

木质素在塑料中的应用

杨 军¹, 吕晓静², 王迪珍²

(1. 株洲新材料科技股份有限公司技术中心, 株洲 412007

2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要:总结了国内外近 10 年来木质素在塑料中的应用进展, 重点对木质素在 PVC、PP、PE、PF、PU 等 5 个方面的研究成果进行了系统阐述, 并对该技术的发展方向进行了分析预测。

关键词:木质素; 塑料; 共混; 降解; 复合材料

随着人类对环境污染和资源危机等问题的认识不断深刻, 天然高分子所具有的可再生、可降解等性质日益受到重视。在自然界中, 木质素的储量仅次于纤维素, 而且每年都以 500 亿吨的速度再生。制浆造纸工业每年要从植物中分离出大约 1.4 亿吨纤维素, 同时得到 5000 万吨左右的木质素副产品, 但迄今为止, 超过 95% 的木质素仍直接排入江河或浓缩后烧掉, 绝少得到高效利用^[1]。塑料工业每年需使用几亿吨填充物和增强剂, 考虑到木质素物理、化学性质、工业产量和塑料的商业应用价值, 对木质素应用于塑料的研究是十分有意义的。

木质素主要含碳、氢、氧三种元素, 含量分别约为 60%、6% 和 30%, 此外还有 0.67% 左右的氮元素; 受生物合成过程影响, 木质素分子中不象纤维素和蛋白质那样有单一结合形式, 化学结构非常复杂, 具有较强的化学反应能力。木质素的反应可大致分为芳香核选择性反应和侧链反应两大类, 相对应的官能团分别为芳香核、酚基和羰基、醇羟基、乙烯基等和苯甲醇、烷基醚键、芳基醚键等。在芳香核上优先发生的是卤化和硝化等, 此外还有羟甲基化、酚化、接枝共聚等; 侧链官能团的反应主要是烷化、酰化、异氰化、酯化和酚化等。酚基是木质素分子上数量最多的官能团, 因此许多学者均将木质素简单的概括为是由三种基本单元[愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷和对羟基基丙烷(见图 1)]通过醚键(约占 2/3)和 C—C 键连接在一起的具有三维体型结构的天然酚类无规聚合物。

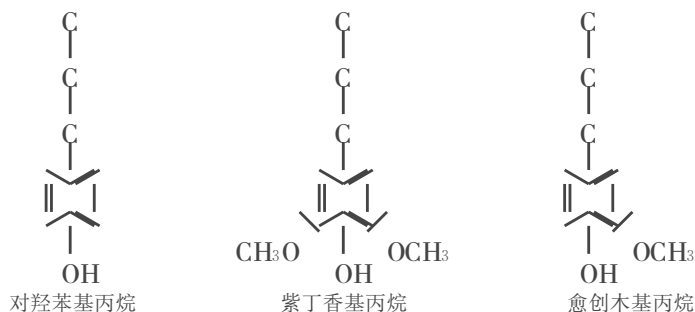


图 1 木质素的基本结构单元

从制浆废液中提取出的木质素分子量在几百到几百万之间, 且具有显著的多分散性; 不溶于

作者简介:杨军(1972-20), 男, 山东济宁人, 2001 年毕业于华南理工大学高分子材料系, 获博士学位, 主要研究方向有: PP/UHMWPE 原位成纤复合材料, 高分子/木质素复合材料, 高分子复合减振材料等。

水,有良好的阻燃^[2,3]、耐溶剂性能;热稳定性良好^[4],热失重分析表明木质素从 235℃ 时开始减重,但在 300℃ 时才减重 2%(失重部分为结合水)^[5],完全具备与大多数树脂共混的条件。

1 应用成果

干态木质素通常是粉末状的,象无机填料,因此习惯上常将它掺混进树脂的过程称为填充,但严格意义上应该属于共混的范畴。近 10 年来,木质素/树脂的共混技术已取得了显著进步,特别是在以下五个大品种树脂中的研究成果较为突出和集中,现分类予以重点介绍。

1.1 聚氯乙烯(PVC)

木质素与 PVC 的相容性较好,可以直接进行共混,Feldman 等^[5]考察了 5 种不同化学组成的木质素对 PVC 物理化学性能的影响。结果发现软木木质素由于具有大量紫丁香基结构,苯环上的甲氧基对羟基形成了空间位阻,这种受阻酚结构可以捕获自由基而终止链反应,从而提高 PVC 热氧稳定性;另外通过紫外光照射下 2000h 老化前后的耐疲劳性能,发现木质素还有良好的抗光降解性^[6]。进一步研究认为^[7]木质素与 PVC 之间,即质子给予体和接受体之间有较强的化学反应能力,另外木质素分子上的羰基和 PCV 分子上的氢原子之间,或者木质素分子上羟基官能团和 PVC 分子上的氯原子之间的相互作用,有利于力学性能的提高。

PVC 和聚己内酰胺(PCL)是热力学相容体系,Oliveira^[8]等利用木质素分子上的官能团引发己内酯单体本体聚合,制得了以木质素(Lignin)分子为核心,以己内酯链段为手臂的 L-CL 星型共聚物,每支 PCL 手臂的平均分子量为 1100。将 L-CL 和 PVC 在 0%~100% 范围内进行溶液共混,结果表明 L-CL 共聚物/PVC 共混物只有一个玻璃化温度(T_g),其值在两组分各自的玻璃化温度之间,当共聚物含量高于 50% 时,共混物的 T_g 符合 fox 公式;PVC 的含量对 L-CL 的熔点有显著影响,在共聚物含量高于 50% 的共混物中 L-CL 共聚物的 PCL 部分可结晶;对应力-应变的考察发现随共聚物含量的增加,PVC 模量先降低后上升,而韧性则先增大后减小;共聚物含量较低时,随老化时间增加,共混物的模量和拉伸强度增加,伸长率下降,而共聚物含量高时变化不明显;在很宽的共混比例内(共聚物含量 10%-90%),PVC 和 L-CL 都有很好的相容性。透射电镜观测到 L-CL 在 PVC 中的分散相微区尺寸在大约 10~30nm 之间,远低于市售普通木质素。

木质素填充 PVC 的主要缺点是使冲击强度下降较大。PVC 一般需 5%~10% 的增韧改性剂,而刚性的木质素粒子不能起到此作用。在实际应用中需要通过添加适量的增塑剂或增韧剂的方法加以弥补^[9]。

1.2 聚乙烯(PE)

木质素是一种含有大量亲水性官能团的极性高分子,与非极性树脂 PE 间的相容性不好,一般须采用加入相容剂的方法克服。Kharade^[10]等使用市售木质素填充聚烯烃时,发现复合材料的力学性能并不理想,但将增容剂乙烯丙烯酸共聚物(EAA)和钛酸酯配合使用时,情况明显改善,而且还使 PE 的击穿电压明显升高。Casenave^[11]等人开发的催化接枝技术也是一种有效的增容方法,即在 PE 与木质素熔融共混时,通过小分子催化剂促使两相间发生化学反应,从而显著提高了二者的界面相互作用,使得高木质素含量的共混材料也具有好的力学性能。

通过相容剂技术,木质素在 PE 中的含量可以提高到 30% 左右^[12]。高含量木质素使材料的熔融粘度显著增大,零切变粘度与木质素含量几乎呈线性关系,给共混带来一定困难,但在高剪切速度下,木质素的填充量对聚合物粘度的影响较少,表现出显著的剪切变稀性质。Kharade^[13]等用 EI-

lis 模型描述了木质素与 PE 等聚烯烃共混材料的流动行为;纯聚合物和木质素/聚合物共混物的零切变粘度和粘流活化能随温度变化的规律几乎是相同的。

1.3 聚丙烯(PP)

填充木质素对 PP 的力学性能^[14]、老化性能^[15]、热稳定性^[16]、阻燃性能^[3]、导电性质^[17]和光、热氧降解行为^[18]都有较为显著的影响。以力学性能为例,在 PP 中填充木质素相对于大多数无机填料有明显的优势,例如 Jacobson^[19]等研究发现用体积为 50% 的木质素填充 PP,比典型的碳酸钙或滑石粉填充的 PP 力学性能要好,而且密度较低。Sanchez^[20]等研究了含量从 10% 到 55% 的木质素对两种不同分子量的 PP 的力学性能的影响,发现注射试件的拉伸模量、强度和断裂伸长率的实测值与 Halpin-Tsai, Nielsen 和 Pukanszky 等微观力学模型的理论预测符合的很好。

与 PE 类似,PP 在与木质素共混时也需要借助增容技术。Kazayawoko^[21]等研究了用马来酸酐接枝的 PP 与木质素间的酯化反应。该反应以二甲苯为溶剂,次磷酸钠为催化剂。木质素与纯马来酸酐间的反应也加以考察,用以确定 PP 分子链对酯化反应的影响。采用 XPS 研究马来酸酐接枝的漂白木质素,在高分辨谱图上观察到 C4 结构,证实了酯化反应的存在,但木质素与马来酸酐接枝的 PP 之间的反应尚缺乏有力的证据。

Vasile^[22]等采用环氧值为 0.065,动态粘度为 17.5Pa·s 的环氧化木质素(木质素磺酸铵和环氧氯丙烷以 10/1 的比例混合,在 155℃ 下反应 5h 制得)填充 PP,使用缩水甘油基甲基丙烯酸甲酯接枝 PP 作为增容剂,考察复合材料的相容性和力学性能。发现环氧化木质素与 PP 是不相容的;增容剂加入后,通过与环氧化木质素之间的化学反应,显著提高了两种材料的相容性,从而在木质素较大量填充时,PP 仍能保持良好的性能。

1.4 酚醛树脂(PF)

木质素分子中由于含有大量的苯酚结构单元,特别是愈创木基和对羟苯基的邻空位含有很强的反应活性,可以在一定条件下参与苯酚、甲醛的缩合固化反应,因而是一种极具前途的 PF 替代品。Matuana^[23]等使用不同种类的木质素代替 PF,含量为 20%~40%,研究证明木质素可参与 PF 的固化反应过程,与 PF 中的分子链形成接枝共聚物。Nada^[24]等使用红外光谱和电子能谱研究了苯酚-木质素甲醛树脂的分子结构,也证实木质素的确成为 PF 分子链的一部分,而且起到了扩链的作用。但是由于木质素大分子的空间结构的限制,以及反应点的数量相对较少,使用木质素完全替代苯酚显然是较为困难的。Peng^[25]等研究了 PF、木质素硫酸胺盐(ALS)填充的 PF 和羟甲基化木质素硫酸胺盐(MALS)填充的 PF 的化学流变性,以表征它们的等温固化过程。结果表明 ALS 和 MALS 的化学反应性较苯酚低得多,特别是对于愈创木基含量少或未羟甲基化的木质素分子,在树脂中作用如同稀释剂,显然对力学性能是有害的,而且使得材料的固化速率下降。

木质素应用于 PF 粘合剂中的研究开始的较早,许多种类已经商品化。例如 Danielson^[26,27]等在三合板用 PF 粘合剂中可用木质素部分替代苯酚而不影响性能,并进行了工业化试生产和经济评估。

木质素应用于 PF 模塑粉的研究近年来也取得了显著的进展。Kharade^[28]等的研究发现木质素掺加虽使力学性能稍有下降,但提高了绝缘性。王迪珍^[29]等使用羟甲基化木质素代替 25% 的线型 PF,发现材料的力学性能、热稳定性基本相同,绝缘性提高,固化速度受温度的影响规律差别不大。Piccolo^[30]等利用在废弃甘蔗渣中提取的木质素替代甲阶热固性烷基酚醛树脂 PF,填充量达到 50%,发现木质素-PF 在高温下的模量提高。这些研究成果均表明木质素部分替代酚醛树脂是完全可行的。

1.5 聚氨酯(PU)

PU 由多元醇和二异氰酸酯缩聚而得,木质素分子中因为具有多个羟基,可以替代多元醇与二异氰酸酯进行缩聚,近年来这项研究成为木质素在高分子领域中应用的最热点之一,内容涉及材料的力学性能、微观形态、热稳定性、以及交联结构等各个方面。

Feldman^[31,32]等发现填充不同种类的木质素均可增加 PU 的杨氏模量,使力学性能得到一定程度的提高;进一步研究发现,力学性能的高低取决于聚氨酯和木质素间的反应程度,拉伸模量与界面上的粘合平衡功成正比。Tan^[33]采用不同醇羟基含量的木质素与二异氰酸盐反应制备 PU 膜,发现随着醇羟基比例的增加,材料的弯曲和拉伸强度增加,玻璃化转变温度上升。Zhang^[34]等用从蓖麻油中提取的木质素与 PU 预聚体制备 PU 膜,发现当木质素的含量为 2.8% 时,膜的拉伸强度和断裂伸长率比纯 PU 膜高两倍,而且具有更好的热稳定性。

Natansohn^[35]研究了木质素、PU 以及木质素/PU 共混物的固态高分辨率 C^{13} NMR 谱图,得到了共混物的相结构和两相间的相互作用情况。旋转坐标系中自旋点阵的松弛时间表明混合物中有分离的两相,但在两相中加强磁化可显示出两者有一定程度的相互作用,说明木质素中有一部分参与了 PU 的固化反应, T_g 的变化规律也于此结论吻合。

Hirose^[36,37]研究了由硫酸盐木质素和醇解木质素制备的 PU 的热力学性质、物理性质和化学结构之间的关系。发现热分解温度随木质素含量的增加而略有降低,分析认为这一降低是由木质素分子中酚羟基和异氰酸酯基团间的氨基甲酸酯引起的;对含不同种类木质素的 PU 在氮气和氧气等不同条件下的热降解行为的研究发现,降解产物中特征官能团的数量均随 PU 中木质素的含量而变。热降解在氮气中一步完成,而在空气中则分两步,因为受热时 PU 可与空气中的氧气发生反应。

Lacasse^[38]从溶胀实验得到了 PU 交联键间的平均分子量,发现木质素对 PU 溶胀度的限制作用没有二氧化钛明显,即木质素与弹性体基质的相互作用程度没有二氧化钛填充复合材料大。

PU/木质素的制备关键在于提高两者之间的化学反应程度,而提高木质素在聚氨酯中反应活性的方法很显然集中在如何提高醇羟基的数量上。Brahimi^[39]采用甲醛改性木质素(羟甲基化),并采用一定的催化剂在含羟甲基木质素材料的表面化学定位,发现可明显提高木质素与 PU 间的接枝反应数量。Stephen^[40]采用溶液铸膜法制备了一系列木质素基 PU/PMMA(二者比例固定为 1:1)复合材料,木质素先经氧化丙烯改性(羟丙基化)提高醇羟基的含量,结果发现反应活性大为提高。材料中交联键之间的分子量随木质素含量的增加而减小,当含量超过 25% 时,材料形成完善的 IPN 结构,其拉伸性能、动态力学性能以及热性能变化都符合双连续相特点,木质素完全成为 PU 网络的一部分。

2 应用技术发展趋势

目前对于木质素在塑料中的应用研究,重点仍放在增容技术的发展方面,如何简便有效的提高木质素与树脂之间的相容性,是木质素得以在塑料工业中大规模使用的关键;另外,以木质素为基体通过接枝聚合生产可完全降解高分子材料的技术,近年来也有长足的发展,有望发展成为一类新品种工程塑料。

2.1 原位增容技术

原位反应增容是指两种聚合物在共混过程中,通过控制工艺路线及参数或添加反应性化合物等手段,使两相的嵌段或接枝共聚物增容剂就地形成,从而提高二者界面结合力,提高材料力学性能的方法。

木质素与少数聚合物如聚乙烯醇(PVA)等^[41]有较好的相容性,但对绝大多数树脂来讲,都需要

通过适当的方法来增容,其中原位化学反应增容是目前最有效的一种方法,除前面提到的外,在其它各种体系中也都不乏实例。例如Feldman^[42, 43]在使用木质素改性了双酚 A 型环氧树脂的实验中,发现木质素可以通过和氨基之间发生化学反应来增加相容性。Agafitei^[44]使用环氧化木质素与 PET 和间苯二甲酸的共聚物共混,发现采用 4, 4'-二氨基二苯基甲烷进行部分交联,可以使比例适宜的两相获得理想分散。Ghosh^[45]先将木质素酯化^[46],然后和醋酸纤维素、丁酸纤维素进行熔融和溶液共混,发现后两者与前者之间均可发生酯交换反应,导致相界面间产生强烈的相互作用,使相区尺寸下降到 15~30nm。Chen^[47]发现木质素分子的羟基和羰基官能团和脲醛树脂(UF)中的甲氧基发生高分子间的缩合反应,以醚键和亚甲基键的形式发生连接,这一原位反应可显著提高 UF 粘合剂的粘接强度。

原位反应增容以其简便、高效著称。而与普通无机填料相比,木质素最大的优越性在于其分子上具有更多高反应活性的官能团,还可很方便的通过化学改性接上其它所需要的官能团,所以对该技术有很强的适应性,极具发展前途。

2.2 木质素基星型大分子合成技术

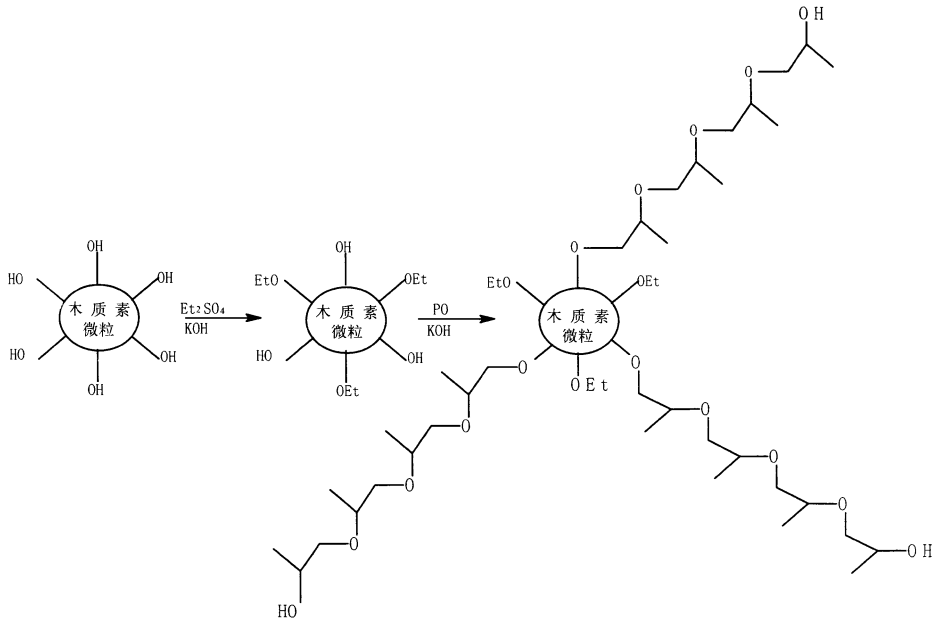


图 2 氧化丙烯接枝羟丙基木质素示意图

木质素的可降解性将成为其未来在 高分子领域中大量应用的主要动力之一。木质素尽管是化学结构十分稳定的一种聚合物,但无疑也是一种能够完全降解的天然高分子。目前市售木质素含有相当多的杂质,如糖、糖酸、磺酸糖、乙醇、醛、松节油(萜烯)、木酚素以及亚硫酸盐和硫酸盐等,都可提高木质素的降解速率,另外某些真菌和细菌也都可以大大加快这一过程^[48]。木质素在塑料中表现出的良好降解性早已得到证实^[49, 50],因此提高塑料中木质素的比例即可提高塑料的降解性。Li 等^[51]将 85% 的木质素与聚乙酸乙烯酯共混,在两种增塑剂的作用下,得到了一种具有良好力学性能,并适合挤出成型的热塑性塑料,这是迄今为止采用物理方法得到的木质素比例最高的一项研究成果。

化学方法比物理共混更有前途^[52], 木质素是一种三维体型高分子, 为理解方便, 可近似将其看作一刚性微粒, 这一微粒的表面是化学活性的(有许多官能团), 如果通过化学反应接枝上多个的合成高分子短链, 则有望得到一种新型的具有良好力学性能和加工性能的可完全降解的工程塑料。Glasser^[53]等最早提出了这种设想, 并于 80 年代末期开始付诸实践, 1989 年他们将木质素羟丙基化后, 再引发苯乙烯聚合, 制备了以木质素为软链段, 分子量为 10200 的苯乙烯链段为硬链段的星型聚合物。实验证实羟丙基化木质素的任意一个羟基上均可实现链增长, 接枝数目通过与 Et_2SO_4 的醚化反应控制, 共聚物只有一个 T_g , 其值可通过链的长度来调节, 反应过程见图 2; 1994 年又进行了接枝己内酯的研究(见 1.1)。适宜在木质素上进行接枝的单体很多, 不同单体接枝位置会有所不同, 而且在许多情况下, 木质素对接枝反应有抑制作用, 须作预先处理。例如 Cunha^[54]等发现木质素上的酚羟基官能团对 MMA 自由基聚合有抑制作用, 但将木质素酯化后可完全消除此效应。另外木质素和乙酰化木质素都可作为 MMA 的链终止剂使用, 从得到的聚合物的化学结构和反应的动力学数据来看, 它们又可形成一种新的木质素自由基, 继续引发 MMA 的聚合反应。

遗憾的是, 迄今为止还未检索到有关此类星型木质素接枝共聚物加工和力学性能的研究成果, 然而这一方向上的探索毋庸置疑是极有价值的, 相信今后会引起更广泛的重视。木质素分子结构的复杂性, 内在性质的多样性, 制浆过程中的化学反应, 如磺化、水解和浓缩等, 以及伴随的二级反应, 如氧化、分子重排、脱水、硫代亚磺酸化和硫化等, 对木质素的反应活性造成的钝化等, 都给这一工作带来了严重的阻碍, 尚需足够的时间去认识和克服。

结语

木质素作为塑料工业的原材料使用, 造价较焚烧要高^[55], 这也是为什么目前国内造纸厂选择后一种处理工艺的主要原因之一。站在造纸厂的立场, 在行业效益不景气的今天, 降低成本消耗是可以理解的; 但从国家和社会的利益出发, 从合理的综合利用自然资源, 减少石油产品的消耗; 提高高分子制品的可降解性, 保护环境的角度出发, 则有必要采取相应的政策予以大力扶持。当然, 木质素的高附加值利用技术也有待发展提高。将木质素在塑料工业中的利用定位在普通填料的层次上, 其商品化生产肯定是行不通的, 必须通过化学方法使其高性能化, 从当前国内外尤其是国外的研究情况看, 基本上都是在沿着这条道路前进。

国外许多应用在塑料工业领域的木质素产品已商业化, 而且部分牌号是经过化学改性的; 国内在山东、内蒙和广东等地也有部分造纸厂生产木质素产品, 但总得来讲质量不高, 不仅没有经过必要的化学改性, 而且无机盐等杂质含量较高, 尚难以得到推广。

参考文献:

- [1] Gandini A, Belgacem N M. *Polym Inter*, 1998, 47: 267~276.
- [2] 王迪珍, 林红旗, 罗东山. *高分子材料科学与工程*, 1999, (2): 67~70.
- [3] Gallina G, Bravin E, Badalucco C, et al. *Fire and Mater*, 1998, 22(1): 15~18.
- [4] Sorum L, Gronli M G, Hustad J E. *Fuel*, 2001, 80(9): 1217~1227.
- [5] Feldman D, Banu D. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66(9): 1731~1744.
- [6] Feldman D, Banu D, El-Raghi S. *J Macro Sci Pure and Appl Chem*, 1994, A31(5): 555~571.
- [7] Feldman D, Banu D, Lora J, et al. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61(12): 2119~2128.
- [8] Oliveita D, Glasser W G. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 563~571.

- [9] Elraghi S, Zahran R R, Gebriel B E. *Mater Lett*, 2001, 46(6): 1123~1138.
- [10] Kharade A Y, Kale D D. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72(10): 1321~1326.
- [11] Casenave S, Ait-Kadi A, Brahimi B, et al. *Conf Proc 2 of Ann Tech Conf-ANTEC*, 1995, May 7~11, 1438~1442.
- [12] Alexy P, Kosikova B, Podstranska G. *Polymer*, 2000, 41(13): 4901~4908.
- [13] Kharade A Y, Kale D D. *J Polym Mater*, 1997, 14: 257~269.
- [14] Rosch J, Mulhaupt R. *Polym Bull (Berlin)*, 1994, 32(3): 361~365.
- [15] Kosikova B, Miklesova K, Demianova V. *Europ Polym J*, 1993, 29(11): 1495~1497.
- [16] Simionescu C I, Macoveanu M M, Vasile C, et al. *Cellulose Chem Tech*, 1996, 30(3): 411~429.
- [17] Rozman H D, Tan K W, Kumar R N, et al. *Europ Polym J*, 2000, 36(7): 1483~1494.
- [18] Kosikova B, Demianova V, Kacurakova M. *J Appl Polym Sci*, 1993, 47(6): 1065~1074.
- [19] Jacobson R E. *Proc-Biomass Conf Am Energy Envi Agric. Ind* 2nd, 1995: 1170~1180.
- [20] Sanchez C G, Alvarez L A E. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1999, 272: 65~70.
- [21] Kazayawoko M, Balatinecz J J, Woodhams R T, et al. *J Wood Chem and Tech*, 1998, 18(1): 1~26.
- [22] Vasile C, Downey M, Wong B, et al. *Cellulose Chem Tech*, 1998, 32(1-2): 61~88.
- [23] Matuana L M, Riedl B, Barry A O. *Europ Polym J*, 1993, 29(4): 483~490.
- [24] Nada A M A, Fadly M, Dawy M. *Polym Deg and Stab*, 1992, 3(2): 125~129.
- [25] Peng W, Riedl B. *Polymer*, 1994, 35(6): 1280~1286.
- [26] Danielson B, Simonson R. *J Adhe Sci and Tech*, 1998, 12(9): 923~939.
- [27] Danielson B, Simonson R. *J Adhe Sci and Tech*, 1998, 12(9): 941~946.
- [28] Kharade A Y, Kale D D. *Europ Polym J*, 1998, 34(2): 201~205.
- [29] 王迪珍, 卜忠东, 杨兆禧. *高分子材料科学与工程*, 1996, 12(3): 104~108.
- [30] Piccolo R S J, Santos F, Frollini E. *J Macro Sci-Pure and Appl Chem*, 1997, A34(1): 153~164.
- [31] Feldman D, Lacasse M. *J Adhe Sci and Tech*, 1994, 8(9): 957~969.
- [32] Feldman D, Lacasse M A. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51(4): 701~709.
- [33] Tan T T M. *Polym Inter*, 1996, 41(1): 13~16.
- [34] Zhang L, Huang J. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80(8): 1213~1219.
- [35] Natansohn A, Lacasse M, Banu D, Feldman D. *J Appl Polym Sci*, 1990, 40(5-6): 899~904.
- [36] Hirose S, Izuta Y. *Reports on Prog in Polym Phys in Japan* 70 1997 Kobunshi Buturi Nenpo Kankokai p311~312.
- [37] Hirose S, Kobashigawa K, Izuta Y, et al. *Polym Inter*, 1998, 47(3): 247~256.
- [38] Lacasse M, Feldman D. *J Adhe Sci and Tech*, 1994, 8(5): 473~484.
- [39] Brahimi B, Riedl B. *Conf Proc 2 May 7~11, 1995, Soc of Plast Eng p* 2576~2581.
- [40] Stephen S K, Thomas C W, Glasser W G. *J Appl Polym Sci*, 1990, 41(11-12): 2813~2828.
- [41] Corradini E, Pineda E A G, Hechenleitner A A W. *Polym Degra and Stab*, 1999, 66(2): 199~208.
- [42] Feldman D, Banu D, Natansohn A, et al. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42(6): 1537~1550.
- [43] Feldman D, Banu D, Campanelli J, et al. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81(4): 852~873.
- [44] Agafitei G E, Pascu M C, Cazacu G, et al. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1999, 267(1): 44~51.
- [45] Ghosh I, Jain R K, Glasser W G. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(2): 448~457.
- [46] Evtugin D V, Ganini A. *Acta Polymerica*, 1996, 47(8): 344~350.
- [47] Chen R, Wu Q. *J Appl Polym Sci*, 1994, 52(3): 437~443.
- [48] Donnelly M J. *Polym Inter*, 1998, 47: 257~266.
- [49] Mansour O Y. *Polym-Plast Tech Eng* 1992, 31(9-10): 1~12.
- [50] Cristofor I S, Mihaela M M, Cornelia V, et al. *Cellulose Chem Tech*, 1996, 30: 411~429.
- [51] Li W, Mlynar J, Sarkanen S S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1997, 35: 1890~1910.
- [52] Meister (J) *J Polym Sci, Part B: Polym Chem: Amer Chem Soc*, 1989, 27(1): 511~512.
- [53] Oliveira W D, Glasser G W. *J Wood Chem and Tech*, 1994, 14(1): 119~126.
- [54] Cunha C D, Defieux A, Fontanille M. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44(7): 1205~1212.

[55] Tuomela M, Vikman M, Hatakka A .et al. *Bioresource Technology*, 2000, 72: 169~183.

Lignin Applied in Plastics

YANG Jun¹, LV Xiao-jing², Wang Di-zhen²

(1. *Center of Technology, Zhuzhou Times New Material Technology Co. LMD., Zhuzhou 412007, China*

2. *Department of Polymer Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*)

Abstract: The development of lignin applied in plastics in recent 10 years was reviewed by 51reference, five fields include PVC, PE, PP, PF, and PU were analysed mainly. The development direction of this technology was also discussed.

Key words: Lignin; Plastics; Blending; Biodegradation; Composite

(上接第 46 页)

Fractal Theory and Its Applications in Polymer Science

CHEN Yun, WANG Hong-yan

(*Department of Chemistry, Chaoyang Campus, Jilin University, Changchun 130026, China*)

Abstract: In this paper, the concept of fractal and the definitions and calculations of fractal dimensions are introduced. The recent applications of the fractal theory in polymer science, which mainly include polymer solutions, wears and fractures of polymer materials and their interfaces, crystallization of polymers as well as conducting polymers, are discussed.

Key words: Fractal; Fractal dimensions; Polymer; Application

(上接第 52 页)

Functional Cellulosics and Application

SONG Xian-ling¹, WEN Qi-biao¹, GUO Ye²

(1. *Food and Biological Engineering College, South China University of Technology, GuangZhou 510640, China;*

2. *Research Institute of Light Industry, GuangZhou 510075, China*)

Abstract: Functional cellulosics are all along researching focus. Many new functional cellulosics have been produced recent year. This thesis summaries the latest development and application of the functional cellulosics, including high absorbent cellulosics, biodegradation cellulosics, liquidcrystal cellulosics, high performance cellulosics.

Key words: Cellulose; Functional cellulosics; High absorbent cellulosics; Cellulosic liquid-crystal