

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.04.004

木质素低聚物衍生聚氨酯泡沫的制备及性能

霍淑平, 刘贵锋, 霍美玉, 金灿, 吴国民, 孔振武

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所;江苏省生物质能源与材料重点实验室;国家林业和草原局林产化学工程重点实验室;
林木生物质低碳高效利用国家工程研究中心;江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心,南京 210042)

摘要:针对木质素分子结构复杂、反应活性低、高值化利用不足等问题,从木质素高效可控降解、分子结构定向化学修饰以及复合功能化等方面出发,开展了木质素可控氢化降解以及基于木质素低聚物衍生聚氨酯泡沫(PUFs)材料的制备及性能调控研究。以Ni/ZrO₂/H₂为催化剂,对木质素进行部分还原降解获得了高酚羟基含量的活性木质素低聚物,继而经氧丙基化改性,制备了高反应活性的木质素低聚物多元醇(LOP),通过³¹P NMR和¹H NMR表征分析了木质素低聚物及LOP,探讨了木质素低聚物改性前后的结构变化。将LOP与大豆油多元醇复配构建了全生物基PUFs材料,考察了LOP的结构及用量等对PUFs材料的微观结构、形貌及其物理化学性能的作用与影响规律,探明了不同性能木质素低聚物衍生PUFs材料的制备工艺。研究结果表明,LOP的加入会导致PUFs材料的泡孔减小,闭孔率增加,进而有效改善PUFs力学性能和高温热稳定性,通过对LOP用量的调节,可实现不同强度PUFs的高效制备(压缩强度0.27~0.65 MPa)。

关键词:木质素;低聚物;多元醇;聚氨酯;泡沫

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)04-0023-06

Preparation and properties of polyurethane foam derived from lignin oligomer

HUO Shuping, LIU Guifeng, HUO Meiyu, JIN Can, WU Guomin, KONG Zhenwu

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province; Key Lab. of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration; National Engineering Research Center of Low-Carbon Processing and Utilization of Forest Biomass; Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing 210042, China)

Abstract : In view of the complex molecular structure, low reaction activity, and insufficient high-value utilization of lignin, this study started from problems of efficient and controllable degradation, molecular structure-oriented chemical modification, and composite functional modification of lignin, and carried out the research on controlled lignin hydrogenation degradation and the preparation and performance regulation of polyurethane foams (PUFs) derived from lignin oligomer. Reactive lignin oligomers with high phenol hydroxyl content were obtained by the controlled partial reduction degradation of lignin under the catalysis of Ni/ZrO₂/H₂. High reactive lignin oligomer polyol (LOP) was obtained by oxopropyl modification of the obtained lignin oligomers. The structures of lignin oligomers and LOP were characterized by ³¹P NMR and ¹H NMR. The structural changes of lignin oligomers before and after modification were explored. The full-biomass based PUFs were constructed by composite LOP with soybean oil polyol. The effects for the structure and dosage of LOP on the microstructure, morphology, and the physical and chemical properties of the obtained PUFs were investigated. The preparation processes of degraded lignin derived PUFs with different properties were explored. The results show that the addition of LOP leads to the decrease of their cell size and increase the closed cell ratio of the obtained PUFs, and thus effectively improves their mechanical properties and thermal stabilities. Adjusting the weight ratio of LOP, the PUFs with different strengths (compressive strength 0.27-0.65 MPa) can be prepared efficiently.

Keywords : lignin ; oligomer ; polyol ; polyurethane ; foam

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金重点项目(CAFYBB2021ZI001-03),江苏省自然科学基金青年项目(BK20210047),国家自然科学基金青年项目(32201511)

通信作者: 孔振武,研究员,博士生导师,主要从事天然资源化学利用及聚合物高分子材料研究

收稿日期: 2024-02-27

引用格式: 霍淑平,刘贵锋,霍美玉,等.木质素低聚物衍生聚氨酯泡沫的制备及性能[J].工程塑料应用,2024,52(4):23-28.

HUO Shuping, LIU Guifeng, HUO Meiyu, et al. Preparation and properties of polyurethane foam derived from lignin oligomer[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(4): 23-28.

聚氨酯泡沫(PUFs)具有质轻、隔热、吸音及防震等特点^[1-2],被广泛应用于航空航天、汽车、轨道交通、建筑与基础设施、包装、医疗器械、运动器材等领域^[3-5]。据统计,全球PUFs的消费量超过1 200万t/a^[6]。然而,合成PUFs的主要原料(多元醇和异氰酸酯)大多为石油化工产品。随着化石资源的日益枯竭以及环境危机的日益加剧,通过可再生资源制备轻质高强的环境友好型PUFs是聚氨酯行业关注并重点发展的方向^[7-8]。

木质素是植物中仅次于纤维素的第二大生物物质资源,也是储量最为丰富的可再生天然芳香族化合物。据估计,全球每年由植物可生成500亿t木质素^[9]。然而,木质素因存在结构复杂、溶解性差、反应活性低、匀质性差等缺点,难以工业化规模应用^[10-12]。木质素分子结构中含有酚羟基和醇羟基,理论上可与异氰酸酯基(—N=C=O)反应生成聚氨酯材料。但木质素因分子量大、分子结构中羟基活性含量低,且难溶于常用有机溶剂,难以与异氰酸酯均匀分散和有效交联,从而导致PUFs的均匀度和力学性能低^[13-14]。因此,如何增强木质素在反应体系中的溶解性,以提高其反应活性是利用木质素制备聚氨酯材料的重点与难点。将木质素降解为低聚物,不仅有效保留了木质素芳烃结构单元的刚性特性,同时能够提高降解产物中活性官能团的含量、增加其在有机溶剂体系的溶解性及反应活性,是制备木质素基高分子材料的理想手段^[15]。

植物油是生物基多元醇重要的天然原料之一,具有原料丰富、能耗低、性能稳定及环境友好等优势,在聚氨酯材料中有良好的应用^[16]。然而植物油多元醇结构多为柔性脂肪酸烷基链,且其羟值较低,通常需要与石油基多元醇复配才能制备性能满足商业应用的硬质PUFs^[17]。

基于以上背景,笔者以木质素为原料,对其进行氢化降解及氧丙基化改性成功获得了溶解性好、反应活性高的木质素低聚物多元醇(LOP),并以其为原料,大豆油多元醇(SOP)为活性增韧稀释剂制备全生物基PUFs,重点研究了LOP对PUFs微观结构及宏观性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

杨木木质素:实验室自制^[18];

催化剂: $\text{Ni/ZrO}_2/\text{H}\beta$,实验室自制;

环氧大豆油:CAS号为8013-07-8,上海Adamas试剂有限公司;

Amberlyst®15H离子交换树脂:干型,分析纯,上海百舜生物科技有限公司;

N,N-二甲基苄胺:CAS号为103-83-3,分析纯,上海Adamas试剂有限公司;

正丁基缩水甘油醚:CAS号为2426-08-6,分析纯,上海Adamas试剂有限公司;

乙醇:CAS号为64-17-5,分析纯,上海Adamas试剂有限公司;

多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI):WANNATE® PM-200,烟台万华化学集团股份有限公司;

泡沫稳定剂(PS):AK-8801,南京德美世创化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IS10,美国Nicolet公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:Avance AV-300,德国Bruker公司;

电子万能试验机:CMT4204,中国美斯特工业系统有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA-Q800,美国TA仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N,日本Hitachi公司;

热重(TG)分析仪:Netzsch 409PC,德国Netzsch公司。

1.3 试样制备

1.3.1 LOP的合成

将43.0 g木质素、0.86 g $\text{Ni/ZrO}_2/\text{H}\beta$ 和70 mL乙醇加入250 mL高压反应釜中。将反应釜密闭,向釜内通入 N_2 以排除空气,再以 H_2 置换釜内 N_2 3~4次,将气压升至4.5 MPa,搅拌加热升温至270 °C反应8 h。反应结束后冷却至室温,缓慢放出釜内气体,所得的混合液体抽滤,滤液减压蒸馏,得木质素低聚物($M_n=728$, $M_w=1\ 229$),羟值为353.14 mg/g(酚羟基质量分数为88.23%)。

将50.0 g木质素低聚物、37.5 g正丁基缩水甘油醚和1.5 g *N,N*-二甲基苄胺加入带有冷凝管、温度计和搅拌棒的四口烧瓶中,在搅拌下加热升温至120 °C反应5 h,得LOP(合成路线见图1a),羟值为224.58 mg/g。

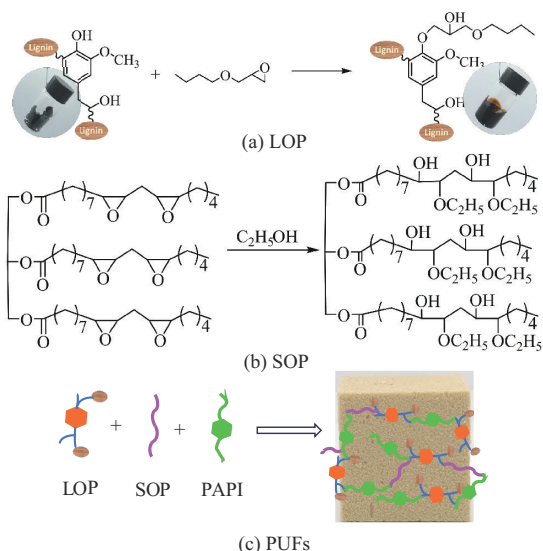


图1 LOP,SOP及PUFs的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of LOP, SOP and PUFs

1.3.2 SOP的合成

在1 000 mL四口圆底烧瓶中加入100 g环氧大豆油,450 mL乙醇,10 g Amberlyst®15H离子交换树脂,搅拌升温至70 °C反应4 h;过滤去除固体催化剂,滤液用饱和NaHCO₃溶液洗涤至中性,水洗涤数次,减压蒸馏,得SOP^[19](合成路线见图1b)。

1.3.3 PUFs的制备

采用一步法发泡制备PUFs,配方见表1,合成路线见图1c。将LOP,SOP、泡沫稳定剂、发泡剂水、催化剂*N,N*-二甲基苄胺等按比例混合均匀,再与PAPI混合发泡,观察有气泡产生、体系逐渐发白时,迅速入模、固化、脱模得到成品。所得泡沫室温熟化48 h后,切割成标准样条,测试其相关性能。

表1 PUFs的配方
Tab. 1 Formula for PUFs

Sample	Polyols		Water	Catalyst	PS	PAPI
	SOP	LOP				
L ₀ -PUF	100	0	2.5	2.0	3.0	68.50
L ₂₀ -PUF	80	20	2.5	2.0	3.0	70.60
L ₅ -PUF	70	30	2.5	2.0	3.0	69.20
L ₄₀ -PUF	60	40	2.5	2.0	3.0	72.90
L ₅₀ -PUF	50	50	2.5	2.0	3.0	74.00
L ₆₀ -PUF	40	60	2.5	2.0	3.0	75.10
L ₇₀ -PUF	30	70	2.5	2.0	3.0	76.20
L ₈₀ -PUF	20	80	2.5	2.0	3.0	77.35

Note: When the mass fraction of LOP in polyols is 90% and 100%, viscosity of reaction system is very large, and PUFs cannot be prepared.

1.4 测试与表征

采衰减全反射法进行FTIR分析,扫描范围为4 000~500 cm⁻¹,分辨率为2 cm⁻¹。

采用NMR仪测定样品的化学结构,TMS为内标、CDCl₃为溶剂分析。

参照GB/T 12008.3-1989对样品的羟值进行测试。

压缩性能参照GB/T 8813-2008,试样尺寸为5 cm×5 cm×5 cm,速率为2 mm/min,每个样品测试5次,取平均值。

采用DMA仪对样品进行动态力学性能分析,测试频率为1 Hz,升温速率为3 °C/min,测试温度范围为-50~200 °C。

采用SEM观察PUFs的泡孔形态。

采用TG分析仪在N₂气氛下对泡沫的热降解过程进行测试,升温速率10 °C/min,测试温度范围40~800 °C。

2 结果与讨论

2.1 LOP的结构表征

通过对木质素低聚物进行丙氧基化改性,可以增强其反应活性,相关产物通过³¹P NMR进行了表征,数据如图2所示。化学位移δ=145.15为内标物环己醇的特征峰,产物醇羟基的峰位于150~146、酚羟基的峰位于144~137^[20]。由图2可知,木质素低聚物经丙氧基化改性后,其酚羟基几乎完全转化为醇羟基。木质素低聚物和LOP的¹H NMR分析(图3)

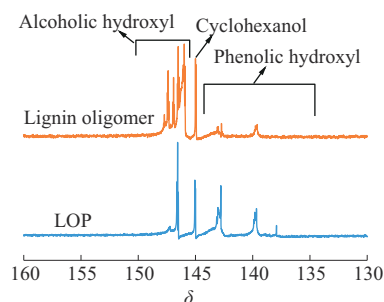


图2 木质素低聚物及LOP的³¹P NMR谱图
Fig. 2 ³¹P NMR of lignin oligomer and LOP

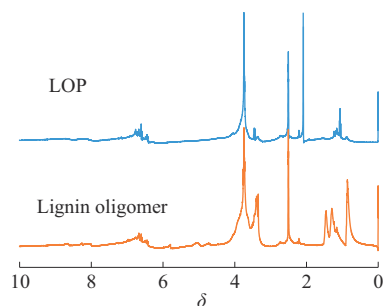


图3 木质素低聚物及LOP的¹H NMR谱图
Fig. 3 ¹H NMR of lignin oligomer and LOP

进一步表明,木质素低聚物经氧丙基化改性后使得酚羟基几乎转化为醇羟基,反应中有大量的 —O—CH— 和 —O—CH_2 ($\delta=3.0\sim 4.0$)生成,因此与木质素低聚物的 ^1H NMR相比,在LOP的 ^1H NMR谱图中4.5~5.2处出现活性羟基峰,3.0~4.0处的特征峰变宽变强,而1.0~1.5处的特征峰变宽的同时有裂分峰出现,证明了甲基的存在。

2.2 SOP的结构表征

图4为环氧大豆油和SOP的FTIR谱图。与环氧大豆油相比,SOP在 $3\,473\text{ cm}^{-1}$ 处出现羟基吸收峰, 830 cm^{-1} 处的环氧基特征吸收峰消失,说明环氧大豆油与乙醇通过开环加成合成了多羟基化合物。图5为环氧大豆油和SOP的 ^1H NMR谱图。环氧大豆油中 $\delta=2.70\sim 3.10$ 处为环氧基上质子的特征峰,在SOP的 ^1H NMR谱图中环氧基上质子峰消失,并在5.74处出现羟基质子的特征峰,3.2~3.6处出现了亚甲氧基质子的特征峰,说明环氧大豆油和乙醇发生开环反应生成SOP。

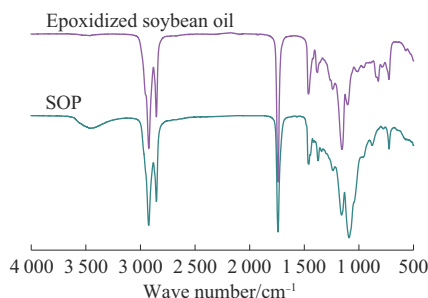


图4 环氧大豆油和SOP的FTIR谱图
Fig. 4 FTIR spectra of epoxidized soybean oil and SOP

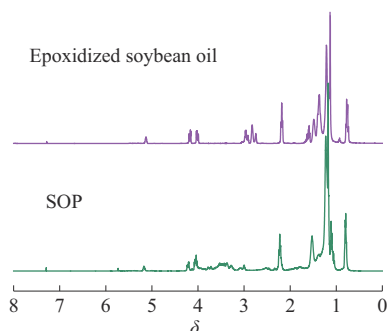


图5 环氧大豆油和SOP的 ^1H NMR谱图
Fig. 5 ^1H NMR spectra of epoxidized soybean oil and SOP

2.3 PUFs的性能分析

2.3.1 压缩强度

由各系列PUFs的应力-应变曲线图(图6)可知,所得PUFs的应力-应变曲线都呈明显的先增加后平衡趋势,这可能是由于在前期压缩过程中,PUFs受力导致其压缩强度增大,因此前期曲线呈递增趋

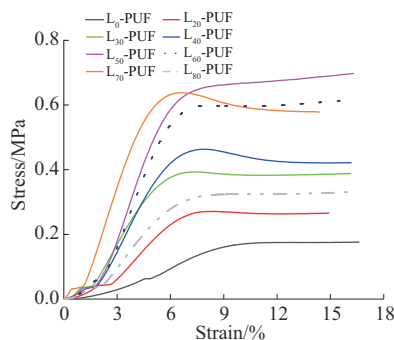


图6 PUFs的压缩应力-应变曲线
Fig. 6 Compressive stress-strain curve of PUFs

势,但PUFs的泡孔结构类似于海绵,当形变达到一定程度后,继续增加压力泡孔形变有限,曲线趋于平缓。此外,PUFs的最高应力随LOP添加量的增加呈现先上升后降低的趋势,从而PUFs的压缩强度也随LOP添加量的增加呈现先上升后降低的趋势(图7)。纯SOP制备的泡沫的压缩强度仅有0.18 MPa,LOP取代50%的SOP时,泡沫的压缩强度达到最大0.65 MPa。因为LOP具有高羟基含量,可与异氰酸酯之间形成较好的交联结构;同时内部具有刚性芳烃结构,因此泡沫的压缩强度提高。LOP取代量增加至50%以上时,压缩强度开始缓慢下降,这是因为添加过量LOP,提高了原始反应物的黏度,使得发泡体系的分散性变差,难以形成较好的交联结构,导致泡沫体中的缺陷结构增多,泡孔壁承受外力能力减弱,泡沫易碎掉渣,压缩强度降低。

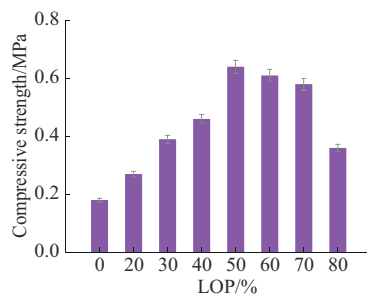


图7 PUFs的压缩强度
Fig. 7 Compressive strength of PUFs

2.3.2 动态力学性能

从PUFs的储能模量(G')随温度变化的曲线(图8)可知,低温下 L_{50} -PUF的 G' 最高,说明该泡沫材料刚度较大,强度较高,不易变形,这与前面的压缩性能测试结果一致。损耗因子($\tan\delta$)是材料在交变力场作用下应变与应力周期相位差角的正切,为材料的损耗模量与储能模量的比值,其中 $\tan\delta$ 随温度变化曲线上出现的损耗峰对应的温度即为材料的玻

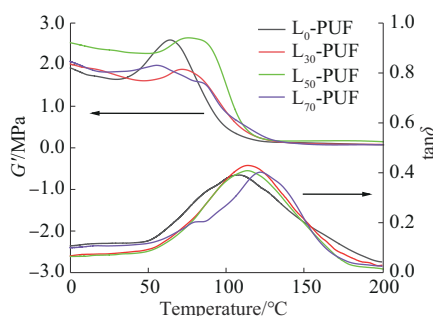


图8 PUFs的DMA曲线
Fig. 8 DMA curves of PUFs

璃化转变温度(T_g)。由图8可见,所有PUFs只有一个损耗峰,意味着均只有一个 T_g 。 L_0 -PUF, L_{30} -PUF, L_{50} -PUF, L_{70} -PUF的 T_g 分别为107.92, 113.11, 114.31 °C和123.00 °C,说明LOP的添加量逐渐增大,有助于提高泡沫的 T_g 。这是由于LOP的加入使得泡沫交联密度增大,刚性结构提高,内部链段运动越困难,导致泡沫 T_g 增大。

2.3.3 SEM分析

图9分别为LOP添加质量分数0%~70% L_x -PUFs的SEM图。由图9可知,所制备的泡沫呈均匀的蜂窝状闭孔结构,泡孔均一且表面光滑。此外,LOP的加入使泡沫的泡孔更规则、破碎泡孔结构更少。这主要是因为LOP比SOP具有较高的羟值,在与异氰酸酯的反应过程中有更高的反应活性。因此,在与PAPI反应后,得到更完整的交联骨架和泡沫结构。此外,由图9还可知随着LOP取代量的增加,泡沫的泡孔直径呈下降的趋势,这可能是因为LOP的加入,导致发泡体系黏度增大,泡孔直径变小。但当LOP取代量大于50%时,会增大发泡体系

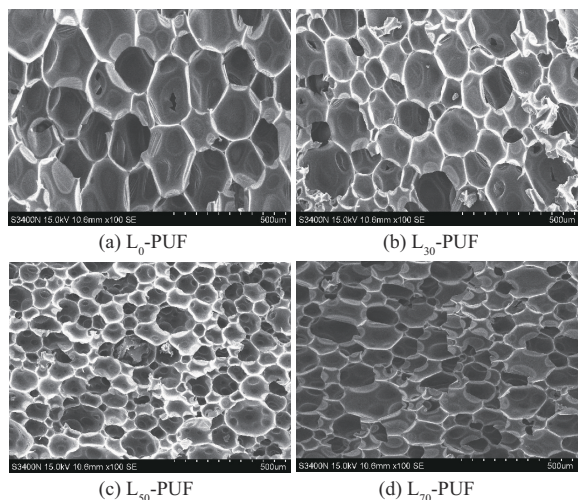


图9 PUFs的SEM图
Fig. 9 SEM spectra of PUFs

的黏度,不利于泡沫稳定剂、催化剂和发泡剂等均匀混合,进而使泡沫发泡时反应速率不均匀,从而导致泡沫发泡时的反应速率不均匀,制备得到的泡沫内部结构不均匀,无法形成稳固的泡孔结构。

2.3.4 TG分析

采用TG分析仪研究了LOP用量对泡沫的热稳定性的影响,其降解行为及主要热降解参数见图10和表2。由图10可知,所有泡沫热分解发生的方式基本相似,质量损失第一阶段在200~350 °C,为氨基甲酸酯键断裂;第二阶段位于350~450 °C,这主要是PUFs中软段部分的多元醇分子链的分解;第三阶段是450 °C以上的失重,这是由于降解的低分子进一步热分解。

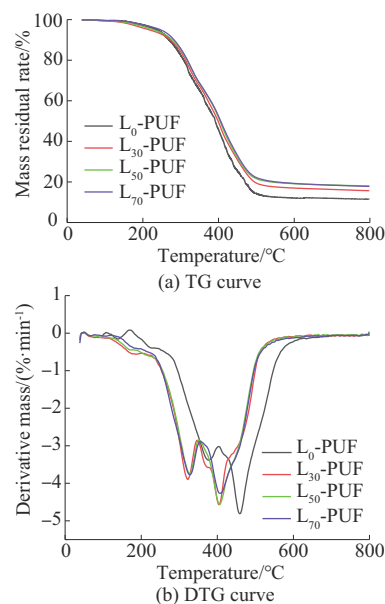


图10 PUFs的TG和DTG曲线
Fig. 10 TG and DTG curves of PUFs

表2 PUFs的热降解参数

Tab. 2 Thermal degradation parameters of PUFs

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$(dw/dt)/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	$Y_c/\%$
L_0 -PUF	251.3	401.5	4.81	11.53
L_{30} -PUF	215.9	405.0	4.59	15.68
L_{50} -PUF	228.7	406.2	4.55	17.99
L_{70} -PUF	246.4	406.5	4.27	17.81

Note: $T_{5\%}$ is initial degradation temperature; Y_c is the carbon residue rate at 800 °C; T_{max} is maximum pyrolysis temperature.

由表2可知,随着LOP添加量的增大,泡沫的第二、三阶段降解温度向高温方向移动,最大质量损失速率(dw/dt)明显降低;且泡沫在800 °C下残炭率显著提高, L_{50} -PUF的残炭率比 L_0 -PUF提高了54.5%。这是因为LOP多羟基结构提高了泡沫体系交联度,此外分子内苯环结构具有较高的热分解温

度,降低了泡沫材料高温分解速率。根据上述分析可知,说明LOP的加入提高了PUFs高温热稳定性。

3 结论

以木质素氢化降解获得的低聚物为原料,采用正丁基缩水甘油醚对其氧丙基化改性制备LOP,并与SOP复配制备了生物基聚氨酯硬质泡沫;表征了木质素低聚物氧丙基化改性前的结构变化,并对制备的生物基PUFs进行了性能测试和微观形貌分析测试。研究结果如下。

(1)由于LOP具有高的羟基含量,可与异氰酸酯反应形成更好的交联网络,使得PUFs有更均一完整的泡孔结构以及较高的压缩强度(最高可达0.65 MPa);通过调节LOP的添加量,可实现不同强度聚氨酯泡沫的高效制备。

(2)DMA测试结果表明,由于LOP的添加使得泡沫交联密度增大,刚性结构提高,内部链段运动越困难, T_g 明显提高。

(2)TG分析结果表明,LOP的添加提高了PUFs的高温热稳定性,有效促进炭层的产生,在800℃下PUFs的残炭率比纯大豆油泡沫提高了54.5%。

该研究改善了木质素制备聚氨酯材料存在的溶解度低、反应性差等缺陷,实现了不同性能的木质素基PUFs的可控制备,大大提高了木质素的利用率,所得泡沫材料均具有细胞形态的微观结构,可用作石油衍生产品的可持续替代品。

参考文献

- [1] EASLEY A D, MANGANO A, FORS B P. Safer polyurethane foams with cyclic carbonates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62:8 062–8 064.
- [2] ZHANG J, HIRCHBERG V, RODRIGUE D. Mechanical fatigue of polymer foams-A review[J]. *Polymer Reviews*, 2023, 63(4): 866–894.
- [3] AKDOGAN E, ERDEM M. A comprehensive research of low-density bio-based rigid polyurethane foams from sugar beet pulp-based biopolyol: From closed-cell towards open-cell structure[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 200:116 809–116 819.
- [4] PEYRTON J, AVÉROUS L. Structure-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams[J]. *Materials Science and Engineering R*, 2021, 145:608–638.
- [5] ZHANG J L, WU S H, WANG F L, et al. Luffa seed oil-modified polyurethane viscoelastic foam with good tear resistance [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 193:116 156–116 166.
- [6] KAUSAR A. Polyurethane composite foams in high-performance applications: A review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, 57(4):346–369.
- [7] KAIKADE D S, SABNIS A S. Polyurethane foams from vegetable oil-based polyols: a review[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 80:2 239–2 261.
- [8] ZHANG C Q, XUE J Q, YANG X Y, et al. From plant phenols to novel bio-based polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2022, 125:101 473–101 520.
- [9] 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.
- [10] 苏秀茹,傅英娟,李宗全,等.木质素的分离提取与高值化应用研究进展[J]. *大连工业大学学报*, 2021, 40(2):107–115.
- SU Xiuru, FU Yingjuan, LI Zongquan, et al. Research progress on extraction and high-value application of lignin[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2021, 40(2):107–115.
- [11] BALK M, SOFIA P, NEFFE A T, et al. Lignin, the lignification process, and advanced, lignin-based materials[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(14):11 668–11 714.
- [12] Wang T Y, Li H Y, Diao X Y, et al. Lignin to dispersants, adsorbents, flocculants and adhesives: A critical review on industrial applications of lignin[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 199 (1):116 715–116 736.
- [13] HARIDEVAN H, EVANS D A C, RAGAGAUSKAS A J, et al. Valorisation of technical lignin in rigid polyurethane foam: a critical evaluation on trends, guidelines and future perspectives[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23:8 725–8 753.
- [14] GOUVEIA J R, COSTA C L, TAVARES L B, et al. Synthesis of lignin-based polyurethanes: A mini-review[J]. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2019, 16(4):345–352.
- [15] WANG S Z, GAO W, XIAO L P, et al. Hydrogenolysis of biorefinery corn cob lignin into aromatic phenols over activated carbon-supported nickel[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, 3(2): 401–408.
- [16] 王继义,杨建雷.环氧植物油来源、合成和应用研究进展[J]. *山东化工*, 2023, 52(20):98–102.
- WANG Jiyi, YANG Jianlei. Reserch progress in source, synthesis and application of epoxidized plant oil[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2023, 52(20):98–102.
- [17] 周永红,潘政,张猛.生物基聚氨酯材料的研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2023, 57(1):1–12.
- ZHOU Yonghong, PAN Zheng, ZHANG Meng. Recent progress in synthesis and application of bio-based polyurethanes[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2023, 57(1):1–12.
- [18] 杨倩,刘贵锋,金灿,等.路易斯酸复合Pt/ZrO₂协同催化木质素还原降解制备酚类低聚物[J]. *林产化学与工业*, 2020, 40(6): 37–49.
- YANG Qian, LIU Guifeng, JIN Can, et al. Synergetic effects of Pt/ZrO₂ and lewis acid on reductive depolymerization of alkali lignin to phenolic oligomers[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2020, 40(6):37–49.
- [19] COMAN A E, PEYRTON J, HUBCA G, et al. Synthesis and characterization of renewable polyurethane foams using different biobased polyols from olive oil[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 149(6):363–372.
- [20] LIU G F, JIN C, HUO S P, et al. Preparation and properties of novel bio-based epoxy resin thermosets from lignin oligomers and cardanol[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 193B:1 400–1 408.