

# 生物质泡沫材料的研究进展

张伟<sup>1</sup>, 储富祥<sup>2</sup>, 王春鹏<sup>1</sup>

(1.中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 林产化学工程重点开放性实验室, 江苏南京210042; 2.中国林业科学研究院, 北京100091)

**摘要:** 生物质泡沫材料与传统石油泡沫材料相比具有明显的经济和环保优势, 已经越来越受到世界各国的关注。本文阐述了国内外研究人员在生物质泡沫材料研究领域的最新进展, 重点介绍了以植物油脂、木质纤维素、松香、淀粉为生物质原料的泡沫材料的制备方法, 物理、热力学及力学性能, 并对其进行了比较。最后, 对国内外生物质泡沫材料的应用前景做了展望。

当今, 泡沫材料是继橡胶、塑料、纤维之后又一重要的高分子材料。与石油泡沫材料相比, 生物质泡沫材料有着低成本、可循环再生性和部分可生物降解性的巨大优势, 开发生物质泡沫材料已成为各国研究的热点。目前, 国内外对生物质泡沫材料的研究与应用, 主要集中于植物油脂基聚氨酯泡沫材料、木质纤维素基聚氨酯泡沫材料、松香基聚氨酯泡沫材料、木质纤维素基酚醛泡沫材料、淀粉泡沫材料、聚乳酸泡沫材料等。

## 1 植物油脂基聚氨酯泡沫材料

Sasaki<sup>1</sup>等采用植物油脂, 主要是大豆油为原料, 通过环氧化处理得到大豆油基多元醇, 并以聚硅氧烷为匀泡剂, 水做发泡剂, 与TDI(甲苯二异氰酸酯)或MDI(二苯基甲烷二异氰酸酯)反应, 可得到大豆油基聚氨酯软质泡沫, 其平均孔径为411 $\mu$ m, 表观密度为63.2kg/m<sup>3</sup>, 抗拉强度为115.6kPa。Lee<sup>2</sup>等用棕榈油进行环氧化处理再与二乙醇胺以1B3比例反应, 合成棕榈油环氧化二乙醇酰胺, 用水做发泡剂, 硅氧烷做表面活性剂, 与MDI反应制备硬质聚氨酯泡沫。并且, 当异氰酸酯指数为1.4时, 得到的聚氨酯泡沫性能最佳, 导热系数为0.0288W/m·K。Stirna<sup>3</sup>等用三乙醇胺或甘油通过酯交换反应改性菜籽油得到生物质多元醇, 以水做发泡剂, 与MDI聚合得到吸水率仅为1.3%~3.7%的疏水性的聚氨酯泡沫。

不同植物油基聚氨酯泡沫材料的物理、力学、热力学性能对比如Tab.1所示。

Tab. 1 Properties of different vegetable oil based polyurethane foams

Raw material	Soybean oil <sup>2)</sup>	Palm oil <sup>3)</sup>	Canola oil <sup>4)</sup>	Castor oil <sup>2)</sup>	Creosoteoil <sup>5)</sup>
Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	0.163	0.045-0.055	0.03-0.05	0.158	0.12-0.16
T (initial thermal decompose) (°C)					
T (peak thermal decompose) (°C)	380			380	520
Compressive str (kPa)	415	339	130-180	1170	
Close hole rate (%)	9	97	85-92	9	
Researcher	Narine S.S	Lee C.S	Stirna U	Narine S.S	Benata

## 2 木质纤维素基聚氨酯泡沫材料

王体朋等将玉米秸秆用碳酸乙烯酯作液化剂, 97%的硫酸做催化剂, 在170°C下液化得到液化玉米秸秆, 液化残留率1.98%。采用水做发泡剂, 与不同比例的PAPI(多苯基多亚甲基多异氰酸酯)聚合制备得到力学性能不同的聚氨酯泡沫。谯凡更等将小麦秸秆在聚乙二醇和甘油的混合液化剂中高温液化, 得到小麦秸秆液化产物, 最高可40%替代石油基多元醇, 与TDI、MDI聚合得到力学性能优良的聚氨酯泡沫。庞浩等以甘蔗渣为原料, 聚乙二醇和乙二醇的混合物为液化剂, 浓硫酸做催化剂, 得到甘蔗渣液化物, 与PAPI聚合制得了密度较低、力学性能较好的聚氨酯泡沫。刘玉环等采用聚醚多元醇、甘油、碳酸亚乙酯等组成的复合液化剂将竹废料液化, 与MDI聚合制成了力学性能优良的聚氨酯泡沫。

不同木质纤维素基聚氨酯泡沫材料的物理、力学、热力学性能如Tab.2所示。

Tab. 2 Properties of different cellulose-lignin based polyurethane foams

Raw material	Core cellulose <sup>[7]</sup>	Wheat cellulose <sup>[8]</sup>	Bagasse cellulose <sup>[9]</sup>	Bamboo cellulose <sup>[10]</sup>	Alkali lignin <sup>[12]</sup>	Lingosul -fonate <sup>[13]</sup>	Acid lignin <sup>[14]</sup>	Alcohol lignin <sup>[15]</sup>
Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )		0.03-0.05	0.033	0.033	0.11	0.23		
T (initial thermal decompose) (e)		150-210	271			220		260
T (peak thermal decompose) (e)		345	338			360	353	385
Tensile str (kPa)	1508	130-250			634		47010	6200
Compressive str (kPa)				118	498	544		
Thermal conductivity (W/m·K)					0.01	0.0233		
Researcher	Wang Ti-peng	Chen Fan-geng	Pang hao	Lin Yu-huan	Lin Zhè-ming	Shen Er-ri	Wang peng	Cheng Nan-su

### 3松香基聚氨酯泡沫材料

我国是世界松香大国，年产量70万吨，居世界第一位。上世纪90年代，中国林科院林产化学工业研究所开始以松香为原料，经马来酐加成，合成马来海松酸酯多元醇、马来松香酯多元醇等耐热性多元醇，替代普通石油基多元醇，与多异氰酸酯聚合得到密度为0.042g/cm<sup>3</sup>的松香基聚氨酯硬泡，起始热分解温度可达252.5e，其耐热性相对于普通聚氨酯硬泡有了显著提高，适合做建筑蒸汽集中供暖保温材料。长期以来中国林科院林化所一直从事松香基聚氨酯合成的研究，并实现了产业化生产。目前该研究所正积极开发阻燃型松香基聚氨酯泡沫材料。金剑锋等以松香马来酸酐加合物制备松香基聚酯多元醇，与异氰酸酯聚合得到聚氨酯泡沫。其泡沫密度为36g/cm<sup>3</sup>~37g/cm<sup>3</sup>，水平抗压强度为190kPa~210kPa，导热率为21W/m·K~23W/m·K，垂直泡孔直径为230Lm~240Lm，峰值热分解温度为340e~345e。松香基聚氨酯泡沫材料与普通聚氨酯泡沫相比具有较低的导热率和更好的热稳定性。

### 4木质纤维素基酚醛泡沫材料

LeeSH等将木材用硫酸做催化剂，苯酚做液化剂，在150e液化得到木材的苯酚液化物，液化残留率10%。得到的木材的液化产物与37%的甲醛溶液在55e~90e反应，聚合成为木材液化物基酚醛树脂。后用沸点较高的异丙醚做发泡剂，盐酸做固化剂，聚乙烯醚做表面活性剂，制备出的酚醛泡沫密度为0.032g/cm<sup>3</sup>~0.066g/cm<sup>3</sup>，抗压强度为99kPa~212kPa。程贤更生等用酶解木素或其衍生物制备改性酚醛树脂泡沫材料，用酶解木质素基酚醛树脂发泡得到的泡沫密度为0.05g/cm<sup>3</sup>，抗压强度为160kPa~190kPa，导热率为0.02W/m·K~0.03W/m·K。

### 5淀粉泡沫塑料

LeeSY等采用马铃薯淀粉与聚乳酸、纤维素、聚苯乙烯、氯化钠、甘油、滑石粉、碳酸氢钠、柠檬酸等为原料，先以不同比例混合，后通过双螺杆挤出机挤出发泡，制备得到了泡沫密度为0.06g/ccm<sup>3</sup>~0.08g/cm<sup>3</sup>，压缩强度为8600kPa~14100kPa的淀粉基泡沫材料。LeeJH等以谷物或块茎的淀粉做原料，水做发泡剂，氢氧化钙做成核剂，通过单螺杆挤出制备淀粉泡沫材料，其泡沫密度为0.182g/cm<sup>3</sup>，压缩强度为561.76kPa。SalgadoPR等用木薯淀粉、向日葵蛋白质、纤维素纤维混合后进行烘焙发泡，得到一种新型的密度为0.46g/cm<sup>3</sup>~0.59g/cm<sup>3</sup>的淀粉基发泡材料。研究发现三种原料的最佳配比为7B：B2时，泡沫最大拉伸强度为6.57MPa，吸水率降低了38%。

ChoKY等采用超临界流体挤出法，用超临界CO<sub>2</sub>流体做发泡剂，将淀粉与热固性蛋白质混合，挤出发泡得到泡孔密度为1.4 × 10<sup>4</sup>~1.9 × 10<sup>4</sup>个/cm<sup>3</sup>，泡孔直径为310Lm~724.4Lm的淀粉基生物质泡沫材料。ZhouJ等研究发现NaCl，CaCl<sub>2</sub>的加入可增大淀粉泡沫泡孔直径，降低泡沫密度，同时使泡沫压缩强度有所降低，得到最小密度为0.059

6g/cm<sup>3</sup>

，压缩强度为174kPa的淀粉基泡沫。滑石粉的加入效果与之相反，其泡沫密度增大，压缩强度增强，得到最大密度为113.4g/cm<sup>3</sup>，压缩强度为737kPa的淀粉基泡沫材料。

此外淀粉基聚氨酯泡沫的研究也已成为热点。KimDH等采用淀粉30%~50%替代多元醇，水做发泡剂，与TDI发生聚合制备出了密度为0.35g/cm<sup>3</sup>~0.45g/cm<sup>3</sup>，起始热分解温度为295e，抗压强度为387.9kPa的淀粉基聚氨酯泡沫材料。

## 6聚乳酸泡沫材料

AldoR.Boccaccini等将左旋、右旋乳酸共聚得到混旋聚乳酸，并用最高可占聚乳酸质量20%的纳米二氧化钛对其进行改性，之后通过双螺杆挤出，制备出了泡孔直径为100Lm的聚乳酸泡沫材料。EstherRichards等将聚乳酸和聚羟基丁酸戊酸酯以最佳比例75/25混合，以亚临界二氧化碳做发泡剂，制备出了聚乳酸泡沫材料。泡孔直径为3Lm~14Lm，泡沫表观密度为1.25g/cm<sup>3</sup>

。TohruOkuda等采用左旋与右旋乳酸共聚得到混旋聚乳酸，最高可80%替代低密度聚乙烯等热塑性聚酯，共混挤出得到泡沫密度为21kg/m<sup>3</sup>、泡沫闭孔率为95%的聚乳酸泡沫材料。

## 7前景展望

Freedonia集团预计，2011年世界保温材料需求将达到202亿m<sup>2</sup>。这表明，将从2006年169亿m<sup>2</sup>以年均3.6%的速度增长。在价值方面，市场增长到2011年将超过330亿美元。

与此同时，随着我国国民经济的增长，国内近几年泡沫高分子材料发展也经历了日新月异的变化；其规模也是举世瞩目的，我国既有建筑400亿m<sup>2</sup>，每年新建建筑竣工面积20亿m<sup>2</sup>，建筑用绝热材料年需求量为312万t。生物质泡沫材料不仅具有环保优势，而且综合成本较低、性能优越。生物质泡沫材料可被应用于包装缓冲材料和建筑阻燃保温材料等领域，应用前景广阔，潜力巨大。生物质泡沫保温材料的开发与应用，为低碳经济的发展、节能减排提供了强有力的科技支撑。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/89429.html>