判断材料的疏水性,如图3所示。未改性的CS极易亲水,主要是因为秸秆中含有大量的亲水性纤维素和半纤维素。而AMCS疏水性明显增加,经过30 s后略有下降,60 s和90 s后无明显变化。证明在该体系下,CS被成功乙酰化生成酯基,形成疏水表面,增强与EP的相容性。

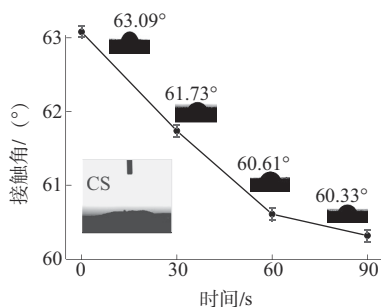


图3 AMCS的接触角

(4)改性前后CS结晶度分析。

图4为改性前后CS的XRD谱图。由图4可以看出,改性前CS有两个明显的衍射峰,2 θ 分别是16.2°和22.02°,为纤维素I晶型。而AMCS结晶度下降,但有一个明显的衍射峰,2 θ 为22.02°,部分转变为纤维素II晶型,说明CS中纤维素晶型并未完全改变。因此,乙酸酐只能与CS表面非结晶区和被破坏的结晶区进行反应。改性后峰形尖锐程度较大,说明经过乙酰化改性后结晶区晶胞参数变小^[14],使其作为填料制备复合材料时具有更好的稳定性。

(5)微观形貌分析。

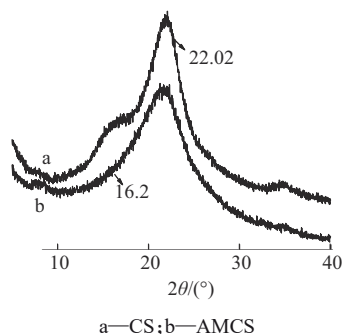


图4 CS和AMCS的XRD谱图

改性前后CS的SEM图如图5所示。由图5可知,未改性CS呈长丝纤维状,表面比较光滑有颗粒,因为秸秆表面含有部分蜡质层和附着一些杂质。改性后的CS与原秸秆相比,形貌完全不同,呈现出较高的比表面积及多级孔的结构,粗糙的表面可形成疏水表面^[15],提高了与EP的相容性。

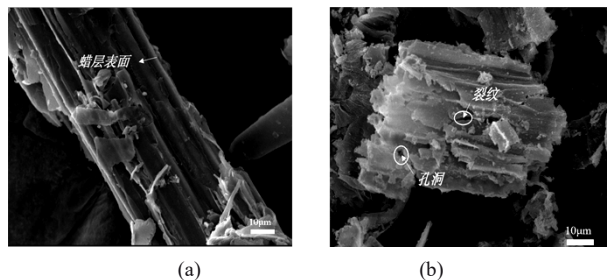


图5 CS和AMCS的SEM图

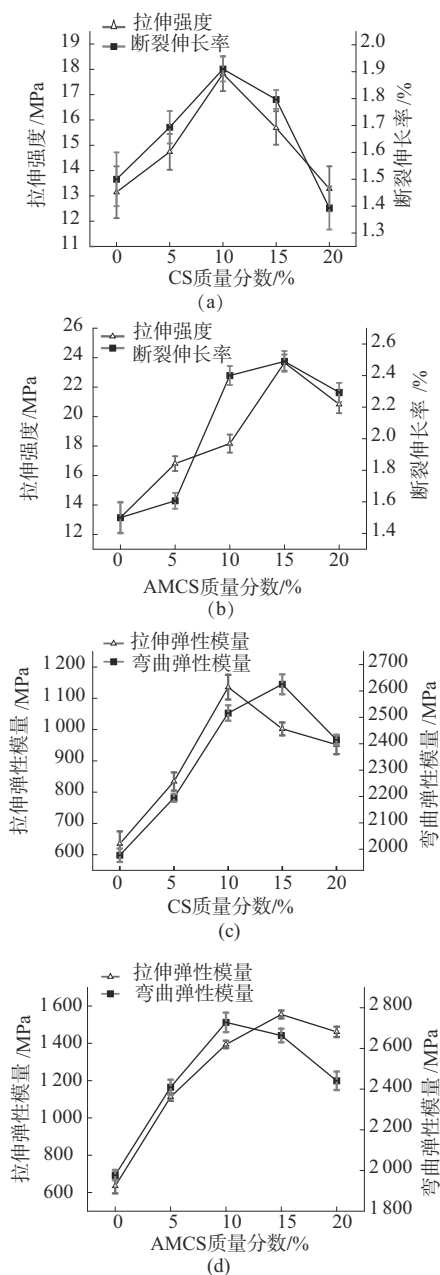
2.2 复合材料性能分析

(1)改性前后复合材料的拉伸与弯曲性能对比。

未改性CS和AMCS改性EP复合材料力学性能如图6所示。由图6a和图6b可得,与纯EP的拉伸强度为13.3 MPa相比,EP/CS复合材料的最大拉伸强度为17.92 MPa,提高了34.7%,而改性后的EP/AMCS复合材料的最大拉伸强度为23.69 MPa,提高了78.12%。另外,复合材料的断裂伸长率均呈现出先增加后下降的趋势。由图6c和图6d可得,当CS质量分数为10%时,EP/CS复合材料的最高拉伸弹性模量为1 117 MPa,CS质量分数为15%时,EP/CS复合材料的最高弯曲弹性模量为2 665 MPa,分别比EP高44.22%和24.94%,EP/AMCS最高拉伸弹性模量(EP/AMCS-15,1 557.5 MPa)和最高弯曲弹性模量(EP/AMCS-10,2 715 MPa)分别比纯EP高59.99%和26.34%。主要是因为复合材料在受到外力时,应力可以通过整个基体中的秸秆更好地传递。秸秆改性后改善了表面的粗糙度和活性,增强秸秆与EP基体之间的界面相互作用^[16]。

(2)改性前后复合材料冲击强度对比。

图7为不同含量CS改性前后的EP复合材料的冲击强度。由图7可知,复合材料的冲击强度随着CS含量的增加均呈现先增加后下降的趋势。其中,CS质量分数为10%时,冲击强度最好为2 212.52 J/m²,比纯EP的1 899.83 J/m²增加14.15%,而AMCS质量分数为10%时,冲击强度为3 586 J/m²比纯EP增加48.06%。主要是随着AMCS含量的增加,秸秆表面的羟基与EP羟基之间可以形成氢键,对复合材



a—不同含量CS的EP/CS复合材料拉伸性能;
b—不同含量AMCS的EP/AMCS复合材料的拉伸性能;
c—不同含量CS的EP/CS复合材料的拉伸、弯曲弹性模量;
d—不同含量AMCS的EP/AMCS复合材料的拉伸、弯曲弹性模量
图6 EP/CS,EP/AMCS复合材料的拉伸、弯曲性能

料起到协同增韧作用。含量过高时因为亲水性秸秆与EP相容性差,导致冲击强度下降。而改性后的CS与EP相容性得到改善,且AMCS粉的微粒很小,可以引发大量的银纹,吸收冲击能量^[17]。但随着秸秆添加量的增多,团聚现象就会增多,因此冲击强度下降。

(3) CS改性前后的含量对EP复合材料热稳定性的影响。

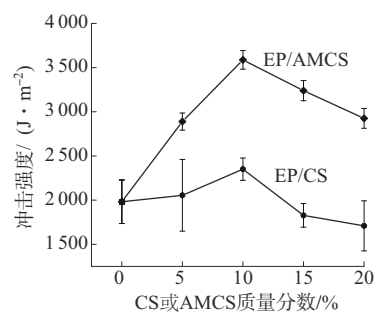


图7 不同含量的CS改性前后EP复合材料的冲击强度

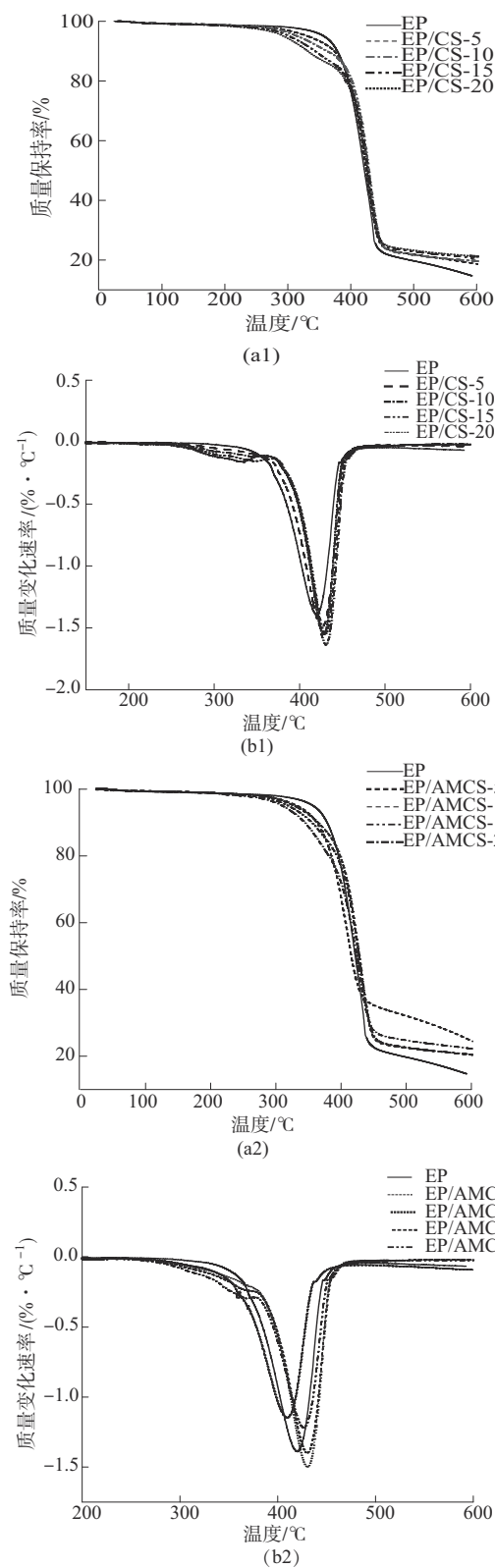
图8为不同含量CS改性前后的EP复合材料的TG和DTG曲线,表1为相应特征温度及质量保持率。

由图8和表1可以看出,CS改性前及改性后的EP复合材料的起始分解温度降低,主要是因为CS和乙酸酐本身耐高温性能差,但改性后CS的EP/AMCS复合材料的起始分解温度高于未改性EP/CS,证明秸秆改性后在提高其与EP相容性的同时也参与固化反应。改性前后EP/CS复合材料的600℃质量保持率均增加,最大分解速率温度总体也增加。主要是因为CS颗粒的比表面积大,吸附能力强,在固化时,CS与EP基之间的氢键增加是EP/CS复合材料最大分解速率温度得到提高的主要原因。而改性后的CS疏水性增强,与EP的相容性得到改善,使复合材料形成的交联网状结构填充密度增大,从而表现出相对更好的热稳定性。

(4) 升温速率对复合材料固化行为的影响。

EP及质量分数为15%的CS改性前后的EP复合材料的固化曲线如图9所示。

由图9可知,当温度低于80℃时曲线较为平滑,证明反应放热很小;高于190℃时,放热曲线比较平滑则说明反应放热趋于完全;而在80~190℃之间时,固化反应放热增加,出现明显的放热峰。与纯EP相比,加入未改性CS后,秸秆颗粒之间会形成局部导热通道,有利于复合材料的热量传递^[18]。当对CS进行改性后,其表面由亲水性改性为疏水性,增加了与EP的相容性,使改性CS在EP基体中均匀分散,形成相互交联的网状结构,呈现出明显的空间位阻效应,使EP的大分子链运动受限^[19]。随着升温速率增大使固化反应温度升高,固化反应速率提高,固化时间缩短。



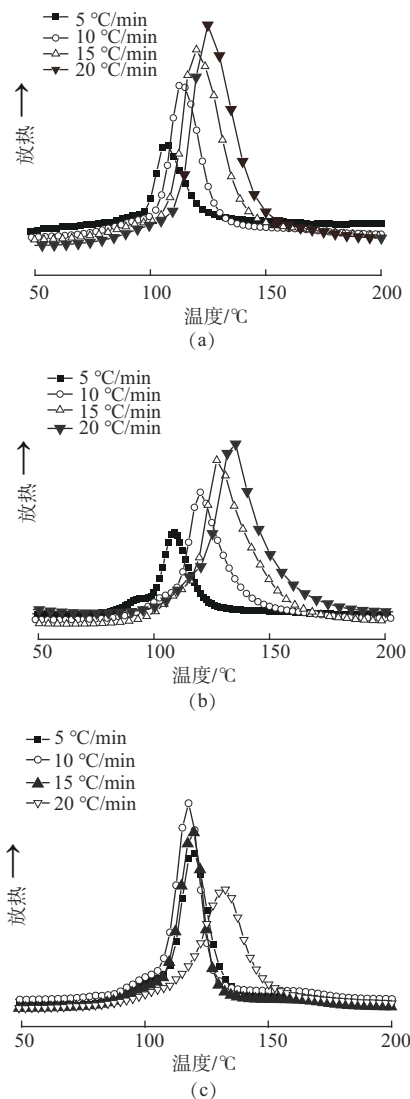
a1—不同含量未改性CS的EP/CS复合材料的TG;
b1—不同含量未改性CS的EP/CS复合材料的DTG;
a2—不同含量AMCS的EP/AMCS复合材料的TG;
b2—不同含量AMCS的EP/AMCS复合材料的DTG

图8 EP复合材料TG和DTG曲线

表1 不同材料热失重的 $T_{5\%}$ 、 T_p 、质量保持率峰值

材料	CS或AMCS 质量分数/%	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$ 质量 保持率/%
EP		304.42	419.36	22.85
EP/CS	5	200.79	427.53	24.52
	10	205.93	431.23	24.50
	15	237.24	429.58	23.84
	20	235.86	427.15	24.56
EP/AMCS	5	267.55	408.88	26.74
	10	258.80	429.32	24.97
	15	233.10	430.33	24.28
	20	244.50	427.04	26.22

注: $T_{5\%}$ 为起始分解温度; T_p 为最大分解速率温度。



a—EP;b—EP/CS-15;c—EP/AMCS-15

图9 EP复合材料在不同升温速率下的DSC曲线

3 结论

(1)经过改性的CS中羟基含量明显减少,增加了CS中酯基含量,亲水表面转变成疏水结构,反应活性得到明显增强,但纤维素的晶型并未被完全破

坏。

(2)综合分析添加不同比例的CS可知,改性后的CS比未改性的CS可更好地提高EP的力学性能。但加入过量则会因为比表面积大,发生团聚而导致复合材料的力学性能降低。因此添加量应在一定范围,进而提高EP复合材料的强度和模量。

(3)改性前后CS的加入均使复合材料的起始分解温度降低,质量保持率增加。改性后CS的加入使复合材料的热性能得到改善。同时,随着升温速率的增加,固化反应表现为放出的热量增大,反应时间缩短。

参考文献

- [1] Li C P, Chuang C M. Thermal and dielectric properties of cyanate ester cured main chain rigid-rod epoxy resin[J]. *Polymers*, 2021, 13 (17). DOI:10.3390/polym13172917.
- [2] 黄凯,张广智,侯秀良,等.乙酰化稻草秸秆的制备及表征[J]. *纤维素科学与技术*, 2011, 19(3):28-34.
Huang Kai, Zhang Guangzhi, Hou Xiuliang, et al. Preparation and characterization of acetylated rice straw[J]. *Journa of Cellulose and Technology*, 2011, 19(3):28-34.
- [3] Mustata F, Tudorachi N. Thermal behavior of epoxy resin cured with aromatic dicarboxylic acids[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 125:97-110.
- [4] Zhu L X, Qiu J H, Liu W D, et al. Mechanical and thermal properties of rice straw/PLA modified by nano Attapulgit/PLA interfacial layer[J]. *Composites Communications*, 2019, 13:18-21.
- [5] Yuan Z, Wang Z, Guo Z, et al. Diatomite-filled epoxy resin composites: Curing behavior, dielectric, and thermal properties[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(1):422-429.
- [6] Wu J, Li C, Hailatihan B, et al. Effect of the addition of thermoplastic resin and composite on mechanical and thermal properties of epoxy resin[J]. *Polymers*, 2022, 14(6). DOI: 10.3390/polym14061087.
- [7] 刘晓晖,曹亚峰,李沅,等.玉米秸秆基吸油材料的制备与表征[J]. *林产化学与工业*, 2016, 36(5):37-44.
Liu Xiaohui, Cao Yafeng, Li Yuan, et al. Preparation and characterization of oil absorbent material derived from corn stalk[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2016, 36(5):37-44.
- [8] Li C, Wang H, Zhao X, et al. Investigation of mechanical properties for basalt fiber/epoxy resin composites modified with La[J]. *Coatings*, 2021, 11(6). DOI:10.3390/coatings11060666.
- [9] Mihaela M, Minh-Tan Ton-That. Valorization of triticale straw biomass as reinforcement in proficient polypropylene biocomposites[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2018, 9(10):1 971-1 983.
- [10] Rafael C L, Ana L M O, Matheus C D, et al. Obtaining cellulosic nanofibrils from oat straw for biocomposite reinforcement: Mechanical and barrier properties[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 148(C). DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112264.
- [11] Rojas-Leon A, Guzmán-Ortiz F A, Bolarín-Miró A, et al. Eco-innovation of barley and HDPE wastes: A proposal of sustainable particleboards[J]. *Rev Mex Ing Química*, 2019, 18:57-68.
- [12] 张铁军,李博,韩剑宏,等.磁性改性玉米秸秆材料吸附铬的性能及机理研究[J]. *工业水处理*, 2020, 40(12):100-105.
Zhang Tiejun, Li Bo, Han Jianhong, et al. Study on adsorption performance and mechanism of chromium on magnetic modified corn stalk[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(12):100-105.
- [13] 范廷玉,李文洁,彭丹,等.漆酶改性玉米秸秆髓的制备及其吸油特性[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(9):3 810-3 820.
Fan Tingyu, Li Wenjie, Peng Dan, et al. Preparation of laccase modified corn stover pith as oil sorbent and its properties[J]. *China Environmental Sciences*, 2020, 40(9):3 810-3 820.
- [14] 宋文瑜,史康杰,李大纲,等.玉米秸秆制备I、II、III晶型纳米纤维素[J]. *包装工程*, 2022, 43(19):113-119.
Song Wenyu, Shi Kangjie, Li Dagang, et al. Preparation of nanofibers with cellulose I, I/II and II polymorphs from corn straw[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(19):113-119.
- [15] 刘旭冉,王洪坤,吴敏,等.芦苇秸秆纤维改性及与聚乳酸的共混[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(1):43-50.
Liu Xuran, Wang Hongkun, Wu Min, et al. Modification of reed straw in polylactic acid composite materials[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2021, 37(1):43-50.
- [16] Wu H, Xu D, Zhou Y, et al. Tung oil anhydride modified hemp fiber/polypropylene composites: The improved toughness, thermal stability and rheological property[J]. *Fibers Polym*, 2020, 21: 2 084-2 091.
- [17] 孙成军,刘彤,赫彝娜,等.处理温度对酶解木质素改性环氧树脂性能的影响[J]. *高校化学工程学报*, 2015, 29(6):1 474-1 479.
Sun Chengjun, Liu Tong, Hao Shanshan, et al. Effects of processing temperature on epoxy resins modified by enzymatic hydrolyzed lignin[J]. *Journal of Chemical Engineering of Universities*, 2015, 29(6):1 474-1 479.
- [18] 李晓靓,柴春鹏,李昌峰,等.非等温DSC法研究甲壳型液晶PBPCS改性环氧树脂的固化动力学[J]. *高分子学报*, 2013(9): 1 190-1 196.
Li Xiaojing, Chai Chunpeng, Li Changfeng, et al. Non-Isothermal cure kinetics of mesogen-jacketed liquid crystal polymer papes modified epoxy resin[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2013(9):1 190-1 196.
- [19] 李想,李仙会,马颖琦.非等温DSC法研究环氧树脂/空心玻璃微珠体系固化动力学[J]. *理化检验(物理分册)*, 2017, 53(4): 244-248.
Li Xiang, Li Xianhui, Ma Yingqi. Research on curing reaction kinetics of epoxy resin/hollow glass microspheres system by non-isothermal DSC method[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis(Physical Testing)*, 2017, 53(4):244-248.