

基于常温干燥法的纤维素基泡沫制备及性能分析

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.06.002

郝发义 胡丹 张自聪

上海理工大学
出版印刷与艺术设计学院
上海 200093

摘要:传统的石油基泡沫难以降解,因而带来环境污染和安全问题。纤维素基泡沫借助其可生物降解的天然特性,逐渐成为研究热点。然而,目前的成型技术在很大程度上依赖于干燥条件(如冷冻干燥和超临界干燥),存在干燥耗时长、成本高的问题,因而难以实现泡沫的规模化生产。为解决此问题,提出一种常温干燥制备可再生纤维素基泡沫的新方法。以纸浆纤维为主料、纳米纤维素为黏结剂、聚乙烯醇作为纤维分散剂和泡沫助剂,经过充分混合、发泡、排水和干燥后,制成纤维素基泡沫。最后,测试泡沫密度、孔隙率,分析导热性能、力学性能。结果表明:制备的纤维素基泡沫具有密度低($(0.015 \pm 0.002) \sim (0.028 \pm 0.004) \text{ g/cm}^3$)、孔隙率高($>98\%$)、热导率低($(0.060 \pm 0.003) \sim (0.069 \pm 0.003) \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)等特点。纤维素基泡沫在80%应变下的最大应力值为59.366 kPa,比其他文献报道的类似纳米纤维素基泡沫高37.1%。未来,纤维素基泡沫有望替代石油基泡沫,在冷链运输过程中对产品进行缓冲保护和隔热保温。

关键词:纤维素基泡沫; 常温干燥法; 漂白亚硫酸盐针叶木浆; 纳米纤维素; 热导率; 力学性能

中图分类号: TB484.9

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)06-0009-08

引文格式: 郝发义, 胡丹, 张自聪. 基于常温干燥法的纤维素基泡沫制备及性能分析[J]. 包装学报, 2023, 15(6): 9-16.

1 研究背景

在包装领域,泡沫塑料可用于家用电器、电子产品等易碎物品的缓冲保护^[1],以减少外界传递给内部产品的冲击和振动;泡沫塑料还能用于药品、生鲜等温敏产品的隔热保护,以确保产品不受外部环境温度的影响^[2-3]。目前,用于包装领域的泡沫塑料主要有发泡聚苯乙烯(expanded polystyrene, EPS)、发泡聚丙烯(expanded polypropylene, EPP)等。然而,石油基泡沫大多数是一次性的、不可降解的、不可再生的,它们的废弃物给环境带来了严重的污染^[4]。因

而开发环境友好型的泡沫材料来代替传统泡沫材料具有重要意义。

目前,可降解泡沫塑料主要分为淀粉基泡沫、聚乳酸基泡沫和纤维素基泡沫^[5-6]。学界对纤维素基泡沫进行了大量的研究和开发。制备纤维素基泡沫采用的干燥法包括超临界干燥法、冷冻干燥法和常温干燥法。M. Farooq等^[7]通过冷冻干燥法将碳酸氢钠与纤维素纳米纤维(cellulose nanofibrils, CNF)悬浮液制备出阻燃性泡沫。Jiang S.等^[8]将超临界干燥法和冷冻干燥法结合,使用海藻酸钠、无毒硼酸和硼酸盐一起作为甲基三甲氧基硅烷交联CNF的阻

收稿日期: 2023-06-01

作者简介: 郝发义(1978-),男,河南周口人,上海理工大学讲师,博士,主要研究方向为绿色包装材料、冷链包装,
E-mail: haofayi@usst.edu.cn

燃剂，制备出具有低热导率和自熄性等特点的泡沫产品。González-Ugarte A. S. 等^[9]使用冷冻干燥法和真空干燥法，用 CNF、纤维素纳米晶体（cellulose nanocrystals, CNC）和高岭土制备微纤化纤维素复合材料，并分析了泡沫结构和性能之间的关系。然而，以 CNF 作为制造纤维素基泡沫的主要原料，CNF 复杂的提取工艺和高昂的成本以及采用超临界干燥法和冷冻干燥法所需的设备昂贵、干燥条件复杂、干燥时间长（在 20 h 以上），都阻碍了这种可生物降解泡沫的大规模生产和应用^[10-13]。常温干燥法操作简单、能耗低，是比较有应用前景的干燥工艺。Chen L. 等^[14]通过常温干燥法开发出一种可生物降解的纤维素/膨润土泡沫。该泡沫具有较高的机械强度和出色的热稳定性。N. T. Cervin 等^[15]通过常温干燥表面改性纳米纤维素（nanofibrillated cellulose, NFC）稳定的湿泡沫，制备了轻质、多孔纤维素基泡沫。N. T. Cervin 等^[16]用常温干燥法制备了具有低密度、高孔隙率、耐水和耐湿性的泡沫。但目前文献报道的干燥时间在 16 h 以上，干燥效率低，并且制备泡沫的预处理过程较为复杂。

为简化制备纤维素基泡沫工艺、降低生产成本、提高生产效率，本文采用常温干燥法，以纸浆纤维为主要原料、十二烷基硫酸钠（sodium dodecyl sulfate, SDS）为发泡剂，添加 CNF 和聚乙烯醇（polyvinyl alcohol, PVA）制得纤维素基泡沫，并分析纤维素基泡沫的压缩性能和导热性能。添加 CNF 可增强湿泡沫的稳定性，降低干燥过程中泡沫的塌陷率和体积收缩率。添加 PVA 可促进湿泡沫发泡，增强泡沫强度。

2 实验

2.1 实验材料和仪器

主要材料：漂白亚硫酸盐针叶木浆，大连扬润贸易有限公司；CNF，含量 99.6%，桂林奇宏科技有限公司；PVA，分析纯，无锡亚泰联合化工有限公司；SDS，分析纯，上海泰坦科技有限公司。

主要仪器：磨粉机，924D 型，中山市惠人电器有限公司；电子天平，AL-104 型，精度为 0.001 g，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；分散机，FS-400D 型，杭州齐威仪器有限公司；电热恒温鼓风干燥箱，DHG-9040AS 型，嘉兴市中新医疗仪器有限公司；扫描电子显微镜，Quanta 450 型，美国

FEI 公司；多功能快速导热系数测试仪，DRE-III 型，湖南湘潭湘仪仪器有限公司；万能测试仪，3366 型，美国 INSTRON 公司。

2.2 纤维素基泡沫的制备

图 1 为纤维素基泡沫的整个制备过程。所有纸浆纤维都由磨粉机制得。先用磨粉机研磨干纸浆，制成短纤维，将干纤维完全分散在去离子水里，浸泡 24 h；然后将纤维与去离子水混合溶液搅拌 20 min，加入 CNF 并以 3000 r/min 搅拌形成稳定的凝胶状悬浮液，在悬浮液中加入 SDS 和 PVA，并以 3000 r/min 搅拌 40 min，使其发泡；将完全发泡的湿泡沫倒入模具中，室温下静置 30 min，以排出多余的水分；将排水后的样品放入鼓风干燥箱里，以 80 °C 干燥 5 h 后取下模具，将半干的样品进一步干燥 2 h，得到最终的产品。制备泡沫所用的原料及其配比见表 1。

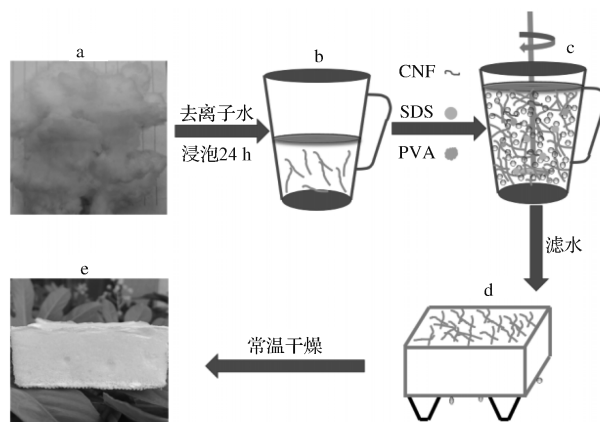


图 1 纤维素基泡沫制备流程图

Fig. 1 Flow chart of the bleached pulp and cellulose nanofibrils-based foam preparation

表 1 纤维素基泡沫配比

Table 1 Formulation ratio of the bleached pulp and cellulose nanofibrils-based foam

样品名称	$m_{\text{纤维}}/\text{g}$	$V_{\text{水}}/\text{mL}$	m_{CNF}/g	m_{PVA}/g	m_{SDS}/g
A1	15	600	2	4	1.2
A2	16	600	2	4	1.2
A3	17	600	2	4	1.2
A4	18	600	2	4	1.2
A5	16	600	3	4	1.2
A6	17	600	3	4	1.2

2.3 性能测试及表征

2.3.1 湿泡沫的发泡性能和短期稳定性

在凝胶状悬浮液中加入 SDS 与 PVA，继续搅拌

40 min, 每隔 4 min 记录一次湿泡沫的体积。据此, 对不同配比的湿泡沫发泡性能进行评价。

将 90 mL 完全发泡的湿泡沫倒入量筒中观察 180 min, 测量不同时间段的排水量。以不同时间段的湿泡沫体积与初始体积之比表征湿泡沫的稳定性(式(1))。根据式(1)得到的数据绘制湿泡沫短期稳定性曲线。

$$\varphi = \frac{V_0 - V_m}{V_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: V_0 为原始湿泡沫体积, mL;

V_m 为湿泡沫的实测排水量, mL。

2.3.2 干泡沫的密度和孔隙率

测定干燥样品的密度和孔隙率, 分析泡沫的气孔。根据式(2), 利用体积和质量比计算泡沫的密度。根据式(3), 利用泡沫的密度和木纤维的密度($\rho_s \approx 1.5 \text{ g/cm}^3$) 计算纤维素基泡沫的孔隙率^[17]。

$$\rho_f = \frac{m}{V}, \quad (2)$$

$$P = \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \times 100\%, \quad (3)$$

式中: m 为干燥泡沫的质量, g;

V 为干燥泡沫的体积, cm^3 ;

ρ_f 为干燥泡沫的密度, g/cm^3 ;

ρ_s 为木纤维的密度, g/cm^3 。

2.3.3 泡沫结构

将每个样品切成大小相同的薄片, 并在表面镀 8 nm 的铂层, 采用扫描电子显微镜进行形貌表征。扫描采用 20 kV 加速电压。

根据 GB/T 8813—2008《硬质泡沫塑料 压缩性能的测定》, 使用万能测试仪测量干泡沫的压缩性能。为了确保实验的准确性, 将样品切割成 $9 \text{ cm} \times 9 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的泡沫立方体。试验机的运行速率设定为 5.08 mm/min。每个泡沫重复测试 4 次,

得到泡沫在 0%~85% 应变范围内沿厚度方向的应力-应变曲线。

2.3.4 导热性能测试

使用稳态测量法, 采用多功能快速导热测试仪研究泡沫的导热性能。干燥泡沫尺寸均为 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 。实验前不对泡沫进一步处理, 直接在室温下进行测试, 每个样品重复测量 5 次, 计算热导率的平均值。

3 结果与讨论

3.1 湿泡沫的发泡性能及短期稳定性

湿泡沫体积随时间变化的趋势图如图 2 所示。图 3 为湿泡沫发泡的初始状态和发泡 40 min 后的状态。在凝胶状悬浮液里加入 SDS 和 PVA 以后, 随着搅拌的进行, 大量空气进入湿泡沫里形成气泡。在 0~35 min, 湿泡沫的体积随着时间的延长不断增大, 在 35~40 min 继续搅拌, 湿泡沫体积趋于稳定。湿泡沫 A1 和 A2 的最终发泡体积最大, 均为 1820 mL, 而湿泡沫 A4 的最终发泡体积最小, 这是因为随着纸浆纤维含量的增加, 悬浮液的发泡性能受到限制。

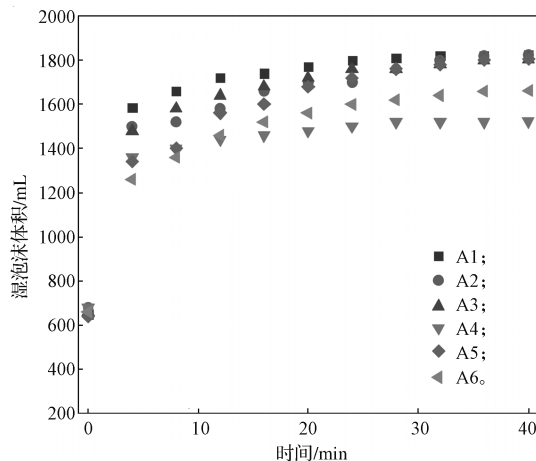
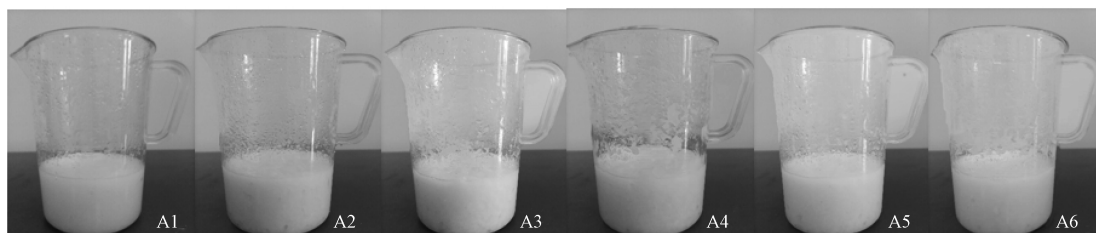
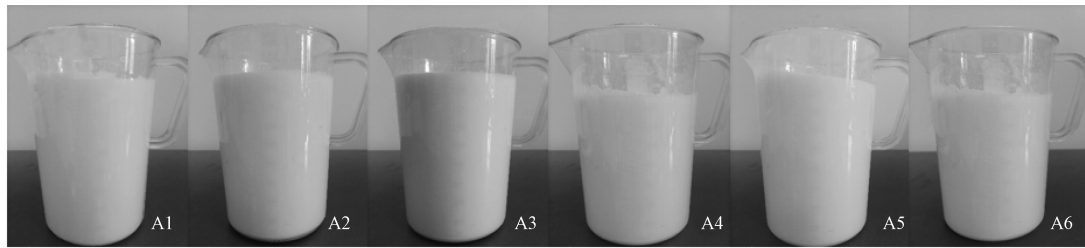


图 2 湿泡沫体积随时间变化趋势

Fig. 2 Volume change of wet foam with time



a) 0 min



b) 40 min

图3 湿泡沫的初始状态和发泡40 min的状态比较

Fig. 3 Comparison of the initial state of wet foam and the state of foaming for 40 min

湿泡沫的短期稳定性随时间变化的趋势图如图4所示。图5为湿泡沫发泡后的初始状态和静置180 min的状态。随着静置时间的延长,湿泡沫的气泡体积增大,气泡壁逐渐变薄甚至破裂。这种现象是由气泡聚并、奥斯特瓦尔德熟化而造成^[18]。CNF添加量为2 g的湿泡沫(A1~A4样品)经过180 min静置后排水量较大,最终体积下降至原始体积的78%左右。静置前20 min, A1~A4样品的体积保持恒定,20 min后迅速减小,在145 min左右达到相对稳定状态。相比之下,A5和A6样品的体积在整个观察过程中保持不变。结果表明,CNF含量较高时,其与水的结合能力较强,从而降低了湿泡沫的排水能力,使得湿泡沫的稳定性增加。

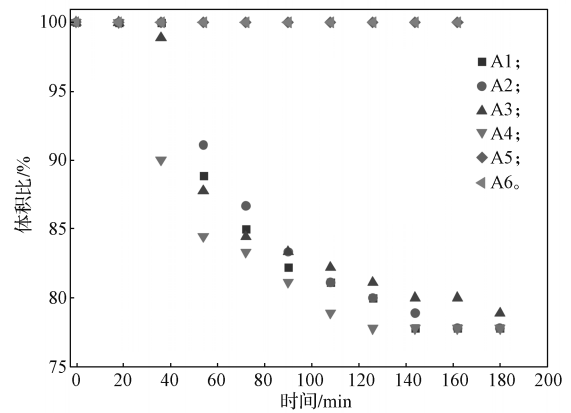
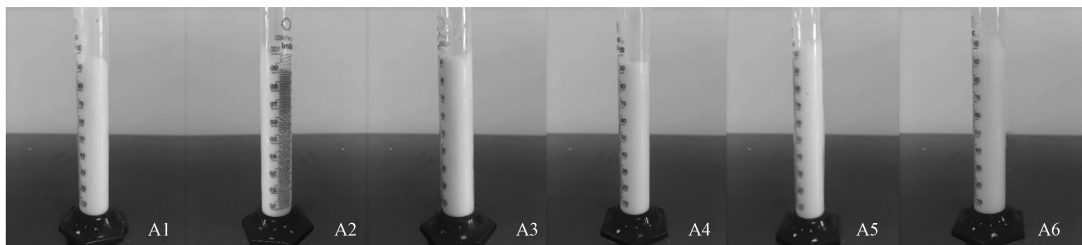
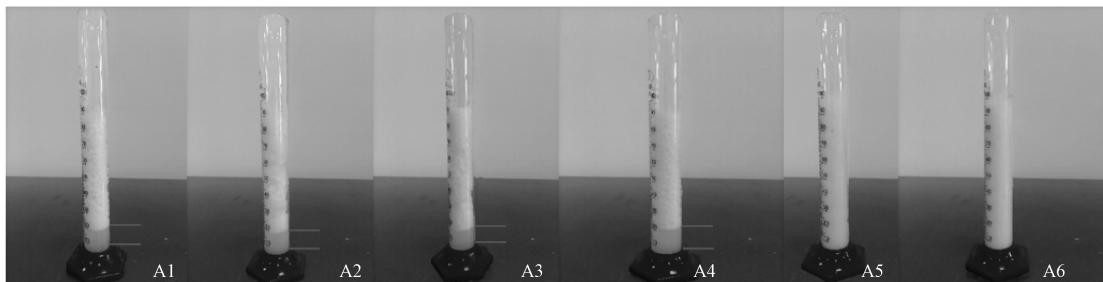


图4 湿泡沫稳定性随时间的变化趋势

Fig. 4 Stability change of wet foam with time



a) 0 min

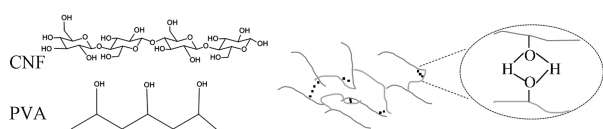


b) 180 min

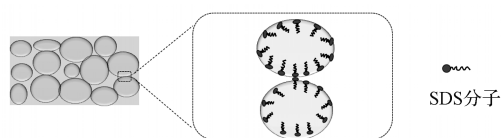
图5 湿泡沫初始状态和静置180 min的状态比较

Fig. 5 Comparison of the initial state of wet foam and the state of standing for 180 min

湿泡沫的稳定性好可以归因于 CNF 和 PVA 的相互作用以及表面活性剂的加入。CNF 和 PVA 都含有羟基 (R—OH)，如图 6a 所示。湿泡沫中 CNF 与 PVA 所含的羟基会形成分子间氢键，此种方式形成的分子间作用力使得湿泡沫更加稳定。同时，SDS 是一种阴离子型的表面活性剂，含有阴离子基团 ($-\text{OSO}_3^-$)，由疏水尾部和亲水头部构成。由于疏水尾部与空气、亲水头部与水分子选择性黏附，SDS 易于吸附在空气-水界面上。因此，SDS 的吸附使泡沫的界面张力降低，使两个靠近的气泡之间产生排斥力，抑制气泡之间的聚并。然而，SDS 的吸附是可逆的，这意味着泡沫的稳定性是有限的。随后的重力、毛细吸力、气泡的聚并或奥斯特瓦尔德熟化等作用引起的排液也会导致泡沫的失稳和破裂^[19-20]。



a) CNF 和 PVA 之间的氢键示意图



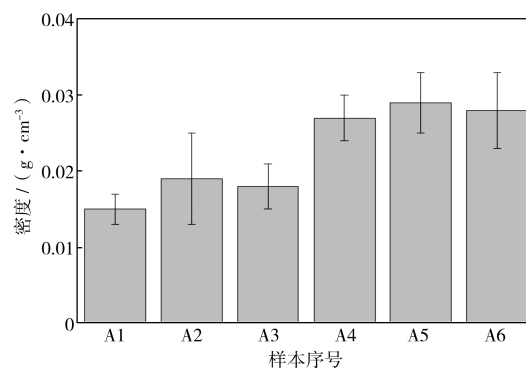
b) 由表面活性剂形成的气泡示意图

图 6 湿泡沫稳定性分析示意图

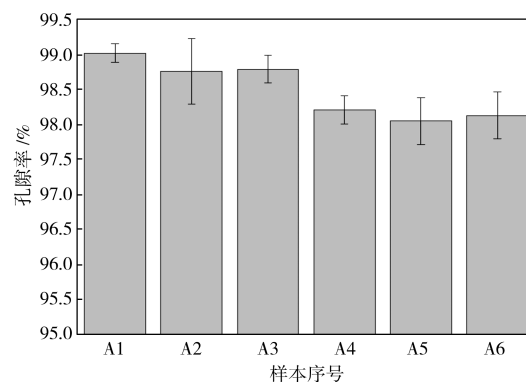
Fig. 6 Schematic diagram of stability analysis of wet foam

3.2 密度和孔隙率

A1~A6 样本的密度和孔隙率如图 7 所示。由图 7 可知，纤维素基泡沫的密度在 $(0.015 \pm 0.002) \sim (0.028 \pm 0.004) \text{ g/cm}^3$ 之间，孔隙率范围为 $(98.050 \pm 0.333)\% \sim (99.020 \pm 0.133)\%$ 。与早期的研究结果相比，本研究中的干泡沫密度较低^[21]。CNF 的浓度对泡沫的密度和孔隙率有直接影响。与 A2 和 A3 相比，含有更多 CNF 的 A5 和 A6 的密度更高，但孔隙率更低，即从理论上来说，A5、A6 单位体积的泡沫拥有较少的气孔，它们的结构更加密实。另一方面，加入 PVA 和 SDS 后湿泡沫会产生不同数量的气泡，最终得到的湿泡沫体积和稳定性不同，从而导致干燥时在厚度方向上的收缩率不同。也就是说，湿泡沫的发泡能力对泡沫的密度和孔隙率有显著的影响。



a) 密度



b) 孔隙率

图 7 样本的密度和孔隙率

Fig. 7 Density and porosity of different samples

3.3 泡沫结构

为了解纸浆纤维对纤维素基泡沫结构的影响，对样本 A2、A3、A4 的电镜图进行分析。如图 8 所示为纤维素基泡沫的三维网络结构。

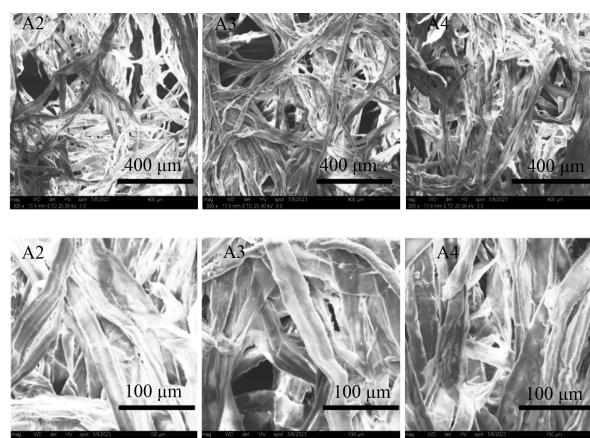


图 8 泡沫的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of foams

从 SEM 图可以观察到，泡沫具有高度无序的层状组装结构，与目前研究的大多数纤维素基泡沫结构相似^[22]。纤维素基泡沫的制备没有用到腐蚀性的化

学试剂, 因此纸浆纤维得以很好的保存。从高倍率的 SEM 图可以更好地观察到更小范围的泡沫内部网状结构。所有样品均显示出大量的杆状连接的交织网络结构。每个泡沫内部的孔隙都是不规则的。结果表明, 随着纸浆纤维浓度的增加, 纤维素基泡沫的孔隙尺寸变小, 骨架网络更加致密。样品 A4 的纸浆纤维网络密度较大, 而样品 A2 的纸浆纤维网络孔径最大。此外, 纤维在泡沫内的杂乱排列可以显著改善泡沫的压缩性能。

压缩性能是泡沫的重要指标。本研究对样品进行了一系列的应力-应变试验。如图 9 所示, 纤维素基泡沫的 3 个方向定义为 X-Y-Z, 压缩方向为 Z 轴方向。不同配比的纤维素基泡沫在 Z 轴方向的应力-应变曲线如图 10 所示。

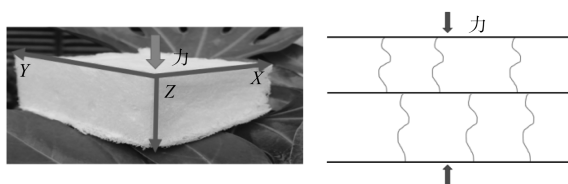


图 9 泡沫的力方向示意图

Fig. 9 Force direction diagram of foams

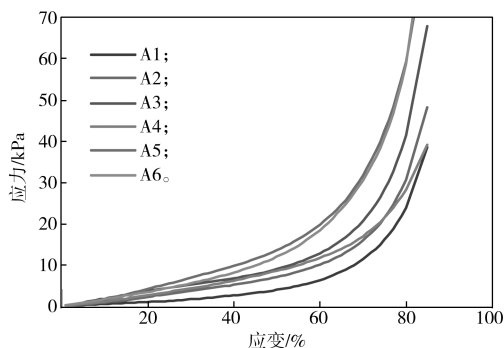


图 10 泡沫材料的应力-应变曲线

Fig. 10 Stress-strain curves of foams

由图 9 和 10 可知, 1) CNF 添加量为 2 g 和 3 g 的样品表现出显著不同的趋势。例如, 在 60% 应变下, A1~A4 的应力值均小于 13 kPa, 而 A5 和 A6 的应力值分别为 18.548 kPa 和 19.927 kPa。2) 所有纤维素基泡沫在载荷作用下均表现出应力平台区和致密化区两个区域。在应变达到 60% 之前, 试样应力逐渐增大; 一旦应变超过 60%, 泡沫出现了致密化现象, 应力迅速增大。综上所述, 纤维素基泡沫中被破坏、封闭的孔隙导致了曲线的非线性行为, 从而使泡沫弹性下降。但在较低应变下, 曲线无疑是线性的, 因此,

试样具有一定的承载能力。A1 的曲线趋于平缓, 这可能是相同载荷下的泡沫毛细管壁被压溃所致。在 80% 应变下, A5 和 A6 的应力分别为 59.366 kPa 和 58.814 kPa, 比文献 [10] 中具有相同 CNF 浓度的泡沫分别高 37.1% 和 35.8%, 表明本研究所得泡沫具有更高的压缩强度。

3.4 导热性能分析

各样品的热导率如图 11 所示。由图 11 可知, 所得样品 A1~A6 的热导率值在 $(0.060 \pm 0.003) \sim (0.069 \pm 0.003) \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之间。该值与其它研究的纳米纤维素基泡沫和纸浆纤维素基泡沫的相当, 已报导的热导率主要在 $0.018 \sim 0.075 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之间 [23-25]。

在泡沫密度一定的情况下, 孔尺寸越小、单位面积泡沫孔数量越多的样品, 其保温性能越好 [26]。A4 的热导率最高 $(0.069 \pm 0.003) \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 高于聚氨酯泡沫 ($\sim 0.032 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、聚苯乙烯泡沫 ($\sim 0.034 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 等石油基保温材料 [27], 小于纤维增强复合保温材料的基本要求值 ($0.070 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) [28], 因此, 本研究制备的纤维素基泡沫也可考虑作为保温材料应用。从环保角度看, 纤维素基泡沫材料通过进一步的工艺优化, 可以替代现有的商用保温泡沫材料, 具有广阔的应用前景。

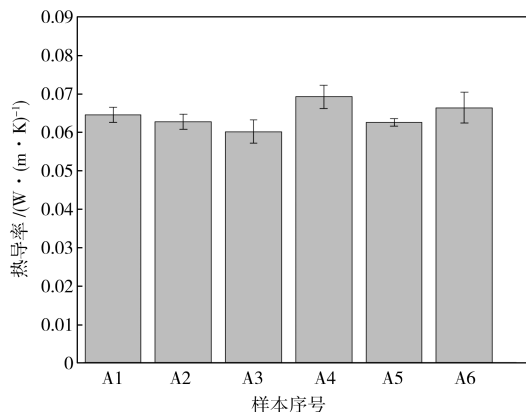


图 11 样本热导率

Fig. 11 Thermal conductivity of the samples

4 结语

本文采用一种简单的常温干燥方法制备了具有一定力学和保温性能的纤维素基泡沫。由生物基材料纸浆纤维和 CNF 组成的泡沫具有密度小 ($< 0.033 \text{ g}/\text{cm}^3$)、孔隙率高 ($> 98\%$)、力学性能好等特点。纤维素基泡沫的压缩强度高于具有相同 CNF 浓度的泡沫, 如样品 A5 的应力值比文献 [10] 报导的泡沫

应力值高 37.1%。纤维素基泡沫的热导率小于 0.070 W/(m·K), 可以满足纤维增强复合保温材料的基本要求。研究表明, 通过调节纸浆纤维和 CNF 的浓度可以控制泡沫密度。CNF 与 PVA 之间的氢键相互作用减少了气泡的破裂, 有利于纤维素基泡沫的力学性能提高。干泡沫内部的纸浆纤维网络的复杂交联利于增强其强度, 也有效地减少了干泡沫的空洞或变形。这说明在不同浓度的纸浆纤维下, 纤维素基泡沫的力学性能是可以改变的。此外, 泡沫的制备过程不需要专用设备。部分泡沫样品静置时虽然没有排出水分, 但是干燥时间均未超过 7 h, 可见整体制备效率得到一定程度的提升。

PVA 和 CNF 都是环保材料, 因此纤维素基泡沫对环境的影响很小。与现有的冷冻干燥和超临界干燥技术相比, 本文新型高效的泡沫制备工艺能节省时间, 更容易扩大规模生产。纤维素基泡沫为生物降解泡沫领域开辟了新的方向。

参考文献:

- [1] MOTLOUNG M P, OJIJO V, BANDYOPADHYAY J, et al. Cellulose Nanostructure-Based Biodegradable Nanocomposite Foams: A Brief Overview on the Recent Advancements and Perspectives[J]. *Polymers*, 2019, 11(8): 1270.
- [2] MANZOCCO L, MIKKONEN K S, GARCÍA-GONZÁLEZ C A. Aerogels as Porous Structures for Food Applications: Smart Ingredients and Novel Packaging Materials[J]. *Food Structure*, 2021, 28: 100188.
- [3] ILLERA D, MESA J A, GOMEZ H, et al. Cellulose Aerogels for Thermal Insulation in Buildings: Trends and Challenges[J]. *Coatings*, 2018, 8(10): 345.
- [4] ANTONINI C, WU T T, ZIMMERMANN T, et al. Ultra-Porous Nanocellulose Foams: A Facile and Scalable Fabrication Approach[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(8): 1142.
- [5] 郑进宝, 李琛. 淀粉基包装材料疏水性改善研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(6): 3089-3102.
ZHENG Jinbao, LI Chen. Research Progress in Improving Hydrophobicity of Starch-Based Packaging Materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(6): 3089-3102.
- [6] 纪国营, 王继文, 翟文涛, 等. 聚乳酸/淀粉生物基复合材料的发泡[J]. *塑料*, 2013, 42(6): 54-57.
JI Guoying, WANG Jiwen, ZHAI Wentao, et al. Foaming of PLA/Starch Biocomposite[J]. *Plastics*, 2013, 42(6): 54-57.
- [7] FAROOQ M, SIPPONEN M H, SEPPÄLÄ A, et al. Eco-Friendly Flame-Retardant Cellulose Nanofibril Aerogels by Incorporating Sodium Bicarbonate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(32): 27407-27415.
- [8] JIANG S, ZHANG M L, LI M M, et al. Cellulose-Based Composite Thermal-Insulating Foams Toward Eco-Friendly, Flexible and Flame-Retardant[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118544.
- [9] GONZÁLEZ-UGARTE A S, HAFEZ I, TAJVIDI M. Characterization and Properties of Hybrid Foams from Nanocellulose and Kaolin-Microfibrillated Cellulose Composite[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 17459.
- [10] PARK S Y, GOO S, SHIN H, et al. Structural Properties of Cellulose Nanofibril Foam Depending on Wet Foaming Conditions in Pickering Stabilization[J]. *Cellulose*, 2021, 28(16): 10291-10304.
- [11] WICKLEIN B, KOCJAN A, SALAZAR-ALVAREZ G, et al. Thermally Insulating and Fire-Retardant Lightweight Anisotropic Foams Based on Nanocellulose and Graphene Oxide[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(3): 277-283.
- [12] FERREIRA E S, CRANSTON E D, REZENDE C A. Naturally Hydrophobic Foams from Lignocellulosic Fibers Prepared by Oven-Drying[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(22): 8267-8278.
- [13] FLEURY B, ABRAHAM E, DE LA CRUZ J A, et al. Aerogel from Sustainably Grown Bacterial Cellulose Pellicles as a Thermally Insulative Film for Building Envelopes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(30): 34115-34121.
- [14] CHEN L, WANG S H, WANG S S, et al. Scalable Production of Biodegradable, Recyclable, Sustainable Cellulose-Mineral Foams via Coordination Interaction Assisted Ambient Drying[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10): 16414-16425.
- [15] CERVIN N T, ANDERSSON L, NG J B S, et al. Lightweight and Strong Cellulose Materials Made from Aqueous Foams Stabilized by Nanofibrillated Cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(2): 503-511.
- [16] CERVIN N T, JOHANSSON E, LARSSON P A, et al. Strong, Water-Durable, and Wet-Resilient Cellulose Nanofibril-Stabilized Foams from Oven Drying[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(18): 11682-11689.
- [17] HU T Q. *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*[M]. Berlin: Springer, 2002: 81-99.
- [18] DENKOV N, TCHOLAKOVA S, POLITOVA-BRINKOVA N. Physicochemical Control of Foam Properties[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface*

- Science, 2020, 50: 101376.
- [19] GORDEYEVA K. Design, Processing and Properties of Lightweight Foams from Cellulose Nanofibers[D]. Stockholm: Stockholm University, 2018.
- [20] RIO E, DRENCKHAN W, SALONEN A, et al. Unusually Stable Liquid Foams[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 205: 74–86.
- [21] WANG R L, CHEN C J, PANG Z Q, et al. Fabrication of Cellulose-Graphite Foam via Ion Cross-Linking and Ambient-Drying[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(10): 3931–3938.
- [22] LI J B, YANG X, XIU H J, et al. Structure and Performance Control of Plant Fiber Based Foam Material by Fibrillation via Refining Treatment[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 128: 186–193.
- [23] WU M Y, YU G, CHEN W, et al. A Pulp Foam with Highly Improved Physical Strength, Fire-Resistance and Antibiosis by Incorporation of Chitosan and CPAM[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 278: 118963.
- [24] LUJAN L, GOÑI M L, MARTINI R. Cellulose-Chitosan Biodegradable Materials for Insulating Applications[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(36): 12000–12008.
- [25] HE S H, LIU C, CHI X W, et al. Bio-Inspired Lightweight Pulp Foams with Improved Mechanical Property and Flame Retardancy via Borate Cross-Linking[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 34–42.
- [26] APOSTOLOPOULOU-KALKAVOURA V, MUNIER P, BERGSTRÖM L. Thermally Insulating Nanocellulose-Based Materials[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(28): e2001839.
- [27] KOH H W, LE D K, NG G N, et al. Advanced Recycled Polyethylene Terephthalate Aerogels from Plastic Waste for Acoustic and Thermal Insulation Applications[J]. *Gels*, 2018, 4(2): 43.
- [28] LI J B, CHENG R, XIU H J, et al. Pore Structure and Pertinent Physical Properties of Nanofibrillated Cellulose (NFC)-Based Foam Materials[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 201: 141–150.

(责任编辑: 邓彬)

Preparation and Characterization of Cellulose-Based Foam via Ambient Drying

HAO Fayi, HU Dan, ZHANG Zicong

(College of Communication and Art Design, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 20093, China)

Abstract: Conventional fossil-based foam is difficult to degrade, it therefore raises the problems of environmental pollution and safety issues. Cellulose foam has gradually become a research focus by virtue of its biodegradable natural characteristics. However, the current forming technologies depend heavily on the drying conditions, such as freeze drying and supercritical drying, which are time-consuming and high costly, therefore, the foams production can hardly be scaled up. To solve this problem, a new method of ambient drying to prepare an all-renewable fiber-based foams was investigated. With pulp fiber as the main material, cellulose nanofibrils as the binder in the fiber-based foams network, and the polyvinyl alcohol added as a fiber dispersant and foaming additives, the foam was obtained by thoroughly stirring the fiber solution and drained and dried at ambient temperature. Finally, foam density and porosity were tested, thermal conductivity and mechanical properties were analyzed. It was found that the fiber-based foams prepared exhibited low density in the range of $(0.015 \pm 0.002) \sim (0.029 \pm 0.004) \text{ g/cm}^3$, high porosity ($> 98\%$), low thermal conductivity (The values of the thermal conductivities of fiber-based foams were in the range of $((0.060 \pm 0.003) \sim (0.069 \pm 0.003) \text{ W/(m}\cdot\text{K)})$). The fiber-based foam exhibited a maximum stress of 59.366 kPa at 80% strain, with the value 37.1% higher than that of similar cellulose nanofibrils foam reported. The fiber-based foam could be considered to replace fossil-based foam in the mechanical protection of products from damage and thermal insulation in cold-chain transportation.

Keywords: cellulose nanofibrils-based foam; ambient drying; bleached sulfite softwood pulp; cellulose nanofibrils; thermal conductivity; mechanical property