

木质素/高分子复合材料的研究进展

岳小鹏, 谌凡更

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:将木质素与其他高分子材料共混,在保证良好相容性的前提下,可以得到具备耐热、抗老化、耐紫外辐射等特殊性能且成本低廉的复合材料,同时木质素的生物降解性也可以移植到复合材料中。介绍了木质素共混高分子复合材料的研究进展,根据基体材料种类及与木质素相容性的不同,对木质素/高分子复合材料进行分类介绍,并指出了在相容性方面存在的一些问题。

关键词:木质素;高分子;复合材料;相容性;共混

中图分类号:TQ321.5

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)03-0022-05

Research progress in lignin/polymer composites

YUE Xiao-peng, CHEN Fan-geng

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A great amount of lignin-polymer composites can be prepared by blending, which possesses excellent properties such as heat-resistance, age-resistance and anti-ultraviolet radiation, these composites can also possess better degradable property. The progress in lignin-polymer composites is summarized in this paper. Based on the type of materials and the different compatibility between lignin and matrix, the progress in the variety of such composites is summarized, and some problems in compatibility are proposed.

Key words: lignin; polymer; composite; compatibility; blend

木质素是自然界中含量仅次于纤维素的天然高分子,每年以 5×10^{10} t的速度再生,也是一种富有工业价值的有机原料。在纤维素相关产业(如植物水解和制浆造纸工业)中,木质素通常以副产物的形式大量产出,称为工业木质素。含木质素工业废水的排放,对环境造成了严重的不良影响。对木质素加以有效利用,对环境和经济都有着积极意义。

木质素在众多领域有着广阔的应用前景,不同类型的木质素往往具有不同的优点,可根据其自身的性质决定其应用的方式,可用于制备减水剂^[1]、土壤缓释剂^[2]、酚醛树脂^[3]、环氧树脂^[4]、聚氨酯^[5]、饲料添加剂^[6]、碳纤维^[7]等。利用木质素的热塑性,与其他高分子材料共混制备复合材料,是一种方便且具可行性的方法。木质素具备一些特殊的性质,如耐热性良好,对紫外线具有强烈的吸收,与其他高分子材料共混,可以将木质素的一些固有特

性移植到基体中,得到性能优良且成本低廉的复合材料。同时,利用木质素的生物降解性,也可以为一些合成高分子材料带来更好的环境适应性。木质素高分子复合材料已经成为生物质高值利用研究领域的一个热点。本文就木质素及其复合材料的研究进展做了一系列综述。

1 木质素/合成高分子复合材料

1.1 木质素/橡胶复合材料

木质素富含羟基,经硫化易与无机填料和橡胶发生化学作用形成木质素树脂网络,作为填料应用在橡胶中,是一种优良的增强材料,也起到偶联剂的作用。同时木质素中的阻位酚结构,对自由基有一定的捕捉能力,可以有效提高橡胶的抗热氧老化性能。Kosikova等^[8]将山毛榉预水解木质素添加到丁苯橡胶中,结果表明,在硫化过程中木质素发生了

收稿日期:2009-12-23

基金项目:国家高技术研究发展计划(“863”计划)资助项目(2007AA100704)

作者简介:岳小鹏(1982-),男,博士生;谌凡更(1965-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事植物资源化学及生物质材料的研究,通讯联系人,020-87113940,fgchen@scut.edu.cn。

去甲基化反应,表面的羟基与橡胶中的卤素原子和不饱和键反应形成交联结构,起到了增强作用。在质量为100份的橡胶中填充40份的木质素,拉伸强度和100%定伸应力分别提高了约100%,断裂伸长率和硬度也都有不同程度的提高。Gregorova等^[9]又考察了同种木质素在橡胶中的抗老化作用,并与常用的防老剂*N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺(IPPD)做了对比。结果表明,适量的木质素对橡胶起到有效的防老化作用,质量为100份的橡胶中添加4份的木质素,就可以使硫化胶老化3d之后的拉伸强度保持率达到近100%,并且IPPD本身的抗老化效果也可以通过和木质素的搭配使用得到提高。

炭黑是橡胶工业中最重要的增强剂,主要原料是石油和煤焦油,用木质素代替炭黑填充橡胶,将可节约不可再生资源。并且木质素具有大量多种类型的活性官能团,可通过界面化学反应提高与橡胶基体间的作用力。Setua等^[10]通过在木质素中添加过氧化苯甲酰对其进行表面改性,并与丁腈橡胶共混,结果表明,经过表面改性的木质素,使硫化胶的断裂伸长率提高了43%,其他参数如硬度、压缩形变等也都得到了改善,同时可以使橡胶获得更好的热稳定性和抗油性。

为了实现木质素在橡胶基体中的均匀分散,一般采用工艺控制和化学改性相结合的方法来提高两者的相容性。前者主要是采用共沉、干混、湿混等工艺实现共混,同时采用搅拌、射流等技术提高木质素颗粒的粉末化程度;后者主要通过木质素的羟甲基化改性来实现,羟甲基化的木质素具有更多的活性羟基,有助于与橡胶间的交联作用,增大交联密度。尹小明等^[11]将羟甲基化木质素添加到溴化丁基橡胶中,可同时作为橡胶的硫化剂和补强剂。

木质素大分子间存在强烈的氢键作用,容易聚集,这是影响木质素大分子在橡胶基体中均匀分散的一个不利因素。杨军等^[12]发现在木质素的羟甲基化反应中添加丙酮,可显著降低氢键作用,每100g木质素用10mL丙酮可使比表面积提高10倍以上,提高了木质素的粉末化程度,从而提高木质素填充硫化胶的力学性能。

木质素与橡胶共混,可同时起到增强和抗老化作用。由于木质素自身性质,尤其是聚集态结构,如粒径、分子质量等都有可能影响到复合材料的性能,同时木质素的纯度也是一个制约因素,所以寻求一种简便且有效的处理方法,同时对木质素的来源和质量加以控制,有利于进一步实现工业化。

1.2 木质素/塑料复合材料

木质素与塑料的复合材料,根据效果的差异及相容性的不同,主要可以分为2类:与极性塑料的复合和与非极性塑料的复合,现分别加以叙述。

1.2.1 木质素/极性塑料复合材料

木质素与极性高分子材料的相容性较好,共混时两者形成分子间氢键,具有较好的界面结合能力,所以可以直接共混。这类高分子材料有聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA)等。

Feldman等^[13]研究了木质素和PVC的共混体系,发现共混物红外光谱的羟基吸收峰发生了明显红移,证明两相间有较强的化学反应能力,木质素分子上的羰基和PVC分子上的氢原子之间,或者木质素分子上羟基官能团和PVC分子上的氯原子之间存在氢键作用。而后又考察了阔叶木水解木质素和木质素磺酸钠、针叶木硫酸盐木质素和木质素磺酸钠,以及Alcell木质素(阔叶木乙醇木质素)等5种木质素与PVC复合材料的性能。结果表明,除木质素磺酸盐外,其他木质素都对复合材料起到了一定的增强作用,表现为屈服强度的提高,其中添加质量分数5%的Alcell木质素使复合材料的屈服强度提升了7%,但同时也伴随有断裂强度和冲击强度的下降。另外,针叶木木质素的加入提高了PVC基体的热氧稳定性,这是由于针叶木木质素具有大量愈创木基结构,这种阻位酚结构可以捕获自由基而终止链反应^[14]。

Feldman等^[15]进一步研究了Alcell木质素/PVC复合材料,考察了不同增塑剂与Alcell木质素间的相互作用。增塑剂中的羰基与木质素中的羟基作用,降低了木质素大分子间的结合力,经增塑的木质素玻璃转化温度均有一定下降,同时溶解度参数高的增塑剂如磷酸三苯酯更加适用。他们进一步提出^[16],PVC常用的聚酯类增塑剂如邻苯二甲酸二辛酯(DOP)等往往会产生有害的挥发性物质,同时不耐真菌类侵蚀,在PVC中添加木质素,可以通过改变增塑剂的类型降低对健康和环境的危害,同时木质素的抗菌性质也可以移植到复合材料中。

Corradini等^[17]将蔗渣碱木质素与不同醇解度的PVA共混,差热扫描量热(DSC)分析结果表明,复合材料中两组分的相容性随PVA醇解度的下降而提高,这可能是由PVA结晶度的不同而导致的。Kubo等^[18]通过热挤出的方式将阔叶木硫酸盐木质素与不同分子质量的PVA共混,结果表明,低分子质量的PVA可以任意比例与木质素共混纺丝得到

复合纤维材料,随木质素用量的提高,PVA 的结晶度下降。尽管复合材料中仍然存在明显的相分离现象,但木质素与 PVA 之间却存在较强的分子间作用力。Bittencourt 等^[19]根据硫酸盐木质素在丙酮中溶解性的不同,对其进行了分级处理,并以铸膜法与 PVA 共混得到复合膜材料,共混膜中木质素的质量分数最高,可达 25%,高酚羟基低羰基含量的级分可以形成更加均一的复合膜材料,且在紫外光照射后结晶指数不变,证明具有良好的抗紫外辐射性能。

木质素也可以与聚酯复合,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是其中一种有代表性的聚酯。Canetti 等^[20]研究了水解木质素和 PET 复合体系的形貌学及结晶动力学,结果证明木质素以几十纳米到几微米的粒径分散在 PET 基体中,分散良好;同时发现木质素在复合体中起到了成核剂的作用,加快了 PET 的结晶速率。

综上所述,木质素可以依靠与基体间的分子氢键作用力,与极性高分子聚合物共混,得到相容性较好的复合材料,并赋予材料某些特殊的性能。与此类高分子材料的共混,无疑是可行且简便的。但应考虑到加工工艺及设备的影响,木质素类型和结构也是一个重要的影响因素,亲水的木质素磺酸盐和疏水的碱木质素表现出不同的适性,同时应注意粒径、分子质量、多分散性等因素的影响。

1.2.2 木质素/非极性塑料复合材料

由于木质素大分子上含有羟基、羧基等极性基团,导致其整体呈极性,所以与非极性高分子材料如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等界面结合较差,这是导致复合材料性能不理想的主要原因。这方面的缺陷可依靠木质素自身的改性或增容技术加以弥补,现以木质素/PP 复合材料为例对其加以介绍。

Sanchez 等^[21]将硫酸盐木质素以 10%~55% 的质量分数填充到 2 种不同分子质量的 PP 中,并就复合材料的力学性能做了研究,发现拉伸模量、强度和断裂伸长率的实测值与 Halpin-Tsai、Nielsen 和 Pukanszky 等微观力学模型的理论预测值符合得很好。Chirico 等^[22]将木质素与 PP 共混,与添加三聚氰胺、磷酸二氢铵等阻燃剂的共混体系做了比较,证明木质素的添加提高了 PP 的热稳定性,并降低了热释放速率,同时提出了可能的机理——木质素在 190℃ 条件下即开始分解,而 PP 的分解温度要高于此温度,木质素的焦化产物对 PP 降解时产生的自由基起到了遮蔽作用,从而降低了 PP 的燃烧速率,且木质素的阻燃作用可以通过与少量常规阻燃剂协同使

用得到提高。Canetti 等^[23]以水解木质素和 PP 共混,结果表明,木质素可以大幅度提高 PP 在空气中的降解温度,木素质量分数为 5% 和 15% 的样品在 50% 质量损失时的温度可以分别提高 32℃ 和 72℃。在 PP 的等温结晶过程中,木质素起到了成核剂的作用,也提高了 PP 的结晶速率。在木质素的存在下,PP 的晶型有 2 种,可同时结晶为 α 晶体和 β 晶体。Pouteau 等^[24]考察了多种不同方法和条件下提取的木质素与 PP 共混物的抗氧化性能,肯定了木质素在 PP 中的抗氧化作用,但木质素和 PP 两相的不相容直接影响了复合材料的抗氧化性能,低分子质量且低羟基含量的木质素表现出更好的相容性和抗氧化性能。

以上的研究表明,填充木质素对 PP 的力学性能、老化性能、热稳定性、阻燃性能和光、热氧降解行为都有较为显著的影响,但同时也说明了木质素与 PP 两相间的不相容,给复合材料带来了诸多负面影响,所以有必要对木质素加以改性或在复合过程中采用增容技术以提高两者的界面结合。

在 PP/木质素共混物中加入硅烷偶联剂、PP 接枝共聚物等增容剂实现反应增容,可提高组分间的相容性。Cazacu 等^[25]以环氧氯丙烷对木质素磺酸盐改性,在 5% 增容剂的作用下,将其与 PP 和 PE 的二元混合物共混,考察了复合材料的力学性能、热性能和表面性能。结果表明,当木质素质量分数 $\leq 5\%$ 时,复合材料的力学性能显著提高,5% 的木质素用量使拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 20% 和 25%,在保证材料表面性能和生物适性的前提下,木质素可以以 20% 或以下的质量分数添加到材料中。Cazacu 等^[26]又以马来酸酐与 PP 的共聚物和环氧改性的木质素磺酸盐共混,通过木质素与马来酸酐的酯化反应,使两相间相容性得到提高,同时提高了复合材料的亲水性和环境适性。

等离子表面改性也是提高木质素与 PP 相容性的一种有效手段,可以在木质素及基体表面引入更多的活性基团,同时避免了常规化学反应时间过长的不足。Toriz 等^[27]采用 SiCl_4 在等离子体反应器中分别对木质素和 PP 改性,发现在频率为 13.56 MHz 的旋转无电极等离子反应器中以 100 W 的功率处理 10 min,即可获得有效的表面改性,木质素和 PP 表面的 Si 元素浓度均有提高,有利于两相结合能力的提高,同时还提出了在等离子态下进行共聚反应的思路。Pascu 等^[28]用等离子电子束对等规 PP 表面改性,与环氧改性的木质素共混,提高了两

相的界面结合,对复合材料的老化性能也有帮助。

木质素的分子质量及极性基团含量都可能影响复合材料的界面结合强度,这种极性的差异导致了木质素与非极性高分子材料间的相容性较差。所以,此类复合材料的研究重点在于相容技术的开发,同时木质素相对分子质量的多分散性及结构的多变性也对复合材料的性能有很大影响,现已取得了一定成果,但此方面的技术突破仍有待于天然高分子及材料领域学者的共同努力。

2 木质素/天然高分子复合材料

尽管木质素是较稳定的芳香族高分子,但它依然具有可生物降解性。将它与其他天然高分子共混,可以得到具有良好生物降解性能的复合材料,且可以达到性能方面的互补。目前已有木质素与淀粉、纤维素、聚乳酸、大豆蛋白等原料制备复合材料的报道。

Ban 等^[29]制备了木质素与淀粉的复合膜。木质素的加入虽然降低了淀粉膜的透明度,但其疏水的特点却提高了复合膜的抗水性,并且对紫外线辐射有着良好的抑制作用。El-wakil 等^[30]将碱木质素与麦麸制成复合材料,结果表明两组分间相容性良好,不需添加任何增容剂,且径向拉伸强度最高可达 8.54 MPa,在受热条件下负载无形变,具备多种工业用途。Wu 等^[31]在离子液体中制备了木质素、纤维素和淀粉的复合膜,当纤维素、木质素、淀粉质量比为 85:5:10 时,复合膜的干态拉伸强度可达 35.2 ± 2.1 MPa,其中木质素和纤维素的比例对复合膜的力学性能影响较大;淀粉的含量决定了复合膜的弹性,并具有良好的热稳定性和不透气性,可作食品包装等用途。

聚乳酸(PLA)具备良好的生物相容性和降解性,是一种优良天然高分子材料,木质素可与其直接共混。Li 等^[32]将木质素填充聚乳酸,木质素的质量分数最高可达 20%,两组分间具有较强的分子间氢键结合,虽然拉伸强度和断裂伸长率有所降低,但杨氏模量保持恒定,同时木质素的存在可加速聚乳酸的热降解。木质素也可以作为碳源以较高比例用于聚乳酸的膨胀阻燃体系。Reti 等^[33]以硫酸盐木质素取代季戊四醇作为碳源,与多磷酸铵(酸源)协同使用,构成膨胀阻燃体系,与聚乳酸共混制备复合材料,对其阻燃性能进行了评价,证实了木质素作为碳源在阻燃型聚乳酸材料中应用的可行性,并对复合材料中各组分比例进行了优化。结果表明,当

聚乳酸、多磷酸铵、木质素质量比为 60:25:15 时,复合材料的有限氧指数(LOI)高于 32%,阻燃性能可以满足商业需求。

大豆蛋白塑料是一种可完全生物降解的天然产物塑料,具有成本低、易加工、性能稳定、耐水性好等特点,而且使用后可用来增肥土壤或加工成动物饲料达到再利用。Huang 等^[34]对硫酸盐木质素和大豆蛋白塑料的共混体系进行了研究,通过二苯基甲烷二异氰酸酯实现了原位增容,组分间形成共聚和交联结构,提高了材料的伸长率。由碱木质素衍生化的羟丙基化木质素凭借其伸展的支链,能够与大豆蛋白基质产生联系和更强的相互作用,添加质量分数 2% 的羟丙基化木质素,使大豆蛋白材料在保持伸长率的情况下拉伸强度提高了 1.3 倍^[35]。氧化丙烯支链的空间排斥提供了可与其他聚合物链互穿的空间,利用戊二醛交联羟丙基木质素填充大豆蛋白塑料,直径约 50 nm 的羟丙基木质素微区均匀分布在大豆蛋白基质中,提高了复合材料的拉伸强度^[36]。

与极性高分子塑料类似,木质素与聚乳酸、大豆蛋白等生物质塑料或聚酯的复合材料可依靠组分间的氢键作用达到较好的界面结合,也可以通过原位增容等手段达到更好的效果,但木质素的化学结构和聚集态结构,如提取方式、基团含量、相对分子质量等仍是决定复合材料性能的关键。

3 结语

在 高分子 领域,木质素表现出了巨大应用潜力。利用木质素固有的一些优良特性,可以制备一些具有特定功能的复合材料。木质素分子富含多种功能基团,具有较高的反应活性,可以在一些复合材料如橡胶中起到交联增强作用;木质素用在复合材料中,可以带来抗老化、紫外辐射及耐热等性能。尽管木质素与基体间的相容性仍有待进一步的技术突破,但此方面也取得了一些可喜的进展;同时,木质素的降解性也可改善高分子材料的环保性能。但是,目前还存在一些问题有待解决。首先,如何克服木质素大分子间的氢键作用,实现木质素大分子在基体中的均匀分散,提高两相间的相容性,有必要从木质素自身的改性及增容技术 2 个方面着手加以深入研究;其次,木质素结构和反应性能因原料种类、提取方法和纯度而异,这给大规模工业化应用带来了困难,有必要通过一定手段实现原料结构特性的可控性。

参考文献

- [1] Kamoun A, Jelidi A, Chaabouni M. Evaluation of the performance of sulfonated esparto grass lignin as a plasticizer-water reducer for cement[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(7): 995 - 1003.
- [2] Aimi H, Ohmura S, Uetake M, *et al.* Development of acid soil conditioning agent from lignin by ozone treatment II [J]. *J Wood Sci*, 2008, 54(3): 214 - 219.
- [3] Cetin N S, Ozmen N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production I organosolv lignin modified resins[J]. *Int J Adhes Adhes*, 2002, 22(6): 477 - 480.
- [4] Hirose S, Hatakeyama T, Hatakeyama H. Curing and glass transition of epoxy resins from ester-carboxylic acid derivatives of mono- and disaccharides, and alcoholysis lignin [J]. *Macromol Symp*, 2005, 224(4): 343 - 353.
- [5] Bonini C, Dauria M, Emanuele R L, *et al.* Polyurethanes and polyesters from lignin[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98(3): 1451 - 1456.
- [6] Baurhoo B, Ruiz-feria C A, Zhao X. Purified lignin: Nutritional and health impacts on farm animals; A review[J]. *Anim Feed Sci Technol*, 2008, 144(3): 175 - 184.
- [7] Lallave M, Bedia J, Ruiz-rosas R, *et al.* Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of alcell lignin without binder polymers[J]. *Adv Mater*, 2007, 19(23): 4292 - 4296.
- [8] Kosikova B, Gregorova A. Sulfur-free lignin as reinforcing component of styrene-butadiene rubber[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 97(3): 924 - 929.
- [9] Gregorova A, Kosikova B, Moravcik R. Stabilization effect of lignin in natural rubber [J]. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(2): 229 - 233.
- [10] Setua D K, Shukla M K, Nigam V, *et al.* Lignin reinforced rubber composites[J]. *Polym Compos*, 2000, 21(6): 988 - 995.
- [11] 尹小明, 吕晓静, 刘祖广, 等. 羟甲基化木质素对 BIIR 胶料性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2003, 50(10): 596 - 599.
- [12] 杨军, 王迪珍, 罗东山. 木质素粉末改性及其在 BIIR 中应用[J]. *橡胶工业*, 2000, 47(11): 643 - 646.
- [13] Feldman D, Banu D, Lora J, *et al.* Rigid poly(vinyl chloride)/organosolv lignin blends for applications in building [J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61(12): 2119 - 2128.
- [14] Feldman D, Banu D. Contribution to the study of rigid PVC polyblends with different lignins[J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66(9): 1731 - 1744.
- [15] Feldman D, Banu D, Campanelli J, *et al.* Blends of vinylic copolymer with plasticized lignin: Thermal and mechanical properties[J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81(7): 861 - 874.
- [16] Banu D, El-aghoury A, Feldman D. Contributions to characterization of poly(vinyl chloride)-lignin blends[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101(5): 2732 - 2748.
- [17] Corradini E, Pineda E A G, Hechenleitner A A W. Lignin-poly(vinyl alcohol) blends studied by thermal analysis[J]. *Polym Degrad Stab*, 1999, 66(2): 199 - 208.
- [18] Kubo S, Kadla J F. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) (PVA) and lignin[J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(3): 561 - 567.
- [19] Bittencourt P R S, Dos-santos G L, Pineda E A G, *et al.* Studies on the thermal stability and film irradiation effect of poly(vinylalcohol)/Kraft lignin blends[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2005, 79(2): 371 - 374.
- [20] Canetti M, Bertini F. Supramolecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites [J]. *Composites Sci Technol*, 2007, 67(15/16): 3151 - 3157.
- [21] Sanchez C G, Alvarez L A E. Micromechanics of lignin/polypropylene composites suitable for industrial applications [J]. *Macromol Mater Eng*, 1999, 272(1): 65 - 70.
- [22] Chirico A D, Armanini M, Chini P, *et al.* Flame retardants for polypropylene based on lignin[J]. *Polym Degrad Stab*, 2003, 79(1): 139 - 145.
- [23] Canetti M, Chirico A D, Audisio G. Morphology crystallization and melting properties of isotactic polypropylene blended with lignin [J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91(3): 1435 - 1442.
- [24] Pouteau C, Dole P, Cathala B, *et al.* Antioxidant properties of lignin in polypropylene[J]. *Polym Degrad Stab*, 2003, 81(1): 9 - 18.
- [25] Cazacu G, Pascu M C, Profire L, *et al.* Lignin role in a complex polyolefin blend[J]. *Ind Crops Products*, 2004, 20(2): 261 - 273.
- [26] Cazacu G, Mihaies M, Pascu M C, *et al.* Polyolefin/lignosulfonate blends, 9 functionalized polyolefin/lignin blends[J]. *Macromol Mater Eng*, 2004, 289(10): 880 - 889.
- [27] Toriz G, Ramos J, Young R A. Lignin-polypropylene composites: II. Plasma modification of Kraft lignin and particulate polypropylene[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91(3): 1920 - 1926.
- [28] Pascu M, Vasile C, Gheorghiu M. Modification of polymer blend properties by argon plasma/electron beam treatment: Surface properties[J]. *Mater Chem Phys*, 2003, 80(2): 548 - 554.
- [29] Ban W P, Song J G, Lucia L A. Influence of natural biomaterials on the absorbency and transparency of starch-derived films: An optimization study[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(20): 6480 - 6485.
- [30] El-wakil N A. Use of lignin strengthened with modified wheat gluten in biodegradable composites[J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113(2): 793 - 801.
- [31] Wu R L, Wang X L, Li F, *et al.* Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid [J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(9): 2569 - 2574.
- [32] Li J C, He Y, Inoue Y. Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and lignin[J]. *Polym Int*, 2003, 52(6): 949 - 955.
- [33] Reti C, Casetta M, Duquesne S, *et al.* Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin[J]. *Polym Adv Technol*, 2008, 19(6): 628 - 635.
- [34] Huang J, Zhang L N, Wei H, *et al.* Soy protein isolate/Kraft lignin composites compatibilized with methylene diphenyl diisocyanate [J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93(2): 624 - 629.
- [35] Wei M, Fan L H, Huang J, *et al.* Role of star-like hydroxylpropyl lignin in soy-protein plastics[J]. *Macromol Mater Eng*, 2006, 291(5): 524 - 530.
- [36] Chen P, Zhang L N, Peng S P, *et al.* Effects of nanoscale hydroxypropyl lignin on properties of soy protein plastics[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101(1): 334 - 341. ■