文章编号：1674-8085(2016)01-0034-06

木质素与异氰酸酯基聚丙烯酸酯的接枝共聚研究

*刘飞跃，胡青英，周志会，顾贞雨

（井冈山大学化学化工学院，江西，吉安 343009）

摘　要：制备木质素的接枝共聚物是利用木质素的有效途径之一。采用大分子接枝反应方式制备了木质素-丙烯酸酯接枝共聚物，研究反应物分子量与接枝反应概率、接枝共聚物的分子结构之间的关系。结果表明：丙烯酸酯共聚物的接枝接近完全；木质素参与反应的概率与分子量有关，高分子量者最高，低分子量者次之，中等分子量者最低；低分子量木质素与聚丙烯酸酯形成以聚丙烯酸酯为主链的悬挂式接枝共聚物，较高分子量木质素则与聚丙烯酸酯形成以木质素为核的包覆式接枝共聚物，两者往往共存于同一接枝分子中；接枝产物中基本不存在交联结构。

关键词：接枝共聚物；大分子反应；木质素；聚丙烯酸酯；异氰酸酯

中图分类号：O636.2　　**文献标识码**：A　　DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2016.01.008

GRAFTING AND COPOLYMERIZATION BETWEEN LIGNIN AND POLYACRYLATE WITH ISOCYANATE GROUP

*LIU Fei-yue, HU Qing-ying, ZHOU Zhi-hui, GU Zhen-yu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China)

Abstract: It is interesting to prepare lignin graft copolymers in the utilization of the renewable resource. A new lignin-polyacrylate graft copolymer between lignin and polyacrylate with isocyanate is prepared by macromolecular grafting reaction method. The relationships between molecular weight of reactants and grafting reaction probability, molecular structure of graft copolymer are investigated. It is found that nearly all polyacrylate completely reacts; high molecular lignin's reaction probability is the highest, the medium for low molecular lignin, while the lowest for medium molecular lignin. The graft copolymer of polyacrylate and low molecular lignin is pendent structural, that of polyacrylate and high molecular lignin is core-shell structural. Most of graft molecules are the complexes of the two structures. No crosslinking is found in the graft product.

Key words: graft copolymer; macromolecular reaction; lignin; polyacrylate; isocyanate

木质素是自然界中一种重要的植物高分子资源，在总量上仅次于纤维素，它是第二大天然有机高分子化合物[1]，与纤维素和半纤维素共同形成植物体的骨架结构[2]，可再生也可生物降解[3]。据有关估计，全球造纸行业每年产生的制浆废液中约含有 5000 万吨的木质素[4]，仅有一小部分被用作塑料和橡胶的抗氧剂或填料，绝大部分都在造纸厂就地低值燃烧充作热能[5]。

木质素在植物体内的作用是为植株提供硬度和支撑作用[2]，所以将它与合成聚合物共混[6-8]或共聚[9-11]从而用作材料，是利用木质素的有效方式之一。木质素及其磺酸盐可直接或经改性后与丙烯酸

收稿日期：2015-11-11；修改日期：2015-12-12
基金项目：国家自然科学基金项目(51363010)
作者简介：*刘飞跃(1970-)，男，江苏无锡人，副教授，博士，主要从事植物高分子资源利用研究(E-mail:liufyjs@163.com);
胡青英(1993-)，女，江西鄱阳人，井冈山大学化学化工学院化学工程与工艺专业 2012 级本科生(E-mail: 1970391309@qq.com);
周志会(1992-)，女，贵州大方人，井冈山大学化学化工学院应用化学专业 2011 级本科生(E-mail: 392812607@qq.com);
顾贞雨(1991-)，男，江西玉山人，井冈山大学化学化工学院应用化学专业 2011 级本科生(E-mail: 2398133861@qq.com).

酯类单体进行自由基接枝共聚[12-15]。但是木质素大分子中存在着类似阻碍酚的结构[16]，这种结构可以捕获由引发剂产生的自由基，因此木质素的自由基共聚接枝效率相对低下，而且接枝链聚合度低且不可控。同时，体系中存在相当部分的丙烯酸酯均聚物，木质素在共聚物中的百分含量大多较低。

采用大分子反应方式进行的木质素接枝则可以获得极高的接枝效率，例如木质素与异氰酸酯基封端的聚氨酯的反应即属于大分子反应，是木质素改性聚氨酯的常用方法[17-20]。但迄今为止，还很少有关于使用大分子反应制备木质素-丙烯酸酯接枝共聚物方面的文献报道。

本研究采用大分子反应方式制备了木质素-丙烯酸酯接枝共聚物。先将丙烯酸酯与少量丙烯酸羟乙酯共聚，使得到的聚合物中带有活性羟基，然后使之与甲苯-2,4-二异氰酸酯（TDI）反应而带上异氰酸酯基（NCO），最后与木质素上的羟基进行反应而形成接枝共聚物。结果表明，聚丙烯酸酯的接枝反应接近完全，但木质素的接枝概率则与其分子量有关。此外，木质素分子量的高低也决定了接枝产物分子结构类型。

1 材料与方法

1.1 材料

丙烯酸甲酯（MA），分析纯，天津市科密欧化学试剂开发中心；丙烯酸羟乙酯（HEA）， 分析纯，上海阿拉丁试剂公司；偶氮二异丁腈(AIBN)，分析纯，天津市百世化工有限公司；甲苯，分析纯，天津市百世化工有限公司；甲苯二异氰酸酯（TDI），分析纯，天津市福晨化学试剂厂；1,4-二氧六环，分析纯，江苏强盛化工有限公司；95%乙醇，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；木质素，江苏省新沂市经纬科技有限公司，由碱法制浆废液喷雾干燥而成，其制浆原料为麦草和白杨木混合料，经纯化后使用。其羟基总数为 1.1/OCH_3，其中酚羟基为 0.27/OCH_3（测试方法参见文献[21]）。

1.2 PMA 的制备

50 g MA、1.5 g HEA 和 0.35 g AIBN 用 150mL 甲苯溶解后装入恒压漏斗，逐滴加入一个 500 mL 的三口烧瓶，同时搅拌，并控制反应温度始终在 100 ℃左右。约 4~5 h 滴完，此后继续反应约 1 h。反应完毕，干燥得 PMA（MA-HEA 共聚物）。

取 3.0 g PMA 和 0.10 g TDI，溶于 50 mL 无水 1,4-二氧六环。将此溶液注入烧瓶并置 50 ℃油浴中，搅拌，瓶口接蛇形回流冷凝管，冷凝管上方接装有无水氯化钙的 U 形干燥管，以防止空气中的水分进入反应体系（这一步反应中，仅 TDI 中活性较高的对位 NCO 参与反应[22]，可能会与体系中的水反应而损耗，故须排除水的存在）。反应 2 h 后，加入木质素溶液，同时将油浴温度升至 80℃，反应约 20 h。此木质素溶液用 3.0 g 木质素溶于 30 mL 体积比为 1/9 的水与 1,4-二氧六环的混合溶剂制成（木质素几乎不溶于任何纯有机溶剂，为实现均相反应，必须加少量水。由于 NCO 与水反应极慢，与羟基反应很快[23]，而木质素中羟基含量很多，所以这一步反应中少量水的存在并不会损耗太多的 NCO）。整个反应过程中体系始终呈现为均相，无任何沉淀析出。反应完毕，干燥得接枝产物。

1.3 接枝产物的溶解分离

准确称取 1.0 g 接枝产物，用已知重量的滤纸包裹，置 100 mL 甲苯中浸泡 72 h。浸出液干燥得甲苯溶解组份（TF），备用。此滤纸包干燥后置 100 mL 95%乙醇中浸泡 72 h，沥干，于 50℃烘干至恒重，得不溶组份（UF）。备用。浸出液干燥得乙醇溶解组份（AF），备用。

1.4 分子量及其分布的测定

先将木质素和分离产物进行酰化处理。酰化后的样品使用凝胶渗透色谱仪（GPC）测定试样分子量及其分布，型号 Agilent 1100，色谱柱为 300 μm × 5 μm 的 500 Å 和 1000 Å 双柱联用，柱温 30℃，流动相为四氢呋喃，流速 1.0 $mL \cdot min^{-1}$。检测器型号为 RID1362A，检测器温度 35℃。

1.5 接枝产物分离组份的木质素含量分析

基于木质素的紫外吸收特征，使用可见-紫外分光光度计（SCINCO 公司 S3150 型）测定各组份的木质素含量。具体方法详见文献[21]。

2 结果与分析

2.1 接枝产物溶解分离结果

接枝产物分离结果为 TF 47.57%，AF 22.16%，

UF 30.27%。其中 TF 呈现为棕色，用 95%乙醇在索氏抽提器中抽提，约 10 h 后可被 100%乙醇溶出，而未接枝的PMA不溶于95%乙醇且呈无色透明状。可见体系中 PMA 的接枝接近完全。

2.2 分离组份的木质素含量

用紫外定量法获得的分离组份木质素含量为 TF 25.01%，AF 78.36%，UF 68.50%。可见每个组份中都同时含有木质素和 PMA。

2.3 分离组份的分子量分布

木质素、PMA 和各分离组份的分子量分布曲线如图 1 所示，其数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)以及分子量分布指数(*PDI*)列于表 1。

表 1 木质素、PMA 和分离组份的 M_n、M_w 和 *PDI*

Table 1 Average molecular weight and polydispersity index of the fractions

样品	M_n	M_w	*PDI*
木质素	893	2396	2.683
PMA	13190	22900	1.736
AF	954	1850	1.939
TF	15180	25500	1.679
UF	2364	11478	4.855

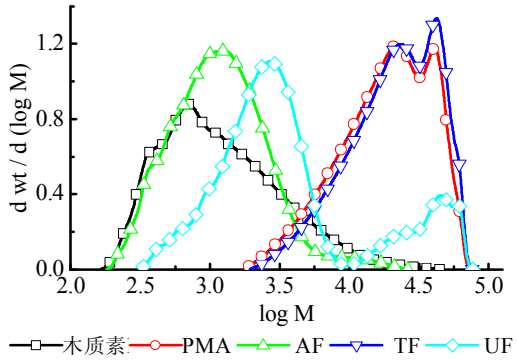


图 1 木质素、PMA 和分离组份的分子量分布曲线

Fig.1 MWD curves of lignin, PMA and fractions of graft product

木质素的分子量分布较宽，分布范围为 170 到 45000，其低分子量部分比重较大。PMA 的分子量分布较窄，分布范围为 1700 到 80000，其高分子量部分所占比重较大。

AF 的分子量分布指数略大于 PMA，比木质素小得多，但平均分子量跟木质素接近。跟木质素相比，其高分子量部分和低分子量部分所占比例明显减少，尤其是高分子量部分。其分子量分布曲线在 5000 左右存在一个明显的拐点，大于 5000 部分的曲线几乎贴着水平坐标轴。不难理解，其中分子量低于 1700 的部分基本是未被接枝的木质素，占 66%左右；而高于 1700 的部分则应是未接枝木质素和接枝共聚物的混合物，显然该组份所含的 PMA 主要集中在这一部分。据此推测，该组份接枝分子中 PMA 部分所占比重大于木质素部分。

TF 的分子量分布曲线跟 PMA 基本相同，平均分子量略高，分布指数略小。

UF 的分子量分布极宽，其分布曲线呈现为 2 个相互分离的峰。左峰峰形与 AF 的分布曲线相似，分子量范围为 320~9200；右峰峰形则与 PMA 相似，分子量范围为 9200~76000。显然，该组份中分子量低于 1700 的部分也应是未接枝的木质素，约占 22%，其余部分应以接枝共聚物为主。

2.4 接枝反应概率

比较木质素、PMA 以及各分离组份的分子量分布曲线及溶解分离结果和各组份的木质素含量，可以推测，未接枝的木质素大多存在于 AF 中，小部分则存在于 UF 中，并且多集中于低分子量部分。同时，这 2 个组份的低分子量部分的相对含量与木质素相比明显减少，而 AF 组份中分子量 5000 以上的组份极少。这也说明：高分子量的木质素分子最容易被接枝，低分子量的木质素分子也比较容易参与接枝反应，中等分子量（约介于 1000 至 2000 之间）的木质素参与接枝反应的概率最小。这种关系可以用图 2 给出的示意曲线来表示。以下依据木质素和 PMA 的分子结构特点，用来推测形成这种关系的原因。

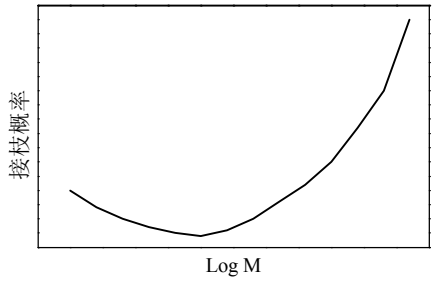


图 2 木质素分子量与接枝反应概率之间的关系

Fig.2 Dependence between graft reaction probability and lignin molecular weight

接枝反应的第一步是 PMA 与 TDI 的反应。作为一种线性聚合物，PMA 在良溶剂中呈现为一种舒张的随机线团状构象，其中充满溶剂分子。可以想象，其分子链上的羟基大部分位于线团内部，只有少数暴露在表面，且分子量越大，处于线团内部的

羟基则越多。TDI 是一种小分子化合物，借助于外力的搅拌和溶剂分子、PMA 链段以及其自身的热运动，可以很方便地进入到线团内部。所以，在不算很长的时间内（大约 2 h），PMA 分子上的绝大部分羟基都可以跟 TDI 甲基对位活性较高的 NCO[22]反应而生成氨基甲酸酯基团，从而使 TDI 及其甲基邻位的 NCO 成为 PMA 分子的一部分。这些 NCO 也大部分位于 PMA 线团的内部。

第二步反应是携带 NCO 的 PMA 与木质素之间的大分子反应，情况要复杂得多。由于木质素的平均分子量远小于 PMA，所以在实验用量范围内，体系中木质素分子数目远多于 PMA，甚至多于其所携带的 NCO 基团数。因此并不是所有的木质素分子都能参与接枝反应。

木质素分子是一种三维体型分子，分子结构中带有较为稠密的苯环，刚性较高，溶剂难于进入其分子内部，构象改变较为困难，因此体积和形状都较为固定，在溶液中所占有的空间显然要比同分子量的 PMA 疏松线团小得多。木质素结构单元大多带有羟基[24]，也就是说，木质素分子表面的羟基较为稠密，且大多是高活性的醇羟基[5]。由于每一个 PMA 分子周围都充斥着木质素分子，只要其表面有 NCO，就能立即与木质素进行反应。但庞大的 PMA 线团表面的 NCO 十分稀疏，对于低分子量的木质素，由于其表面积较小，与 NCO 相遇的概率较低。显然，木质素分子量越高，跟 PMA 线团表面 NCO 相遇的概率越大，发生反应的可能性越大。

对于低分子量的木质素，虽然在初始时与 PMA 反应的概率很低，但随着时间的推移，由于其体积较小，可以凭借搅拌和热运动的推动进入到 PMA 线团内部而进行反应。显然，其分子量越低，就越容易进入到 PMA 线团内部而反应。而中等分子量的木质素，既没有足够大的表面积，又没有足够小的体积，所以发生反应的概率最低。

2.5 接枝共聚物的分子结构

前已述及，接枝产物可以用甲苯和 95%乙醇分成 3 个组份，且每个组份中都存在接枝共聚物。显然，这 3 个组份中所包含的接枝共聚物的分子结构各不相同。

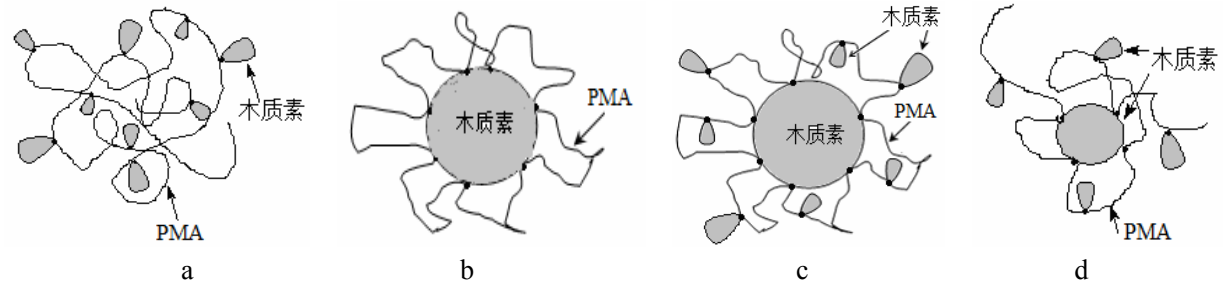
由于体系中低分子量的木质素更多，所以大部分（约 71%）PMA 分子接触到的都是低分子量木质素。同时由于平均分子量远大于木质素的 PMA 分子体积庞大，所以每个 PMA 分子都可以跟多个低分子量木质素分子反应。此外，如前所述，分子量足够低的木质素还可以进入到 PMA 线团内部参与反应。由于 PMA 分子上的 NCO 基团分布稀疏，因此每个体积微小的低分子量木质素分子大多与其只有一个结合点，所形成的接枝分子有如一根长绳拴了一串小铃铛。这种悬挂式的接枝分子结构可以用图 3（a）来表示。由于所接枝的木质素大多分子量较小，而 PMA 分子上的 NCO 基团数目有限，因此木质素部分在接枝分子中占的比重较小（TF 中木质素含量仅 25%）左右，不足以影响其 PMA 部分在甲苯中的溶剂化，所以可溶解在甲苯中。由于同样原因，TF 的分子量分布曲线与 PMA 基本相似，只是平均分子量稍高一些。此外，高分子量的 PMA 线团较大，只有分子量足够低的木质素能够深入到线团内部，同时必然有一部分 NCO 基团因被深埋在线团中央而无法参与反应。显然，PMA 分子量越高，不能参与反应的 NCO 越多。因此，与 PMA 相比，TF 的分子量分布稍窄一些。

如果 PMA 遇上的是一个分子量足够大（与它相比小得不太多甚至更大）的木质素分子，由于溶液中疏松的 PMA 线团的体积比相同甚至更大分子量的体型结构的木质素分子大得多，且其分子链具有很好的柔顺性，因此它们一旦反应结合后，在搅拌和热运动的作用下，木质素分子会很快被卷入到线团内部而使其与其他 PMA 接触的机会大大减少，同时由于 PMA 分子链的热运动，使其有更多的机会与该 PMA 分子链上其他的 NCO 接触而反应，从而生成更多的结合点而把木质素分子包覆起来，形成包覆式接枝分子，如图 3（b）。也正因为如此，反应体系中未形成无限分子量的交联大分子，自始至终呈现为均相体系。由于体系中较高分子量的木质素较少，分子量在 4000 以上的分子仅占木质素总量的 11%，所以以这种方式接枝的 PMA 也不多，仅 19%左右。

由于 PMA 分子体积相对庞大，体系中木质素分子数又足够多，所以能同时或先后与多个木质素分子反应，许多小分子量的木质素分子还可以深入到它的线团内部进行反应，所以最终形成的是如图 3（c）所示的既有包覆又有悬挂的接枝分子。当然，

被包覆的木质素核也可能多于一个。这种接枝分子其木质素部分所占比重较大，甚至超过 PMA 部分，所以无法在甲苯中溶解。同时木质素核表面的 PMA 分子链覆盖度足够高，由于乙醇是 PMA 的非溶剂，所以在 95%乙醇中 PMA 分子链将收缩而紧贴在木质素核的表面，从而阻碍了乙醇分子对木质素核的溶剂化，使它也无法在 95%乙醇中溶解。所以，即使这部分接枝分子中木质素含量接近 70%（UF 的木质素含量），也还是不能溶于 95%乙醇。此外，这些包覆式接枝分子的 PMA 链在反应体系中是被充分溶剂化的，其线团内有足够的空间可以容纳那些未被接枝的分子量相对较低的木质素分子，在 95%乙醇中由于 PMA 链的收缩而将部分残留在线团内部。所以 UF 中也会存在部分未被接枝的木质素。

对于分子量相对较小的 PMA 分子，如果接上了一个或多个分子量不是太小的木质素分子，将会大大降低它在甲苯中的溶解能力，但该木质素分子又不够大，两者之间所形成的结合点比较少，其分子链对木质素分子表面的覆盖程度不高，不足以阻挡乙醇对木质素分子的溶剂化作用，所以尽管其 PMA 部分大于木质素部分，也仍然能溶于 95%乙醇中，如图 3（d）。由于 PMA 的平均分子量较高，所以这一类的接枝分子较少，仅有 PMA 总量的 10%左右存在于这种接枝分子中。少量分子量较高但携带 NCO 基团偏少的 PMA 分子，在接上分子量较大的木质素后，也会形成只溶于 95%乙醇的接枝分子，它们构成了 AF 组份分子量分布曲线高分子量一侧的拖尾部分。



a.悬挂式；b.包覆式；c.复合式；d.AF 中的复合式

图 3　接枝共聚物分子结构

Fig.3　Molecular structures of graft copolymer

由于 PMA 的分子量多在 10000 到 50000 之间。所以，相当部分的木质素分子接触到的是这部分 PMA 分子。对于高分子量（＞10000）的木质素，遇上这部分 PMA 分子后，就会形成不溶性的包覆式接枝结构，这就是 UF 分子量分布曲线上的右峰。当木质素分子量降低，遇上这部分 PMA 分子后更倾向于形成可溶于甲苯的接枝分子，而遇上适合于形成不溶性接枝分子的 PMA 分子的概率降低。所以 TF 中应有部分接枝分子的结构中含有较小木质素核的包覆式接枝结构。当木质素分子量在某个值（应在 4000 附近）时基本不能形成不溶性接枝分子，对应的接枝共聚物分子量为 9200 左右，即不溶组份分子量分布曲线上中间谷底的值。更低分子量的木质素，由于其分子数目足够多，其中一小部分可以遇上分子量比自己大得不太多甚至比自己小的 PMA 分子，所以又可以有一定机会形成不溶性包覆式接枝分子，从而形成了 UF 分子量分布曲线的左峰。

3　结论

使用携带 NCO 基团的 PMA 与木质素进行大分子反应来制备木质素-丙烯酸酯共聚物，其中 PMA 的接枝接近完全，而木质素参与接枝反应的概率与它的分子量有关：高分子量木质素拥有巨大的表面积，参与反应的概率最高；低分子量木质素则因为具有小的体积而可以深入到 PMA 线团内部参与反应，所以也有较高的反应概率；分子量大约在 1000~2000 之间的中等分子量的木质素由于表面积不够大，体积又不够小，所以反应概率最低。

木质素与 PMA 的接枝方式大致可以分成两种，悬挂式接枝和包覆式接枝。低分子量木质素与 PMA

形成悬挂式接枝共聚物，较高分子量的木质素则与PMA 形成以木质素为核的包覆式接枝共聚物。同一个分子中往往混杂有两种接枝方式，以 PMA 部分为主的悬挂式接枝共聚物分子中可能杂有包含较小木质素核的包覆式接枝结构，而以木质素部分为主的包覆式接枝分子中必然包含悬挂式接枝结构，产物中基本不存在交联结构。

参考文献：

[1] Baileya S E, Olinb T J, Brickab R M, et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals[J]. Wat Res, 1999, 33(11): 2469-2479.

[2] Reale S, Tullio Di A, Spreti N, et al. Mass spectrometry in the biosynthetic and structural investigation of lignins[J]. Mass Spectrom Rev, 2004, 23(2): 87-126.

[3] Mohanty A K, Misra M, Drzal L T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world[J]. J Polym Environ, 2002, 10(1-2): 19-26.

[4] 衣守志,石淑兰,李翠珍.制浆废液中木质素的分离与利用新进展[J].国际造纸, 2001, 20(6): 56-58

[5] 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.

[6] 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.

[7] Xu G, Ren S, Wang D, et al, Fabrication and properties of alkaline lignin / poly (vinyl alcohol) blend membranes[J]. BioResources, 2013, 8(2): 2510-2520

[8] Mousavioun P, George G A, Doherty W O S. Environmental degradation of lignin/poly (hydroxybutyrate) blends[J]. Polym Degrad Stabil, 2012, 97(7): 1114-1122.

[9] 王慧敏,马艳丽,方桂珍,等. 碱木质素接枝聚丙烯腈多孔材料的性能表征[J]. 生物质化学工程, 2015, 49(1): 13-19.

[10] Shogren R L, Biswas A. Preparation of starch–sodium lignosulfonate graft copolymers via laccase catalysis and characterization of antioxidant activity[J]. Carbohyd Polym, 2013, 91(2): 581-585.

[11] Laurichesse S, Avérous L. Synthesis, thermal properties, rheological and mechanical behaviors of lignins-grafted-poly(ε-caprolactone)[J]. Polymer, 2013, 54(15): 3882-3890

[12] 徐春利,郭红霞,谭惠芬,等.木质素磺酸钠改性丙烯酸酯乳液的制备及其性能研究[J].新型建筑材料, 2010(2): 82-85.

[13] Liu X, Xu Y, Yu J, et al. Integration of lignin and acrylic monomers towards grafted copolymers by free radical polymerization[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 67(3):483–489.

[14] Yue X, Chen F, Zhou X. Synthesis of lignin-g-MMA and the utilization of the copolymer in PVC/wood composites[J]. J Macromol Sci B, 2012, 51(2): 242-254.

[15] Jacob S, Misra M, Mohanty A. Green synthesis for lignin plasticization[J]. J Renew Mater, 2013, 1(2): 154-165.

[16] Pouteau C,Dole P, Cathala B, et al. Antioxidant properties of lignin in polypropylene[J]. Polym Degrad Stabil, 2003, 81(1): 9-18

[17] 孔宪志, 赫彝姗,刘彤,等. 木质素在聚氨酯领域中的应用[J]. 化学与粘合, 2015, 37(1): 53-60.

[18] Cui G J, Fan H L, Xia W B, et al. Simultaneous enhancement in strength and elongation of waterborne polyurethane and role of star-like network with lignin core[J]. J Appl Polym Sci, 2008, 109(1): 56-63.

[19] 彭志远,谌凡更. 木质素-聚氨酯水凝胶的合成及其性能[J]. 功能高分子学报, 2010, 23(4): 409-412.

[20] Li Y, Ragauskas A J. Ethanol organosolv lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanowhiskers[J]. RSC Advances, 2012, 2(8): 3347-3351.

[21] 蒋挺大.木质素[M].北京:化学工业出版社, 2001: 19-20.

[22] 朱吕民. 聚氨酯合成材料[M].南京：江苏科学技术出版社, 2002: 22-25.

[23] 李俊贤.塑料工业手册:聚氨酯[M].北京:化学工业出版社, 1999: 6-26.

[24] Clifford D J, Carson D M, Mckinney d E, et al. A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH) [J].Org Geochem, 1995, 23(2): 169-175.