

水性聚氨酯改性大豆基胶粘剂固化动力学研究

王 勇,邓腊云,范友华*,陈泽君

(湖南省林业科学院,林产工业研究所,湖南 长沙 410004)

摘 要:对水性聚氨酯(WPU)改性大豆蛋白基胶粘剂的胶合强度进行研究,并利用热重分析法研究了水 WPU 共混改性大豆基胶粘剂的固化反应特征,通过动力学研究方法研究了各阶段反应的活化能 E 、指前因子 A 等动力学参数,并借助傅立叶红外光谱技术(FT-IR)研究了大豆基胶粘剂固化产物的结构特征。结果表明,先后经碱处理和 WPU 共混改性,大豆基胶粘剂湿态胶合强度有显著提高,FT-IR 分析显示改性后胶粘剂结构发生变化。大豆基胶粘剂热解主要有 2 个阶段,而改性大豆基胶粘剂有 4 个降解阶段。动力学分析表明,热固化过程均为一级反应,随着 WPU 加入量的上升,各阶段的固化反应活化能增大,使其固化温度有所上升。

关键词:大豆基胶粘剂;水性聚氨酯;热重分析;动力学

中图分类号:TQ432.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2017)04-0158-06

Curing Kinetic Analysis of Soy-based Adhesives with Waterborne Polyurethane Modification

WANG Yong,DENG La-yun,FAN You-hua*,CHEN Ze-jun

(Institute of Forest Products and Industry,Hunan Academy of Forestry,Changsha,Hunan 410004,China)

Abstract: The bonding strength of the soy-based adhesive was examined. TG analysis was employed to re-search the curing characteristics of the adhesives blending with different amounts of waterborne polyurethane. The kinetic parameters were evaluated by dynamic method,including apparent activation energy,pre-exponential factor and so on. Moreover,the structure feathers of defatted soy flour and various cured soy-based adhesive samples were investigated by applying FT-IR. The results showed that the wet shear strength was dramatically improved while the chemical structures of soy-based adhesive were changed after alkali treatment and WPU modification compared with defatted soy flour by FT-IR analysis. There were four main decomposition stages in the DTG curves of modified soy-based adhesive while two stages in unmodified sample. The kinetic analysis indicated that the curing process could be described as consecutive first-order-cure process. Moreover,with the increase of the addition level of WPU,the apparent activation energy of each stage of curing process increased.

Key words: defatted soy flour; waterborne polyurethane; TG analysis; kinetics

大豆基胶粘剂作为一种绿色、环保、无人工甲醛释放的木材胶粘剂,日益受到科研人员的关注,但其含大量羟基、羧基、氨基等亲水基团,且不易形成具有耐水耐候性的粘接结构,难以规模化应用。常采用如接枝改性、交联改性、共混改性等技术^[1-2],降低大豆基胶粘剂亲水基团含量,形成稳定的三维网状

结构来提高耐水性等综合性能,以期替代传统“三醛胶”,从而降低木制产品的甲醛释放,保障加工和应用过程中的绿色、环保及安全。聚氨酯树脂因其具有高粘接强度,优异的耐磨、耐低温等性能,被广泛应用于胶粘剂、发泡及膜材料等各个化工领域^[3],而水性聚氨酯树脂(WPU)是聚氨酯溶于或分散于水

收稿日期:2016-11-16 修回日期:2016-12-12

基金项目:中央财政林业科技推广示范基金项目([2016]XT006 号);湖南省自然科学基金项目(2016JJ6055)。

作者简介:王 勇,男,助理研究员,硕士,研究方向:木材胶粘剂。E-mail:satanwy@163.com

* 通信作者:范友华,男,副研究员,研究方向:高分子材料。E-mail:yh_fan@163.com

中而形成的,其不含 NCO 基团,而含有羧基、羟基等,具有氨酯键、脲键等多种极性基团^[4-5],与脱脂大豆粉中的大豆蛋白和多糖类物质均有较高的反应活性,因而本研究将 WPU 应用于大豆基胶粘剂的共混改性中,以期提高大豆基胶粘剂的耐水性等各项性能。目前,对 WPU 改性大豆基胶粘剂固化性能鲜有报道^[6-7],而研究胶粘剂的固化反应特性,可以更全面地掌握胶粘剂的热固化特性,了解热压过程中的反应机理,从而为大豆基胶粘剂的合成与改性提供理论基础。本研究参考传统胶粘剂固化反应动力学的研究方法,以 WPU 共混改性大豆基胶粘剂为对象,通过对固化过程 TG-DTG 曲线的分析,考察其固化反应特性,通过 Coats-Redfern 积分法分析试验数据,确定固化过程阶段机理及其动力学模型,得到动力学参数,为进一步分析大豆基胶粘剂固化反应机理,优化其热压工艺提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

大豆基胶粘剂(SFA)为参考相关文献通过碱处理而得到^[8]。不同加入量的 WPU (5%、10%、15%、20%)购自东莞市高埗精彩新材料有限公司,固含量(40±2)%,黏度为 5 000~15 000 mPa·s,对大豆基胶粘剂进行共混改性,得到改性大豆基胶粘剂。所有样品置于冷冻干燥设备中干燥至恒重再进行热重分析。

1.2 FT-IR 分析

将大豆基胶粘剂样品放入烘箱中,从室温快速

升温至 140℃,并恒温固化 2 h,碾磨粉碎过 200 目筛。将研细干燥的胶粘剂及脱脂大豆粉样品置于 ThermoFisher NICOLET-is5 型红外光谱仪上测试,KBr 压片,扫描波段 400~4 000 cm⁻¹。

1.3 热重分析

本试验主要分析大豆基胶粘剂固化动力学,研究对象为冷冻干燥的大豆基胶粘剂及 WPU,每次称取试样(7±0.5) mg。试验仪器为德国耐驰公司生产的 STA 449C 型热重分析仪,升温速率 10℃·min⁻¹,气氛为氮气,流量为 40 mL·min⁻¹。

1.4 胶合强度测试

在热压温度 120℃、热压时间 8 min、热压压力 1.2 MPa 条件下,压制 600 mm×600 mm 的胶合板,按照国标 GB/T 9846 规定锯制规格试件,利用万能力学试验机检测试件的干态胶合强度,并按照标准中规定的Ⅱ类胶合板检测方法对试件进行处理,检测其湿态胶合强度。

2 结果与分析

2.1 胶合强度分析

采用不同 WPU 加入量改性的大豆基胶粘剂干态及湿态胶合强度值见表 1,可以看出经过 WPU 共混改性后,大豆基胶粘剂的湿态胶合强度随着 WPU 加入量的增加而上升,当加入量超过 10%时,达到Ⅱ类胶合板的要求。显示 WPU 的加入对大豆基胶粘剂性能改善有直接关系,也说明了在热压过程中,大豆蛋白与 WPU 分子之间发生了交联反应,形成了耐水的网状结构,增强了其耐水性和胶合强度。

表 1 大豆基胶粘剂胶合强度

Table 1 Shear strength of soy-based adhesives

	SFA	SFA+WPU5	SFA+WPU10	SFA+WPU15	SFA+WPU20
干态胶合强度(MPA)	0.85	0.87	0.90	1.04	1.12
湿态胶合强度	—	0.65	0.71	0.84	0.90

2.2 FT-IR 分析

WPU 同时包含氨基(—NH₂)和羟基(—OH),在固化反应过程中可充当交联剂与大豆蛋白大分子、多糖类物质及木材大分子相互反应,形成三维网状结构,降低大豆基胶粘剂亲水基团含量,增强其耐水性。图 1 为脱脂豆粉、大豆基胶粘剂(SFA)及不同 WPU 加入量改性的大豆基胶粘剂的 FT-IR 谱图,可以看出大豆蛋白的特征吸收峰酰胺Ⅰ区、Ⅱ区、Ⅲ区分别出现在 1 644 cm⁻¹、1 518 cm⁻¹及 1 224 cm⁻¹处,主要为 C=O 伸缩振动,N—H 弯曲振动,C—N 伸缩振动及 N—H 弯曲振动^[9-10]。脱脂豆粉(SF)、大豆基胶粘剂(SFA)及改性大豆基胶粘

剂 FT-IR 谱图的差异主要集中在 1 560 cm⁻¹吸收峰处,其中酰胺Ⅱ区(1 518 cm⁻¹)分裂为 2 个吸收峰,其中一个蓝移至 1 560 cm⁻¹附近,随着 WPU 逐渐增加,其吸收峰往更高波峰位置移动。产生这个现象的原因可能有 2 个:一是碱使得大豆蛋白分子降解,使酰胺基团的含量增加,二是大豆蛋白的氨基与 WPU 反应形成了新的酰胺基团。同时,经热固化过程,共混改性大豆基胶粘剂稳定性也进一步增强,从而使其吸收峰向低频移动^[11-13]。

2.3 固化性能表征

WPU、大豆基胶粘剂(SFA)及不同 WPU 加入量共混改性大豆基胶粘剂固化过程 TG-DTG 曲线

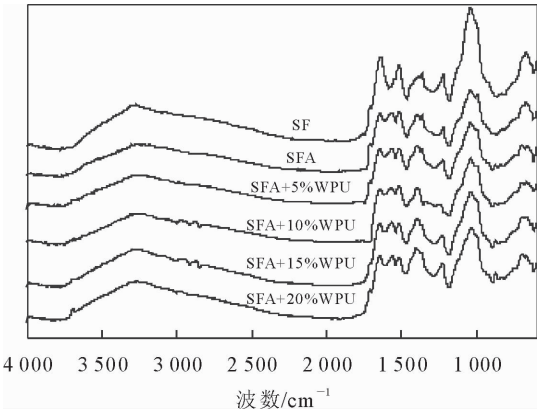


图 1 大豆基胶粘剂 FT-IR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of soy flour-based adhesives
见图 2。从图中可见,大豆基胶粘剂(SFA)的热固化过程分为2个阶段,其中第1阶段为大豆蛋白分

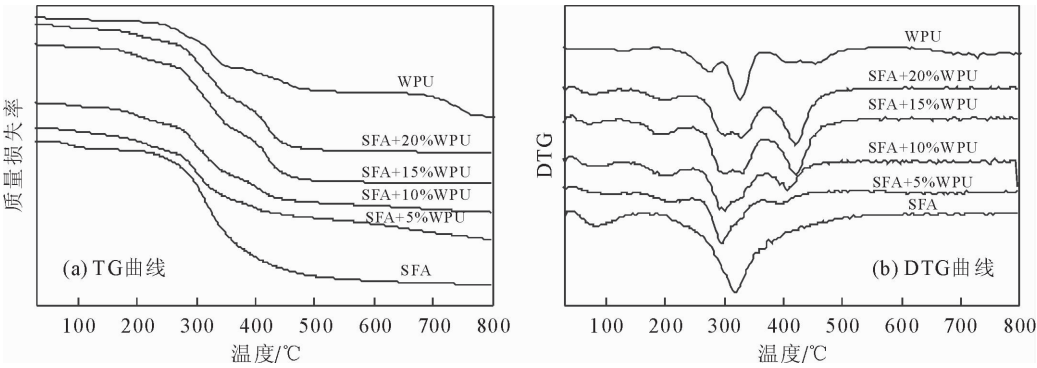


图 2 胶粘剂 TG-DTG 曲线图

Fig. 2 TG and DTG curves of different adhesive samples

脱脂大豆粉中主要成分为大豆蛋白及多糖类物质,其中大豆蛋白是由 α -氨基酸按一定顺序结合形成多肽链,再由 1 条或多条的多肽链按照其特定方式结合而成的高分子化合物。在固化过程中,随着温度的升高,多糖类物质和大豆蛋白大分子在高温作用下裂解,形成氨基酸、 NH_4 、 CO_2 等小分子物质^[16]。WPU 在升温过程中会与大豆蛋白大分子反应形成聚合物,但随着温度的进一步升高, WPU 大分子上的酯键和氨基甲酯键断裂,多元醇裂解,形成 CO_2 、 CO 、醇类及醛类等小分子化合物^[17-18],且与大豆蛋白形成的聚合物在高温作用下发生裂解,使其降解过程复杂化^[19]。从图 2(b)可以看出,与 WPU 共混改性后,改性大豆基胶粘剂 DTG 曲线形成了 4 个主要区段。其中在改性大豆基胶粘剂固化第 3 阶段,形成了 2 个失重速率最大点,与大豆基胶粘剂相比,第 2 个失重速率最大点往高温区移动,这可能是 WPU 大分子与大豆蛋白形成的聚合物在高温条件下发生快速降解,从而形成了最大失重速率点,同时由于 WPU 的加入,使得其本阶段的最大失重速率与脱脂豆粉比,有不同程度的下降,当 WPU 加入量

子降解及小分子有机物的挥发阶段(主要包括 CO_2 、 CO 、醇类等)^[14] (T_a :室温~148℃),第 2 阶段为糖类物质及大豆蛋白降解阶段(T_b :258~380℃)。而通过 WPU 共混改性后,大豆基胶粘剂的固化过程有了明显变化,可分为 4 个阶段。其中第 1 阶段为大豆蛋白分子降解及小分子有机物挥发及固化阶段(T_1 :室温~132℃),第 2 阶段为 WPU 小分子聚合物挥发及固化阶段(T_2 :186~220℃),第 3 阶段为多糖类物质、大豆蛋白大分子及与 WPU 形成的聚合物裂解阶段(T_3 :286~342℃),第 4 阶段为 WPU 中的多醇类物质及聚合物降解阶段(T_4 :394~453℃)^[15]。WPU 热重分析作为对照,其热固化过程主要分为 2 个阶段(T_1 :270~345℃、 T_2 :402~477℃)。

为 20%时,最大失重速率最大下降了 40%,这可能是在固化阶段,大豆蛋白大分子与 WPU 形成了稳定的聚合物,增强了热稳定性^[20-22]。而随着 WPU 加入量增加,与大豆蛋白形成的聚合物含量增加,使其在 320~350℃区间的最大失重速率逐渐增大。同时,随着 WPU 添加量的增加,改性大豆基胶粘剂在第 4 阶段(T_4 :394~453℃)的失重速率也逐渐增大,但 WPU 的 DTG 曲线同区间失重峰较弱,这可能为 WPU 含量增加,使改性胶粘剂中的多元醇含量增加,使 WPU 与大豆蛋白之间形成的聚合物含量增加,进一步增强了其热稳定性,随着固化温度上升,多元醇及聚合物的降解加剧,使其此降解区间失重速率增大,这印证了 P. S. Keyur^[15] 等对蓖麻油改性聚氨酯热重分析的结果,即在 450℃左右有多醇类物质与相关聚合物的降解失重速率最大峰。在固化过程中,每一阶段最大失重速率以及其对应的特征温度均见表 2,可以看出,加入 WPU 改性后,前 2 个降解阶段的特征温度均有不同程度的下降,同时对应的最大失重速率也有显著下降。而第 3 阶段的第 2 峰值的特征温度显著提高,这可能是 WPU 与

表 2 胶粘剂固化特征温度和最大失重速率

Table 2 Characteristic temperatures and the maximum weight loss rates of different adhesive samples

样品	特征温度				$(dW_i/dt)_{\max}/(\% \cdot \min^{-1})$				残留率/% TG(800℃)
	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$	$T_4/^\circ\text{C}$	$(dW_1/dt)_{\max}$	$(dW_2/dt)_{\max}$	$(dW_3/dt)_{\max}$	$(dW_4/dt)_{\max}$	
SFA	87.9	/	316.7	/	-1.44	/	-8.33	/	1.2
SFA-WPU5	86.8	210.2	298.3	393.3	-0.62	-1.57	-5.54	-1.75	2.3
SFA-WPU10	84.8	207.8	301.1	405.4	-0.71	-1.72	-5.36	-3.22	3.5
SFA-WPU15	78.6	196.1	301.2/332.1	421.0	-0.68	-1.74	-5.82/-5.71	-5.99	4.4
SFA-WPU20	76.2	195.7	299.7/328.6	420.0	-0.69	-1.27	-5/-5.15	-5.96	4.2
WPU	/	/	273.1/328.0	443.3	/	/	-2.63/-5.53	-1.64	8.5

注: $(dW_i/dt)_{\max}$ 为最大失重速率点的失重速率值。

大豆蛋白质大分子聚合后提高了改性大豆基胶粘剂的稳定性,这也与前文所述的最大失重速率下降相互印证。

2.4 固化动力学分析

根据大豆基胶粘剂的固化过程 TG-DTG 曲线分析,可以将其分为 2~4 个阶段,假定这几个阶段都符合一级反应过程^[23-25],则通过 Coats-Redfern 积分法计算所得恒定升温速率情况下的固化动力学方程见式(2),胶粘剂转化率 x 计算公式见式(1)。

$$x=(m_0-m_t)/(m_0-m)\times 100\%$$

(1)

$$\frac{dx}{dt}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-x)$$

(2)

式中: x —胶粘剂转化率(%); m_0 —初始样品质量(mg); m_t —固化时间 t 时的样品质量(mg); m —升温终止时的样品质量(mg); A —指前因子(\min^{-1}); E —活化能($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); T —温度(K)。

对于恒定的升温速率,设 $H=dT/dt$,由式(2)积分可得

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{HE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT}$$

(3)

式中: $\ln[AR/HE(1-2RT/E)]$ 基本为常数,因此当反应级数为 1 时,以 $\ln[-\ln(1-x^2)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,应为直线,根据直线的斜率和截距可求出活化能(E)和指前因子(A)。

表 3 不同胶粘剂固化动力学参数

Table 3 Reaction kinetic parameters of different adhesive specimens

样品	温度/ $^\circ\text{C}$	拟合方程	活化能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	指前因子/ \min^{-1}	相关系数
SFA	52~147	$y=-3\ 391.9x-5.649\ 9$	46.98	1.61×10^4	0.984 8
	147~387	$y=-5\ 708x-3.677\ 5$	30.58	1.45×10^3	0.991 1
SFA-WPU5	57~146	$y=-5\ 708x-3.677\ 5$	82.98	2.15×10^6	0.972 3
	146~257	$y=-1\ 912.2x-10.595$	88.09	4.23×10^6	0.992 1
	257~357	$y=-4\ 419.7x-6.002\ 1$	49.90	2.42×10^4	0.983 0
	357~417	$y=-514.82x-12.459$	54.11	3.2×10^7	0.986 6
	417~488	$y=-1\ 912.2x-10.595$	88.09	4.23×10^6	0.992 1
SFA-WPU10	54~149	$y=-2\ 187.1x-9.457\ 3$	78.63	1.21×10^6	0.964 7
	149~267	$y=-2\ 374.8x-9.658\ 5$	80.31	1.51×10^6	0.990 0
	267~347	$y=-4\ 672.1x-5.668\ 9$	47.13	1.64×10^4	0.991 9
	347~450	$y=-1\ 676.3x-10.658$	78.62	4.53×10^6	0.974 3
SFA-WPU15	50~135	$y=-2\ 059.4x-9.738\ 9$	80.97	1.65×10^6	0.981 6
	135~242	$y=-2\ 428.1x-9.65$	80.23	1.5×10^6	0.974 6
	242~380	$y=-5\ 226.3x-4.703\ 9$	49.11	5.19×10^3	0.991 1
	380~481	$y=-6\ 029.2x-3.981\ 8$	89.11	2.13×10^3	0.991 0
SFA-WPU20	55~134	$y=-2\ 417.5x-8.755\ 3$	72.80	5.55×10^5	0.990 3
	134~253	$y=-2\ 158.1x-10.312$	85.74	1.7×10^6	0.990 9
	253~385	$y=-4\ 989.7x-5.292\ 3$	44.00	1.05×10^4	0.991 9
	385~488	$y=-5\ 377.1x-5.145\ 7$	100.78	8.83×10^3	0.992 3

表 3 为按照不同阶段的关系图通过线性回归计算得到的大豆基胶粘剂固化动力学参数,可以看出,本试验的动力学参数具有较高的相关系数,说明一

级反应动力学模型可行。与大豆基胶粘剂相比,随着 WPU 添加量的上升,对应的不同阶段活化能均有不同程度提高,其中不同加入量 WPU 共混改性

大豆基胶粘剂活化能第 3 阶段对应未改性大豆基胶粘剂第 2 阶段分别提高了 63%、54%、61%、44%。这说明经改性,大豆基胶粘剂反应活性降低,也印证了改性大豆基胶粘剂第 3 阶段特征温度上升的原因,反应稳定性增强,固化温度与未改性大豆基胶粘剂相比有所提高。

3 结论与讨论

经 WPU 共混改性后,大豆基胶粘剂的胶合强度显著提高。大豆基胶粘剂的热固化过程分为 2 个阶段,其中第 1 阶段为大豆蛋白分子降解及小分子有机物的挥发阶段(T_a :室温~148℃),第 2 阶段为糖类物质及大豆蛋白裂解阶段(T_b :258~380℃)。而通过 WPU 共混改性后,大豆基胶粘剂的固化过程明显变化,分为 4 个阶段。其中第 1 阶段为大豆蛋白分子降解、小分子有机物挥发及固化阶段(T_1 :室温~132℃),第 2 阶段为 WPU 小分子聚合物挥发及固化阶段(T_2 :186~220℃),第 3 阶段为多糖类物质、大豆蛋白大分子及与 WPU 形成的聚合物裂解阶段(T_3 :286~342℃),第 4 阶段为 WPU 中的多醇类物质降解阶段(T_4 :394~453℃)。由于 WPU 的加入,使得不同胶粘剂样品的固化特性有一定差异。动力学计算结果表明,固化过程均符合一级反应过程。且通过固化过程分析可知,WPU 共混改性增强了胶粘剂样品的稳定性,使其在不同阶段的活化能有不同程度提高,从而使其固化温度有所提高。

参考文献:

[1] 雷文. 国内大豆胶粘剂的改性研究进展[J]. 大豆科学, 2011, 30(2): 328-332.

[2] 吴志刚, 雷洪, 杜官本, 等. 新型酚醛树脂改性大豆蛋白胶的研究(Ⅱ)[J]. 西北林学院学报, 2016, 31(3): 252-256.

WU Z G, LEI H, DU G B, *et al.* Modification of soy protein-based adhesive by a new phenol formaldehyde resin(Ⅱ) [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2016, 31(3): 252-256. (in Chinese)

[3] 李娜, 谢建军, 曾念, 等. 胶合板用 SDS 改性大豆分离蛋白胶粘剂的制备及性能[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 88-93.

LI N, XIE J J, ZENG N, *et al.* Preparation and properties of plywood adhesives with soy protein isolate modified by SDS [J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2012, 32(1): 88-93. (in Chinese)

[4] PEYMAN N M, MAZAHER Y, REZA H, *et al.* Preparation of polyurethane wood adhesives by polyols formulated with polyester polyols based on castor oil[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2016, 68: 273-282.

[5] BANE A M, SILVA L, CARBAS R, CAMPILHO R, *et al.* Me-

chanical and thermal characterization of a structural polyurethane adhesive modified with thermally expandable particles [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2014, 54: 191-199.

[6] FRANK S, JOHANNES K, WOLFGANG G A. Mechanical properties of adhesives for bonding wood: a review[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2013, 45: 32-41.

[7] FEI S, TANG D L, WANG X L, *et al.* Biodegradable soy protein isolate-based materials: a review[J]. Biomacromolecules, 2011, 12: 3369-3380.

[8] HETTIARACHCHY N S, KALAPATHY U, MYERS D J. Alkali-modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties[J]. Journal of American Oil Chemical Society, 1995, 72: 1461-1464.

[9] LIN Q J, CHEN N R, BIAN L P, *et al.* Development and mechanism characterization of high performance soy-based bio-adhesives [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2012, 34: 11-16.

[10] 陈奶荣, 林巧佳, 卞丽萍. 酸碱对改性豆胶耐水胶合强度的影响[J]. 福建林学院学报, 2010, 30(4): 349-352.

CHEN N R, LIN Q J, BIAN L P. Influence of acid and base on modified soy-based adhesive's water-resistant bonding strength[J]. Journal of Fujian College of Forestry, 2010, 30(4): 349-352. (in Chinese)

[11] QU P, HUANG H Y, WU G F, *et al.* Effects of hydrolysis degree of soy protein isolate on the structure and performance of hydrolyzed soy protein isolate/urea/formaldehyde copolymer resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132: 1-8.

[12] DONG W F, RUAN X K, NI Z B, *et al.* Influence of soy protein isolate on the thermal stability of poly(vinyl chloride) in the presence or absence of calcium and zinc stearates[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98: 36-101.

[13] 吴志刚, 席雪冬, 雷洪, 等. 蛋白质改性小桐子基胶黏剂的研究[J]. 西北林学院学报, 2016, 31(2): 259-263.

WU Z G, XI X D, LEI H, *et al.* Modification of *Jatropha Curcas* based adhesives by protein [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2016, 31(2): 259-263. (in Chinese)

[14] CHOR W P, RATREE B, JUTATIP N, *et al.* Polyurethane polyester elastomer: innovative environmental friendly wood adhesive from modified PETs and hydroxyl liquid natural rubber polyols[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2013, 41: 127-131.

[15] KEYUR P S, SUJATA S K, NATVAR K P, *et al.* Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2003, 23: 269-275.

[16] ZHANG M, SONG F, WANG X L, *et al.* Development of soy protein isolate/waterborne polyurethane blend films with improved properties[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2012, 100: 16-21.

[17] WANG C S, WANG Y T, LIU W J, *et al.* Natural fibrous nanoclay reinforced soy polyol-based polyurethane[J]. Materials Letters, 2012, 78: 85-87.

[18] WANG C S, DING L, WU Q S, *et al.* Soy polyol-based polyu-

rethane modified by raw and silylated palygorskite[J]. Industrial Crops and Products,2014,57:29-34.

[19] TONG X J, LUO X L, LI Y B. Development of blend films from soy meal protein and crude glycerol-based waterborne polyurethane[J]. Industrial Crops and Products,2015,67:11-17.

[20] TIAN H F, WANG Y X, ZHANG L N, *et al.* Improved flexibility and water resistance of soy protein thermoplastics containing waterborne polyurethane [J]. Industrial Crops and Products,2010,32:13-20.

[21] SHAIK A, VARAPRASAD S, THUMU R, *et al.* One-pot synthesis and physicochemical properties of high functionality soy polyols and their polyurethane-Urea coatings[J]. Industrial Crops and Products,2016,32:361-371.

[22] 李爱玲,熊金平,左禹,等. 聚氨酯胶粘剂的热分解动力学[J]. 物理化学学报,2007,23(10):1622-1626.

LI A L, XIONG J P, ZUO Y, *et al.* Thermal decomposition kinetics of polyurethane adhesive [J]. Acta Physico-Chimica Sinica,2007,23(10):1622-1626. (in Chinese)

[23] EMANUELA P, GUILLAUME B, FRANCOIS M. Biomass modelling:estimating thermodynamic properties from the elemental composition[J]. Fuel,2016,181:207-217.

[24] 王勇,邹献武,秦特夫. 生物质醇解重质油燃烧动力学研究[J]. 林产化学与工业,2012,32(1):35-38.

[25] 周利民,王一平,黄群武,等. 生物质/塑料共热解热重分析及动力学研究[J]. 太阳能学报,2007,28(9):979-983.

ZHOU L M, WANG Y P, HUANG Q W, *et al.* TG analysis and kinetics of biomass/plastic co-pyrolysis[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica,2007,28(9):979-983. (in Chinese)

(上接第 119 页)

[6] 王月海,许景伟,韩友吉,等. 黄河三角洲五个耐盐树种苗木生物量比较[J]. 林业科技开发,2013,27(4):52-55.

[7] 郗金标,宋玉民,李克俭,等. 山东省滨海盐碱地造林绿化及可持续利用的对策[J]. 山东林业科技,1999,23(6):43-46.

[8] 于锡军,莫大伦. 黄河三角洲环境脆弱带与农业发展研究[J]. 农业环境保护,1998,17(2):91-93.

[9] 王海洋,黄涛,宋莎莎. 黄河三角洲滨海盐碱地绿化植物资源普查及选择研究[J]. 山东林业科技,2007(1):12-15.

[10] 宋丹,张华新,刘涛,等. 滨海盐碱地引种及植物耐盐性评价研究与展望[J]. 农业网络信息,2006(2):98-99.

[11] 龚洪柱,魏庆营,金子明,等. 盐碱地造林学[M]. 北京:中国林业出版社,1986.

[12] 韩希忠,赵保江. 黄河三角洲耐盐园林树种的选择[J]. 中国林业,2002,19:40.

[13] 杨莉莉. 滨海景观乔灌木资源及应用[J]. 科技通讯,2015,31(3):54-60,83.

[14] 王玉祥,刘静,乔来秋,等. 41 个引种树种的耐盐性评定与选择[J]. 西北林学院学报,2004,19(4):55-58.

WANG Y X, LIU J, QIAO L Q, *et al.* Evaluation and selection of salt tolerance of 41 introduced species of trees[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2004, 19(4): 55-58. (in Chinese)

[15] 邢尚军,郗金标,张建锋,等. 黄河三角洲常见树种耐盐能力及其配套造林技术[J]. 东北林业大学学报,2003,31(6):94-95.

[16] 姜福成,王月海,囤兴建,等. 黄河三角洲盐碱地不同树种耐盐性形态指标的比较研究[J]. 水土保持通报,2015,35(6):202-206.

JIANG F C, WANG Y H, TUN X J, *et al.* Comparative research on several salt-tolerance-related morphological indicators of different tree species in saline lands in Yellow River Delta[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2015, 35(6):202-206. (in Chinese)

[17] 杨升,张华新,张丽. 植物耐盐生理生化指标及耐盐植物筛选综述[J]. 西北林学院学报,2010,25(3):59-65.

YANG S, ZHANG H X, ZHANG L. Physiological and biochemical indices of salt tolerance and scanning of salt-tolerance plants:a review[J]. Journal of Northwest Forestry University,2010,25(3):59-65. (in Chinese)

[18] 隋德宗,王保松,施士争,等. 灌木柳无性系苗期耐盐性指标的筛选和综合评价[J]. 西北林学院学报,2011,26(1):61-64.

SUI D Z, WANG B S, SHI S Z, *et al.* Selection of identification index and comprehensive evaluation of salt tolerance at seeding stage of shrub willow clones[J]. Journal of Northwest Forestry University,2011,26(1):61-64. (in Chinese)

[19] 翁森红,李维炯,刘玉新,等. 关于植物的耐盐性和抗盐性的研究[J]. 内蒙古科技与经济,2005(10):15-17.

[20] 李国雷. 盐分胁迫下 13 个树种反映特性的研究[D]. 泰安:山东农业大学,2004.

[21] 李秀芬,朱金兆,刘德玺,等. 黄河三角洲地区 14 个树种抗盐性对比分析[J]. 上海农业学报,2013,29(5):28-31.

[22] 杨光,张锡义,宁志文. 黄河三角洲地区大米草入侵与防治对策[J]. 青岛建筑工程学院学报,2015(26)2:57-59.