

# 木质素分散性的应用研究进展\*

张 晖 周万鹏 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:** 论述了近年来木质素的分散性以及木质素基分散剂在染料、农药、陶瓷等领域的应用现状。木质素相对分子质量高且分布范围窄有利于改善分散性; 在一定范围内, 木质素亲水基团含量的提高可促进吸附量的提高; 以碱木质素为原料制备的分散剂具有高沾污性, 可采用接枝反应封闭发色基团实现降色。木质素分散剂的分散机理主要有静电作用和空间位阻作用两种。叙述了目前木质素基分散剂存在的分散能力差、高温稳定性差等主要问题, 提出可能的解决方法。最后对木质素基分散剂的后续发展作出展望。

**关键词:** 木质素; 分散剂; 应用

中图分类号: TS79

文献标识码: A

文章编号: 1671-4571(2016)04-0022-05

木质素是自然界中存在的除纤维素之外第二丰富的生物质资源。当前工业木质素主要来源于制浆造纸废液, 以硫酸盐木质素和木质素磺酸盐为主, 此外生物炼制技术的迅速发展也产生了新品种的工业木质素。在当前石油资源日益枯竭的背景下, 储量丰富的生物质资源以其所具有的可再生、可降解等特性而受到各方重视。工业木质素产量巨大、价格低廉、来源丰富, 为木质素的大规模利用创造了前提条件。

木质素分子中含有酚羟基、醇羟基、羰基、羧基和共轭双键等多种活性基团, 可以进行磺化、硝化、卤化、烷基化、缩聚或接枝共聚等多种化学反应。改性后木质素具有良好的吸附性、润湿性、分散性和流变性, 可作为助剂应用于染料、农药、陶瓷、水泥、水煤浆以及石油钻井等众多领域, 起到螯合、粘结、分散等作用<sup>[1]</sup>。

## 1 木质素的分散性

亚硫酸盐法制浆获得的木质素磺酸盐分子中含有强亲水性的磺酸基以及疏水的苯丙烷结构, 具有一定的表面活性。其中的亲水性基团尤为重要。这样的木质素可制成分散剂。工业碱木质素经过后续磺化或磺甲基化改性处理, 也可以制备分散剂。

木质素分散剂的吸附和亲水两个基团同时起作用。吸附基的作用是使木质素吸附在被分散颗粒上, 而亲水基的作用则是与水分子相互作用生成双层膜, 用来防止颗粒的凝聚。因此, 木质素分散性的关键因

素是吸附基和亲水基之间的平衡。一般来说, 木质素分散剂的亲水基团少, 吸附基团多, 会使分散体系的高温分散性和热稳定性表现良好, 反之, 木质素分散剂的亲水基团多, 吸附基团少, 会使分散体系的高温分散性和热稳定性表现欠佳<sup>[2]</sup>。

对于木质素基分散剂而言, 不论在哪个领域应用, 其作为分散剂对体系的分散机理基本相同, 主要包括静电作用力和空间位阻作用<sup>[3]</sup>: 1) 静电作用力。溶液中带电颗粒双电层的交叉重叠使得互相靠近的颗粒产生了静电作用。同种电荷颗粒带有排斥作用力, 而不同电荷颗粒带有吸引作用力。木质素分散剂吸附于颗粒表面, 通过改变颗粒表面电位而影响颗粒间的静电作用力。2) 空间位阻作用。木质素分散剂具有复杂的空间结构, 吸附在颗粒表面形成高分子保护膜, 阻止了颗粒的进一步靠近和颗粒的团聚, 增加了分散体系的稳定性, 木质素分子量的大小对空间位阻效应有一定的影响。

## 2 木质素染料分散剂

染料分散过程主要包括润湿、颗粒群的粉碎、稳定三个阶段。染料经润湿、粉碎后得到的分散颗粒的悬浮液, 是一种热力学不稳定体系, 颗粒相遇时又可能产生团聚。所以, 体系中往往需要添加能降低彼此不稳定性或在动力学上提供位垒的物质—分散剂, 从而抵抗颗粒的聚集, 使分散状态保持相对稳定。

作者简介: 张晖, 男, 博士研究生, 主要从事植物生物质转化与应用的研究。

\* 基金项目: 绿色轻工材料湖北省重点实验室开放基金(科(2013)重点-2号)。

## 2.1 木质素染料分散剂产品及特性

木质素由于其原料丰富,具有生物降解性,被称为“绿色”产品,以木质素制备染料分散剂在环保廉价的同时,对多种活性染料均具有良好的分散效果,使其在印染行业中受到越来越多的重视。

目前,市场上销售的染料分散剂有研磨型和填充型两大类,后者也称作“稀释剂”。一般先用部分研磨型分散剂助磨染料,当其粒径达到要求后添加填充型分散剂使其最终标准化。高品质染料分散剂应具备良好的助磨性,较好的耐热稳定性及高温分散性,并具有沾污轻,对偶氮染料还原性弱,黏度低,起泡性弱的特点<sup>[4]</sup>。木质素染料分散剂因环境友好和绝对的价格优势成为染料分散剂的首选,近年来对木质素的不断研究制备出了性能较好的染料分散剂品种。美国 Meadwestvaco 公司、挪威 Borregaard 公司和加拿大 Reed 公司是世界上生产和销售木质素分散剂最大和最主要的公司,生产木质素磺酸盐牌号众多,相对分子质量较大,通常在 10000 ~ 50000 之间,性能优良,能满足各个方面的性能需要。

## 2.2 木质素染料分散剂研究进展

曾有研究用聚乙二醇环氧化物与木质素复配使用<sup>[5]</sup>。但复配不能改变木质素中的活性基团。因此,人们更多的将木质素进行化学改性来制备分散剂,近年来相关研究层出不穷。有专利<sup>[6]</sup>报道了用伯胺盐改性木质素磺酸盐,它对各种染料都有良好的相容性,提高了其作为研磨助剂和分散剂的使用性能与分散等级。Qin<sup>[7]</sup>以松木碱木素为原料,通过交联反应制备了一种相对分子质量高、颜色较浅的羟丙基磺化木质素,在染料分散性、沾色性、热稳定性方面表现良好。

还有相关研究探讨了相对分子质量对木质素染料分散剂的性能影响<sup>[8]</sup>。可通过控制醚化反应程度来获得不同  $M_w$  的改性木质素分散剂。 $M_w$  越高,改性产物酚羟基封闭效应越明显。当  $M_w$  为 11020 时,该改性木质素分散剂具备良好的分散及热稳定性,且染料吸附量达到 85.17%。该实验证实醚化反应可有效提高分散剂相对分子质量,并进一步拓展了木质素基分散剂的应用范围。

科研工作者还利用新的表征手段来探寻木质素的分散及吸附原理。Qin 等<sup>[9]</sup>利用石英晶体微天平与原子力显微镜为辅助工具,探讨了木质素磺酸钠 NaSL 和醛基萘磺酸钠 NSF 在染料上的吸附特性。实验结果表明 NaSL 与 NSF 在染料表面形成膜层很

薄,且不稳定。随粒子强度的增加,两者吸附量显著提高。由于更高的吸附量,以及可在染料表面形成粘弹性吸附层,所以 NaSL 在热稳定性方面更具优势。

目前我国木质素染料分散剂普遍质量不高,原因在于制备分散剂的原料主要是碱木质素,而非由亚硫酸盐法蒸煮得到的木质素磺酸盐。由于国内依靠亚硫酸盐法制浆的企业极少,因此主要是利用烧碱法或硫酸盐法蒸煮得到的碱木质素或硫酸盐木质素,经后续磺化制得分散剂。因为碱木质素或硫酸盐木质素分子量低,颜色较深,水溶性差,而且碱木质素磺化产物结构与亚硫酸盐蒸煮得到的木质素磺酸盐结构差异较大,所以国内生产的许多木质素类分散剂性能不理想。

尽管如此,人们并未中断对木质素基染料分散剂的研究。刘明华等<sup>[10]</sup>直接利用碱法制浆黑液制备染料分散剂,在 130℃ 和 150℃ 时均能达 4 级,染料分散剂的分散力在 95% 以上。该工艺操作简单,可有效减少产品形成和使用过程对环境的污染。此外还有多项研究<sup>[7-8]</sup>利用碱木质素制备染料分散剂,所得产品的扩散力及耐热稳定性等有显著提高。

由于木质素类染料分散剂在性能上的一些突出优点,据报道<sup>[11]</sup>国外的分散染料加工助剂中木质素类分散剂用量高达 95%。而我国此类助剂中木质素类分散剂用量仅为 30% ~ 40%,且其中的 50% 还需要依靠进口。因此,我国木质素基染料分散剂的研究和应用还需进一步加强。

## 3 木质素农药分散剂

农药的生产及使用量在快速增长,在保证农业生产的同时也带来了严重的环境问题:例如传统的乳油剂型消耗大量的有机溶剂;可湿性粉剂在制备过程中容易造成粉尘污染;水乳剂和微乳剂有毒害性<sup>[12]</sup>。在此背景下,推广绿色环保型农药将是大势所趋。在农药的制备过程中加入木质素分散剂,可以提高农药的悬浮性、润湿性、渗透性和扩散性等理化性能,从而达到提高药效的目的。木质素分散剂来源丰富、价格低廉,与多数农药有良好的相容性,在固体制剂和液体制剂中都能发挥良好的润湿分散效果,因此在农药领域的应用受到越来越多的关注。

### 3.1 主要优点

木质素基分散剂用在农药剂型加工中有以下突出的优点<sup>[13]</sup>: 1) 与各类农药活性成分都有良好的相容性。2) 无论在农药固体制剂还是液体制剂下都有

良好的分散性,有时还具有一定的润湿性。3) 绿色环保,在自然界中可以生物降解。4) 资源丰富,价格低廉。5) 不仅有很好的分散作用,还有抗沉淀和保护胶体的作用。6) 能起着与金属离子螯合剂作用。7) 能增强悬浮剂的抗硬水能力。在我国销售农药表而活性剂的企业有亨斯迈、科莱恩、北京广源益农等。这些企业的产品已经树立了品牌,如科莱恩的分散剂 Dispersogen LFS 以及维实伟克、鲍利葛的木质素磺酸盐都是典型的代表。

### 3.2 研究进展

近年来,关于木质素基农药分散剂的研究不断涌现。Kotzian<sup>[14]</sup>将木质素磺酸盐、聚乙二醇辛基酯磺酸盐和十二烷基硫酸钠进行复配,作为悬浮剂的分散剂,制备出的产品既能杀虫,又能除杂草。张大侠等<sup>[15]</sup>筛选出了5%已唑醇悬浮剂配方,实验发现木质素磺酸钠掺量为3.5%时,得到的悬浮剂配方表现理想,可大大减少研磨时间,提高了筛选效率。董广新等<sup>[16]</sup>将木质素磺酸钠应用于新研制的杀菌剂中,发现木质素磺酸钠的掺量为3%时,制备出的唑胺菌酯悬浮剂悬浮率高达98%,质量稳定且分解率低,适用于防治小麦白粉病等。王凤芝<sup>[17]</sup>通过优化组合法确定了40%戊唑醇·多菌灵水悬浮剂的最佳配方,实验发现添加一定量的脱糖木质素磺酸钠,产品的悬浮率可达到90%以上,热贮分解率小于5%,各项指标符合悬浮剂的要求。贺政等<sup>[18]</sup>制备了木质素羧酸盐,羧甲基化改性可大幅度提高碱木质素的羧基含量,使其水溶性和分散性得到较大改善。通过和润湿剂、助分散剂复配,筛选了用于40%腈菌唑可湿性粉剂的优选配方,常温 and 热贮悬浮率分别可达到91.9%和88.1%,润湿时间少于90s。

### 3.3 不足之处

木质素基农药分散剂与其他分散剂相比还有以下不足之处<sup>[13]</sup>: 1) 在降低表面张力、润湿性和渗透力方面较差。2) 常带有颜色,不能制得白色剂型产品。3) 未脱糖产品易吸湿。4) 分散持久性较差,多复配使用。虽然近些年来木质素分散剂在农药领域取得了一些进展,但是关于木质素分散剂用于悬浮剂的专利和文献还相对较少。木质素的结构对其分散性影响较大,且木质素结构难于控制,制备农药剂型时又需要筛选多种分散剂,因而工作量巨大,且产品性能欠佳,难以满足高性能悬浮剂产品的要求。在此背景下,木质素农药分散剂产品的研发,仍任重道远。

## 4 木质素陶瓷分散剂

在陶瓷生产过程中,当陶瓷粉体分散在水中时,由于范德华力的存在使陶瓷粉体聚集形成颗粒束,这些絮凝体包裹了大量自由水,会使陶瓷浆料体系黏度增大,难于加工。因此防止聚集体形成或在烧结前将其打散是十分必要的。向浆料中加入合适的分散剂,在悬浮液中通过与陶瓷颗粒表面发生相互作用而阻止颗粒间的团聚,有利于得到分散性、流动性好的浆体,提高生产效率,降低干燥工艺能耗,提高陶瓷产品质量。目前建筑用陶瓷分散剂主要以无机盐为主,但分散稳定性和助磨效果不理想。聚羧酸类等新型陶瓷分散剂效果良好,但成本偏高。木质素及其改性产物性价比高,因此逐渐被人们用于制备陶瓷分散剂。

### 4.1 木质素陶瓷分散剂研究进展

制浆废液可以直接用于制备陶瓷分散剂。吴宜锴<sup>[19]</sup>以马尾松硫酸盐法制浆黑液为原料,采用微波辐射技术进行羟甲基化、磺化反应,制备改性木质素基陶瓷添加剂(LST)。获得最佳反应条件为: HCHO 用量为3%, NaHSO<sub>3</sub> 用量为6%, 磺化温度为110℃, 磺化反应的微波功率为450W, 磺化时间为25min。当LST的添加量为0.6%时,陶瓷浆料流出时间为20s,生坯强度为2.618MPa,优于对比样。Chen<sup>[20]</sup>以不同的制浆废液制备陶瓷浆料分散剂。制备过程中主要对废液中木质素进行酚化及磺甲基化改性,所得制剂可获得良好的分散性。还有报道以碱木质素为原料,制备了氨基-磺酸基木质素分散剂LMA,应用于陶瓷浆料的分散。LMA的添加使陶瓷浆料的黏度降低,流动性及稳定性增强,研磨效率提高,陶瓷浆料分散粒径明显下降<sup>[21]</sup>。

郭素芳等<sup>[22]</sup>考察了改性木质素磺酸钠产品对墙地砖陶瓷浆料应用性能的影响,结果表明,该产品具有较好的分散稳定性能。并将该产品与水玻璃、六偏磷酸钠、焦磷酸钠、三聚磷酸钠复配能进一步提高其应用性能,其中与六偏磷酸钠按质量比1:1复配,总掺量为0.2%时,陶瓷浆料流出时间仅为38.81s,分散性能明显优于目前常用的无机盐分散剂。

Palmqvist<sup>[23]</sup>研究了聚丙烯酸、木质素磺酸盐及一种梳状共聚物作为氧化铝悬浮体分散剂的性能,结果显示聚丙烯酸、木质素磺酸盐、梳状共聚物的最佳掺量分别为0.25%、0.35%、0.50%。分散剂浓度过低时,未被吸附的带正电荷的表面点与吸附了电解质的带负电荷的表面会相互吸引,从而发生絮凝。当分

散剂达到饱和吸附时,发生静电和位阻稳定作用,黏度最低。当超过饱和吸附量时,过量的分散剂不能吸附在悬浮颗粒上,使溶液浓度增大,且过量的分散剂会导致搭桥效应,导致絮凝和黏度升高<sup>[24]</sup>。

#### 4.2 木质素陶瓷分散剂的前景

当今社会正朝着绿色、节能、高效的方向迈进,现代陶瓷工业亦不甘落后而迅速发展,人们对陶瓷结构性能要求的不断提高以及需求量的逐渐增加,使得传统的陶瓷添加剂已不能适应市场需求,因此,开发研究减水率高、分散性能优良的高效陶瓷分散剂成为了当务之急。具有优异性能的木质素基分散剂在陶瓷浆料的制备中可发挥助磨、稀释和稳定三种作用,这对提高现代陶瓷制品的性能和降低制造成本起着重要作用,但是目前木质素基分散剂在陶瓷领域中的应用研究还相对较少,因此有较大的开发空间。

### 5 木质素分散剂在其他领域的应用

除上文所述的几个应用领域外,木质素基分散剂还对水泥、水煤浆等具有较好的润湿分散作用,早些年就已经在水泥、水煤浆、石油等领域实现了工业化应用<sup>[25]</sup>。近年来依然有学者继续深入研究,不断提升木质素基分散剂的使用性能。

#### 5.1 水泥减水剂

减水剂分子结构中含有官能团如  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$  等,它们可以吸附在水泥颗粒或其水化产物表面上,形成一定厚度的吸附层和一定的吸附形态,使水泥颗粒之间的作用力发生变化,从而最终影响固体颗粒在液体中的分散性质、水化动力学以及水化产物的形态<sup>[26]</sup>。

刘蓉凯<sup>[27]</sup>用固体酸催化酶解木质素的磺化反应,得到磺化产物 SEHL,再用固体碱催化 SEHL 进一步进行磺甲基化反应,得到产物 SH-SEHL。研究了酶解木质素磺化衍生物作为水泥减水剂在水泥净浆中的性能和减水作用机理。结果表明:掺有 0.25% 的 SEHL 和 SH-SEHL 的水泥砂浆的减水率分别为 17.0% 和 20.5%,28 天的抗压强度比分别为 112.4% 和 122.7%,且固体催化剂可以重复使用。

Wang<sup>[28]</sup>研究了木质素磺酸钙对含有硬石膏水泥的快速凝结现象的影响机理。结果表明木质素磺酸钙促进了体系中钙矾石的形成,进而导致初始水化时硫酸盐离子浓度的降低。钙矾石晶体难以在铝酸三钙颗粒周围形成可以阻止液相扩散的覆盖层,因此,液相持续与铝酸三钙快速反应,加快了铝酸三钙

与硬石膏之间的反应速率,最终导致硬石膏硅酸盐水泥的速凝。

#### 5.2 水煤浆分散剂

煤为疏水性物质,且煤浆中的煤粒很细,具有很大的比表面积,容易自发聚结,因而煤粒与水不能密切结合成为一种浆体,易产生煤水分离。水煤浆分散剂由疏水基和亲水基两部分构成,制浆时加入分散剂可使煤粒表面被添加剂分子和水化膜包围,让煤粒均匀分散在水中,从而提高水煤浆的流动性<sup>[29]</sup>。

杨东杰<sup>[30]</sup>采用接枝磺化缩聚法制备了不同相对分子质量的碱木质素水煤浆分散剂 GCL3J,研究相对分子质量对水煤浆吸附分散性能的影响。具有三维空间网络结构的 GCL3J 分散降黏性能均优于具有线性结构的萘系分散剂。随着相对分子质量的增加,其在煤粒上的吸附量逐渐减少,吸附作用力逐渐增强。GCL3J-3 相对分子质量较高,具有适宜的吸附量和吸附强度,对水煤浆具有最优的分散降黏作用。

Qin<sup>[31]</sup>利用碱木质素制备了一种含亲水性支链且相对分子质量不同的水煤浆分散剂 GSAL。此分散剂减小了粒子间的相互作用,有效降低水煤浆黏度,提高了煤粒子的可湿性。其中 GSAL-3 的吸附量可达 1.58mg/g,遵循 Langmuir 吸附模型。GSAL 的静电自组装现象表明主要是  $\pi-\pi$  电子效应使得 GSAL 吸附到煤粒子表面,对体系的分散、降黏起到促进作用。

#### 5.3 油田化学品

我国已有多种木质素类油田化学品,其中一些便利用了木质素的分散特性。钻井液是保证钻井过程中适应各种复杂地层条件、提高钻井质量的重要因素。木质素稀释剂可在钻井液使用和维护过程中降低体系的黏度使其具有适宜的流变性。研究表明<sup>[32]</sup>木质素稀释剂中含有水化能力较强的磺酸基,易吸附在黏土颗粒表面,阻止空间网状结构的形成,因而具有良好的稀释降黏作用和良好的热稳定性。以碱木质素为原料经磺甲基化改性制得稀释剂,既能和溶液中的多价离子络合,又能吸附于岩石表面的活性吸附点,有效阻碍了岩石表面对驱油主剂的吸附,可使吸附减少 50% 以上<sup>[33]</sup>。

### 6 结语

利用木质素改性制备木质素基表面活性剂,可为木质素大规模、高附加值、高性能利用开辟新的途径。目前而言,国内外木质素产品的资源化利用规模与制

浆废液排放规模很不相称。木质素结构复杂, 相对分子质量分布广, 基础研究特别是结构组成和性能关系的研究并未取得本质突破, 这是当前木质素基分散剂高值化利用的一个障碍。此外, 工业木质素颜色较深, 是其高值化利用的另一个重要限制因素。结合最新理论成果和现代分析测试手段, 深入研究木质素分子的结构与性能的关系, 通过调整结构来调控产品的性能, 开发结构可控, 性能优异的木质素表面活性剂是木质素高值化利用的一个重要方向。

## 参考文献

- [1] 黄进, 付时雨. 木质素化学及改性材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [2] 叶晓霞, 骆微, 刘明华. 改性木质素基染料分散剂在印染行业中的应用及发展趋势[J]. 华东纸业, 2015, 46(3): 44-48.
- [3] 高菲. 木质素分散剂对农药悬浮剂性能的影响及作用机理[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [4] 白孟仙. 木质素磺酸盐的结构特征及其作为染料分散剂的性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [5] Wang K C, Chen K. Liquid dispersed dye of the azo or anthraquinone type[P]. US6066183. 2000-05-23.
- [6] Dilling P, Samaranayake G S. Mixtures of amine modified lignin with sulfonated lignin for disperse dye[P]. US5989299. 1999-11-23.
- [7] Qin Y L, Mo W J, Yu L X, et al. A light-colored hydroxypropyl sulfonated alkali lignin for utilization as a dye dispersant[J]. Holz-forschung, 2016, 70(2): 109-116.
- [8] Qin Y L, Yang D J, Qiu X Q. Hydroxypropyl Sulfonated Lignin as Dye Dispersant: Effect of Average Molecular Weight[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(12): 3239-3244.
- [9] Qin Y L, Qiu X Q, Liang W S, et al. Investigation of Adsorption Characteristics of Sodium Lignosulfonate on the Surface of Disperse Dye Using a Quartz Crystal Microbalance with Dissipation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(49): 12313-12319.
- [10] 刘明华, 芮方歆, 林兆慧, 等. 一种改性木质素还原染料分散剂及其制备工艺[P]. 中国, CN102078780A, 2011.
- [11] 朱德仁, 宋玮. 染料用木质素分散剂的发展概况[J]. 染料工业, 2001, 38(4): 33-41.
- [12] 华乃震. 聚羧酸盐分散剂在农药剂型产品中的应用[J]. 农药, 2016, 55(1): 1-8.
- [13] 华乃震. 木质素磺酸盐在农药剂型产品中的应用(上)[J]. 中国农药, 2015, (8): 76-79.
- [14] Kotzian G R. Herbicidal composition[P]. US7338920, 2008.
- [15] 张大侠, 刘峰, 张贵森, 等. 采用三角坐标图法快速筛选5%己唑醇悬浮剂配方[J]. 中国农业科学, 2011, 44(12): 2469-2475.
- [16] 董广新, 杜微, 周惠中, 等. 20%唑胺菌酯悬浮剂的研制[J]. 农药, 2012, 51(1): 19-20.
- [17] 王凤芝, 孙绪兵, 王亚廷. 40%戊唑醇·多菌灵水悬浮剂的研制[J]. 农药, 2007, 46(8): 529-531.
- [18] 贺政, 庞煜霞, 楼宏铭, 等. 木质素羧酸盐分散剂在40%腈菌唑可湿性粉剂中的应用[J]. 精细化工, 2014, 31(11): 1329-1332.
- [19] 吴宜锴, 刘志鹏, 刘明华. 微波辐射制备木质素基陶瓷添加剂及应用研究[J]. 纤维素科学与技术, 2013, 21(4): 31-36.
- [20] Chen Z, Liu J, Liu M, et al. Modified lignin base dispersant used for e. g. water-coal slurry additive and ceramic additive, comprises papermaking pulping black liquor, pH regulator, hydrogen peroxide, formaldehyde, phenol and/or derivative, sulfonating agent and water[P]. CN104474966-A, 2015.
- [21] Pang Y X, Gao F, Lou H M. Application Performance of Lignin-modified Amino-sulfonic Acid-based Dispersant on the Ceramic Slurry[J]. Advanced Materials Research, 2013, 781: 952-956.
- [22] 郭素芳, 庞煜霞, 邓永红, 等. 陶瓷浆料用木质素系分散剂的性能及配伍研究[J]. 精细化工, 2011, 28(6): 594-598.
- [23] Palmqvist L, Lyckfeldt O, Carlström E, et al. Dispersion mechanisms in aqueous alumina suspensions at high solids loadings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2006, (274): 100-109.
- [24] Papo A, Piani L, Ricceri R. Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: rheological characterization[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002(201): 219-230.
- [25] 杨东杰, 邱学青, 陈焕钦. 木素磺酸盐系表面活性剂[J]. 化学通报, 2001, 7: 416-420.
- [26] 瞿金东, 彭家惠, 陈明凤. 减水剂在水泥颗粒表面的吸附特性研究进展[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(4): 410-416.
- [27] 刘蓉凯, 方润, 程贤甦. 酶解木质素催化磺化衍生物作为水泥减水剂的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2011, 19(2): 16-23.
- [28] Wang X, Pang Y, Lou H. Effect of calcium lignosulfonate on the hydration of the tricalcium aluminate-anhydrite system[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(11): 1549-1554.
- [29] 刘明强, 刘建忠, 王传成, 等. 水煤浆添加剂研究及发展动向[J]. 现代化工, 2011, 31(7): 8-13.
- [30] 杨东杰, 郭闻源, 李旭昭, 等. 不同相对分子质量对接枝磺化木质素水煤浆分散剂吸附分散性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(1): 20-25.
- [31] Qin Y, Yang D, Guo W, et al. Investigation of grafted sulfonated alkali lignin polymer as dispersant in coal-water slurry[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 27: 192-200.
- [32] 鲁令水, 盖新村, 高在海, 等. 钻井泥浆无铬稀释剂 ZHX-1 的研制与应用[J]. 油田化学, 1997, 14(2): 106-109.
- [33] 伍伟青, 徐广宇, 周宇鹏. 改性碱木质素产品作为牺牲剂在三次采油中的应用研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2001, 28(2): 21-27.

(下转第58页)

**Abstract:** Effects of drying coefficient method and rapid determination of pulp slurry consistency method on the pulp beating degree determination were studied , and the distribution of the low fibers consistency pulp of the two pulping methods were detected , and the relationship between the beating degree determined by the two methods and the physical index of reconstituted tobacco paper base were analyzed. The results showed that: ( 1) The pulp slurry consistency method can characterize pulp slurry quality to guide manufacture better with a short time; ( 2) Two kinds of pulp slurry consistency determined by pulp slurry consistency method are both higher than those of drying coefficient method by 0.3 ~ 0.5 percentage points; and beating degree determined by slurry consistency method are also higher than those by drying coefficient method by 3.3 ~ 4.3°SR in pulping method 1 and 6.3 ~ 8.3°SR in pulping method 2; ( 3) The beating degree determined by pulping slurry consistency is closer to reflect the real change of pulp fibers; ( 4) The beating degree determined by pulp slurry consistency is more accurate to characterize the beating degree of pulp quality.

**Key words:** beating degree; detection method; optimize

( 上接第 26 页)

## Research Progress in Dispersion of Lignin and Lignin – based Dispersants

*Zhang Hui   Zhou Wan-peng   Chen Fan-geng*

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

**Abstract:** Research progresses in dispersion of lignin and applications of lignin – based dispersants in the fields such as dyes , pesticides and ceramic are reviewed. High molecular weight and narrow distribution of lignin improve dispersive ability. Within a certain range , the improvement of hydrophilic group of lignin leads to higher adsorbing capacity. Alkaline lignin based dispersants show strong staining effect , therefore , graft modification is applied to block the chromophoric groups. Dispersing mechanism of modified lignin dispersants comprises electrostatic interaction and steric hindrance. The current main shortages of lignin base dispersant , such as low dispersive ability and high temperature instability , and possible solutions , are also discussed. At last the developing orientation of lignin – based dispersant in the future is prospected.

**Key words:** lignin; dispersant; application

( 上接第 34 页)

## The Water Resistance Effect of Paper Sized by a Novel Alkyl Ketene Dimmer

*Guo Shu-hong<sup>1</sup>   Zhao Li-hong<sup>1</sup>   He Bei-hai<sup>1</sup>   He Chun<sup>2</sup>   Zhang Dong-sheng<sup>3</sup>   Chen Zhuo-hang<sup>1</sup>*

( 1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , Guangdong , China; 2. Lianhua Chemical Technology Co. , Taizhou 318020 Zhejiang , China;  
3. Zhuhai Hongta Renheng Paper Co. Ltd , Zhuhai 519070 , Guangdong , China)

**Abstract:** The paper sizing effect of branched alkyl ketenedimmer( OKD) was investigated in this paper. The results show that the optimum sizing effect was obtained under the emulsivity condition of 35℃ , 15000rpm , emulsifier dosage 15% and OKD dosage 0.25% . Moreover , the sizing effect of OKD and AKD on corrugated paper and printing – and – writing paper was compared as well as the sizing reversion was also tested.

**Key words:** OKD; AKD; sizing effect; emulsifying

# 木质素在材料中的应用研究进展

孙蒙崖, 刘娜\*, 傅英娟

(齐鲁工业大学(山东省科学院)生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 山东 济南 250353)

**摘要:** 综述了近年来木质素在制备材料中的应用研究进展, 包括使用木质素制备吸附材料和碳纤维, 改性木质素与多种化合物复合用以改善材料的机械强度、抗氧化性和抗菌性等, 还介绍了木质素在制备医学和包装材料领域水凝胶中的应用及其影响因素。最后, 提出了在提高木质素附加值方面存在的问题及研究方向。

**关键词:** 木质素; 复合材料; 吸附; 碳材料; 抗氧化; 抗菌; 包装

中图分类号: O636.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)02-0031-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.02.008

## Research progress in application of lignin in materials

SUN Meng-ya, LIU Na\*, FU Ying-juan

(State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250353, China)

**Abstract:** Recent advances in using lignin to prepare composite materials are reviewed, including the preparation of adsorbing materials and carbon fibers with lignin as raw materials, and the improvements of mechanical strength, antioxidative and antibacterial properties of composites through compounding modified lignin with various compounds. The applications of lignin in preparing hydrogels for biomedical and packing material fields and its affecting factors are introduced. Finally, the problems in raising the added value of lignin and future research directions are presented.

**Key words:** lignin; composite material; adsorption; carbon material; antioxidation; antibacterial; packaging

木质素为木材的 3 种主要组分之一, 含量仅次于纤维素, 构成植物骨架的主要成分, 约占细胞壁质量的 15%~40%<sup>[1]</sup>, 能够增强细胞壁的强度和韧性, 从而增强细胞壁对病菌渗入的抵抗能力。木质素的化学结构很复杂, 被称为三维无定形聚合物, 由苯基丙烷单元组成, 是以 3 种主要单体(松柏醇、芥子醇、香豆醇)为基础, 以非线性的随机方式形成的一种复杂酚类聚合物。并且, 随植物种类、生长地点和生长期的变化, 植物原料中木质素的含量与结构也会发生变化。

据估计, 全球每年约产  $6 \times 10^{14}$  t 的木质素<sup>[2]</sup>。工业上的木质素主要为造纸工业中的副产物, 其中制浆造纸工业每年可得到 5 000 万 t 左右的木质素副产品, 其中 95% 以上的木质素直接排放到水资源中, 或者经过处理后直接烧掉, 极少部分得到有效利用<sup>[3]</sup>。随着社会的发展, 石油等不可再生资源日益紧缺, 价格不断攀升, 高效利用可再生的生物质资源成为目前研究的热点。因此有效地利用木质素制备增值材料以及实现木质素类产品的规模化、产业化, 对于实现可再生资源和废弃物的循环利用, 解决石油资源的匮乏以及环境问题具有重要意义。本文中

综述了近年来木质素在制备吸附材料、碳材料, 改善材料的机械性能、抗氧化性和抗菌性, 制备生物医学和包装材料中的应用研究进展。

## 1 木质素基吸附材料

伴随着工业的发展, 水污染成为一个严峻的社会问题, 重金属离子和有机染料是危害人类健康和影响环境质量的常见污染物。开发利用高性能、低成本的环保型吸附材料, 去除工业废水中的污染物具有重要意义。木质素基交联聚合物是一种低成本的吸附材料, 通过化学改性可以用来取代价格较贵的活性炭或离子交换树脂等吸附材料, 同时符合绿色化学要求。目前有关木质素基吸附材料的研究可分为吸附金属离子、有机污染物, 以及两者兼可吸附 3 类。

### 1.1 吸附金属离子

木质素中含有羟基、甲氧基和羧基等基团, 对离子具有一定吸附能力。不同来源的木质素可直接用作金属离子吸附剂来处理废水, 但直接使用木质素吸附重金属离子仍普遍存在吸附量低和吸附选择性不佳等问题, 需要对其进行接枝改性等处理。其中

收稿日期: 2018-07-04; 修回日期: 2018-11-28

基金项目: 山东省重点研发项目(2016GGX108002); 国家自然科学基金(31870563)

作者简介: 孙蒙崖(1993-), 女, 硕士生; 刘娜(1971-), 女, 博士, 教授, 研究方向为生物基功能材料等, 通讯联系人, liuna\_cn@126.com。



与重金属离子结合的主要官能团为含氧、含氮或含硫基团,这些基团中的原子具有可促进金属离子结合的自由价电子,例如含硫基团。Yan 等<sup>[4]</sup>首次采用微波技术辅助合成了二硫代氨基甲酸功能化木质素,可快速去除废水中的  $\text{Pb}^{2+}$ ,45 min 便能达到平衡,饱和吸附量达 106 mg/g,相对接枝改性前的原木质素,去除效率提高了 7.5 倍。另外,以硫酸盐木质素、二乙烯三胺和甲醛为原料,通过曼尼希(Mannich)反应制备木质素胺吸附剂,用于吸附金属离子<sup>[5]</sup>。结果显示,木质素:二乙烯三胺:甲醛的摩尔比为 1:1.5:4.5 时,所得吸附剂对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附效果最佳。在反应温度 45℃,吸附剂用量 1.2 g/L, pH 5.0, 吸附时间 24 h 时,对  $\text{Pb}^{2+}$  的去除率可达 59.82%,是未改性木质素吸附量的近 2 倍。

另外,接枝改性的木质素还可以跟其他化合物复合,得到可以吸附金属离子的吸附剂。Han 等<sup>[6]</sup>以戊二醛作为交联剂,制备的羟甲基化木质素-壳聚糖复合膜,呈现均匀的压花表面,没有任何聚集。对  $\text{Cu}^{2+}$  的静态吸附容量可达 275  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,动态螯合能力为 4.59  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。该膜不仅具有较高的  $\text{Cu}^{2+}$  离子吸附性能,同时还具有较好的酸碱耐受性,即使在浓盐酸或 1 mol/L NaOH 溶液中也能保持良好的形状。Yao 等<sup>[7]</sup>通过溶液接枝共聚法合成了膨润土/木质素磺酸钠(BLPAMA)吸附型复合材料,结果显示,其对于  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附能力与温度无关,但对 pH 的依赖性很强。pH=5.0 时, BLPAMA 对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附容量可达 1.045 mmol/g。

### 1.2 吸附有机污染物

木质素在处理有机污染物的方面也发挥着巨大的作用。木质素磺酸钠交联聚合物保留了木质素磺酸盐本身特有的官能团和结构,兼有聚合物良好的稳定性和空间结构。这种水不溶性的交联聚合物在水处理中有非常好的应用前景。姚晓冬等<sup>[8]</sup>利用静电组装作用,制备的木质素磺酸钠-聚二甲基二烯丙基氯化铵吸附材料,对酸性橙 7 的饱和吸附容量可达 158.73 mg/g。Song 等<sup>[9]</sup>利用酰化玉米芯半纤维素和丙烯酸制备了多孔蜂窝状水凝胶。结果显示,适量木质素磺酸钠的加入有利于提高水凝胶的水溶胀率和 MB 吸附容量,MB 的最大吸附容量可达 2 691 mg/g。并且,水凝胶可以再生和再利用,4 次再循环后显示出约 80% 的再循环效率,在处理染料废水领域具有较大的应用潜力。

碱木质素是碱法制浆过程中的废弃副产物,具有大量酚醛基,通过 Mannich 反应可在酚羟基邻位

引入拥有氨基和羧基的谷氨酸<sup>[10]</sup>,制备的碱木质素基吸附材料对染料结晶紫、孔雀石绿以及曙红 B 都具有较强吸附性能,吸附容量可分别达到 50.6、43.8、45.3 mg/g。该吸附材料成本低,且可有效吸附染料废水中难降解的有机物,具有很好的应用前景。

Wang 等<sup>[11]</sup>则将木质素与丙烯酰胺和 N-异丙基丙烯酰胺接枝共聚后,利用超声波辅助技术制备了一种新型木质素-蒙脱土水凝胶。该水凝胶的孔壁较薄,蒙脱石的加入提高了水凝胶的热稳定性和机械强度。通过静电吸引作用,水凝胶可除去水溶液中的 MB,最大吸附能力可达 9 646.9 mg/g。同时具有优异的可再生能力,成功应用于吸附-解吸 5 个循环,在处理染料废水领域具有很大的应用潜力。Domínguez-Robles 等<sup>[12]</sup>通过酯交联将不同的工业木质素(小麦秸秆有机溶剂木质素、小麦秸秆苏打木质素、软木硫酸盐木质素)与甲基乙烯基醚和马来酸的共聚物,在 NaOH 水溶液或  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中进行交联,成功地合成了可再生和生物相容的水凝胶,小麦秸秆苏打木质素在  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中合成的水凝胶具有良好的机械性能(2 880 Pa 储能模量),对 MB 去除率可达 95.78%,且对于 MB 的保留强度最高。

### 1.3 同时吸附有机污染物和金属离子

染料工业废水中含有大量的染料(如甲基橙、MB)和重金属( $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ),它们之间存在吸附竞争现象,国内外对共同吸附重金属离子和有机染料的吸附材料的研究较少。充分利用造纸工业的副产品-工业木质素,开发可同时对有毒有机化合物和金属离子具有优异吸附性的廉价生物基材料,对于缓解水体污染具有重要意义。

将木质素和壳聚糖这种反应活性较高的高分子复合制备功能型生物质材料,被视为有效利用木质素资源的一种前景较好的方法。Nair 等<sup>[13]</sup>首次将碱木质素与壳聚糖以不同质量比混合,通过彼此间较弱的氢键连接制得一种新型复合材料,该材料可同时有效去除废水中的有机污染物和金属离子,壳聚糖/碱木质素质量比为 1:1 时,复合材料对各种染料和  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附效率最高。吸附机理为壳聚糖上的质子化氨基和羟基与染料阴离子和  $\text{Cr}^{6+}$  发生静电吸引作用,并且复合物的氨基、羟基和染料的羰基之间产生了化学键链接。该复合材料制备方法简单,充分利用了造纸和纤维素生物乙醇工业中常见的废弃副产品,原料成本也显著降低。



## 2 木质素基碳材料

木质素的碳含量(55%~65%)和碳化效率都较高,是制备碳材料的理想原料。最近,时志强等<sup>[14]</sup>采用造纸工业的副产品木质素磺酸盐为前驱体,以简单的喷雾干燥法制备硬碳微球,经高温碳化用作钠离子电池负极材料。同时复合酚醛树脂,可提高硬碳微球的容量和首次库伦效率。结果显示,与使用纯木质素磺酸盐相比,复合酚醛树脂后,复合材料的电化学性能得到明显提高,其可逆比容量与首次库伦效率取决于酚醛树脂/木质素的质量比。当质量比为1/9时,首次可逆比容量高达350 mAh/g,首次库伦效率为61.41%,该电极还表现出优异的循环稳定性。另外,若以三聚氰胺作为氮源,制备掺氮木质素硬碳微球,该微球具有典型的硬碳结构,木质素中氮元素的掺入可以提高材料的电子导电性,钠离子电池的比容量和首次库伦效率均得到提升。最近,蒋灿等<sup>[15]</sup>将木质素与氧化石墨烯在碱性溶液中充分混合,并加入甲醛和乙二胺,使其与木质素发生曼尼希(Mannich)反应,木质素分子与氧化石墨烯的亲合性提高,再经酸析和高温碳化,制得生物炭/石墨烯复合纳米材料具有超高的比表面积和优异的导电性能。

碳纤维不仅具有碳材料的固有无定形特性,又兼备纺织纤维的柔软可加工性,具有高强度、高模量、质轻、耐蠕变和耐化学性等特点,在航天、军事、汽车、建筑以及其他高端领域具有广阔的应用前景<sup>[16]</sup>。但是,目前市场上90%以上的碳纤维都是以聚丙烯腈(PAN)为原料生产的,PAN来源于化石资源,价格较高。若将木质素与之复合可制备木质素/PAN碳纤维,不仅有利于木质素的高值化利用,又可减轻对化石资源的依赖。Liu等<sup>[17]</sup>发现,将木质素掺入PAN中(PAN/木质素配比为70:30),通过凝胶纺丝制成PAN/木质素复合纤维,在1100℃碳化时,表现出与PAN碳纤维相当的机械性能。Dong等<sup>[18]</sup>将木质素和PAN(质量比为1:1)共混,制得的碳纤维用作锂离子电池负极材料,在0.1 C倍率下,可逆容量达到310 mAh/g,在8.5 C倍率下经过50次循环,容量保持在150 mAh/g。

## 3 改善复合材料性能

### 3.1 机械性能

低成本、环保的木质素是生产高性能复合材料的增强剂之一。然而,开发混溶性木质素/聚合物复

合材料始终是一个巨大的挑战,因为原始的木质素不能与许多高分子聚合物,特别是非极性体系高度混溶或相容,需要对木质素进行接枝改性,再与其他聚合物复合。Hilburg等<sup>[19]</sup>将聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)接枝到5 nm大小的硫酸盐木质素上,通过原子转移自由基聚合反应合成热塑性木质素复合材料。相对原木质素/聚合物混合物体系,制备的2种接枝改性木质素纳米复合材料的韧性提高了10倍,极限伸长率增加4倍,掺入木质素改性热塑性塑料可使材料的强度或刚度均得到增强。木质素在有机催化剂存在下,还可与丙交酯(LA)发生开环聚合反应合成木质素-g-聚乳酸共聚物<sup>[20]</sup>,这些共聚物进一步与聚乳酸(PLA)共混,形成力学性能和紫外阻隔能力较好的匀质材料,其热性质取决于木质素的质量分数和聚乳酸(PLA)链长度,玻璃化转变温度在45~85℃,该复合材料在包装领域具有潜在应用价值。

### 3.2 抗氧化性

木质素是一种杂聚芳香化合物,含有带羟基和甲氧基官能团的芳香环。由于这些官能团的存在,氧化增殖反应可以通过供氢来终止。因此,将木质素掺入材料中可减缓材料自氧化的速率。Azadfar等<sup>[21]</sup>发现碱木质素的抗氧化活性与商业抗氧化剂(如丁基羟基甲苯)的抗氧化活性相当,木质素和丁基羟基甲苯对于2,2-二苯甲酰肼自由基的抑制率分别为86.9%和103.3%。目前商业化抗氧化剂主要来源于石油产业,合成路线复杂且成本昂贵,用木质素等天然多酚部分取代目前的酚类抗氧化剂,不仅可以大幅度降低材料成本,也解决了制浆造纸产业的废液污染问题。

工业木质素常用来提高聚烯烃高聚物的抗热氧化性能,多使用化学溶剂分离法制备分级木质素,来改善聚烯烃材料的抗氧化性,但该方法制备的有效分级木质素含量太低。叶德展等<sup>[22]</sup>首次报道了采用化学法改性工业木质素来提高聚烯烃材料的抗氧化性,将工业木质素在四氢呋喃中混合均匀,依次加入改性单体,通过与有机碱性催化剂反应,最终得到可用于聚烯烃的木质素抗氧化剂。改性木质素添加量仅占质量分数1%就可大幅提高聚丙烯(PP)的起始热氧化诱导时间(OIT)。纯的PP的OIT为6.2 min,木质素占质量分数1%时,PP与硫酸盐木质素、烧碱木质素、有机溶剂木质素制备的共混膜的OIT分别为8.0、7.1、9.2 min。

### 3.3 抗菌性

随着医学和生物领域研究的不断深入,人们越来越关注木质素作为抗菌剂的可能性。Gregorova 等<sup>[23]</sup>研究了木质素作为抗菌剂的功效,使用革兰氏阴性和革兰氏阳性菌菌株进行琼脂扩散测试。结果显示,对于 2 种细菌菌株,来自山毛榉磨木木质素与溴硝丙二醇和氯己啶抗菌能力相当,将质量分数 2% 的磨木木质素引入聚乙烯薄膜中,复合膜的抗菌性增加,且机械性能未受影响。

另外,木质素还经常作为功能性添加剂去改善材料的抗菌性能。银纳米粒子可以杀死大肠杆菌、铜绿假单胞菌和抗季胺酶的罗尔斯通氏菌,但是银纳米颗粒会对生态系统产生不利影响。Richter 等<sup>[24]</sup>将木质素纳米粒子注入银离子和涂层阳离子聚电解质层中,测试其对各种细菌菌株的抗菌效率。结果表明,新型银纳米粒子明显优于硝酸银溶液和常规银纳米粒子,且具有可降解和绿色环保的特性。以木质素作为还原剂和封端剂合成木质素包覆的金属纳米粒子,可用于改善材料的抗菌性能。Marulasiddeshwara 等<sup>[25]</sup>在水中合成的木质素包覆的银纳米粒子具有抗细菌和抗真菌活性,对人类病原体金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、黑曲霉的抑制率分别为 10%、12%、80%。Li 等<sup>[26]</sup>制备的由木质素包裹的  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米颗粒对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有较高的杀菌活性,4.0 g/L  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米颗粒在 30 min 后抗菌率可达 100%,且对细胞毒害作用较低。

## 4 生物医学和食品包装材料

水凝胶固有的结构特征与天然细胞外基质类似,在组织工程领域是一种非常好的生物材料。木质素具有抗氧化、抗菌性和稳定性的特征,可与黄原胶、纤维素和壳聚糖等多种化合物交联复合制备水凝胶材料,在生物医学和食品包装领域具有潜在应用。

木质素的来源及种类对水凝胶的性能影响较大。Raschip 等<sup>[27]</sup>将黄原胶与不同种类木质素(白杨木木质素、一年生木质纤维木质素、木质素环氧改性树脂)混合,以环氧氯丙烷作为交联剂,制备可生物降解的木质素/黄原胶超吸收性水凝胶。结果显示,木质素的掺入增加了水凝胶膜的热稳定性、亲水性和生物相容性,可应用于医疗和食品领域。另外,水凝胶的稳定性取决于木质素类型,含有白杨木木质素的水凝胶表现出最高的吸附水含量,但是热稳定性相对另外 2 种较低。添加不同类型的木质素会

导致不同的表面黏附形态和结构,致使最终产品具有不同热性能。Shen 等<sup>[28]</sup>对比了硫酸盐木质素(KF-木质素)和离子液体溶解木质素(IL-木质素)制备水凝胶或膜的情况,将 2 种木质素分别溶解于碱性溶液中,使用不同化学交联剂制备水凝胶。结果显示,使用聚乙二醇(PEG)作为交联剂,2 种木质素均可获得高吸水性、高抗氧化性和抗菌性水凝胶,且可重复利用;相对 KF-木质素,IL-木质素在水凝胶的形成以及应用上效果更佳,IL-木质素形成凝胶所需的浓度较低,IL-木质素膜的厚度低,水蒸汽透过率低,抗氧化性和机械强度(尤其是湿强度)均较高。降低成本和提高安全性是该木质素材料应用于医学和食品包装领域需要努力的方向。

Ciolacu 等<sup>[29]</sup>通过两步法制备了一种新型超吸收性纤维素-木质素水凝胶(CL)。首先通过冷冻法将纤维素溶解在 NaOH 水溶液中,再将其与木质素在环氧氯丙烷中混合进行化学交联,即获得具有高溶胀能力的水凝胶。若将具有广泛生物效应的多酚掺入该水凝胶中,水凝胶多酚的释放取决于基质中的木质素含量,木质素含量增加,多酚的释放百分比增加。因此,水凝胶的溶胀和药物释放过程可通过改变木质素含量来控制,在生物医学领域具有潜在应用。

Grishechko 等<sup>[30]</sup>首次使用硫酸盐木质素和单宁制备的高孔隙度的气溶胶,可通过改变木质素/单宁的比例去改变气溶胶的孔径分布。木质素比例越高,气溶胶的密度、表面积和中孔体积越低。根据应用情况,可对气溶胶的密度和表面积进行选择。高密度的气溶胶抗阻力性能强,低密度气溶胶具有较快的吸附速度,可用作液相吸附剂,但是因有效内表面积低而吸附能力较差。当气凝胶的孔隙率达 71%,可用于生物医学和环境等领域。

## 5 结语

木质素是一种可再生、可生物降解、无毒的天然高分子聚合物,作为制浆造纸工业和木材水解工业的主要副产物,一直没有得到充分利用和开发。近些年对木质素基材料以及提高木质素附加值的研究正日益展开,但由于木质素本身的复杂性,还要兼顾木质素的性能与价格,大量木质素利用具有相当难度,目前仅限于实验室研究。①木质素化学结构极其复杂,来源不同物化性能差别很大,先进的提取方法或纯化过程对于木质素的工业化应用具有重要意义。②木质素的脆性以及与其他化合物的难混溶性

阻碍了它的广泛应用,需要对木质素进行改性,木质素的衍生化、功能化促进了多种领域木质素基高性能材料的开发应用。③工业木质素具有较高的多分散性,改性后较难获得均一的大分子结构,重现性较差,如何低成本地分离出多分散性低的木质素也是将来工业化需要考虑的因素。④木质素的抗氧化性、抗菌性和稳定性使其很有潜力成为多种领域的低成本添加剂。安全性是木质素基水凝胶应用于生物医学和包装领域需要考虑的重要因素。随着改性化学和加工技术的发展,不断努力解决问题,提高木质素的高附加值将会成为生物质资源综合利用中重要的研究方向。

### 参考文献

- [1] Thakur V K, Thakur M K, Raghavan P *et al.* Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review [J]. *Acs Sustainable Chemistry* 2014, 2( 5): 1072–1092.
- [2] 向育君, 徐伟箭, 夏新年, 等. 木质素磺酸盐研究及其主要应用最新进展 [J]. *高分子通报* 2010, 4( 9): 99–104.
- [3] 郭明辉, 白璐璐, 申婷文, 等. 壳聚糖木质素复合材料研究进展 [J]. *世界林业研究* 2016, 29( 5): 33–36.
- [4] Yan M, Li Z. Microwave-assisted functionalized lignin with dithiocarbamate for enhancing adsorption of Pb( II) [J]. *Materials Letters* 2016, 170: 135–138.
- [5] 刘祖广, 吕施贤, 闫晓雪, 等. 改性木质素胺吸附剂对废水中 Pb( II) 的吸附 [J]. *中国造纸学报* 2011, 26( 2): 53–57.
- [6] Han S, Fang G, Li S *et al.* Cu( II) ion adsorption onto hydroxymethylated lignin-chitosan crosslinked membrane [J]. *Bioresources*, 2014, 9( 3): 4971–4980.
- [7] Yao Q, Xie J, Liu J *et al.* Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel [J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21( 6): 465–480.
- [8] 姚晓冬, 刘捷龙, 宋成, 等. 木质素磺酸钠改性吸附材料对酸性橙 II 的吸附性能 [J]. *广东化工* 2015, 42( 14): 35–46.
- [9] Song X, Chen F, Liu S. A lignin-containing hemicellulose-based hydrogel and its adsorption behavior [J]. *BioResources* 2016, 11( 3): 6378–6392.
- [10] 曾永德. 碱木质素基吸附材料制备及对配水中阳离子和阴离子染料的吸附 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
- [11] Wang Y, Xiong Y, Wang J *et al.* Ultrasonic-assisted fabrication of montmorillonite-lignin hybrid hydrogel: Highly efficient swelling behaviors and super-sorbent for dye removal from wastewater [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2017, 520: 903–913.
- [12] Domínguez-Robles J, Peresin M S, Tamminen T *et al.* Lignin-based hydrogels with “super-swelling” capacities for dye removal [J]. *International Journal of Biological Macromolecules* 2018, 115: 1249–1259.
- [13] Nair V, Panigrahy A, Vinu R. Development of novel chitosan-lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal* 2014, 254( 20): 491–502.
- [14] 时志强, 杨春暖, 王静, 等. 掺氮木质素基碳微球用作钠离子电池负极材料 [J]. *天津工业大学学报* 2017, 36( 4): 48–52.
- [15] 蒋灿, 杜飞鹏, 李亮, 等. 一种木质素基生物碳/石墨烯复合纳米材料的制备方法: CN, 106587019A [P]. 2017–04–02.
- [16] 陶磊, 黄元波, 郑云武, 等. 木质素制备低成本碳纤维的研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程* 2017, 33( 1): 179–185.
- [17] Liu H C, Chien A T, Newcomb B A *et al.* Processing structure and properties of lignin-and CNT-incorporated polyacrylonitrile-based carbon fibers [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* 2015, 3( 9): 1943–1954.
- [18] Dong I C, Lee J N, Song J *et al.* Fabrication of polyacrylonitrile/lignin-based carbon nanofibers for high-power lithium ion battery anodes [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2013, 17( 9): 2471–2475.
- [19] Hilburg S L, Elder A N, Chung H *et al.* A universal route towards thermoplastic lignin composites with improved mechanical properties [J]. *Polymer* 2014, 55( 4): 995–1003.
- [20] Chung Y L, Olsson J V, Li R J *et al.* A renewable lignin-lactide copolymer and application in biobased composites [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* 2013, 1( 10): 1231–1238.
- [21] Azadfar M, Gao A H, Bule M V *et al.* Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol [J]. *International Journal of Biological Macromolecules* 2015, 75: 58–66.
- [22] 叶德展, 顾邵金, 周应山, 等. 一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂及制备方法和应用: CN, 106432909A [P]. 2017–02–22.
- [23] Gregorova A, Redik S, Sedlář V *et al.* Lignin-containing polyethylene films with antibacterial activity [C]. Brno: Proceedings of the 3rd International Conference on Thomson Reuters of NANOCON, 2011.
- [24] Richter A P, Brown J S, Bharti B *et al.* An environmentally benign antimicrobial nanoparticle based on a silver-infused lignin core [J]. *Nature Nanotechnology* 2015, 10( 9): 817–823.
- [25] Marulasiddeshwara M B, Dakshayani S S, Sharath M K *et al.* Facile one pot-green synthesis, antibacterial, antifungal, antioxidant and antiplatelet activities of lignin capped silver nanoparticles: A promising therapeutic agent [J]. *Materials Science & Engineering C*, 2017, 81: 182–199.
- [26] Li P, Lv W, Ai S. Green and gentle synthesis of CuO nanoparticles using lignin as reducing and capping reagent with antibacterial properties [J]. *Journal of Experimental Nanoscience* 2016, 11( 1): 18–27.
- [27] Raschip I E, Hitruc G E, Vasile C *et al.* Effect of the lignin type on the morphology and thermal properties of the xanthan/lignin hydrogels [J]. *International Journal of Biological Macromolecules* 2013, 54( 1): 230–237.
- [28] Shen X, Berton P, Shamshina J L *et al.* Preparation and comparison of bulk and membrane hydrogels based on kraft-and ionic-liquid-isolated lignins [J]. *Green Chemistry* 2016, 18( 20): 5607–5621.
- [29] Ciolacu D, Oprea A M, Anghel N *et al.* New cellulose-lignin hydrogels and their application in controlled release of polyphenols [J]. *Materials Science & Engineering C* 2012, 32( 3): 452–463.
- [30] Grisechko L I, Amaral-Labat G, Szczurek A *et al.* New tannin-lignin aerogels [J]. *Industrial Crops and Products* 2013, 41: 347–355. ■

# 木质素及衍生物在酚醛树脂中的应用研究进展

任龙芳 贺齐齐\* 强涛涛 王学川

(陕西科技大学资源与环境学院, 西安 710021)

**摘 要** 木质素作为一种天然可再生资源,被广泛用于材料的改性中,它不仅能提高材料的性能,还能降低成本,产生可观的经济效益。综述了木质素及其衍生物在酚醛模塑粉、酚醛树脂泡沫材料以及酚醛树脂胶粘剂等方面的研究进展,并对其发展前景作了展望。

**关键词** 木质素,衍生物,改性,酚醛树脂

## Research progress on the application of lignin and its derivativs in phenolic resin

Ren Longfang He Qiqi Qiang Taotao Wang Xuechuan

(College of Resource & Environment, Shanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

**Abstract** The lignin which is as a kind of renewable natural resource is widely used in the modification of materials. The introduction of lignin into materials may not only enhance the properties, but also can lower the cost. As a result, considerable economic benefits can be generated. The application of lignin and its derivatives in molding powder, foam materials and adhesives of phenolic resin was summarized. Meantime, its development prospect was also presented.

**Key words** lignin, derivative, modification, phenolic resin

酚醛树脂是第一个人工合成的高分子化合物,至今已有 100 多年的历史,由酚类化合物与醛类化合物缩聚反应得到的产物称为酚醛树脂。因其原料易得、成本低廉、生产工艺简单、综合性能良好,被广泛应用于飞机和空间、军事装备、建筑、采矿、运输及微电子等工业领域。

在自然界中木质素来源丰富,是自然界唯一能提供可再生芳基化合物的非石油资源。尽管木质素资源来源丰富,但由于其结构复杂、反应活性官能团含量少、难于分离提纯等因素,其开发应用一直受到限制,因此有效地利用木质素具有重大的经济和社会意义。木质素分子中含有芳香基、羟基、甲氧基、共轭双键等多种活性基团,利用这些基团可以合成多种新型聚合物材料。本研究综述了木质素及衍生物在酚醛树脂方面的应用研究进展。

### 1 木质素的结构

木质素是由苯丙基烷类结构单元通过碳碳键和醚键链接而成的三维网状天然多酚类高分子聚合物,主要由 3 种基本结构单元组成:(1)愈创木基苯丙烷结构;(2)紫丁香基苯丙烷结构;(3)对羟基苯丙烷结构。木质素分子结构中存在着较多的醛基和羟基,为木质素基酚醛树脂的合成奠定了基础。

### 2 木质素在酚醛树脂中的应用

随着全球对酚醛树脂需求的不断增加,原料苯酚价格的

不断上涨以及生产苯酚的石油原料日益减少,吸引着人们努力寻求其替代品。而木质素结构中存在较多的醛基和羟基,可以与苯酚和甲醛合成酚醛树脂,所以木质素及其衍生物可用作合成酚醛模塑粉、酚醛树脂泡沫塑料、酚醛树脂胶粘剂以及其他酚醛树脂材料等。

#### 2.1 木质素在酚醛模塑粉中的应用

木质素分子上含有大量的酚羟基可与甲醛反应而树脂化,用木质素、苯酚和甲醛树脂所制成的模塑粉,其成本要比传统的酚醛树脂模塑粉的成本降低很多。

王迪珍等<sup>[1]</sup>研究了羟甲基化改性木质素,代替部分线型酚醛树脂来制备酚醛模塑料。结果表明,随着木质素树脂用量的增大,体系表面电阻系数增大,力学性能下降。加入少量改性剂,如氯化橡胶(树脂总量的 5%),用羟甲基化木质素代替 25% 的线型酚醛树脂,模塑材料的绝缘性能有所提高。胡立红等<sup>[2]</sup>使用普通酚醛树脂与自制的木质素酚醛树脂按一定比例混和,再与填料及各种助剂混合后制成木质素酚醛模塑粉,最后压成制品。研究表明,当木质素酚醛树脂占树脂总量的 60% 时制品的性能很好,其冲击强度 3.65 kJ/m<sup>2</sup>,弯曲强度 78.0 MPa,热变形温度 174.03℃。Lee 等<sup>[3]</sup>利用苯酚液化柳杉的产物与甲醛来反应,制备了热塑性酚醛树脂。研究表明,用该热塑性酚醛树脂所制得的模压板较常规热塑性酚醛树脂制备的模注塑料具有更高的固化反应温度,更好的尺寸稳定性、内部粘结强度以及生物降解性等。

基金项目:陕西科技大创新团队项目(TD12-04);陕西省教育厅项目(14JK1090)

作者简介:任龙芳(1981-),女,博士,教授,硕士研究生导师,研究方向为合成革化学品。

联系人:贺齐齐。

## 2.2 木质素在酚醛树脂泡沫材料中的应用

酚醛泡沫材料具有轻质、防火、隔热、隔音、高比强度、导热系数低、绝缘等优点,使得酚醛泡沫得到广泛关注和迅速发展。

赵丽斌等<sup>[4]</sup>用酶解木质素替代部分苯酚,成功研制得到改性酚醛树脂及其泡沫塑料。结果表明,酶解木质素改性酚醛泡沫表面平整光滑、泡孔均匀,具有更好的力学性能和较低的掉渣率,克服了普通酚醛泡沫质脆易碎、容易掉渣的缺点。庄晓伟<sup>[5]</sup>利用碱木质素替代部分苯酚制备了可发性的碱木质素-酚醛树脂发泡材料。结果表明,当碱木质素代替 $\leq 30\%$ 的苯酚时,其树脂黏度能够达到可发泡性树脂的要求,而且游离甲醛和苯酚的残余量较低;碱木质素替代苯酚量的增加导致泡沫的泡孔孔径增大、分布不均匀,弯曲强度、压缩强度、表面粉化度等力学性能下降。姜晓文等<sup>[6]</sup>对玉米芯木质素、麦秆木质素和混合木质素(玉米芯秸秆等的混合物)3种不同木质素进行酚化改性,其中玉米芯木质素的酚化效果最好,采用该酚化木质素改性酚醛树脂发泡,制备的酚醛泡沫细腻,且韧性有明显提高。

Saz-Orozco 等<sup>[7]</sup>利用方差分析法研究了木质素纳米粒子改性酚醛泡沫的性能。通过对改性泡沫的压缩强度、压缩模量的研究发现,在一定添加量的条件下,添加木质素纳米粒子的酚醛泡沫的压缩强度和压缩模量分别增加了 174% 和 128%,同时发泡剂的使用量比纯酚醛泡沫减少 31%。Hu 等<sup>[8]</sup>在  $H_2O_2$  存在的条件下将木质素磺酸盐降解成酚类化合物,然后替代部分苯酚与反应活性较高的甲醛进行反应,最后成功地制得了酚醛树脂泡沫,该方法苯酚替代率可高达 30%。

## 2.3 木质素在酚醛树脂胶粘剂中的应用

目前在木质素改性酚醛树脂胶粘剂方面国内外研究较多的主要是木质素酚醛树脂胶粘剂以及化学改性木质素酚醛树脂胶粘剂。

### 2.3.1 木质素酚醛树脂胶粘剂

目前已有大量的研究致力于利用木质素部分替代苯酚制备酚醛树脂胶粘剂。徐鸽等<sup>[9]</sup>采用木质素替代部分苯酚制备人造板用木质素酚醛树脂胶粘剂。结果表明,当硝酸木质素替代量为 20% 时,制备的硝酸木质素酚醛树脂胶粘剂的粘合强度为 1.67MPa。郑钻斌等<sup>[10]</sup>利用酶解木质素部分代替苯酚,直接与甲醛反应制备改性酚醛树脂胶,研究表明,木质素替代量达 20% 时,各项性能仍能基本达到国家标准 I 类板的要求,特别是耐水性良好,水煮两次后胶合强度仍符合国家标准 I 类板  $\geq 0.7$ MPa 的要求。Cheng 等<sup>[11]</sup>研究了用溶剂型木质素和降解木质素代替苯酚来合成绿色酚醛树脂胶粘剂。研究表明:当苯酚替代率高达 75% 时,有机溶剂木质素酚醛树脂胶粘剂和降解木质素酚醛树脂胶粘剂比酚醛树脂(PF)胶粘剂具有更高的干、湿抗张强度。

### 2.3.2 化学改性木质素酚醛树脂胶粘剂

化学改性法提高木质素反应活性以增加木质素在酚醛树脂中的添加量也是研究的热点之一,在制备改性木质素基酚醛树脂工艺中,木质素的化学改性主要采用羟甲基化、脱甲基化和酚化改性。

#### (1) 羟甲基化

羟甲基化是指在碱性条件下,利用甲醛对木质素进行羟

甲基化改性。穆有炳等<sup>[12]</sup>以羟甲基化碱木质素(HKLF)为原料,与苯酚、甲醛共聚反应制得了游离甲醛含量小于 0.2%、游离酚含量小于 0.1% 的木质素-酚醛复合树脂,在替代 40%~50% 的酚醛树脂后,其胶合强度仍可达到室外用胶合板的要求。卜文娟<sup>[13]</sup>利用羟甲基化碱木质素合成酚醛树脂胶粘剂,研究表明以碱木质素替代 50% 的苯酚在最优工艺条件下合成的碱木质素-酚醛树脂(ALPF)胶,其胶粘强度由 2.11MPa 上升到 2.37MPa,游离甲醛由原来的 0.11% 下降到 0.093%,游离苯酚含量降低到 0.35%,固含量达到 49.2%,黏度为 289mPa·s,性能都有不同程度的优化。Wang 等<sup>[14]</sup>采用蒸汽爆破技术对碱法制浆黑液进行预处理,然后再利用其羟甲基化改性产物代替酚醛树脂来制备胶粘剂。研究表明在最优条件下得到的改性木质素代替 50% 的酚醛树脂制备的胶粘剂具有游离甲醛和苯酚含量低的特点。

#### (2) 脱甲基化

脱甲基化改性是将占据木质素芳环活性位置的甲氧基转化为酚羟基的反应。国婷等<sup>[15]</sup>在碱性条件下以提纯后的木质素与硫反应制得了脱甲基化改性的木质素,然后将其部分替代苯酚与甲醛共聚反应合成了木质素改性酚醛树脂,当木质素替代率高达 40%~60% 时,酚醛树脂胶粘剂的性能变化不大。Wu 等<sup>[16]</sup>用硫在碱性条件下对麦草碱木质素进行脱甲基化反应,然后利用改性木质素代替 60% 的苯酚制备了性能良好的甲阶酚醛树脂,可以达到中国 I 类胶合板的要求。

#### (3) 酚化

研究人员研究了不同种木质素采取不同酚化改性工艺制备酚醛树脂胶粘剂的性能。方红霞等<sup>[17]</sup>在酸性条件下用苯酚酚化得到木质素酚化液,在酚醛比为 1:1.8 时,制备得到的木质素改性酚醛树脂(LPF)具有比传统酚醛树脂更低的游离酚、醛含量以及更优异的胶合性能和储存稳定性。陈艳艳<sup>[18]</sup>用酚化改性的酶解木质素代替部分苯酚与糠醛反应合成 LPF 胶粘剂。研究表明:当木质素替代 70% 的苯酚时,在最佳工艺条件下制备的 LPF 胶,胶粘强度 1.65MPa,游离酚含量 0.93%,游离醛含量 0.89%。Khan 等<sup>[19]</sup>在碱性条件下,用酚化甘蔗渣木质素替代 50% 苯酚制成的 LPF 胶粘剂,其热稳定性、固化温度、保存期和胶合强度都优于普通酚醛树脂。

## 3 结语

木质素在高分子材料领域展现的独特优势受到人们的广泛关注,然而其实际利用仍然任重而道远。近年来,我国在酚醛树脂生产技术上取得了较大的进步,但是与国外的先进技术相比还存在较大的差距,在日益激烈的市场竞争中必须加大技术创新力度,提升市场竞争力。在未来 LPF 工业中,木质素的纯化及活化技术仍然是研究的重点。制备出性能优异、功能多样的 LPF 将是其发展的一个重要趋势。这不仅可以节省资源,提高产品附加值,拓宽木质素在高分子材料领域的应用范围,而且对减少合成酚醛树脂造成的环境污染具有重要意义。

## 参考文献

- [1] 王迪珍,卜忠东,杨兆禧.木质素树脂/线型酚醛树脂模压材料的研究[J].高分子材料科学与工程,1996,12(3):104-108.
- [2] 胡立红,周永红,冯国东,等.木质素酚醛模塑料的性能研究



- [J]. 生物质化学工程, 2009, 43(4): 25-28.
- [3] Lee W J. Properties of compression-molded plates made from wood powders impregnated with liquefied woodbased novolac-type phenol-formaldehyde resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(6): 3471-3476.
- [4] 赵丽斌, 冯利邦, 易增博, 等. 酶解木质素改性酚醛泡沫塑料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(3): 138-141.
- [5] 庄晓伟. 碱木质素改性以及原竹纤维增强酚醛泡沫材料制备与性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.
- [6] 姜晓文, 刁桂芝, 王娟, 等. 高温高压酚化木质素改性酚醛泡沫性能[J]. 新型建筑材料, 2014, 41(9): 70-74.
- [7] Saz-Orozco B D, Oliet M, Alonso M V, et al. Formulation optimization of unreinforced and lignin nanoparticle-reinforced phenolic foams using an analysis of variance approach[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(6): 667-674.
- [8] Hu L H, Zhou Y H, Liu R J, et al. Synthesis of foaming resin modified with oxidatively degraded lignosulfonate[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 44(44): 364-366.
- [9] 徐鸽, 张静. 造纸黑液木质素用于制备人造板胶粘剂的研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(2): 64-66.
- [10] 郑钻斌, 程贤, 符坚, 等. 酶解木质素改性酚醛树脂胶粘剂的研究[J]. 林产工业, 2009, 36(4): 25-27.
- [11] Cheng S, Yuan Z, Leitch M, et al. Highly efficient de-polymerization of organosolv lignin using a catalytic hydrothermal process and production of phenolic resins/adhesives with the depolymerized lignin as a substitute for phenol at a high substitution ratio[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 44(44): 315-322.
- [12] 穆有炳, 王春鹏, 赵临五. E<sub>0</sub> 级碱木质素-酚醛复合胶粘剂的研究[J]. 现代化工, 2008, 28(2): 221-224.
- [13] 卜文娟. 碱木质素改性酚醛树脂胶粘剂的合成及应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [14] Wang Guanhua, Chen Hongzhang. Carbohydrate elimination of alkaline-extracted lignin liquor by steam explosion and its methylation for substitution of phenolic adhesive[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 53(53): 93-101.
- [15] 国婷, 陈克利, 杨淑蕙. 从制浆出液巾分离木质素及木质素-苯酚-甲醚(LPF)树脂制备的研究[J]. 林产工业, 1999, 26(1): 25-28.
- [16] Wu S B, Zhan H Y. Characteristics of demethylated wheat straw soda lignin and its utilization in lignin-based phenolic formaldehyde resins[J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2001, 35(3): 253-262.
- [17] 方红霞, 吴强林, 习小威, 等. 高性能环保型木质素基酚醛胶粘剂的制备[J]. 复旦学报(自然科学版), 2009, 48(3): 295-300.
- [18] 陈艳艳. 酶解木质素酚化制备木质素-酚醛树脂及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [19] Khan M A, Ashraf S M. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004, 24(6): 485-493.
- 收稿日期: 2015-06-01  
修稿日期: 2015-07-17

—————  
(上接第 46 页)

- [9] Matsumoto K, Kubota M, Matsuoka H, et al. Water-soluble fluorine-containing amphiphilic block copolymer: synthesis and aggregation behavior in aqueous solution[J]. Macromolecules, 1999, 32(21): 7122-7127.
- [10] Rahman M M, Lee I, Chun H H, et al. Properties of waterborne polyurethane-fluorinated marine coatings: the effect of different types of diisocyanates and tetrafluorobutane diol chain extender content[J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131(4): 39905.
- [11] 何游, 张力, 刘金玲, 等. 水性 UV 固化含氟丙烯酸酯涂料的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(8): 18-23.
- [12] Mera A E, Wynne K J. Fluorinated silicone resin fouling release composition; US, 6265515[P]. 2001-07-24.
- [13] 黄守成, 刘晓国. 水性氟硅改性丙烯酸树脂的合成及涂膜性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(7): 5-9.
- [14] Tsuda N, Lwakiri R, Nagato M, et al. Method for surface-coating synthetic resins; US, 6361865B1[P]. 2002-03-26.
- [15] Bransvold W R, Hefferon G J, Lyons C F, et al. Top antireflective coating film; US, 6057080[P]. 2000-05-02.
- [16] 徐莹莹, 周文涛. 水性含氟耐候防锈涂料的制备及应用[J]. 上海涂料, 2010, 48(5): 13-15.
- [17] 马丽, 安秋凤, 许伟. 水性氟碳涂料的制备及其性能[J]. 材料保护, 2012, 45(2): 31-34.
- [18] 杨晨, 李小瑞, 李培枝, 等. 含氟水性聚氨酯-丙烯酸酯涂料的制备及其成膜强度和耐水性的研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(8): 55-59.
- [19] 古春艳, 黄之祥. 低表面能高装饰性水性氟碳涂料的研制与应用[J]. 中国涂料, 2011, 26(8): 27-29.
- [20] 郭文录, 王文明, 国晓军, 等. 水性纳米 TiO<sub>2</sub> 改性氟碳外墙涂料的研究[J]. 涂料工业, 2010, 40(3): 18-26.
- [21] 徐世前, 方秀敏, 张强. 水性纳米氟碳钢构漆的制备及性能研究[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2010, 33(4): 354-357.
- [22] 陈文钊, 王晨, 罗朝林, 等. 粘结 NdFeB 磁体表面纳米 TiO<sub>2</sub>/氟碳复合涂层的耐腐蚀性能[J]. 磁性材料及器件, 2015, 46(1): 21-25.
- [23] 宁姣姣, 安秋凤, 吴婧. 含氟乳液的合成及其水性涂料性能[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(12): 53-56.
- [24] 高彤, 孟繁中, 赵兴顺. 稀土改性水性氟碳涂料的研究[J]. 新型建筑材料, 2009, 36(3): 79-80.
- [25] 刘洪珠, 乔卫红, 赵兴顺, 等. 持久抗菌水性氟树脂制备及其抗菌性能评价[J]. 技术研发, 2010, 25(11): 46-48.
- [26] 崔学军, 刘春海, 杨瑞嵩, 等. 水性抗菌耐污氟碳涂料的研究[J]. 四川理工学院学报, 2012, 25(1): 31-34.
- 收稿日期: 2015-05-25