

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.002

机械活化改性木质素补强 PE-HD 复合材料及其性能

洗学权,杜芳黎,黄华林,唐培朵,刘忠林,刘婉玉,马蓝宇,黎演明

(广西科学院高性能新材料产业研究所,南宁 530007)

摘要: 用行星式球磨机对木质素进行机械活化,同时加入铝酸脂偶联剂对木质素进行表面改性,采用开炼-热压工艺制备了高密度聚乙烯/木质素(PE-HD/Lig)复合材料。研究了乙烯-辛烯共聚物(POE)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)3种增容剂对PE-HD/Lig的力学性能和微观结构的影响。结果表明,机械活化后木质素中位粒径 D_{50} 由原来的8.463 μm 下降至7.101 μm ,结晶度减小,与偶联剂的化学反应活性增加;3种增容剂均可改善PE-HD/Lig的界面相容性,对PE-HD/Lig具有不同的物理强制增容效果,与未添加增容剂的复合材料相比,添加EVAC, SEBS和POE后复合材料的拉伸强度分别提高2.37, 1.51 MPa和降低了0.84 MPa;木质素加入使PE-HD的熔融吸热峰往低温方向移动,增容剂则可提高复合材料分解温度和耐热性;木质素和增容剂的加入都会影响PE-HD基复合材料的结晶峰强度,但不会改变PE-HD基体的微晶结构。

关键词: 木质素;高密度聚乙烯;机械活化;复合材料;表面改性

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)06-0007-07

Enhancement of Properties of PE-HD Composites by Mechanical Activation Modified Lignin

Xian Xuequan, Du Fangli, Huang Hualin, Tang Peiduo, Liu Zhonglin, Liu Wanyu, Ma Lanyu, Li Yanming

(Advanced Materials Industry Institute of Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China)

Abstract: The lignin was surface modified by mechanical activation in the planetary ball mill with aluminate coupling agent. High density polyethylene/lignin (PE-HD/Lig) composites were prepared through rubber mixing mill and hot compression molding. The effects of polyolefin elastomer (POE), styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVAC) compatibilizers on the mechanical properties and microstructure of PE-HD/Lig were studied. The results show that after mechanical activation, the median particle size of lignin decrease from 8.463 μm to 7.101 μm , the crystallinity decrease and the chemical reaction activity with coupling agent increase. EVAC, SEBS and POE could improve the interfacial compatibility of PE-HD/Lig, and have different physical forced compatibilization effects on PE-HD/Lig. Compared with PE-HD/Lig, the tensile strength of the composites of PE-HD/Lig /EVAC, PE-HD/Lig /SEBS and PE-HD/Lig /POE are increased by 2.37, 1.51 MPa and decreased by 0.84 MPa respectively. Lignin could induce the crystallization process of PE-HD and move the melting endothermic peak of PE-HD to low temperature, and the compatibilizer could improve the decomposition temperature and heat resistance of the composite. Lignin and compatibilizer could affect the intensity of the PE-HD/Lig but have little effect on the crystallite structure.

Keywords: lignin; high density polyethylene; mechanical activation; composite; surface modification

木质素是一种抗冲击强度高、热稳定性良好的天然高分子,能通过氢键、静电作用力、 $\pi-\pi$ 共轭体系等次级键与基体材料发生作用^[1]。同时,木质素具有热塑性,其玻璃化转变温度为127~193℃,

在聚烯烃类塑料的注塑温度下具有一定的塑性,具备与大多数高分子树脂共混的基本条件^[2]。随着木质素提取工业化技术的日趋成熟,为木质素在热塑性填充材料、共混、共聚、生物质功能材料等方面的

基金项目: 广西科学院科研发展基金项目(2021YFJ1208),广西科学研究与技术开发计划项目(桂科AB20238011),广西自然科学基金面上基金项目(2020GXNSFAA159114),南宁市科学研究与技术开发计划项目(20201061)

通信作者: 黎演明,硕士,副研究员,主要研究方向为高分子复合材料

收稿日期: 2022-04-03

引用格式: 洗学权,杜芳黎,黄华林,等.机械活化改性木质素补强PE-HD复合材料及其性能[J].工程塑料应用,2022,50(6):7-13.

Xian Xuequan, Du Fangli, Huang Hualin, et al. Enhancement of properties of PE-HD composites by mechanical activation modified lignin[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6): 7-13.

大量应用创造了条件和提供了优质原材料资源^[3]。利用木质素结构与热塑性特性,通过物理共混将木质素与热塑性树脂复合,可将木质素的增强、可降解、阻燃、抗辐射、热和光稳定性等优异特性引入传统高分子塑料中,制备出抗冲击、抗压、抗老化、热稳定性好等功能各异的新型高分子材料^[4]。木质素作为有机颗粒填料,与无机填料相比,其复合材料具有低密度、低研磨性、低成本、无毒等优势。

但由于木质素结构中存在大量的羟基,使其具有强极性和亲水性以及较高的表面能^[5],而塑料基体大多是非极性和疏水性的高分子材料^[6],因极性、膨胀系数、熔点、密度和表面能等差异,木质素无法在塑料基体中均匀分布,二者不易于相互浸润,很难形成良好的界面。为消除木质素与塑料基体的弱界面作用,提高与复合材料增容性,可通过在复合材料中加入界面增容剂、改性木质素和改性树脂三种方法来实现^[7]。其中,改性木质素是提高其与热塑性树脂增容性的最常见手段,如 Kai 等^[8]通过无溶剂开环聚合将 β -丁内酯接枝到木质素结构上,得到木质素/聚 3-羟基丁酸酯 (PHB) 共聚物,再将其共混到 PHB 中,结果表明,含 2%(质量分数)木质素共聚物的复合材料表现出最佳的力学性能,与初始 PHB 相比,拉伸强度从 (1.45 ± 0.36) MPa 提高到 (5.61 ± 0.63) MPa,拉伸弹性模量从 (54.7 ± 1.2) MPa 增加到 (84.6 ± 10.0) MPa。但这种化学湿法改性木质素,在后期干燥时会引起木质素的重新团聚,且改性过程使用到大量化学试剂和有机溶剂等有害物质,因此,也有研究者采用改性树脂的方法提高二者相容性,如 Toriz 等^[9]系统地开展了等离子改性聚丙烯 (PP) 表面的研究工作,在氦气氛围下等离子体处理 PP 与丙烯酰氯反应后和木质素共混,其表面的活性基团与木质素发生化学反应,提升复合材料界面相互作用,材料的拉伸强度提高了 50%,冲击强度提高了 100%。但是,由于树脂分子量大、结构复杂,采用这种方式改性效率低,操作难度大,不易实现木质素与树脂基体增容性的可控调节。

基于以上问题,笔者采用机械活化改性木质素结合添加增容剂的方法制备了高密度聚乙烯 (PE-HD)/改性木质素复合材料。机械活化属于物理改性方法,能充分细化木质素颗粒尺寸和减弱木质素的超分子结构并形成微区结构,提高改性木质素在聚合物基体中的均匀分散性。此外,木质素

会裸露出更多的活性基团,部分机械能转变为物料的活化能,提高界面改性剂对木质素的可及度,促进了木质素与界面改性剂的反应,明显提高界面相容性^[10-12]。实验中,分别以乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVAC)、乙烯-辛烯共聚物 (POE) 和苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙炔嵌段共聚物 (SEBS) 作为增容剂,通过开炼-热压工艺制备了 PE-HD/木质素 (Lig) 系列复合材料,并进一步研究了复合材料的力学性能和微观结构,分析了三种不同类型的增容剂对 PE-HD/木质素的增容规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

杨树木质素: 山东龙力生物科技股份有限公司;

PE-HD : 5000S, 中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司;

硬脂酸: 工业级, 上海科峰试剂厂;

铝酸脂偶联剂: 工业级, 南京奥诚化工有限公司;

PE 蜡: 工业级, 山东宝利莱塑料助剂有限公司;

POE : G1202, 广东佛山市佐高塑化有限公司;

EVAC : Nipoflex, 上海阜润塑化科技有限公司;

SEBS : KY1320, 辅程塑化科技 (上海) 有限公司。

1.2 主要设备及仪器

变频行星式球磨机: XQM-2L 型, 南京科析实验仪器研究所;

开放式炼胶机: XSK-160 型, 青岛宙斯智创机械科技有限公司;

平板硫化机: XLB-D 型, 青岛青橡橡胶有限公司;

气动冲片机: ZY-1025QB 型, 扬州正艺试验机械有限公司;

电子万能试验机: CMT8502 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

激光粒度分布仪: BT-2001 型, 丹东市百特仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : S-3400N 型, 日本 Hitachi 公司;

热重 (TG) 分析仪: Q50 型, 美国 TA 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: Ultima IV 型, 日本 Rigaku 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20型,美国TA公司。

1.3 复合材料制备

将木质素放入烘箱中在 105℃ 下烘干 6 h,然后称取 30.0 g 木质素和 0.6 g 铝酸脂偶联剂(占木质素质量的 2%)置于球磨罐中,加入 500 g 直径为 10 mm 的氧化锆球,调节球磨转速为 300 r/min,机械活化 2 h 后进行球料分离,即得改性木质素。按照表 1 的配方(质量比),先将 PE-HD 颗粒在开炼机上 140℃ 预混练融化 5 min,然后加入改性木质素、PE 蜡(分散剂)、硬脂酸(润滑剂)和不同种类的增容剂,混炼 15 min,混炼后,用平板硫化机及自制模具热压(180℃)成型。PE-HD, PE-HD/Lig, PE-HD/Lig/EVAC, PE-HD/Lig/SEBS 和 PE-HD/Lig/POE 依次标记为 1[#]~5[#] 样品。

表 1 复合材料配方

试样编号	PE-HD	改性木质素	EVAC	SEBS	POE	硬脂酸	PE 蜡
1 [#]	100	0	0	0	0	0	0
2 [#]	93	5	0	0	0	1	1
3 [#]	90	5	3	0	0	1	1
4 [#]	90	5	0	3	0	1	1
5 [#]	90	5	0	0	3	1	1

1.4 性能测试

木质素粒径分布测试:以去离子水为分散介质,利用激光粒度分布仪测定粉体的粒径分布。

XRD 测试:采用 XRD 仪测定样品的晶体结构。管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速度 5°/min,在 5~50°(2 θ) 范围内进行叠扫。

拉伸性能测试:按 GB/T 1040.3-2006 进行测试,取 5 次平均值作为测试结果。

SEM 表征:用液氮将复合材料掰断,利用 SEM 观察样品断面的形貌,样品测试前需先喷金处理,测试电压为 15 kV,电流为 70 mA。

DSC 测试:氮气气氛,以 10℃/min 速率从 40℃ 加热到 180℃,再降温到 40℃,以消除热历史;然后再以 10℃/min 速率,升温到 180℃,保温 5 min,再降温到 40℃,记录样品熔融及结晶曲线。

TG 测试:氮气气氛,升温速率 15℃/min,气流速 40 mL/min,加热范围 40~600℃。

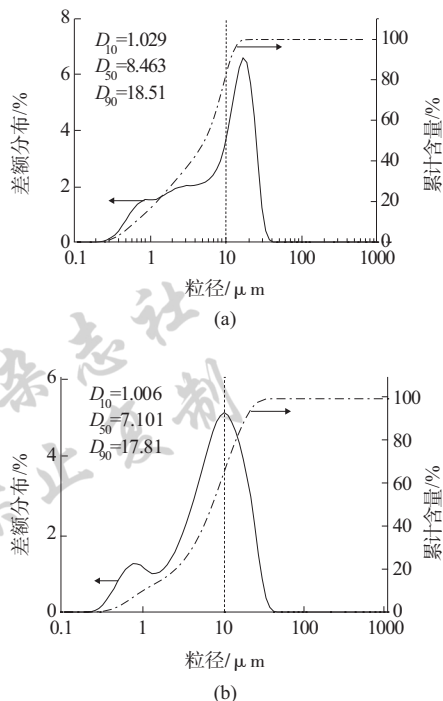
2 结果与讨论

2.1 木质素机械活化前后的粒径和结构分析

(1) 木质素的粒径变化分析。

为了解机械活化作用对木质素的粒径大小和分布情况的影响,对活化前后的木质素进行粒度分析, D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别表示分布曲线中累计分布达

到 10%、50% 和 90% 时所对应的粒径值,中位粒径 D_{50} 常用来评价颗粒群的颗粒大小,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,原木质素经过机械活化 2 h 后, D_{50} 和 D_{90} 分别由原来的 8.463,18.51 μm 下降至 7.101,17.81 μm ,且活化后的粒径分布更为集中,呈现出类似正态分布形态。通常粒度越小,粒径分布越集中,反应物间的接触越有效,传质阻力越小,利于提高木质素在塑料基体中的分散性。



a—原木质素;b—改性木质素

图 1 木质素机械活化前后的粒径分布图

(2) 木质素的 XRD 分析。

图 2 是木质素机械活化前后的 XRD 谱图。由图 2 可以看出,木质素是一种存在超分子结构的天然高聚物,具有结晶区和无定形区,XRD 图表现出“馒头峰”形态。经过机械活化后,木质素特征峰强度大幅度降低,说明强机械剪切作用可以破坏其超分子结构、减弱分子内氢键作用,使部分结晶区转变成无定形区,有利于提高木质素与试剂的可及度和化学反应活性^[13-14]。

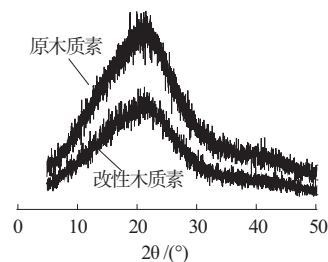


图 2 木质素机械活化前后的 XRD 图

2.2 复合材料的力学性能分析

不同增容剂在分子量和官能团结构上存在极大差异,故在 PE-HD/ 木质素体系中的相容效果也必然不同。在相同成型工艺和配方(质量分数)条件下,选择 3 种不同类型的增容剂制备了系列复合材料,其拉伸强度和断裂伸长率如图 3 和图 4 所示。由图 3 可以看出,与纯 PE-HD 比较,刚性分子木质素的加入对 PE-HD 的拉伸强度具有不同程度提高;与未添加增容剂的复合材料(PE-HD/Lig, 即 2[#] 试样)相比,添加增容剂 EVAC 的 3[#] 复合材料拉伸强度最优,提高了 2.37 MPa;其次是增容剂 SEBS,使复合材料提高了 1.51 MPa,而增容剂 POE 则使复合材料降低了 0.84 MPa。这说明 EVAC 能使木质素更好的分散在 PE-HD 基体中,提高木质素和 PE-HD 分子链间的应力转移效果最好。

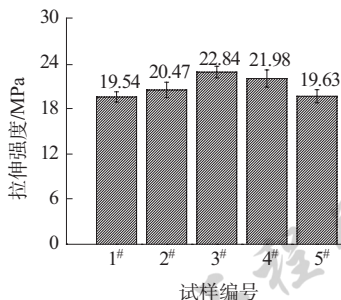


图3 不同种类增容剂时 PE-HD/ 木质素复合材料的拉伸强度

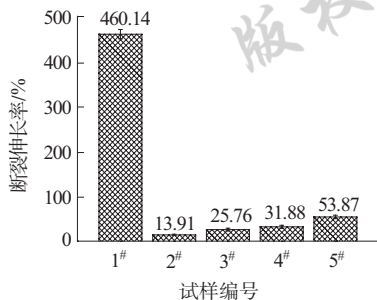


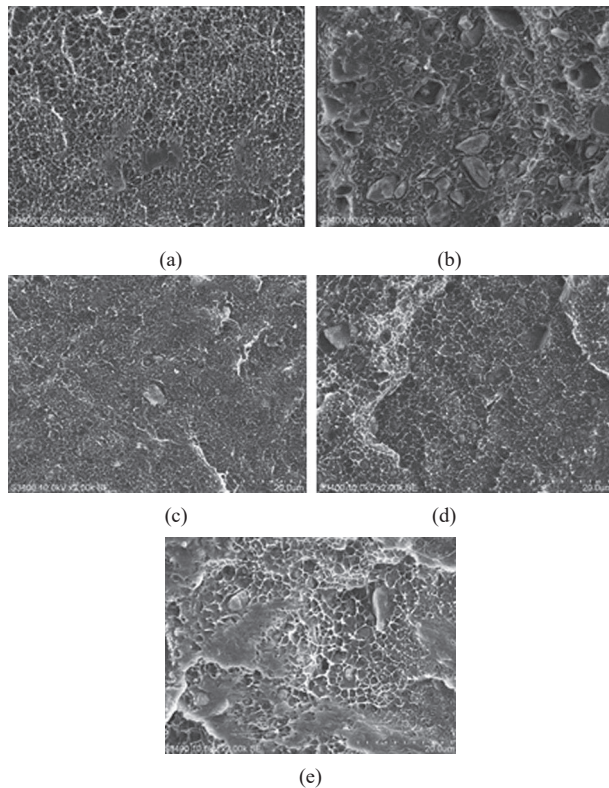
图4 不同种类增容剂时 PE-HD/ 木质素复合材料的断裂伸长率

从图 4 可以看出,木质素的加入会使 PE-HD 的断裂伸长率大大下降,当木质素存在时,共混物的极性增加使 PE-HD 链段运动受阻,两相界面区域的刚性增大导致塑性降低,因此呈现出脆性断裂特征,具体为拉伸强度变大而断裂伸长率下降;与未添加增容剂的 2[#] 复合材料 (13.91%) 相比,3 种增容剂的加入均能提高复合材料的断裂伸长率,其中,断裂伸长率最大的是 5[#] 复合材料 (53.87%),其次是 4[#] 复合材料 (31.88%) 和 3[#] 复合材料 (25.76%),这是因为 POE 和 SEBS 分子结构中含有更多的柔性链,这些柔性链段与 PE-HD 相互作用使其韧性得到提高,

表现出断裂伸长率高的特点。PE-HD/Lig/EVAC 断裂伸长率低,可能是因为木质素的极性对 PE-HD 和 EVAC 的聚合物链段产生抑制作用^[15]。

2.3 复合材料的微观结构分析

图 5 为纯 PE-HD 和添加不同增容剂的 PE-HD/Lig 复合材料的 SEM 图片。从微观形貌可看出,纯 PE-HD 的断面存在大量分布均匀的白色“韧窝”,未显示任何颗粒结构。直接添加 5% 木质素后,如图 5b 所示,2[#] 复合材料断面出现了明显颗粒及孔洞,两相分离较明显,这是由于未添加增容剂时,木质素不能有效均匀分布在 PE-HD 基体中,容易团聚形成大颗粒,木质素与 PE-HD 基质间相容性差所产生的弱界面沾附,受应力作用时,导致部分木质素从 PE-HD 基体上发生表面脱落^[16],因而产生颗粒状孔洞。添加增容剂后,木质素与 PE-HD 基体之间的界面结合有了明显改善,两者之间界面模糊,填料被紧紧包覆在基体之中,无明显孔洞出现。由图 5c~图 5e 可以看出,3[#] 复合材料的断裂面相对光滑平整,均匀致密,表明该界面既有一定的结合强度,同时又存在一定塑性,可以均匀传递应力,这与力学性能结果相一致;4[#] 复合材料的分散性得到提高,两相间的相容性得到改善,两相界面粘结程度增加,呈现均



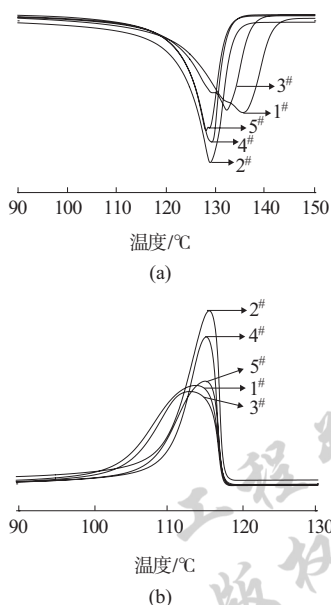
试样编号: a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]; e—5[#]

图5 PE-HD 及 PE-HD/Lig 复合材料的断面 SEM 图

匀致密断面,但是仍存在断面分层和不规整断面,说明 SEBS 对共混材料界面相容性的改善有所下降;而 5[#] 复合材料断面变得更加粗糙,出现木质素团聚大颗粒和较多孔洞,两相间分层明显,表示 POE 作用下,木质素仍发生团聚行为,相容性较差。

2.4 复合材料的结晶性能分析

图 6 为纯 PE-HD 及 PE-HD/Lig 复合材料的 DSC 熔融曲线和结晶曲线,表 2 为 DSC 的特征参数结晶温度 (T_c)、结晶焓 (H_c)、熔融温度 (T_m) 和熔融焓 (H_m)。



a—熔融曲线; b—结晶曲线

图 6 PE-HD 及 PE-HD/Lig 复合材料的 DSC 曲线

表 2 PE-HD/Lig 复合材料的熔融-结晶参数表

样品编号	$T_c/^\circ\text{C}$	$H_c/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
1 [#]	113.84	166.30	135.54	143.60
2 [#]	115.60	158.81	128.87	122.91
3 [#]	113.07	144.84	132.23	136.54
4 [#]	115.18	128.4	129.16	122.98
5 [#]	115.08	122.94	128.03	106.91

由图 6 及表 2 可以看出,纯 PE-HD 在 135.54 $^\circ\text{C}$ 出现熔融吸热峰,在 113.84 $^\circ\text{C}$ 处出现结晶放热峰。木质素的加入使 PE-HD 的熔融吸热峰向低温方向移动,复合材料的熔融温度下降,这归因于木质素与 PE-HD 基体的相容性差,共混体系内部各组分结合性较差。加入增容剂后,2[#] 复合材料的熔融温度略有提高,这是由于增容剂的加入改善了木质素和 PE-HD 的相容性,提高了填料与基体之间的结合力。不同增容剂对复合材料的熔融温度提高效果不同,其中 3[#] 复合材料的熔融温度最高,为 132.23 $^\circ\text{C}$,说明其界面改善效果最好。同时,木质素的加入

使得 PE-HD 的熔融焓由原来的 143.6 J/g 下降至 122.91 J/g,说明其加热熔融需要的能量下降,易于加工成型,当加入增容剂时,熔融焓略有增加,但仍小于纯 PE-HD。此外,木质素的加入同样会对复合材料结晶产生影响。木质素与增容剂的加入使复合材料结晶温度升高,这可能是由木质素在 PE-HD 基体中起到成核作用所致,即木质素充当了晶体生长点,对 PE-HD 的结晶过程有一定诱导作用,该现象与木粉在塑料基体中结晶行为相似^[17]。从结晶焓值变化还可以看出,木质素及增容剂的引入有利于复合材料的结晶,且增容剂种类不同,复合材料结晶所需能量也不同,其中,5[#] 复合材料结晶所需能量最小。

2.5 复合材料的热稳定性分析

木质素和增容剂引入后对 PE-HD 热稳定性的影响见图 7 和表 3。由图 7 及表 3 可知,PE-HD 的 $T_{5\%}$ 为 415.71 $^\circ\text{C}$,489.38 $^\circ\text{C}$ 完全分解,残炭率接近 0%。与 PE-HD 相比,未添加增容剂的 2[#] 复合材料分解温度下降,残炭率上升至 2.32%,这归因于木质素直接与 PE-HD 共混时,二者相容性较差,木质素不能被有效包覆,相对分子质量低的木质素在较低温度下就被分解导致;加入 EVAC,SEBS 和 POE 增容剂的复合材料分解温度和耐热性得到提高,这是因为增容剂和 PE-HD 为高分子,加热时均具有一定程度的粘附性,PE-HD 分子链流动性受到限制^[18],此外,也可能是增容剂增强了复合材料的分子间作用力,进一步促进木质素在 PE-HD 中的分散性,并形成物理交联网络结构,增强了木质素与 PE-HD 的

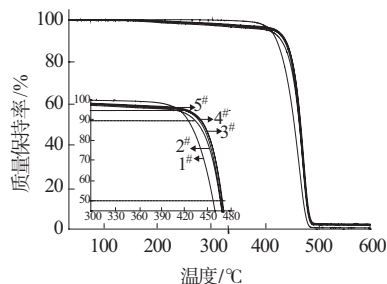


图 7 PE-HD 及 PE-HD/Lig 复合材料的 TG 曲线

表 3 PE-HD/Lig 复合材料的热失重数据

样品编号	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$	$T_{50\%}/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$
1 [#]	415.71	426.88	459.21	489.38
2 [#]	411.94	435.70	468.58	493.81
3 [#]	422.44	443.09	471.45	495.63
4 [#]	423.19	440.85	469.07	492.81
5 [#]	427.19	443.95	470.62	494.02

注: $T_{5\%}$ 为分解 5% 的温度, $T_{10\%}$ 为分解 10% 的温度, $T_{50\%}$ 为分解 50% 的温度, T_f 为分解终点的温度。

界面结合,提高了复合材料的热稳定性。

2.6 复合材料的 XRD 分析

采用 XRD 仪对复合材料的结晶情况进行分析,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,所有样品在 21.76° 和 23.99° 处分别出现了属于 PE-HD 晶体的 (110) 和 (200) 面的特征峰^[19],说明木质素和不同类型增容剂的加入均不会改变 PE-HD 基体的结晶衍射位置,这与张庆法等^[20]的研究类似。值得注意的是,图 8 中的 PE-HD/Lig (2[#]) 复合材料曲线表明,木质素的加入使复合材料的结晶峰强度明显下降,这因为木质素是一种结晶度较低的混晶结构,PE-HD 是典型的结晶结构,木质素的加入,会引起复合材料的晶体完整性和有序度下降,结晶度的减小;而增容剂的引入,又可以提高材料的结晶峰强度,其中,提高幅度大小顺序为:EVAC > POE > SEBS。这是由于三种增容剂均属于类似 PE-HD 的高分子结晶结构,随着增容剂的加入,共混物结晶分子链紧密堆砌程度增加,晶片规整度有序增加,故相应的结晶衍射峰又发生增强现象,该结果与 DSC 分析一致。

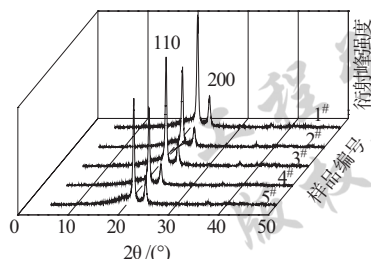


图 8 PE-HD 及 PE-HD/Lig 复合材料的 XRD 谱图

3 结论

(1) 机械活化 2 h 后的木质素的粒径和结构形态发生明显改变,中位粒径 D_{50} 由原来的 $8.463\ \mu\text{m}$ 下降至 $7.101\ \mu\text{m}$,且粒径分布更为集中,活化作用能破坏木质素的超分子结构、减弱分子内氢键作用,使部分结晶区转变成无定形区,提高木质素反应可及度。

(2) 木质素的加入使 PE-HD/Lig 复合材料的拉伸强度增加,但会降低其断裂伸长率,添加增容剂后,力学性能得到提高,添加 EVAC 的复合材料的拉伸强度最大 ($22.84\ \text{MPa}$),SEBS 次之,POE 最小,断裂伸长率则相反,即添加 EVAC 的复合材料的断裂伸长率最小,POE 最大。

(3) 3 种增容剂均可改善复合材料的界面相容性,PE-HD/Lig/EVAC 复合材料断面光滑平整,均匀致密;PE-HD/Lig/SEBS 复合材料界面粘结程度增

加,但是仍存在断面分层和不规整断面;PE-HD/Lig/POE 复合材料断面粗糙,木质素团聚,界面微相分离明显。

(4) 木质素在 PE-HD 基体中起成核作用,对结晶过程有一定的诱导作用,使 PE-HD 的熔融吸热峰往低温方向移动;3 种增容剂的加入均可提高复合材料分解温度和耐热性,且差别不大。

(5) 木质素的加入会减弱 PE-HD/Lig 复合材料的结晶峰强度,添加增容剂后,其结晶峰强度增强,但均不会改变 PE-HD 基体的微晶结构。

参考文献

- [1] 付蒙,陈福林,岑兰,等. 木质素的改性及其在塑料中的应用研究进展[J]. 中国塑料,2012,26(11):14-21.
Fu Meng, Chen Fulin, Cen Lan, et al. Research progress in modification of lignin and its application in plastics[J]. China Plastics, 2012, 26(11):14-21.
- [2] 周明松,邱学青,杨东杰,等. 不同来源木质素磺酸钠的结构特征及用作水煤浆分散剂[J]. 化工学报,2006,57(10):2445-2449.
Zhou Mingsong, Qiu Xueqing, Yang Dongjie, et al. Molecular structure of sodium lignosulphonate from different materials and their properties as dispersant of coal water slurry[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(10):2445-2449.
- [3] 黄进,周紫燕. 木质素改性高分子材料研究进展[J]. 高分子通报,2007(1):50-57.
Huang Jin, Zhou Ziyang. Progress in polymeric materials modified by lignin[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2007(1):50-57.
- [4] Doherty W, Mousavioun P, Fellows C M. Value-adding to cellulosic ethanol lignin polymers[J]. Industrial Crops and Products, 2011, 33(2):259-276.
- [5] Awais H, Nawab Y, Amjad A, et al. Environmental benign natural fibre reinforced thermoplastic composites: A review[J]. Composites Part C: Open Access, 2021, 4. DOI:10.1016/j.jcomc.2020.100082.
- [6] Olakanmi E O, Strydom M J. Critical materials and processing challenges affecting the interface and functional performance of wood polymer composites (WPCs)[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 171:290-302.
- [7] 陈福泉,赵永青,冯彦洪,等. 木质素/热塑性塑料复合材料界面增容的研究进展[J]. 化工学报,2014,65(3):777-784.
Chen Fuquan, Zhao Yongqing, Feng Yanhong, et al. Progress of interfacial compatibilization methods of lignin/thermoplast composites[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2014, 65(3):777-784.
- [8] Kai D, Zhang K, Liow S, et al. New dual functional PHB grafted lignin copolymer: synthesis, mechanical properties, and biocompatibility studies[J]. ACS Applied Bio Materials, 2018,

- 2(1):127-136.
- [9] Toriz G, Denes F, Ramos J, et al. Lignin-polypropylene composites (Ⅲ): Composites from plasma treated lignin and polypropylene//6th International Conference on Wood Fiber-Plastic Composites[C]. Madison: Forest Products Research Soc., 2002:207-221.
- [10] 黄祖强,高利,梁兴唐,等.机械活化甘蔗渣的结构与表征[J].华南理工大学学报:自然科学版,2009,37(12):75-80.
Huang Zuqiang, Gao Li, Liang Xingtang, et al. Structure and characterization of mechanically activated bagasse[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2009,37(12):75-80.
- [11] 黄祖强,梁兴唐,高利,等.机械活化甘蔗渣与丙烯酸(钠)的接枝共聚反应[J].化工学报,2009,60(6):1 573-1 580.
Huang Zuqiang, Liang Xingtang, Gao Li, et al. Graft copolymerization of mechanically activated sugarcane bagasse and acrylic acid(sodium acrylate)[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2009,60(6):1 573-1 580.
- [12] Huang Z Q, Liang X T, Hu H Y, et al. Influence of mechanical activation on the graft copolymerization of sugarcane bagasse and acrylic acid[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(10):1 737-1 745.
- [13] Huang Z, Wang N, Zhang Y, et al. Effect of mechanical activation pretreatment on the properties of sugarcane bagasse/poly(vinyl chloride)composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012,43(1):114-120.
- [14] Liao Z, Huang Z, Hu H, et al. Microscopic structure and properties changes of cassava stillage residue pretreated by mechanical activation[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(17):7 953-7 958.
- [15] 闫珂华,周松,邵钰童,等.BF/PE-g-MAH/EVA 复合材料的结构和性能[J].塑料,2018,47(6):43-47.
Yan Kehua, Zhou Song, Shao Yutong, et al. Structure and properties of BF/PE-g-MAH/EVA composite[J]. Plastics, 2018, 47(6):43-47.
- [16] Wang F, Yang X, Zou Y. Effect of the maleation of lignosulfonate on the mechanical and thermal properties of lignosulfonate/poly(ϵ -caprolactone)blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(5). DOI.10.1002/app.42925.
- [17] Raghu N, Kale A, Raj A, et al. Mechanical and thermal properties of wood fibers reinforced poly (lactic acid)/thermoplasticized starch composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(15). DOI.10.1002/app.46118.
- [18] Silva T, Menezes F, Montagna L S, et al.Effect of lignin as accelerator of the biodegradation process of poly(lactic acid)/lignin composites[J].Materials Science and Engineering:B,2019,251. DOI.10.1016/j.mseb.2019.114441.
- [19] Yong L, Wu Q, Fei Y, et al. Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2007,38(7):1 664-1 674.
- [20] 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):3 044-3 050.
Zhang Qingfa, Yang Keyan, Cai Hongzhen, et al. Comparison of properties between rice husk/high density polyethylene and rice husk biochar/high density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018,35(11):3 044-3 050.

.....

(上接第 6 页)

- of stator of traveling wave type ultrasonic motor[J]. China Mechanical Engineering, 2009,20(5):568-572.
- [24] 张顺峰.超声电机中压电材料的断裂失效研究[D].南京:南京航空航天大学,2011.
Zhang Shunfeng. Studies on fracture failure of piezoelectric materials used in ultrasonic motors[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011.
- [25] Liu Xiaoliang, Zhao Gai, Qiu Jinhao. Improving the performance of ultrasonic motors in low-pressure, variable-temperature environments[J]. Tribology International, 2021, 160. DOI:10.1016/J. TRIBOINT.2021.10700.
- [26] 刘晓亮,章健,孙胃涛.改性聚酰亚胺基复合材料在超声电机中的应用[J].工程塑料应用,2022,50(2):1-6.
Liu Xiaoliang, Zhang Jian, Sun Weitao. Application of modified polyimide composites in ultrasonic motor[J]. Engineering Plastic Application, 2022,50(2):1-6.