

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.03.023

# 玉米秸微波液化合成可生物降解聚氨酯泡沫研究\*

肖卫华 李振宁 牛文娟 韩鲁佳

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

**摘要:**以玉米秸秆为原料,采用微波液化产物合成可生物降解聚氨酯泡沫,替代传统石化产品多元醇制备聚氨酯泡沫。通过异氰酸根指数及发泡剂用水量对聚氨酯泡沫材料密度、机械性能的影响分析,得到优化的聚氨酯合成工艺条件:水添加量 0.30 g、异氰酸根指数为 1.0;采用土埋法生物降解试验发现,液化产物制备的聚氨酯泡沫在埋置 6 个月后质量损失约 18.71%,热重分析表明合成的聚氨酯泡沫热分解分为 4 个典型的阶段。试验结果表明玉米秸秆微波液化产物可合成环境友好可生物降解聚氨酯泡沫,但其材料性能有待进一步表征。

**关键词:**玉米秸秆 微波 液化 聚氨酯 生物降解

**中图分类号:** X712; S216.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)03-0124-05

## Biodegradable Polyurethane Foam with Liquefied Product from Corn Stover

Xiao Weihua Li Zhenning Niu Wenjuan Han Lujia

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** With the aim to explore the efficient application of microwave liquefied product, experiment on the synthesis of polyurethane (PU) with microwave liquefied product from corn stover instead of petrochemical polyol was carried out. The optimized synthetic process of PU was 0.30 g foam blowing agent and isocyanate index 1.0. The biodegradable property of the composites was investigated by means of bury test which showed 18.71% degradation rate in six months. The thermal gravimetric analysis indicated four phases in the thermal pyrolysis of PU. All the results indicated microwave liquefied product from corn stover could be used for the production of PU foam while the material property was to be characterized and improved.

**Key words:** Corn stover Microwave Liquefaction Polyurethane Biodegradability

### 引言

聚氨酯材料因其良好的物理和化学性能,被广泛应用于汽车、家具、建筑和包装等领域。然而,传统的聚氨酯材料很难降解,大量的聚氨酯废弃后形成“白色污染”,对环境造成巨大的压力,制备可生物降解材料成为当前研究的热点之一。生物质资源经液化处理后可以变成具有高反应活性的液体物质,该物质含有大量羟基,在聚氨酯领域有很大的应用潜力。戈进杰等<sup>[2-3]</sup>以麻纤维和芦苇纤维制备的

植物多元醇为原料,合成具有良好性能的生物降解性硬质聚氨酯泡沫体,另外对玉米棒液化产物合成聚氨酯泡沫的土壤掩埋试验结果表明<sup>[3]</sup>,液化产物制备的聚氨酯泡沫体具有很好的土壤微生物降解性。目前主要研究传统外部加热液化产物的合成利用,对于微波液化产物的利用目前尚未见报道。

本研究利用我国产量最大的农业废弃物——玉米秸秆作为原料,以其微波液化产物替代聚氨酯多元醇制备聚氨酯泡沫材料。主要考察异氰酸根指数、发泡剂用量对聚氨酯泡沫材料密度、机械性能的

收稿日期:2012-08-28 修回日期:2012-09-14

\*公益性行业(农业)科研专项经费资助项目(201003063)、中央高校基本科研业务费资助项目(2011JS017)和北京市自然科学基金资助项目(6112014)

作者简介:肖卫华,副教授,主要从事生物质资源转化利用研究,E-mail: xwhddd@163.com

通讯作者:韩鲁佳,教授,博士生导师,主要从事生物质资源与利用研究,E-mail: hanlj@cau.edu.cn

影响,同时探讨秸秆微波液化产物合成聚氨酯的热解特性及生物可降解性,为秸秆微波液化产物的高效利用以及秸秆微波液化的工业化生产提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料

玉米秸秆采自中国农业大学西校区试验田,磨碎,过40目筛,在105℃下干燥24h,取出后置于干燥器中冷却至室温,装袋,放于干燥器中储存备用。

#### 1.1.2 主要试剂

多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI,牌号PM-200)购自烟台万华聚氨酯有限公司。二甲基硅油(汕头西陇化工厂)为泡沫稳定剂。三乙胺和二月桂酸二丁基锡(天津华东试剂厂)组成聚氨酯合成中的联合催化剂。水为发泡剂。乙二醇、甘油、聚乙二醇400、1,4-二氧六环、邻苯二甲酸酐、吡啶、邻苯二甲酸氢钾、浓硫酸、氢氧化钠等均为分析纯,北京化学试剂厂。

### 1.2 主要仪器

主要仪器包括:ETHOS T型微波消解/萃取系统(意大利Milestone公司)、NDJ-5S型粘度计(上海恒平科学仪器有限公司)、雷磁ZDJ-4A型自动电位滴定仪(上海精密科学仪器有限公司)、RW20数显型机械搅拌器(德国IKA公司)、Instron-3667型万能材料试验机(英斯特朗公司)、SDT Q 600型同步热分析仪(TA公司)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 试验设计

##### (1)微波液化产物的制备

微波液化试验采用ETHOS T型微波消解/萃取系统进行,聚四氟反应管容量为100 mL,配备温度传感器反馈控制系统。向聚四氟管中加入5.0 g玉米秸秆粉、25 g液化剂、0.875 g催化剂、搅拌子,混合均匀,在起始微波功率600 W下升温至160℃后变功率辐射保持恒温20 min,制得秸秆微波液化产物,反应过程中液化反应罐完全密闭,反应压力为0.3~0.4 MPa。

##### (2)聚氨酯发泡试验

聚氨酯发泡方法:在一次性纸杯中依次加入液化产物、硅油、催化剂和水,用玻璃棒搅拌均匀,然后加入异氰酸酯,在1000 r/min下搅拌至乳白现象出现后(30~60 s),将其倒入模具中,静置待其固化。以上操作在通风橱内进行。发泡体在室温下放置7 d以上。

发泡剂用量对泡沫的影响:以固液比为20%时得到的液化产物为原料(15 g),在异氰酸根指数为1.0,硅油为0.15 g,催化剂用量为三乙胺0.10 g、二月硅酸二丁基锡0.15 g的条件下考察发泡剂用量对聚氨酯泡沫的影响。水用量从0.15 g到0.45 g,按0.15 g间隔递增。

异氰酸根指数对泡沫的影响:以固液比为20%时得到的液化产物为原料(15 g),在外加发泡剂(水)用量为0.30 g,硅油为0.15 g,三乙胺0.10 g、二月硅酸二丁基锡0.15 g的条件下考察异氰酸根指数对聚氨酯泡沫的影响。

异氰酸根指数从0.85到1.0,按0.05间隔递增。异氰酸根指数的计算方法<sup>[4]</sup>为

$$[\text{NCO}]/[\text{OH}] = \frac{M_{\text{PAPI}} W_{\text{PAPI}}}{M_{\text{polyol}} W_{\text{polyol}} + \frac{1000 W_{\text{water}}}{9}} \quad (1)$$

式中  $M_{\text{PAPI}}$ ——异氰酸酯中异氰酸根的质量摩尔浓度, mmol/g

$W_{\text{PAPI}}$ ——异氰酸酯的用量, g

$M_{\text{polyol}}$ ——液化产物中羟值的质量摩尔浓度, mmol/g

$W_{\text{polyol}}$ ——液化产物的量, g

$W_{\text{water}}$ ——发泡剂的用量, g

热解特性及生物降解性试验用聚氨酯泡沫的制备:以固液比为20%时得到的液化产物为原料(15 g),在外加发泡剂(水)用量为0.30 g,硅油为0.15 g,三乙胺0.10 g、二月硅酸二丁基锡0.15 g、异氰酸根指数为1.0的条件下考察所制备聚氨酯泡沫的热解特性及生物降解性。

#### 1.3.2 测定方法

(1)液化得率的测定参照文献[5]:将液化后的混合物用过量的二氧六环和水的混合溶液(体积比为4)充分溶解,溶解后的产物用布氏漏斗抽滤,用二氧六环和水的混合溶液反复冲洗残渣,直至滤液无色为止。将残渣连同滤纸放入干燥箱中于105℃干燥后称量。

液化得率计算公式为

$$Y = (1 - M_1/M_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中  $Y$ ——液化得率, %

$M_1$ ——液化残渣的质量, g

$M_0$ ——液化原料的质量, g

(2)粘度的测定:粘度计法。

(3)羟值的测定<sup>[6]</sup>:取2 g液化产物,加入25 mL邻苯二甲酸酐试剂,放入98℃热水中反应2 h,取出后冷却,用1 mol/L的氢氧化钠滴定,用氧化还原电位计确定滴定终点。邻苯二甲酸酐混合溶液配比:

150 g 邻苯二甲酸酐、24.2 g 吡啶和 1 000 g 二氧六环混合而成。

羟值计算公式为

$$H = 56.1(B - A)N/W \quad (3)$$

式中  $A$ ——样品消耗的 NaOH 体积, mL

$B$ ——空白样消耗的 NaOH 体积, mL

$N$ ——NaOH 的物质的量浓度, mol/L

$W$ ——液化产物的质量, g

以两个平行样本测定结果的算术平均值作为该样品的羟值。

(4) 密度测定方法: 聚氨酯泡沫塑料的表观密度根据 GB/T 6343—2009 测定。

(5) 压缩强度测定方法: 压缩强度根据 GB/T 8813—2008 测定。使用 Instron 3667 型万能电子材料试验机来测试固化样品的抗压强度, 加载速率为 1 mm/min, 测定 20% 压缩率时的压缩强度。每个样品重复 3 次, 计算平均值和标准偏差。

(6) 热解特性试验方法: TG-DSC 分析试验采用美国 TA 公司 SDT Q 600 型同步热分析仪。常压、氮气流量为 100 mL/min, 样品从 30℃ 以 20℃/min 的速率升至 730℃。

(7) 生物降解试验方法: “土埋法”生物降解试验是一种被普遍认为能较好模拟自然界真实情况的测试方法。试验参照文献[7]的方法进行, 采用失重率作为试验指标, 考虑到样品的水洗失重, 以样品的水洗失重作为空白对照, 相关计算公式为

$$R = \frac{m_{s0} - m_{s1} - (m_{CK0} - m_{CK1})}{m_{s0}} \times 100\% \quad (4)$$

式中  $R$ ——降解率, %

$m_{s0}$ ——降解前质量, g

$m_{s1}$ ——降解后质量, g

$m_{CK0}$ ——空白水洗前质量, g

$m_{CK1}$ ——空白水洗后质量, g

将取自中国农业大学东校区的表层土放入 120 cm × 60 cm × 80 cm 的纸箱中, 箱底均匀钻直径约 10 cm 的孔 21 个。将尺寸为 5 cm × 5 cm × 5 cm 聚氨酯泡沫试验样本均匀埋入土中, 样本距箱底约 10 cm, 距土表约 10 mm, 定期浇自来水保持箱内湿润, 环境温度保持在 15 ~ 35℃。定期取出 3 份样本, 冲洗干净, 40℃ 干燥 2 h 后称量, 试样不再放回。最后再在常温常湿条件下至少平衡 24 h。

## 2 结果与分析

### 2.1 液化剂对微波液化产物的影响

对乙二醇、甘油以及 PEG400/甘油 (体积比为 4) 3 种常见的秸秆液化剂进行了初步比较, 结果表

明 (表 1), 乙二醇和 PEG400/甘油对玉米秸秆的液化得率均达到 90% 以上, 且二者差异不显著, 而甘油作为液化剂对玉米秸秆的液化得率仅为 72.89%; 不同液化剂微波液化产物的粘度差异较大, 其中乙二醇液化产物粘度最小, 流动性好; 对不同液化剂微波液化产物的羟值分析结果表明 3 种液化剂的液化产物羟值差异较大, 其中乙二醇分子量最小, 因此液化产物羟值最大, 3 种液化剂的微波液化产物羟值均在生产聚氨酯多元醇的羟值范围。考虑到乙二醇液化得率大, 液化产物粘度小, 羟值适宜, 同时较 PEG400/甘油更廉价易得, 因此采用乙二醇作为液化剂进行研究。

表 1 不同液化剂的液化效果

Tab. 1 Effect of different liquefaction reagents

液化剂	液化得率 /%	粘度 /mPa·s	羟值/mg·g <sup>-1</sup>
乙二醇	92.47 ± 0.39	202.1 ± 9.9	375.08 ± 19.29
甘油	72.89 ± 0.02	8 662.2 ± 302.4	242.27 ± 7.95
PEG400/ 甘油	92.43 ± 0.51	444.4 ± 19.5	155.31 ± 15.82

### 2.2 水 (发泡剂) 对玉米秸秆基聚氨酯泡沫的影响

与 CFC-11 及环戊烷等物理发泡剂不同, 水属于化学发泡剂, 在发泡过程中与异氰酸酯反应生成脲, 同时放出 CO<sub>2</sub>, 放出的 CO<sub>2</sub> 残留在泡孔中起到发泡的作用, 故在制备聚氨酯泡沫过程中可通过改变水的用量来控制放出的 CO<sub>2</sub> 量, 而获得不同密度的聚氨酯泡沫体。由于 CO<sub>2</sub> 不燃、无毒, 臭氧消耗潜值 (ODP) 为零, 因此使用水作为聚氨酯泡沫体的发泡剂, 具有价格低廉、无污染且整个发泡工艺操作简单等优点。

采用固液比为 20%, 液化剂为乙二醇的玉米秸秆微波液化产物为原料进行聚氨酯发泡试验。前期的研究<sup>[8]</sup>表明微波液化产物的数均分子量  $M_n$  为 820, 重均分子量  $M_w$  为 1 413。

由表 2 可以看出, 随着水用量的增加, 聚氨酯泡沫密度变化较小, 当水用量从 0.15 g 增加到 0.30 g, 压缩强度迅速增加至 5.48 kPa; 当水用量增加到 0.45 g 时, 压缩强度又迅速降低到 2.82 kPa, 最大值出现在 0.30 g 位置。在试验中发现, 当不加水时,

表 2 水添加量对聚氨酯泡沫的影响

Tab. 2 Effect of blowing agent on PU property

水添加量/g	表观密度 /g·cm <sup>-3</sup>	压缩强度/kPa
0.15	0.161 <sup>a</sup>	3.72 <sup>a</sup>
0.30	0.156 <sup>a</sup>	5.48 <sup>b</sup>
0.45	0.160 <sup>a</sup>	2.82 <sup>c</sup>

注: a、b、c 表示  $p < 0.1$  水平差异显著。

搅拌后的混合物无法形成稳定的固态结构,也就无法测定其机械性能。可见,水用量对泡沫材料的机械性能影响很大,增加水用量,可以提高其压缩强度,但过量的水又会降低压缩强度。对于本试验中的液化产物,水的较适宜用量为 0.30 g。

### 2.3 异氰酸根指数对聚氨酯泡沫的影响

异氰酸根指数对玉米秸秆基聚氨酯泡沫各参数的影响如表 3。由表 3 可以看出,随着异氰酸根指数的增加,聚氨酯泡沫的表观密度不断减小,这主要是由于随着异氰酸根指数的增加,有更多的异氰酸根与水发生反应,产生更多的  $\text{CO}_2$  气体,导致泡沫体泡孔增加,因此密度不断减小。随着异氰酸根指数的增加,聚氨酯泡沫压缩强度不断增加,由 3.72 kPa 增加到 10.19 kPa。这是因为发泡时,异氰酸根指数越高,聚氨酯泡沫塑料分子的交联度就越大,使硬质聚氨酯泡沫塑料具有较高的压缩强度和尺寸稳定性。异氰酸根指数过高时,反应过程放热量过大,使泡沫内部出现烧芯现象,破坏了泡沫的结构,并增大了泡沫的脆性,因此对于玉米秸秆液化产物多元醇建议采用异氰酸根指数为 1.00。

表 3 异氰酸根指数对聚氨酯泡沫的影响

Tab.3 Effect of isocyanate index on PU property

异氰酸根指数	表观密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	压缩强度/kPa
0.85	0.156 <sup>a</sup>	3.72 <sup>a</sup>
0.90	0.145 <sup>a</sup>	6.89 <sup>b</sup>
0.95	0.126 <sup>b</sup>	6.86 <sup>b</sup>
1.00	0.118 <sup>b</sup>	10.19 <sup>c</sup>

注:a、b、c 表示  $p < 0.1$  水平差异显著。

根据上述优化得到的微波液化产物制备的聚氨酯泡沫密度为  $0.118 \text{ g/cm}^3$ , 压缩强度为 10.19 kPa。戈进杰等<sup>[2]</sup>以麻纤维和芦苇纤维制备的植物多元醇为原料合成的生物降解性硬质聚氨酯泡沫体密度为  $0.040 \text{ g/cm}^3$  左右,压缩强度为 150 kPa。Lee 等<sup>[9]</sup>利用玉米麸皮的多元醇液化产物合成的聚氨酯泡沫密度为  $0.038 \sim 0.040 \text{ g/cm}^3$ , 压缩强度(20% 压缩比)为 120 ~ 236 kPa。因此,采用秸秆微波液化产物制备的聚氨酯泡沫平均密度明显大于文献报道的常规油浴加热液化产物制备的聚氨酯泡沫,而压缩强度低于文献报道的结果。笔者前期<sup>[8]</sup>对液化产物的研究表明:微波液化产物的羟基含量较传统液化的低,而分子量较传统液化产物的小,与传统液化产物有明显的差异。因此,所得的聚氨酯结构不及常规液化产物制备的聚氨酯强度高。有待对微波液化产物进行系统分析,为其产物应用奠定理论基础。

### 2.4 聚氨酯泡沫的热解特性

从图 1 可以看出,样品热失重过程主要划分为

4 个阶段。第 1 个失重阶段在  $200^\circ\text{C}$  前,最大失重峰出现在  $130^\circ\text{C}$ ,此阶段样品的质量损失为 5.20%,主要为聚氨酯中水分的干燥失重和低沸点物质的挥发;第 2 个失重阶段在  $200 \sim 320^\circ\text{C}$ ,为样品迅速热解阶段,样品的质量损失为 35.47%,由于聚氨酯中的硬质链段氨基甲酸酯的分解温度为  $250 \sim 320^\circ\text{C}$ <sup>[10]</sup>,因此这一阶段主要是聚氨酯硬质链段的分解,这一阶段表征了热解破坏性最大的温度区间,微分失重(DTG)曲线在  $280^\circ\text{C}$  处失重速率最大为  $0.30\%/\text{C}$ ;第 3 个失重阶段为  $320 \sim 360^\circ\text{C}$ ,最大分解峰  $345^\circ\text{C}$  与异氰酸酯的分解峰温吻合<sup>[11]</sup>,因此这一阶段主要是未反应的异氰酸酯的分解;第 4 个失重阶段为  $400^\circ\text{C}$  以上的碳化过程,持续时间较长,残留物为灰分和固定碳。 $600^\circ\text{C}$  后样品 TG 变化非常缓慢, TG 曲线基本为一一直线,  $730^\circ\text{C}$  时样品残留量为 18.49%,这一阶段失重率为 27.95%。对比李旭华等<sup>[12]</sup>对聚氨酯热解特性的研究结果,发现两者 TG 过程相似,不同之处在于液化产物合成聚氨酯存在异氰酸酯的分解阶段,同时最大失重峰出现温度区间不同;与王体朋<sup>[13]</sup>的玉米秸秆常规液化产物制备的聚氨酯分解阶段基本一致,但常规液化产物聚氨酯碳化阶段失重最大,说明微波液化产物制备的聚氨酯较常规加热液化的产物制备的聚氨酯热稳定性差。这主要是由于玉米秸秆微波液化产物的分子量较常规液化产物小造成合成的聚氨酯交联度降低所致<sup>[8]</sup>。

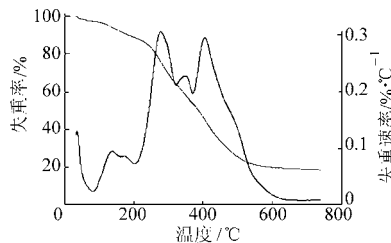


图 1 玉米秸秆微波液化产物合成聚氨酯泡沫失重分析结果  
Fig.1 TG for PU made from microwave liquefied corn stover

### 2.5 聚氨酯泡沫的生物降解性

由图 2 可以看出,由微波液化多元醇制得聚氨酯泡沫具有良好的生物降解性,6 个月时降解率达到 18.71%;与 Wang 等<sup>[14]</sup>报道的常规油浴加热液化产物制备的聚氨酯泡沫降解速率 1 年内降解

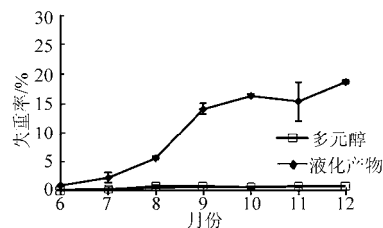


图 2 玉米秸秆微波液化产物聚氨酯泡沫土埋试验结果  
Fig.2 Bury test for PU from microwave liquefied corn stover

16% 接近。相反由传统化工产品多元醇 PEG400 制备的聚氨酯在 6 个月内降解率不到 1% (图 2)。

由玉米秸秆微波液化产物制备的生物基聚氨酯降解的速度随季节不同和温度的变化而呈现出差异,在前 3 个月(6~9 月份),失重率迅速增加,差异显著( $p < 0.1$ ),在 9 月份失重率达到 15%;9~11 月份,失重率增加不显著( $p < 0.1$ ),降解速率明显变缓,这主要是由于气温降低,微生物活动受抑制造成,在埋置 6 个月后(即 12 月份)质量损失约 19%。液化多元醇是一种成分复杂的混合物,它除了为合成聚氨酯提供羟基外,还作为填料混入聚氨酯体系中,同时起到交联剂和填充剂的作用。在生物降解时,聚氨酯大分子链会因天然高分子被微生物降解而断裂,这不会导致聚氨酯分子量下降,而且生成了容易受到微生物攻击的链段和弱键,有利于大分子链被氧化或发生水解而进一步降解。

### 3 结 论

(1) 不同液化剂的玉米秸秆微波液化得率有显

著差异,不同液化剂的微波液化产物羟值差别较大,考虑到液化得率、产物的适用性以及经济性,乙二醇作为液化剂进行玉米秸秆微波液化较为适宜。

(2) 发泡剂水的用量及异氰酸根指数对聚氨酯泡沫的机械性能影响显著,本试验优化的工艺条件为水添加量 0.30 g,异氰酸根指数为 1.0 时所制得聚氨酯泡沫具有较好的机械性能及适宜的表现密度。

(3) 玉米秸秆微波产物制备的聚氨酯泡沫的热解分为典型的 4 个阶段,其热稳定性较常规加热液化产物合成聚氨酯的稳定性差。

(4) 由液化多元醇制得聚氨酯泡沫具有良好的生物降解性,其降解的速度随季节不同和温度的变化而呈现出差异,在埋置 6 个月后质量损失约 18.71%。说明由秸秆微波液化产物制备的聚氨酯泡沫是一种环境友好的新型材料。

### 参 考 文 献

- 1 于剑昆. 聚氨酯产业链景气将持续 3~5 年[J]. 精细与专用化学品, 2011, 19(12): 17.
- 2 戈进杰, 徐江涛, 张志楠. 基于天然聚多糖的环境友好材料(II)——麻纤维和芦苇纤维多元醇的生物降解聚氨酯[J]. 化学学报, 2002, 60(4): 732~736.  
Ge Jinjie, Xu Jiangtao, Zhang Zhinan. Environmental-friendly materials based on natural polysaccharides(II)—biodegradable polyurethane foams from biomass polyols of banknote paper and pulp paper[J]. Acta Chemical Sinica, 2002, 60(4): 732~736. (in Chinese)
- 3 戈进杰, 张志楠, 徐江涛. 基于玉米棒的环境友好材料的研究(II)——以玉米棒为原料的聚氨酯的合成及生物降解性[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 177~180.  
Ge Jinjie, Zhang Zhinan, Xu Jiangtao. Studies on the biodegradable materials based on corncob(II)—preparation and biodegradation of PU foam from corncob[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(4): 177~180. (in Chinese)
- 4 Kurimoto Y, Takeda M, Doi S, et al. Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood[J]. Bioresource Technology, 2001, 77(1): 33~40.
- 5 Kurimoto Y, Koizumi A, Doi S, et al. Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood[J]. Biomass and Bioenergy, 2001, 21(5): 381~390.
- 6 ASTM D4274-11. Standard test methods for testing polyurethane raw materials: determination of hydroxyl numbers of polyols[S]. 2011.
- 7 Goheen S M, Wool R P. Degradation of polyethylene-starch blends in soil[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42(10): 2691~2701.
- 8 Xiao Weihua, Han Lujia, Zhao Yanyan. Comparative study of conventional and microwave-assisted liquefaction of corn stover in ethylene glycol[J]. Industrial Crops and Products, 2011, 34(3): 1602~1606.
- 9 Lee S H, Yoshioka M, Shiraiishi N. Liquefaction of corn bran(CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(2): 319~325.
- 10 Rivera-Armenta J L, Henze Th, Mendoza-Martinez A M. New polyurethane foams modified with cellulose derivatives[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(12): 2803~2812.
- 11 Long T S, Pisney J J. Characterization of polyurethane using infrared and thermal analysis[J]. Plastics Engineering, 1976, 22: 398~403.
- 12 李旭华, 段宁, 刘景洋, 等. 废聚氨酯的热解及产物分析[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(3): 6~15.
- 13 王体朋, 毛志怀, 梁凌云, 等. 发泡剂对玉米秸秆基聚氨酯泡沫性能影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 185~188.
- 14 Wang Hui, Chen Hongzhang. A novel method of utilizing the biomass resource: rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF)[J]. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 2007, 38(2): 95~102.