

DOI:10.11951/j. issn. 1005 - 0299. 20170133

NaOH/尿素溶液屏蔽木粉羟基制备注塑级生物基塑料

付 誉,叶菊娣,李小保,洪建国

(南京林业大学 生物与环境学院,南京 210037)

摘要:为了解决石化资源日益紧缺和开发石化资源带来的环境污染,以可再生的农林废弃物胡桑枝条为原料制备了可注塑的生物基塑料。将球磨预处理的胡桑枝条粉放置在预冷的NaOH/尿素溶液中以-10℃溶解润胀1 h后,在捏合机中常温捏合,冷冻干燥得到捏合改性产物。捏合改性产物与一定量的甘油共混挤出制备生物基塑料。研究了不同溶液配比、甘油用量和甘油共混方式对改性产物力学性能的影响。结果表明:球磨木粉经过复合溶剂NaOH/尿素溶液体系捏合改性后,具有热塑性,加入甘油捏合或加入甘油共混挤出,能得到具有较好力学性能的生物基塑料,所制备的生物基塑料弯曲强度最大达到26.10 MPa,拉伸强度和断裂伸长率分别达到13.21 MPa和10.91%。以胡桑枝条木粉为原料,在NaOH/尿素体系中进行捏合改性后,木粉中羟基被屏蔽,结晶度降低,加入甘油增塑可制备出注塑级生物基塑料,实现了木粉的全组分高效利用。

关键词:球磨木粉;NaOH/尿素溶液;屏蔽改性;甘油;生物基塑料;力学性能

中图分类号:TQ351.9 **文献标志码:**A **文章编号:**1005 - 0299(2018)06 - 0009 - 07

Preparation of bio-based plastics by shielding hydroxyl of wood flour in NaOH/urea solvent system

FU Yu, YE Judi, LI Xiaobao, HONG Jianguo

(College of Biology and the Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: In order to deal with the shortage and environmental pollution of petroleum resources, injection-moulded bio-based plastics were prepared with renewable mulberry branches from farming and forestry disposables. The mulberry branch flour was ball-milled with planetary ball mill and was dissolved in the pre-cooled NaOH/urea solution for 1h at -10℃. The mixture was kneaded and then dried in a freeze dryer. Finally, the kneaded products were extruded with a certain amount of glycerol to produce the bio-based plastics. Effects of different solution ratios, glycerol content, and different blending methods with glycerol on the properties of modified products were studied. Results showed that the ball-milled wood flour was thermoplastic after kneading and the end product exhibited better mechanical properties. Under the optimum technological conditions, the flexural strength of the bio-based plastics achieved 26.10 MPa, the tensile strength and the elongation at break reached 13.21 MPa and 10.91%, respectively. After the ball-milled wood flour was kneaded in the aqueous NaOH/urea solution, the hydrogen bonds of the wood flour were shielded and the degree of crystallinity was decreased. The injection-moulded bio-based plastic was prepared successfully by adding plasticizer glycerol into kneaded wood flour, achieving high efficient usage of the whole component of wood flour.

Keywords: ball-milled wood flour; NaOH/urea solution; shielding modification; glycerol; bio-based plastics; mechanical property

收稿日期:2017-04-25 网络出版日期:2018-02-26

基金项目:国家林业公益性行业科研专项(201204803);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)。

作者简介:付 誉(1990—),男,硕士研究生。

通信作者:叶菊娣,E-mail:yjdlxb@163.com

期刊网址:http://hit.alljournals.cn/mst_cn/ch/index.aspx

随着石油资源的日益紧缺及开发相应石化产品所带来的环境污染等一系列问题的突出,以木质纤维为代表的生物质资源由于其独特的可再生性和碳中性使其成为研究的热点^[1]。木质纤维中纤维素的高结晶度,以及木质素、半纤维素对纤维

素的保护作用,使得木质纤维材料在通常的条件下既不能被普通溶剂所溶解也不能被高温所熔融^[2-3]. 国内外研究最多的是通过酯化和醚化等化学改性手段阻止纤维素分子间或分子内形成氢键从而得到热塑性塑料,但由于其污染大,工艺复杂且成本高,至今未能实现产业化^[4-5]. 目前,热塑性生物基塑料如淀粉、秸秆纤维热塑性加工制作的材料中,规模产业化的主要为热塑性淀粉和植物纤维模塑,其他尚处于基础研究阶段^[6].

本课题组以胡桑枝条粉为原料,分别以离子液体和酒石酸铁钠(FeTNA)络合物为屏蔽剂,通过球磨、润胀、捏合和挤出等工艺成功制备出注塑级生物基塑料^[7-8],但尚存在所选屏蔽剂成本偏高,所制备的生物基塑料力学性能偏低等不足之处。NaOH/尿素溶液低温溶解纤维素是通过低温使溶剂内部的小分子和纤维素大分子间产生新的氢键网络结构,导致纤维素分子内和分子间氢键的破坏而溶解,同时尿素作为包合物客体阻止纤维素分子自聚集使纤维素溶液稳定^[9-10]。本研究以胡桑枝条为原料,经球磨后在低温 NaOH/尿素溶液中润胀和部分溶解,再进行捏合处理,使得溶剂小分子协同捏合机的强大剪切力进一步破坏木质纤维内部高密度氢键形成的结晶结构。捏合后产物与甘油共混挤出,最终成功制备出注塑级生物基塑料,并研究了不同溶液配比和甘油含量、不同甘油共混方式对改性产物性能的影响,为木质纤维类生物质的热塑化改性探索了一条新的途径。

1 实验

1.1 原料

胡桑枝条,产自江苏省南通市如皋;枝条去皮晒干后粉碎,过 60 目筛,烘干。NaOH,尿素和甘油,均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 球磨预处理

将粉碎干燥后的胡桑枝条木粉置于玛瑙球磨罐中(罐中大、中、小氧化锆球个数比为 20:50:150),在行星式球磨机中球磨 4 h。

1.2.2 捏合改性

500 g 一定浓度的 NaOH/尿素溶液于冰箱中预冷到 -12 ℃后加入适量甘油(适量可以为 0)混合均匀,与 100 g 球磨木粉快速混合搅拌,并于 -10 ℃下润胀溶解反应 1 h,然后将混合物移入捏合机中常温捏合 4 h,取出,冷冻干燥,即为捏合改性产物。

1.2.3 共混挤出

先将捏合改性产物和一定量甘油在研磨机中混合均匀,再将混合物于双螺杆挤出机中共混循环一定时间后挤出制得甘油挤出样品,研磨造粒即得甘油挤出产物:木粉生物基塑料粒子。

1.2.4 注塑成型

烘干后的改性产物用微量注塑成型机注塑成测试样条,测定材料的拉伸和弯曲强度。注塑条件:注塑压力 75 MPa, 保护压力为 45 MPa; 柱温 155 ℃, 模温 55 ℃, 注塑等待时间 12 s。

1.3 测试与表征

1.3.1 X 射线衍射分析

利用 XRD 分析仪(Ultima IV, 日本株式会社)测定,测试条件:Ni 片滤波,Cu 靶 Ka 射线,管压 40 kV,管流 30 mA,扫描速度 5°/min,衍射角 2θ 为 5°~60°。

1.3.2 红外光谱分析

利用 FT-IR 红外光谱仪(Nicolt. 510, 美国尼高力)测定,采用 KBr 压片法,将样品和 KBr 按 0.5%~1.0% 的质量比混合研磨,压制成薄片进行红外光谱测试,用等量 KBr 空白片作扫描背景,测量范围为 0~4 000 cm⁻¹。

1.3.3 TG/DSC 分析

利用同步热分析仪(STA449F3, 德国耐驰)测定,取 5~10 mg 改性产物在氮气保护氛围下进行测试,其流速为 60 mL/min,以 4 °C/min 的速率从 35 °C 升温至 650 °C。

1.3.4 力学性能测试

在电子万能试验机(SANS UTM6503, 深圳万测)上进行力学性能测试,参考标准为 GB/T 1040—1992(塑料拉伸性能试验方法)和 GB/T 9341—2000(塑料弯曲性能试验方法)。

1.3.5 扫描电镜(SEM)分析

采用场发射扫描电子显微镜(JSM-7600F, 日本电子株式会社)对生物基塑料样条断面形貌进行观察与分析。

2 结果与分析

2.1 溶液配比与甘油含量对改性产物性能的影响

研究表明 NaOH/尿素溶液中低温有利于溶剂小分子与纤维素羟基作用形成氢键团状结构,从而破坏了纤维素分子内和分子间的氢键^[11]。在 NaOH/尿素溶液低温溶解木粉破坏木质纤维结构的基础上,利用捏合强大的剪切力进一步破坏纤维素晶体结构,使得水合钠离子,OH⁻,尿素小分子等进入纤维素分子间,通过对纤维素分子间与

分子内氢键屏蔽作用使木粉具有热塑性,其反应机理见图1^[12-15]。实验发现不同溶液配比捏合改性产物都有加热变软现象,说明改性木粉经溶解捏合改性产物具备了一定的热塑性,但无法注塑出完整样条,故通过与甘油共混挤出增加其热塑性,最终制备出注塑级产品。分别对不同溶液配比的捏合改性产物加入不同质量分数的甘油,在研磨机中混合均匀后在双螺杆挤出机中挤出,最后把挤出后样品粉碎造粒,注塑。实验结果如表1所示。

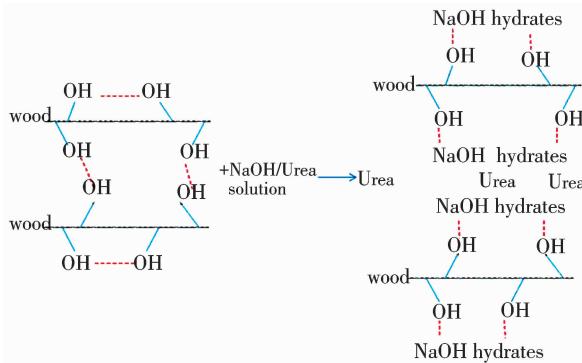


图1 木粉在NaOH/尿素溶液中溶解机理

Fig. 1 Mechanism of wood flour solubilization by NaOH/urea solution

表1 不同溶液配比和甘油含量对生物基塑料力学性能的影响

Table 1 Effects of different solution ratios and glycerol content on mechanical properties of bio-based plastics

序号	溶液配比 (NaOH:尿素)	甘油量 /%	捏合 时间/h	弯曲强度/MPa	拉伸强度/MPa
1	3:11	10	4	4.61	3.67
2	3:7	10	4	13.39	6.00
3	5:7	10	4	—	—
4	3:5	10	4	—	—
5	3:11	15	4	4.31	1.65
6	3:7	15	4	12.01	7.04
7	5:7	15	4	13.63	7.43
8	3:5	15	4	11.38	—
9	3:11	20	4	1.91	—
10	3:7	20	4	6.94	4.99
11	5:7	20	4	6.32	4.80
12	3:5	20	4	5.74	4.76

注:序号1实验中溶液配比3:11是指溶液中NaOH含量(质量分数)3%,尿素含量(质量分数)11%,下同;“—”表示无法注塑成型。

甘油作为增塑剂对捏合改性木粉增塑效果明显,且随着甘油量增加,改性木粉热塑性变好,注塑更为容易。但是,甘油含量高的样品,其注塑样条较软,力学强度明显降低。甘油的加入较为明显地改善捏合木粉的热塑加工性能,这是因为甘油

是一种增塑剂,具有良好的增塑作用,能够有效提高高样品的力学加工性能。此外,甘油作为极性小分子物质,在与捏合改性木粉混合挤出的过程中可以渗入纤维素分子中间,其羟基与纤维素羟基相互作用,削弱纤维素分子间的氢键作用^[16-17],一定程度上起到了去结晶化的作用,这从图2 XRD分析中亦可以证实。对比2号和4号样品,6号和8号样品发现,减少尿素含量导致甘油挤出产物热塑性变差,样条难以注塑成型。这是因为尿素在与NaOH协同起到对木质纤维原有的氢键网络结构破坏作用的同时,残留在改性产物中多余的尿素起到了增塑的作用^[18-19]。7号样的力学性能虽然略微高于6号样,但材料中残留的NaOH过高,不利于材料的进一步利用。因此,确定NaOH含量3%,尿素含量7%为最佳溶液配比,15%为最佳甘油加入量。

2.2 甘油共混方式对改性产物性能的影响

实验中发现,甘油共混方式在一定程度上决定了增塑效果的好坏,其对改性产物的力学性能影响较大。因此选择了甘油在研磨机中与捏合产物共混,甘油在双螺杆挤出机中与捏合产物共混和直接在捏合前加入甘油共混3种方式进行了研究。不同甘油共混方式对生物基塑料力学性能的影响如表2中所示。将捏合产物和一定量甘油在研磨机中混合均匀后,不经挤出直接注塑也可以得到完整样条,但力学性能比经挤出混合的样条有所降低,这表明简单的物理混合不能充分发挥甘油的增塑作用。挤出过程的螺杆作用力与高温使甘油与捏合改性产物混合更均匀,更容易渗入捏合改性木粉的纤维素分子中间,其羟基与纤维素羟基相互作用,削弱纤维素分子间的氢键作用,使得甘油挤出产物的力学性能得到显著提高。在润胀前加入甘油,得到的甘油捏合样品的力学性能相比于甘油与捏合产物共混挤出得到进一步提高,其弯曲和拉伸强度分别达到了26.10 MPa和13.21 MPa,比甘油挤出样品的弯曲强度提高了117.3%,拉伸强度提高了87.6%。

表2 不同甘油共混方式对生物基塑料力学性能的影响

Table 2 Effects of different glycerol blends on mechanical properties of bio-based plastics

甘油共混方式	弯曲强度/MPa	拉伸强度/MPa
甘油研磨样品	9.28	5.21
甘油挤出样品	12.01	7.04
甘油捏合样品	26.10	13.21

注:表2实验中NaOH/尿素溶液配比为3:7,甘油含量为15%

2.3 XRD 分析

通过 XRD 分析可以看出木粉处理前后的晶体结构变化。由图 2 中可以看出，球磨 4 h 的木粉其 XRD 谱图已无明显纤维素 I 型的特征峰，说明球磨 4 h 的木粉中纤维素的结晶区已遭到破坏。而由球磨木粉与捏合改性产物 XRD 谱图对比可以看出，木粉的结晶区遭到进一步破坏，峰强减弱，这表明 NaOH/尿素小分子渗透到木质纤维内部，分散在纤维素分子链之间，并与纤维素的羟基发生作用，破坏其晶体结构。在 $2\theta = 22.2^\circ$ 左右出现的较强的结晶峰是尿素的特征峰^[20]。对比图 2(b) 和图 2(c) 可以发现，捏合产物与甘油共混挤出后，结晶度相比于原木粉得到进一步降低，而尿素晶体也在高温挤出过程中遭到破坏。可见，球磨木粉经捏合并与甘油共混挤出后，其木质纤维的结晶结构遭到大幅度破坏，热塑性因此得到明显提高。

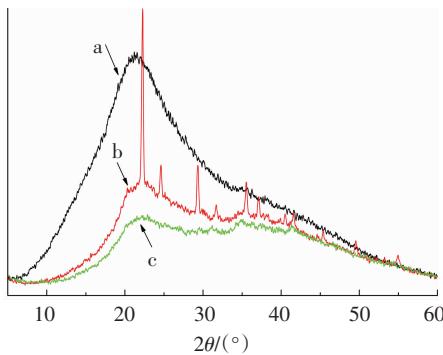


图 2 球磨木粉(a)、捏合产物(b)与甘油挤出产物(c) XRD 图

Fig. 2 XRD diagram of ball-milled wood flour (a), kneaded product (b), glycerol extruded product (c)

2.4 FT-IR 分析

图 3 是球磨木粉、捏合产物和甘油挤出产物的 FT-IR 谱图。谱图中没有显示出新的官能团峰谱，这说明在捏合过程中没有新的官能团生成，即没有生成纤维素衍生物。比较图 3 中 (a)、(b) 两种样品在 3400 cm^{-1} 左右处羟基伸缩振动峰可以看出，与原球磨木粉相比较，捏合产物的羟基峰朝高波数方向发生蓝移现象，说明球磨木粉经 NaOH/尿素体系捏合处理后，纤维素大分子间的氢键作用减弱，—OH 缩合程度降低^[20]。此外，经 NaOH 和尿素捏合后， 1737 cm^{-1} 附近半纤维素的乙酰基、糖醛酸和酯键的 C=O 伸缩振动峰消失， 1047 cm^{-1} 处纤维素的 C—O 伸缩振动明显减弱，这说明在捏合过程中，体系对半纤维素和纤维素起到一定破坏作用^[21]。

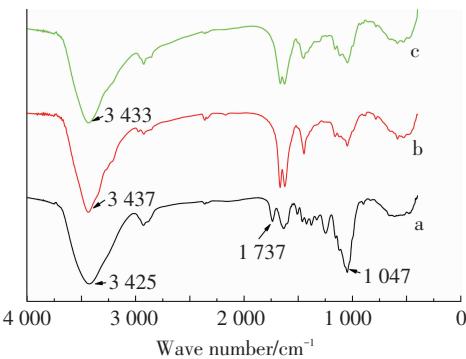


图 3 球磨木粉(a)、捏合产物(b)与甘油挤出产物(c)的 FT-IR 图

Fig. 3 FT-IR diagram of ball-milled flour (a), kneaded product (b), and glycerol extruded product (c)

2.5 热稳定分析

图 4 是球磨木粉、捏合产物与甘油挤出产物的 TG、DTG 曲线图。从图 4 中可以看出在 100°C 左右有一小段失重峰，这是由于样品中水分蒸发的缘故^[22-25]；捏合产物和甘油挤出产物在 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 出现了一段热失重，是尿素热分解造成的^[26-27]。从图 4 看出木粉的热分解温度在 $200 \sim 360^\circ\text{C}$ ，捏合产物与甘油挤出产物热分解温度低于球磨木粉的热分解温度，表明经过捏合和挤出后热稳定性降低^[28]。捏合产物和甘油改性产物加热至 650°C 热分解残留质量为 37% 左右，残留物中除了木粉中灰分和加入的 NaOH 外，还有因碱处理后木粉炭化产物，只有更高温度才能进一步热降解^[29]。

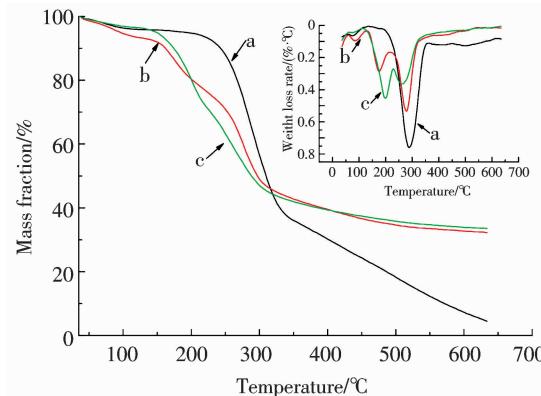


图 4 球磨木粉(a)、捏合改性产物(b)与甘油挤出产物(c) TG 和 DTG 曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of ball-milled flour (a), kneaded product (b), and glycerol extruded product (c)

图 5 所示为球磨木粉 a、捏合产物 b 与甘油挤出产物 c 的 DSC 曲线。在 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 范围内，a、b 和 c 曲线均出现一段吸热峰，是样品中水分蒸发吸热的缘故。图中 b、c 曲线在 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 范围内出现的吸热峰是尿素的分解^[30]，曲线中 (c)

比(b)在150~200℃的吸热峰更宽,说明甘油渗入纤维素分子之间,和纤维素分子中的羟基形成稳定的氢键,从而使DSC吸热峰宽度增大^[31]。图中看出捏合改性产物和甘油挤出产物的玻璃化转变温度分别在95和97℃左右^[32]。

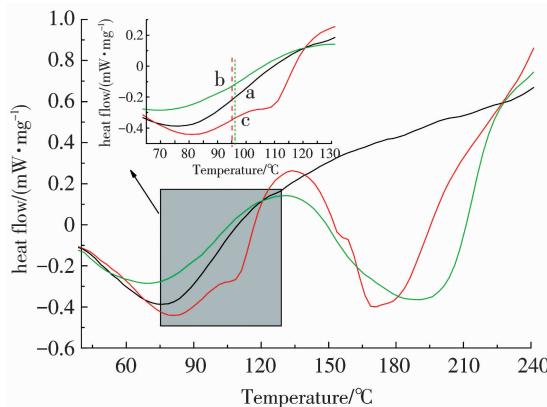


图5 球磨木粉(a)、捏合改性产物(b)与甘油挤出产物(c)的DSC曲线

Fig.5 DSC curves of ball-milled flour(a),kneaded product(b), and glycerol extruded product(c)

2.6 扫描电镜

图6所示为甘油挤出样品(a)和甘油捏合样品(b)注塑样条弯曲断面的SEM图。

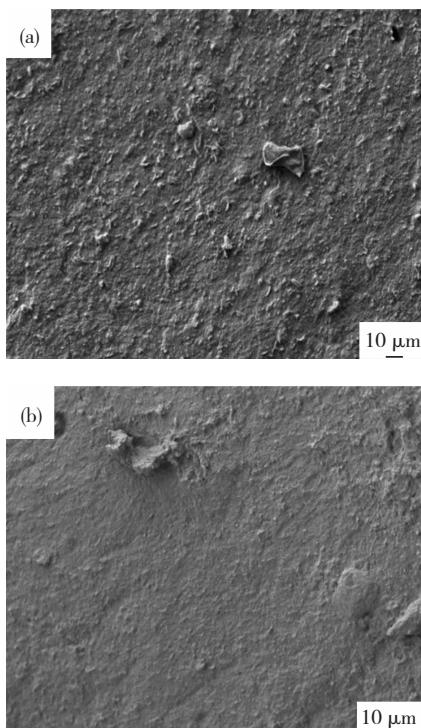


图6 甘油挤出样品(a)和甘油捏合样品(b)注塑样条弯曲断面的SEM图

Fig.6 SEM images of fractured surface of injecting splines with glycerol extruded sample (a) and glycerol kneaded sample (b)

从图6可以看出,捏合前加入甘油的注塑样条断面更为光滑、紧实;挤出前加入甘油的注塑样条断面则比较粗糙、凹凸不平。这表明,相比于挤出前加入甘油,在捏合机强大的剪切力且更长时间的作用下,甘油与木粉能够接触得更加均匀,有利于甘油渗入纤维素分子中间,与纤维素羟基相互作用。

3 结 论

1)以胡桑枝条木粉为原料,在NaOH/尿素体系中进行捏合改性后,木粉中羟基被屏蔽,得到具有热塑性的木粉,加入甘油增塑可制备出注塑级生物质塑料,实现木质纤维的全组分高效利用,此方法具有绿色环保,工艺简单,价格低廉等诸多优势。

2)研究了不同溶液配比与甘油含量对改性产物力学性能的影响,确定了溶液质量配比为NaOH 3%,尿素 7%,甘油加入量为 15%。甘油共混方式在一定程度上决定了增塑效果的好坏,在最佳溶液配比与最佳甘油加入量条件下,捏合前加入甘油制备出的生物基塑料,其弯曲强度和拉伸强度高于捏合后加入甘油挤出得到的材料,其最大值分别达到 26.10,13.21 MPa,基本达到了通用塑料软质聚氯乙烯的力学性能,其用途有待进一步开发。

参考文献:

- [1] 张迪茜. 生物质能源研究进展及应用前景[D]. 北京,北京理工大学,2015.
ZHANG Diqian. Progress in research and application of biomass energy [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology , 2015.
- [2] 苏萌,严伟,许安骐,等. 木粉在离子液体中的溶解和降解[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2014,38 (5):36–40.
SU Meng,YAN Wei,XU Anqi, et al. Dissolution and degradation of wood powder in ionic liquid [J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition) , 2014,38 (5):36 – 40.
DOI:10.3969/j.issn.1000-2006.2014.05.008
- [3] WANG Q, WEI W, KINGORI G P, et al. Cell wall disruption in low temperature NaOH/urea solution and its potential application in lignocellulose pretreatment [J]. Cellulose,2015,22:3559 – 3568.
DOI:10.1007/s10570-015-0767-z
- [4] SU Meng, CHEN Jianqiang, PAN Zhenhong, et al. Study on the preparation and mechanical properties of injection-moulded wood-based plastics[J], Journal of Applied Polymer Science,2015,132(5):665 – 666.
DOI:10.1002/app.41376

- [5] CHEN Jianqiang, SU Meng, CHEN Rongping, et al. Effects of salt on homogeneous succinylation of lignocellulosic fibers in dimethyl sulfoxide/tetraethylammonium chloride under mild condition [J]. *Journal of Applied Polymr Science*, 2015, 41912:1–8. DOI:10.1002/app.41912
- [6] 刁晓倩, 翁云宣, 黄志刚, 等. 国内生物基材料产业发展现状[J]. 生物工程学报, 2016, 32(6):715–725. DIAO X Q, WENG Y X, HUANG Z G, et al. Current status of bio-based materials industry in China [J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2016, 32(6): 715 – 725. DOI:10.13345/j. cjb. 160058
- [7] CHEN Jianqiang, CHEN Xiao, SU Meng, et al. Direct production of all-wood plastics by kneading in ionic liquids/DMSO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 136 – 142. DOI:10.1016/j.cej. 2015.04.102
- [8] 丁菲, 杨倩, 陈健强, 等. 屏蔽法改性木粉制备生物基塑料的研究[J]. 林业工程学报, 2017, 2(1): 108 – 112. DING Fei, YANG Qian, CHEN Jianqiang, et al. Preparation of bio-based plastics using modified wood powder with shielding method [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2017, 2(1) : 108 – 112. DOI:10.13360/j. issn. 2096 – 1359. 2017. 01. 019
- [9] BUDTOVA T, NAVARD P. Cellulose in NaOH-water based solvents: A review [J]. *Cellulose*, 2016, 23 (1) : 5 – 55. DOI:10.1007/s10570 – 015 – 0779 – 8
- [10] LI Xiaobao, YE Judi, CHEN Jianqiang, et al. Dissolution of wheat straw with aqueous NaOH/urea solution [J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(11): 2368 – 2374. DOI:10.1007/s12221 – 015 – 3680 – z
- [11] LI Ran, WANG Sen, LU Ang, et al. Dissolution of cellulose from different sources in an NaOH/urea aqueous system at low temperature [J]. *Cellulose*, 2015, 22(1):339 – 349. DOI:10.1007/s10570 – 014 – 0542 – 6
- [12] XIONG Bi, ZHAO Pingping, CAI Ping, et al. NMR spectroscopic studies on the mechanism of cellulose dissolution in alkali solutions [J]. *Cellulose*, 2013, 20(2) : 613 – 621. DOI:10.1007/s10570 – 013 – 9869 – 7
- [13] LIU Zhijing, ZHANG Chao, LIU Ruigang, et al. Effects of additives on dissolution of cellobiose in aqueous solvents[J]. *Cellulose*, 2015,22(3):1641 – 1652. DOI:10.1007/s10570 – 015 – 0627 – x
- [14] XIONG Bi, ZHAO Pingping, HU Kai, et al. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution:Role of urea [J]. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1183 – 1192. DOI:10.1007/s10570 – 014 – 0221 – 7
- [15] LU Fei, ZHANG Chao, KANG Hongliang. Extensional rheology of cellulose/NaOH/urea/H²O solutions [J]. *Cellulose*, 2016,23(5):2877 – 2885. DOI:10.1007/s10570 – 016 – 1002 – 2
- [16] 高建平, 于九皋, 王为. 完全生物可降解热塑性淀粉复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3):93 – 95. GAO Jianping, YU Jiugao, WANG Wei. Truly biodegradable thermoplastic starch composite [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 1999,15(03):93 – 95. DOI:10.13360/j. issn. 2096 – 1359. 2017. 01. 019
- [17] MOSIEWICKI M A, ROJEK P, MICHALOWSKI S. Rapeseed oil-based polyurethane foams modified with glycerol and cellulose micro/nanocrystals [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015 , 132(10) : 41602. DOI:10.1002/app. 41602
- [18] 姚东明, 何和智. 尿素甘油共塑化热塑性淀粉[J]. 化工进展, 2011,30(9):2018 – 2020. YAO Dongming, HE Hezhi. Thermoplastic starch plasticized by mix of urea and glycerol [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30 (9) : 2018 – 2020.
- [19] EDHIRJ A, SAPUAN S M, JAWAID M. Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films [J], *Starch-Starke*, 2017, 69(1 – 2) : 1500366. DOI:10.1002/star. 201500366
- [20] WANG Sha, PENG Xinwen, ZHONG Linxin, et al. Choline chloride/urea as an effective plasticizer for production of cellulose films [J], *Carbohydrate Polymers*, 2015 , 117:133 – 139. DOI:10.1016/j. carbpol. 2014.09.113
- [21] 吴新生, 谢益民. 植物纤维的主要成分在近红外光谱吸收上的差异[J]. 计算机与应用化学, 2011, 28 (3) :279 – 282. WU Xinsheng, XIE Yimin. Difference of near infrared absorption of main components in plant fibers [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2011, 28 (3) :279 – 282.
- [22] 谢国仁, 尚小琴, 刘汝峰, 等. 淀粉接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物的合成与表征[J]. 化工进展, 2010,29(10):1935 – 1938. XIE Guoren, SHANG Xiaoqin, LIU Rufeng, et al. Synthesis and characterization of glycidyl methacrylate-starch graft copolymer [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010(10) :1935 – 1938. DOI:10.16085/j. issn. 1000 – 6613. 2010. 10. 013

- [23] HUANG Meirong, LI Xingui. Thermal degradation of cellulose and cellulose esters [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68(2): 293 – 304.
DOI:10.1002/(SICI)1097 – 4628(19980411)68:2
- [24] LI Xingui, HUANG Meirong, BAI He. Thermal decomposition of cellulose ethers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73 (14): 2927 – 2936.
DOI:10.1002/(SICI)1097 – 4628(19990929)73:14
- [25] LI Xingui. High-resolution thermogravimetry of cellulose esters [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(4): 573 – 578.
DOI:10.1002/(SICI)1097 – 4628(19990124)71:4
- [26] 赵旭晨,陈惠芳,王二轲,等.硫酸尿素催化体系对黏胶纤维热解行为的影响[J].宇航材料工艺,2009, 39(1):73 – 77.
ZHAO Xuchen, CHEN Huifang, WANG Erke, et al. Effect of sulfuric acid-urea catalyst on pyrolysis behavior of rayon fibres[J]. Aerospace Materials and Technology, 2009, 39(1):73 – 77.
- [27] MA X F, YU J G, MA Y B. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60 (1): 111 – 116.
DOI:10.1016/j.carbpol.2004.11.029
- [28] ZERIOUH A, BELKBIR L. Thermal decomposition of a moroccan wood under a nitrogen atmosphere [J]. Thermochimica Acta, 1995, 258(258):243 – 248.
DOI:10.1016/0040 – 6031(94)02246 – K
- [29] 李润霞,李占勇,董鹏飞,等.KOH 活化杨木制备活性炭的特性研究[J].天津科技大学学报,2011, 26 (4):44 – 47 ,56.
LI Runxia, LI Zhanyong, DONG Pengfei, et al. Characteristic study on preparation of activated carbon from poplar wood by KOH chemical activation [J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2011, 26(4):44 – 47,56.
DOI:10.13364/j. issn. 1672 – 6510. 2011. 04. 014
- [30] LYNAM J G, CHOW G I, HYLAND P L, et al. Corn stover pretreatment by ionic liquid and glycerol mixtures with their density, viscosity, and thermogravimetric properties [J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4 (7):3786 – 3793.
DOI:10.1021/acssuschemeng.6b00480
- [31] 左迎峰,顾继友,谭海彦,等.复合增塑剂种类对玉米淀粉塑化性能的影响[J].功能材料,2013,44 (9):1365 – 1368.
ZUO Yingfeng, GU Jiyou, TAN Haiyan, et al. Effect of composite plasticizer types on plasticization properties of corn starch [J]. Journal of Functional Materials, 2013,44(9):1365 – 1368.
DOI:10.3969/j. issn. 1001 – 9731. 2013. 09. 035
- [32] 潘虹.以纤维素为基体的两性表面活性剂的合成及性能研究[D].天津:天津大学, 2006.
PAN Hong. Research of synthesis and properties of amphoteric surfactant based on cellulose[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.

(编辑 张积宾)

本文引用格式:

- 付 誉,叶菊娣,李小保,等.NaOH/尿素溶液屏蔽木粉羟基制备注塑级生物基塑料[J].材料科学与工艺,2018,26(6):9 – 15. DOI:10.11951/j. issn. 1005 – 0299. 20170133
FU Yu, YE Judi, LI Xiaobao, et al. Preparation of bio-based plastics by shielding hydroxyl of wood flour in NaOH/urea solvent system[J]. Materials Science and Technology,2018,26(6):9 – 15. DOI:10.11951/j. issn. 1005 – 0299. 20170133