

亲水扩链剂和中和剂对环氧聚氨酯乳液性能的影响

邓朝霞^{1,2}

(1. 广东第二师范学院, 广州 510303; 2. 华南理工大学, 广州 510640)

摘要: 以二羟甲基丙酸(DMPA)作为亲水扩链剂,三乙胺(TEA)为中和剂,环氧树脂为大分子扩链剂,合成了环氧聚氨酯复合乳液(PUE)。讨论了 DMPA 和 TEA 的加入方式、DMPA 的含量及中和度对 PUE 乳液及涂膜性能的影响。结果表明:随着 DMPA 用量和中和度的增加,PUE 乳液的外观、稳定性变好,粘度增大,粒径减小,涂膜的硬度和拉伸强度提高;吸水率随着 DMPA 用量的增加先减小后增大,随中和度的提高而增大。把质量分数为 6% 的 DMPA 溶于 NMP,在反应后期加入到体系中,当中和度为 90%~100%,采取后中和的工艺时,可得到综合性能较好的 PUE 乳液。

关键词: DMPA; 三乙胺; 环氧树脂; 环氧聚氨酯复合乳液

中图分类号: TB484.6; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)13-0053-06

Influence of Hydrophilic Chain-extender and Neutralizer on Performance of Epoxy Polyurethane Emulsion

DENG Zhao-xia^{1,2}

(1. Guangdong University of Education, Guangzhou 510303, China; 2. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Epoxy polyurethane hybrid emulsion was prepared by using dimethylolpropionic acid (DMPA) as a hydrophilic chain-extender, triethylamine (TEA) as a neutralizer, and epoxy resin as a macromolecular chain-extender. The effect of DMPA and TEA adding method, DMPA content, and neutralization degree on the properties of the epoxy polyurethane emulsion and its film were studied. The results showed that the appearance and stability of the PUE emulsion is improved, the viscosity of PUE emulsion and the hardness and mechanical property of PUE film increases with the increasing of DMPA dosage and neutralization degree; while the particle size of PUE emulsion decreases with the increasing of DMPA dosage and neutralization degree; the water absorption of the PUE film increases with the increasing of neutralization degree and decreases at first then increases with the increasing of DMPA dosage; when the ratio of DMPA to NMP is 6.0%, DMPA adds late in the reaction, and the neutralization degree is 90%~100%, and using the technology of late phase neutralization, the PUE emulsion product has better comprehensive performance.

Key words: DMPA; TEA; Epoxy resin; epoxy polyurethane hybrid emulsion

水性聚氨酯(WPU)具有环保、不易燃烧、无毒并兼有溶剂型聚氨酯的很多优异性能,被广泛应用于涂料、胶黏剂、皮革、油墨等领域^[1-3]。近年来,由于 WPU 应用领域的不断拓展,改善和提高其性能的改性技术也在不断更新^[4-6]。环氧树脂具有高模量、高强度和耐化学性好等优点,其结构中含有苯环、醚键,结构稠密。环氧树脂中的羟基和环氧基,都可以与聚

氨酯中的异氰酸酯基反应,产生一定程度的交联,形成网状结构,可改善聚氨酯涂膜的力学、耐水等性能。因此,近年来利用环氧树脂改性引起了广大科研工作者的关注^[7-9]。

WPU 乳液一般通过乳化引入亲水基团获得亲水性。亲水性扩链剂又称为水性扩链剂,即为引入亲水性基团的扩链剂。亲水扩链剂是使 WPU 具有良好

收稿日期: 2012-03-13

基金项目: 广东第二师范学院博士科研专项经费资助项目(10ARF11)

作者简介: 邓朝霞(1978—),女,湖北人,博士,广东第二师范学院讲师,主要从事水性聚合物及高分子材料改性研究。

水分散性或自乳化性的关键原料,亲水基团的含量将直接影响到 WPU 乳液的粒径及分散程度,从而影响到乳液的稳定性及性能。亲水性物质只有在加入中和剂转化成盐后才具有亲水性,中和剂也叫成盐试剂,是一种能与羧基、磺酸基团、叔胺基等基团发生反应,生成盐或者离子基团的试剂。中和剂对产物的性能也有很大的影响,对产物的粘度、色泽等有调节作用。文中采用环氧树脂作为大分子扩链剂,使环氧树脂的羟基和环氧基都充分参与与聚氨酯的反应,利用自乳化性和稳定性好的 DMPA 作为亲水扩链剂,TEA 为中和剂,合成了 PUE 复合乳液,提高了水性聚氨酯的硬度、拉伸强度和耐水性。重点讨论了亲水扩链剂的加入方式、含量和中和剂的加入方式及中和度对 PUE 乳液及涂膜性能的影响。

1 实验

1.1 原料

甲苯二异氰酸酯(TDI-80),日本 Mitsubishi 公司;聚醚二醇(N220),广州制漆厂;1,4-丁二醇(BDO),广州石油化工总厂;二羟甲基丙酸,瑞典柏斯托公司;环氧树脂 E-44,广州东风化工厂。以上原料均为工业品。

丙酮,衡阳市凯信化工试剂有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP),天津市科密欧化学试剂有限公司;三乙胺,上海凌峰化学试剂有限公司;乙二胺(EDA),江苏强盛功能化学股份有限公司。以上均为分析纯。

1.2 PUE 复合乳液的制备

将真空脱水后计量的 N220 和适量的 TDI 加入到四口烧瓶中,在 70~75 °C 及氮气保护下反应 2 h。在 70 °C 时滴加计量的 BDO,保温反应 1 h,当体系中—NCO 含量达到规定值后取样测定反应物中 NCO 基团的含量,达到配方的设定值后,加入环氧树脂和 DMPA(溶于 NMP 中),继续反应 3~4 h,反应过程中视反应体系的粘度加入适量的丙酮。降温至 40 °C,将上述预聚体倒入乳化桶中,在高速剪切下加入 TEA 和去离子水的混合物乳化,紧接着加入适量 EDA 扩链,继续高速搅拌分散,最后将丙酮减压蒸馏出去,制得 PUE 复合乳液。

1.3 PUE 乳液及涂膜性能测试与表征

1) —NCO 基含量的测定。按照 HG/T 2409—1992 进行测定。

2) 乳液粒径。将 PUE 分散体稀释一定倍数以后,用超声波清洗器震荡清洗 10 min,采用英国 Malvern 仪器有限公司的 ZSNanos 型粒度分析仪,室温下测试乳胶粒的粒径及其粒度分布。

3) 乳液黏度。按照 GB/T 2794—1995 定 PUE 乳液黏度。用 Brookfield 公司 BrookfieldDV_II+ 型旋转黏度计,测定时温度为 25 °C,转速为 75 r/min。

4) 乳液外观。通过目测法观察乳液的颜色、状态,有无机械杂质,是否透明等。

5) 乳液贮存稳定性。按照 GB 6753.3—86 测定。

6) 红外分析。采用 Perkin Elmer 公司的 Perkin-Elmer spectrum-2000 型傅里叶变换全散射红外光谱仪测试红外光谱,测定范围 400~4 000 cm⁻¹,采用膜反射法测定。

7) 涂膜硬度。根据 GB/T 1730—93,利用 QBY 型摆杆式漆膜硬度计测定。

8) 涂膜拉伸强度和断裂伸长率。采用 Instron 公司 Instron 材料万能试验机,按 GB/T 10404—1992 测试涂膜的拉伸强度和断裂伸长率。

9) 涂膜吸水率。根据 HG/T 3344—1985,将涂膜裁成 30 mm×30 mm 大小,称重后在 25 °C 下浸入去离子水中,48 h 后取出,用滤纸吸干其表面水分后再称重,计算吸水率:

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

其中: m_1 和 m_2 分别为浸入前后涂膜的质量。

2 结果与讨论

2.1 产品的红外光谱

环氧树脂 E-44 的谱图见图 1 曲线 a,3 492 cm⁻¹ 处为环氧树脂中—OH 特征吸收峰,915 cm⁻¹ 和 832 cm⁻¹ 处是环氧基团的特征吸收峰。WPU 的红外谱图见图 1 曲线 b,其中 3 303 cm⁻¹ 和 1 537 cm⁻¹ 处分别是氨基甲酸酯中—NH 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,1 725 cm⁻¹ 处为氨基甲酸酯中酯键的伸缩振动峰。这 3 个特征峰的出现,表明—NCO 基与—OH 反应并生成了大量的氨基甲酸酯基。c 曲线是 PUE 复合乳液的红外谱图,与 a 曲线相比,3 492,915,832 cm⁻¹ 处环氧树脂的几个特征峰消失。此外,曲线 c 中除了出现 a 曲线中的 3 个特征峰外,还出现了环氧树

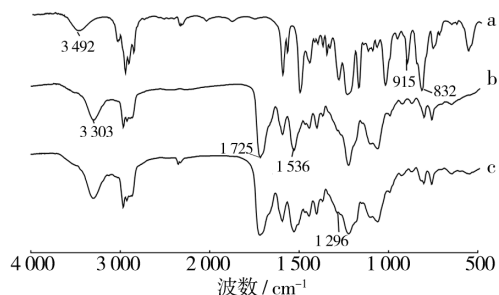


图1 E-44, WPU 和 PUE 复合乳液的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of E-44, WPU, and PUE hybrid emulsion

脂季碳原子的特征峰($1\,296\text{ cm}^{-1}$),以上这些说明环氧树脂中的环氧基和羟基都与—NCO基发生了交联反应。

2.2 DMPA 对 PUE 乳液及涂膜性能的影响

2.2.1 DMPA 加入顺序的影响

DMPA 的加入顺序对乳液性能的影响见表 1。

表 1 DMPA 的加入顺序对乳液性能的影响

Tab. 1 Effect of DMPA addition order
on performances of the emulsion

加料 顺序	PUE 乳 液外观	合成过程 中的粘度	分散桶 中残渣	储存稳 定性(60 d)	粒径 /nm
(A)	乳白,不透	大	较多	有少量沉淀	112.6
(B)	浅黄色,半透	较大	极少	无沉淀	78.5
(C)	蓝光,半透	较小	无	无沉淀	50.4

将 DMPA 加入到体系中可以有 3 种顺序:(A) DMPA 与 TDI, N220, BDO 和环氧树脂同时加入;(B)预聚反应时,TDI 与 N220 反应接近完全后,先加 DMPA,再加 BDO 和环氧树脂扩链;(C)预聚反应时,TDI 与 N220 反应接近完全后,先加 BDO 扩链,再将 DMPA 和环氧树脂一起加入。从表 1 中可以看出,以方式(C)可得到外观和粒径都较好的 PUE 乳液。这是因为采用(A)方式,体系中存在醇扩链剂和亲水扩链剂与—NCO基 2 种反应的竞争,由于 DMPA 与 TDI 的反应活性较聚醚大,故 DMPA 优先与 TDI 反应,形成了较长的硬段和比较密集的亲水基团序列,使得分子链间含亲水基团的硬段之间的静电力和氢键作用加强,导致硬段过度密集,水分子难以溶入硬段区域中;另外,由于环氧树脂在此种方式中参与反应的时间最长,交联反应的几率增大,造成反应后期树脂的粘度增大,树脂乳化困难,乳液的外观和稳

定性不好。(B)和(C)方式所得到的 PUE 乳液的外观和稳定性都较好,但在合成过程中,采用(B)方式粘度稍大。在(C)方式中,聚醚先与 TDI 形成了软硬段嵌段初聚物,在 BDO 扩链之后再滴加 DMPA 和环氧树脂,亲水性的离子基团被长的聚醚分子间隔分布在分子链中,从而使聚合物分子链分散于水中的难易程度相当,使形成的每个胶粒上都有可能具有几乎相同的亲水基团,避免因亲水基团分布不均造成亲水性不均而产生凝聚物的现象,更易于得到胶粒粒度均匀、外观良好的乳液。

2.2.2 DMPA 含量对乳液性能的影响

当 NCO/OH(总)为 1.2 : 1,固定固含量及其他反应物的量,通过 MALVERN 粒度仪,对不同 DMPA (质量分数,后同)含量的 PUE 乳液粒径测定结果见图 2,不同的 DMPA 含量对乳液外观、稳定性的影响见表 2。

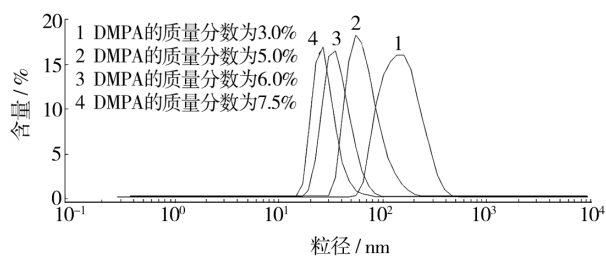


图2 DMPA 的含量对乳液粒径的影响

Fig. 2 Effect of DMPA content
on particle size of PUE emulsion

表 2 DMPA 含量对乳液性能的影响

Tab. 2 Effect of DMPA content
on performances of the emulsion

DMPA 的质 量分数/%	PUE 外观	储存稳定性 (60 d)	粘度 /(mPa · s)
0	乳白,固块多	—	—
3.0	乳白,不透	少量沉淀	1.57
5.0	乳白,半透	无沉淀	1.84
6.0	蓝光,半透	无沉淀	2.74
7.5	蓝光,透明	无沉淀	3.22

由表 2 和图 2 可看出,DMPA 的含量从 3.0% 增加至 7.5%,乳液的外观、稳定性变好,粘度增大,粒径减小、粒径分布变窄。不加 DMPA 时,聚氨酯分子难溶于水,加水难以乳化开,得到的乳液外观差,固块多。随着 DMPA 用量的增加,体系中羧基含量提高,

聚氨酯分子的亲水性增加,导致聚合物与水的界面张力减小,易于水分散,所以形成的粒子的粒径减小;同时羧基含量提高导致分子链间静电斥力的增加,从而减弱分子链间的相互聚集,稳定性增加;而且随着 DMPA 用量的增加,由于亲水性增加而产生的水溶胀性使粒子的有效体积增大,导致粒子移动阻力增大,粘度上升。

2.2.3 DMPA 含量对涂膜性能的影响

不同的 DMPA 含量对涂膜性能的影响见表 3。

表 3 DMPA 含量对乳液涂膜性能的影响

Tab.3 Effect of DMPA content on performances of PUE film

DMPA 的质量分数/%	吸水率 (48 h)/%	摆杆硬度	拉伸强度 /MPa
0	—	—	—
3.0	25.6	0.35	9.8
5.0	21.3	0.54	10.3
6.0	17.5	0.67	10.8
7.5	22.4	0.72	11.5

由表 3 可看出,随着 DMPA 含量的增大,涂膜的硬度和拉伸强度提高,吸水率先减小后增大。这是由于 DMPA 嵌段属于硬段结构,随着其用量的增加,分子中硬段含量增加,故涂膜的硬度、拉伸强度提高。当 DMPA 质量分数较小时,由于环氧树脂结构中的羟基和环氧基与—NCO 反应,形成了局部交联的网状结构,从而阻碍了亲水基团的运动,使其较难与水分子形成氢键,因而吸水率减小,耐水性提高^[7]。然而随着 DMPA 含量的继续增加,亲水基团大量引入,亲水微区增加,因此乳液成膜后,膜对水的亲和性增强,水易被聚氨酯分子链上的亲水基团吸附和传递,致使吸水率增大,耐水性降低。综合考虑,DMPA 的用量以 6%为好。

2.3 中和剂对环氧聚氨酯乳液及涂膜性能的影响

2.3.1 中和剂的加入方式的影响

在引入了亲水基团羧基后,要将其进行中和成盐后才能获得亲水性。实验分别选用预中和和后中和 2 种不同的中和工艺,在高速分散机的分散转速为 4 000 r/min 时,制得了环氧聚氨酯水分散体,并对其性能进行了检测,结果见表 4。预中和是将 TEA 在聚氨酯预聚物加水分散乳化之前引入体系,使羧基被中和成羧酸铵盐基团;后中和是将 TEA 混合加入用于分散乳化的去离子水中,在剧烈搅拌下把此中和剂

表 4 中和剂的加入方式对乳液及涂膜性能的影响

Tab.4 Effect of neutralizer addition method on performance of emulsion and its film

测试项目	预中和	后中和
乳液外观	透明蓝光乳液	半透明蓝光乳液
乳化分散前粘度	较大	较小
乳液的平均粒径/nm	38	47
乳液稳定性	好	好
粘度/(mPa·s)	3.59	1.76
拉伸强度/MPa	10.2	11.6
吸水率(48 h)/%	15.3	12.7

和水的混合液倒入聚氨酯预聚物中,在中和的同时进行分散乳化。

从表 4 可见,2 种中和方式制备的乳液外观和稳定性都较好,后中和工艺所得的乳液粘度较小、粒径较大,涂膜的拉伸强度较大、耐水性较好。这是因为:一方面,在预中和工艺中,先加入 TEA 中和后再进行剪切分散,预聚物离子化程度较高,导致粘度增大;另一方面,实验中加入环氧树脂来改性,三乙胺作为催化剂可催化少量未反应完的环氧基开环,从而使许多环氧化合物之间形成醚键而扩链或交联,导致粘度增大,反应过程中易出现爬杆现象,并极易凝胶。即使不凝胶,由于离子间的作用力,中和后的预聚体为高粘度粘稠液,一般需加入大量的丙酮来稀释离子化后的预聚物,否则不利于其在去离子水中的剪切乳化。大量丙酮溶剂的加入,既对环境造成一定的影响,也为后期丙酮的蒸馏去除带来一定的困难。后中和工艺在中和的同时进行分散乳化,由于未离子化(即未中和),预聚体粘度较小,可不用或少用丙酮溶剂稀释。同时由于水的加入,环氧树脂未开环的环氧基与 TEA 的接触几率大大降低,所以不易出现凝胶。由于工艺操作简单,且综合性能较好,故采用后中和工艺为宜。

2.3.2 中和度对乳液及涂膜性能的影响

实验选用 TEA 作为中和剂,不同中和度对乳液及涂膜性能的影响见表 5、图 3 和 4。由实验结果可知,随着乳液中和度的提高,乳液外观变好,稳定性提高,粒径减小,粘度增大;涂膜的硬度、拉伸强度和吸水率增大,耐水性变差。这主要是因为较低中和度时,亲水基团羧基离子化程度相对较小,亲水性较小,因此水分散性和稳定性较差,体系出现沉淀。随着中和度的提高,聚氨酯分子中羧基阴离子的活性中心数

表 5 中和度对乳液性能的影响
Tab.5 Effect of neutralization degree
on performances of emulsion

中和度 /%	外观	贮存稳定 性/(60 d)	Ca ²⁺ 稳定性	耐水性
60	乳白,不透	有较多沉淀	少量絮凝	无变化
80	白色,不透	无沉淀	稳定	无变化
90	蓝光,半透明	无沉淀	稳定	轻微失光
100	蓝光,透明	无沉淀	稳定	少量溶解,变白
110	凝胶	—	—	—

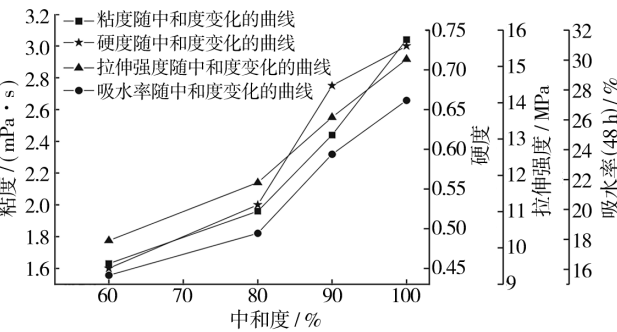


图 3 中和度对乳液及涂膜性能的影响
Fig. 3 Effect of neutralization degree on
performances of PUE emulsion and its film

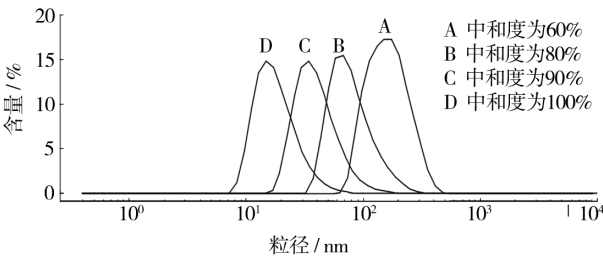


图 4 中和度对乳液粒径的影响
Fig. 4 Effect of neutralization degree
on particle size of the emulsion

增多,离子化程度提高,从而使分子链的亲水性增加,形成的粒子的粒径减小,因而有助于乳液的外观和稳定性的提高。而粘度随着粒子粒径减小而增大是胶体分散体系的一般性质。同时随着中和度的提高,分子结构中硬段比例—COO⁻负离子增多,导致涂膜的硬度和拉伸强度提高。由于—COO⁻负离子容易与水形成氢键而发生溶胀,因此导致涂膜吸水率增加,耐水性变差。当中和度达 110%及以上时,体系出现凝胶现象。实验发现,选用 TEA 作中和剂,当控制中

和度在 90%~100%时,可制得粒径适中、粘度较低且稳定、透明的乳液。

3 结论

利用环氧树脂的环氧基和羟基参与反应,形成多重交联后得到环氧聚氨酯复合乳液,红外光谱分析表明,环氧树脂的羟基和环氧基全部参与了反应。随着 DMPA 用量的增加,PUE 乳液外观、稳定性变好,粘度增大,粒径减小;涂膜的硬度和拉伸强度提高,吸水率先减小后增大。随着中和度的提高,PUE 乳液外观、稳定性变好,粘度增大,粒径减小;涂膜的硬度、拉伸强度和吸水率增大,耐水性降低。当 DMPA 的含量为 6%,将其溶于 NMP,在反应后期加入到体系中,当中和度为 90%~100%,采取后中和的工艺时,可得到综合性能较好的环氧聚氨酯乳液。

参考文献:

[1] CHATTOPADHY D K, RAJU K V S N. Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(3): 352—418.

[2] 郭文杰,傅和青,司徒粤,等. 环氧大豆油改性水性聚氨酯胶粘剂[J]. 包装工程, 2008, 29(8): 1—4.

GUO Wen-jie, FU He-qing, SITU Yue, et al. Waterborne Polyurethane Adhesive Modified by Epoxy Soybean Oil [J]. Packagin Engineering, 2008, 29(8): 1—4.

[3] 张国锋,王君涵,魏安娜. 新型水性导电油墨的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2010, 31(21): 92—95.

ZHANG Guo-feng, WANG Jun-han, WEI An-na. Preparation and Development of Environmental-friendly Ink Based on Analysis of Life-cycle Environmental Research [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(21): 92—95.

[4] 赖小娟,沈一丁,王磊. 有机硅烷偶联剂对水性聚氨酯材料性能的影响[J]. 功能材料, 2011, 42(3): 490—493.

LAI Xiao-juan, SHEN Yi-ding, WANG Lei. Effect of Silane Coupling Agent on the Properties of Aqueous Polyurethane [J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(3): 490—493.

[5] 鲍亮,余洪耀,吴振玉,等. 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性水性聚氨酯的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 250—253.

BAO Li-ang, YU Hong-yao, WU Zhen-yu, et al. Study on Aqueous Polyurethane Modified with 3-Aminopropyltriethoxysilane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(2): 250—253.

- [6] 李莉, 李金玲, 王宝辉, 等. 纳米改性水性聚氨酯的制备与性能研究[J]. 涂料工业, 2010, 40(12): 41—44.

LI Li, LI Jin-ling, WANG Bao-hui, et al. Synthesis and Properties of Nanoparticles Modified Waterborne Polyurethane[J]. Paint and Coatings Industry, 2010, 40(12): 41—44.

- [7] 王春会, 李树材. 环氧树脂改性水性聚氨酯的合成与性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2005, 20(6): 20—23.

WANG Chun-hui, LI Shu-cai. Study on Syntheses and

Properties of Waterborne Polyurethane Modified by Epoxy Resin[J]. Polyurethane Industry, 2005, 20(6): 20—23.

- [8] 邓朝霞, 叶代勇, 黄洪, 等. 环氧树脂改性水性聚氨酯的合成研究[J]. 功能材料, 2007, 39(7): 1132—1135.

DENG Zhao-xia, YE Dai-yong, HUANG Hong, et al. Study on Synthesis of Water-borne Polyurethane Modified by Epoxy Resin[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 39(7): 1132—1135.

- [9] WEN Xiu-fang, MI Rui-lian, HUANG Ying, et al. Cross-linked Polyurethane-epoxy Hybrid Emulsion with Core-shell Structure [J]. Journal of Coatings Technology, 2010, 7(3): 373—381.

(上接第 47 页)

渣率逐渐下降, 在 160 °C 条件下残渣率达到最低; 超过此温度由于催化剂盐酸过度挥发, 造成化合酚(化合酚是指液化过程中参与反应的苯酚的量, 由于现在研究未能给出一个准确的定义, 所以统称化合酚)的含量降低, 残渣率随着液化温度的增加逐渐增大。

2) 随着催化剂含量的提高, 木质纤维素液化的残渣率呈下降趋势; 当催化剂含量低于 6% 时, 木质纤维素液化的残渣率下降较明显。

3) 当液固比增加到 5 : 1 时, 木质纤维素液化的残渣率下降较明显; 当液固比超过 5 : 1 时, 其残渣率的下降逐渐趋缓。

4) 随着反应时间在一定范围内的增加, 木质纤维素液化的残渣率逐渐下降; 反应时间继续增加, 其对木质纤维素液化的残渣率的贡献率逐渐降低。

参考文献:

- [1] 倪倩, 刘晴, 王安霞. 包装的再利用设计研究[J]. 包装工程, 2010, 31(6): 126—128.

NI Qian, LIU Qing, WANG An-xia. Research on Packaging Reuse Design[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(6): 126—128.

- [2] 曹西京, 张婕. 包装废弃物回收物流管理的探讨[J]. 包装工程, 2009, 30(5): 189—190.

CAO Xi-jing, ZHANG Jie. Discussion on Logistics Management of Recycled Packaging Waste[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(5): 189—190.

- [3] 赵广杰, 张求慧. 木质生物质的液化及其产物的高效利

用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2008, 42(6): 29—35.

ZHAO Guang-jie, ZHANG Qiu-hui. Research Progress of Liquefaction and Effective Utilization of Woody Biomass[J]. Biomass Chemical Engineering, 2008, 42(6): 29—35.

- [4] 王春明. 木材液化的发展现状及研究前景[J]. 林业科技, 2007, 32(3): 41—43.

WANG Chun-ming. Wood Liquefaction of the Present Situation and Research Prospects[J]. Forestry Science & Technology, 2007, 32(3): 41—43.

- [5] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009.

SHI Shu-lan, HE Fu-wang. The Pulp and Paper Analysis and Detection[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009.

- [6] 张求慧. 木材的苯酚液化及其生成物的树脂化[D]. 北京: 北京林业大学, 2005.

ZHANG Qiu-hui. Liquefaction of Wood in Phenol and the Resinification of the Phenolated Wood[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2005.

- [7] ALMA M H, YOSHIOKA M, YAO Y. Preparation and Characterization of the Phenolated Wood Using Hydrochloric Acid as Catalyst[J]. Wood Science and Technology, 1995, 30: 39—47.

- [8] ALMA M H, YOSHIOKA M, YAO Y. Some Characterizations of Hydrochloric Acid Catalyzed Phenolated Wood—Based Materials[J]. Mokuai Gakkaishi, 1995, 41(8): 741—748.