西北林学院学报 2018,33(3):192-197
Journal of Northwest Forestry University

doi:10.3969/j.issn.1001-7461.2018.03.29

生物质基高邻位热塑性酚醛树脂作为树脂纤维前驱体的研究

卢宇晗,黄元波,李　欣,杨晓琴,刘　灿*,王继大,郑志锋*

(云南省高校生物质化学炼制与合成重点实验室,云南省生物质高效利用工程实验室,西南林业大学 材料工程学院,云南 昆明 650224)

摘　要:以大理漾濞核桃(*Juglans regia*)壳液化物为原料,合成了生物基热塑性酚醛树脂(thermoplastic phenolic resin,TPPF),探讨了核桃壳液化物中苯酚(phenol,P)与甲醛(formaldehyde,F)的摩尔比、反应时间、反应温度对TPPF得率、游离酚含量和有机元素含量的影响,在获得优化合成条件的基础上,使用ZnOH为催化剂合成生物基高邻位热塑性酚醛树脂(High-Ortho TPPF),探讨了甲醛加入次数对生物基High Ortho TPPF的邻对位比值(O/P)的影响,并采用核磁共振(NMR)、红外光谱(FTIR)对生物基High Ortho TPPF进行表征。结果表明,生物基TPPF的最佳合成条件为核桃壳液化物中苯酚与甲醛的摩尔比1∶0.75、反应时间3.5 h、反应温度85℃,树脂得率为75.70%,游离酚含量为9.18%;在此基础上,利用FTIR可发现采用两步甲醛法能够制备生物基High Ortho TPPF,其邻对位比值通过核磁验证为1.10。

关键词:生物基热塑性酚醛树脂;生物基高邻位热塑性酚醛树脂;液化物;核磁共振波谱分析

中图分类号:TQ342　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**1001-7461(2018)03-0192-06

Preparation of Biobased High Ortho Novolak Resin

LU Yu-han,HUANG Yuan-bo,LI Xin,YANG Xiao-qin,LIU Can,WANG Ji-da,ZHENG Zhi-feng*

(*Yunnan University Key Laboratory for Biomass Chemical Refinery & Synthesis,Engineering Laboratory for Highly-Efficient Utilization of Biomass,College of Materials Engineering,Southwest Forestry University,Kunming,Yunnan* 650224,*China*)

Abstract: The bio-based thermoplastic phenolic-formaldehyde resin (TPPF) was synthesized by using liquefied walnut shell product. Effects of relative parameters (such as the ratio of phenolic in liquefied product and formaldehyde,reaction time,temperature) on TPPF yield,free phenol,and organic elements were studied. Based on the optimized synthesis conditions,the influence in the formaldehyde additions on the O/P ratio of high-ortho TPPF that was synthesized by the use of zinc hydroxide as a catalyst and characterized though the methods of nuclear magnetic resonance (NMR) and infrared spectroscopy (FTIR) was examined. The optimal synthetic conditions of bio-based TPPF were the molar ratio of phenol in liquefied product to formaldehyde: 1∶0.75,the reaction time: 3.5 h,temperature: 85℃,from which the yield of resin was 75.70%,and the content of free phenol was 9.18%. In addition,the bio-based high ortho TPPF could be prepared by two-step formaldehyde method from the FTIR,and its ortho/para position ratio was 1.10, which was proved by NMR.

Key words: bio-based TPFF; bio-based high-ortho TPPF; liquefaction; NMR spectroscopy

酚醛树脂(phenolic-formaldehyde resin,PF)由于其优异的性能在人类社会中得到了广泛的应用,而高邻位酚醛树脂(High-Ortho PF)由于其更易固化,且交联固化后分子结构更加规范而广泛利用于

收稿日期:2017-11-07　**修回日期:**2018-01-09

基金项目:云南省科技计划项目重点项目(2014FA034);国家重点研发计划课题(2017YFD0601003);西南林业大学科技创新基金(C16035)。

作者简介:卢宇晗,女,硕士研究生,研究方向:生物质基材料。E-mail:1258608947@qq.com

***通信作者:**刘　灿,男,博士,讲师,研究方向:生物质能源与材料工程。E-mail:liucanswfu@163.com

郑志峰,男,博士,教授,研究方向:生物质能源与材料工程。E-mail:zhengzhifeng666@163.com

需要快速固化的场合[1-4]。高邻位热塑性酚醛树脂(High-Ortho TPPF),是指热塑性酚醛树脂中亚甲基与酚环邻-邻连接＞其他类型连接的合成树脂(即 $O/P>1$)。在弱酸性(pH＝4～7)条件下,采用二价金属离子作为催化剂,在苯酚与甲醛的反应中首先形成二价金属离子螯合物,然后经过一系列反应得到 2,2′-二羟基二苯基甲烷,并最终生成以邻-邻(O-O′)连接为主并包含部分的邻—对(O-P′)连接的高邻位热塑性酚醛树脂。图 1 为二价金属离子作为催化剂条件下高邻位热塑性酚醛树脂的合成机理图。

有研究表明[5-6],高邻位热塑性酚醛树脂的反应温度与反应进程在一定范围内呈正相关,过高的反应温度会使产物稳定性下降,邻对位比值降低,故在无催化剂条件下,缩聚反应温度以 210℃为宜,而在二价金属离子作为催化剂的条件下缩聚反应在 100℃以内即可达到。国内高邻位酚醛树脂的研究开展也较广泛,谢建军[7]等通过正交试验获得一种高邻位羟甲基含量酚醛胶粘剂的合成工艺,但没有对其结构表征;张文发[5]等、潘艳平[8]等探究了一种高相对分子质量(Mr)高邻位酚醛的合成方法,通过核磁共振谱仪对酚醛树脂结构进行详细分析,制备了邻对位比值＞3 的高邻位树脂,但树脂的合成需在高温高压条件下完成,这种合成手段对于设备的要求高,故难以工业化生产。在生物质基制备酚醛树脂的研究方面,国内有学者已经做了大量的工作[9],并已成功利用“杉木—苯酚”液化物制备了酚醛树脂。而在木质素基酚醛树脂的研究方面,有学者证明木质素能够与甲醛进行羟甲基化,并能与酚醛进行缩聚反应[10]。

本研究制备的生物质基高邻位热塑性酚醛树脂是作为酚醛树脂纤维的前驱体存在的:在标准大气压下,以二价过渡金属作为催化剂,合成高 O/P 值的热塑性酚醛树脂,对其进行纺丝与固化,能够成功制备高邻位酚醛树脂纤维[11-13]。由于高邻位酚醛树脂分子结构可控、规整,经过交联后形成的纤维,其分子结构依旧规整,纤维力学性能得到了提高。酚醛树脂的固化性能与其邻对位 O/P 值密切相关,随着 O/P 值的增加,固化能降低,O/P 值高的树脂,凝胶时间更短,其固化反应更容易进行[14]。但高邻位热塑性酚醛树脂仍存在得率低、游离酚的含量高等有待解决的缺点[15-16]。

现在市场上流通的酚醛树脂大多是由石化产品制备合成的,随着石化资源的日益短缺和人们环保意识的增强,以生物质来替代石化产品是现在的研究热点[17]。木质素是由苯丙烷结构单元链接而成的三维高分子物质,其特殊的苯丙烷结构具有类似于苯酚的多元羟基结构,具备合成酚醛树脂的结构条件。因此以生物基木质素为原料,合成酚醛树脂并以此制备酚醛树脂纤维具有理论可行性。本研究使用富含木质素的核桃壳为原料,通过液化工艺制备富含苯酚结构的核桃壳基生物质液化物。以液化物代替苯酚合成高邻位酚醛树脂。拟对生物基高邻位酚醛树脂合成的基本工艺进行研究,同时对树脂进行表征,从而获得制备高邻位酚醛树脂的最佳工艺。

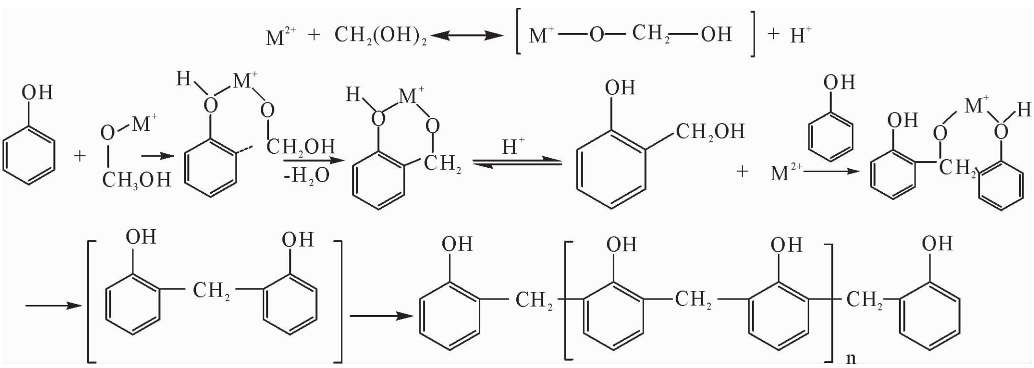


图 1　高邻位热塑性酚醛树脂的合成机理

Fig. 1　Thesynthesis mechanism of high-ortho thermoplastic phenolic resin

1　材料与方法

1.1　材料

大理漾濞泡壳核桃壳粉(＞200 目),苯酚(P,天津风船化学试剂科技有限公司),甲醛(F,天津致远化学试剂有限公司),无水乙醇(天津致远化学试剂有限公司),浓硫酸(云南石油制药有限公司),氢氧化锌(成都艾可达化学试剂有限公司);所有化学试剂均为分析纯。

1.2　设备

超导傅里叶数字化核磁共振波谱仪:以氘代甲醇为溶剂测试,由 Bruker 公司生产;傅里叶红外光谱:将树脂以无水乙醇溶解并涂于溴化钾玻片上,挥发掉无水乙醇后进行红外光投射测试,tensor 27,由

天津市金贝尔科技有限公司生产；热重分析仪：称取试样 7 mg，采用 10 ℃·min^{-1} 的升温速率，TG209F3，由德国耐驰仪器公司生产；元素分析：试样要求 2～5 mg，vario EL CUBE，由 elementary analysensysteme GmbH 生产。

1.3　方法

1.3.1　核桃壳液化物的制备　将核桃壳粉与苯酚按照一定比例混合[m(壳粉)∶m(苯酚)=1∶5]，以浓硫酸[$m(H_2SO_4)$∶m(苯酚)=0.03∶1]为催化剂，将反应体系升温至 140℃，持续反应 2.5 h，取出后趁热过滤，留滤液冷却至室温待用。

1.3.2　核桃壳液化物热塑性酚醛树脂的制备　将甲醛与核桃壳液化物均匀混合[n(液化物中添加的苯酚)∶n(甲醛)=1∶0.8、1∶0.75、1∶0.7]，加热(75～90℃)保温回流(1～5 h)，以无水乙醇为溶剂将其溶解并过滤，取滤液以旋转蒸发仪旋出多余的无水乙醇以及小分子物质，再经过蒸馏水抽滤冲洗、真空干燥得到普通热塑性核桃壳液化物酚醛树脂 a。

1.3.3　核桃壳液化物高邻位热塑性酚醛树脂的制备　将核桃壳液化物中理论苯酚值与相应最佳摩尔比的 1/2 甲醛及定量的氢氧化锌(每摩尔苯酚中添加 0.98 g ZnOH)混合加热至沸腾反应 30 min，然后再将剩余的甲醛加入，高温回流沸腾 120 min，以无水乙醇为溶剂将其溶解并过滤，取滤液旋转蒸发，再经过蒸馏水抽滤冲洗、真空干燥得到高邻位热塑性液化物酚醛树脂 b。

将核桃壳液化物与定量的氢氧化锌(占苯酚含量 0.98 g·mol^{-1})混合加热至沸腾反应 30 min，然后添加甲醛，以最佳得率摩尔比保热回流，以无水乙醇为溶剂将其溶解并过滤，取滤液旋转蒸发，再经过蒸馏水抽滤冲洗、真空干燥得到高邻位热塑性液化物酚醛树脂 c。

2　结果与分析

2.1　普通热塑性液化物酚醛树脂最佳配比的工艺研究

2.1.1　普通热塑性液化物酚醛树脂得率　图 2 不同的反应条件下得出的产率图可看成树脂得率图，故液化物酚醛树脂的最佳得率为当酚醛摩尔比为 1∶0.75，反应温度为 85℃，反应时间为 3.5 h 时的 73.1%。这是因为在苯酚液化产物中，苯酚实际的量＜加入液化体系中理论的量，故苯酚的基团比会下降[18]，推测当甲醛的加入量为 0.75 时，酚醛树脂中酚羟基与醛基的基团比例最佳，故其反应的结果也是最佳的。

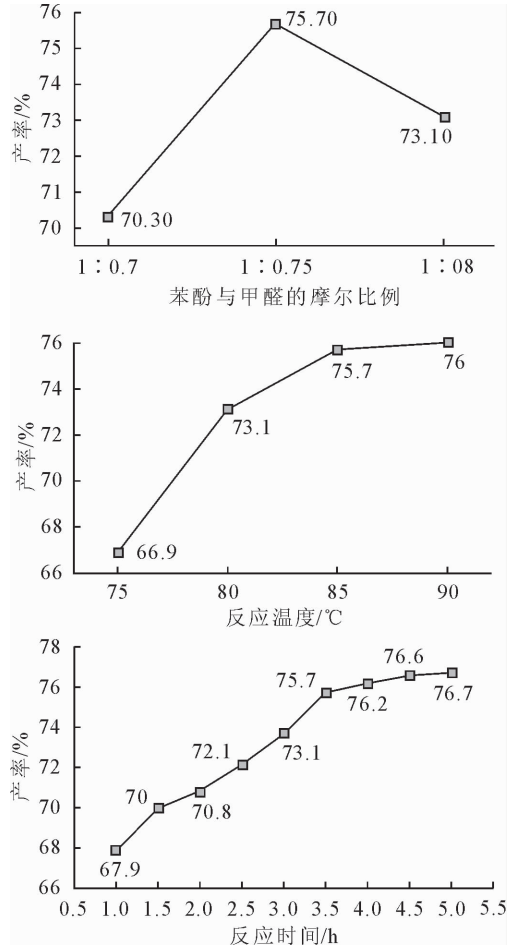


图 2　不同条件下的普通热塑性液化物酚醛树脂的产率

Fig. 2　Resin yields under different reaction conditionss

2.1.2　普通热塑性液化物酚醛树脂游离酚含量分析　参照 GB/T 14074.13-93《木材胶粘剂及其树脂检测方法游离苯酚含量测定方法》测定核桃壳液化物酚醛树脂中的游离酚含量[19]。将合成的液化物树脂取出冷却至室温后马上对其进行游离酚的测定，按照测定方法利用无水乙醇溶解树脂进行滴定。由表 1 可知，在不同摩尔比的核桃壳液化物酚醛树脂中游离酚含量最高的是当酚醛摩尔比为 1∶0.7 时的 6.87%，游离酚含量最低为酚醛摩尔比为 1∶0.75 时的 6.24%，反应中游离酚占全部苯酚含量的比例可看做其反应程度的负相关，由此可知，当反应体系中酚醛摩尔比为 1∶0.75 时，即游离酚占全部苯酚含量的比率为 9.18%时游离酚含量最低，反应体系中的反应最为完全。

2.1.3　元素分析　核桃壳是自然界中一种普遍的生物质，其元素种类丰富，不仅含有 C、H、O、N、S，还有很多 Ca、Mg、Fe、Si、P 等无机元素[20]。核桃壳粉经过液化过滤后，碳含量增加，是因以苯酚为溶剂液化从而引进了大量碳的缘故；由表 2 可知，不同酚醛比的合成树脂含碳量也不同，酚醛比为 1∶0.75

的合成树脂含碳量最高,由于生成的酚醛树脂不属于小分子物质,难以用酒精旋蒸出去,故可以通过其最终的含碳量来判断此反应是否达到最大化,即表明该比例下的酚醛树脂反应最完全,游离酚的测定也验证了这一结论。

2.2　高邻位热塑性液化物酚醛树脂的分析

2.2.1　高邻位热塑性液化物酚醛树脂的制备方法

通过对普通热塑性液化物酚醛树脂的工艺探讨得出了最佳制备条件,即酚醛摩尔比为 1∶0.75,反应温度为 85℃,反应时间为 3.5 h,并在此比例基础之上制备高邻位热塑性液化物酚醛树脂,以两步甲醛法和一步甲醛法作为变量,考察不同的制备方法对高邻位热塑性液化物树脂邻对位比值和产物的研究(表 3)。各树脂皆以无水乙醇为溶剂,溶解过滤后利用旋转蒸发仪提高树脂纯度,再经过蒸馏水抽滤冲洗、真空干燥。

表 1　普通热塑性液化物酚醛树脂中游离酚含量分布

Table 1　The content of free phenol in thermoplastic liquefied phenolic resin　　%

酚醛摩尔比 (P∶F)	游离酚含量	液化物树脂中苯酚的理论含量	游离酚占全部苯酚含量的比率
1∶0.8	6.60	67	9.85
1∶0.75	6.24	68	9.18
1∶0.7	6.87	69	9.95

表 2　普通热塑性液化物酚醛树脂有机元素分析

Table 2　Analysis of thermoplastic liquefied resin elements by different preparation methods　　%

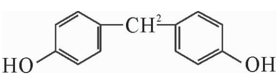
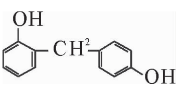
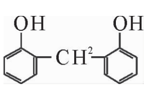
树脂编号	名称	N	C	H	S	其余元素
	绝干核桃壳粉	0.78	44.88	5.350	0.003	48.96
	核桃壳液化产物	0.46	70.68	6.227	0.411	22.172
a	酚醛比为 1∶0.8	0.44	70.10	6.855	0.277	22.328
b	酚醛比为 1∶0.75	0.40	70.78	6.777	0.278	21.765
c	酚醛比为 1∶0.7	0.5	67.95	6.379	0.352	24.819

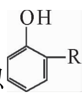
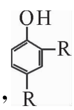
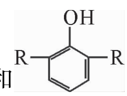
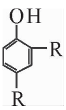
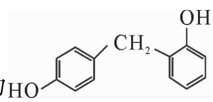
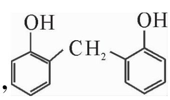
表 3　高邻位热塑性液化物酚醛树脂的制备方法

Table 3　Process for preparing different thermoplastic liquefied phenolic resin

	P∶F	催化剂	过程
a	1∶0.75	/	无水乙醇溶解,真空旋蒸、抽滤、干燥
b	1∶0.75	$Zn(OH)_2$	两步甲醛法,无水乙醇溶解后真空旋蒸、抽滤、干燥
c	1∶0.75	$Zn(OH)_2$	一步甲醛法,无水乙醇溶解后真空旋蒸、抽滤、干燥

2.2.2　核磁共振谱分析

2.2.2.1　核磁共振^{1}H 谱分析　图 3 为高邻位热塑性液化物酚醛树脂的核磁共振^{1}H 谱图,由图可以看出,除化学位移为 4.909 处为溶剂氘代甲醇峰以外,谱图主要分为 3 个区,其中 6.5～7.3 为苯环上的氢及苯酚上的羟基氢;3.5～4.0 为—CH_2—的质子峰,3.76,3.8,3.9 分别对应 3 种不同种类酚环之间的亚甲基形式[21-22]:(p-p),(o-p),(o-o),由图中 3 种不同亚甲基的峰面积可知,树脂 b 的邻对位比值最高(1.1),这是由于先将氢氧化锌与部分甲醛混合加入反应体系后会提高苯酚与极少量的醛所生成低聚物的酚基邻位活性,即低聚物会与二价锌离子形成不稳定的螯合物而非单体苯酚,后续加入的甲醛会与低聚物在酚基邻位继续发生聚合反应,然后形成高邻位加成的酚醛树脂。树脂 c 则因为加入的氢氧化锌会大量提高苯酚羟基邻位的活性,即二价锌离子会与苯酚分子形成不稳定的螯合物,在后面加入的甲醛会首先与苯酚生成邻位低聚物,此低聚物的端部酚羟基不再与二价锌离子螯合,故难以在邻位继续聚合成长链物质。

2.2.2.2　核磁共振^{13}C 谱分析　图 4 为高邻位热塑性液化物酚醛树脂的核磁共振^{13}C 谱图,由图可以看出,合成树脂中的骨架物质为碳六元环,根据^{13}C 谱的化学位移及峰的情况可以判断其中树脂 b 主要以,和3 种基团为主,这是由于受到其中的木质素尤其是愈创木基苯丙烷结构的影响;由核磁共振的氢谱和碳谱共同分析可推测[21]合成的高邻位热塑性酚醛树脂 b 的长链主要结构形式为,2 种。

2.2.3　FTIR 分析

经苯酚液化后,核桃壳粉的组织结构发生了很大的变化,由于核桃壳自身组成物质的复杂性,使得液化产物的组分呈现多样性。图 5和表 4 表示了不同制备手段的普通热塑性酚醛树脂 FT-IR 特征吸收峰及其归属。由此可知,无论是液化物还是制备的各种比例的酚醛树脂,都存在苯环、游离酚基、醚键以及羟基苯酚,这是因为核桃

壳中的主要成分为木质素，木质素是具有三维网状结构的天然芳香族高分子，其结构复杂，结构单元主体为苯丙烷结构[23]，而每个苯丙烷单元之间靠醚键相互连接，因此会在酚醛树脂中体现出各个峰值。在酚醛树脂的 FT-IR 图谱中皆没有发现羟甲基的存在(1 015 cm^{-1})，这是因为羟甲基会在温度升高以后使得树脂交联固化难以恢复到之前的状态，即为热固性。由图 5 可看出酚醛树脂的邻位峰(756 cm^{-1})、对位峰(825 cm^{-1})在各个比例的树脂中皆有出现。

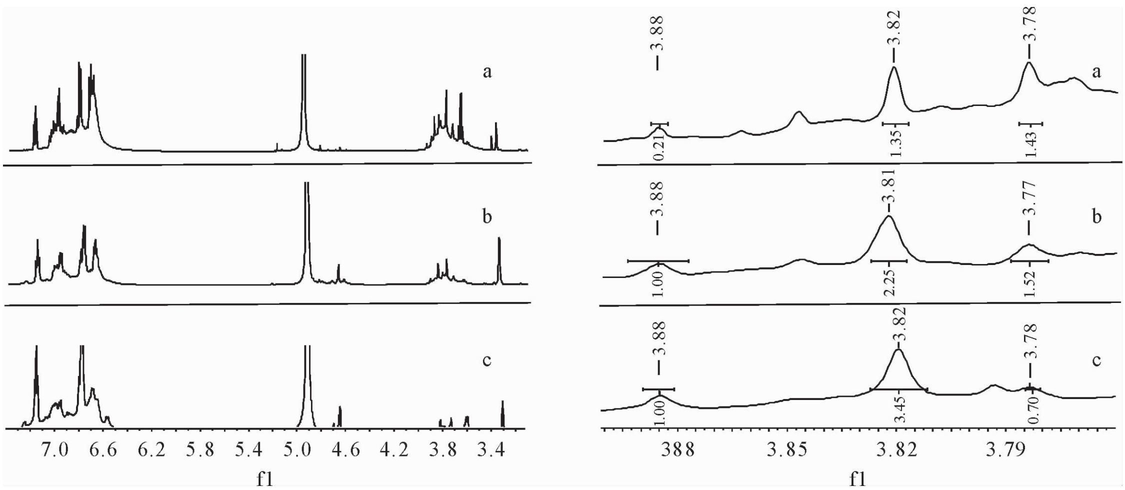


图 3　高邻位热塑性液化物酚醛树脂的核磁共振氢谱图

Fig. 3　^{1}H NMR spectra of high-ortho thermoplastic liquefied phenolic resin

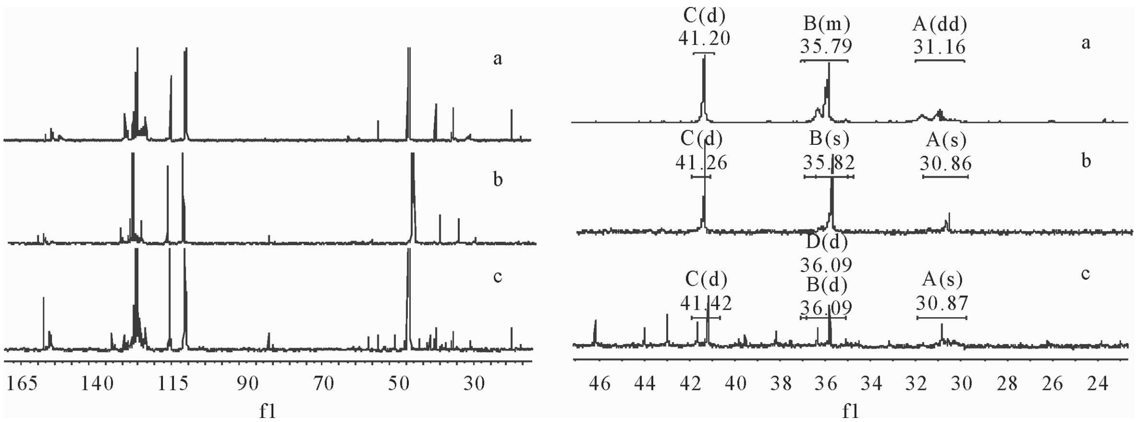


图 4　高邻位热塑性液化物酚醛树脂的核磁共振碳谱图

Fig. 4　^{13}C NMR spectra of high-ortho thermoplastic liquefied phenolic resins

表 4　热塑性酚醛树脂的红外吸收峰主要归属

Table 4　FT-IR absorption peak location and assignment of thermoplastic phenolic resin

吸收峰范围/cm^{-1}	吸收峰主要归属
1 595	芳环 C=C 伸缩振动
1 454	芳环 C—H 伸缩振动
1 362	酚羟基—OH 伸缩振动
1 227	C—O 伸缩振动;O—H 弯曲震动
1 101	芳香族醚键 C—O—C 伸缩振动
880	苯环孤立氢代
825	苯环对双取代(对位)
756	苯环邻双取代(邻位)
670	苯环单取代

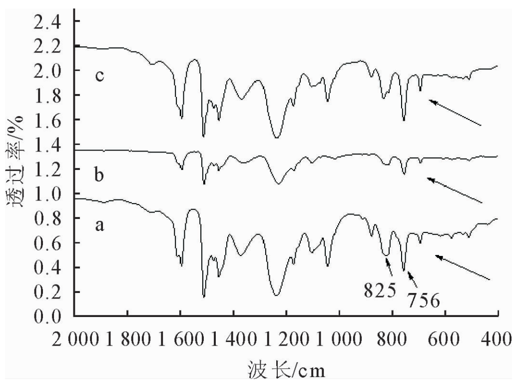


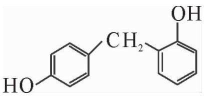
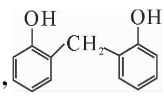
图 5　高邻位热塑性液化物酚醛树脂的傅里叶红外谱图

Fig. 5　FT-IR spectray of high-ortho thermoplastic liquefied phenolic resin

高邻位酚醛树脂指的是邻位连接方式的酚醛树脂量大于间、对位连接的酚醛树脂量，观察图谱可

知,树脂 b 中邻对位的面积比值稍大,说明通过加入氢氧化锌作为催化剂得到的酚醛树脂属于高邻位树脂且邻对比较高。

3　结论

本研究通过核桃壳的液化产物制备高邻位热塑性液化物树脂来作为酚醛树脂纤维的前驱体,以酚醛摩尔比为 1∶0.75,反应温度为 85℃,反应时间为 3.5 h,采用两步甲醛法可成功制备高邻位热塑性液化物树脂,O/P 值为 1.1;通过核磁共振的氢谱和碳谱共同分析可知合成的高邻位热塑性酚醛树脂长链的主要结构形式为,2 种,且其中长链要多于一步甲醛法制备的高邻位热塑性液化物树脂。

参考文献:

[1] YI X L,FENG A N,SHAO W Y,*et al*. Synthesis of boron modified phenolic resin and the mechanic performance of its molding plastics [J]. Materials Review,2015,29(16):52-57.

[2] LI T,LIU J J,YANG X J,*et al*. Research on properties of a ablative modified phenolic resin [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites,2015(7):18-21.

[3] MA X L,AO Y H,XIAO L H,*et al*. Effect of surface modification of carbon fiber on friction properties of carbon fiber/phenolic resin matrix composite [J]. Chinese Journal of Materials Research,2015,29(2):101-107.

[4] TANG W L,TIAN C R,JIA X R,*et al*. High-temperature insulation properties of $Al_2(SiO_3)_3$ fiber/phenolic resine composite material [J]. Packaging Engineering,2016(3):30-35.

[5] 张文发,殷勇刚,刘春玲,等. 高邻位热塑性酚醛树脂的合成与表征[J]. 陕西师范大学学报:自然科学版,2015,43(1):51-55.
ZHANG W F,YIN Y G,LIU C L,*et al*. Synthesis and characterization of high ortho novolak resin[J]. Journal of Shaanxi Normal University:Natural Science Edition,2015,43(1):51-55. (in Chinese)

[6] REN R,DANG J,LIU C,*et al*. Study on high-ortho and high molecular weight thermoplastic phenolic resin [J]. Polymer Bulletin,2011,37(7):82-89.

[7] 谢建军,曾念,李娜,等. 高邻位羟甲基含量的酚醛胶粘剂制备及其性能研究[J]. 湘潭大学自然科学学报,2012,34(2):66-69.

[8] 潘艳平,王银,任蕊,等. 高分子量高邻位酚醛树脂的合成与表征[J]. 材料工程,2013(2):83-86.
PAN Y P,WANG Y,REN R,*et al*. Synthesis and characterization of high molecular weight high ortho phenolic resin[J]. Material Engineering,2013(2):83-86. (in Chinese)

[9] MA X,ZHANG F,ZHU J,*et al*. Preparation of highly developed mesoporous activated carbon fiber from liquefied wood using wood charcoal as additive and its adsorption of methylene blue from solution [J]. Bioresource Technology,2014,164(7):1.

[10] 张伟. 生物炼制木质素基酚醛树脂的制备与应用:摘要[J]. 生物质化学工程,2014(4):57-58.
ZHANG W. The preparation and application of bio refining lignin based phenolic resin system: abstract [J]. Biomass Chemical Engineering,2014(4):57-58. (in Chinese)

[11] 高振华,顾继友. 利用苯酚液化大豆粉制备耐水性木材胶黏剂[J]. 林业科学,2011,47(9):129-134.
GAO Z H,GU J Y. The use of phenol liquefied soybean powder preparation of water-resistant wood adhesive[J]. Scientia Silvae Sinicae,2011,47(9):129-134. (in Chinese)

[12] 焦明立,杨凯,张旺玺,等. 一种高分子量酚醛纤维的制备方法:201310013972. X[P]. 2013-04-24.

[13] 焦明立,杨凯,潘玮. 一种双催化酚醛纤维的制备方法:201310013594. 5[P]. 2013-04-17.

[14] 殷勇刚,任蕊,刘春玲,等. 高邻位热塑性酚醛树脂的合成及固化性能[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(4):9-13.
YIN Y G,REN R,LIU C L,*et al*. Synthesis and curing properties of high ortho thermoplastic phenolic resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2012,28(4):9-13. (in Chinese)

[15] 康明,王文清. 高邻位热塑性酚醛树脂的合成实践[J]. 铸造,1998(6):1-4.

[16] 俞祖仁. 高邻位酚醛树脂合成工艺[J]. 塑料工业,1990(6):17-19.

[17] 佘雕,耿增超. 农业秸秆生物质转化利用的研究进展[J]. 西北林学院学报,2010,25(1):157-161.
SHE D,GENG Z C. Progress in biomass conversion and utilization of agricultural cereal straw[J]. Journal of Northwest Forestry University,2010,25(1):157-161. (in Chinese)

[18] 董文生,刘春玲,殷勇刚,等. 高分子量酚醛树脂纤维的制备方法:200810150043. 2[P]. 2008-10-22.

[19] GB/T 14074. 13-93. 木材胶黏剂及其树脂检测方法游离酚含量测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.

[20] 郑志锋,邹局春,花勃,等. 核桃壳化学组分的研究[J]. 西南林业大学学报,2006,26(2):33-36.
ZHENG Z F,ZOU J C,HUA B,*et al*. Study on chemical constituents of walnut shell[J]. Journal of Southwest Forestry University,2006,26(2):33-36. (in Chinese)

[21] 张衍,刘育建,王井岗,等. 苯基苯酚型酚醛树脂中羟甲基邻/对位异构的核磁共振分析及性能影响[J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2008,34(1):81-85.
ZHANG Y,LIU Y J,WANG J G,*et al*. Nuclear magnetic resonance analysis of hydroxymethyl / para isomerism in phenyl phenolic resin and its influence on properties[J]. Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition,2008,34(1):81-85. (in Chinese)

[22] 郑志锋,邹局春,陈浪,等. 核桃壳木质素的～1H-NMR 分析[J]. 西北林学院学报,2007,22(2):131-133.
ZHENG Z F,ZOU J C,CHEN L,*et al*. Analysis of walnut shell lignin by～1H-NMR by～1H-NMR[J]. Journal of Northwest Forestry University,2007,22(2):131-133. (in Chinese)

[23] LIU X A,WHITING P,PANDE H,*et al*. The contribution of different fractions of fines to pulp drainage in mechanical pulps [J]. Journal of Pulp & Paper Science,2001,27(4):139-143.