

偶联剂在木塑复合材料中的应用及研究

王磊 曹金珍

摘要: 总结了应用于木塑复合材料(WPC)中的几类常用的偶联剂的发展历程、作用机理及研究和应用现状,并探讨了目前该领域研究方面存在的不足,展望了今后研究的发展方向。

关键词: 木塑复合材料;偶联剂;机理;展望

中图分类号:TS653;TQ32

文献标识码:A

文章编号:1001-5299(2008)06-0009-06

Application and Research of the Coupling Agents for Wood-plastic Composite

WANG Lei CAO Jin-zhen

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Main coupling agents in common use for wood-plastic composite(WPC), such as silicon hydride, organic titanate, isocyanate and polyolefine are introduced, and their development, mechanism, current research and application status are summarized. The deficiency of the research in this field is also discussed, and the future research direction is prospected.

Key words: Wood-plastic composite; Coupling agent; Mechanism; Expectation

木塑复合材料(Wood-plastic composite, WPC)由木材和塑料复合而成,这两种成分在某些性质上能实现互补,从而得到优良的物理力学性能和加工性能等。其应用非常广泛,可涉及建筑、汽车工业、包装、交通、仓储、装饰材料及日常生活用具等各个领域。木塑复合材料包括混合复合型及以木材作为基质的塑化复合型两类,后者通常称为塑合木。由于成本、工艺、环保等方面的影响,目前市场上主要是以热塑性塑料作为原料生产的WPC,因此WPC几乎成了木材-热塑性塑料复合材料的专有名词^[1]。本文中所述的木塑复合材料也特指木材-热塑性塑料复合材料。

木塑复合材料在复合过程中,由于木材表面存在大量极性羟基和酚羟基官能团,而使其具有亲水性,而多数热塑性塑料(PVC除外)为非极性,具有疏水性,因此,很难实现其界面的融合。此外,木材羟

基形成的分子内氢键作用也使木材纤维在热塑性塑料中易聚集成团,不能均匀分散,因此,对于普通的没加任何助剂填料的木塑复合材料,应力在界面上不能有效地传递,导致其性能下降^[2]。所以,要改善木塑复合材料的性能,使其具有优异的物理力学性能,必须解决极性的木质材料表面和非极性的塑料表面的相容性问题^[3]。其中,一种简单有效的方法就是添加偶联剂。偶联剂一般是一端含有极性基团,另一端含有非极性基团的化合物,其极性的一端和木质部分相容,而非极性的一端则和塑料部分相容,从而在两相之间起到一个桥梁的作用而将两相连结在一起。

从1980年到1990年间产生了一系列的偶联剂专利。其中包括异氰酸酯和马来酸(MA)、邻苯二甲酸酐、聚亚甲基聚苯基异氰酸酯(PMPIC)、马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)、马来酸酐改性的苯乙烯-乙烯-丁烯(SEBS-M A)和硅酸盐类等40多种偶联剂。目前用于木塑复合材料的偶联剂主要包括以下几类:硅烷偶联剂、钛酸酯和铝酸酯偶联剂、异氰酸酯类偶联剂以及

王磊,在读硕士,北京林业大学材料科学与技术学院,北京 100083

曹金珍,通信地址同第一作者

收稿日期:2008-01-25

偶联剂在木塑复合材料中的应用及研究——王磊 曹金珍

在热塑性弹性体或聚烯烃表面接枝极性单体类偶联剂(如 MAPP 等)。下面将对这几类主要的偶联剂的发展历程、作用机理以及研究和应用现状进行系统的介绍,在此基础上提出该领域中研究的不足并对今后的研究方向进行展望。

1 硅烷偶联剂

1.1 发展历程

在填充塑料行业,硅烷是重要的偶联剂,它可以将无机填料黏结到聚合物基质上^[4]。硅烷偶联剂的使用历史可以追溯到 1945 年前后,美国联碳(UC)和道康宁(DowCorning)等公司开发了一系列具有典型结构的硅烷偶联剂;1955 年又由 UC 公司首次提出了含氨基的硅烷偶联剂;从 1959 年开始陆续出现了一系列改性氨基硅烷偶联剂;20 世纪 60 年代初期出现了含过氧基的硅烷偶联剂,60 年代末期出现了具有重氮和叠氮结构的硅烷偶联剂。近几十年来,随着玻璃纤维增强塑料的发展,促进了各种偶联剂的研究与开发。改性氨基硅烷偶联剂、过氧基硅烷偶联剂和叠氮基硅烷偶联剂的合成与应用就是这一时期的主要成果^[5]。我国于 20 世纪 60 年代中期开始研制硅烷偶联剂。首先由中国科学院化学研究所开始研制 γ 官能团硅烷偶联剂,南京大学也同时开始研制 α 官能团硅烷偶联剂。这一时期,只有少数几家大学或研究所从事相关研究工作,仅有少量硅烷偶联剂试制品应用于军工等尖端领域。到 1986 年,硅烷偶联剂开始小规模生产,在某些领域得以应用。1996 年,应用范围开始扩大,形成了规模化生产。直到 21 世纪初,硅烷偶联剂才得以广泛应用,并得到迅速发展^[6]。但上述硅烷偶联剂在很长一段时期内主要被用于玻璃纤维增强塑料和橡胶工业以及塑料填充改性的无机填料的表面处理上。此外,也用于密封剂、黏接剂及涂料的增黏剂上。

我国自 20 世纪 90 年代才开始出现硅烷偶联剂应用于木塑复合材料方面的报道。现在,用于植物纤维预处理的硅烷偶联剂有乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷等。

1.2 作用机理

硅烷偶联剂结构可表示为 $Y-R-Si-$,其中 R 为脂肪族碳链— $(CH_2)_n$ —(n 一般为 2~3),Y 是和

有机基体进行反应的有机官能团,典型的如乙烯基、甲基丙烯酰基、环氧基、巯基、氨基等。Y 通过 R 与硅原子结合,因此具有化学稳定性及热稳定性。X 是在硅原子上结合的特性基团。当 X 是易水解的基团,如卤基、烷氧基、甲氧基、乙氧基和乙酸氧基时,称为水解硅烷;当 X 是过氧化基-O-O-R 时,则是过氧化硅烷;当 X 是含多硫原子基团-S-S-R 时,则是多硫化硅烷。

在硅烷偶联剂的作用机理方面,目前已得到广泛证实的理论为化学键理论,即,硅烷偶联剂首先通过空气中的水分等引起水解,进而脱水缩合而成为低聚物,与填料表面的羟基形成氢键。再通过加热干燥发生脱水反应,形成部分共价键而结合到填料表面,有机长链可以与聚合物作用,从而在纤维和聚合物中间形成较强的界面作用力^[7]。

1.3 国内外应用及研究现状

20 世纪 80 年代,国外就有人将硅烷偶联剂用于木塑复合材料以提高界面相容性,而国内起步较晚,到 20 世纪 90 年代中后期才开始有相关报道,但是发展迅速。研究主要包括两个方面,其中一方面是木塑复合材料物理力学性能的影响因素,研究结果表明,木塑复合材料物理力学性能的好坏与纤维填充量、纤维尺寸、纤维是否预处理、偶联剂的浓度和化学结构^[8]、处理条件^[4]等有关。这方面的研究表明,硅烷偶联剂能有效提高木塑复合材料的物理力学性能,其改善效果因不同的木塑体系而不同^[9],并能通过加入添加剂来提高^[4],其提高程度和添加剂的类型有关^[10],而且存在一个偶联剂的最佳用量^[11],并研究了偶联剂与各物理力学性能的关系^[12,13];另一方面的研究主要是探索偶联剂能提高木塑复合材料物理力学性能的作用机理。有研究表明硅烷偶联剂处理的木质纤维材料界面接触角增大,表面张力降低,改善了纤维的润湿性,提高了复合材料界面的相容性^[10,14,15]。还有研究指出硅烷偶联剂能与木纤维发生反应,用 FTIR 分析有醚键生成^[13,16],硅烷偶联剂分子间也存在着缩合作用^[13]。树脂基体和该偶联剂中的双键也有相互作用^[16]。另外,有人认为用 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂处理的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯/木材锯屑其界面黏合机制和偶极子-偶极子交互作用有关,而 N-2 氨基 3-氨基丙基三甲氧基硅烷则被认为是通过共价化学键进行界面连接^[17]。

林产工业 2008 年第 35 卷第 6 期

2 钛酸酯及铝酸酯类偶联剂

2.1 发展历程

1974 年 Monte 首次发表了关于填料用钛酸酯偶联剂的文章,接着美国 Kenrich 石化公司开发了一系列的钛酸酯偶联剂,主要应用于无机填料、金属氧化物改性的热塑性塑料和橡胶体系,以降低体系黏度,改善其机械性能,也可应用于颜料和涂料的改性,是一种多功能性助剂。

此外,美国一些其他的公司、英国 Tioxide 公司、德国 Dynamit Nobel 公司以及日本味の素公司也生产钛酸酯偶联剂。我国中科院上海有机化学研究所研发了多种钛酸酯偶联剂,并且已在安徽天长市投入生产。迄今为止,钛酸酯偶联剂已有 50 多个品种,它价格便宜、使用方便,其应用领域从原来的塑料、橡胶、涂料、胶黏剂扩展到石油开采、农药、染料等领域。

钛酸酯偶联剂于上世纪 90 年代在木塑复合材料中的应用研究才见诸报道。现在,应用于木塑复合材料中的钛酸酯偶联剂主要类型有单烷氧基类、焦磷酸酯类,如异丙基三异硬脂酰钛酸酯(TTS)、二(二辛基焦磷酸氧基)、钛酸羟乙酸酯(KR-138s)等^[18]。

铝酸酯偶联剂是我国首创的偶联剂,自 1984 年问世以来,就以其合成简单、成本低、色浅无毒、性能优异等特点,为人们所瞩目,并逐渐在许多复合材料领域中获得推广,取得了很好的应用效果^[19]。

铝酸酯偶联剂研发初期也只用无机填料改性塑料方面的研究,它可以对各种极性填料和材料的表面进行活化改性处理。经铝酸酯偶联剂活化处理的活性碳酸钙广泛适用于填充改性 PVC、PE、PP、PU 和 PS 等塑料,不仅能保证制品的加工性能和物理性能,还可提高碳酸钙的填充量,降低制品成本^[21]。近年来,铝酸酯偶联剂被用于木塑复合材料的界面改性研究上。实验表明,它也可以改善聚合物与植物纤维之间的界面相容性,提高复合材料的力学性能。

2.2 作用机理

钛酸酯偶联剂的结构可以用 $(R^1-O)_m-Ti-(O-X-R^2-Y)_n$ 表示,式中 R^1 为短碳链烷基, R^2 为长碳链烷基(芳基), X 为含 C、N、P、S 等元素的基团, Y 为羟基、氨基、环氧基等基团。其中 $1 \leq m \leq 4, m+n \leq 6$ 。

钛酸酯偶联剂分子中连接钛中心的基团如长链偶联剂在木塑复合材料中的应用及研究——王磊 曹金珍

烷氧基、酚基、羟基、磺酸基、磷酸基,以及焦磷酸基等决定了钛酸酯偶联剂的特性和功能,它们可与填料表面相应的基团发生反应。如烷氧基断裂可与填料表面的羟基等结合,焦磷酸酯基水解生成的磷酸酯基也可与填料表面羟基等结合,其他官能团则和树脂部分通过物理、化学作用使其相容或交联,因此提高了复合材料的界面相容性。除此之外,它的一些品种可以在无水状态下进行偶联,或适用于极性小的热塑性塑料。

铝酸酯偶联剂的结构通式可表示为 $(C_3H_7O)_xAl(OCOR)_m(OCORCOOR)_n(OAB)_y$, 其中 $m+n+x=3, y=0 \sim 2$ 。铝酸酯偶联剂的分子结构中存在着两类活性基团,一类基团可与填料表面的极性基团发生反应,另一类基团可与树脂分子缠结,由此在填料和基体树脂间产生偶联作用,改善复合材料的界面相容性^[20]。

2.3 国内外应用及研究现状

上世纪 90 年代钛酸酯偶联剂开始应用于木塑复合材料中,在该偶联剂对木塑复合材料性能的影响方面国内外研究者进行了大量的研究工作^[21~25],如各因素(包括偶联剂的种类和用量、木粉含量和粒度、工艺条件等)对木塑复合材料物理力学性能的影响等。研究结果表明钛酸酯偶联剂能增强木塑复合材料的界面相容性,不同程度地提高木塑复合材料的一些力学性能(如拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、弹性模量等),且木塑复合材料的力学性能与偶联剂的用量之间不成正比^[21,24]。但也有研究指出钛酸酯偶联剂能增加稻壳粉/PP 复合材料的损耗角正切,降低存储模量^[25]。

铝酸酯偶联剂应用于木塑复合材料,经试验证明也能有效地改善复合材料界面的相容性,可提高复合材料的力学性能;能显著降低体系黏度,改善体系的流动性^[24,26]。铝酸酯偶联剂的加入还能稍微增加复合材料的存储模量和损耗模量,降低熔点和熔融能^[26]。用铝酸酯处理的木片经 XPS 分析,木片表面的羟基和羧基等亲水性基团与铝酸酯中的烷氧基发生化学反应,形成 C-O-Al 化学键,并在木片表面形成一层铝酸酯分子层^[27]。

3 异氰酸酯类偶联剂

该类偶联剂是 1980 年到 1990 年间产生的大量偶联剂中非常重要的一类有机偶联剂。其中,聚亚甲基

聚丙基异氰酸酯是目前被广泛应用于木塑复合材料的异氰酸酯类偶联剂。

3.1 聚亚甲基聚苯基异氰酸酯(PMPPIIC)

3.1.1 作用机理

PMPPIIC 具有 $-N=C=O$ 官能团,可以与木纤维上的羟基形成共价键链接,PMPPIIC 另一侧的聚合链与树脂基体可以很好的相容,进而在两相之间产生架桥作用,提高其界面黏合^[9]。

3.1.2 国内外应用及研究现状

早在 1989 年,Maldas 等就证明了 PMPPIIC 是木塑复合材料的有效偶联剂^[28]。很多研究揭示了其对木塑复合材料物理力学性能的改善情况。有研究表明 PMPPIIC 能有效提高木塑复合材料的拉伸强度,不同程度影响到一些力学性能^[9,12,28]。其用量与木材的种类、纤维的尺寸、塑料的类型有关。并指出配合其他偶联剂的使用效果更好^[29]。此外,还有研究表明 PMPPIIC 能有效降低纤维表面的亲水性,使纤维和聚合物界面产生了高强度的交联作用,提高复合材料的界面黏结强度^[30],增强复合材料的耐水性^[31]。

对于偶联机制,有研究证实聚亚甲基聚苯基异氰酸酯的反应活性高,能与木纤维表面羟基生成氨酯连接,来提高复合材料的力学性能^[9]。

Bledzki AK 等人,在其研究中认为对于木塑复合材料来说最好的偶联剂是聚亚甲基聚苯基异氰酸酯^[4]。

3.2 其他异氰酸酯类偶联剂

除了聚亚甲基聚苯基异氰酸酯外,很多其他异氰酸酯类偶联剂也被应用在木塑复合材料上。有研究表明异氰酸酯可有效改善复合材料的界面相容性,改善复合材料的各项物理力学性能,且存在最佳用量^[8,32]。用正丁基异氰酸酯能使木纤维表面形成氨基甲酸酯衍生物,使纤维表面具有疏水性能,利于其在聚合物基体中均匀分散,以改善复合材料的相容性^[33]。苯乙烯异氰酸酯均聚物能有效提高再生纤维/聚苯乙烯复合材料的表面剪切强度,并随其分子量的增大,提高的程度增加。并指出:高分子量、较强的和纤维表面反应性、对基体相容性好是提高界面相容性的三个重要条件^[34]。

4 在热塑性弹性体或聚烯烃表面接枝极性单体

4.1 发展历程

木塑复合材料的潜在优异性能和发展前景使得

人们迫切需求更加物美价廉的偶联剂。20 世纪 80 年代开始,偶联剂成为 WPC 的研究热点。1980 年到 1990 年间产生的一系列偶联剂专利中包括了大量热塑性弹性体或聚烯烃表面接枝极性单体的偶联剂。这些偶联剂被实验证明较其他类型偶联剂改性效果好。目前常见的该类偶联剂有马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)、马来酸酐接枝聚乙烯(MAPE)、马来酸酐接枝乙丙三元橡胶(EPDM-MA)、马来酸酐改性的苯乙烯-乙烯-丁烯(SEBS-MA)、丙烯酸接枝聚乙烯(PE-g-AA)等。其中最常用于木塑复合材料的偶联剂是 MAPP 和 MAPE。

4.2 作用机理

这类偶联剂表面含有羧基或酐基,能与纤维中的醇羟基发生酯化反应或与植物纤维形成氢键,可降低纤维的极性和吸水性,同时长的分子链可以插入到聚合物基体中,与聚合物基体有良好的相容性,从而在聚合物和植物纤维之间起到一个桥梁的作用,达到良好的界面黏合。

4.3 国内外的应用与研究现状

4.3.1 马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)

20 世纪 90 年代,马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)应用于木塑复合材料中的研究见诸报道。这些研究依旧可以从两方面来讲,即 MAPP 的加入对木塑复合材料各项性能的影响和产生这些影响的机制。

很多研究指出,MAPP 能有效地改善木塑复合材料的大部分的物理力学性能,MAPP 对各项物理性能^[35,36](耐水性、流动性、热性能、加工性能等)和力学性能^[23,35-44](如弯曲强度、冲击强度、拉伸强度、缺口冲击强度、弹性模量等)有不同程度的影响;还揭示了 MAPP 的种类和用量与各项性能之间的关系,指出其用量与性能不成显著正相关,存在最佳用量^[23,42,44],也得出偶联剂的接枝度和分子量都对复合材料的力学性能有明显影响^[45]。最近的研究进一步指出,偶联剂的类型、官能团、分子量、浓度以及链结构等都对复合材料的力学性能的提高有不同影响^[37]。

对于机制,很多研究得出了 MAPP 能与纤维表面羟基发生酯化反应,以共价键的形式接枝到纤维表面^[36-40],而且 MAPP 的 PP 链段可与 PP 基体形成共结晶^[40]。很多研究证明了木塑复合材料的物理力学性能与界面相容性有直接关系。加入 MAPP 能降低整体木纤维表面自由能,增强聚合物的润湿性,提高木纤

林产工业 2008 年第 35 卷第 6 期

维的分散性和取向性,并通过机械连锁作用增强了界面黏结强度,提高木塑复合材料的各项力学性质,影响其物理性能^[23,39,42,44]。

4.3.2 马来酸酐接枝聚乙烯(MAPE)

研究表明马来酸酐接枝聚乙烯(MAPE)与马来酸酐接枝聚丙烯(MAPE)具有相似的作用。它能有效改善木塑复合材料的各项力学性能^[16,37,41,43]。其酐基能和纤维材料的羟基发生酯化发应,产生架桥作用^[16,46,47],甚至有研究提出了 MAPE 在木纤维/HDPE 体系具体的偶联机制,构筑了其界面形态的纸风车模型^[47]。研究证明,MAPE 改性的木纤维/HDPE 体系比 MAPP 具有更优异的力学性能^[37,45]。

同时,也研究了 MAPE 偶联剂的类型、官能团、分子量、浓度以及链结构等对复合材料的界面黏结强度、弯曲模量以及其他力学性能的影响^[37]。

5 分析和展望

从上述偶联剂在木塑复合材料中应用的研究来看,我们可以得出,偶联剂对 WPC 体系相容性的改善以及物理力学性能的提高有着非常大的作用。很多研究证明了在 WPC 中偶联剂存在最佳用量,体系的相容性并非与偶联剂的用量成正比关系。

同时各种偶联剂在不同 WPC 体系中改性的作用机理方面也有大量的研究。这些研究证实了偶联剂能改善木质材料表面的润湿性,降低其表面张力,增强 WPC 体系的界面相容性,以提高其各项力学性能。并且偶联剂和木质材料表面能发生化学反应,产生共价键连接,能增大界面黏结强度。

虽然我们在偶联剂对木塑复合材料物理力学性能的影响方面研究很多,但是复合材料的界面改性机制是相当复杂的,木塑体系、纤维尺寸、纤维用量、偶联剂浓度和化学结构、合成工艺等都会对材料的性能造成影响。再加上受 WPC 材料本身特点以及研究手段限制,至今,偶联剂的改性机理我们仍然还没有完全掌握。在目前研究的基础上,笔者提出以下几个发展方向:

(1) 目前很多对偶联剂机理的研究有不少是基于改性后的木质纤维表面的,这与 WPC 中的实际界面层还是有一定的差距。偶联剂在 WPC 中界面层具体的分布特征以及其界面键合机制、偶联剂的吸收固着机制、界面化学键合变化量的信息等都有待研究。

偶联剂在木塑复合材料中的应用及研究——王磊 曹金珍

(2) 不同偶联剂处理不同木塑复合材料体系效果不同,偶联剂的类型、官能团、分子量、浓度以及链结构等都对复合材料不同力学性能的提高有影响,但怎么选择合适的偶联剂是个值得深入研究的问题。

(3) 现在测试 WPC 是否具有优异的性能以确定该配方是否可行,需要经过反复试验,如正交试验,并通过各种具体的力学性能测试来确定。但是我们知道,木塑界面层相容性的好坏是决定 WPC 性能好坏的一个关键点,通过对界面层的测试来预测 WPC 产品的好坏是一个理论上可行的办法。如果能从分子水平来求得界面优化条件的判别,这对指导生产和应用,并进一步有针对性地开展界面层的优化设计和控制,从而提高木塑复合材料的整体性能具有重大意义。

6 参考文献

- 1 Clemons. Wood-plastic composites in the United States: The interfacing of two industries[J]. Forest Products Journal, 2002, 52(6): 10 ~ 18.
- 2 Oksman K H, Lindberg. Interaction between wood and synthetic polymers [J]. Holzforschung, 1995, 49(3): 254 ~ 294.
- 3 Scheneider M H. Wood polymer composites [J]. Wood and Fiber Science, 1994, 26(1): 142 ~ 151.
- 4 Bledzki A K, Reihmane S, Gassan J. Thermoplastics reinforced with wood fillers: a literature review [J]. Polymer-Plastics. Technology and Engineering, 1998, 37(4): 451 ~ 468.
- 5 纪占敏, 杜仕国, 施冬梅, 鲁艳玲. 硅烷偶联剂在复合材料中的应用研究[J]. 现代涂料与涂装, 2006(12): 44 ~ 46.
- 6 廖俊, 陈圣云, 刘英伟, 刘超. 硅烷偶联剂在涂料中的应用及其进展 [J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(19): 1 ~ 19.
- 7 王淑荣. 硅烷偶联剂的开发现状与发展趋势 [J]. 精细石油化工, 1995(5): 33 ~ 37.
- 8 Maldas D, Koka B V, Raj R G, Daneault C. Improvement of the mechanical properties of sawdust wood fibre-polystyrene composites by chemical treatment [J]. Polymer, 1988, 29(7): 1255 ~ 1265.
- 9 Raj R G, Koka B V. Reinforcing high density polyethylene with cellulosic fibers. I. The effect of additives on fiber dispersion and mechanical properties [J]. Polym. Eng. Sci, 1991, 31(18): 1358 ~ 1362.
- 10 Bledzki A K, Gassan J. Composite reinforced with cellulose based fibres [J]. Prog Polym Sci, 1999, 24: 22 ~ 274.
- 11 廖兵, 黄玉惠, 林果. 不同的偶联剂处理木纤维对木纤维和低密度聚乙烯复合材料力学性能的影响 [J]. 广州化学, 1995(4): 1 ~ 5.
- 12 Koka B V, Raj R G, Daneault C. Use of wood flour as filler in polypropylene: Studies on mechanical properties [J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1989, 28(3): 247 ~ 259.
- 13 Herrera-Franco P J, Valadez-Gonzalez A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites [J]. Composites:

- engineering, 2005, 36: 597 ~ 608.
- 14 Matuana, Laurent M, Balatinecz, John J, Park, Chul B. Effect of surface properties on the adhesion between PVC and wood veneer laminates [J]. Polymer Engineering and Science, 1998, 38(5): 765 ~ 773.
 - 15 李志君, 符新, 余浩川, 阮林光. 改性橡胶木粉/HDPE 复合材料结构和力学性能的研究[J]. 塑料, 2006, 35(3): 1 ~ 5, 98.
 - 16 Colom X, Carrasco F, Pages P. Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites[J]. Compos. Sci. Technol., 2003, 63: 161 ~ 169.
 - 17 Chotirat L, Chaochanchaikul K, Sombatsompop N. On adhesion mechanisms and interfacial strength in acrylonitrile-butadiene-styrene/wood sawdust composites[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27(8): 669 ~ 678.
 - 18 郑玉涛, 陈就记, 曹德榕. 改进植物纤维/热塑性塑料复合材料界面相容性的技术进展[J]. 纤维素科学与技术, 2005, 13(1): 45 ~ 55.
 - 19 章文贡, 汪联辉, 章永化. 配位性铝酸酯偶联剂的合成及其空间构型研究[J]. 中国塑料, 2000, 14(7): 19 ~ 85.
 - 20 卓存诚. 铝酸酯偶联剂在塑料复合材料中的应用[J]. 福建师大福清分校学报, 1996(2): 63 ~ 66.
 - 21 廖兵, 黄玉惠, 林果, 等. 不同的偶联剂处理木纤维对木纤维和低密度聚乙烯复合材料力学性能的影响[J]. 广州化学, 1995(4): 1 ~ 5.
 - 22 Muenker M, Holtmann R, Michaeli W. Improved adhesion in natural fibre composites[J]. Kunststoffe Plast Europe, 1999, 89(2): 29 ~ 31.
 - 23 薛平, 张明珠, 何亚东, 何继敏. 木塑复合材料及挤出成型特性的研究[J]. 中国塑料, 2001, 15(8): 53 ~ 59.
 - 24 李凯夫, 戴东花, 谢雪甜, 李晓增, 彭万喜. 偶联剂对木塑复合材料界面相容性的影响[J]. 林产工业, 2005, 32(3): 24 ~ 26.
 - 25 Marti-Ferrer Ferran, Vilaplana Francisco, Ribes-Greus Amparo, Benedito-Borrás Adolfo, Sanz-Box Concha. Flour rice husk as filler in block copolymer polypropylene: Effect of different coupling agents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006(4): 1823 ~ 1831.
 - 26 QIN Te-fu, HUANG Luo-hua, LI Gai-yun. Effect of chemical modification on the properties of wood/polypropylene composites[J]. Journal of Forestry Research, 2005, 16(3): 241 ~ 244.
 - 27 秦特夫, 姜锋, 黄洛华. 铝酸酯偶联剂对木粉活化性能的研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(增刊): 364 ~ 366.
 - 28 Maldas D, Kokta B V, Daneault C. Composites of polyvinyl chloride-wood fibers. IV. Effect of the nature of fibers[J]. Vinyl Technol, 1989, 11(2): 90 ~ 99.
 - 29 Maldas D, Kokta B V. Surface modification of wood fibers using maleic anhydride and isocyanate as coating components and their performance in polystyrene composites[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 1991, 5(9): 727 ~ 740.
 - 30 George J, Janardhan R, Anand J S, Bhagawan S S, Thomas S. Melt rheological behaviour of short pineapple fibre reinforced low density polyethylene composites[J]. Polymer, 1996, 37(24): 5421 ~ 5431.
 - 31 Rabello M S, Joseph K, Thomas S, Joseph P V, Mattoso L H C. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(10-11): 1357 ~ 1372.
 - 32 王正, 王志玲, 任一萍, 郭文静. 功能性共聚物偶联剂制备麦秸-回收 LDPE 复合材料的性能及其影响因子[J]. 林业科学, 2007, 43(7): 67 ~ 73.
 - 33 Owen N L, Banks W B, West H. FTIR studies of the wood-isocyanate reaction[J]. Mol Struct, 1988, 175: 389 ~ 394.
 - 34 Trejo-O'Reilly J A, Cavaille J Y, Paillet M. Interfacial properties of regenerated cellulose fiber/polystyrene composite materials: Effect of the coupling agent's structure on the micromechanical behavior[J]. Polym. Comp., 2000, 21(1): 65 ~ 71.
 - 35 Krzysik A M, Youngquist J A. Bonding of air-formed wood fibre/polypropylene fibre composites[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1991, 11(4): 235 ~ 240.
 - 36 揣成智, 李树, 蔺艳琴. 聚丙烯/接枝木纤维复合材料相容性及性能的研究[J]. 中国塑料, 2000, 14(5): 23 ~ 28.
 - 37 Lu John Z, Wu Qinglin, Negulescu, Ioan I. Wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling agent performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(1): 93 ~ 102.
 - 38 Filix J M, Gatenholm P. The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene[J]. Appl. Polym. Sci., 1991, 42: 609 ~ 620.
 - 39 Kazayawoko M, Balatinecz J J, Woodhams R T. Diffuse reflectance fourier transform infrared spectra of wood fibers treated with maleated polypropylenes[J]. Appl Polym Sci, 1997, 66: 1163 ~ 1173.
 - 40 袁新恒, 张隐西, 张祥福. 马来酸酐接枝聚丙烯在纸粉填充聚丙烯体系中偶联作用的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(6): 112 ~ 114.
 - 41 朱晓群, 周亨近, 魏浩, 郑裕, 张志龙. 木粉/HDPE 复合材料的力学性能与流动性能[J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(1): 56 ~ 58.
 - 42 李思远, 杨伟, 史炜, 谢邦互, 李忠明, 冯建民, 杨鸣波. 木粉/聚丙烯复合材料力学性能及结晶行为研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(增刊): 146 ~ 149.
 - 43 王海刚, 宋永明, 王清文, 张征明. 针状木纤维/HDPE 复合材料的力学性能[J]. 林业科学, 2006, 42(12): 108 ~ 113.
 - 44 许民, 高延明, 才智, 王文彬. 木材纤维与回收聚丙烯的热压复合工艺研究[J]. 林产工业, 2006, 33(3): 19 ~ 22.
 - 45 Keener T J, Stuart R K, Brown T K. Maleated coupling agents for natural fibre composites[J]. Composites: applied science and manufacturing, 2004, 35: 357 ~ 362.
 - 46 Li, Qingxiu, Matuana, Laurent M. Surface of cellulosic materials modified with functionalized polyethylene coupling agents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(2): 278 ~ 286.
 - 47 Lu, John Z, Negulescu, Ioan I, Wu Qinglin. Maleated wood-fiber/high-density-Polyethylene composites: Coupling mechanisms and interfacial characterization[J]. Composite Interfaces Natural Fiber Composites, 2005, 12(1-2): 125 ~ 140.

(责任编辑 韦亚红)

林产工业 2008 年第 35 卷第 6 期