

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.05.006

酚化木质素制备及在阻燃硬质聚氨酯泡沫中的应用

程士金,张洪鸣,庞绪富,姜贵全,莫国超,高天意,庞久寅

(北华大学材料科学与工程学院,吉林吉林 132013)

摘要:为提高碱木质素羟基含量,对造纸黑液中的碱木质素进行碱溶酸析、液-液萃取、超滤膜过滤、酚化改性处理得酚化改性精制木质素,使用酚化木质素替代部分聚醚多元醇制备硬质聚氨酯泡沫,研究泡沫的阻燃及物理力学性能。采用邻苯二甲酸酐酯化法测定酚化木质素总羟基含量,结果表明,酚化后木质素平均总羟基含量提高 6.1177 mgKOH/g。傅里叶变换红外光谱分析表明,820 cm^{-1} 处为木质素酚化后苯酚苯环上的 C—H 伸缩振动吸收峰,表明苯酚成功接枝到木质素上,核磁共振氢谱表明化学位移 8.13 处及 7.95 处的峰对应木质素酚化改性后 α 位次甲基上的 H,也表明木质素酚化改性成功。以酚化木质素、可膨胀石墨 (EG) 及水的添加量为三因素,对硬质聚氨酯泡沫极限氧指数 (LOI) 进行正交实验,发现具有最高 LOI (27.6%) 的最佳配方为酚化木质素质量分数 7.72%, EG 质量分数 8.98%,水质量分数 0.33%。添加酚化木质素可提高泡沫体的力学性能,添加质量分数 3.86% 酚化木质素,泡沫达到最高压缩强度和拉伸强度,分别为 432,486 kPa。

关键词:酚化木质素;聚氨酯泡沫;红外;阻燃;力学性能

中图分类号: TU532+, TQ328.3, O636.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)05-0033-06

Preparation of Phenolic Lignin and Its Application on Flame Retardant Rigid Polyurethane Foam

Cheng Shijin, Zhang Hongming, Pang Xufu, Jiang Guiquan, Mo Guochao, Gao Tianyi, Pang Jiuyin

(College of Material Science and Engineering, Beihua University, Jilin 132013, China)

Abstract : In order to increase the hydroxyl content of alkali lignin, alkali-soluble acid precipitation, liquid-liquid extraction, ultrafiltration membrane filtration, and phenolic modification were performed on the alkali lignin in papermaking black liquor to obtain phenolic modified refined lignin. Rigid polyurethane foams were prepared by replacing part of polyether polyol with the phenolic lignin, and the flame retardancy, physical and mechanical properties of the foams were studied. The total hydroxyl content of lignin was determined by phthalic anhydride esterification method. The results show that the total hydroxyl content of lignin increases by 6.1177 mgKOH/g on average after phenolization. Fourier transform infrared spectrum analysis shows that the peak at 820 cm^{-1} is the absorption peak of C—H stretching vibration on the phenolic benzene ring of phenol after phenolization of lignin, indicating that phenol can be successfully grafted to lignin. Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy shows peaks at chemical shifts of 8.13 and 7.95 corresponds to H on the α -methine group after phenolic modification of lignin, and the phenolic modification of lignin is successful. The orthogonal test of limited oxygen index (LOI) of the foam with three factors of phenolic lignin, expanded graphite and water additions was carried out. The optimum formulation of the specimen with the highest LOI of 27.6% is phenolic lignin of 7.72 wt%, expandable graphite of 8.98 wt% and water of 0.33 wt%. The addition of phenolic lignin can improve the mechanical properties of the foams, and when adding 3.86 wt% phenolic lignin, the highest compressive strength and tensile strength of the foam are 432,486 kPa respectively.

Keywords : phenolic lignin ; polyurethane foam ; infrared ; flame retardant ; mechanical property

基金项目: 吉林省科学技术厅项目 (20190301045NY), 吉林省发改委项目 (2019C044-4), 吉林省发改委产业创新专项资金项目 (2019C044-4), 北华大学研究生创新计划项目 (北华研创合字 [2021]015 号), 北华大学创新训练项目 (202010201247), 北华大学创新训练项目 (202110201184)

通信作者: 庞久寅, 博士, 教授, 主要研究方向为木材改性及乳液聚合研究

收稿日期: 2022-02-24

引用格式: 程士金, 张洪鸣, 庞绪富, 等. 酚化木质素制备及在阻燃硬质聚氨酯泡沫中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(5):33-38.

Cheng Shijin, Zhang Hongming, Pang Xufu, et al. Preparation of phenolic lignin and its application on flame retardant rigid polyurethane foam[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):33-38.

硬质聚氨酯泡沫是一种主要由异氰酸酯与多元醇反应生成的有机高分子材料,是目前保温材料中热导率最低的材料,保温隔热性能比其它保温材料更为优异,但其阻燃、力学性能仍需改善^[1-2]。聚醚多元醇为聚氨酯生产过程中的主要原料之一,是一种石油化工产品,在来源方面受到一定制约,且不可再生,因此寻找一种可再生、清洁环保的生物质原料部分代替聚醚多元醇成为需要。

木质素分子结构中含有大量酚羟基、醇羟基、芳香基、甲氧基等活性基团,其中存在的大量脂肪族与芳香族羟基可替代部分多元醇合成聚氨酯泡沫,是一种可再生、来源广泛、价格低廉的天然高分子材料,它是世界上第二位丰富的有机物,广泛存在树木或秸秆等农作物中^[3-6],同时全球制浆造纸工业每年可产生近5000万t工业木质素,但生物炼制和制浆造纸过程中涉及到酸、碱或高温处理工艺,会导致木质素发生降解、缩聚等,从而使木质素分子空间位阻增大、基团反应活性降低且结构均一性变差。笔者对造纸黑液中的碱木质素进行提取、纯化、精制、酚化得酚化改性精制木质素,以提高木质素反应活性,增加木质素羟基含量,减少石油资源的使用,取代部分多元醇用于硬质聚氨酯泡沫发泡,实现生物质资源的高值化利用。木质素中含有大量羟基同时可作为阻燃剂碳源使用^[7],在材料表面形成隔热炭层,用于提升泡沫阻燃性能,其交联网状结构以及苯环的刚性结构同时可用于可提升泡沫的力学性能。采用邻苯二甲酸酐酯化法及傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振仪分析木质素酚化改性效果,将改性木质素用于替代部分多元醇,复配可膨胀石墨(EG)制备酚化木质素基硬质聚氨酯泡沫,探究具有最高极限氧指数(LOI)的最佳配方及酚化木质素替代多元醇的比例对泡沫力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

造纸黑液碱木质素:工业级,吉林市西山造纸厂有限公司;

苯酚、氢氧化钠:分析纯,上海麦克林生化试剂有限公司;

聚醚多元醇:4110,羟值 (450 ± 20) mgKOH/g,万华化学集团股份有限公司;

聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):异氰酸酯(NCO)值为31.21%,南京全希化工有限公司;

EG:187.5 μm (80目)/膨胀250倍,青岛腾盛

达碳素机械有限公司;

三乙醇胺、二月桂酸二丁基锡、二甲基硅油、二氯甲烷:分析纯,上海麦克林生化试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电动搅拌器:DW-3-50型,上海精密实验仪器有限公司;

数显恒温水浴锅:HH-4型,金坛市江南仪器厂;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-90型,上海一恒科学仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF-6012型,上海一恒科学仪器有限公司;

电子分析天平:UTP-313型,上海精密实验仪器有限公司;

台式高速离心机:DD5型,湖南凯达科学仪器有限公司;

旋转蒸发器:RE-201D型,上海凌标仪器有限公司;

酸度校准仪:pHS-3C型,上海雷磁分析仪器厂;

FTIR仪:WQF-510A型,北京瑞利分析仪器公司;

核磁共振仪:Bruker AVANCE3 500 MHz型,德国布鲁克公司;

LOI测定仪:KS-653BH型,上海今森检测设备有限公司;

微机控制电子式万能力学试验机:WDW-20H型,济南试金集团有限公司。

1.3 试样制备

(1) 木质素酚化改性。

将造纸黑液碱木质素和水按质量比1:3在烧杯中混合。将硫酸滴入烧杯中,控制速度恒定而缓慢滴加,用pH试纸实时检测其酸碱值,直到烧杯中混合物的pH值至3。70℃恒温水浴0.5 h后,溶液中出现沉淀,多次用去离子水洗涤、真空抽滤,得到粗木质素粉末^[8],并将其置于60℃的真空干燥箱中干燥,制得粗木质素。

将上述干燥完成的粗木质素置于烧杯中,缓慢滴加适量甲酚,充分搅拌4 min,加入浓度为70%的硫酸,再次搅拌均匀。30℃反应20 min,将混合物移至分液漏斗,加入去离子水,充分震荡后静置分层。将有机层滴入过量的乙醚中,使用台式高速离心机离心,得木质素粉末,用乙醚和水按顺序洗涤至pH值为7,最后置于真空干燥箱中干燥即得到纯化木质素^[9]。

将纯化木质素溶解于二氧六环和甲醇的混合

溶液中,充分反应后离心,将未溶解的木质素烘干研磨,放在一旁待用,溶于有机溶剂的木质素用超滤膜进行过滤,分离出木质素,实现木质素的分离纯化,利用旋转蒸发器将木质素溶液中的有机溶剂旋转蒸发^[10]。将木质素干燥后研磨,即得到精制木质素。

向配有温度计、机械搅拌棒、冷凝管的圆底三颈烧瓶中加入 20 g 精制木质素、80 g 苯酚与 5 g 水,添加 1 mol/L 的氢氧化钠溶液,调节 pH 值为 10,使木质素完全溶解,并开始启动搅拌器,在 90℃ 的恒温水浴条件下加热并搅拌,持续 1 h。达到要求后,迅速降温,冷却出料。用甲酸调 pH 值至 2^[11],用恒温蒸馏水洗涤,进行抽滤,最后放入真空干燥箱中干燥。干燥完成即得到制备好的酚化木质素。

(2) 纯硬质聚氨酯泡沫及复配 EG 的酚化木质素基硬质聚氨酯泡沫的制备。

采用一步发泡法进行聚氨酯的发泡^[12-13]。异氰酸酯/多元醇质量比为 1.24:1,酚化木质素替代聚醚多元醇的比例(聚醚多元醇质量的百分数)为 0%~20%,两种硬质聚氨酯泡沫材料的配方用量见表 1。先将聚醚多元醇、酚化木质素、EG、催化剂(三乙醇胺、二月桂酸二丁基锡)、稳泡剂(二甲基硅油)、发泡剂(二氯甲烷、水)添加于容器中作为白料,以 550 r/min 的转速利用电动搅拌机搅拌均匀,加入黑料聚合 MDI,再以 550 r/min 的转速转动 20 s 左右,直到体系出现乳白色,停止搅拌,静置起泡,待泡沫达到脱模时间后,将聚氨酯泡沫放在 50℃ 的恒温干燥箱中熟化 5 h,得复配 EG 的酚化木质素基硬质聚氨酯泡沫,纯硬质聚氨酯泡沫制备方法相同。

表 1 两种硬质聚氨酯泡沫材料的各组分质量分数 %

组 分	纯硬质聚氨酯泡沫	复配 EG 的酚化木质素基硬质聚氨酯泡沫
聚醚多元醇	40.59	30.89 ~ 38.61
聚合 MDI	50.34	47.89
二甲基硅油	0.64	0.60
三乙醇胺	0.41	0.30
水	0.53	0.33 ~ 0.45
二氯甲烷	6.92	2.99
二月桂酸二丁基锡	0.57	0.30
EG	0.00	7.48 ~ 10.47
酚化木质素	0.00	0.00 ~ 7.72

注:酚化木质素替代多元醇比例分别为 0%,5%,10%,15%,20% 时,木质素本身质量分数分别为 0%,1.93%,3.86%,5.79%,7.72%,对应的多元醇的质量分数分别为 38.61%,36.68%,34.75%,32.82%,30.89%。

1.4 性能测试与表征

总羟基含量测定:按 GB 12008.3-1989,用邻苯二甲酸酐酯化法测定聚醚多元醇中羟值的方法测定酚化木质素总羟基含量。

FTIR 表征:将样品磨成粉末,采用 KBr 压片法,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。

核磁共振氢谱(¹H-NMR)表征:使用 DMSO 作为溶剂进行表征与分析。

LOI 测试:按照 GB/T 2406.2-2009 测定试样的 LOI,试样的尺寸为 15 mm×15 mm×100 mm。

表观密度测试:按 GB/T 6343-2009 测定试样的表观密度,试样尺寸为 50 mm×50 mm×50 mm,称量精确到 0.5%,泡沫质量单位为 g。

压缩强度测试:按 GB/T 8813-2008 测定试样的压缩强度,试样尺寸为 50 mm×50 mm×50 mm,记录相对形变为 10%时的压缩应力,计算压缩强度。

拉伸强度测试:按 GB/T 6344-1996 测定试样的拉伸强度,试样厚度 10 mm,记录最大载荷及试样断裂前瞬间两基准线内侧的距离,计算拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 木质素酚化改性机理

木质素酚化反应机理如图 1 所示。木质素主要由愈创木基、紫丁香基及对羟基苯基三种基本结构单元组成,不同树材所含有基本单元种类及含量不同,且这些结构单元连接方式多样^[5],以图 1 中 β 位的 C 与 4 位的 C 连接方式(β -C—O—4-C)为例阐述木质素酚化机理。图 1 中 α 位的 C (α -C) 可能存在连接氢(α -C—H)、连接羟基(α -C—OH)以及醚键(α -C—O—R)、双键(α -C= β -C 或 α -C=O)几种情况,在碱催化条件下,受酚羟基诱导效应影响,碱木质素侧链 α -C 的羟基、醚键或双键等断裂形成亚甲基醌结构,与苯酚的邻对位发生亲核取代^[14-16],形成的酚化木质素引入了苯酚基团,增加了反应活性点数量,提高了羟基含量。

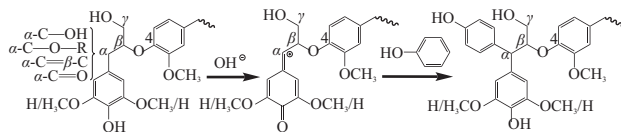


图 1 木质素酚化机理^[15-16]

2.2 总羟基含量的测定

作为酚化改性的目标官能团,总羟基的含量是否提高是此次化学改性成功与否的关键,这确定了酚化改性的效率,酚化木质素总羟基含量测试结果见表 2。由表 2 可知,酚化木质素总羟基含量比原精制木质素总羟基含量得到明显提高。平均总羟基含量提高 6.1177 mgKOH/g,但无法确定木质素酚化是否成功,因此需要通过 FTIR 及 ¹H-NMR 进一步分析验证。

表 2 酚化木质素总羟基含量 mgKOH/g

项 目	精制木质素	酚化木质素
第一次测试值	7.709 8	13.805 1
第二次测试值	9.637 2	15.777 3
第三次测试值	8.673 5	14.791 2
平均值	8.673 5	14.791 2

2.3 精制木质素与酚化木质素的结构表征与分析
(1) FTIR 分析。

图 2 为精制木质素与酚化木质素的 FTIR 谱图。由图 2 可看出,在 3416 cm^{-1} 附近为木质素酚羟基和醇羟基的伸缩振动吸收峰。 $2920, 2854\text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰为甲基与亚甲基中 C—H 的伸缩振动吸收峰。 $1605, 1537, 1417\text{ cm}^{-1}$ 三处为木质素苯环的骨架振动峰。 1204 cm^{-1} 处为羟基的弯曲振动吸收峰。 820 cm^{-1} 处为木质素酚化后苯酚苯环上的 C—H 伸缩振动吸收峰。以上均表明木质素酚化成功。

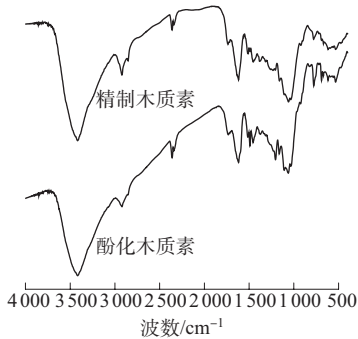
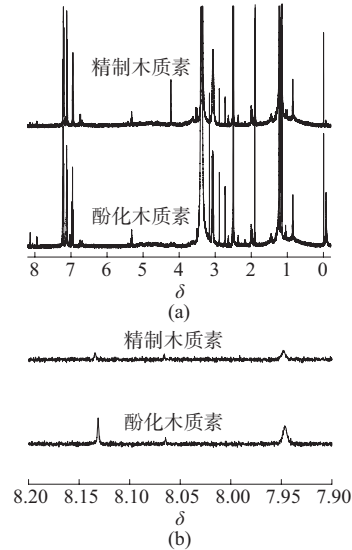


图 2 精制木质素与酚化木质素的 FTIR 谱图

(2) $^1\text{H-NMR}$ 分析。

图 3 为精制木质素及酚化木质素的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图 3 可看出,化学位移 δ 为 8.13 处及 7.95 处的峰对应木质素酚化改性后 α 位次甲基上的 H,



a—整体谱图; b— δ 在 7.9~8.2 的放大谱图

图 3 精制木质素及酚化木质素的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

进一步证明木质素酚化改性成功。

2.4 LOI 正交实验分析

LOI 是材料在氧氮混合气流中有焰燃烧所需的最低氧浓度,用来表示材料的阻燃性能,LOI 越高,材料阻燃性能越佳。影响 LOI 的因素有多种,由于酚化木质素炭化形成的炭层及 EG 受热形成的蠕虫状炭层在材料燃烧时能够起到隔氧的作用,而水作为发泡剂会影响泡沫材料泡孔结构,水过多时产生过量二氧化碳,使泡孔孔径变大甚至出现缺陷泡孔结构,在一定程度上会增加泡沫燃烧时氧浓度,综合考虑酚化木质素、EG、水对泡沫材料 LOI 的影响,并为了以较少的实验次数获得较优的因素组合,对酚化木质素基硬质聚氨酯泡沫进行三因素三水平正交实验,探究酚化木质素、EG、水的含量对泡沫 LOI 影响程度大小及具有最高 LOI 的最佳配方,正交实验的因素水平见表 3,设计方案及结果见表 4,相应极差分析结果见表 5。

表 3 酚化木质素基硬质聚氨酯泡沫 LOI 正交实验的因素水平

水平	因 素		
	酚化木质素质量分数 /%	EG 质量分数 /%	水质量分数 /%
1	3.86	7.48	0.33
2	5.79	8.98	0.39
3	7.72	10.47	0.45

表 4 酚化木质素基硬质聚氨酯泡沫 LOI 正交实验设计方案及结果

编号	酚化木质素质量分数 /%	EG 质量分数 /%	水质量分数 /%	LOI/%
1 [#]	3.86	7.48	0.33	23.8
2 [#]	3.86	8.98	0.39	23.9
3 [#]	3.86	10.47	0.45	24.3
4 [#]	5.79	8.98	0.45	24.5
5 [#]	5.79	10.47	0.33	24.5
6 [#]	5.79	7.48	0.39	24.6
7 [#]	7.72	10.47	0.39	24.7
8 [#]	7.72	7.48	0.45	25.0
9 [#]	7.72	8.98	0.33	27.6

注:酚化木质素质量分数分别为 3.86%,5.79%,7.72% 时,酚化木质素替代多元醇比例分别为 10%,15%,20%。

表 5 LOI 的极差分析

项 目	酚化木质素	EG	水
k1	24.00	24.47	25.3
k2	24.53	25.33	24.4
k3	25.77	24.50	24.6
极差	1.77	0.87	0.9

注:k1, k2, k3 分别表示某个因素对应某个水平所得 LOI 数值的均值。

实验制备的纯硬质聚氨酯泡沫的 LOI 为 17.6%,由表 4 可知,制备的 9 种酚化木质素基硬质聚氨酯泡沫中,9[#] 样品的 LOI 最高达到 27.6%,表明添加酚化木质素、EG 能够提高聚氨酯泡沫的 LOI。酚化木质素在聚氨酯阻燃过程起到成炭剂的作用,

形成覆盖炭层可隔绝氧气、阻碍热量传递,EG受热膨胀,形成蠕虫状膨胀多孔炭层,同时起到绝热隔氧作用,降低泡沫体的分解速率实现阻燃,较少量的水可提高泡沫闭孔率,形成更致密的结构,减少与氧气的接触,提高泡沫 LOI 及阻燃效果。

由表 5 可知,各因素对 LOI 的影响程度大小依次为:酚化木质素>水>EG,同时可确认最佳配方为酚化木质素质量分数 7.72%,EG 质量分数 8.98%,水质量分数 0.33%,与表 4 中 LOI 最高的 9[#] 样品相同。

2.5 酚化木质素对硬质聚氨酯泡沫物理力学性能的影响

(1) 表观密度。

密度是硬质聚氨酯泡沫塑料的一项重要性能指标,同时对泡沫的其它性能有明显的影。不同应用领域,选用的泡沫密度不等^[17]。建筑外墙保温用泡沫塑料表观密度一般不小于 30 kg/m³。图 4 为酚化木质素添加量对硬质聚氨酯泡沫表观密度的影响。由图 4 可以看出,硬质聚氨酯泡沫的表观密度随酚化木质素添加量的增加而增加,从 68.2 kg/m³ 增至 124.8 kg/m³,因此酚化木质素质量分数为 7.72% 时,硬质聚氨酯泡沫的表观密度最高。

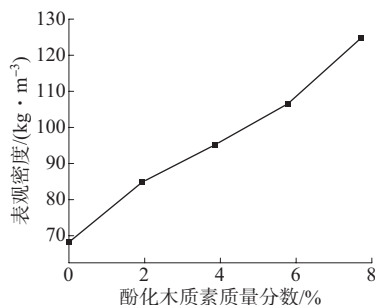


图 4 不同酚化木质素添加量的硬质聚氨酯泡沫表观密度

(2) 压缩强度。

压缩强度同样为硬质聚氨酯泡沫塑料的一项重要性能指标,建筑外墙保温用泡沫塑料的压缩强度一般为不小于 100 kPa。图 5 为酚化木质素添加量对硬质聚氨酯泡沫压缩强度的影响。由图 5 可以看出,硬质聚氨酯泡沫的压缩强度随酚化木质素添加量的增加呈现先上升后降低的趋势。酚化木质素质量分数为 0% 时,压缩强度为 345 kPa,酚化木质素质量分数为 3.86% 时,泡沫的压缩强度达到最大 432 kPa。这是因为酚化木质素提高了木质素的酚羟基含量,利于共聚反应发生,同时因木质素具有交联网状结构、苯环的刚性结构,这同样会使泡沫压缩强度提高。当酚化木质素质量分数增加到 3.86%

以上时,压缩强度开始缓慢下降,这是因为添加过量酚化木质素,影响了物料的流动性和聚合物的反应,泡沫体中的缺陷结构增多,泡孔壁承受外力能力减弱,压缩强度降低。

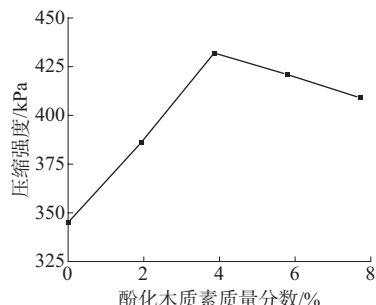


图 5 不同酚化木质素添加量的硬质聚氨酯泡沫压缩强度

(3) 拉伸强度。

图 6 为酚化木质素添加量对硬质聚氨酯泡沫拉伸强度的影响。由图 6 可以看出,酚化木质素的添加提高了泡沫的拉伸强度,酚化木质素质量分数从 0% 增至 3.86%,拉伸强度从 408 kPa 增至 486 kPa,而后随酚化木质素添加量的增加而下降,同样是因为添加过量酚化木质素影响物料流动性所致。

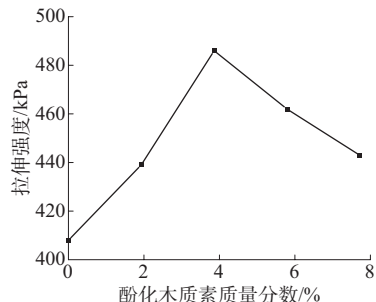


图 6 不同酚化木质素添加量的硬质聚氨酯泡沫拉伸强度

3 结论

(1) 以造纸黑液中的碱木质素为原料,对其进行提取、纯化、精制、酚化,制得酚化木质素,测定酚化后木质素总羟基含量,平均总羟基含量提高 6.1177 mgKOH/g; FTIR 分析表明 820 cm⁻¹ 处为木质素酚化后苯酚苯环上的 C—H 伸缩振动吸收峰,苯酚成功接枝在木质素上;¹H-NMR 分析表明,化学位移 8.13 处及 7.95 处的峰对应木质素酚化改性后 α 位次甲基上的 H,进一步证明木质素酚化改性成功。

(2) 将制备的酚化木质素替代部分多元醇制备复配 EG 的酚化木质素基硬质聚氨酯泡沫,通过对 9 组 LOI 正交实验,得到具有最高 LOI (27.6%) 的最佳配方为酚化木质素质量分数 7.72%,EG 质量分数 8.98%,水质量分数 0.33%,各因素对 LOI 的影响

程度大小依次为: 酚化木质素>水>EG。

(3) 通过对酚化木质素基硬质聚氨酯泡沫的力学性能进行测试,发现酚化木质素的添加可以提高泡沫的表观密度、压缩强度和拉伸强度,添加质量分数 3.86% 酚化木质素,泡沫的压缩强度和拉伸强度最高,分别为 432,486 kPa。

参考文献

- [1] 刘秀,周友,郝建薇,等.磷酸酯阻燃聚氨酯-聚异氰酸酯泡沫塑料阻燃抑烟研究[C]//2014年全国阻燃学术年会会议论文集.北京:中国阻燃学会,国家阻燃材料工程技术研究中心(北京理工大学),2014:321-325.
Liu Xiu, Zhou You, Hao Jianwei, et al. Effects of zinc salts on smoke production of polyurethane-polyisocyanurate foams filled with phosphonate[C]//Proceedings of the 2014 National Flame Retardant Academic Conference. Beijing:China Flame Retardant Society, National Research Center of Flame Retardant Materials Engineering (Beijing Institute of Technology), 2014:321-325.
- [2] Lin Zhaojun, Zhao Qianqiong, Fan Ruilan, et al. Flame retardancy and thermal properties of rigid polyurethane foam conjugated with a phosphorus-nitrogen halogen-free intumescent flame retardant[J]. Journal of Fire Sciences, 2020, 38(3):235-252.
- [3] 刘晓欢. 酶解木质素接枝共聚物的制备、结构与性能研究[D]. 北京:中国林业科学研究院,2014.
Liu Xiaohuan. Study on preparation, structure and properties of enzymatic hydrolysis lignin graft copolymers[D]. Beijing:Chinese Academy of Forestry, 2014.
- [4] 刘欧亚. 木质素基环氧树脂的制备及性能研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2014.
Liu Ouya. Preparation and performance study of lignin based epoxy resin[D]. Harbin:Northeast Forestry University, 2014.
- [5] 王凯伦. 木质素磺酸钠·三聚氰胺-甲醛树脂的合成与表征[D]. 南宁:广西大学,2018.
Wang Kailun. Synthesis and characterization of sodium lignosulfonate-melamine-formaldehyde resin[D]. Nanning:Guangxi University, 2018.
- [6] 刘妮. 蔗渣碱木质素酚化-胺化改性及其重金属离子吸附机制研究[D]. 南宁:广西大学,2019:19-20.
Liu Ni. Study on the phenolation-amination modification of bagasse alkali lignin and its adsorption mechanism of heavy metal ions[D]. Nanning:Guangxi University, 2019:19-20.
- [7] 王栖桐,冯钠,刘俐,等. 酶解木质素阻燃剂的制备及其对 TPO 阻燃性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2017, 34(1):6-10.
Wang Qitong, Feng Na, Liu Li, et al. Preparation of Lig-based intumescent flame retardant and its effect on flame resistance of TPO[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2017, 34(1):6-10.
- [8] 谭惠珊,惠岚峰,刘梦茹,等. 工业碱木质素不同纯化方法的效果比较[J]. 天津科技大学学报, 2019, 34(2):40-44.
Tan Huishan, Hui Lanfeng, Liu Mengru, et al. Comparison of the effects of different purification methods for industrial alkali lignin[J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2019, 34(2):40-44.
- [9] 何伟,沙萍,邵彪生. 工业碱木质素的纯化方法——甲酚-硫酸法[J]. 中国造纸, 1991(3):9-13.
He Wei, Sha Ping, Tai Diesheng. Purification of industrial alkali lignin by the cresol and sulfuric acid method[J]. China Pulp & Paper, 1991(3):9-13.
- [10] 庞绪富,姜贵全,张洪鸣,等. 精制木质素改性聚氨酯发泡材料[J]. 包装工程, 2021, 42(7):85-90.
Pang Xufu, Jiang Guiquan, Zhang Hongming, et al. Lignin modified polyurethane foam material[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(7):85-90.
- [11] 王祺铭,海潇涵,徐文彪,等. 响应面优化酶解木质素酚化工艺研究[J]. 林产工业, 2019, 56(10):27-32.
Wang Qiming, Hai Xiaohan, Xu Wenbiao, et al. Study on lignin phenolization process of response surface optimization[J]. China Forest Products Industry, 2019, 56(10):27-32.
- [12] 孙秀丽. NDI 体系微孔聚氨酯弹性体的制备及性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2019.
Sun Xiuli. Preparation and properties of MPUE based on NDI[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2019.
- [13] 戚兴来,张梦楠,吴圣众,等. 聚氨酯-泥炭土轻质发泡材料的制备与性能研究[J]. 森林与环境学报, 2021, 41(3):325-330.
Qi Xinglai, Zhang Mengnan, Wu Shengzhong, et al. Preparation and properties of polyurethane-peat soil lightweight foaming material[J]. Journal of Forest and Environment, 2021, 41(3):325-330.
- [14] 田静,杨益琴,宋君龙. 木质素的化学改性及其在高分子材料中的应用[J]. 纤维素科学与技术, 2018, 26(4):76-85.
Tian Jing, Yang Yiqin, Song Junlong. Current advances in chemical modification of lignin and its application in composite materials[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2018, 26(4):76-85.
- [15] 赵燕. 木质素的酚化研究及其在木质素型聚氨酯中的应用[D]. 南京:南京林业大学,2013.
Zhao Yan. Study on the phenolic modification of enzymatic hydrolysis lignin and its applications in lignin-based polyurethane[D]. Nanjing:Nanjing Forestry University, 2013.
- [16] 陈媛媛,蒙壮壮,韩杰,等. 改性木质素酚醛树脂胶粘剂的研究进展[J]. 广州化工, 2016, 44(16):13-17.
Chen Yuanyuan, Meng Zhuangzhuang, Han Jie, et al. Research progress on modified lignin-phenol-formaldehyde adhesive[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(16):13-17.
- [17] 廖国胜,曾骥,孙建刚. 硬质聚氨酯与聚苯乙烯泡沫塑料在建筑节能中的应用[J]. 建材世界, 2014, 35(2):27-29.
Liao Guosheng, Zeng Qi, Sun Jiangang. Application of rigid polyurethane and polystyrene foams in building energy[J]. The World of Building Materials, 2014, 35(2):27-29.