

文章编号: 1000-3851(2014)01-0125-08

反应增容 HDPE 基木塑复合材料及增容机制

罗卫华*, 王正良, 袁彩霞, 吴义强, 唐忠荣

(中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要: 使用密炼机对木纤维(WF)进行酯化改性, 将改性木纤维(EWF)与高密度聚乙烯(HDPE)、过氧化二异丙苯(DCP)混合, 再用双螺杆挤出机反应挤出制备 EWF/HDPE 复合材料。使用 FTIR、力学性能测试、SEM、广角 X 射线衍射(WAXD)和示差扫描量热-热重同步热分析(TG-DSC)研究了 EWF/HDPE 复合材料的微观结构和物理力学性能。结果表明, 在密炼机中对 WF 的酯化改性成功地在 WF 表面引入了酯基; 反应挤出所得 EWF/HDPE 复合材料与无增容 WF/HDPE 复合材料相比, 其冲击和拉伸强度最大分别提高了 112% 和 36%, EWF 与 HDPE 两相之间的界面粘明显改善, HDPE 的晶粒尺寸有所增加, 结晶度也有较大提高, 但热稳定性有少许下降。EWF/HDPE 复合材料力学性能的提高主要归因于反应挤出的增容作用, 而非基体 HDPE 结晶结构的变化。

关键词: 高密度聚乙烯(HDPE); 木纤维; 复合材料; 反应挤出; 增容

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Reactive compatibilization of wood fibre/HDPE composites and its mechanism

LUO Weihua*, WANG Zhengliang, YUAN Caixia, WU Yiqiang, TANG Zhongrong

(College of Material Science and Engineering, Central South University of

Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: The wood fibres (WF) were esterified with maleic anhydride (MA) in a mixing chamber. Then the esterified WF (EWF), HDPE and dicumyl peroxide (DCP) were compounded to prepare EWF/HDPE composites through reactive extrusion. The mechanical properties and microstructures of the composites were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), mechanical test, scanning electron microscopy (SEM), wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and simultaneous thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC). The results show that, the ester group is successfully introduced onto the WF via the dry process. In comparison with the WF/HDPE composite without compatibilization, EWF/HDPE composites by reactive extrusion show an increase of 112% and 36% in tensile and impact strength respectively. A significantly improved interfacial adhesion, an increase in the crystalline size and crystallinity, but a slight decrease in thermo-stability are also observed for the reactively extruded composites. The mechanism of the reactive extrusion is discussed. It is suggested that the increase in mechanical properties of the composites is mainly contributed to the compatibilization by reactive extrusion, rather than alterations in the crystal structure of HDPE matrix.

Keywords: HDPE; wood fibre; composites; reactive extrusion; compatibilization

以木纤维、竹粉、果壳粉或秸秆粉等植物纤维和热塑性塑料为主要原料制备的木塑复合材料是一种新型高性能、高附加值的绿色环保材料。该材料的研制缓解了石油资源、木材与林产品需求的日益

增长所带来的资源和能源短缺问题, 有利于环境保护和降低能耗, 因此受到越来越多的关注^[1]。

由于极性的植物纤维与非极性的塑料基体之间缺乏良好的相容性, 二者的界面不能有效结合, 不

收到初稿日期: 2013-01-20; 收到修改稿日期: 2013-05-24; 网络出版时间: 2013-06-21 11:13

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130621.1113.014.html

基金项目: 湖南省科技计划(2010FJ6006); 国家“948”项目(2009-4-51); 湖南省高校产业化项目(11cy027); 国家“十一五”科技支撑计划(2008BADA9B0102)

通讯作者: 罗卫华, 博士, 副教授, 研究方向为高分子改性及其复合材料。 E-mail: lwh6803@163.com

能充分利用纤维的强度,而影响所得复合材料的性能。为了改善二者的相容性,目前主要采取对木纤维或树脂基体进行改性^[2-8]、或加入增容剂^[9-16]等方法。这些方法在一定程度上改善了木纤维与树脂基体的相容性,但效果仍不理想。近年来, Bengtsson 等报道了硅烷交联技术制备木塑复合材料的方法^[17-20],他们在制备 HDPE 基木塑复合材料的过程中,同时添加了硅烷和过氧化物,原位生成了 HDPE 接枝硅烷共聚物,然后再通过甲氧基的水解和羟基的缩合完成 HDPE 分子间的交联。因为木粉与 HDPE 基体间建立化学键的连接,所得木塑复合材料比未交联的具有更好的力学性能。这种方法需要额外的处理过程来完成 HDPE 分子间的交联, Xiong 等^[21]作了进一步的发展,他们先用硅烷偶联剂对木粉进行活化处理,再与 HDPE、过氧化物及催化剂反应挤出,在制备木塑复合材料的同时完成硅烷接枝和 HDPE 分子交联。Li 等^[22]通过反应挤出制备了回收 HDPE/木粉复合材料,发现使用过氧化二异丙苯和马来酸酐可有效改善复合材料的界面粘接。

本文使用密炼机对木纤维(WF)进行酯化改性,再用反应挤出的方法制备改性 WF(EWF)/高密度聚乙烯(HDPE)木塑复合材料,探索实现增容的可能性与效果,并探讨了其反应增容机制。

1 实验部分

1.1 实验原料

高密度聚乙烯(HDPE):5000S,上海赛科石油化工试剂有限责任公司;马来酸酐(MA):分析纯,汕头市西陇化工厂有限公司;过氧化二异丙苯(DCP):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲苯:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;丙酮:分析纯,衡阳凯信化工试剂有限公司;杉木纤维(WF):湖南长沙环艺林大家具厂。

1.2 WF 的酯化改性

将 WF 经 180 μm 筛网过筛,再在 70 °C 下的鼓风干燥箱中干燥 6 h 备用。称取 WF 与 MA 于 95 °C 的 SU-70 密炼机(常州苏研科技有限公司)中,在 30 r/min 转速下混合 10 min,得酯化改性木纤维(EWF)。

1.3 EWF/HDPE 复合材料的反应挤出

配制 DCP 无水乙醇溶液,加入 HDPE 中,均

匀混合 5 min,然后敞开静置 24 h。将处理好的 HDPE 与 EWF 加入高速搅拌机中混合 5 min,材料的配方如表 1 所示。然后加入 SHJ-20 双螺杆挤出机(南京科尔克挤出装备有限公司)中挤出造粒,螺杆直径为 21.7 mm,长径比为 40,螺杆转速为 30 r/min,挤出机由料斗朝机头方向各段温度设为 170、195、195、190、190、190 °C。所得料粒放入 70 °C 烘箱中,干燥 6 h。将干燥好的料粒加入 BT55V-H 注射机(广州博创机械有限公司)中注射标准样条。注射机由料斗朝机头方向各段温度设置为 170、200、200、200 °C。

表 1 WF/HDPE 和 EWF/HDPE 复合材料的配方

Table 1 Formulation of WF/HDPE and EWF/HDPE composites

Sample	HDPE/g	WF or EWF		DCP/g
		WF/g	MA/g	
HWC	100	42	0	0
HWD03C	100	42	0	0.3
HEW05D03C	100	41.5	0.5	0.3
HEW10D03C	100	41	1.0	0.3
HEW15D03C	100	40.5	1.5	0.3
HEW20D03C	100	40	2.0	0.3
HEW10D01C	100	41	1.0	0.1
HEW10D02C	100	41	1.0	0.2
HEW10D04C	100	41	1.0	0.4
HEW10D05C	100	41	1.0	0.5

1.4 测试与表征

将 WF 与 EWF 用混合溶剂(甲苯与丙酮体积比为 4:1)抽提纯化 24 h,再于 100 °C 条件下真空干燥 24 h,取出放入玻璃干燥器内冷却至常温。HDPE 用热压法压制成 100 μm 左右的薄膜。反应挤出复合材料切成直径约 3 mm,长度约 5 mm 大小的颗粒,在二甲苯中加热回流 5 h,趁热过滤,再用二甲苯抽提 5 天,除去物理吸附的 HDPE,所得木粉于 100 °C 条件下真空干燥 24 h,取出放入玻璃干燥器内冷却至常温。用美国 Nicolet 公司 NEXUS670 型红外光谱仪进行红外光谱(FTIR)测试,波数范围为 400~4 000 cm⁻¹。

使用济南硕通电子有限公司 LLF 型万能材料试验机按 GB/T 1040 测试试样的拉伸性能,拉伸速率为 20 mm/min;采用承德实验仪器厂 XJJ-5 型简支梁冲击试验机,按 GB 1843-84 测定试样的冲击强度。

将 80 mm×10 mm×4 mm 的样条在 80 °C 下真

空干燥 24 h 后, 放入室温干燥器内冷却至常温, 取出称重; 将干燥好的样条放入水中, 室温下浸泡 24 h, 取出用滤纸擦干样条表面的水分, 称重, 计算吸水率。

将冲击样条断面镀金后, 用日本 JEOL 公司 JSM-5600 LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行形貌分析。

使用日本理学 D/MAX2500X 型广角 X 射线衍射仪 (WAXD), 样品尺寸为 15 mm × 10 mm × 4 mm, CuK_α 辐射, 波长 $\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$, 步长 $2\theta = 0.02^\circ$, 管电压为 35 kV, 管电流为 250 mA。

使用德国 NETZSCH 公司 STA 449C 型同步热分析仪进行 DSC-TG 热分析, 样品用量约 6~10 mg, 在氩气保护下将样品从室温升温至 600 °C, 升温速率为 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为纯 HDPE、WF、EWF 和反应挤出复合材料经抽提后所得木纤维的红外光谱图。由图 1 中曲线 b 可见, WF 在波数 $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了羰基的特征吸收峰。测试前 WF 与 EWF 皆用混合溶剂抽提纯化处理, 样品中不含游离的酸、酯和醛等有机化合物, EWF 中未反应的剩余 MA 单体及其均聚物也被抽提出去, 因此 WF 的羰基峰应归因于木质素的酯基^[23-24], 在木质素的侧链上, 有对羟基安息香酸、香草酸、紫丁香酸、对羟基肉桂酸、阿魏酸等酯型结构存在。EWF 图谱 (图 1 中曲线 c) 的羰基峰出现在波数 $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 处, 峰强有所增加, 说明 MA 与 WF 表面羟基发生了酯化反应而增加了羰基的数量。WF 在 $3\ 356\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于羟基的伸缩振动, 因为分子间和分子内的氢键作用峰形较宽。EWF 在 $3\ 373\ \text{cm}^{-1}$ 处仍可看见明显的羟基伸缩振动吸收峰, 而且峰强度和峰形无明显变化, 说明 MA 与 WF 表面羟基之间的反应主要为单酯化反应, 羟基数目并没减少。纯 HDPE (图 1 中曲线 a) 在 $720\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现的强吸收峰对应于亚甲基的面外弯曲变形振动, 因为 HDPE 晶体场的作用分裂成 $731\ \text{cm}^{-1}$ 和 $719\ \text{cm}^{-1}$ 两个峰。图 1 中曲线 d 为反应挤出复合材料经抽提后所得木纤维的 FTIR。与 WF、EWF 的 FTIR 相比, 复合材料经抽提后所得木纤维的 FTIR 在 $714\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了

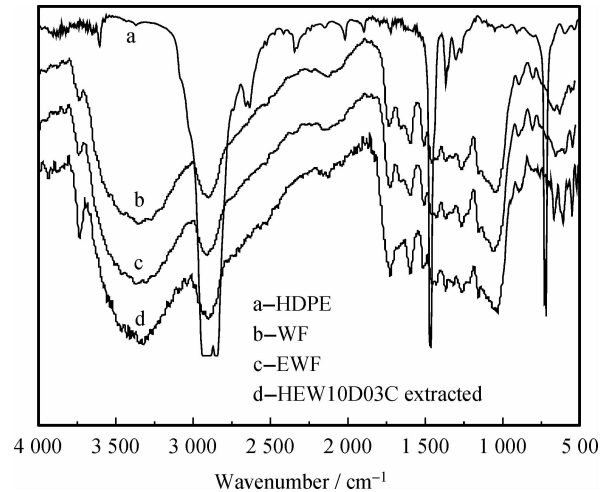


图 1 纯 HDPE, WF, EWF 和反应挤出复合材料 HEW10D03C 经抽提后所得木纤维的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of pure HDPE, WF, EWF and wood fiber obtained by extracting HEW10D03C composite

长链烷烃亚甲基的特征吸收峰。因为复合材料经抽提后物理吸附的 HDPE 被除去, 说明有 HDPE 分子链通过化学键键合到了木纤维上。而且经过反应挤出这一过程, 剩余 MA 与 HDPE-g-MA 上 MA 基团与 WF 表面羟基之间的酯化反应程度也有进一步提高, 因此 $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 处的羰基峰峰强进一步加强, 羟基峰则变窄。

2.2 EWF/HDPE 力学性能

图 2 为 EWF 制备过程中 MA 的用量对反应挤出所得复合材料拉伸和冲击性能的影响。可知, 随 MA 用量的增加, 复合材料的冲击强度先增加后下降, 在 MA: HDPE = 1.5: 100 (质量比, 下同) 时达到最大值, 与无增容 HDPE/WF 复合材料相比 (11.9 MPa), 增加了 112%。在所考察的 MA 用量范围内, 反应挤出复合材料的拉伸强度随着 MA 用量的增加逐渐升高, 当 MA: HDPE = 1.5: 100 时, 复合材料的拉伸强度与无增容 WF/HDPE 复合材料相比增加了 36%。因此反应挤出对提高 WF/HDPE 复合材料的力学性能特别是冲击强度非常显著。

图 3 为 EWF/HDPE 反应挤出加工的反应增容机制。首先过氧化物 DCP 受热分解成初级自由基, 初级自由基夺取 HDPE 大分子上的氢原子而生成稳定的小分子化合物, 同时生成一个 HDPE 大分子自由基^[25], 大分子自由基遇到 EWF 上的不饱和双键, 引起加成反应而形成共价键, 或者大分子自由基遇到 EWF 中剩余的 MA, 将引发 MA 接枝聚

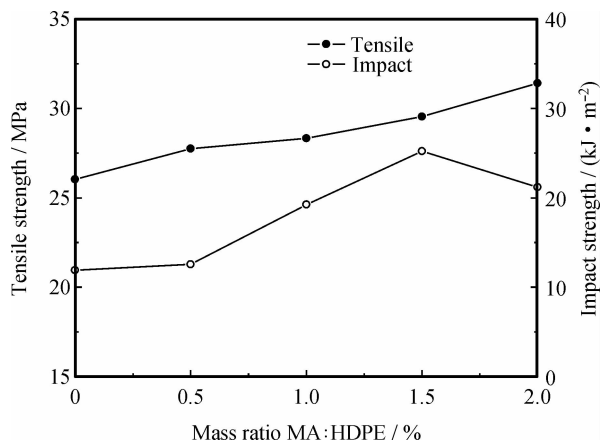


图2 MA用量对反应挤出 EWF/HDPE(42/100) 复合材料力学性能的影响

Fig. 2 Influence of MA content on mechanical properties of reactively extruded EWF/HDPE (42/100) composites

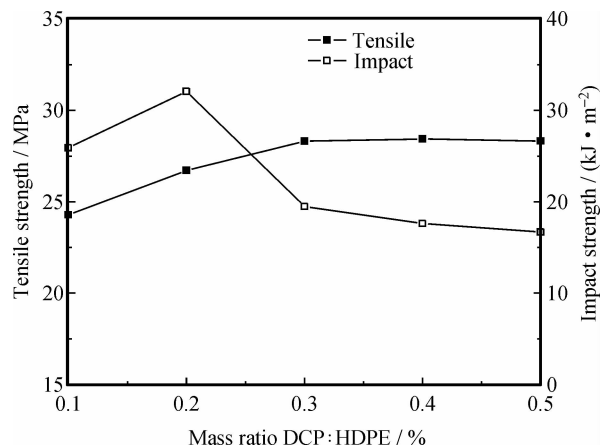


图4 DCP用量对反应挤出 EWF/HDPE (42/100)复合材料力学性能的影响

Fig. 4 Influence of DCP content on mechanical properties of reactively extruded EWF/HDPE (42/100) composites

合而生成接枝共聚物 HDPE - g - MA, HDPE - g - MA 上 MA 基团再和 WF 上的羟基反应而形成共价键, 这样两种途径都使 HDPE 和 WF 之间产生了化学键连接, 使 WF 与 HDPE 之间的界面粘合力大大提高, 实现了增容, 因此 EWF/HDPE 复合材料的力学性能表现出较大幅度的增加。随着 MA 用量继续增加, HDPE/WF 复合材料的冲击强度达到最大值后有所下降, 这是由于 MA 的用量过大时, 有部分 MA 没有参与接枝反应, 并作为低分子量的杂质存在于复合材料中, 对 EWF/HDPE 复合材料的力学性能造成负面影响。

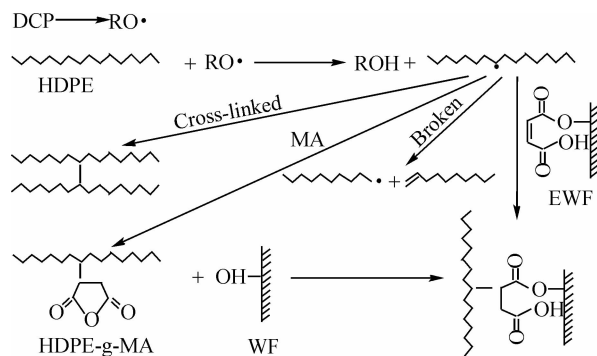


图3 EWF/HDPE 体系反应挤出机理

Fig. 3 Mechanism for the reactive extrusion of EWF/HDPE system

图4是 DCP 用量对 EWF/HDPE 复合材料力学性能的影响。随着 DCP 用量的增加, EWF/HDPE 复合材料的冲击和拉伸性能皆有一个先升后降的趋势, 特别是冲击强度, 当 DCP 与 HDPE 的质量比超过 0.2% 后有较大幅度的下降。这是由

于 DCP 含量较少时, 其引发生成的大分子自由基数目也比较少, 大分子自由基相遇耦合终止生成交联体型结构的概率也较低, 而不饱和基团的数目相对较多, 此时自由基接枝反应将占据主导地位, 因此随着 DCP 用量的增加, 有利于接枝反应的进行, EWF/HDPE 复合材料力学性能升高。但 DCP 用量超过一定值后, 大分子自由基耦合终止生成交联体型大分子和大分子断链生成低分子量分子的反应增多, 综合效果导致复合材料的力学性能下降。另外复合材料的断裂伸长率也表现出相似的变化趋势, 当 DCP : HDPE = 0.2 : 100 (质量比, 下同) 时取最大值为 25.88%, 随后逐渐下降, 当 DCP 用量为 DCP : HDPE = 0.5 : 100 时, EWF/HDPE 复合材料的断裂伸长率只有 17.05%。这从另一个侧面验证了以上反应机制。

2.3 EWF/HDPE 耐水性能

图5显示了 MA 用量对 EWF/HDPE 复合材料耐水性能的影响。由图5可知, 随着 MA 用量的增加, 复合材料吸水率开始逐渐下降, 当 MA 与 HDPE 质量比超过 1% 后又有少许上升。因为复合材料的吸水主要源自于 WF 的亲水极性, MA 的添加一方面通过酯化反应取代 WF 上的部分羟基使 WF 的极性减小, 另一方面反应挤出原位生成的增容剂 HDPE - g - MA 改善了 WF 和 HDPE 的界面粘合, 两者都提高了复合材料的耐水性能。但是 MA 用量过大, 会有部分 MA 剩余没有参与反应, MA 的极性特性又使复合材料的耐水性能下降。另外 MA 残留还会降低 WPC 的环保性, 因此应合理

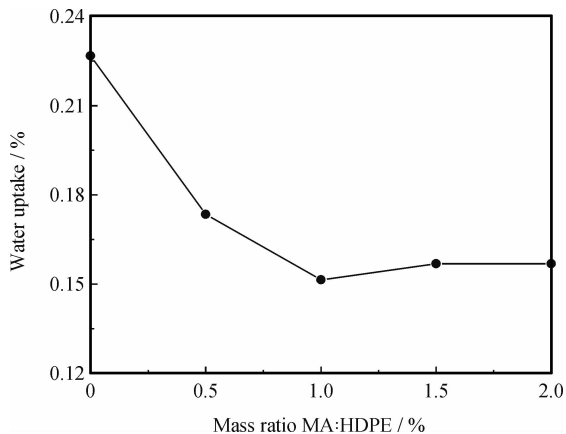


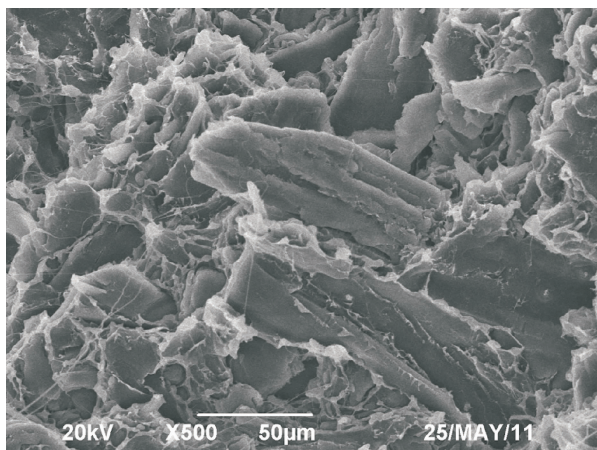
图 5 MA 用量对反应挤出 EWF/HDPE(42/100) 复合材料耐水性能的影响

Fig. 5 Influence of MA content on water uptake properties of reactively extruded EWF/HDPE (42/100) composites

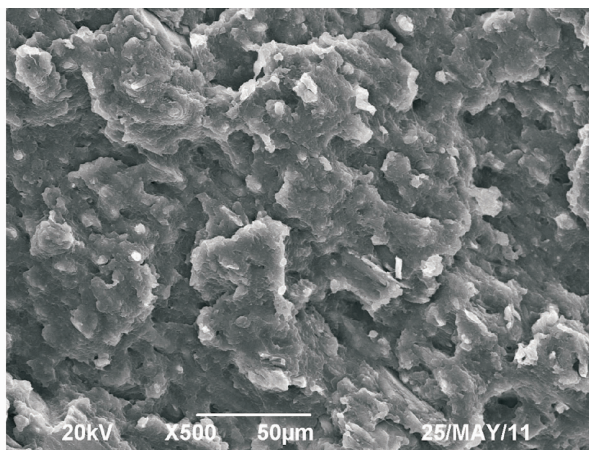
选定 MA 的用量, 结合力学性能分析, MA 与 HDPE 质量比为 1.0%~1.5% 时比较适宜。

2.4 EWF/HDPE 微观形态

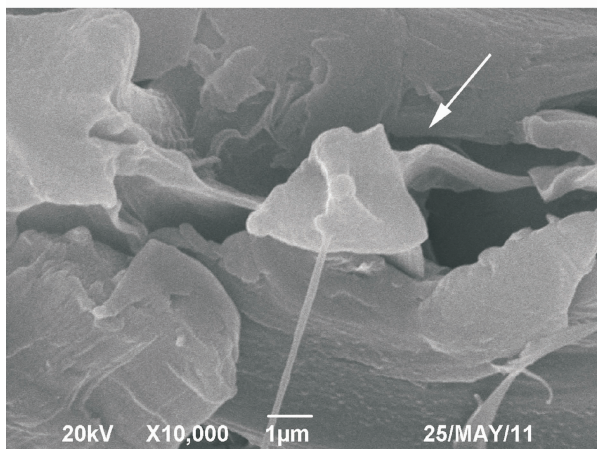
图 6 是复合材料冲击样条断面的扫描电镜照片。由图 6(a) 可见, 样条的断面中出现了一些孔洞, 这说明 HWC 复合材料中的 WF 和 HDPE 的相容性差, 界面粘合不好, 当样品受到冲击时, 木纤维从基体中被拔出而留下孔洞。而图 6(b) 中孔洞很少, 说明反应挤出复合材料 HEW15D03C 中 WF 和 HDPE 的相容性较好, 因而界面粘结力较强, 当样品受到冲击时, 木纤维较难从基体中被拔出, 从而能够吸收更多的冲击能量, 这在宏观上表现为复合材料的冲击强度得到大幅度的提高。图 6(c) 和图 6(d) 分别是图 6(a) 和图 6(b) 的放大照片。由图 6 可见, 无增容复合材料 HWC 中的 WF 和 HDPE 基体之间有明显的间隙, 界面粘接很差, 而反应挤出复合材料 HEW15D03C 中的 WF 和 HDPE 之间看不出明显间隙, 界面粘合紧密。



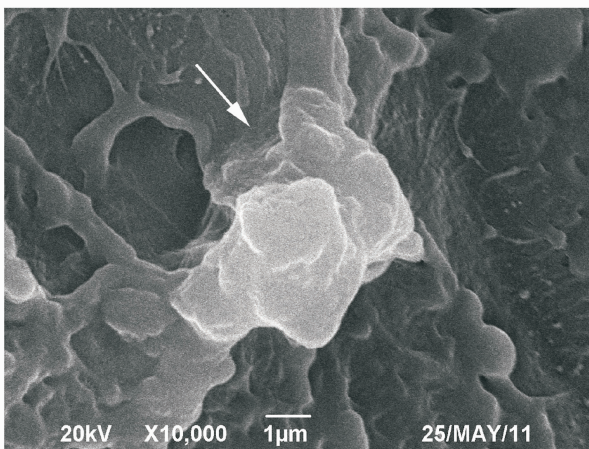
(a) HWC 500x magnification



(b) HEW15D03C 500x magnification



(c) HWC 10 000x magnification



(d) HEW15D03C 10 000x magnification

图 6 HWC 和 HEW15D03C 复合材料的扫描电镜照片

Fig. 6 SEM photos of HWC and HEW15D03C composites

2.5 EWF/HDPE 结晶和热分析

图 7 是复合材料的 WAXD 曲线。无增容 HWC 复合材料在 2θ 为 21.48° 和 23.84° 处出现了归属于 HDPE 的 110 晶面 (hkl) 和 200 晶面的结晶衍射峰。而对于 HWD03C、HEW15D03C 两种复合材料, 没有出现新的结晶峰, 而且各个峰的峰位没有明显变化, 说明反应挤出过程并没有改变 HDPE 的晶型。表 2 给出了 WAXD 的统计结果。与 HWC 相比, HWD03C 复合材料中 HDPE 的晶粒尺寸 L_{hkl} 有所增加, 结晶度也有较大提高。这可能是因为在该复合材料中添加了过氧化物 DCP, 一方面会使 HDPE 部分交联生成体型大分子, 限制分子的活动性, 不利于结晶, 另一方面又可能导致 HDPE 分子断链, 生成低分子量聚乙烯, 其活动能力较强, 可提高结晶成核能力^[26-27], 综合的效果使 HDPE 的结晶度提高。对于 HEW15D03C 复合材料, 除了在体系中含有过氧化物 DCP, 还含有不饱和单体 MA, 因此反应挤出过程中发生的主要反应是 HDPE 与游离 MA 及 EWF 上 MA 基团的接枝反应, HDPE 分子断链与交联副反应相应减少, 低分子量聚乙烯作为成核剂的贡献减弱, 但是 HDPE-g-MA 共聚物中的羰基也能够起到成核剂的作用^[28], 综合效果是其结晶度与 HWD03C 相比有所减小, 而与 HWC 相比有所增加。

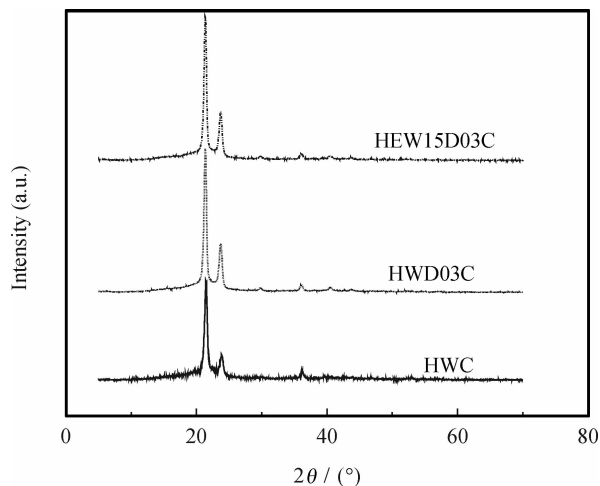


图 7 HWC、HWD03C 和 HEW15D03C 复合材料的 WAXD 曲线
Fig. 7 WAXD curves of HWC, HWD03C and HEW15D03C composites

图 8 为 EWF/HDPE 复合材料的 DSC 曲线。可以看出, 与 HWC 相比, HWD03C 复合材料的熔点 T_m 较高, 熔程 ΔT_m 也较大。这是因为在反应挤出过程中, HDPE 分子断链反应生成的较低分子量

聚乙烯活动能力较强, 在起到成核剂作用的同时, 还有助于分子链规整排列, 生成更完善的晶体, 使得复合材料熔点升高, 而大分子自由基耦合终止反应生成的交联结构大分子, 其活动能力较差, 结晶时可能生成较不完善的晶体, 因此该复合材料在熔融过程中表现出较宽的熔融范围。对于 HEW15D03C 复合材料, 因为在反应挤出过程中, HDPE 与 MA 的接枝共聚反应占据了主导地位, 同时也伴随一些 HDPE 分子断链与交联反应, 综合效果使其熔点和熔程与 HWC 比较接近。

表 2 HWC、HWD03C 和 HEW15D03C 复合材料的 WAXD 结果
Table 2 WAXD results of HWC, HWD03C and HEW15D03C composites

Sample	hkl	$2\theta / (^\circ)$	L_{hkl} / nm	Crystallinity / %
HWC	110	21.48	18.3	50.06
	200	23.84	13.5	
HWD03C	110	21.38	19.6	62.19
	200	23.70	15.3	
HEW15D03C	110	21.38	19.8	62.19
	200	23.74	15.6	

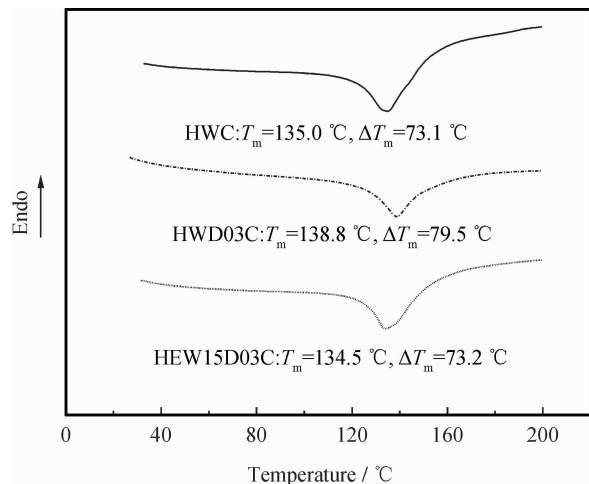


图 8 HWC、HWD03C 和 HEW15D03C 复合材料的 DSC 结果

Fig. 8 DSC results of HWC, HWD03C and HEW15D03C composites

对复合材料进行 TG 分析可进一步说明反应挤出过程中分子结构的变化。表 3 给出了复合材料分解 25%、70% 和最大分解所对应的温度。质量损失率在 25%~70% 之间的区域对应的是 HDPE 的分解。与 HWC 相比, HWD03C 复合材料的 $T_{25\%}$ 较小, 而 $T_{70\%}$ 较大。这是因为在反应挤出的过程中,

表 3 HWC、HWD03C 和 HEW15D03C 复合材料的 TG 结果

Table 3 TG results of HWC, HWD03C and HEW15D03C composites

Samples	Decomposition temperatures/°C		
	$T_{25\%}$	$T_{70\%}$	T_{\max}
HWC	442.2	477.9	473.3
HWD03C	437.1	479.5	475.8
HEW15D03C	435.8	478.4	472.8

同时存在 HDPE 分子链的降解与交联, 降解生成的低分子量聚乙烯使 HDPE 的初始分解温度降低, 交联生成的体型大分子使 HDPE 的后期分解温度升高。HEW15D03C 复合材料的 $T_{25\%}$ 和 $T_{70\%}$ 变化有类似的现象, 而且初始分解温度下降更多, 这是因为 MA 的羰基稳定性较差, 使复合材料的热稳定性有所下降。

综合复合材料的力学性能、微观形态、结晶结构和热分析可以看出, 反应挤出使复合材料中 HDPE 的晶粒尺寸有所增加, 结晶度也有较大提高, 这种结晶结构的变化应对复合材料的冲击强度造成不利影响, 而实际上反应挤出使复合材料的冲击强度有显著提高, 因此复合材料力学性能的提高主要归因于反应挤出的增容作用, 而非基体 HDPE 结晶结构的变化。

3 结 论

(1) 先对木纤维进行酯化改性(EWF), 再通过反应挤出制备 EWF/高密度聚乙烯(HDPE)木塑复合材料。与无增容 HDPE 基木塑复合材料相比, 反应挤出所得复合材料的冲击和拉伸性能皆有较大提高, 最大分别提高了 112% 和 36%。

(2) 从微观结构看, 反应挤出 EWF/HDPE 木塑复合材料的界面粘附有明显改善, 说明反应挤出有效地实现了对复合材料的增容。

(3) 对反应挤出增容的机制探讨表明, EWF/HDPE 反应挤出过程中合适的单体和引发剂用量对促进接枝共聚反应, 减少 HDPE 分子断链和交联副反应至关重要; EWF/HDPE 复合材料力学性能的提高主要归因于反应挤出的增容作用, 而非基体 HDPE 结晶结构的变化。

参考文献:

[1] Kalia S, Kaith B S, Kaur I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer

composites - A review [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2009, 49(7): 1253-1272.

- [2] Tronc E, Hernández-Escobar C A, Ibarra-Gómez R, et al. Blue agave fiber esterification for the reinforcement of thermoplastic composites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(2): 245-255.
- [3] Müller M, Radovanovic I, Grüneberg T, et al. Influence of various wood modifications on the properties of polyvinyl chloride/wood flour composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(1): 308-312.
- [4] Marcovich N E, Aranguren M I, Reboredo M M. Modified woodflour as thermoset fillers Part I: Effect of the chemical modification and percentage of filler on the mechanical properties [J]. *Polymer*, 2001, 42(2): 815-825.
- [5] Ibrahim M M, Dufresne A, El-Zawawy W K, et al. Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(4): 811-819.
- [6] Gunning M A, Istrate O M, Geever L M, et al. The effect of maleic anhydride grafting efficiency on the flexural properties of polyethylene composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(6): 4799-4808.
- [7] 李永峰, 刘一星, 于海鹏, 等. 甲基丙烯酸缩水甘油酯改善木塑复合材料性能 [J]. *复合材料学报*, 2009, 26(5): 1-4.
Li Yongfeng, Liu Yixing, Yu Haipeng, et al. Property improvement of wood polymer composites with glycidyl methacrylate [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009, 26(5): 1-4.
- [8] 赵永生, 王克俭, 朱复华, 等. 蒙脱土/硅烷改性木粉/PVC 复合材料 [J]. *复合材料学报*, 2007, 24(3): 63-71.
Zhao Yongsheng, Wang Kejian, Zhu Fuhua, et al. Properties of montmorillonite/silane-modified wood flour/PVC composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(3): 63-71.
- [9] Nourbakhsh A, Ashori A. Fundamental studies on wood-plastic composites: Effects of fiber concentration and mixing temperature on the mechanical properties of poplar/PP composite [J]. *Polymer Composites*, 2008, 29(5): 569-573.
- [10] Srebrenkoska V, Gaceva G B, Avella M, et al. Recycling of polypropylene-based eco-composites [J]. *Polymer International*, 2008, 57(11): 1252-1257.
- [11] Shi H C, Li B, Chen C, et al. Preparation of HDPE/SEBS-g-MAH and its effect on mechanical properties of HDPE/wood flour composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(5): 3161-3170.
- [12] Nachtigall S M B, Cerveira G S, Rosa S M L. New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites [J]. *Polymer Testing*, 2007, 26(5): 619-628.
- [13] Lisperguer J, Bustos X, Saravia Y. Thermal and mechanical properties of wood flour-polystyrene blends from postconsumer plastic waste [J]. *Journal of Applied Polymer*

- Science, 2011, 119(1): 443-451.
- [14] Karmarkar A, Chauhan S S, Modak J M, et al. Mechanical properties of wood - fiber reinforced polypropylene composites; Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, 38(2): 227-233.
- [15] Zhong Y, Poloso T, Hetzer M, et al. Enhancement of wood/polyethylene composites via compatibilization and incorporation of organoclay particles [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2007, 47(6): 797-803.
- [16] Lei Y, Wu Q. Recycling engine oil containers to prepare wood - plastic composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(2): 964-972.
- [17] Bengtsson M, Gatenholm P, Oksman K. The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(10): 1468-1479.
- [18] Bengtsson M, Oksman K. The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(5): 752-765.
- [19] Bengtsson M, Stark N M, Oksman K. Profile extrusion and mechanical properties of crosslinked wood - thermoplastic composites [J]. *Polymer Composites*, 2006, 27(2): 184-194.
- [20] Bengtsson M, Stark N M, Oksman K. Durability and mechanical properties of silane cross - linked wood thermoplastic composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(13): 2728-2738.
- [21] Xiong C, Qi R, Gong W. The preparation and properties of wood flour/high density polyethylene composites by in - situ reaction extrusion [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2009, 20(3): 273-279.
- [22] Li Z, Gao H, Wan Q. Preparation of highly filled wood flour/recycled high density polyethylene composites by in situ reactive extrusion [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(6): 5247-5253.
- [23] Hassan M L, Rowell R M, Fadl N A, et al. Thermoplasticization of bagasse. II. dimensional stability and mechanical properties of esterified bagasse composite [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76(4): 575-586.
- [24] Matuana L M, Balatinecz J J, Sodhi R N S, et al. Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy [J]. *Wood Science and Technology*, 2001, 35(3): 191-201.
- [25] Machado A V, Covasa J A, van Duin M. Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting [J]. *Polymer*, 2001, 42(8): 3649-3655.
- [26] Phillips P J, Kao Y H. Crystallinity in chemically crosslinked low density polyethylenes; 2. Crystallization kinetics [J]. *Polymer*, 1986, 27(11): 1679-1686.
- [27] Gohil R M, Phillips P J. Crystallinity in chemically crosslinked low density polyethylenes; 3. Morphology of the XLPE - 2 system [J]. *Polymer*, 1986, 27(11): 1687-1695.
- [28] Bogoeva-Gaceva G, Mangovska B, Mäder E. Crystallization kinetics of maleic anhydride - modified iPP studied by POM [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77(14): 3107-3118.