

碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料的制备、表征及性能

何 凯^{1,2}, 陈可可², 郭 明²

(1. 塔里木大学 生命科学学院, 新疆 阿拉尔 843300; 2. 浙江农林大学 理学院, 浙江 临安 311300)

摘要: 粗碱木质素经化学处理得到精制碱木质素, 精制碱木质素作为醇羟基物料与异佛尔酮二异氰酸酯通过一次发泡法合成制备碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料(RPUF), 通过红外光谱(IR)表征产物结构, 分析异氰酸酯指数、发泡剂、催化剂及泡沫稳定剂用量对 RPUF 产率的影响, 并考察了 RPUF 材料的热性能。结果表明: 成功合成 RPUF 功能材料, 聚乙二醇(PEG 400)、异佛尔酮二异氰酸酯、甲基硅油、辛酸亚锡和正戊烷用量及异氰酸酯指数均影响最终产物得率; 替代聚乙二醇的碱木质素比例不同, 合成制备 RPUF 的吸水率、热学性能表现相异; 合成反应中碱木质素添加剂量范围为 10%~15%时, 合成碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料的各项参数符合工业生产要求。本研究可为充分利用粗碱木质素制备相关功能材料提供有益参考。图 5 表 3 参 19

关键词: 碱木质素; 吸水率; 聚氨酯泡沫; 热性能分析

中图分类号: S781.4; O636.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-0756(2012)02-0203-07

Preparation, characterization, and properties of lignin based, rigid polyurethane foam materials

HE Kai^{1,2}, CHEN Ke-ke², GUO Ming²

(1. College of Life Sciences, Tarim University, Alaer 843300, Xingjiang, China; 2. School of Sciences, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: The product structure was characterized by infrared spectroscopy (IR); the influence factors on alkali lignin based rigid polyurethane foam (RPUF) productivity were analyzed using the isocyanate index with the amount of foam, catalyst, and foam stabilizer as indicators; and the thermal RPUF properties were determined. Refined alkali lignin was obtained after chemical treatment of raw alkali lignin. RPUF was synthesized by the foam method using refined alkali lignin as the alcohol hydroxyl material and isophorone diisocyanate as the reactant. Results showed that RPUF was successfully synthesized with the amount of polyethylene glycol 400 (PEG 400), isophorone diisocyanate, methyl silicone oil, stannous octoate, and n-pentane as well as the isocyanate index all affecting ultimate productivity. Different composition ratios of alternative polyethyleneglycol alkali lignin affected the water absorption rate and thermal properties of RPUF. When the alkali lignin additive was in the 10% - 15% range, the synthesized lignin-polyurethane foam material parameters met industrial production requirements. Thus, this research could provide a helpful method for complete usage of unused raw alkali lignin. [Ch, 5 fig. 3 tab. 19 ref.]

Key words: alkali lignin; water absorption rate; rigid polyurethane foam (RPUF); thermal property analysis

随着石油、煤炭等不可再生资源总量的日趋减少, 未来的工业生产原料来源将面临日趋紧张的局面, 由生物质资源转化形成新材料、高值化工新原料正成为一种发展新趋势。木质素资源为生物质资源的重要来源之一, 其高效利用及资源化转化技术已成为目前的研究热点^[1-2]。国内外许多研究者已经开

收稿日期: 2011-07-04; 修回日期: 2011-09-01

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y5090179); 浙江农林大学科研创新基金资助项目(2112009007)

作者简介: 何凯, 从事生物质功能材料研究。E-mail: hekai_2009sina.cn。通信作者: 郭明, 教授, 博士, 从事环境友好材料等研究。E-mail: guoming@zafu.edu.cn

展了大量的基础性工作。如 Saraf 等^[3-4]采用羟丙基木质素制备聚氨酯材料；Shigeo 等^[5]利用 TG-FTIR 研究了含有木质素聚氨酯材料的热降解机理；Zhang 等^[6]研究了硝基木质素制备聚氨酯的机械性能；李燕等^[7]采用 FT-IR 和 ³¹P-NMR 光谱研究了木质素制备聚氨酯泡沫的结构；Hatakeyama 等^[8-9]对木质素的结构进行了研究并利用木质素合成聚氨酯薄膜。聚氨酯(简称 TPU)是由二异氰酸酯或多异氰酸酯与聚醚多元醇或聚酯多元醇或其他小分子多元醇等原料制成的聚合物。原料种类及含量组成不同，产品形态及其性能不同，通过选择合适的原料，可以得到性能不同的系列产品。聚氨酯材料在泡沫塑料、弹性体、油漆涂料、胶黏剂、密封胶、合成革涂层树脂、弹性纤维等领域有着广泛用途。其中，聚氨酯弹性体是关注的热点研究领域，其具有特有的软硬链段嵌段共聚化学结构，以及微相分离的物理结构，使其具有优异的化学性能及物理性能。TPU 材料制备中，目前多采用石油化学品作为生产原料，在消耗石油资源的同时，TPU 的生产废弃物给环境造成了严重污染。因此，寻找替代资源，生产环保型 TPU 成为聚氨酯工业的发展趋势之一，其中，产量巨大、可再生的生物质材料是人们重视和青睐的理想替代资源。碱木质素是一种来源丰富、价格低廉的可再生生物质资源，利用碱木质素材料替代石化原料制备 TPU 是颇具新意的研究。木质素是一种分子结构中含有氧代苯丙醇或其衍生物结构单元的芳香性高聚物，木质素结构单元中存在大量的醇羟基，可以替代多元醇作为合成聚氨酯泡沫功能材料的合成原料，这样可以减少多元醇的用量，从而大大降低聚氨酯的生产成本。在木质素的诸多应用研究中，利用木质素的羟基反应来制备木质素衍生物产品常有文献报道，木质素在聚氨酯中的应用不仅是生物质资源利用的一个途径，还可能赋予聚氨酯优良的耐热以及压缩性能^[10-11]等新特征，但该领域的研究有待深入开展。本研究预探求利用造纸黑液提取碱木质素^[12]为原料，通过化学方法精制^[13]，聚合制备木质素聚氨酯，再经调配发泡，合成可用作隔热保温、充填和防水材料的木质素-聚氨酯泡沫功能材料^[14]，为木质素资源的充分利用提供基础性工作。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

粗碱木质素(中国山东高唐县鑫亚化工科技有限公司)；1,4-二氧六环(AR, 中国杭州汇普化工仪器有限公司)；盐酸(AR, 中国巨化集团公司试剂厂)；氢氧化钠(AR, 浙江中星化工试剂有限公司)；聚乙二醇 400 (AR, 中国上海浦东高南化工厂)；异佛尔酮二异氰酸酯 (AR, 中国南京化成工业株式会社)；甲基硅油(AR, 中国绍兴宇诺有机硅材料有限公司)；辛酸亚锡(亚锡质量分数 26.5%~27.5%, AR, 中国国药集团化学试剂有限公司)；正戊烷(AR, 中国上海凌峰化学试剂有限公司)；pH 试纸，实验用水均为二次蒸馏水。

STA-409PC 型同步热分析仪(德国耐驰公司)；IRPrestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪(日本岛津公司)；微型植物粉碎机(中国天津市泰斯特仪器有限公司)；NB8-4LB 型行星球磨机(中国长沙天创化工有限公司)；DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(中国巩义市予华仪器有限责任公司)；S-212 恒速搅拌器(中国上海申胜生物技术有限公司)；Mettler Toledo AB104-14 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司)；DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱(中国上海一恒科技有限公司)；DZF-6020 型真空干燥箱(中国上海精宏实验设备有限公司)；FW-4A 型压片机(中国天津光学仪器厂)；SHZ-C 型循环水真空泵(中国巩义市予华仪器有限责任公司)；分子筛(200 目, 中国上虞市华美仪器纱筛厂)；其他常规仪器及装置。

1.2 粗碱木质素的精制

粗碱木质素用水调节质量浓度至 $300.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $50.0\sim 100.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调节至 pH 13.0~14.0，使碱木质素完全溶解。过滤除去不溶物，体积分数为 12% 盐酸 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下调 pH 2.0 左右，沉淀出碱木质素。过滤，反复用蒸馏水洗滌沉淀至中性， $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下真空干燥 36 h，得到精制碱木质素。

1.3 聚氨酯泡沫功能材料的合成

适量聚乙二醇(PEG 400)放入烧杯，称取不同质量的碱木质素(相对 PEG 400 的质量分数依次为 0, 100.0, 150.0, 200.0 和 $250.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)溶解在含有 1,4-二氧六环(相应碱木质素量的 14 倍)溶液中，并倒入烧杯，两者的总质量为 20.00 g。依次加入辛酸亚锡 0.05 g，甲基硅油 0.25 g，电动搅拌机充分搅拌。称取 32.10 g 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)迅速加入烧杯中，形成聚氨酯预聚体。滴加正戊烷/水(发泡剂)1.50

g, 搅拌 12~13 s 后, 室温下自由发泡 93~100 s。在烧杯中放入转子, 集热式恒温加热磁力搅拌器中恒温 55 °C 熟化 24 h, 取出, 观察聚氨酯泡沫功能材料的规整度、颜色, 真空干燥箱中保存。

1.4 碱木质素、聚氨酯泡沫功能材料的结构表征

IRPrestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪测定不添加碱木质素以及添加碱木质素 100.0~250.0 g·kg⁻¹ 聚氨酯泡沫功能材料的红外光谱, 采用溴化钾压片法制样, 扫描波数范围 4 000~500 cm⁻¹。

1.5 聚氨酯泡沫功能材料的性能测试

取 20.00 g 左右各样品, 微型植物粉碎机中粉碎, 放入球磨机中粉碎, 获得粉末状固体, 待测。

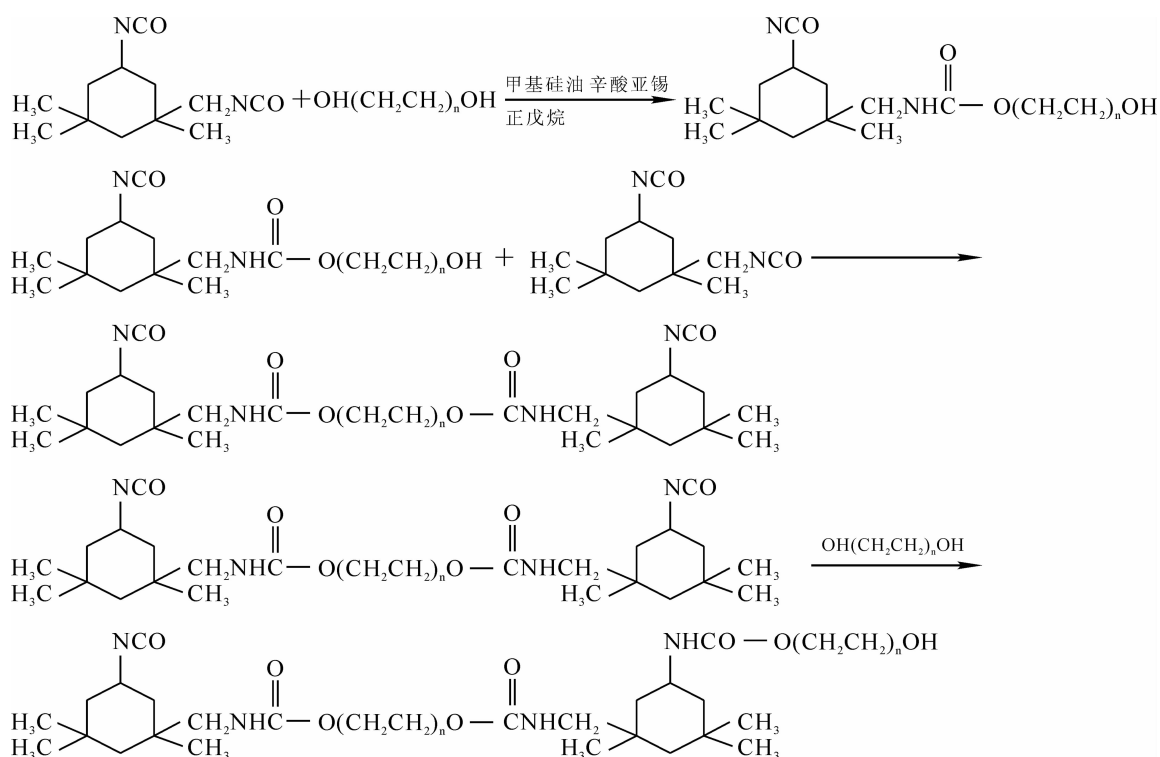
1.5.1 碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料吸水率测定 称量初始试样质量 m_1 , 装进网笼, 浸入水中, 使试样顶面距水面约 5 cm, 搅拌赶除试样上的气泡, 取出样品 3 min 之内, 用滤纸迅速吸去各试样表面水分, 称量试样吸水后的质量 m_4 ^[15]。体积吸水率 ϕ 计算公式为: $\phi = (m_4 - m_1) / V_0 \times 100\%$ 。

1.5.2 热性能检测 STA-409PC 型同步热分析仪分别对空白试样及不同含量精制碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料样品进行热失重(TG)及示差扫描量热分析(DSC)测定, 测定条件: 氮气氛围(流量为 25.0 mL·min⁻¹) 升温速度 10 °C·min⁻¹, 测试温度范围为室温至 600 °C; 样品质量为 8.0~9.0 mg。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯泡沫功能材料的合成

制备聚氨酯泡沫功能材料的反应方程式可表示如下:



异佛尔酮二异氰酸酯与聚乙二醇发生亲核加成反应, 因为具体合成反应时异佛尔酮二异氰酸酯过量 15%, 故聚乙二醇应该完全反应, 聚乙二醇反应消耗后反应即停止。经合成反应得到的产物, 经观察, 其有明显的泡体形成, 外观比较规整, 硬度较好, 表明得到不易碎裂的聚氨酯泡沫功能材料。

2.2 傅立叶变换红外光谱分析结果

红外光谱是表征分子结构的一种有效手段。不同来源的碱木质素其主要成分分子的芳香环上引入不同官能团时, 图谱略有差异。本实验使用的碱木质素的红外光谱如图 1 所示。图 1 可见: 碱木质素在 1 127 cm⁻¹ 处出现较大吸收峰, 归属于碱木质素中紫丁香结构中芳香环上 C—H 的面内弯曲振动; 在 1 229 cm⁻¹ 处与碱木质素结构中 C—C 与 C—O 伸缩振动有关的吸收峰也显示出较强的吸收峰, 此处缩合的愈创木基特征较强, 表明碱木质素分子的主体结构为紫丁香丙烷-愈创木基丙烷。对不同碱木质

素含量的聚氨酯泡沫功能材料进行红外光谱分析,结果如图2所示。由图2结合文献报道^[16-17],分析聚氨酯分子各官能团谱峰归属的结果列于表1^[18]。

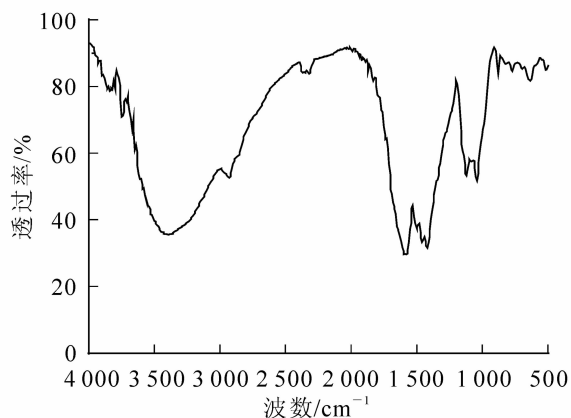


图1 碱木质素的红外光谱图

Figure 1 IR spectra of lignin

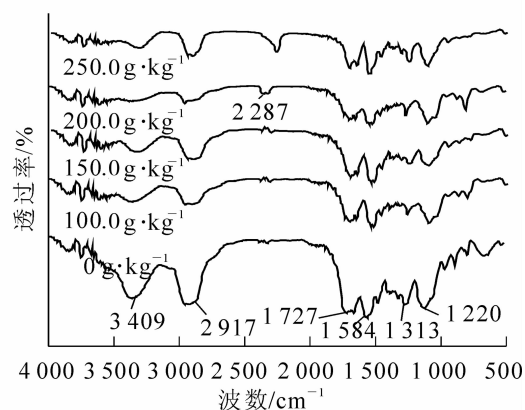


图2 不同含量碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料的 FT-IR 谱

Figure 2 FT-IR spectra of lignin-polyurethane foam functional materials

图2结合表1可见:碱木质素替代聚乙二醇制备的聚氨酯泡沫功能材料与用聚乙二醇制备的聚氨酯泡沫功能材料相比,化学结构无明显改变。碱木质素含量为0时,2287 cm⁻¹的异氰酸酯吸收峰没有出现,说明此时异氰酸酯单体完全反应;而随着碱木质素代替聚醚多元醇含量的增加,此峰明显变大,由此推断出木质素的添加影响了单体中的一N=C=O反应。同时,与碱木质素红外谱图相比,合成的聚氨酯泡沫功能材料中,1166,1127,1229 cm⁻¹谱峰强度明显减弱,说明具有一OH结构的对羟基苯基丙烷、愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷结构明显减少,由此可见:碱木质素中含有一OH官能团的结构直接与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)发生了链交联反应,生成了聚胺基甲酸酯结构。

表1 碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料红外光谱特征吸收峰

Table 1 IR absorption peaks of lignin- polyurethane foam functional materials

官能团	波数/cm ⁻¹	官能团	波数/cm ⁻¹
酰胺的N—H伸缩振动	3409	苯环的C—H伸缩振动	3120
累积双键—N=C=O振动	2287	羰基化合物—C=O伸缩振动	1727
苯环骨架振动	1600~1400	酰胺的N—H弯曲振动	1535~1513
酰胺的C—N伸缩振动	1412	芳香族胺类化合物C—N伸缩振动	1310
—C=O弯曲振动	1220	苯环的面外弯曲振动	700

同时,分析图2可见:碱木质素并不只是作为填料以简单共混的形式分散于聚氨酯泡沫功能材料中,而是参与了与异氰酸酯基的成链反应,这表明碱木质素在一定含量范围内可以作为反应物料代替聚乙二醇。分析合成制备的产品,随着碱木质素质量分数的增加,出现单体反应不完全和因碱木质素活性低而造成聚氨酯泡沫功能材料各项表观性质下降的现象,因此,在添加碱木质素时应合理控制反应程度和添加量,从而在最大程度降低成本的同时保证产品性能。

2.3 碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料的性能分析

2.3.1 碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料的吸水率 聚氨酯泡沫功能材料在其加工、运输过程中,会吸收环境中的水分,吸湿后可发生潮解、霉变并影响各项性能,因此,研究聚氨酯泡沫功能材料制品的吸水性能对其应用性能有着重要意义^[19]。本实验研究了不同碱木质素添加量对碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料吸水率的影响,结果如表2所示。从表2平均值可见,随着碱木质素添加量的增加,聚氨酯泡沫功能材料的吸水率逐渐增大,且递增速度相近,几乎呈线性增长趋势;本实验条件下碱木质素达到250.0 g·kg⁻¹时,合成的聚氨酯泡沫功能材料产品吸水率平均值未到达5.00%,说明当碱木质素添加量达到250.0 g·

表 2 碱木质素质量分数与聚氨酯泡沫功能材料吸水率的关系

Table 2 Relationship between lignin content and water absorption polyurethane foam functional materials

序号	添加不同质量分数碱木质素的吸水率/%				
	0	100.0	150.0	200.0	250.0 g·kg ⁻¹
1	1.60	2.68	2.95	3.26	3.90
2	1.22	2.64	2.90	3.61	3.88
3	1.78	2.40	3.17	3.54	3.69
平均值	1.53	2.57	3.00	3.43	3.84

kg⁻¹ 时吸水率指标仍符合硬质聚氨酯泡沫功能材料的参数要求。

2.3.2 热质量分析及示差扫描热分析 热质量分析(TG)就是在程序控制温度下测量获得物质的质量与温度关系的一种技术。TG 分析能准确地测量热环境条件下物质的质量变化及变化速率。本实验通过对 TG 和微商热质量分析 (DTG)的测试,研究了碱木质素对聚氨酯泡沫功能材料热性能的影响。对空白聚氨酯和碱木质素为 100.0, 150.0, 200.0, 250.0 g·kg⁻¹ 的聚氨酯泡沫功能材料进行了分析,其热质量曲线和热质量微分曲线分别见图 3~4,相应数据见表 3。图 3 结合表 3 可见:碱木质素为 100.0, 150.0, 200.0, 250.0 g·kg⁻¹ 的聚氨酯泡沫功能材料为 250 ~380 °C 的分解百分率低于未添加碱木质素的纯聚氨酯泡沫功能材料,说明在热分解过程中,碱木质素的耐热性起到了阻碍聚氨酯分解的作用,从而提高了聚氨酯泡沫功能材料的耐热性能。分解温度在 320 ~350 °C 之间,添加碱木质素的聚氨酯泡沫功能材料的热性能更优良。这也侧面证明了碱木质素与异氰酸酯发生了交联反应,要破坏新形成的键需要更高的能量,既碱木质素的加入使得材料的热稳定性得以提高。在碱木质素含量 100.0 g·kg⁻¹ 时有 40.6 g·kg⁻¹ 的质量残留,因此,在木质素合成聚氨酯泡沫功能材料的生产中可以将碱木质素上限控制在 100.0 g·kg⁻¹ 左右。图 4 结合表 3 可知:纯聚氨酯泡沫功能材料与碱木质素质量分数为 100.0, 150.0, 200.0, 250.0 g·kg⁻¹ 聚氨酯泡沫功能材料的分解温度分别为 320.9, 335.6, 342.3, 328.6, 325.4 °C,由此说明,碱木质素质量分数较低时可以提高聚氨酯的分解温度,而木质素质量分数较高时则会使它降低,应该是碱木质素用量高时有少量未完全参与反应,对聚氨酯微相分离产生一定破坏而造成的^[15]。因此,在碱木质素合成聚氨酯泡沫功能材料的生产中可以将碱木质素控制在 150.0 g·kg⁻¹ 以下。高聚物的玻璃化转变温度(Tg)是一个非常重要的物性数据。本实验通过对所制备的聚氨酯泡沫功能材料进行示差扫描量热分析(DSC)测定,考察碱木质素质量分数对聚氨酯泡沫功能材料 Tg 的影响,实验结果如图 5 所示。图 5 所示:添加碱木质素的聚氨酯泡沫功能材料与未添加碱木质素的空白聚氨酯泡沫功能材料有着相似的 DSC 曲线,都只有一个玻璃化转变温度,说明碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料也是一个均相体系,除空白试样以外,

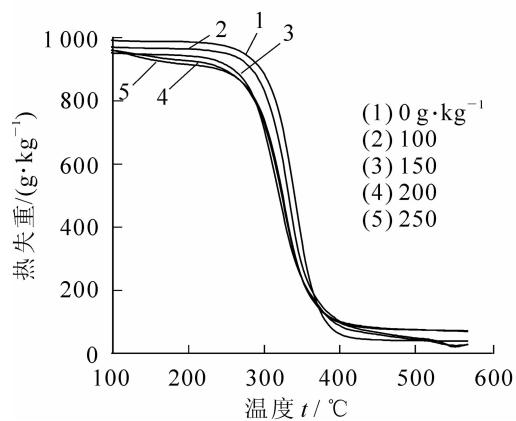


图 3 不同碱木质素聚氨酯泡沫功能材料的 TG 曲线

Figure 3 TG curves of polyurethane foam functional materials with different lignin content

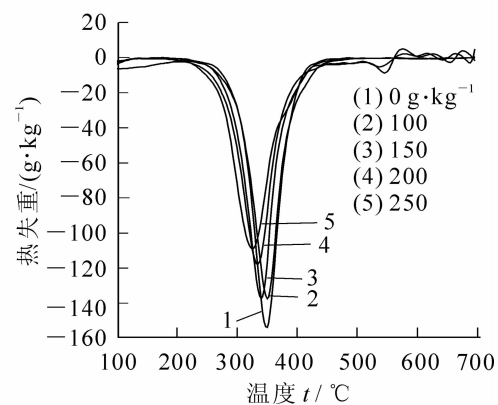


图 4 不同碱木质素聚氨酯泡沫功能材料的 DTG 曲线

Figure 4 DTG curves of polyurethane foam functional materials with different lignin content

表3 不同碱木质素质量分数的聚氨酯泡沫功能材料的TG实验数据

Table 3 TG experimental data of different lignin-polyurethane foam functional materials

碱木质素/(g·kg ⁻¹)	失重范围/°C	质量变化/(g·kg ⁻¹)	残余质量/(g·kg ⁻¹)	分解温度/°C
0	283.7~320.9	928.5	34.9	320.9
100.0	296.4~365.1	829.5	40.6	335.6
150.0	299.4~362.4	832.4	38.2	342.3
200.0	302.7~364.1	841.6	37.1	328.6
250.0	311.0~368.1	874.3	35.6	325.4

其他碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料在250~330 °C之间没有明显的放热峰出现,证明碱木质素在聚氨酯泡沫功能材料中与3-异氰酸酯基亚甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(IPDI)发生了交联反应而不是以填料形式存在。纯聚氨酯泡沫功能材料与含碱木质素100.0, 150.0, 200.0, 250.0 g·kg⁻¹试样的玻璃化转变温度分别为261.2, 267.4, 273.6, 275.3, 283.0 °C,说明随着碱木质素质量分数的增加,聚氨酯泡沫功能材料的玻璃化转变温度逐渐升高,分析其原因有以下几个可能:①碱木质素与异氰酸酯发生了交联反应,交联密度的增加引起玻璃化温度的升高;②

碱木质素主体单元结构为苯丙烷、苯环等刚性基团的内聚能较大,这些单元的玻璃化温度高,苯环数目的增多,造成聚合物玻璃化温度的提高;③碱木质素替代多元醇合成聚氨酯泡沫功能材料引入的高分子结构,增加了无定形分子链运动的阻力,从而使得玻璃化温度升高。

3 结论

本研究以精制碱木质素作为醇羟基物料,通过一次发泡法与异佛尔酮二异氰酸酯合成制备碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料(RPUF),获得如下结果:①成功制备了碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料(RPUF),通过红外光谱(IR)表征了RPUF产物的结构。利用热质量(TG)和示差扫描热量(DSC)分析测试了产物(RPUF)的热性能。TG结果表明:碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料的耐热性优于纯聚氨酯泡沫功能材料。DTG结果表明:碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料中碱木质素的质量分数应控制在100.0~150.0 g·kg⁻¹。DSC结果表明:碱木质素-聚氨酯泡沫功能材料是通过化学交联反应形成均相体系。②通过吸水性能测定表明:随着碱木质素的添加,聚氨酯泡沫功能材料的吸水率呈上升趋势,当碱木质素添加量达到100.0~150.0 g·kg⁻¹时吸水率仍接近工业产品标准。③本研究所得结果期待对利用碱木质素制备聚氨酯泡沫功能材料的深入研究提供有益参考。

参考文献:

- [1] NI P, THRING R W. Synthesis of polyurethane from solvolysis lignin using a polymerization catalyst: mechanical and thermal properties [J]. *Int J Polym Mat*, 2003, **52** (8): 685 - 686.
- [2] HATAKEYAMA T, MATSUMUMOTO Y, ASANO Y, *et al.* Glass transition of rigid polyurethane foams derived from sodium lignosulfonate mixed with diethylene, triethylene and polyethylene glycols [J]. *Thermochimica Acta*, 2004, **416** (1/2): 29 - 30.

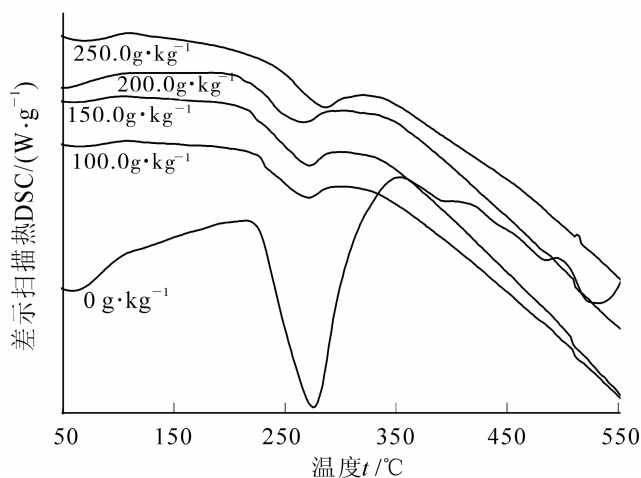


图5 不同碱木质素质量分数聚氨酯泡沫功能材料的DSC曲线
Figure 5 DSC curves of different lignin-polyurethane foam functional materials

- [3] SARAF V P, GLASSER W G, WILKES G L, *et al.* Engineering plastics from lignin (VI) Structure-property relationships of PEG-containing polyurethane networks [J]. *Appl Polym Sci*, 1985, **30** (5): 2207 – 2208.
- [4] SARAF V P, GLASSER W G, WILKES G L, *et al.* Engineering plastics from lignin (VII) Structure property relationships of poly (butadiene glycol)-containing polyurethane networks [J]. *Appl Polym Sci*, 1985, **30** (9): 3809.
- [5] HIROSE S, KOBASHIGAWA K, LZUTA Y, *et al.* Thermal degradation of polyurethanes containing lignin studied by TG-FTIR [J]. *Polym Int*, 1998, **47** (3): 247 – 248.
- [6] ZHANG Lina, HUANG Jin. Effects of nitrolignin on mechanical properties of polyurethane-nitrolignin films [J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, **80** (8): 1213 – 1219.
- [7] 李燕, 敖日格勒, 沙舟, 等. 木质素基聚氨酯泡沫的合成[J]. 中国造纸学报, 2008, **23** (3): 55 – 58.
LI Yan, AORI Gele, SHA Zhou, *et al.* Synthesis of acetic acid lignin polyurethane foams [J]. *Trans China Pulp Pap*, 2008, **23** (3): 55 – 58.
- [8] HATAKEYAMA T, HATAKEYAMA H. *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites* [M]. New York: *Kluwer Academic Publishers*, 2004.
- [9] HATAKEYAMA H, NAKAYSCHI A, HATAKEYAMA T. Thermal and mechanical properties of polyurethane-based geocomposites derived from lignin and molasses [J]. *Appl Sci Manuf*, 2005, **36** (5): 698 – 699.
- [10] THRING R W, VANDERLAAN M N, GRIFFIN S L. Polyurethanes from alcell lignin [J]. *Biomass & Bioenergy*, 1997, **13** (3): 125 – 130.
- [11] VANDERLAAN M N, THRING R W. Polyurethanes from Alcell lignin fractions obtained by sequential solvent extraction [J]. *Biomass & Bioenergy*, 1998, **14** (5/6): 525 – 531.
- [12] 于菲, 刘志明, 方桂珍, 等. 碱木质素基硬质聚氨酯泡沫的合成及其力学性能表征[J]. 东北林业大学学报, 2008, **36** (12): 64 – 65.
YU Fei, LIU Zhiming, FANG Guizhen, *et al.* Preparation and performance characterization of alkali lignin-based rigid polyurethane foam [J]. *J Northeast For Univ*, 2008, **36** (12): 64 – 65.
- [13] JIN H, LU Weiyang, SCHEFFEL S, *et al.* Fullfield characterization of mechanical behavior of polyurethane foams [J]. *Int J Solid Struct*, 2007, **44** (21): 6930 – 6944.
- [14] 韩非, 辛浩波, 张云峰. 聚氨酯弹性体的合成及表征[J]. 青岛科技大学学报, 2008, **29** (1): 43 – 46.
HAN Fei, XIN Haobo, ZHANG Yunfeng. Synthesis and characterization of polyurethane elastomers [J]. *J Qingdao Univ Sci Technol*, 2008, **29** (1): 43 – 46.
- [15] 吴耿云, 程贤魁, 杨相玺. 高沸醇木质素聚氨酯的合成及其性能[J]. 精细化工, 2006, **23** (2): 165 – 169.
WU Gengyun, CHENG Xiansu, YANG Xiangxi. Synthesis and properties of HBS ligninmodified polyurethane [J]. *Fine Chem*, 2006, **23** (2): 165 – 169.
- [16] CIOBANU C, UNGUREANU M, IGNAT L, *et al.* Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method [J]. *Ind Crops Prod*, 2004, **20** (2): 231 – 241.
- [17] YANG Haiping, YAN Rong, CHEN Hanping, *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. *Fuel*, 2007, **86** (12/13): 1781 – 1788.
- [18] 罗宁, 王得宁, 应圣康. 聚氨酯红外光谱氢键化谱带的归属与定性分析[J]. 合成橡胶工业, 1995, **18** (4): 200 – 203.
LUO Ning, WANG Dening, YING Shengkang. Infrared spectral analysis of hydrogen bonding in polyurethane [J]. *China Synthetic Rubber Ind*, 1995, **18** (4): 200 – 203.
- [19] 陈晓丽, 张凯, 王彤伟, 等. 高密度聚氨酯硬泡吸失水性能的研究[J]. 聚氨酯工业, 2003, **18** (3): 47 – 79.
CHEN Xiaoli, ZHANG Kai, WANG Tongwei, *et al.* Study on water absorption-desorption properties of high density rigid polyurethane foam materials [J]. *Polyurethane Ind*, 2003, **18** (3): 47 – 49.