脱木素工艺对透明木材性能的影响

吴燕',韩岩',黄楠',吴佳敏',唐彩云',周季纯',黄琼涛2

(1. 南京林业大学家居与工业设计学院,南京 210037;2.广东省宜华生活科技股份有限公司,广东 汕头 515834)

摘 要:以木材为基本原料,通过去除木质素,再浸渍折射率相匹配的树脂可以制备出既保留木材的分层结构, 又具有优异光学和力学性能的透明木材。脱木素工艺是制备透明木材的关键步骤,然而木质素的过量去除不仅 浪费试剂、消耗时间,且容易直接导致木材的机械性能减弱。因此,优化脱木素工艺,实现透明木材的高透光率 与优良力学性能的平衡至关重要。笔者采用正交试验法研究了脱木素工艺的影响因素及各因素对化学成分,透 明木材光学性能及力学性能变化的作用,优化了透明木材制备过程中的脱木素工艺的最佳参数。同时,结合傅 里叶红外光谱分析(FT-IR)、环境扫描电镜分析(SEM)对样品的化学组成和表面形貌进行了评价。实验结果表 明脱木素最佳工艺条件为:NaClO₂的质量分数为1%,处理温度为85℃,处理时间为6h,该条件下制备的透明木 材的透光率为68%,拉伸强度为113 MPa。

关键词:脱木素工艺;透明木材;光学性能;力学性能;正交试验法
 中图分类号:TQ351
 文献标志码:A
 开放科学(资源服务)标识码(OSID):
 文章编号:2096-1359(2019)06-0098-07



Effect of delignification process on properties of transparent wood

WU Yan¹, HAN Yan¹, HUANG Nan¹, WU Jiamin¹, TANG Caiyun¹, ZHOU Jichun¹, HUANG Qiongtao²

(1. College of Furnishings and Industrial Design, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. Guangdong Yihua Living Science and Technology Co. LTD., Shantou 515834 Guangdong, China)

Abstract: At present, energy consumption in the building and construction has increased rapidly because much more electrical equipment is utilized in daily live, especially in the electric lights. One way to reduce electrical energy in buildings is to use natural light partially replacing the artificial light. The transparent wood material is one of the promising potential candidates for energy-saving buildings due to its excellent optical properties. The transparent wood with excellent optical and mechanical properties can be prepared by removing lignin and impregnating resin with a matched refraction index of wood cell walls. Delignification process is a key step in the preparation of transparent wood. However, excessive removal of lignin not only wastes chemicals and processing time, but also leads to the weakening of mechanical properties of wood. Therefore, it is very important to optimize the delignification process and achieve the balance between high light transmittance and excellent mechanical properties of the transparent wood. In this paper, the influence factors of delignification process and its effects on the changes of chemical compositions, optical and mechanical properties of the transparent wood were studied by the orthogonal experiment, and the production parameters of delignification process in the preparation of transparent wood were optimized. The chemical compositions and surface morphology of the control samples and transparent wood samples were evaluated by the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscope (SEM). Experimental results showed that the optimum technological conditions were as follows: NaClO₂ mass ratio of 1%, the processing temperature of 85 $^{\circ}$ C, and the processing time of 6 h. When the processing conditions were using, the prepared transparent wood with the light transmittance of 68% and the tensile strength of 113 MPa could be achieved.

Keywords: delignification process; transparent wood; optical property; mechanical property; orthogonal test method

近年来,随着全球经济的飞速发展,能源消耗 和资源短缺的情况不断加重,发展循环经济,建立 资源节约型和环境友好型社会已成为时代的主 流^[1]。因此,新型能源与材料的创新不断吸引着 社会各界的目光。在众多能源中,太阳能因其用之 不竭、纯净绿色的特性得以代替部分人工光源,应 用于透光建筑^[2-4]、透光电子设备器件等材料中, 有助于减少不可再生资源与能源的消耗。木材作

收稿日期:2019-03-02 修回日期:2019-08-23

基金项目:国家自然科学基金(31800471);南京林业大学大学生实践创新训练计划项目(201710298081Y);宜华生活科技股份有限公司资助项目(YH-NL-201507)。

作者简介:吴燕,女,副教授,研究方向为功能型家居材料改性。E-mail:wuyan@njfu.edu.cn

为可再生和自然降解的绿色材料^[5],具有低密度、 高强度、高模量、高韧性、低导热率等性能^[6-7],是 应用最广泛的材料之一。然而,大部分天然木材本 身的不透明性阻碍了其在透光建筑及电子器件等 领域的发展与应用。因此,为了扩大木材应用范 围,以木材为基本原料制备的透明材料引起了国内 外学者的广泛关注。

天然木材的细胞壁具有三维多孔结构,由纤维 素、半纤维素和木质素三大部分组成。虽然纤维素 和半纤维素在光学上是无色的,但木质素色深目成 分极为复杂[8-10],再加上木材本身的多孔结构,易 造成光散射,因此木材呈现出不透明的状态[11]。 现有研究表明,通过去除木质素和填充折射率指数 相匹配的树脂可制备光学性能及力学性能优异的 透明木材。Li 等^[12]采用亚氯酸盐法脱除木素得到 了纳米多孔木模板,同时通过填充树脂获得了高达 85%透明度和 71% 雾度的光学透明木材。Yaddanapudi 等^[13]采用亚氯酸盐脱木素法制备了最大透 光率为70%、最大雾度为49% 目拉伸强度和硬度 优异的透明木材。为了制备透明木材,首先需要去 除木质素,以减少木质素的吸收导致的光衰减,同 时通过木质素的去除可构造纳米多孔木模板。然 而,采用亚氯酸盐脱木素法不仅能耗高^[14],容易造 成资源浪费,而且过量的脱除木质素可能会破坏木 模板的完整性。因此,优化脱木素工艺同时探究其 对透明木材性能的影响十分重要。

笔者针对亚氯酸盐脱木素工艺,采用正交试验法,以亚氯酸钠(NaClO₂)质量分数、处理时间和处理温度作为主要影响因子,设计L₉(3³)正交试验。通过优化透明木材制备过程中的脱木素工艺条件,结合透光率、拉伸性能、傅里叶红外光谱、环境扫描电镜等测试,对透明木材光学性能、力学性能、微观结构和形貌等进行测定和分析,以探讨脱木素工艺对透明木材性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料及仪器

椴木弦切材, 气干密度 0.47 g/cm³, 尺寸 20 mm(长)×20 mm(宽)×0.42 mm(厚), 购自广东宜 华生活科技股份有限公司。无水乙醇, 分析纯, 购 自天津市富宇精细化工有限公司。甲基丙烯酸甲 酯(MMA), 分析纯, 购自西陇科学股份有限公司。 偶氮二异丁腈(AIBN), 分析纯, 购自天津基准化学 试剂有限公司。亚氯酸钠(NaClO₂), 分析纯, 购自 上海创赛科技有限公司。冰醋酸, 优级纯, 购自天 津市科密欧化学试剂有限公司。氢氧化钠,分析 纯,购自天津市福晨化学试剂厂。

GM-0.33A 型隔膜真空泵,天津市津腾实验设备有限公司生产。

1.2 试验设计

选用 NaClO₂质量分数(*A*)、处理时间(*B*)和处 理温度(*C*)作为影响因素因子,设计 L₉(3³)正交试 验,具体参数及设计见表 1。

	表 1 脱木素工艺的正交试验设计	
ahla 1	Orthogonal design for delignification	nra

编号	NaClO ₂ 质量分数(A) /%	处理温度(B) /℃	处理时间(C) /h
1	1	75	3
2	1	85	6
3	1	95	9
4	3	75	6
5	3	85	9
6	3	95	3
7	5	75	9
8	5	85	3
9	5	95	6

1.3 透明木材的制备过程

透明木材的制备过程如下,其中溶液与木材浴 比约为 20:1。

1)前处理:将木材在温度 103 ℃下干燥至质 量恒定。

2) 脱木素:分别配制质量分数为 1%,3% 和 5%的 NaClO₂与冰醋酸组成脱木素混合溶液,调节 溶液 pH 为 4.6。按照表 1 正交试验设计方案,将 木材样品置于脱木素溶液中处理。处理完毕后,取 出用去离子水冲洗制得脱木素基板,并于乙醇中保 存备用。

3) 预聚合: 以质量分数为 0.3%的 AIBN 作为 引发剂,将 MMA 溶液在 75 ℃ 下加热预聚合 16 min,最后冰水浴冷却至室温制得预聚合溶液^[11]。

4) 浸渍:将制得的脱木素基板抽真空处理 10 min,后浸润预聚 MMA 溶液抽真空 20 min,最后常 压下浸渍 1 h。

5)聚合:把浸渍后的木材在 70 ℃下加热 8 h, 完成聚合,即得到透明木材。

1.4 测定与表征

1.4.1 木材三大素测定

采用 NREL 国家可再生能源实验室分析方法^[15]进行纤维素、半纤维素、木质素含量测试。

1.4.2 透光率测定

采用 UV1900 系列紫外可见分光光度计(上海

佑科仪器仪表有限公司),波长设定为 350~800 nm,将样品放置在入射光束输入端口的前面,然后 该光谱从另一个端口导出,最后可得透光率数值。 每组样品测试3个样,取平均值。

1.4.3 力学性能测试

采用 CMT6104 微机控制电子万能试验机(美 特斯工业系统(中国)有限公司)对木材原样、脱木 素样和浸渍样进行拉伸试验,采用夹具夹住样品两 端,顺着纹理方向拉伸,拉伸速率为1 mm/min。每 组样品测试3 个样,取平均值。

1.4.4 环境扫描电子显微镜(SEM)分析

用超薄切片机切平木材原样、脱木素样的横切 面和纵切面以及浸渍样的横切面,在真空环境下进 行镀金处理,待样品表面形成一层导电膜后,用 Quanta 200 环境扫描电子显微镜(美国 FEI 公司) 对其进行微观形貌观察。

1.4.5 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

采用 VERTEX 80V 红外光谱仪(德国布鲁克 公司)对木材原样和脱木素样进行化学成分的定 性分析,扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 正交试验优选方案

按照 L₉(3³)表设计正交试验,以木质素质量分数、纤维素质量分数、半纤维素质量分数、透光率和 拉伸强度等作为考核指标,从而得出制备透明木质 基复合材料的最优方案,表 2 为脱木素工艺的正交 试验结果。

	表 2 脱	本家工艺的正:	父诋驱结朱	
Table 2	Orthogona	l test results of	delignification	process

编号	木质素 质量分数/%	纤维素 质量分数/%	半纤维素 质量分数/%	透光率/%	透明木材 拉伸强度/MPa	脱木素基板 拉伸强度/MPa
1	15.45	44.38	16.44	43.11	131.25	105.76
2	11.01	43.88	16.15	68.12	112.97	65.28
3	8.44	43.41	15.39	46.44	92.88	95.64
4	8.94	45.26	16.32	33.08	78.63	90.66
5	6.66	41.41	13.99	59.46	137.84	67.44
6	6.63	46.99	14.03	41.49	102.56	70.50
7	7.69	42.83	13.24	36.10	125.52	77.30
8	6.46	45.17	16.04	52.04	104.89	57.20
9	4.94	45.43	13.66	46.65	90.81	46.12

2.2 各因素对透明木材的影响

2.2.1 木质素含量的极差分析

不同试验条件下(试验条件1~9为脱木素正 交试验条件,试验条件10为未进行脱木素工艺处 理的原样),木材主要成分纤维素、半纤维及木质 素的含量变化如图1所示。从图1中可直观地看 出,相较于纤维素和半纤维素,木质素含量的变化



较大。另外,由表3可知,各因素对木质素含量的 影响次序为:NaClO₂质量分数(A)>处理温度(B)> 处理时间(C),根据极差分析得出最优方案为 A_3 B_3C_{30}

表 3 木质素含量的极差分析结果

Table 3 Results of range analysis of lignin content

木质素质量分数/%				
统计值	NaClO ₂ 质量分数	处理温度	处理时间	
	(A)	(B)	(<i>C</i>)	
均值1	11.63	10.69	9.51	
均值 2	7.41	8.04	8.30	
均值 3	6.36	6.67	7.60	
极差	5.27	4.02	1.91	

2.2.2 透光率的极差分析

9 组试验制备的样品外观如图 2 所示,其中第 1 行用字母"A"作为标识,代表未经处理的不同基 板原料,第 2 行用字母"B"作为标识,代表用每种 对应基本原料所制备的透明木材,透明木材下方的 格子线清晰可见,具有明显的光学性质。各透明木 材样品木质素质量分数与透光率的关系图见图 3, 原样(木质素质量分数为 24.28%)透光率几乎可 以忽略不计,PMMA 树脂透光率约为 90%以上,而 根据脱木素基板制备的透明木材样品,其透光率随 着木质素含量的增加呈减小的趋势。但也有部分 反常,这可能是由木材特性、色度不同等原因导致的。此外,透光率的极差分析见表4,各因素对透 光率的影响次序为 B>A>C,即处理温度>NaClO₂质 量分数>处理时间。由于透光率越大越好,由极差 分析得出最优方案为A₁B₂C₂。







图 3 木质素质量分数与透光率的关系 Fig. 3 The relationship between the lignin content and the transmittance

	表 4	透光率的极差分析结果
Table 4	Results	s of range analysis of transmittance

	透光率/%				
统计值	NaClO ₂ 质量分数 (A)	处理温度 (B)	处理时间 (C)		
均值1	52.56	37.43	45.55		
均值2	44.68	59.87	49.28		
均值3	44.93	44.86	47.33		
极差	7.88	22.44	3.73		

2.2.3 力学性能的极差分析

力学性能的极差分析包括透明木材的拉伸强 度分析和脱木素基板的拉伸强度分析。拉伸强度 对应的极差分析表如表5所示。由表5可知,各因 素对透明木材拉伸强度的影响次序为 C>B>A,即 处理时间>处理温度> NaClO₂质量分数。不同试验 条件下,透明木材及脱木素基板的力学拉伸强度对 比如图4所示。从图4a可知,透明木材拉伸强度 明显大于原始木材和 PMMA,这是由于纤维素纳米 纤维和 PMMA 之间的良好的相互作用,MMA 渗透 聚合成纳米聚合物,大大提高了材料的机械性能。 透明木材的拉伸强度与木质素无线性关系(图5), 这可能是因为纳米级孔隙为树脂的渗透提供了空间,木质素和半纤维素脱除越多,树脂浸渍量相对 变多,另一方面随着木质素脱除量的增加,用于浸 渍的脱木素样力学性能可能会变弱,当两者达到最 佳组合的时候力学性能最为优良。另外,从图 4b 也可以看出脱木素基板力学性能高低不一,其中1 号试验条件的脱木素样拉伸强度明显高于原样,这 可能是由于木质素脱除过程中,木材部分纤维得以 重组,从而获得更优的力学性能,说明脱木素样品

表 5	透明木材和脱木素基板拉伸强度的极差分析结果
Table	5 Results of range analysis of transparent wood
tensile	e strength and delignified template tensile strength

		拉伸强度/MPa			
材料	统计值	NaClO ₂ 质量分数	处理温度	处理时间	
		(A)	(<i>B</i>)	(C)	
压	均值1	112.37	111.80	112.90	
^透 明 木 材	均值2	106.34	118.57	94.14	
	均值3	107.07	95.42	118.75	
	极差	6.03	23.15	24.61	
脱	均值1	88.29	91.24	77.82	
木	均值2	76.20	63.31	67.35	
が基	均值 3	60.21	70.75	80.13	
板	极差	28.68	27.93	12.77	

在处理后保持了一定的机械稳定性,能较好地保持 样品的力学完整性。由于透明木材拉伸强度越大 越好,由极差分析得出最优方案为A₁B₂C₃。



图 4 透明木材(a)与脱木素基板(b)的拉伸强度对比 Fig. 4 Comparison of tensile strength between transparent wood(a) and delignified template(b)





Fig. 5 Relationship between tensile strength and lignin content of transparent wood



脱木素后的 SEM 分析如图 6 所示,其中浸渍 后的透明木材样品下面的南京林业大学字母缩写 "NJFU"清晰,显示了制备的透明木材高的透明度。 由图 6d~g 可见木材结构得以保存,这说明酸法脱 木素法处理后样品结构能较好保存。由图 6h 和图 6i 可以看出树脂浸渍在纳米孔隙中,这时候木材 中剩下的大部分为综纤维素,这与浸渍的树脂折射 率(~1.5)相近,故树脂固化后能得到透光的复合 材料。



a. 木材原样;b. 脱木素后的木质纳米纤维素基板;c. 浸渍后的透明木材;d、e. 脱木素样品横截面; f、g. 脱木素样品纵切面;h、i. 脱木素样品放大图

图 6 木材样品外观及电镜图

Fig. 6 Appearance and SEM images of wood samples

2.4 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

木材原样的傅里叶红外光谱分析如图 7a 所示;原样、脱木素基板红外谱图(局部放大部分)如 图 7b 所示,原样及透明木材红外谱图如 8a 所示, 原样及透明木材红外谱图(局部放大部分)如 8b 所示。其呈现的特征吸收峰包括 3 331 cm⁻¹(0— H伸缩振动),2 920 cm⁻¹(C—H伸缩振动),1 735 cm⁻¹(半纤维素乙酰基处伸缩振动),1 594 cm⁻¹ (C=O伸缩振动),1 504 cm⁻¹(木质素芳香环骨架 基团的伸缩振动),1 423 cm⁻¹(C=O 对称伸缩振 动),1 235 cm⁻¹(脂肪酸组振动),1 165 cm⁻¹(C— O—C 不对称伸缩振动),1 031 cm⁻¹(芳香 C—H 面 内变形分配给木质素),这与前人研究结果— 致^[16-17]。脱木素样的傅里叶红外光谱分析如图 8 所示,其在 1 594,1 423 和约 1 504 cm⁻¹处强度明 显降低,这意味着木质素被大量脱除^[18],表明透明 木材 FT-IR 光谱不仅具有脱木素的特征峰也有 PMMA 的峰(2 991 cm⁻¹和 2 950 cm⁻¹的 C—H, 1 735 cm⁻¹的 C=0,1 190 cm⁻¹和1 142 cm⁻¹的 C— O)^[19]。



图 7 原样、脱木素基板红外谱图 Fig. 7 FT-IR of natural wood and delignified template



图 8 原样及透明木材红外谱图 Fig. 8 FT-IR of natural wood and transparent wood

3 结 论

采用正交试验法优选透明木材制备过程中的 脱木素最佳工艺条件,结合透光率分析、力学拉伸 性能分析、环境扫描电镜分析、傅里叶红外光谱分 析对透明木材的光学性能、力学性能及微观形貌结 构各项性能进行测定和分析,得出如下结论。

1) 正交试验结果表明:各因素对木质素含量 的影响依次为 NaClO₂质量分数>处理温度>处理时 间;对透光率的影响依次为处理温度>NaClO₂质量 分数>处理时间;对拉伸强度的影响依次为处理时 间>处理温度> NaClO₂质量分数。

2)综合分析透光率及拉伸强度试验数据得出:NaClO₂质量分数为 1%,处理温度为 85 ℃,处

理时间为6h,此时透明木材的透光率为68%,拉伸强度为113 MPa。

3) 从微观性能上看, SEM 观察结果表明, 脱木 素工艺脱除木质素后, 木材结构保存完好, 说明此 法处理样品后没有破坏木材天然结构, 另外傅里叶 红外光谱分析结合木材三大素成分分析表明, 脱木 素工艺主要脱除了木材中的木质素, 且树脂成功与 木材进行了复合。

参考文献(References):

[1] 许荣华. 大力发展循环经济建设资源节约型、环境友好型社会[J]. 胜利油田党校学报, 2007, 20(4): 44-45. DOI: 10.
 13600 /j.cnki.jpsslof.issn.1009-4326.2007.04.038.
 XU R H. Vigorously develop circular economy and build a resource-saving and environment-friendly society[J]. Journal of the

Party School of Shengli Oilfield, 2007, 20(4): 44-45.

- [2] 王淑, 吴媛媛, 吴雄, 等. 透光混凝土制备、性能以及应用综述[J]. 材料导报, 2016 (S1): 467-469.
 WANG S, WU Y Y, WU X, et al. Review on preparation, property and application of litracon [J]. Materials Review, 2016 (S1): 467-469.
- [3]姚雷,贾开武,李晓芝.节约型社会与绿色建筑材料[J].山 西建筑,2008,34(9):11-12.DOI:10.13719/j.cnki.cn14-1279/tu.2008.09.139.
 YAO L, JIA K W, LI X Z. A resource-saving society and green construction materials[J]. Shanxi Architecture, 2008, 34(9): 11-12.
- [4] LEWIS N S. Toward cost-effective solar energy use [J]. Science, 2007, 315(5813); 798-801. DOI: 10.1126/science.1137014.
- [5] HE Z C, WU H B, CAO Y. Recent advances in polymer solar cells: realization of high device performance by incorporating water/alcohol-soluble conjugated polymers as electrode buffer layer [J]. Advanced Materials, 2014, 26(7): 1006-1024. DOI: 10. 1002/adma.201303391.
- [6] VAY O, BORST K D, HANSMANN C, et al. Thermal conductivity of wood at angles to the principal anatomical directions [J].
 Wood Science & Technology, 2015, 49(3): 577-589. DOI: 10. 1007/s00226-015-0716-x.
- [7] CABANE E, KEPLINGER T, MERK V, et al. Renewable and functional wood materials by grafting polymerization within cell walls[J]. ChemSusChem, 2014, 7(4): 1020-1025. DOI: 10. 1002/cssc.201301107.
- [8]黄曹兴,何娟,梁辰,等.木质素的高附加值应用研究进展
 [J].林业工程学报,2019,4(1):17-26.DOI:10.13360/j. issn.2096-1359.2019.01.003.
 HUANG C X, HE J, LIANG C, et al. Progress in applications of high value-added lignin materials[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019,4(1):17-26.
- [9]黄曹兴,何娟,赖晨欢,等.毛竹预处理黑液木质素和酶解木质素的结构与热学性质[J].林业科学,2018,54(3):108-116.DOI:10.11707/j.1001-7488.20180311.
 HUANG C X, HE J, LAI C H, et al. Structure characteristics and thermal properties of black liquor lignin and enzymatic hydrolysis lignin from Moso bamboo pretreated by kraft pulping[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2018, 54(3):108-116.
- [10] 黄曹兴, 房伶晏, 赖晨欢, 等. 不同预处理对毛竹木质素抗氧 化性的影响[J]. 林业工程学报, 2018, 3(3): 73-80. DOI: 10.13360/j.issn.2096-1359.2018.03.013.
 HUANG C X, FANG L Y, LAI C H, et al. Effects of different pretreatments on antioxidant activities of Moso bamboo lignin[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(3):73-80.
- [11] ZHU M, SONG J, LI T, et al. Highly anisotropic, highly trans-

parent wood composites [J]. Advanced Materials, 2016, 28 (26): 5181-5187. DOI: 10.1002/adma.201600427.

- [12] LI Y, FU Q, YU S, et al. Optically transparent wood from a nanoporous cellulosic template: combining functional and structural performance [J]. Biomacromolecules, 2016, 17 (4): 1358 – 1364. DOI: 10.1021/acs.biomac.6b00145.
- [13] YADDANAPUDI H S, HICKERSON N, SAINI S, et al. Fabrication and characterization of transparent wood for next generation smart building applications[J]. Vacuum, 2017, 146: 649-654. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.01.016.
- [14] 刘江燕,武书彬. 稻草和毛竹 CO₂ 超临界流体萃取脱木质素 研究[J]. 北京林业大学学报, 2011, 33(2):96-104. DOI: 10.13332/j.1000-1522.2011.02.001.
 LIU J Y, WU S B. Delignification of bamboo and straw using CO₂ supercritical fluid extraction technology [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2011, 33(2):96-104.
- [15] 张红漫,郑荣平,陈敬文,等. NREL 法测定木质纤维素原料 组分的含量[J].分析试验室,2010,29(11):15-18. DOI: 10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2010.0297.
 ZHANG H M, ZHENG R P, CHEN J W, et al. Investigation on the determination of lignocellulosics components by NREL method [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2010, 29(11): 15-18.
- [16] 屈琴琴,马乐凡,周鲲鹏,等.马尾松预水解硫酸盐浆氧脱木 素研究[J].中国造纸,2011,30(12):1-5.
 QUQQ, MALF, ZHOUKP, et al. Study on oxygen delignification of *Pinus massoniana* prehydrolysis sulfate pulp[J]. China Pulp & Paper, 2011, 30(12):1-5.
- [17] 孙晓珊,王宝生,温煌,等.木质素磺酸钠取代苯酚改性辐射 松木材[J].东北林业大学学报,2015,43(2):80-83.DOI: 10.13759/j.cnki.dlxb.20141224.001.
 SUN X S, WANG B S, WEN H, et al. Properties of modified wood by sodium lignin sulfonate substituting phenol[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2015,43(2):80-83.
- [18] 陈文帅,于海鹏,刘一星,等.木质纤维素纳米纤丝制备及形态特征分析[J].高分子学报,2010,1(11):1320-1326.
 DOI: 10.3724/SP.J.1105.2010.09438.
 CHEN W S, YU H P, LIU Y X, et al. A method for isolating cellulose nanofibrils from wood and their morphological characteristics[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010, 1(11): 1320-1326.
- [19] JIANG S, GUI Z, BAO C, et al. Preparation of functionalized graphene by simultaneous reduction and surface modification and its polymethyl methacrylate composites through latex technology and melt blending[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 226 (Complete): 326-335. DOI: 10.1016/j.cej.2013.04.068.

(责任编辑 李琦)