http://pmse.scu.edu.cn

生物基聚合物泡沫的研究进展

田亚兵[1,2], 冯雪贞[1], 王亚利[1], 商士斌[1], 王 婧[1], 陈玉湘[1], 张海波[1]
(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所,江苏 南京 210042; 2. 北京林业大学 材料科学与技术学院,北京 100083)

摘要:在环境污染加剧、石油资源日益枯竭及“双碳”目标推动的背景下,以生物质资源替代石化资源制备生物基聚合物泡沫,可推动泡沫材料向低碳、可持续方向发展。文中主要综述了生物基聚氨酯泡沫(PUF)、生物基酚醛泡沫(PF)和生物基环氧泡沫等的制备方法(物理发泡法、化学发泡法、空心微球填充法等)和研究现状,探讨了生物基聚合物泡沫的优势及目前研究存在的问题,并对未来发展趋势与应用前景进行了展望。

关键词:生物质;发泡方法;聚氨酯泡沫;酚醛泡沫;环氧泡沫
中图分类号:TQ328 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)09-0160-09

聚合物泡沫是一类重要的高分子材料,其基体(如塑料)内部含有大量泡沫孔,因而也被称为多孔聚合物材料。与未发泡的聚合物材料相比,聚合物泡沫具有质轻、隔热、隔音、比强度高、耐腐蚀和减震等优点,广泛应用于包装、医疗、汽车工业和航空航天等领域[1]。然而,传统聚合物泡沫的生产主要依赖于不可再生的石化资源,其发展面临着化石资源有限、潜在的生物毒性和环境污染等问题[2]。因此,使用可再生资源替代石油衍生品制备生物基聚合物泡沫成为当前研究的热点。

近年来,木质素、单宁、植物油(如大豆油、亚麻籽油、蓖麻油)、松香等生物质广泛应用于生物基聚合物泡沫的制备[3]。本文主要总结了生物基聚氨酯泡沫、酚醛泡沫和环氧泡沫等的制备方法和研究进展,并对生物基聚合物泡沫的发展方向进行了展望。

1 生物基聚合物泡沫的制备方法

生物基聚合物泡沫通常通过发泡剂发泡制备,根据发泡机理可分为 2 类——化学发泡法和物理发泡法。这 2 种方法常用来制备低密度($\leqslant$0.1 g/cm^3)或中密度(0.1~0.4 g/cm^3)的泡沫材料。高密度的泡沫可采用空心微球填充法制备。此外,固相发泡法、机械搅拌法、溶剂浇筑-盐粒浸出法、热致相分离法等技术也可用于制备孔径可控的生物基聚合物泡沫。

1.1 化学发泡法

化学发泡法通常是将化学发泡剂(如偶氮化合物、亚硝基化合物和碳酸氢盐等)与聚合物共混,升温使化学发泡剂分解,释放出一种或多种气体,使聚合物膨胀并稳定成泡沫。Huang 等[4]以 $NaHCO_3$ 为化学发泡剂,通过调整富马海松酸(FPA)与环氧化大豆油(ESO)的摩尔比,制备得到了刚-柔性可调的生物基环氧泡沫材料,如 Fig.1 所示。Zhang 等[5]以对甲苯磺酸(pTSA)和偶氮二甲酰胺(AC)为化学发泡剂,利用淀粉、糠醇、乙二醛和缩合单宁的交联网络结构,制备了可生物降解泡沫,且通过单宁增强胶化淀粉-呋喃泡沫,使其具有优异的压缩强度(1.75 MPa)。此外,还可以通过混合 2 种不同的聚合物,利用聚合物链扩展或交联过程中产生的气体形成泡沫。如 Fig.2 所示,Caillol 等[6]使用生物基胺(戊二

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0166
收稿日期: 2024-09-04
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(32271817)
通讯联系人: 张海波, 主要从事松脂基功能材料研究, E-mail: shdzhanghaibo@163.com

胺、间苯二胺和 Priamine 1071)、丙烯酸酯化大豆油(AESO)及聚甲基氢硅氧烷(PMHS)(PMHS 与胺反应可产生 H_2 作为发泡剂)通过 Aza-Michael 反应,制备出了性能接近于商业化聚氨酯泡沫的均匀开孔软质泡沫。

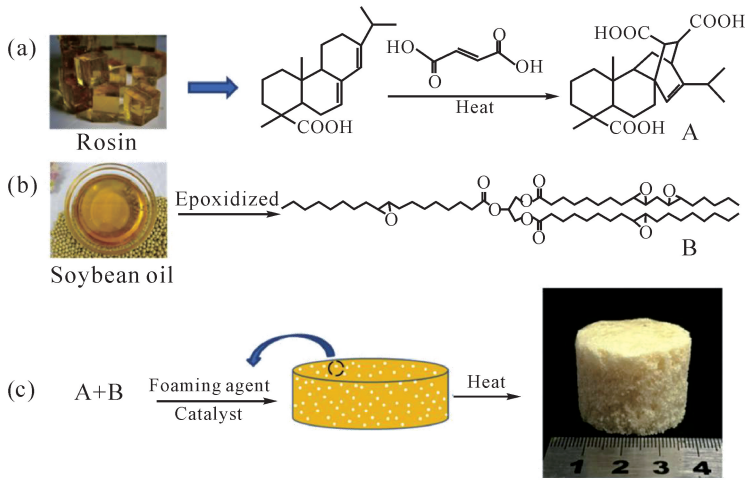


Fig. 1　Synthesis routes of the rigid-flexible tunable bio-based epoxy foams by chemical foaming method: (a) rigid FPA; (b) flexible ESO; (c) epoxy foams synthesized by ESO and FPA[4]

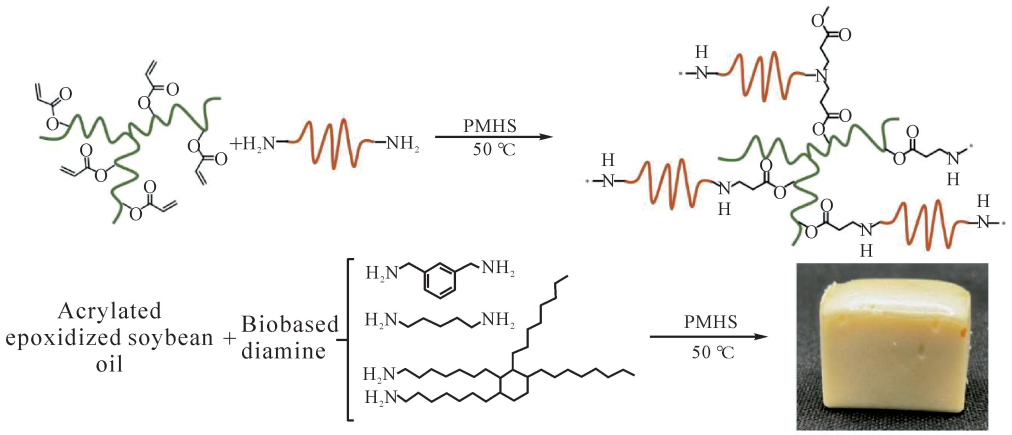


Fig. 2　Synthesis routes of the soft biobased Aza-Michael foams[6]

化学发泡法具有操作简单、对设备要求较低等优点。由于化学发泡剂在特定温度范围内分解,该方法适用于在特定温度范围内具有适当黏度的聚合物树脂。化学发泡法常用于制备聚氨酯泡沫(PUF)、环氧泡沫、聚氯乙烯(PVC)泡沫、聚丙烯(PP)泡沫、聚酰亚胺(PI)泡沫和聚乙烯(PE)泡沫。然而,该方法在发泡过程中会释放有害物质,且最终材料中会残留化学发泡剂,这不仅会影响材料的使用寿命,还会对环境造成较大污染。此外,化学发泡剂的粒径及其在基质中的分散限制了泡沫孔径的进一步减小,且所制备的泡沫存在泡孔分布不均匀的问题。

1.2　物理发泡法

物理发泡法通常利用低沸点液体汽化产生气泡,从而制备泡沫材料。该方法适用于各种塑料,如 PP,聚乳酸(PLA)和酚醛树脂。目前,常用的传统物理发泡剂大多为氯氟烃(如一氟三氯甲烷)或脂肪烃类(常为 5~7 个碳的烷烃)。Yemul 等[7]以环戊烷为物理发泡剂,通过乳酸或乙二醇的环氧化开环反应制备的多元醇与亚甲基二苯基-二异氰酸酯(MDI)反应,制备了硬质聚氨酯泡沫。虽然环戊烷成本低,但它极易燃、易爆。而氯氟烃类发泡剂会对臭氧层造成永久性破坏,因此,需要开发一种绿色环保的物理发泡剂来制备生物基聚合物泡沫。

与传统的物理发泡剂相比，超临界 CO_2（$scCO_2$）因其绿色环保、不易燃、成本低等优点，被认为是一种理想的绿色发泡剂。$scCO_2$ 制备泡沫的基本原理为在高温高压下，$scCO_2$ 与聚合物基体形成均相体系，随后通过升温或泄压破坏体系平衡，引发气泡成核与生长，制备出具有微孔或纳米孔结构的泡沫。发泡温度会影响泡孔的分布，而压力则会影响泡沫的密度。随着压力的减小，成核速度减缓，泡沫密度降低。Zhao 等[8]采用 $scCO_2$ 发泡技术，在未添加有毒扩链剂和填料的情况下，成功制备了全生物基、可生物降解的聚乳酸（PLA）泡沫，展现出优异的吸油和保温性能。Chen 等[9]利用绿色 $scCO_2$ 发泡方法，制备了具有高膨胀率的全生物基、可生物降解的聚 L-乳酸（PLLA）/聚 D-乳酸（PDLA）开孔泡沫，如 Fig.3 所示。研究表明，通过熔融共混将 PDLA 引入到 PLLA 基体中，形成立构复合晶结构，能够显著提高 PLLA 的结晶能力和熔体强度，为制备高膨胀率的开孔 PLLA 泡沫提供了一种绿色的制备方法。Rwei 等[10]利用 1，3-丙二醇、2-甲基-1，3-丙二醇、三嵌段聚环氧丙烷-聚环氧乙烷和对苯二甲酸二甲酯制备了具有高熔融强度的热塑性聚醚酯弹性体（TPEEs），并通过 $scCO_2$ 发泡制备了具有可调蜂窝结构的轻质生物基 TPEE 泡沫。研究发现，引入侧甲基结构能够提高 $scCO_2$ 溶解度，同时侧甲基的协同效应有效克服了传统 TPEE 体系中熔体强度不足的发泡问题。相较于化学发泡法，$scCO_2$ 发泡法具有绿色环保的优点，且制备的泡沫具有窄的泡孔尺寸分布，发泡后无残留物，对泡沫性能几乎没有影响。然而，该方法需要在高温高压条件下进行，对设备要求较高，增加了制备成本。

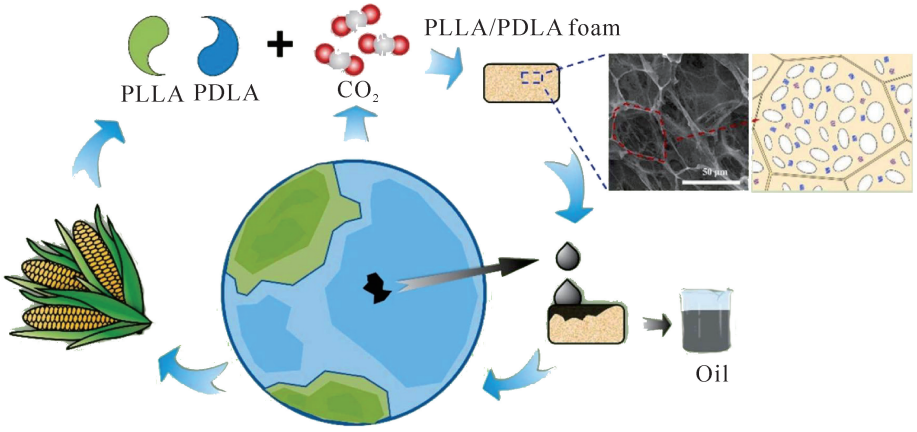


Fig. 3 Schematic illustration of the bio-based-biodegradable open-cell PLLA/PDLA foams by supercritical CO_2 method[9]

1.3 其他制备方法

除了上述常用的添加发泡剂制备聚合物泡沫的方法外，空心微球填充法也是常用的制备技术，即将玻璃、陶瓷或金属填料制成的空心微球分散到基体中，从而形成泡沫材料。Zhang 等[11]以 HGMs/EP 空心球为填料，环氧树脂（EP）为基体，通过热压法设计并制备了具有大尺寸中空结构的新型轻质环氧泡沫。研究表明，随着空心球壳厚度增加，环氧泡沫的密度、弯曲模量及压缩强度增加。然而，由于空心微球的种类和含量决定了泡沫的力学强度和泡孔结构，该方法适合制备孔径均一、尺寸稳定且性能易于调控的泡沫材料。溶剂浇筑-盐粒浸出法是以融合的盐致孔剂与树脂固化，后用水去除盐模板，从而获得开孔泡沫的方法。Zhang 等[12]将可光交联的高分子聚合物溶解在二氯甲烷中，将其分布在 NaCl 熔融盐模板中进行快速光固化，成功制备出具有良好形状记忆性能的泡沫。尽管该方法操作相对简单且孔径可调，但泡沫的孔结构易受盐模板分布不均的影响。此外，Quadrini 等[13]利用固相发泡法制备了最大发泡倍率为 6 且具有优异形状记忆性能的环氧泡沫。然而，该方法制备的孔径较大且尺寸不规则。Bismarck 等[14]通过高速搅拌将空气引入酚醛树脂、催化剂和表面活性剂的混合物中制备了不同密度（0.18~0.44 g/cm^3）的开孔酚醛泡沫。虽然该方法绿色环保，但仍面临泡孔尺寸较大的问题。

2　生物基聚合物泡沫的分类

目前常用的生物基聚合物泡沫主要有聚氨酯泡沫、酚醛泡沫和环氧泡沫。聚乳酸泡沫、聚酰胺泡沫和纤维素纳米纤维泡沫(CNF 泡沫)等其他类型的泡沫材料也被广泛应用于交通运输、医疗和包装材料等领域。

2.1　生物基聚氨酯泡沫

传统的聚氨酯泡沫是通过异氰酸酯、多元醇及其他成分(如表面活性剂、催化剂和发泡剂)制备得到,生物基聚氨酯泡沫则是部分或全部使用生物质基多元醇或异氰酸酯替代石油基原料制备而成。生物基 PUF 主要分为两大类:(1)具有开孔结构的软质泡沫(F-PUF),主要用作汽车或家具的缓冲材料;(2)具有闭孔结构的硬质泡沫(R-PUF),主要用作电器、建筑、运输或管道保温的隔热材料。

目前,生物基聚氨酯泡沫主要使用生物基多元醇或生物基多元醇与石油基多元醇的混合物为原料制备。Akdogan 等[15]通过酸化溶热法合成了甜菜浆基生物多元醇 SBpol(440 mg KOH/g),并通过部分替代石油基多元醇 GL-400 与液态聚二苯基亚甲基二异氰酸酯 pMDI 反应,制备了一系列生物基硬质聚氨酯泡沫 sPUF。随着 SBpol 用量的增加,泡沫的闭孔含量下降。当 SBpol 与 GL-400 比例为 1∶4 时,制备的 sPUF20 的力学性能优于石油基泡沫。Zhang 等[16]以生物基 1,2-丙二醇、三羟甲基丙烷和己二酸为原料,通过一步法合成了高羟基值(200 mg KOH/g)、多功能脂肪族聚酯多元醇 BP41。该多元醇黏度低,可替代聚醚多元醇制备生物基硬质聚氨酯泡沫(PRPUF),PRPUF 的泡沫结构和力学性能与石化基聚醚多元醇 R4110 制备的 RPUF 相似。Kurańska 等[17]通过菜籽油的环氧化和木质素的羟丙基化分别制备了 2 种生物基多元醇,随后用其替代质量分数 10%~30%的石油基多元醇,与 pMDI 反应制备了硬质聚氨酯泡沫(如 Fig.4 所示),研究表明,使用木质素生物多元醇(LP)具有较高反应活性。Gurgel 等[18]利用造纸黑液、蓖麻油和甘油通过水解反应制备了蓖麻油基多元醇,与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)反应,制备了密度为 14.6~75.9 kg/m^3 的蓖麻油基软质聚氨酯泡沫。研究表明,生物多元醇的来源和发泡剂用量会影响泡沫的形态,从而影响聚合物材料的力学性能。然而,上述研究中使用的二异氰酸酯单体(如 MDI,TDI 等)原料均来自石油或其衍生物,其潜在的降解产物芳香二胺具有一定的毒性和致癌性。为了制备生物质含量更高的聚氨酯泡沫,Caillol 等[19]利用衍生自氨基酸的生物基二异氰酸酯(Tolonate X FLO 100,32%生物基碳含量)和 L-赖氨酸乙酯二异氰酸酯(LDI,80%生物基碳含量)替代传统的二异氰酸酯,以脂肪酸基二醇 Pripol 2033 和二甘油为交联剂进行交联发泡,成功制备了 4 种高生物质含量的 PUF。通过调节 Pripol 2033 和二甘油的摩尔比,制备了不同力学性能(压缩强度 53~106 kPa)的生物基聚氨酯泡沫。

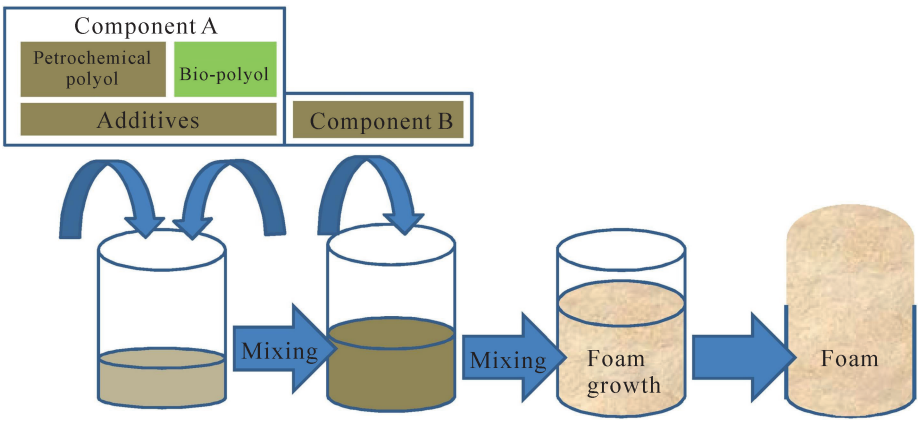


Fig. 4　Schematic illustration of lignin-based rigid polyurethane foams[17]

尽管生物基异氰酸酯可以通过生物基二胺(如由赖氨酸生物脱羧制备的 1,5-戊二胺)获得,但制备过程需要使用剧毒的光气将胺转化为异氰酸酯,而异氰酸酯本身具有高毒性、强挥发性和湿敏性。为了避免使用有毒的异氰酸酯,研究者开发了生物基非异氰酸酯聚氨酯泡沫(NIPUF),其由生物基环状碳酸酯与脂肪胺在外部发泡剂存在下或通过自发泡法制备,成为传统聚氨酯泡沫的绿色替代品。Chen 等[20]以 PMHS 为发泡剂,通过烷基化和环状碳酸化改性的酶解木质素和二胺(D400∶D200 = 1∶2)为原料,制备了木质素基非异氰酸酯聚氨酯泡沫(Lignin-NIPUF)。在发泡过程中引入抗菌剂 Ag,得到了具有优异抗菌性能的开孔 Lignin-NIPUF,该泡沫能够促进伤口愈合和组织恢复,如 Fig.5 所示。Torkelson 等[21]用腰果壳油基环状碳酸酯、三官能度聚醚胺 T-403 和不同浓度的双官能团硫醇(EDT)反应,制备了形态和力学性能可调、可再加工且具有高生物基含量的 CO_2 自发泡型软质 NIPUF。Mülhaupt 等[22]以 Solkane 365/227 为物理发泡剂,通过六亚甲基二胺(HMDA)与不同比例的生物基环碳酸酯 TMPGC 和 EO-TMPGC 混合物反应,制备得到了一系列柔性生物基 NIPU 泡沫。

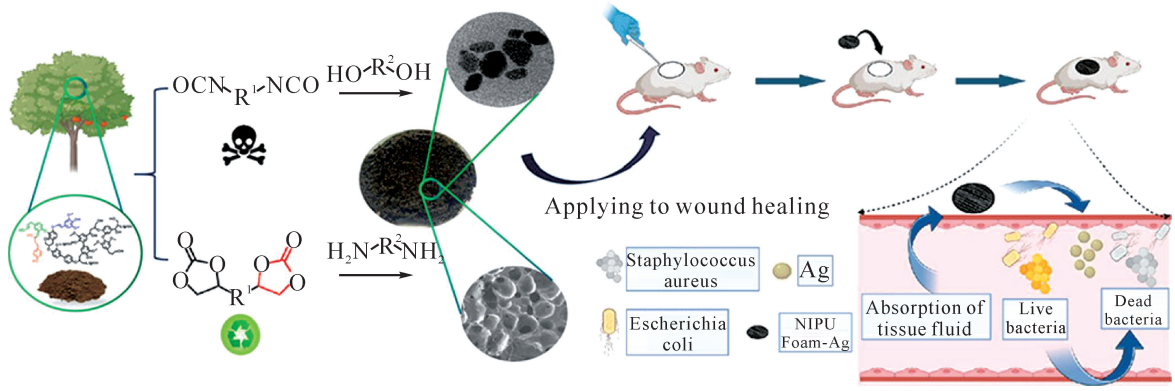


Fig. 5 Schematic illustration of lignin-based non-isocyanate polyurethane foams[20]

2.2 生物基酚醛泡沫

酚醛泡沫作为聚合物泡沫中一类重要的闭孔硬质泡沫,通常由酚醛树脂、表面活性剂、发泡剂和固化催化剂(一般为酸)4 种成分制备而成。酚醛树脂黏度为 2×10^3~1×10^4 mPa·s,固含量大于 70% 是制备酚醛泡沫的理想条件。与大多数塑料泡沫易燃、多烟且遇热易变形不同,酚醛泡沫的突出优点是抗高温蠕变、难燃和低烟。因此,以生物质为原料制备的生物基酚醛泡沫不仅具有轻质和环保等特点,还能够满足绝大多数应用场合的防火性能要求。

木质素具有与苯酚相似的结构,是制备生物基酚醛泡沫中最常见的石油基苯酚替代品。史正军等[23]以纯化玉米秸秆碱木质素部分替代苯酚,与甲醛反应,再经发泡处理,制备了一系列酚醛泡沫。当木质素替代量为 20% 时,泡沫表现出更高的比压缩强度(7.0 MPa/(g·cm^3))和残碳率(54.60%)。然而,由于木质素的反应活性相对较低,泡沫的力学性能会随着木质素含量的增加而下降。为解决此问题,研究者们采用改性反应(如脱甲基化、酚化、羟甲基化、氨基化等)来提高木质素的反应活性。Zhuang 等[24]使用解聚、酚化和去甲基化的木质素替代 30% 的苯酚,成功制备了具有优异隔热性能和力学性能的木质素基酚醛泡沫(如 Fig.6 所示)。与未改性木质素基酚醛泡沫相比,改性木质素基酚醛泡沫的压缩强度和隔热性能分别提高了 150% 和 26%。Xu 等[25]利用水热降解木质素产物替代苯酚,制备了高苯酚替代率(30%~50%)的生物基酚醛泡沫。木质素替代率为 50% 时,泡沫展现出更高的表观密度(108 kg/m^3)、压缩强度(0.405 MPa)和弹性模量(7.56 MPa)。Si 等[26]采用新型固体酸催化(SACP)工艺处理酶水解木质素,经处理的木质素可取代 50% 的苯酚,制备出具有优异隔热和压缩性能的轻质阻燃酚醛泡沫。

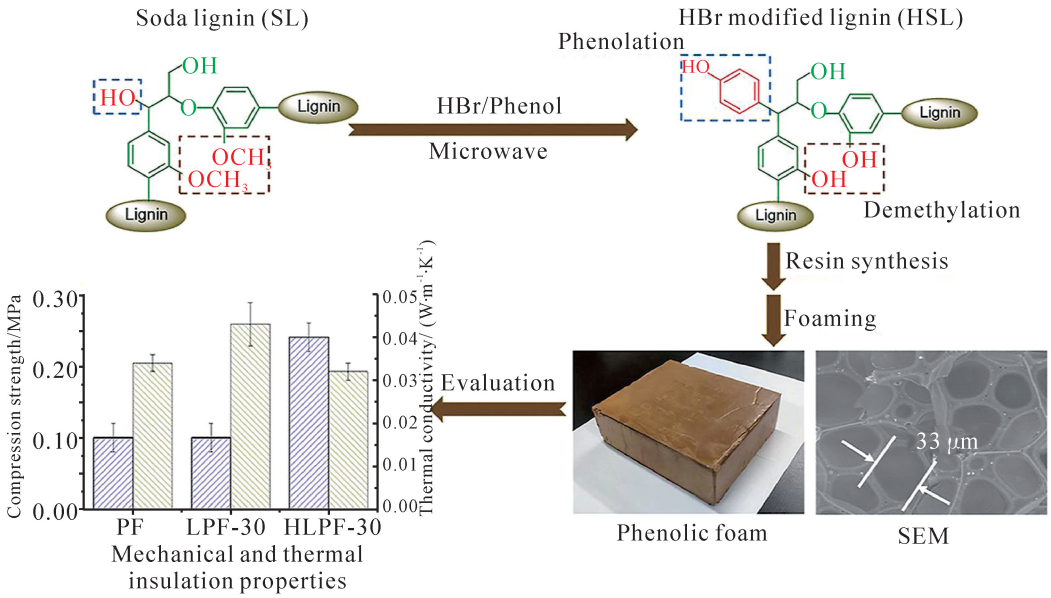


Fig. 6　Schematic illustration of lignin-based phenolic foams[24]

此外,单宁、腰果酚和生物油等也可用作苯酚的替代品来制备生物基酚醛泡沫。Issaoui 等[27]以单宁和木质素碱液混合物为原料,通过机械发泡法制备了可吸附重金属(Cu^{2+},Cd^{2+},Zn^{2+}和 Pb^{2+})的生物基酚醛泡沫。Li 等[28]以腰果酚为原料制备了具有较好韧性的酚醛泡沫,与纯酚醛泡沫相比,质量分数 10%腰果酚改性的酚醛泡沫的弯曲强度提高了 22%,弯曲模量提高了 28%。Ibrahim 等[29]以生物质衍生的椰枣生物油部分替代苯酚,制备了具有优异力学性能的酚醛泡沫(DPF)。当生物油的替代量为 10%,15% 和 20% 时,酚醛泡沫的压缩强度分别提高了 93%,181% 和 40%。

2.3　生物基环氧泡沫

环氧泡沫是通过在环氧树脂和固化剂混合体系中添加发泡剂或者空心填料制备的泡沫材料,因其具有低密度、低收缩率、优异的耐热性、力学性能和介电性能等优点,常用于汽车或航空航天零部件、漂浮材料、轻质包装等领域。Caillol 等[30]以海藻基环氧单体、固化剂 Priamine 1071 及发泡剂 MH15 聚硅氧烷为原料,成功制备了具有优异热稳定性($T_{10\%}$ > 330 ℃)的生物基环氧泡沫。Brown 等[31]以 PMHS 为发泡剂、环氧化松油和双酚 A 缩水甘油醚(DGEBA)为原料,制备了具有良好压缩强度(11.3 MPa)的生物基环氧泡沫。为了提高生物质含量,Agnihotri 等[32]在上述体系中加入了不同含量(10%~50%)的 ESO,但随着 ESO 含量的增加,环氧泡沫的压缩强度从 5.24 MPa 降至 1.13 MPa。随后,Altuna 等[33]以 DGEBA 和 ESO 混合物、低毒甲基四氢苯酐为原料,在不同含量的 $NaHCO_3$ 发泡下制备了高 ESO(质量分数不低于 55%)含量的热固性环氧泡沫。结果表明,当发泡剂质量分数为 1% 时,泡沫的压缩强度为(8.17±2.40)MPa,随着发泡剂含量的增加,泡沫的力学性能有所下降。

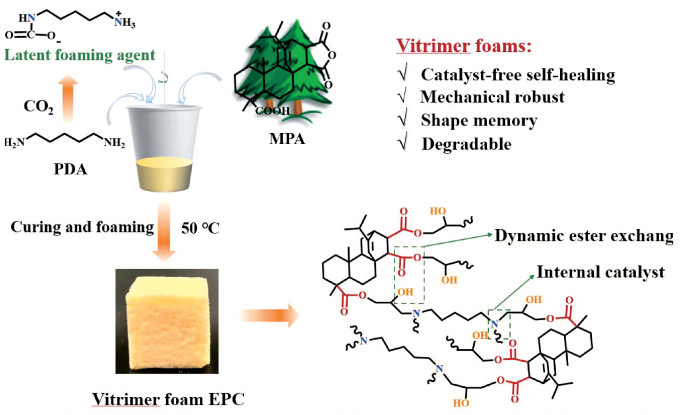


Fig. 7　Schematic illustration of fully bio-based epoxy foams[34]

然而,目前制备的生物基环氧泡沫通常不能降解。为了解决此问题,笔者课题组[34]以 2 种生物基单体(马来海松酸基缩水甘油酯(EMPA)和戊二胺(PDA))和发泡剂 1,5-二氨基戊烷氨基甲酸酯

(PDAC)为原料,通过一体化发泡法制备了具有自修复和形状记忆性能的全生物基可降解环氧泡沫(如Fig.7 所示)。该泡沫由于含有刚性的氢化菲环结构,展现出良好的力学性能(压缩强度为(2.86±0.11) MPa)和热稳定性($T_{5\%}$为 239 ℃)。得益于网络中的动态 β-羟基酯键和叔胺的自催化行为,该泡沫具有快速自愈合和形状记忆特性,并且能在乙醇胺或 NaOH 溶液中快速降解。这种全生物质来源的可降解环氧泡沫有助于减少热固性泡沫引发的环境污染,推动循环经济的发展。

2.4 其他生物基聚合物泡沫

相比于其它泡沫,生物基聚酰胺泡沫具有优异的耐热性和低温抗冲击性,广泛应用于汽车部件、包装材料、鞋类、运动器械和医疗设备等领域。Chen 等[35]以衣康酸(IA)、Pripol™ 1009 和 Priamine™ 1075 为原料,通过一锅熔融缩聚法制备了 2 种完全可再生的环保型自愈合聚酰胺(PA)弹性体。随后,通过 $scCO_2$ 发泡制备了具有优异选择性吸油、可循环利用、稳定性好的微孔泡沫。Rwei 等[36]以生物基二聚体二胺 Priamine 1074、氨基己酸和己二酸为原料,通过逐步聚合制备了一系列新型聚酰胺弹性体,并利用 $scCO_2$ 发泡技术制备了具有高膨胀比(3.29~20.40)、优异尺寸稳定性、可回收和可再加工的微孔泡沫。Priamine 1074 的协同效应有效解决了传统聚酰胺 6 材料结晶度高、熔体强度不足而难以发泡的问题。

聚乳酸泡沫不仅具有高强度和优异的绝缘性能,还具有良好的可生物降解性,广泛应用于食品包装和生物医学等领域。Li 等[37]通过固相热拉伸和 $scCO_2$ 发泡技术制备了具有取向晶体结构、优异耐热性和高力学强度的共混泡沫。然而,由于其基体强度过高,该泡沫的膨胀倍率较低,限制了其实际应用。为解决这一问题,Zheng 等[38]通过引入 D-甘露糖醇(DM)来促进立方复合晶体的形成,成功制备了具有高膨胀比和高耐热性能的全生物基 PLA 微孔泡沫,该泡沫有潜力应用于热食品的包装。此外,以自然界丰富、生物相容性好的纤维素纳米纤维(CNF,直径 2~20 nm,长度 0.5~2 μm)为原料制备的 CNF 泡沫同样具有生物降解的优点,并符合泡沫轻质化和可持续发展的趋势,具有很好的应用前景。Huang 等[39]以 CNF 为基体,成功制备了具有高孔隙率(99.16%)、超低密度(0.0077 g/cm^3)和良好力学性能(压缩强度 224.8 kPa)的 CNF 泡沫。由于泡沫中含有丰富的羟基和羧基,其不仅可以作为亚甲基蓝的吸附剂(最大吸附量可达 430.33 mg/g),还可以高选择性地从混合的阳离子/阴离子染料溶液中去除阳离子 MB,并具有良好的可重复使用性。为进一步拓展 CNF 泡沫的应用,Hyun 等[40]通过墨水直写、3D 打印和原位聚合方法制备了具有三维结构的轻质导电 CNF 泡沫,其可作为生物资源多功能材料应用于电子器件封装、电磁屏蔽等领域。

3 结语与展望

以生物质为原料制备生物基聚合物泡沫,不仅具备传统泡沫轻质、隔热等优点,还可推动材料向低碳、可持续方向发展,预示着其在食品包装、保温、医疗等领域的广泛应用。然而,目前生物基聚合物泡沫的研究仍处于初步阶段,并面临着诸多挑战。(1)生物基单体种类有限,且大多数只能部分替代石油基衍生品;(2)大多数硬质生物基聚合物泡沫仍表现出脆性,抗断裂性较差,导致其在应用过程中易损坏,且难以降解回收,造成了严重的环境污染;(3)当前研究主要聚焦于材料性能,对其具体应用的探索仍处于初步阶段。因此,未来需要进一步开发价廉、易得的生物基单体和全生物基聚合物泡沫,有助于促进其商业化应用。此外,通过引入动态共价键(如动态酯键、亚胺键、二硫键等),赋予材料独特的响应特性(如自愈合、降解回收、形状记忆性等),有望拓宽生物基泡沫在智能器件领域的应用。

参考文献:

[1] Dsouza G C, Ng H, Charpentier P, *et al.* Recent developments in biobased foams and foam composites for construction applications[J]. ChemBioEng Reviews, 2023, 11: 7-38.

[2] Sarika P R, Nancarrow P, Khansaheb A, *et al.* Progress in bio-based phenolic foams: synthesis, properties, and applications[J]. ChemBioEng Reviews, 2021, 8: 612-632.

[3] Winkless L. Biobased polyurethane foams outperform those made from petroleum[J]. Materials Today, 2023, 67: 11-12.

[4] Huang X J, Yang X X, Liu H, *et al.* Bio-based thermosetting epoxy foams from epoxidized soybean oil and rosin with enhanced

properties[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 139: 111540.

[5] Li X H, Liu B W, Zheng L L, *et al.* Facile synthesis of formaldehyde-free bio-based thermoset resins for fabrication of highly efficient foams[J]. Polymers, 2022, 14: 5140.

[6] Coste G, Negrell C, Averous, L, *et al.* Green synthesis of biobased soft foams by the Aza-Michael reaction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 8549-8558.

[7] Pawar M S, Kadam A S, Dawane B S, *et al.* Synthesis and characterization of rigid polyurethane foams from algae oil using biobased chain extenders[J]. Polymer Bulletin, 2016, 73: 727-741.

[8] Li B, Zhao G Q, Wang, G L, *et al.* Super high-expansion poly (lactic acid) foams with excellent oil-adsorption and thermal-insulation properties fabricated by supercritical CO_2 foaming[J]. Advanced Sustainable Systems, 2021, 5: 200295.

[9] Yu K, Wu Y, Zhang X, *et al.* Microcellular open-cell poly (l-lactic acid)/poly (d-lactic acid) foams for oil-water separation prepared via supercritical CO_2 foaming[J]. Journal of CO_2 Utilization 2022, 65: 102219.

[10] Ranganathan P, Chen C W, Chou Y L, *et al.* Development of anti-shrinkage and high-elastic thermoplastic poly (ether-ester) elastomer foams via supercritical carbon dioxide foaming[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5: 9796-9806.

[11] Qiao Y J, Li Q W, Li Q, *et al.* Lightweight epoxy foams prepared with arranged hollow-glass-microspheres/epoxy hollow spheres[J]. Composites Communications, 2022, 33: 101197.

[12] Zhang D W, Burkes W L, Schoener C A, *et al.* Porous inorganic-organic shape memory polymers[J]. Polymer, 2012, 53: 2935-2941.

[13] Squeo E A, Quadrini F. Shape memory epoxy foams by solid-state foaming[J]. Smart Materials and Structures, 2010, 19: 105002.

[14] Jalalian M, Jiang Q, Coulon A, *et al.* Mechanically whipped phenolic froths as versatile templates for manufacturing phenolic and carbon foams[J]. Materials & Design, 2019, 168: 107658.

[15] Akdogan E, Erdem M. A comprehensive research of low-density bio-based rigid polyurethane foams from sugar beet pulp-based biopolyol: from closed-cell towards open-cell structure[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 200: 116809.

[16] Cui Z, Han J W, Sun J, *et al.* Preparation of aliphatic bio-based polyester polyols for water-blown and halogen-free flame retardant rigid polyurethane foam[J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 226: 110832.

[17] Kurańska M, Pinto J A, Salach K, *et al.* Synthesis of thermal insulating polyurethane foams from lignin and rapeseed based polyols: a comparative study[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 143: 111882.

[18] Gurgel D, Bresolin D, Sayer C, *et al.* Flexible polyurethane foams produced from industrial residues and castor oil[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 164: 113377.

[19] Quienne B, Cuminet F, Pinaud J, *et al.* Upcycling biobased polyurethane foams into thermosets: toward the closing of the loop[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 7041-7049.

[20] Li J R, Xu X B, Ma X Z, *et al.* Antimicrobial nonisocyanate polyurethane foam derived from lignin for wound healing[J]. ACS Applied Bio Materials, 2024, 7: 1301-1310.

[21] Purwanto N S, Chen Y, Torkelson J M. Reprocessable, bio-based, self-blowing non-isocyanate polyurethane network foams from cashew nutshell liquid[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5: 6651-6661.

[22] Blattmann H, Lauth M, Mülhaupt R. Flexible and bio-based nonisocyanate polyurethane (NIPU) foams[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301: 944-952.

[23] 周方浪, 郑志锋, 杨静, 等. 木质素基酚醛树脂泡沫的制备及性能研究[J]. 林产化学与工业, 2018, 38(6): 103-109.
Zhou F L, Zheng Z F, Yang J, *et al.* Preparation and characterization of lignin based phenolic foam[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2018, 38(6): 103-109.

[24] Gao C, Li M, Zhu C J, *et al.* One-pot depolymerization, demethylation and phenolation of lignin catalyzed by HBr under microwave irradiation for phenolic foam preparation[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 205: 108530.

[25] Li B, Wang Y, Mahmood N, *et al.* Preparation of bio-based phenol formaldehyde foams using depolymerized hydrolysis lignin[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 97: 409-416.

[26] Wang G H, Liu X Q, Zhang J Y, *et al.* One-pot lignin depolymerization and activation by solid acid catalytic phenolation for lightweight phenolic foam preparation[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 124: 216-225.

[27] Issaoui H, Sallem F, Lafaille J, *et al.* Biosorption of heavy metals from water onto phenolic foams based on tannins and lignin alkaline liquor[J]. International Journal of Environmental Research, 2021, 15: 369-381.

[28] Jing S L, Li T, Li X J, *et al.* Phenolic foams modified by cardanol through bisphenol modification[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131.

[29] Sarika P R, Nancarrow P, Makkawi Y, *et al.* Preparation and characterization of date palm bio-oil modified phenolic foam[J]. Polymers, 2024, 16: 1-17.

[30] Negrell C, Cornille A, Robin J, *et al.* New bio-based epoxy materials and foams from microalgal oil[J]. European Journal of

Lipid Science and Technology, 2016, 119: 1600214.

[31] Brown N F, Pradeep S A, Agnihotri S, *et al.* The power of processing: creating high strength foams from epoxidized pine oil[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 8641-8647.

[32] Agnihotri S, Shukla S, Pradeep S A, *et al.* Biobased thermosetting cellular blends: exploiting the ecological advantage of epoxidized soybean oil in structural foams[J]. Polymer, 2019, 177: 111-119.

[33] Altuna F I, Ruseckaite R A, Stefani P M. Biobased thermosetting epoxy foams: mechanical and thermal characterization[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3: 1406-1411.

[34] Tian Y B, Feng X Z, Wang C, *et al.* Fully biobased degradable vitrimer foams: mechanical robust, catalyst-free self-healing, and shape memory properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16: 6523-6532.

[35] Ranganathan P, Chen C W, Rwei S P. Highly stretchable fully biomass autonomic self-healing polyamide elastomers and their foam for selective oil absorption[J]. Polymers, 2021, 13: 3089

[36] Lee Y H, Lee C W, Chou C H, *et al.* Sustainable polyamide elastomers from a bio-based dimer diamine for fabricating highly expanded and facilely recyclable microcellular foams via supercritical CO_2 foaming[J]. European Polymer Journal, 2021, 160: 110765.

[37] Li R G, Zhao X W, Coates P, *et al.* Highly reinforced poly (lactic acid) foam fabricated by formation of a heat-resistant oriented stereocomplex crystalline structure[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9: 12674-12686.

[38] Li W W, Ren Q, Zhu X Y, *et al.* Enhanced heat resistance and compression strength of microcellular poly (lactic acid) foam by promoted stereocomplex crystallization with added D-Mannitol[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2022, 63: 102118.

[39] Lu B L, Lin Q, Yin Z, *et al.* Robust and lightweight bio-foam based on cellulose nanofibrils for high-efficient methylene blue adsorption[J]. Cellulose, 2021, 28: 273-288.

[40] Lee H, Kim S, Shin S, *et al.* 3D structure of lightweight, conductive cellulose nanofiber foam[J]. Carbohydrate Polymer, 2021, 253: 117238.

Progress in Research of Bio-Based Polymer Foams

Yabing Tian[1,2], Xuezhen Feng[1], Yali Wang[1], Shibin Shang[1], Jing Wang[1], Yuxiang Chen[1], Haibo Zhang[1]

(*1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China; 2. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China*)

ABSTRACT: Against the backdrop of escalating environmental pollution, the depletion of petroleum resources, and the drive toward carbon neutrality, replacing petrochemical resources with biomass-derived materials for the production of bio-based polymer foams has emerged as a key strategy for advancing foam materials toward low-carbon and sustainable development. This paper provided a comprehensive review of the preparation methods (including physical foaming, chemical foaming, and hollow microsphere filling) and current research progress of bio-based polymer foams, including bio-based polyurethane foam (PUF), phenolic foam (PF), and epoxy foam. Additionally, it discussed the advantages of bio-based polymer foams, identified existing research challenges, and explored future development trends and application prospects.

Keywords: biomass; foaming methods; polyurethane foam; phenolic foam; epoxy foam