

木质素基酚醛泡沫炭的制备及性能研究

周方浪¹ 杨 静¹ 杨海艳¹ 邓 佳² 王大伟¹ 郑志锋¹ 徐高峰¹ 史正军^{1*}

(1.西南林业大学云南省高校生物质化学炼制与合成重点实验室,昆明 650224;

2.西南林业大学西南山地森林资源保育与利用教育部重点实验室,昆明 650224)

摘 要 在碱性条件下,木质素可部分替代苯酚,通过树脂化生成木质素基酚醛树脂,酚醛树脂经物理发泡、高温碳化工序制得木质素基酚醛泡沫炭。研究表明:木质素基酚醛泡沫炭的热稳定性良好,当纯化木质素添加量为 20%(质量分数)时,木质素基酚醛最大炭收率为 54.60%,热稳定性优于其他泡沫;碳化后的 4 种木质素基酚醛泡沫炭(CF-L-0%、CF-L-10%、CF-L-20%、CF-L-30%)皆由 100~600 μm 的泡孔及孔壁组成,其表观密度在 0.15~0.23g/cm³ 之间,压缩强度最高可达 3.35MPa;4 种木质素基酚醛泡沫炭为非石墨化的碳质结构,其微观结构以微孔为主;木质素基酚醛泡沫炭的碳含量随木质素替代量的增加而提高,碳质量分数最高可达 72.34%。

关键词 木质素,酚醛树脂,泡沫炭

Preparation and characterization of carbon foam synthesized from lignin-based phenolic resin

Zhou Fanglang¹ Yang Jing¹ Yang Haiyan¹ Deng Jia² Wang Dawei¹ Zheng Zhifeng¹
Xu Gaofeng¹ Shi Zhengjun¹

(1.University Key Laboratory of Biomass Chemical Refinery & Synthesis,Southwest Forestry University,Kunming 650224;2.Key Laboratory for Forest Resources Conservation and Use in the Southwest Mountains of China,Southwest Forestry University,Kunming 650224)

Abstract Under alkaline condition,phenol could be replaced partially by lignin,lignin-based phenolic resin was prepared from purified lignin by resinification.Lignin-based phenolic carbon foam was prepared by physical foaming and high-temperature carbonization process of phenolic resin.The results showed that the foam had good thermal stability.The maximum carbon residue was 54.6% when the replacement percentage of phenol by lignin was 20%,which was better than other foams.The four foams(CF-L-0%,CF-L-10%,CF-L-20%,CF-L-30%) were all composed of bubble hole and pore wall,which were between 100~600 μm .Their bulk densities were between 0.15~0.23g/cm³,compression strength was up to 3.35MPa.The four foams were non-graphitized carbonaceous,and the microporous structure were their main structures.The carbon content of foams were increased with the increase of lignin substitution,which was as high as 72.34wt%.

Key words lignin,phenolic resin,carbon foam

泡沫炭是一种以碳原子为骨架,碳原子之间相互堆积形成的具有三维网状结构的轻质多孔炭材料,具有密度低、耐高温、耐腐蚀、抗氧化、强度高、隔热性好等特点,可作为能量存储电极、高导热材料、废水废气的吸附材料、催化剂载体、保温绝热材料、吸波材料等,在化工、航空航天、电子等领域具有极大的应用潜能^[1-4]。目前,国内外用于制备泡沫炭的

前驱体主要是沥青、聚氨酯、酚醛树脂和生物质等^[5]。以酚醛树脂为前驱体制备的泡沫炭具有泡孔易控制、组分单一、价格低廉等特点^[6],而酚醛树脂的制备方法也具有多样性。酚醛树脂是在一定条件下,由苯酚与甲醛合成而得。从科学、经济与环保的角度考虑,可采用木质素替代部分苯酚制备酚醛树脂。这是因为木质素作为可再生、可降解的天然高

基金项目:国家自然科学基金(31760195、31560195);国家重点研发专项(2017YFD0601003)

作者简介:周方浪(1992-),男,硕士研究生,主要从事生物质转化及其材料研究工作。

联系人:史正军(1979-),男,博士,副教授,主要从事生物质化学与材料研究工作。

分子酚类聚合物,其储量丰富,仅次于纤维素,构造与多酚非常相似,是前景广阔的替代物^[7-8]。但是木质素结构复杂,相对分子质量大,反应活性低,导致其应用受到限制。因此,拓展木质素的传统利用模式,开辟生物质资源研究的新方向,制备附加值较高的新型生物质基材料成为研究热点^[9-11]。

本研究以部分替代苯酚的木质素为原料,在碱性条件下与甲醛反应生成酚醛树脂,经物理发泡、高温碳化工艺制备木质素基酚醛泡沫炭,并采用现代分析手段对合成的木质素基酚醛泡沫炭进行了结构表征,旨在为木质素的合理开发利用提供实验依据,为泡沫炭的高值化利用奠定科学基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

玉米秸秆碱木质素(重均分子量 4000),济南扬海环保材料有限公司;甲醛、氢氧化钠、盐酸、苯酚、正戊烷、磷酸、甲苯-4-磺酸等,均为分析纯;吐温-80,化学纯;蒸馏水,实验室自制。

离心机(TDL-5-A 型),上海安亭科学仪器厂;旋转蒸发仪(Hei-VAP 型),德国 Heidolph 公司;冷冻干燥机(BTP-8ZL00X 型),上海志鸢机电设备有限公司;真空管式炉(SK-1200 型),天津市中环电炉有限公司;热重分析仪(TG, 209F3 型),德国 Netzsch 公司;扫描电子显微镜(SEM, S-3000N 型),日本日立公司;X 射线衍射仪(XRD, D/max-220 型),日本理学公司;比表面积分析仪(BET, ASAP2020 型),美国 Micromeritica 公司;电子万能试验机(FR100-C 型),上海发瑞仪器科技有限公司;元素分析仪(Vario EL cube 型),德国 Elementar 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 碱木质素的提纯

将玉米秸秆碱木质素、质量分数 5% 的 NaOH 溶液按固液质量比 1:5 取样,调节混合溶液 pH 至 12 左右,使玉米秸秆碱木质素完全溶解。对混合溶液进行多次抽滤,去除溶液中的不溶物,然后用浓度 6mol/L 的盐酸溶液调节 pH=3 左右,沉淀析出的玉米秸秆碱木质素,用蒸馏水反复洗涤至中性,减压过滤,冷冻干燥后得到干燥的纯化木质素。

1.2.2 木质素基酚醛树脂的制备

将三口烧瓶于 40℃ 预热一段时间,加入苯酚和不同替代量的纯化木质素(以苯酚的质量计算,替代

量为 0%、10%、20%、30%),边搅拌边按苯酚质量比 1:1.7 加入质量分数 37% 的甲醛溶液。搅拌均匀后,在混合溶液中加入质量分数 20% 的 NaOH 水溶液,并将反应体系 pH 调至 9~10。加好料后,水浴加热至 60℃,在此温度下保温 30min,保温结束后升温至水浴沸腾,在此阶段保持 45min;降温至 85℃,在该温度下保持 30min,然后冷却至室温。取出反应物,用浓度 6mol/L 的 HCl 将 pH 调至 7,在低温条件下减压蒸馏除去水分,得到木质素基酚醛树脂。

1.2.3 木质素基酚醛泡沫炭的制备

称取木质素基酚醛树脂 100 份(每份 10g),在匀速搅拌状态下依次加入表面活性剂吐温-80、发泡剂正戊烷、固化剂(甲苯-4-磺酸、磷酸等),助剂的添加量分别为 10%、6%、10%(添加比例按酚醛树脂的质量计算)。待充分搅拌均匀后,将混合物倒入模具中,然后放入烘箱,于 70℃ 干燥 2h 得到木质素基酚醛泡沫,记作 F-L-M(M 为纯化木质素替代量,质量分数,下同)。

将纯化木质素替代量不同的木质素基酚醛泡沫分别进行脱模加工处理,并切成 4cm×4cm×4cm 的泡沫块,放入氮气保护的真空管式炉内进行碳化处理。在室温条件下,以 5℃/min 的速率升温至 900℃,在此温度下保温 2h,然后冷却至室温。将反应物浸入浓度 1mol/L 的盐酸溶液中,浸渍一段时间后取出并用沸水清洗多次至中性,然后放入 105℃ 烘箱中干燥 24h,得到木质素基酚醛泡沫炭,记作 CF-L-M。

1.3 测试与表征

采用热重分析仪进行热性能分析,测试条件: N₂ 氛围,升温速率 10℃/min,升温范围由室温至 800℃,氮气流速为 20mL/min,参比物为 Al₂O₃。采用扫描电子显微镜观察经过喷金处理的木质素基酚醛泡沫炭的泡孔结构,加速电压为 15kV。采用 X 射线衍射仪分析木质素基酚醛泡沫炭的晶体结构, Cu 靶(波长 $\lambda=0.154060\text{nm}$),扫描范围 5~80°,步长 0.02°,扫描速率为 6(°)/min,管电流 120mA,管电压 40kV。

BET 测试:测试前样品需在 300℃ 下真空干燥脱气 12h。在 -196℃ 条件下测定 N₂ 吸附-脱附等温线,采用 BET 方程计算比表面积,用 BJH 法计算介孔的孔容积及介孔的孔径分布,用 HK 法计算微孔的孔容积及微孔孔径分布。

将木质素基酚醛泡沫炭制成直径 11mm、高 20mm 的圆柱形,按照 GB/T 8813—2008 测试其压缩性能,按照 GB/T 6343—2009 测试其表观密度。采用元素分析仪分析碳骨架结构,测试条件:通氧燃烧,燃烧温度为 1050℃,缓冲时间为 10s。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

图 1 为木质素基酚醛泡沫样品的热失重(TG)及热失重速率(DTG)曲线图。由图可知,F-L-0%样品只有 2 个热分解阶段,且在 586℃ 时出现最大分解速率,最大分解速率可达到 1.53%/min,最终炭收率为 49.77%。然而,当用纯化木质素替代苯酚后,木质素基酚醛泡沫样品(F-L-10%、F-L-20%、F-L-30%)在升温过程中出现了 3 个热解温度阶段:第一阶段热分解温度范围在 30~320℃,此阶段失重比较缓慢,酚醛泡沫的失重主要是由游离水分、甲醛等分子的挥发,以及酚醛泡沫中固化剂与发泡剂等物质受热挥发所导致的,热失重在 20%~25%。第二阶段热分解温度范围在 320~650℃,在此阶段酚醛泡沫的骨架结构被破坏,自由基被分解,从而形成并释放出一定量的 CO₂、CO、H₂O、CH₄ 等可挥发性气体,同时酚醛泡沫中的游离苯酚与有机同系物等物质也在此温度下被分解释放^[12-13]。第三阶段热分解温度范围为 650~800℃,此阶段酚醛泡沫热分解基本完成,碳原子进一步发生裂解、缩聚、重排等反应,并朝着石墨化方向转变,从而改善了木质素基酚醛泡沫炭的导热、导电性能^[14]。

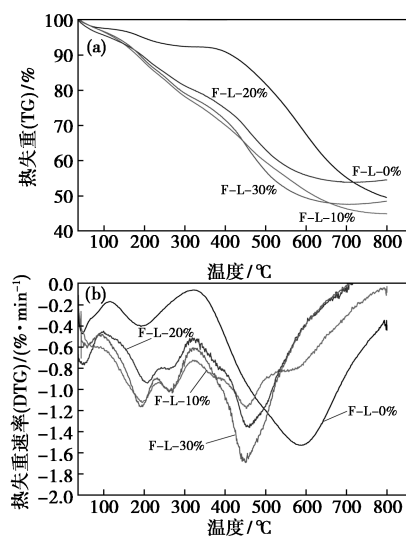


图 1 木质素基酚醛泡沫样品的 TG(a)及 DTG(b) 曲线图

通过对比 TG 和 DTG 曲线图可以看出,F-L-10%、F-L-20%、F-L-30%样品分解速度最快时对应的温度分别为 452.43℃、457.05℃、450.16℃,最大分解速率分别为 1.18%/min、1.35%/min、1.69%/min。纯化木质素替代量不同的木质素基酚醛泡沫热稳定性不同,根据最终炭收率可知,纯化木质素添加量为 20%(wt,质量分数,下同)时,木质素基酚醛泡沫的炭收率最大,为 54.60%。

2.2 SEM 分析

图 2 为木质素基酚醛泡沫炭样品的 SEM 图。从图可以看出:木质素基酚醛泡沫炭样品为开孔网状结构,泡孔由尺寸不规则的圆孔和椭圆组成;泡孔孔径为 100~600μm,主要由微米级大孔构成,泡孔与泡孔之间通过孔道相互联通,韧带维持着木质素基酚醛泡沫炭的基本骨架结构。图中的大泡孔是由发泡剂正戊烷在 70℃挥发且固化剂固化后造成的,而小孔洞可能是酚醛泡沫在碳化过程中热解释放的挥发性气体小分子与发泡剂的共同作用所导致的。由图可以看出,CF-L-0%样品的孔泡壁相对较厚[见图 2(a)],CF-L-20%样品的孔壁厚度次之[见图 2(c)],而 CF-L-10%、CF-L-30%样品的孔壁较薄[分别见图 2(b)、图 2(d)]。添加纯化木质素后的木质素基酚醛泡沫炭泡孔壁相较于未添加纯化木质素的泡孔壁要薄些,可能是纯化木质素中存在杂质(如灰分和糖分),使得酚醛泡沫碳化时残炭率下降,泡孔壁变薄,这些都是影响木质素基酚醛泡沫炭机械性能的主要因素。

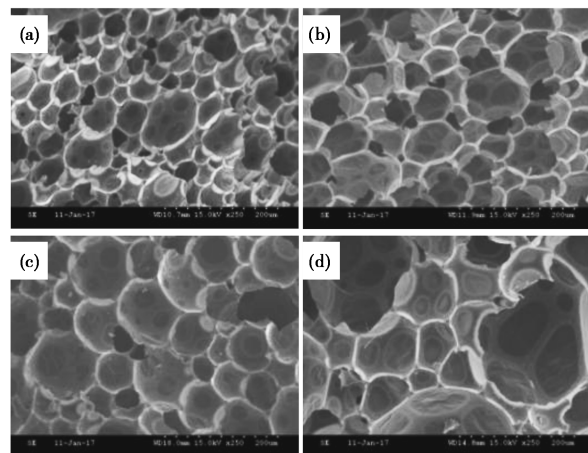


图 2 木质素基酚醛泡沫炭样品的 SEM 图
[(a)CF-L-0%;(b)CF-L-10%;(c)CF-L-20%;(d)CF-L-30%]

2.3 XRD 分析

图 3 为木质素基酚醛泡沫炭样品的 XRD 谱图。

由图可以看出,经过 900℃ 高温碳化后,CF-L-0%、CF-L-10%、CF-L-20%、CF-L-30% 的峰型相似,在衍射角 $2\theta=22^\circ$ 及 44° 附近各出现 1 个衍射峰,这 2 个衍射峰分别对应(002)晶面和(100)晶面的衍射角,这 2 个衍射角代表泡沫炭石墨层无序堆积的晶型结构^[15-18]。从图中还可以看到一系列强度不一、尖锐的针状峰,这些峰为 NaCl 晶体的特征峰。这是因为在实验前期制备木质素基酚醛树脂的过程中,使用了 NaOH 和 HCl 这 2 种试剂,后续酚醛泡沫炭成型过程中生成了 NaCl 晶体。经过 900℃ 高温碳化之后,4 种木质素基酚醛泡沫炭均呈现由无定形炭向石墨化转变的趋势。

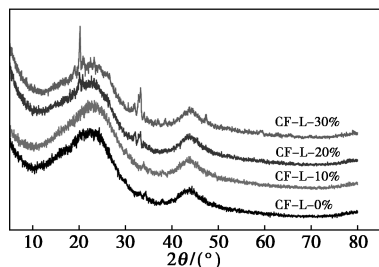


图 3 木质素基酚醛泡沫炭样品的 XRD 谱图

2.4 BET 分析

木质素基酚醛泡沫炭样品的炭孔结构参数见表 1。由表可以看出,与未添加纯化木质素的木质素基酚醛泡沫炭相比,纯化木质素添加量为 10% 的 CF-L-10% 样品比表面积较小,比表面积由 380.88 下降至 300.43 m²/g,总孔容积由 0.23 cm³/g 降低至 0.19 cm³/g,平均孔径由 2.36 nm 增加至 2.53 nm,表明在纯化木质素添加量为 10% 时,所制备的木质素基酚醛泡沫炭的孔隙结构不发达,且大孔较多。这可能是在发泡过程中,纯化木质素中含有一定的糖分和灰分,从而降低了酚醛树脂分子结构的均

表 1 木质素基酚醛泡沫炭样品的炭孔结构参数

项目	CF-L-0%	CF-L-10%	CF-L-20%	CF-L-30%
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	380.88	300.43	362.83	386.85
微孔面积/(m ² ·g ⁻¹)	324.53	251.72	307.43	325.89
微孔面积百分比/%	85.21	83.79	84.73	82.24
中孔面积/(m ² ·g ⁻¹)	56.35	48.71	55.40	60.96
中孔面积百分比/%	14.79	16.21	15.27	15.76
微孔容积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.17	0.13	0.16	0.17
中孔容积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.05	0.05	0.06	0.07
总孔容积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.23	0.19	0.22	0.24
平均孔径/nm	2.36	2.53	2.38	2.38

一性。此外,酚醛泡沫炭的泡孔生成及树脂固化阶段存在差异,使其在碳化时孔隙度降低。但当纯化木质素添加量增至 20% 或 30% 时,木质素基酚醛泡沫炭的性质与纯酚醛泡沫炭相似。

图 4 为木质素基酚醛泡沫炭样品的 N₂ 吸附-脱附等温线图。从图可以看出,CF-L-0%、CF-L-20%、CF-L-20% 及 CF-L-30% 的吸附等温线为第 II 类曲线,在低压区(相对压力 $p/p_0 < 0.15$)有一段明显的坡度,说明木质素基酚醛泡沫炭在低压区段出现了吸附现象,酚醛泡沫炭表面出现大量微孔。同时,在高压区(相对压力 $p/p_0 > 0.9$)有一段上升的趋势,说明酚醛泡沫炭在该区域含有一定量的中孔与大孔。从图还可以看出,N₂ 吸附-脱附等温线出现了低压滞后现象,吸附等温线与脱附等温线未闭合,这可能是酚醛泡沫炭特殊的孔泡结构造成的。在吸附性能测试过程中,测试压力的变化使材料发生了不可逆的形变,从而出现低压滞后现象^[19]。

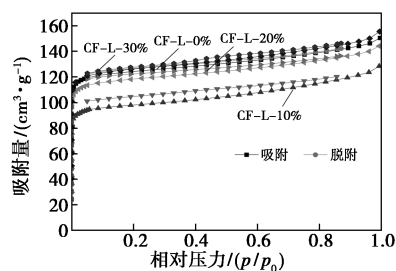


图 4 木质素基酚醛泡沫炭样品的 N₂ 吸附-脱附等温线图

图 5 为木质素基酚醛泡沫炭样品的吸附量及其统计厚度曲线图。由图可知,4 种木质素基酚醛泡沫炭均为非多孔材料。吸附量及其统计厚度曲线图反映了氮气吸附量与其吸附膜统计厚度之间的关系,当泡沫炭具有孔结构时,这条曲线会发生偏移^[20]。当泡沫炭中含有中孔和大孔时,由于会发生毛细冷凝现象,曲线会向上偏移;当泡沫炭中存在微孔时,曲线会向下偏移。而图中的 4 条曲线均发生

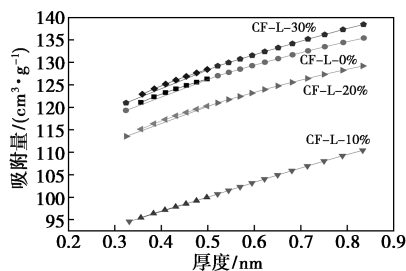


图 5 木质素基酚醛泡沫炭样品的吸附量及其统计厚度曲线图

了不同程度的偏移,结合 SEM 分析可知,4 种酚醛泡沫炭样品是由孔泡通过韧带和节点所组成的,在其孔泡壁上可能存在大量的微孔和中孔,SEM 分析结果与上述分析结果吻合。

2.5 机械性能研究

泡沫炭的机械强度与其表观密度有关,密度越小,孔隙结构越多,泡沫炭强度越低。目前报道的泡沫炭密度为 $0.7 \sim 1 \text{ g/cm}^3$,这种密度较大的泡沫炭机械强度较高,但孔隙结构差,也有部分泡沫炭密度在 $0.2 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$,但机械强度低,所以制备低密度、高强度的泡沫炭一直是研究热点^[21-23]。因此,可用比压缩强度,即压缩强度与表观密度的比值来描述泡沫炭强度与密度的关系^[24]。表 2 为木质素基酚醛泡沫炭样品的压缩性能。由表可以看出:在制备条件相同的情况下,随着纯化木质素添加量的增加,木质素基酚醛泡沫炭的密度与其压缩强度呈线性关系;纯化木质素添加量为 20% 的样品比压缩强度最大,达到 14.71。这表明纯化木质素添加量为 20% 的木质素基酚醛泡沫炭的泡孔分布较为均匀,具有一定的孔壁厚度,该结果与 SEM 分析结果一致。

表 2 木质素基酚醛泡沫炭样品的压缩性能

样品	表观密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	压缩强度/ MPa	比压缩强度/ MPa
CF-L-0%	0.23	3.35	14.57
CF-L-10%	0.15	1.21	8.07
CF-L-20%	0.17	2.50	14.71
CF-L-30%	0.16	1.21	7.56

图 6 为木质素基酚醛泡沫炭样品的应力-应变曲线图。由图可以看出,CF-L-0%、CF-L-10% 及 CF-L-20% 的应力-应变曲线出现了明显的断裂缝,且 CF-L-0% 与 CF-L-20% 的断裂缝更强。这可能是泡沫炭相邻泡孔的韧带结构中存在一定数量的孔洞,这些孔洞在持续的高强度压缩下发生坍塌、凹陷,从而使得泡沫炭出现突然的滞空而产生断裂缝。在后续的压缩过程中,泡沫炭的三维网状海绵结构使泡沫炭恢复弹性,形变不再变化且趋于平缓。这表明 CF-L-0% 与 CF-L-20% 的脆性较大,强度相对也较高。由图还可以看出,CF-L-30% 的应力-应变曲线较规则,其应力先增加后趋于平稳,表现出良好的韧性,可以用来吸收能量,作为绝热条件下的抗冲击材料。

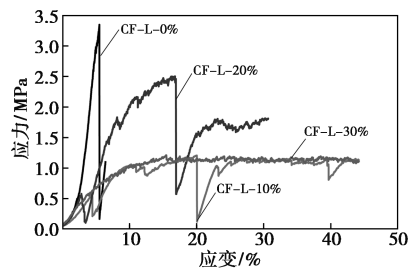


图 6 木质素基酚醛泡沫炭样品的应力-应变曲线图

2.6 元素组成分析

表 3 为木质素基酚醛泡沫炭的元素组成。由表可知,随着纯化木质素添加量的增加,木质素基酚醛泡沫炭的碳含量也在增加。在碳化过程中,酚醛树脂因高温裂解,主链发生断裂,有机大分子物质在高温氮气流的作用下形成 CO 、 H_2O 、 CO_2 等挥发性气体,并释放出可挥发性的小分子物质,900℃ 高温炭化后留下以碳为主的含碳物质,这一过程与 TG-DTG 分析结果吻合。木质素为多酚类物质,其本身的碳含量很高,高温炭化之后,添加纯化木质素的木质素基酚醛泡沫炭的碳含量也因此而增加,故纯化木质素添加量为 30% 时,样品碳含量最高,达到 72.34% (质量分数)。

表 3 木质素基酚醛泡沫炭样品的元素组成

样品	$w(\text{N})/\%$	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{H})/\%$	$w(\text{S})/\%$
CF-L-0%	0.44	55.38	1.03	0.44
CF-L-10%	0.39	62.09	1.26	0.54
CF-L-20%	0.43	64.02	1.11	0.32
CF-L-30%	0.54	72.34	1.15	0.46

3 结论

(1) 在碱性条件下,木质素部分替代苯酚与甲醛发生缩合反应生成木质素基酚醛树脂,经发泡处理生成木质素基酚醛泡沫,通过 900℃ 高温炭化得到木质素基酚醛泡沫炭。

(2) 木质素基酚醛泡沫具有良好的热稳定性,当纯化木质素添加量为 20% 时,酚醛树脂泡沫的热稳定性高于未添加木质素的酚醛泡沫,最终炭收率为 54.60%;当纯化木质素的添加量为 30% 时,酚醛泡沫最大分解速率为 $1.69\%/\text{min}$ 。

(3) 4 种木质素基酚醛泡沫炭皆为开孔网状结构,由 $100 \sim 600 \mu\text{m}$ 的泡孔及孔壁组成,泡孔与泡孔之间通过孔道相互联通,韧带维持着泡沫炭的基本

骨架结构。4 种木质素基酚醛泡沫炭以无定型炭形式存在,其晶型皆为非石墨化的碳质结构。

(4)4 种木质素基酚醛泡沫炭的微观结构以微孔为主,CF-L-10%的比表面积最小,CF-L-20%与 CF-L-30%的比表面积相近,最高可达到 $350\text{m}^2/\text{g}$ 以上。木质素基酚醛泡沫炭的表观密度在 $0.15\sim 0.23\text{g}/\text{cm}^3$ 之间,压缩强度最高可达 3.35MPa 。

(5)木质素基酚醛泡沫炭的碳含量随纯化木质素的添加量增加而提高,当纯化木质素的添加量为 30%时,其碳含量为 72.34%。

参考文献

- [1] Nagel B, Pusz S, Trzebicka B. Review; tailoring the properties of macroporous carbon foams[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(1): 1-17.
- [2] Zhang K, Li Y, Chen T, et al. Preparation and properties of graphene nano-sheets/carbon foam composites[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2016, 117(6): 290-295.
- [3] 曲江英, 韩庆, 高峰, 等. 木质素酚醛树脂基泡沫炭的制备及其油水分离性能[J]. *新型炭材料*, 2017, 32(1): 86-91.
- [4] 辛诚, 吕永根, 杨常玲, 等. 超临界流体制备中间相沥青泡沫炭及其导热性能研究[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(8): 50-52.
- [5] Ding X H, Chen S S, Liu J, et al. Synthesis of carbon molecular sieve microspheres via amino phenolic resin as precursor formed from in-situ reaction composite micelles[J]. *Journal of Porous Materials*, 2017, 25(5): 1373-1380.
- [6] 关磊, 张力娜. 新型多孔碳泡沫材料的制备及其应用研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(1): 25-28.
- [7] 李忠正. 可再生生物质资源—木质素的研究[J]. *南京林业大学学报: 自然科学版*, 2012, 36(1): 1-7.
- [8] Ibrahim M N M, Zakaria N, Sipaut C S, et al. Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(1): 112-119.
- [9] Liu W J, Hong J, Yu H Q, et al. Thermochemical conversion of lignin to functional materials; a review and future direction[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(11): 4888-4907.
- [10] Sen S, Patil S, Argyropoulos D S. ChemInform abstract; thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites; a review[J]. *Cheminform*, 2016, 47(1): 4862-4887.
- [11] 崔玉虎, 王奇, 苟光俊, 等. 木质素催化降解液化的研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(5): 112-116.
- [12] 王健, 耿刚强, 张磊, 等. 钠催化热固性酚醛树脂的合成与表征[J]. *热固性树脂*, 2015, 30(2): 13-16.
- [13] 周启超, 杨红亮, 季妮芝, 等. 酚醛树脂热解高斯分峰法[J]. *宇航材料工艺*, 2015, 45(3): 11-14.
- [14] Narasimman R, Prabhakaran K. Preparation of carbon foams with enhanced oxidation resistance by foaming molten sucrose using a boric acid blowing agent[J]. *Carbon*, 2013, 55(5): 305-312.
- [15] 李雪梅, 刘守庆, 黄元波, 等. 高强度酚醛树脂泡沫炭的制备研究[J]. *林产化学与工业*, 2016, 36(5): 53-60.
- [16] Lin Q, Zheng M, Qin T, et al. Preparation of solid carbon spheres by pyrolysis of allyl COPNA-BMI resin[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2010, 89(1): 112-116.
- [17] Ma X, Zhao G. Preparation of carbon fibers from liquefied wood[J]. *Wood Science and Technology*, 2010, 44(1): 3-11.
- [18] Kim J, Lee J, Choi Y, et al. Synthesis of hierarchical linearly assembled g-graphitic carbon nanoparticles via catalytic graphitization in SBA-15[J]. *Carbon*, 2014, 75(8): 95-103.
- [19] Inagaki, Michio. Carbon materials science and engineering: from fundamentals to applications[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006: 92-120.
- [20] Chen C, Kennel E B, Stiller A H, et al. Carbon foam derived from various precursors[J]. *Carbon*, 2006, 44(8): 1535-1543.
- [21] Li W Q, Zhang H B, Xiong X, et al. Influence of fiber content on the structure and properties of short carbon fiber reinforced carbon foam[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2010, 527(27): 7274-7278.
- [22] Li S, Song Y, Song Y, et al. Carbon foams with high compressive strength derived from mixtures of mesocarbon microbeads and mesophase pitch[J]. *Carbon*, 2007, 45(10): 2092-2097.
- [23] 纪姐, 何星. 泡沫炭材料及其在生物工程材料中的应用[J]. *世界复合医学*, 2015, 1(4): 343-346.
- [24] 吴优. 落叶松基泡沫炭的制备与结构调控研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2014.

收稿日期: 2018-05-16

修稿日期: 2019-07-28

欢迎登陆《化工新材料》投稿系统, www.hgxx.org