

# 3种试剂对单宁/呋喃泡沫塑料的改性研究

李进兴,徐 洋,周晓剑\*,张 俊,杜官本

(西南林业大学,云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室,昆明 云南 650224)

**摘要:**为改善单宁/呋喃泡沫塑料的性能,选取硼酸、磷酸和甲基膦酸二甲酯3种试剂对以粉末状杨梅单宁和糠醇为主要原料制备成的生物质硬质泡沫塑料进行改性研究,阐述了其制备工艺,分析了3种改性剂对泡沫基本性能的影响。结果表明,3种改性剂的加入明显改善了泡沫的阻燃性、易脆性、保温性和尺寸稳定性。综合分析得出,磷酸溶液对泡沫的改性效果最佳,少量磷酸加入后,泡沫氧指数为38.59%,提高了11%;粉末化程度降低了24%;发泡时间从210 s缩短至127 s,大大提升了发泡速率。DMMP改性后,泡沫导热系数从 $0.029\ 6\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 降低至 $0.024\ 4\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ,降低了18%。

**关键词:**单宁泡沫;硼酸;磷酸;甲基膦酸二甲酯;改性研究

**中图分类号:**TB332      **文献标志码:**A      **文章编号:**1001-7461(2020)03-0218-06

Modification of Tannin/Furanic Foam by Three Reagents

LI Jin-xing, XU Yang, ZHOU Xiao-jian\*, ZHANG Jun, DU Guan-ben

(Yunnan Provincial Key Laboratory of Wood Adhesives and Glued Products, Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan 650224, China)

**Abstract:** In order to improve the performances of the tannin-furan based foam, three reagents, including boric acid, phosphoric acid and dimethyl methylphosphonate (DMMP) were used to conduct the modification of the foam prepared by using bayberry tannin and furfural alcohol as main stuffs. The foaming process was introduced. Effects of those three reagents on the basic performances of the foam materials were analyzed. The results showed that the flame retardance, friability and thermal insulation as well as the dimension stability were improved significantly with three reagents. The comprehensive analysis showed that the best modification effect was obtained by adding phosphoric acid. After the addition of small amount of phosphoric acid, the oxygen index of the foam was 38.59%, increased by 11%, while the friability decreased by 24%, the foaming time shorted from 210 s to 127 s, which significantly increased the foaming efficiency. The thermal conductivity decreased from  $0.029\ 6$  to  $0.024\ 4\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  with DMMP modification, decreased by 18%.

**Key words:**tannin foam; boric acid; phosphoric acid; DMMP; modification

过去十几年,单宁/呋喃泡沫材料由于制备原料可再生、天然环保,具有轻质、优异的阻燃、保温和力学特性及尺寸稳定性而备受关注<sup>[1-4]</sup>。与其他已经商业化的合成树脂泡沫类似,单宁/呋喃泡沫可分为硬质、半硬质及弹性泡沫,可根据发泡配方和工艺条件进行调节,以获得不同属性的泡沫材料<sup>[5-9]</sup>。目前,绝大多数的研究主要集中于硬质单宁/呋喃泡沫

材料<sup>[10-11]</sup>,研究发现,硬质单宁/呋喃泡沫抗压强度暂不能达到工业化应用对泡沫材料的强度要求,另外,该泡沫与酚醛树脂泡沫一样,易脆,不利于大规模工业化生产,因此,泡沫材料的增强改性成为当前研究急需解决的问题。

在单宁/呋喃泡沫的改性研究中,出于泡沫孔径大小及孔壁尺寸考虑,一些无机和有机纳米材料均

收稿日期:2019-09-28 修回日期:2019-10-16

基金项目:国家自然科学基金(NSFC 31760187);云南省应用基础研究面上项目(2017FB060);云南省中青年学术和技术带头人后备人才(2019HB026);云南省“万人计划”青年拔尖人才。

作者简介:李进兴。研究方向:木结构与家具。E-mail:530326341@qq.com

\*通信作者:周晓剑,博士,副研究员。研究方向:木材胶黏剂与木质复合材料。E-mail:xiaojianzhou@hotmail.com

用来对泡沫进行增强改性,例如,纳米黏土和碳纳米管被用来对单宁/呋喃泡沫及其他泡沫材料进行增强改性<sup>[12-16]</sup>,研究证实,极少量(0.1%~2%)纳米蒙脱土和多壁碳纳米管可对单宁/呋喃泡沫进行有效增强。相对于无机增强材料的不可再生特性,有机纳米材料被认为是一种最有前途的改性材料,纤维素微纤维、纤维素纳米结晶和纳米纤维的加入有效增强了生物质基聚氨酯泡沫材料<sup>[17-23]</sup>和单宁树脂泡沫<sup>[24]</sup>。但是,由于极性的不同,纳米材料作为添加剂加入后,容易在基体改性树脂中造成团聚,进而影响目标材料的增强。共溶协助溶剂互换法、均质处理、超声处理等手段可有效解决纳米材料的分散问题,为进一步增强材料的力学性能提供方案<sup>[22,25]</sup>。另外,其他一些树脂材料的加入亦可对单宁/呋喃泡沫材料实现增强,如异氰酸酯、多端基的超支化聚合物等<sup>[26,27]</sup>。少量超支化聚合物的加入可增强泡沫材料抗压缩强度37%,提高幅度明显,但异氰酸酯树脂的加入在实现强度增强的同时大幅度提高了泡沫材料的表观密度,所以,材料的增强是来自于泡沫材料孔壁强度的提高还是归因于泡沫材料密度的整体上升并不十分清楚。

上述添加剂的加入明显提高了单宁/呋喃泡沫材料的抗压缩力学强度,但研究并未涉及材料的易脆特性分析,而这方面研究刻不容缓<sup>[28]</sup>。本试验选取硼酸、磷酸和甲基磷酸二甲酯3种不同试剂,对传统配方制备的单宁/呋喃泡沫进行改性研究,试图对泡沫材料的综合性能进行全面改善,尤其是力学性能、易脆特性和阻燃特性和保温特性等。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验原料与仪器

杨梅单宁,粉末状,100目,工业级,广西武鸣栲胶厂;糠醇、甲苯-4-磺酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲醛,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;乙醚,分析纯,云南杨林工业开发区汕滇药业有限公司;硼酸,分析纯,天津市光复科技发展有限公司;磷酸,分析纯,广东光华科技股份有限公司;甲基磷酸二甲酯(Dimethyl Methylphosphonate,DMMP),分析纯,广东翁江化学试剂有限公司;蒸馏水:自制。

### 1.2 单宁泡沫制备

取塑料烧杯,按表1中的发泡配方分别加入蒸馏水、单宁粉、甲醛和糠醇等,用打蛋器对其充分搅拌均匀后,加入质量分数为65%的对甲苯磺酸溶液(由甲苯-4-磺酸与蒸馏水按比例配制)(pTSA)及乙醚的混合溶液,再用同样的转速和功率搅拌15 s,静

置,待其自然发泡。另外,利用质量分数为5%的硼酸溶液(由粉末状硼酸与蒸馏水按比例配制)、85%的磷酸溶液,和甲基磷酸二甲酯(DMMP)3种试剂对其进行改性。3种改性剂分别与pTSA和乙醚的混合溶液搅拌均匀后加入到发泡体系中,用相同的转速和功率搅拌同等时间后,静置,待其自然发泡。待发泡结束后从塑料烧杯中取出,切去泡沫外皮,室温条件下放置1周,挥发残留气体和水分,以确保泡沫完全干燥,切样后按相关标准进行测试。

表1 泡沫制备配方

Table 1 The formula of foam preparation

成分	含量/g			
	标准泡沫	硼酸改性泡沫	磷酸改性泡沫	DMMP改性泡沫
水	6	0	6	6
甲醛	7.4	7.4	7.4	7.4
糠醇	13	13	13	13
单宁粉	30	30	30	30
pTSA(65%)	15	15	15	15
乙醚	3	3	3	3
磷酸(85%)	0	0	3	0
硼酸(5%)	0	6	0	0
DMMP	0	0	0	3

### 1.3 性能测试

泡沫搅拌时间是指将pTSA与乙醚的混合试剂倒入单宁、糠醇和甲醛等混合物中搅拌均匀所用的时间;发泡时间是指搅拌停止后静置到泡沫完全停止发泡(泡体停止生长)所用时间,记录并比较泡沫所用的发泡时间。

泡沫的表观密度、吸水率、极限氧指数、易脆性、压缩强度、微观结构和尺寸稳定性等测试方法参照文献[28]的方法进行。泡沫性能测试时,横向性能表示垂直于泡沫生长方向(xy-方向)的性能,纵向性能表示平行于泡沫生长方向(z-方向)的性能。

导热系数测试利用YBF-2型导热系数仪参照国家标准GB/T 10294-2008进行测试。将泡沫切成半径R=50 mm、厚度h=10 mm的圆柱体,测试、记录并计算出泡沫的导热系数,计算公式见(1),测试设备见图1。

$$\lambda = -mc \frac{2h_p + R_p}{2h_p + 2R_p} \cdot \frac{1}{\pi R^2} \cdot \frac{h}{T_1 - T_2} \cdot \frac{dT}{dt} | T=T_2 \quad (1)$$

式中: $\lambda$ 为泡沫导热系数, $m$ 为下铜板质量, $c$ 为铜块的比热容, $R_p$ 和 $h_p$ 分别是下铜板的半径和厚度, $R$ 为样品的半径, $h$ 为样品的高度, $T_1 - T_2$ 为上下两铜板的温度差, $\frac{dT}{dt}|T=T_2$ 为铜板完全暴露于空气中的冷却速率。



图 1 热传导系数测试仪

(注:仪器上的数字不代表任何测试参数)

Fig. 1 The testing equipment of thermal conductivity

## 2 结果与分析

泡沫制备的搅拌时间与发泡时间见表 2, 搅拌时间相同的前提下, 发泡时间可以反映出泡沫前驱体树脂的固化速率, 硼酸和磷酸等少量酸的加入进一步加快了树脂的固化和提升了树脂放热温度, 具体表现为发泡时间较短, 发泡剂乙醚的挥发速度较快, 发泡速率的提升同时影响泡沫的密度。由表 2 可以看出, 标准泡沫表观密度最大, 为  $79.78 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 随着改性剂的加入, 泡沫密度随之减小, 磷酸改性的泡沫减少程度最明显, 这与发泡时间的规律是一致的, 也是酸对单宁/呋喃树脂加速反应的结果。

表 2 泡沫制备的搅拌时间、发泡时间和泡沫密度

Table 2 Stirring time foam rising time and foam density of foam preparation

泡沫	搅拌时间/s	发泡时间/s	表观密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
标准泡沫	12	210±20	79.78±8.35
硼酸改性	12	132±17	75.21±4.78
DMMP 改性	12	311±30	75.11±4.62
磷酸改性	12	127±15	72.60±4.54

泡沫吸水率见图 2, 4 种泡沫吸水率变化趋势相同, 24 h 内吸水率显著增加, 基本可达到饱和状态, 随着时间的延长, 吸水率略有增加, 但变化不明显。泡沫吸水率与泡孔直径和开孔结构直接相关, 图 2 的曲线趋势与表 3 中的泡沫孔径趋势一致, 基本呈正相关。

极限氧指数能够直观反映出泡沫的阻燃性, 国家标准(GB/T8624-2012)规定墙面保温泡沫塑料B1 级氧指数要 $\geq 30\%$ 才属于难燃材料。表 3 中的测试结果表明, 4 种单宁基泡沫塑料的氧指数均 $> 30\%$ , 达到材料难燃标准。改性剂的加入进一步改善了泡沫的阻燃性能, 阻燃顺序依次为: 磷酸 $>$ DMMP $>$ 硼酸 $>$ 标准泡沫。磷酸改性泡沫的阻燃性最佳, 这与磷酸的结构、原子排列和物理特性有关, 本试验所用的磷酸为 85% 的黏稠状浓溶液, 其结构为单一的磷氧四面体, 存在氢键, 高温条件下,

磷酸受热脱水, 依次生成焦磷酸、三磷酸和多聚的偏磷酸, 并产生水分, 使得阻燃效果更佳。

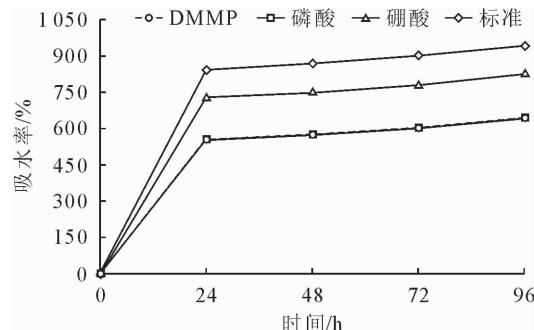


图 2 泡沫吸水率

Fig. 2 Water uptake of the foam materials

表 3 泡沫基本性能

Table 3 The basic performance of the foaming materials

样品种类	孔径/ $\mu\text{m}$	极限氧指数/%	导热系数/ $(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
标准泡沫	604±61	34.71	0.029 6
硼酸改性	445±60	35.88	0.029 8
DMMP 改性	302±55	37.86	0.024 4
磷酸改性	442±41	38.59	0.026 0

导热系数是判断材料隔热保温性能优劣的重要指标之一, 该研究中, 泡沫改性前后的导热系数见表 3, DMMP 改性后的泡沫导热系数最低, 其次是磷酸改性泡沫, 分别低至  $0.0244 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  和  $0.0260 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 因此, 改性后泡沫的导热性明显优于其他保温泡沫材料, 比如同等密度条件下, 黑荆树单宁泡沫和松木单宁泡沫材料的导热系数均 $> 0.035 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>[29]</sup>, 硬质聚氨酯泡沫的导热系数 $> 0.026 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>[30]</sup>。

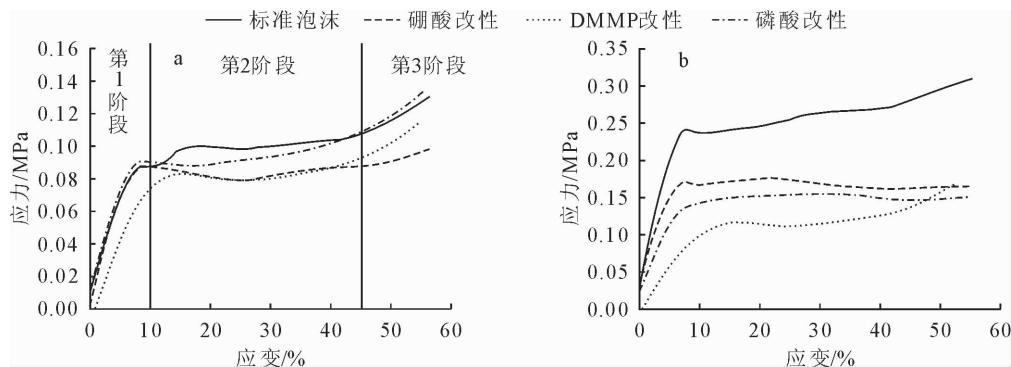
易脆性也称粉化程度或掉渣率, 由表 4 可见, 同一个泡沫来说, 泡沫在生长方向(纵向)上的结构较为稳定, 表现为泡沫易脆性小。硼酸溶液与 DMMP 改性后的泡沫易脆性不减反增, 而磷酸改性的泡沫易脆性有改善。与标准泡沫相比, 磷酸改性泡沫横向上的易脆性降低了 24%, 纵向上的易脆性降低了 16%。总的来说, 泡沫易脆性虽有改善, 但与其他泡沫相比仍然较高<sup>[31-32]</sup>, 因此, 进一步研究单宁泡沫的易脆性仍是未来研究的重点。

本试验制备的杨梅单宁泡沫的应力-应变曲线见图 3, 图 3a 为泡沫横向的应力-应变曲线, 图 3b 为泡沫纵向的应力-应变曲线, 对比可知, 泡沫纵向的应力均 $>$ 横向, 这是因为泡沫塑料的压缩强度大小取决于泡沫细胞壁的数量及所能承受的力, 泡沫在发泡过程中由于气体上升使其在生长方向上的细胞更长, 因此泡沫在单位面积上的细胞壁数量纵向 $>$ 横向<sup>[33]</sup>。对比单个方向上的泡沫强度得出, 3 种改性剂的加入并

没有对泡沫的抗压缩强度起到增强作用,但对于改性剂改性的泡沫来说,压缩强度的大小顺序为:硼酸改性泡沫>磷酸改性泡沫>DMMP改性泡沫。

由图4可知,本试验的4种单宁基泡沫材料纵向上的泡孔细胞接近圆形,而横向的泡孔细胞较长

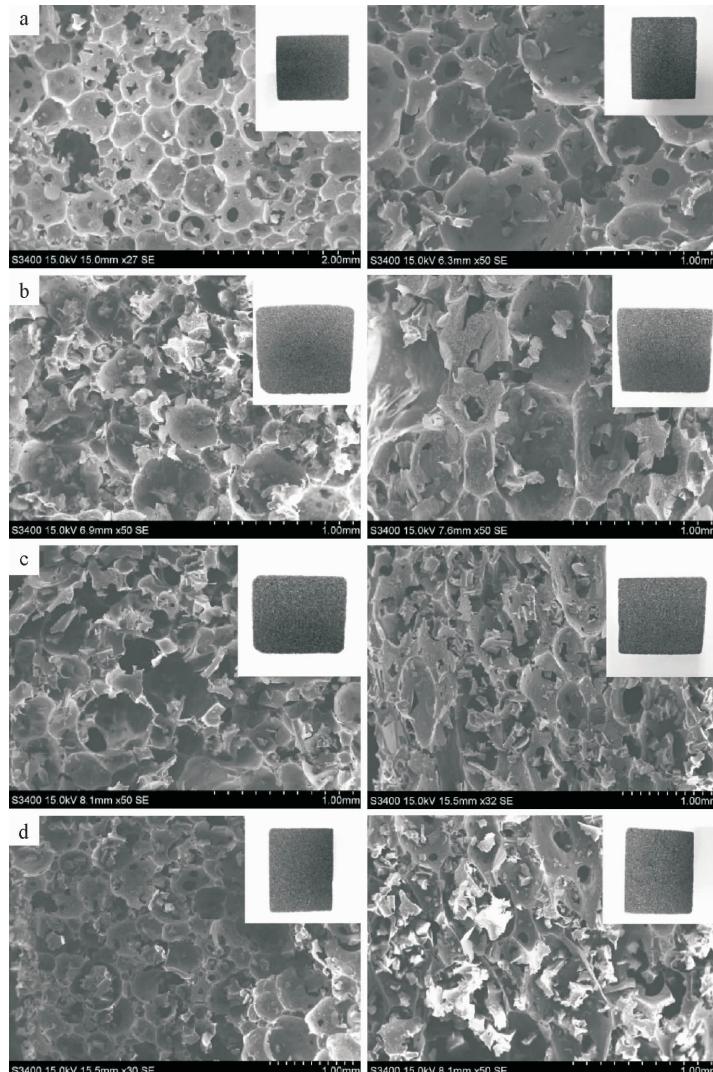
呈椭圆形,这与泡沫的发泡方向相关,选取泡沫纵向的扫描电镜图,并测试其孔径大小,泡孔直径由大到小依次为标准泡沫、硼酸改性泡沫、磷酸改性泡沫、DMMP改性泡沫,其中磷酸改性泡沫与硼酸改性泡沫孔径相近。



注:a:泡沫横向,b:泡沫纵向。

图3 泡沫应力应变曲线

Fig. 3 The stress-strain curve of the foam materials



注:左为纵向,右为横向;(a)标准泡沫;(b)硼酸改性泡沫;(c)DMMP改性泡沫;(d)磷酸改性泡沫。

图4 泡沫扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of foams

表4 泡沫易脆性

Table 4 The friability of the foams

泡沫种类	横向易脆性/%	纵向易脆性/%
标准泡沫	17.96±2.67	14.87±0.42
硼酸改性	21.32±4.84	14.38±1.31
DMMP 改性	21.73±4.18	15.34±1.33
磷酸改性	13.67±1.54	12.49±1.89

4种泡沫在不同测试温度下不同方向上具有不同的稳定性,反映其尺寸稳定性的体积变化率见图5。由于体积变化率是体积变化前后的差值与最初体积的比值,因此当变化率为负数时,泡沫呈现收缩的变化趋势,反之则为膨胀。本试验的4种泡沫在低温环境下均比较稳定,体积变化率小,泡沫无明显变化,大体呈现膨胀的变化趋势;而在40℃的环境下泡沫收缩,体积变化率较大。整体而言,添加了3种改性剂的泡沫尺寸稳定性提高,泡沫发泡方向上的尺寸稳定性更佳。

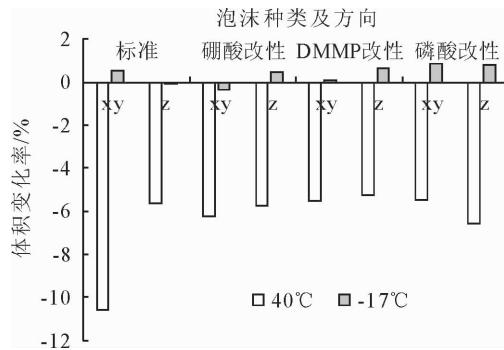


图5 泡沫的尺寸稳定性

Fig. 5 The dimension stability of the foams

### 3 结论与讨论

3种改性剂的加入对泡沫的吸水率、抗压缩强度及孔径特性的影响较小,但明显提高了泡沫的阻燃特性,具体表现为极限氧指数显著提高,其中,磷酸的改性效果最佳,极限氧指数高达38.59%。

改性剂的加入使泡沫材料发泡时间缩短,泡沫密度减小,但并未对泡沫的抗压缩强度起到增强作用。

DMMP 改性后泡沫的保温性最好,导热系数低至 $0.024\text{4 W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;磷酸的加入有效改善泡沫的易脆性;3种改性剂的加入明显提高了泡沫的尺寸稳定性。

泡沫的改性研究中,需要继续寻找性价比高的改性剂对现有泡沫的主要性能进行增强改性,实现泡沫各方面性能的综合提升。

### 参考文献:

[1] MEIKLEHAM N E, PIZZI A. Acid-and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1994, 53 (11):

1547-1556.

- [2] 周晓剑,王辉,张俊,等.单宁树脂在木材工业的应用研究进展[J].西北林学院学报,2017,32(5):225-229.
- ZHOU X J, WANG H, ZHANG J, et al. Research advances in the application of tannin resins in wood industry [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2017, 32(5):225-229. (in Chinese)
- [3] TONDI G, ZHAO W, PIZZI A, et al. Tannin-based rigid foams: a survey of chemical and physical properties [J]. Bioresour. Technol., 2009, 100 (21):5162-5169.
- [4] 徐洋,杜官本,李涛洪,等.单宁基泡沫材料的研究进展[J].西南林业大学学报,2018,38(5):200-204.
- XU Y, DU G B, LI T H, et al. Research advance of tannin based foam materials, journal of southwest forestry university [J]. Journal of Southwest Forestry University, 2018, 38(5): 200-204. (in Chinese)
- [5] LI X, PIZZI A, CANGEMI M, et al. Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams [J]. Ind. Crop. Prod., 2012, 37 (1):389-393.
- [6] SZCZUREK A, FIERRO V, PIZZI A, et al. A new method for preparing tannin-based foams [J]. Ind. Crop. Prod., 2014, 54: 40-53.
- [7] TONDI G, JOHANSSON M, LEIJONMARCK S, et al. Tannin based foams modified to be semi-conductive: synthesis and characterization [J]. Prog. Org. Coat, 2015, 78:488-493.
- [8] TONDI G, LINK M, KOLBITSCH C, et al. Pilot plant upscaling of tannin foams [J]. Ind. Crops Prod., 2016, 79:211-218.
- [9] DELGADO-SANCHEZ C, SANTIAGO-MEDINA F, FIERRO V, et al. Optimization of “green” tannin-furanic foams for thermal insulation by experimental design [J]. Mater. Des., 2018, 139:7-15.
- [10] LI X, PIZZI A, CANGEMI M, et al. Insulation rigid and elastic foams based on albumin [J]. Ind. Crops Prod., 2012, 37 (1):149-154.
- [11] ZHAO W, FIERRO V, PIZZI A, et al. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams Part II: physical properties [J]. Mater. Chem. Phys., 2010, 123 (1):210-217.
- [12] LI X, SRIVASTAVA V K, PIZZI A, et al. Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams [J]. Ind. Crop. Prod., 2013, 43 (1):636-639.
- [13] NARASIMMAN R, VIJAYAN S, PRABHAKARAN K. Graphene-reinforced carbon composite foams with improved strength and EMI shielding from sucrose and grapheme oxide [J]. J. Mater. Sci., 2015, 50(24):8018-8028.
- [14] OKAMOTO M, NAM P H, MAITI P, et al. Biaxial flow-induced alignment of silicate layers in polypropylene / clay nanocomposite foam [J]. Nano Lett, 2001, 1(9):503-505.
- [15] RANGARI V K, HASSAN T A, ZHOU Y, et al. Cloisite clay-infused phenolic foam nanocomposites [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2007, 103(1):308-314.
- [16] SEMENZATO S, LORENZETTI A, MODESTI M, et al. A novel phosphorus polyurethane FOAM/montmorillonite nanocomposite: preparation, characterization and thermal behaviour [J]. Appl. Clay Sci., 2009, 44 (1):35-42.
- [17] 张晶,张求慧,赵丽娟,等.聚氨酯/木粉复合发泡材料的优化

- 制备工艺[J].西北林学院学报,2016,31(2):249-254.
- ZHANG J,ZHANG Q H,ZHAO L J,*et al*. Optimization of polyurethane/wood powder composite material preparation process[J]. Journal of Northwest Forestry University,2016,31(2):249-254. (in Chinese)
- [18] FARUK O,SAIN M,FARNOOD R,*et al*. Development of lignin and nanocellulose enhanced bio PU foams for automotive parts[J]. J. Polym. Environ.,2014,22 (3):279-288.
- [19] 张桂兰,王正.木纤维基三元发泡复合材料制备工艺及性能研究[J].西北林学院学报,2010,25(4):186-190.
- ZHANG G L,WANG Z. Preparation and properties of foaming ternary bio-fiber composites [J],Journal of Northwest Forestry University,2010,25(4):186-190. (in Chinese)
- [20] LI Y,RAGAUSKAS A J. Ethanol organosolv lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanowhiskers [J]. RSC Adv. ,2012,2(8):3347-3351.
- [21] ZHOU X,SAIN M M,OKSMAN K. Semi-rigid biopolyurethane foams based on palm-oil polyol and reinforced with cellulose nanocrystals [J]. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. , 2016,83:56-62.
- [22] ZHOU X,SETHI J,GENG S,*et al*. Dispersion and reinforcing effect of carrot nanofibers on biopolyurethane foams [J]. Mater. Des. , 2016,110:526-531.
- [23] ZHOU X,WANG H,ZHANG J,*et al*. Lightweight biobased polyurethane nanocomposite foams reinforced with pineapple leaf nanofibers (PLNFs) [J]. J. Renew. Mater. , 2018,6 (1): 68-74.
- [24] ZHOU X J,LIB,XU Y,*et al*. Tannin-furanic resin foam rein-
- forced with cellulose nanofibers (CNF) [J]. Industrial Crops & Products,2019,134:107-112.
- [25] TANPICHAI S,OKSMAN K. Crosslinked poly (vinyl alcohol) composite films with cellulose nanocrystals: mechanical and thermal properties [J]. Journal of Applied Polymer Science,2018,135(3):45710:1-11.
- [26] LI X,BASSO M C,FIERRO V,*et al*. Chemical modification of tannin/furanic rigid foams by isocyanates and polyurethanes [J]. Maderas Cienc. Y. Tecol,2012,14 (3):257-265.
- [27] LI X,ESSAWY H A,PIZZI A,*et al*. Modification of tannin based rigid foams using oligomers of a hyperbranched poly (amine-ester) [J]. J. Polym. Res. ,2012,19(12):21.
- [28] 徐洋,李斌,周晓剑,等.杨梅单宁泡沫的制备工艺研究[J].功能材料,2018,49(10):10117-10122,10126.
- [29] LACOSTE C,BASSO M C,PIZZI A,*et al*. Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties [J]. Industrial Crops & Products,2013,43(1):245-250.
- [30] 杨加栋,张晓灵,吴文通,等.零ODP值发泡剂对硬质聚氨酯泡沫的泡孔结构和导热系数的影响[J].聚氨酯工业,2015,30 (1):9-13.
- [31] 刘金虎.改性酚醛泡沫的制备和性能研究[D].长春,长春工业大学,2014.
- [32] 张化腾,姚小瑞,高天元,等.三聚氰胺改性脲醛树脂泡沫保温材料性能研究[J].森林工程,2018,34(6):32-37,61.
- [33] ZHAO W,PIZZI A,FIERRO V,*et al*. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I:cell structure [J]. Materials Chemistry & Physics,2010,122(1):175-182.

(上接第211页)

- [2] LIN K W,HUANG C Y. Physicochemical and textural properties of ultrasound-degraded konjac flour and their influences on the quality of low-fat Chinese-style sausage [J]. Meat Science, 2008,79(4):615-622.
- [3] 剪芹,马希汉.魔芋开发利用研究综述[J].西北林学院学报,1998,13(3):62-67.
- WEI Q,MA X H. Researches on the Application and Utilization of Amorphophallus konjac [J]. Journal of Northwest Forestry University,1998,13(3):62-67. (in Chinese)
- [4] 刘雨桃,王子平.魔芋葡甘聚糖的应用及研究进展[J].华西药学杂志,2008,23(2):188-189.
- [5] 陈绪敷.安康富硒食品特色农业产业集群发展的SWOT分析[J].湖北农业科学,2012,51(12):2620-2623.
- [6] 李丽清,任志秋,纪伟东.紫外分光光度法测定小米中微量元素硒的含量[J].黑龙江粮食,2011,37(6):48-51.
- [7] 邱凌,仇农学,薛惠岚.魔芋干制色泽褐变规律与模型的研究[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,1995,23(6):38-41.
- QIU L,QIU N X,XUE H L. Regularity and model of konjac color-browning under hot air drying [J]. Journal of Northwest A&F University;Natural Science Edition,1995. 23(6):38-41. (in Chinese)
- [8] 叶维,李保国.魔芋热泵干燥特性及数学模型的研究[J].食品与发酵科技,2015,51(5):32-36.
- [9] IMPAPRASERT R,BOROMPICHAI CHARTKUL C,SRZED-
- NICKIG. A new drying approach to enhance quality of konjacglucomannan extracted from amorphophallusmuelleri [J]. Drying Technology,2014,32(7):851-860.
- [10] GEORG W O. Freeze-drying [M]. New York: Wiley-VCH, 1999.
- [11] 乔晓玲,闫祝伟,张原飞,等.食品真空冷冻干燥技术研究进展[J].食品科学,2008,29(5):469-474.
- QIAO X L,YAN Z W,ZHANG Y F,*et al*. Research progress on food freeze-drying[J]. Food Science,2008,29(5):469-474. (in Chinese)
- [12] 陈伟明.真空冷冻干燥技术在生物制药方面的应用[J].黑龙江科学,2014,5(11):50-50.
- [13] 杨芳,谢娟平,王中兴,等.富硒魔芋精粉葡甘聚糖和硒含量的测定分析[J].陕西农业科学,2011,57(2):61-63.
- [14] 邢文忠,蒋滔,王贻宁,等.测色仪分析Solidex树脂与比色板颜色的匹配性[J].口腔医学研究,2010,26(4):557-559.
- [15] 袁忠海.魔芋葡甘露聚糖的超声提取及高效液相色谱分析[D].西安:第四军医大学,2003.
- [16] 黄广华,陈瑞英,陈居静.巴里黄檀木材解剖构造、颜色及接触角研究[J].西北林学院学报,2019,34(2):240-245.
- HUANG G H,CHEN R Y,CHEN J J. Anatomical structure, color and contact angle of *Dalbergia bariensis* wood[J]. Journal of Northwest Forestry University,2019,34(2):240-245. (in Chinese)