

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20170304

基于醇胺固定-释放二氧化碳原理的聚氨酯泡沫绿色制备

陈旭亮¹, 任强¹, 宋艳², 吴盾², 李坚²(¹江苏省环境友好高分子材料重点实验室, 江苏 常州 213164; ²常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 通过二乙醇胺 (DEA) 和二氧化碳反应制得一种氨基甲酸铵化合物 (DEAC)。DEAC 初始分解温度约为 54 °C, 二氧化碳含量 14.6%。将不同份数的 DEAC 作为反应型发泡剂添加到硬质聚氨酯发泡体系中制备泡沫材料, 得到密度为 90~150 kg·m⁻³, 压缩强度为 0.02~1.65 MPa 性能良好的泡沫材料。DEA 在火力发电厂作为二氧化碳吸收剂以减少二氧化碳排放。因此, DEAC 可以来源于火力发电厂的副产物, 成本低廉。本研究为硬质聚氨酯泡沫的制备提供了一种新型的绿色、环保、经济的方法。

关键词: 聚氨酯; 泡沫; 二氧化碳; 二乙醇胺; 氨基甲酸铵

中图分类号: TQ 328.3

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 11—4383—07

Ammonium carbamate from diethanolamine for green foaming of polyurethanes with carbon dioxide

CHEN Xuliang¹, REN Qiang¹, SONG Yan², WU Dun², LI Jian²(¹Jiangsu Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials, Changzhou 213164, Jiangsu, China;²School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Diethanol ammonium carbamate (DEAC) was prepared by reaction of diethanolamine (DEA) with carbon dioxide. DEAC has onset decomposition temperature round 54°C. Addition of DEAC as reactive blowing agent into common rigid polyurethane foaming formulation gave foams with densities in the range of 90 to 150 kg·m⁻³ and compressive strengths in the range of 0.02 to 1.65 MPa. DEA can be used as CO₂ absorbents in coal-burn power generation plant to reduce greenhouse gas emission. DEAC can be obtained as byproduct from coal-burn power station with low cost. This novel approach is environmentally friendly, cost effective and promising to open up a new platform for green foaming of polyurethanes.

Key words: polyurethane; foam; carbon dioxide; diethanolamine; ammonium carbamate

引言

作为最重要的高分子泡沫材料品种之一, 聚氨酯泡沫的应用领域非常广泛, 如家具用海绵、保温和隔音材料等^[1-2]。制备聚氨酯泡沫材料的主要原材料异氰酸酯和多元醇主要是基于化石燃料来源的有机化合物。近些年来, 基于节约化石燃料资源和减

少碳排放的考虑, 生物基原料在聚氨酯泡沫领域得到了一定的发展。以天然资源为基础生产异氰酸酯的方法并不容易实施, 但利用以植物油为基础多元醇生产聚氨酯泡沫却受到了广泛关注, 并取得了一定的进展^[3-8]。在泡沫体系中, 除了异氰酸酯和多元醇之外, 发泡剂是第 3 个重要的组分, 消耗量较大。目前, 应用较广泛的发泡剂主要是基于化石燃

2017-03-27 收到初稿, 2017-05-25 收到修改稿。

联系人: 任强。第一作者: 陈旭亮 (1989—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51203014)。

Received date: 2017-03-27.

Corresponding author: REN Qiang, rqpolywind@163.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51203014).

料来源的挥发性有机物,如 1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b)^[9]、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)^[10]、1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)^[11]和戊烷^[12]。这些物质都会产生温室效应,并且 HCFC-141b 对臭氧层也有一定的破坏^[13-15]。以环境友好型发泡剂代替以化石燃料为基础的发泡剂的要求十分迫切。二氧化碳可以作为一种绿色环保的发泡剂。但是,二氧化碳常温为气体很难被利用,如何将二氧化碳转化为液体或固体显得尤为重要。其中超临界二氧化碳就是一个很好的选择^[16-22],但其应用主要集中于热塑性泡沫材料。在热固性树脂中的应用并不是很理想,其主要原因是超临界二氧化碳的存在依赖于高压条件,而这一条件与热固性树脂的加工工艺相容性较差。水可以与异氰酸酯反应释放二氧化碳制备泡沫材料,但一方面,单独使用水作发泡剂不能满足生产要求,一般会和其他的物理发泡剂并用,如氢氟烃类发泡剂;另一方面,水的使用会额外消耗异氰酸酯,增加材料的成本。

以液态二氧化碳作为发泡剂制备聚氨酯泡沫材料,实现了二氧化碳在聚氨酯泡沫中的应用,但其制备时所采用的设备复杂,并且对发泡压力条件要求较为严格^[23-24]。以超临界二氧化碳作为发泡剂实现了聚氨酯微孔纤维^[25]、聚氨酯微孔泡沫^[26]的制备。但以上利用二氧化碳制备聚氨酯泡沫仅限于软质聚氨酯泡沫,对硬质聚氨酯泡沫的应用较少。

Long 等^[27]报道了利用环氧丙烷聚醚接枝聚乙烯亚胺和二氧化碳的加成物为发泡剂制备聚氨酯泡沫的工作,但所得产品为固体粉末,不容易与聚氨酯发泡物料混合均匀。本文利用二乙醇胺(DEA)与二氧化碳反应制备一种常温下为液态的氨基甲酸铵化合物(DEAC),并作为发泡剂制备硬质聚氨酯泡沫材料。

在火力发电厂二乙醇胺可以作为二氧化碳吸收剂使用^[28],有助于降低温室气体的排放^[29-30],但铵盐副产物没有用处,需要加热重新释放出二乙醇胺以回用。本文为这种铵盐副产物的高附加值利用提供了一种解决方案。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

二乙醇胺(DEA, 99%), 国药化学试剂有限公司; 异氰酸酯(PM-200): NCO 浓度为 30.5%~32%, 工业级, 万华化学集团股份有限公司; 聚醚多元醇(PE 430): 羟值含量 430 mg KOH·g⁻¹, 工业级, 常州华恬聚氨酯材料有限公司; 催化剂 PC-8, *N,N*-二甲基环己胺(工业级), 匀泡剂 AK 8804(工业级), 常州华恬聚氨酯材料有限公司。

1.2 聚氨酯泡沫材料绿色制备过程

本文通过 DEA 与二氧化碳反应制得 DEAC, 并将其作为化学发泡剂制备聚氨酯泡沫材料, 流程如图 1 所示。

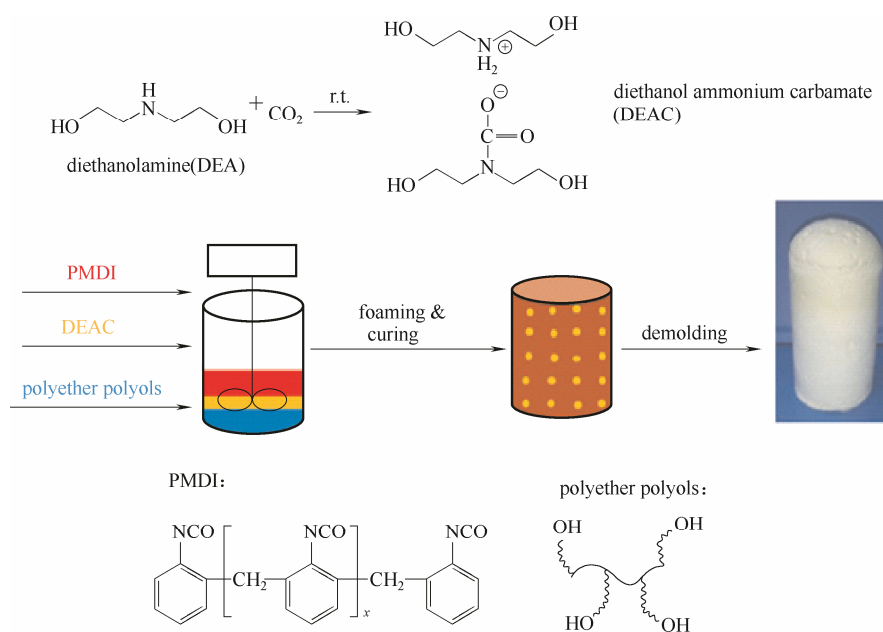


图 1 通过 DEAC 释放 CO₂ 制备聚氨酯泡沫材料的流程

Fig.1 Process for preparation of rigid polyurethane foams using CO₂ from DEAC

1.2.1 氨基甲酸铵化合物的制备 DEA(50 ml, 0.52 mol)置于三口烧瓶中, 开始搅拌, 并用 pH 计记录 pH 的变化, 同时以 $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率通入二氧化碳, 进行鼓泡反应。反应 7 h 后, 反应物产物 pH 从 9.01 逐渐降低, 并趋于稳定值 7.60。最终得到对应的氨基甲酸铵化合物 (diethanol ammonium carbamate, DEAC) 64.2 g, 转化率为 82%。

1.2.2 聚氨酯泡沫的制备 通过改变 PE 430/DEAC 的比例 (9/1、8/2、7/3、6/4、5/5) 来控制发泡体系中二氧化碳的含量。同时控制体系中—NCO 基团和—OH 及—NH—基团数之和的摩尔比为 1:1, 匀泡剂和催化剂的相对百分含量不变。典型的制备过程如下: 将 80 g PE 430、20 g DEAC、0.5 g PC-8、2 g AK-8804 置于 500 ml 塑料烧杯中, 控制温度 $20 \sim 30^\circ\text{C}$, 转速为 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 搅拌 20 s。然后快速倒入 149.2 g PM-200, $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 继续搅拌 8 s, 然后快速倒入模具, 常温自由发泡。30 min 后出模, 常温放置 24 h 使其固化完全。同时为了考察 DEAC 分解后产生的 DEA 参与反应后对所得泡沫性能的影响。按照上述配方 DEAC 用量折合成 DEA 对应量设计了 PE 430 和 DEA 按 9/0.85、8/1.70、7/2.55、6/3.40、5/4.25 比例, 以水 (1 份) 作为化学发泡剂制备聚氨酯泡沫材料, 作为对比。

1.3 测试与表征

采用美国 Nicolet FTIR 20 SX/B 型傅里叶红外光谱仪, 采用 KBr 晶体涂膜法进行分析表征, 波数范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用瑞士 Bruke 公司的 DMX-400 型核磁共振仪, 以氘代甲醇为溶剂, 进行结构表征。采用 TGA Q5000 对 DEA 和 DEAC 进行分析, 取样 $3 \sim 5 \text{ mg}$, 温度范围 $30 \sim 300^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气气氛, 流量 $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用 JSM-5600 型扫描电子显微镜, 对泡沫断面进行表面喷金后进行泡孔结构形态分析表征。采用扬州天源试验机械有限公司的 TY-8000 型万能试验机, 根据 ATSM D1621-00 标准, 试样直径 60 mm, 高度 30 mm, 压缩速率 $2.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 对其压缩性能进行测试, 每个配方选取 5 个样品求得压缩强度和压缩模量平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 红外光谱分析

利用傅里叶红外光谱对 DEA 以及和二氧化碳反应之后的 DEAC 进行结构表征, 如图 2 所示。由

于二者含有的大部分基团相同, 因此谱图相似度高。二乙醇胺含有一OH 和—NH, 二者的伸缩振动峰相近而重叠, 在 $3200 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 出现了强而宽的信号峰, 并在 2940 cm^{-1} 出现了明显的C—H伸缩振动峰。当 DEA 与二氧化碳反应之后, N—H 和 O—H 伸缩振动峰变成了一个更宽广的平台峰, 证明—NH 基团的改变。同时 2940 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动峰也进一步被掩盖。由于氨基甲酸铵的存在, 在 1633 、 1539 、 1477 和 1409 cm^{-1} 出现了一 NH_2^+ 和 CO_2^{2-} 吸收峰^[31]。通过以上红外谱图相关特征峰的分析可以推断, 氨基基团通过和二氧化碳反应被封闭, 即 DEA 转化成一种氨基甲酸铵 (DEAC)。

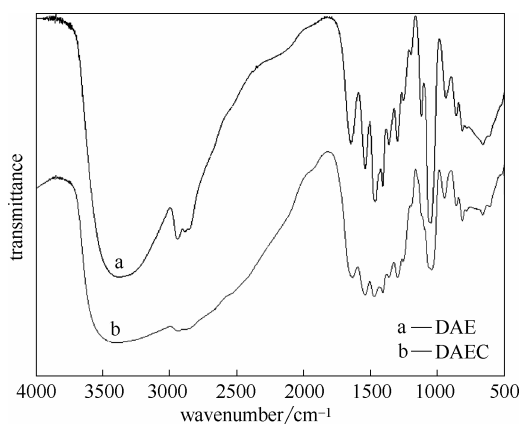


图2 DEA 和 DEAC 的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of DEA and DEAC

2.2 核磁分析

为了进一步说明 DEA 和二氧化碳反应使其氨基封闭, 对 DEA 和 DEAC 进行了核磁分析表征, 结果如图 3 所示。DEA 分子中和氮原子相邻的—CH₂—质子吸收峰出现在 $\delta=2.76$ 处, 而当 DEA 和

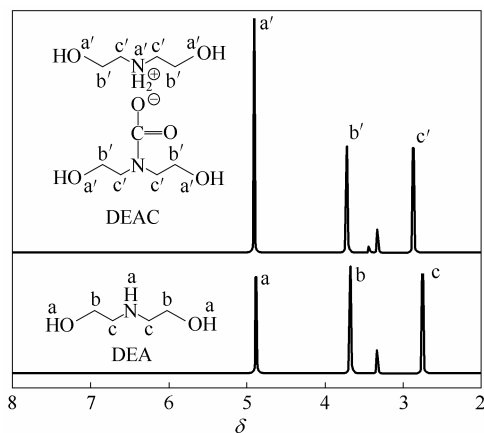


图3 DEA 和 DEAC 的核磁氢谱图

Fig.3 ^1H NMR spectra of DEA and DEAC

二氧化碳反应之后化学位移变为 2.87, 表明仲胺的结构发生了转变。而其他质子吸收峰的化学位移并没有发生改变, 表明此反应简单、清晰, 并且没有副反应产生。

2.3 热分析

对于化学发泡剂而言分解温度和气体释放量是两个非常重要的参数。本实验将利用 TGA 和 DTG 曲线来测定这两个参数, TGA 和 DTG 曲线如图 4 所示。由 TGA 曲线可知, DEA 只有一个分解阶段, 从 DTG 曲线可以看出其最大分解速率对应的温度为 204.5℃。DEAC 在 54℃时就有 1%的质量损失, 同时 DEAC 有两个分解阶段, 其 DTG 曲线对应峰值的温度分别为 87.3℃和 205.6℃。其中第 1 阶段是二氧化碳的脱除而形成的质量损失, 第 2 阶段的分解是由于 DEAC 释放二氧化碳生成的 DEA 的挥发和降解所致。由图 4 相应数据可知, DEAC 在第 1 阶段产生了 22.1%的质量损失, 与此同时由于 DEA 的挥发将导致 8.8%(相对于 DEAC 分解产生的 DEA)的质量损失。假设 DEAC 分子式为 $\text{DEA} \cdot x\text{CO}_2$, 可以得到

$$\frac{M_{\text{DEA}} \times 8.8\% + xM_{\text{CO}_2}}{M_{\text{DEA}} + xM_{\text{CO}_2}} = 22.1\% \quad (1)$$

式中, M_{DEA} 为 DEA 的摩尔质量, $105.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; M_{CO_2} 为 CO_2 的摩尔质量, $44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。解出 x 为 0.41, 即 DEAC 可表示为 $\text{DEA} \cdot 0.41\text{CO}_2$ 。根据 DEAC 的组成式 $\text{DEA} \cdot 0.41\text{CO}_2$, 可以得到 DEAC 中二氧化碳含量为 14.6%。

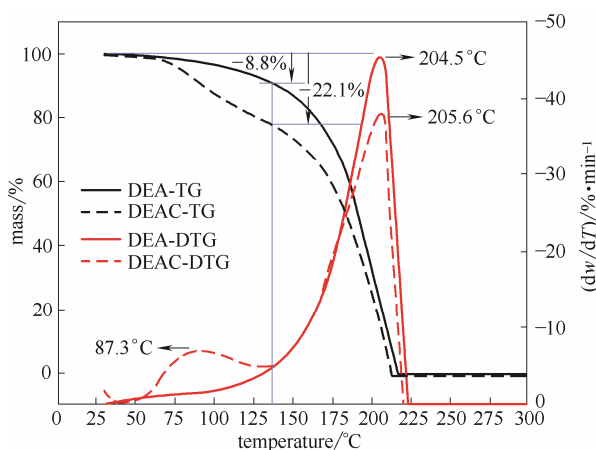


图 4 DEA 和 DEAC 的 TGA 和 DTG 曲线

Fig.4 TG and DTG curves of DEA and DEAC

根据图 1 中的反应方程式, x 的理论值应该为 0.5, 实验值为 0.41, 因此反应转化率为 82%, 剩余的一NH 会参与和异氰酸酯基团的反应, 在设计配

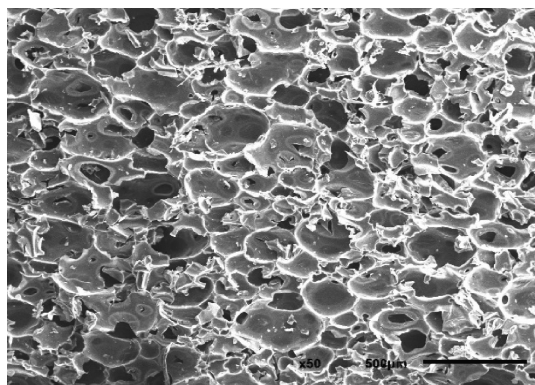
方时考虑到了这一点。 x 的实验数值和理论值之间微小的差别可能是由于位于 DEA 两端的羟基产生了一定的位阻效应, 从而导致仲胺和二氧化碳反应不完全。由 $\text{DEA} \cdot 0.41\text{CO}_2$ 的组成可以计算出 DEAC 的羟值为 $1364 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时由于 DEAC 分解释放二氧化碳之后, 仲胺从封闭状态转变为原始状态, 重新具有反应活性, 在制备聚氨酯泡沫时参与和异氰酸酯的反应。实验测得硬质聚氨酯泡沫制备中常用的聚醚 PE 430 和异氰酸酯 PM-200 反应的过程中温度最高可达 100℃, 高于 DEAC 的初始热分解温度 54℃。DEAC 满足聚氨酯泡沫制备用发泡剂的要求。

2.4 聚氨酯泡沫的结构和性能

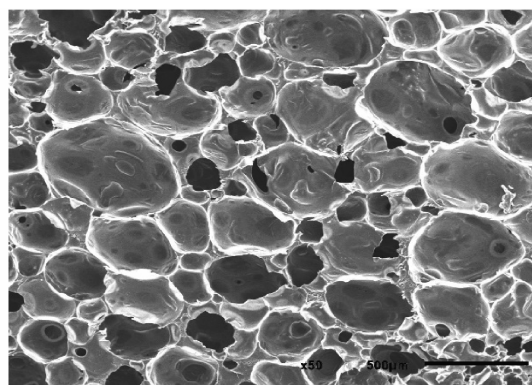
将不同用量的 DEAC 作为发泡剂加入聚氨酯硬泡配方中, 得到一系列不同密度的泡沫材料(表 1)。随着 DEAC 含量的增加, 泡沫材料的密度呈现降低的趋势。当 PE 430/DEAC 为 9/1 时泡沫密度最大, 为 $(150 \pm 20) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 当 PE 430/DEAC 为 5/5 时泡沫密度最小, 为 $(90 \pm 10) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。不同比例 PE 430/DEAC 的聚氨酯泡沫材料的泡孔结构如图 5 所示, 其对应的泡孔直径如表 1 所示。由图 5 和表 1 数据可知, 当聚氨酯泡沫材料 PE 430/DEAC 比例为 9/1 或者 8/2 时其泡孔直径变化不大, 泡孔分布相对比较均匀, 并且是闭孔结构。当 PE 430/DEAC 为 7/3 时是泡孔结构的一个转折点。随后泡孔直径急剧变大, 并且还有部分开孔结构的产生。首先当 DEAC 含量较小时, 其对应的发泡体系中二氧化碳含量也相对较少, 在同等条件下, 泡沫体系内部受到的气体压力较小, 泡孔直径相对较小; 但当 DEAC 含量进一步增大, 气体的含量也进一步增大, 导致泡孔直径增加, 体系的密度同时变小。过大的压力可能导致泡孔壁破裂, 因此出现了部分开孔结构。

图 6 为不同比例 PE 430/DEAC 的聚氨酯泡沫材料的压缩曲线, 其对应的压缩强度和压缩模量如表 1 所示。从图上可以看出随 DEAC 含量的增大, 压缩强度和模量出现逐渐降低的趋势。当比例为 7/3 时发生突变, 与表 1 所示的泡孔直径和密度变化规律一致。与已见报道的泡沫强度和泡孔直径间的关系一致^[32]。总体来看, 通过调整 DEAC 的用量可以有效调整泡沫的密度和强度。

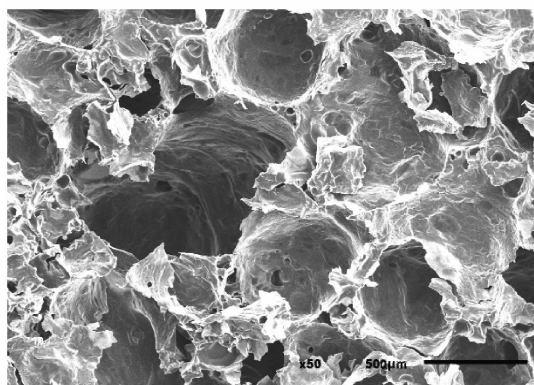
前文中提到在发泡的过程中 DEAC 释放二氧化碳后产生的 DEA 会参与和异氰酸酯的反应而影响所得聚氨酯泡沫的性能, 每一份 DEAC 含有 0.85 份 DEA。在不改变 DEA 与 PE 430 比的条件下, 以



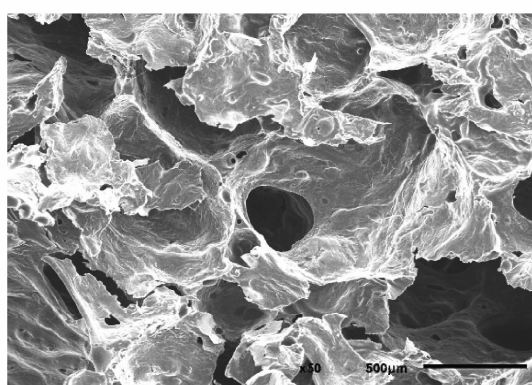
(a) PE 430/DEAC=9/1



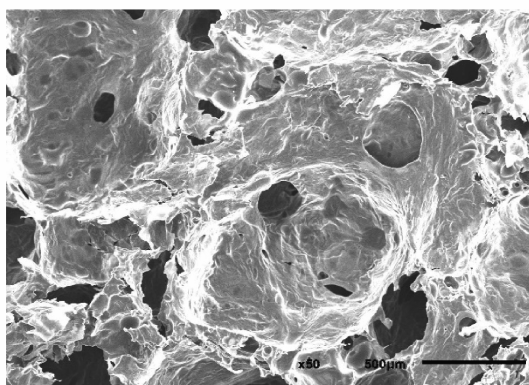
(b) PE 430/DEAC=8/2



(c) PE 430/DEAC=7/3



(d) PE 430/DEAC=6/4



(e) PE 430/DEAC=5/5

图 5 不同 PE 430/DEAC 比例的聚氨酯泡沫材料 SEM 图

Fig.5 SEM images of PU foams with various PE 430/DEAC mass ratios

表 1 不同 PE 430/DEAC 比例的聚氨酯泡沫材料的基本性能

Table 1 Performance of PU foams with various PE430/DEAC mass ratios

Sample	PE 430/DEAC	$x_{\text{CO}_2}^{①}/\%$	$\rho^{②}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$d_{\text{avg}}^{②}/\mu\text{m}$	$\sigma^{②}/\text{MPa}$	$E^{②}/\text{MPa}$
PUF 9-1	9/1	0.64	150±20	250±67	1.65±0.14	32.88±2.19
PUF8-2	8/2	1.16	130±10	310±67	0.95±0.06	18.67±2.67
PUF7-3	7/3	1.60	110±20	672±171	0.20±0.08	7.99±0.73
PUF 6-4	6/4	1.97	100±10	906±233	0.08±0.01	2.00±0.19
PUF 5-5	5/5	2.29	90±10	1016±227	0.02±0.01	1.02±0.12

① x_{CO_2} denotes latent CO_2 content in formulation, estimated from mass fraction of DEAC in formulation.

② ρ , d_{avg} , σ and E represent density, average diameter of pores, compressive stress and compressive modulus, respectively.

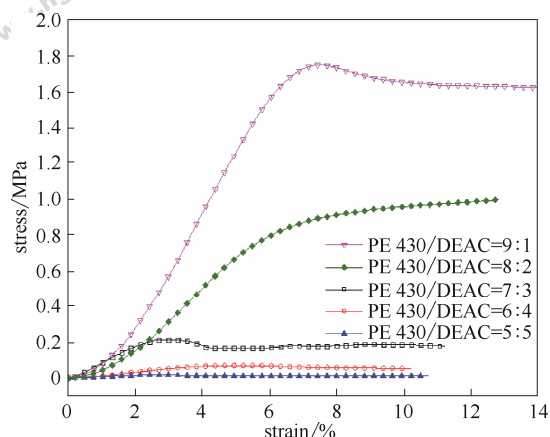


图 6 不同 PE 430/DEAC 比例的聚氨酯泡沫材料压缩曲线

Fig.6 Compressive stress-strain curves of PU foams with various PE 430/DEAC mass ratios

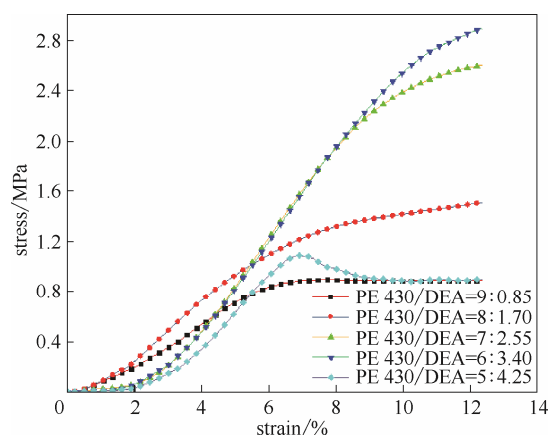


图 7 不同 PE 430/DEA 比例的聚氨酯泡沫材料压缩曲线

Fig.7 Compressive stress-strain curves of PU foams with various PE 430/DEA mass ratios

表 2 不同 PE430/DEA 比的聚氨酯泡沫材料的基本性能

Table 2 Performance of PU foams with various PE430/DEA ratios

Sample	σ /MPa	E /MPa	ρ /kg·m ⁻³
PE430/DEA=9:0.85	0.89±0.13	16.98±2.13	130±15
PE430/DEA=8:1.70	1.42±0.09	20.14±1.32	147±10
PE430/DEA=7:2.55	2.39±0.10	34.67±3.11	225±18
PE430/DEA=6:3.40	2.59±0.11	35.3±1.17	262±12
PE430/DEA=5:4.25	1.09±0.17	17.64±1.22	297±23

同样为环保型发泡剂的水作为发泡剂(1份)制备聚氨酯泡沫材料,相关数据如图7、表2所示。随着DEA含量的增加,压缩强度和压缩模量出现先增加后减小的趋势。这是由于仲胺的反应活性高于多元醇羟基反应活性,同时胺对羟基与异氰酸酯基团的反应本身也有催化作用,随着配方中DEA的增多,体系的反应固化速率越来越快,相对来说发泡速率变慢了,因此材料的密度变大,强度变高。

但当DEA含量过高,如PE 430/DEA比为5/4.25时,固化速率过快,在实际操作中没有足够的时间保证发泡物料混合均匀,导致反应不彻底,力学性能下降。而单独用DEAC时,随着其含量的增加,二氧化碳含量也随之增加,会使密度越来越小,同时DEAC分解后产生的DEA也具有如上所述的提高材料密度的相反的作用,但从结果来看,二氧化碳含量增加使材料密度减少的因素占了主导地位,因此总体来看其密度越来越小,强度越来越低。可见采用DEAC作为发泡剂,在引入了二氧化碳的同时,也必须引入可以参与和异氰酸酯反应的DEA,从而改变多元醇的组成,会对所得泡沫的性能产生一定的影响,但这种性能影响在可以接受的范围内。

聚氨酯泡沫的性能与其密度直接相关,只有密度相近的泡沫,比较其性能才有意义,利用水作为发泡剂制备聚氨酯泡沫已得到广泛应用,对水作为发泡剂和DEAC作为发泡剂制备的泡沫材料的性能进行了一些对比。如表1中的PUF 9-1,密度为(150±20) kg·m⁻³,强度为(1.65±0.14) MPa;表2中的PE 430/DEA=8:1.70,密度为(147±10) kg·m⁻³,强度为(1.42±0.09) MPa。表1中的PUF 8-2,密度为(130±10) kg·m⁻³,强度为(0.95±0.06) MPa;表2中的PE 430/DEA=9:0.85,密度为(130±15) kg·m⁻³,强度为(0.89±0.13) MPa。可见两种发泡剂得到了密度相当的泡沫,其压缩强度也相当。

3 结 论

(1) 通过二乙醇胺(DEA)和二氧化碳反应合成了一种结构清晰的双羟基氨基甲酸铵盐(DEAC)。DEAC起始分解温度54℃,二氧化碳含量14.6%,可以作为聚氨酯硬质泡沫发泡剂使用。

(2) DEAC分解后产生DEA和CO₂,DEA和CO₂的量都会对发泡行为和泡沫性能产生影响。DEA含量的增加使固化反应加快,密度增加;同时CO₂含量的增加使密度减小。可以通过控制DEAC的量来调节其含量,从而得到不同密度、孔径和强度的硬质聚氨酯泡沫材料。

(3) 该工艺为火力发电厂用DEA吸收二氧化碳后产生的DEAC副产物提供了一种高附加值的利用方法,同时也是一种操作简单、成本低廉的聚氨酯硬质泡沫绿色制备方法。

References

- [1] CORNILLE A, DWORAKOWSKA S, BOGDAL D, *et al.* A new

- way of creating cellular polyurethane materials: NIPU foams[J]. European Polymer Journal, 2015, **66**: 129-138.
- [2] THIRUMAL M, KHASTGIR D, SINGHA N K, *et al.* Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, **108**(3): 1810-1817.
- [3] JI D, FANG Z, HE W, *et al.* Synthesis of soy-polyols using a continuous microflow system and preparation of soy-based polyurethane rigid foams[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, **3**(6): 1197-1204.
- [4] ZHANG C, KESSLER M R. Bio-polyurethane foam made from compatible blends of vegetable oil-based polyol and petroleum-based polyol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, **3**(4): 743-749.
- [5] 王小婷, 万园俊, 王念贵. 大豆油基聚氨酯的研究及应用进展[J]. 聚氨酯工业, 2014, (4): 11-14.
WANG X T, WAN Y J, WANG N G. The research progress of soybean oil-based polyurethane[J]. Polyurethane Industry, 2014, (4): 11-14.
- [6] CAMPANELLA A, BONNAILLIE L M, WOOL R P. Polyurethane foams from soyoil-based polyols[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, **112**(4): 2567-2578.
- [7] HU S J, WAN C X, LI Y B. Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw[J]. Bioresource Technology, 2011, **103**(1): 227-233.
- [8] SURESH K I. Rigid polyurethane foams from cardanol: synthesis, structural characterization, and evaluation of polyol and foam properties[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, **1**(2): 232-242.
- [9] GRBAC J, WHEELER I, GURECKI J. Development and optimization of an HCFC-141b polyurethane foam system for the residential door market[J]. Journal of Cellular Plastics, 1993, **29**(5): 460-460.
- [10] WILLIAMS D J, BOGDAN M C, PARKER R C, *et al.* Update on the development of HFC-245fa as a liquid HFC blowing agent[J]. Journal of Cellular Plastics, 1997, **33**(3): 238-263.
- [11] LEE Y, JANG M G, CHOI K H, *et al.* Liquid-type nucleating agent for improving thermal insulating properties of rigid polyurethane foams by HFC-365mfc as a blowing agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, **133**(25): 43557.
- [12] PIELICHOWSKI K, KULESZA K, PEARCE E M. Thermal degradation studies on rigid polyurethane foams blown with pentane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, **88**(9): 2319-2330.
- [13] HARVEY L D D. Net climatic impact of solid foam insulation produced with halocarbon and non-halocarbon blowing agents[J]. Building & Environment, 2007, **42**(8): 2860-2879.
- [14] KIM K H, SHON Z H, HANG T N, *et al.* A review of major chlorofluorocarbons and their halocarbon alternatives in the air[J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(7): 1369-1382.
- [15] MAZOR M H, MUTTON J D, RUSSELL D A M, *et al.* Life cycle greenhouse gas emissions reduction from rigid thermal insulation use in buildings[J]. Journal of Industrial Ecology, 2011, **15**(2): 284-299.
- [16] ZHU B, ZHA W, YANG J, *et al.* Layered-silicate based polystyrene nanocomposite microcellular foam using supercritical carbon dioxide as blowing agent[J]. Polymer, 2010, **51**(10): 2177-2184.
- [17] FOREST C, CHAUMONT P, CASSAGNAU P, *et al.* Polymer nano-foams for insulating applications prepared from CO₂ foaming[J]. Progress in Polymer Science, 2015, **41**: 122-145.
- [18] NOFAR M, PARK C B. Poly (lactic acid) foaming[J]. Prog. Polym. Sci., 2014, **39**(10): 1721-1741.
- [19] 廖霞, 黄锦涛, 顾鑫. 二氧化碳气体制备层状聚苯乙烯发泡材料[J]. 化学学报, 2011, (15): 1811-1816.
LIAO X, HUANG J T, GU X. Preparation of layered foam morphology polystyrene using compressed carbon dioxide[J]. Acta Chimica Sinica, 2011, (15): 1811-1816.
- [20] 张婧婧, 黄汉雄, 黄耿群. 交联剂对聚乳酸流变性能及其发泡材料泡孔结构的影响[J]. 化工学报, 2015, **66**(10): 4252-4257.
ZHANG J J, HUANG H X, HUANG G Q. Effects of crosslinking agent on rheological properties of poly(lactic acid) and cellular structure of its microcellular foams[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(10): 4252-4257.
- [21] CHAUVET M, SAUCEAU M, BAILLON F, *et al.* Mastering the structure of PLA foams made with extrusion assisted by supercritical CO₂[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, **134**(28): 45067.
- [22] XIN Z X, ZHANG Z X, PAL K, *et al.* Microcellular structure of PP/waste rubber powder blends with supercritical CO₂ by foam extrusion process[J]. Journal of Cellular Plastics, 2009, **45**(6): 499-514.
- [23] 李佐花. 液体 CO₂ 作发泡剂的聚氨酯软泡生产工艺及设备[J]. 聚氨酯工业, 2006, **21**(1): 39-41.
LI Z H. Production process and equipment of flexible polyurethane foam using liquid carbon dioxide as foaming agent[J]. Polyurethane Industry, 2006, **21**(1): 39-41.
- [24] 刘兴之. 软质聚氨酯泡沫塑料的 CO₂ 发泡技术[J]. 聚氨酯工业, 1997, (3): 34-37.
LIU X Z. CO₂ blown technology for production of flexible PU foam slabstock[J]. Polyurethane Industry, 1997, (3): 34-37.
- [25] DAI C, ZHANG C, HUANG W, *et al.* Thermoplastic polyurethane microcellular fibers via supercritical carbon dioxide based extrusion foaming[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, **53**(11): 2360-2369.
- [26] ITO S, MATSUNAGA K, TAJIMA M, *et al.* Generation of microcellular polyurethane with supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, **106**(6): 3581-3586.
- [27] LONG Y, ZHENG L, GU Y, *et al.* Carbon dioxide adduct from polypropylene glycol grafted polyethyleneimine as a climate-friendly blowing agent for polyurethane foams[J]. Polymer, 2014, **55**(25): 6494-6503.
- [28] 宋存义, 周向. 捕集低浓度二氧化碳的化学吸收工艺及其综合比较[J]. 环境工程学报, 2012, (1): 1-8.
SONG C Y, ZHOU X. Chemical absorption processes for low concentration CO₂ and comprehensive comparison[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, (1): 1-8.
- [29] BAJPAI A, MONDAL M K. Equilibrium solubility of CO₂ in aqueous mixtures of DEA and AEEA[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, **58**(6): 1490-1495.
- [30] OLAJIRE A A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications-a review[J]. Energy, 2010, **35**(6): 2610-2628.
- [31] DANON A, STAIR P C, WEITZ E. FTIR study of CO₂ adsorption on amine-grafted SBA-15: elucidation of adsorbed species[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**(23): 11540-11549.
- [32] TAN S, ABRAHAM T, FERENC D, *et al.* Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol[J]. Polymer, 2011, **52**(13): 2840-2846.