

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2024.0118

聚氨酯材料发泡性能研究

——硬段含量及发泡气体的影响

王 凯¹, 赵宝艳², 张 利^{1*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 浙江纺织服装职业技术学院 纺织学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 分别采用超临界 CO₂ 和 N₂ 发泡制备了一系列合成单体相同、硬段含量不同的热塑性聚氨酯(TPU)发泡材料, 探究了硬段含量和发泡气体种类对发泡倍率以及力学性能的影响。结果表明, 硬段含量越低, 初始发泡倍率越高。发泡倍率基本随着温度升高先增加后减小, 并且与发泡剂种类无关。当 TPU 的硬段含量、饱和压力不变且 N₂ 作为发泡剂时, 塑化效应较弱, 使得最佳发泡温度显著提高。以 Elastollan TPU 1175A 为例, 保持压力 13 MPa 不变, CO₂ 作为发泡剂时, 140 °C 下初始发泡倍率达到最大。然而 N₂ 作为发泡剂时, 155 °C 下初始发泡倍率达到最大。进一步研究了不同发泡剂下相同发泡倍率材料的力学性能, 循环压缩实验结果表明, 采用 N₂ 制备的泡沫材料最大压缩应力提高 25%, 损耗能量和百分比均较低。

关键词: 聚氨酯; 超临界发泡; 二氧化碳; 氮气; 力学性能

中图分类号: TQ328.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2024) 06-0100-08

热塑性聚氨酯(TPU)是一种包含硬段和软段的线性嵌段共聚物^[1]。软段影响材料的弹性, 硬段影响材料的强度和模量, 软硬段之间的热力学不相容, 造成材料内部具有微相分离的结构^[2-5]。构成分子链硬段的主要单体通常为二异氰酸酯, 包括二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)等, 其中 MDI 由于反应活性大、挥发性小等优点被广泛使用; 而构成软链段的单体主要为多元醇, 常用的有聚碳酸酯二元醇(PCDL)、聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)和聚四氢呋喃(PTMG)等。通过调控软硬段的种类及比例, 可获得高弹性、高强度、耐化学耐磨损等性能均衡的聚氨酯材料^[6]。

德国巴斯夫公司的 Elastollan 系列热塑性聚氨酯材料由于种类多、稳定性高且性能优异而得到市场的普遍认可, 其中 Elastollan 11 聚醚型聚氨酯系

列被广泛用作缓冲减震泡沫材料。Zhang 等^[7]在 DCP 和 MAH 的辅助下把少量 ABS 与 TPU Elastollan 1175A 共混后进行超临界 CO₂ 发泡, 发现聚氨酯泡沫泡孔形态得到明显改善, 同时其抗收缩性也得到提升。Wang 等^[8]引入连续流动的超临界 CO₂ 对 TPU Elastollan 1185A 进行饱和, 制备出具有独特皱纹结构的聚氨酯泡沫, 该泡沫具有比传统 TPU 泡沫更优异的可回复性和能量吸收性能。Li 等^[9]将 PET 作为阻隔膜覆盖在 1185A 聚氨酯片材的上下表面, 采用超临界 CO₂ 发泡制备泡沫材料, 发现泡沫材料内部形成定向泡孔, 其压缩模量和强度相比于自由发泡的 TPU 材料分别提高 355% 和 121%。Wang 等^[10]将 TPU 和 PLA 进行共混后通过超临界 CO₂ 制备泡沫材料, 发现 PLA 的存在使泡沫形状固定率提高到 92.7%, 同时抑制泡沫收缩和提高其力学性能。张湘汉等^[11]采用超临界

收稿日期: 2024-01-12.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal1g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 宁波市科技局重大项目(2023Z088); 浙江纺织服装职业技术学院先进纺织服装及生态染整技术重点实验室基金(2023ZDSYS-A-003)。

第一作者: 王凯, 硕士研究生, 主要研究方向: 高分子轻量化. E-mail: wkecho@outlook.com

*通信作者: 张利, 博士/教授, 主要研究方向: 高分子轻量化. E-mail: zhangli2@nbu.edu.cn

N₂发泡制备 TPU 发泡材料,发现 TPU 通过注射成型发泡可以提高泡沫的回弹率和热收缩率,热稳定性也得到提高.众多科研工作者通过添加不同填料对 Elastollan 11 系列聚氨酯进行改性以制备具有不同特性的泡沫材料.然而,目前尚未有文献报道关于该系列不同硬段含量的原料发泡后的性能差异以及气体种类对泡沫材料性能的影响.这些参数对于深化对 TPU 泡沫材料的认识至关重要,对优异性能的 TPU 泡沫材料的开发具有重要的指导意义.

本文采用不同硬段含量的巴斯夫 Elastollan TPU 1175A、1185A、1195A 分别以 N₂、CO₂ 为发泡剂制备泡沫材料,研究硬段含量、气体种类对材料发泡倍率、收缩率及力学性能的影响.

1 实验

1.1 原材料

TPU, 型号 Elastollan 1175A、1185A、1195A,邵氏硬度分别为 75A、85A、95A,巴斯夫(中国)有限公司;CO₂,纯度 99.9%,宁波方辛气体公司;N₂,纯度 99.9%,宁波方辛气体公司.

1.2 设备

实验和表征所用设备见表 1.

表 1 实验设备

仪器名称	型号	生产厂家
超临界气体发泡系统		自主设计
真空烘箱	DZF6020	上海精宏实验设备有限公司
Haake Minilab 双螺杆挤出机	Thermo Electron	美国赛默飞科技有限公司
Haake Minilab 注塑机	Thermo Electron	美国赛默飞科技有限公司
电子密度天平	MH-300A	秒准科技(深圳)有限公司
台式扫描电子显微镜	TM3000	日本日立公司
动态力学分析仪	DMA+1000	法国 Metravib 公司
万能材料试验机	C43.104	美国 MTS 公司
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet 6700	美国 Thermo Fisher 公司

1.3 实验过程

将 3 种 TPU 颗粒放入真空烘箱中,设定温度 80 ℃,烘干 5 h. 随后将一定质量的 1175A、1185A、1195A 纯料加入 Haake 双螺杆挤出机中,对应温度分别为 180、190、200 ℃,保持转速 30 r·min⁻¹,3 min 后挤出注塑,注塑模具温度分别为 60、70、80 ℃,注塑压力为 6.5×10⁷ Pa,保压时间为 5 s.

将微型发泡机加热到实验所需温度,TPU 样品放入发泡机的模腔,通过空气压缩机泵入指定压力的 CO₂ 和 N₂,饱和一定时间使注塑样品和气体充分溶解平衡,快速卸压得到发泡样品.

1.4 测试和表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

采用傅里叶变换红外光谱仪表征 TPU 的分子结构,全反射模式(ATR),波数扫描范围为 680~4 000 cm⁻¹.

1.4.2 发泡倍率及收缩率

根据排水法(ASTM-D792)采用电子密度天平测量发泡前样品密度 ρ₀、发泡后样品初始密度 ρ₁ 和 24 h 后样品稳定密度 ρ₂. 泡沫样品初始倍率 ϕ₁、稳定倍率 ϕ₂ 以及体积收缩率 S 的计算式分别为

$$\phi_1=\frac{\rho_0}{\rho_1}, \tag{1}$$

$$\phi_2=\frac{\rho_0}{\rho_2}, \tag{2}$$

$$S=\frac{\phi_1-\phi_2}{\phi_1}\times 100\%. \tag{3}$$

1.4.3 动态力学分析

采用动态力学分析仪(DMA)来表征 3 种聚氨酯样品的储能模量(E′)和损耗角正切(tanδ)随温度变化的趋势.测试采用拉伸模式,试样为 60 mm×20 mm×2 mm 的片材,温度范围为-60~100 ℃,加热速率为 5 ℃·min⁻¹,测试频率为 10 Hz,动态位移为 10⁻⁵ m.

1.4.4 泡孔形貌分析

采用扫描电子显微镜(SEM)分析 3 种不同硬段含量聚氨酯发泡材料的泡孔结构.首先将 TPU 泡沫材料样品浸泡在液氮中进行淬断,然后在断裂表面进行喷金处理,加速电压为 5 kV.

1.4.5 循环压缩力学性能测试

采用万能试验机(MTS)进行循环压缩实验以

表征 TPU 泡沫材料的力学性能, 试样形状为 10 mm×10 mm×10 mm 的立方体, 垂直加载压缩应力, 释放 50 次, 应变速率为 50 mm·min⁻¹, 最大应变为 50%, 记录应变达到 50%时对应的压缩应力。

对每次循环过程进行积分, 可计算出循环压缩过程中的损耗能量(hysteresis energy, H_e)和损耗百分比(hysteresis, H), 计算式^[12-13]分别为

$$H_e = A_{\text{Loading}} - A_{\text{Unloading}}, \quad (4)$$

$$H = \frac{A_{\text{Loading}} - A_{\text{Unloading}}}{A_{\text{Loading}}}, \quad (5)$$

式中: A_{Loading} 和 $A_{\text{Unloading}}$ 分别为压缩过程和回复过程的面积。

最后根据得到的数据绘制循环压缩实验曲线。

2 结果表征

2.1 不同硬段含量 TPU 的红外表征

TPU 1175A、1185A、1195A 的红外特征吸收峰如图 1 所示, 3 330 cm⁻¹ 和 1 532 cm⁻¹ 对应聚氨酯中—NH—吸收峰, 1 731 cm⁻¹ 对应氨基甲酸酯键中 C=O 振动, 1 597 cm⁻¹ 和 816 cm⁻¹ 对应 MDI 的苯环中 C=C 骨架伸缩振动和 C—H 弯曲振动。从图中可以看出 3 种 TPU 的红外光谱无明显的峰位置差异, 表明分子链段结构和化学键相同, 红外光谱峰高的差别是软硬段比例不同造成的。

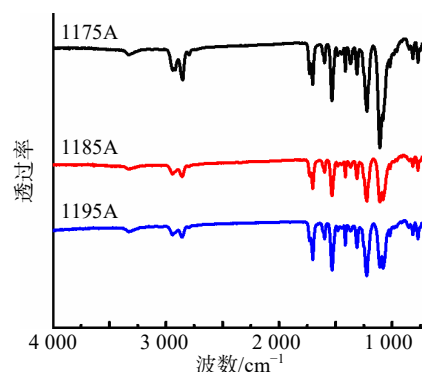


图 1 3 种聚氨酯的红外光谱

2.2 scCO₂ 下不同硬段含量 TPU 的发泡性能

图 2 显示了 3 种 TPU 在不同 CO₂ 压力(11、15 MPa)和温度(130~150 ℃)下的发泡倍率及收缩率的变化。当压力为 11 MPa 时, 随着发泡温度的升高, 1175A 和 1185A 的发泡倍率均先增加后减小, 1195A 则不断缓慢增加。如图 2(a)所示, 1175A 和 1185A 的初始发泡倍率在 140 ℃时达到最大, 分别为 15.6 倍和 8.0 倍。这主要是因为温度升高时聚合物熔体强度降低, 泡孔生长阻力变小, 使得初始发泡倍率不断增加, 但温度过高时, 熔体强度太低而不足以支撑泡孔生长, 发泡倍率反而降低。室温放置 24 h 后样品最终倍率和收缩率如图 2(b)和(c)所示, 两者分别在 145 和 140 ℃下达到最大倍率 6.8 倍和 5.5 倍, 同时 1175A 在 140 ℃时收缩率达到最

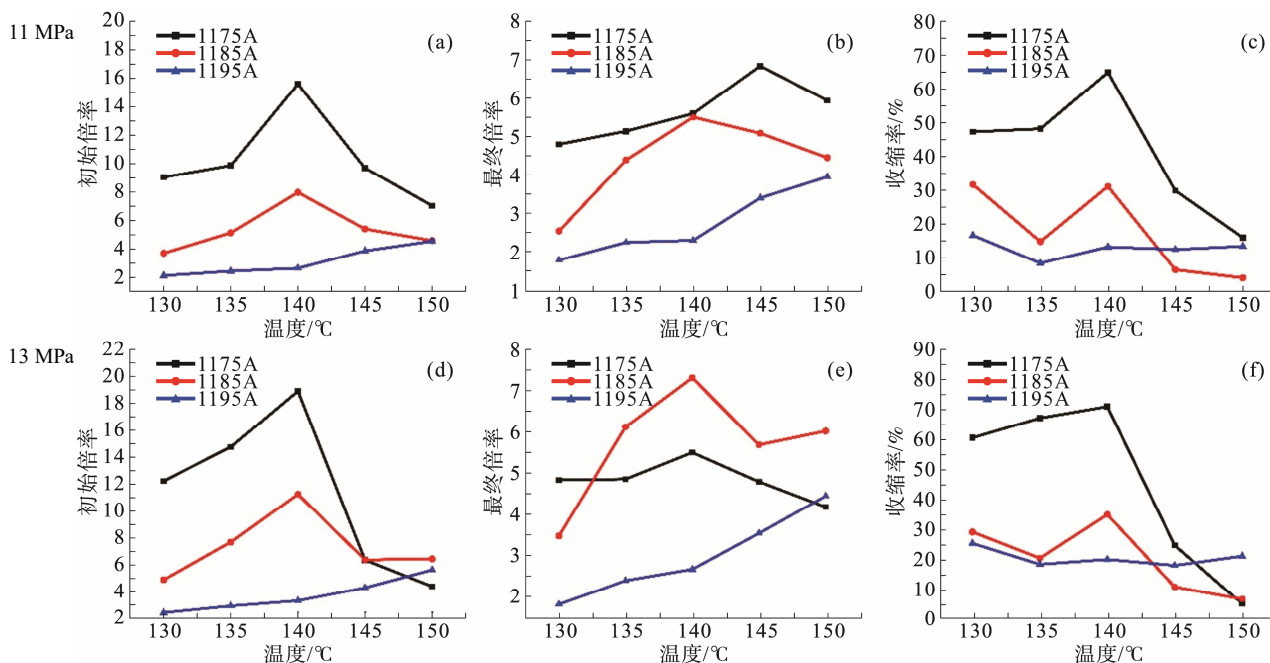


图 2 不同温度下 3 种聚氨酯发泡材料的发泡倍率和收缩率

大值 64%。1175A 的软段含量比 1185A 高,因此 CO_2 溶解量多,这是由于 CO_2 主要溶解在软段中,即非晶区部分。聚氨酯的硬段主要为二异氰酸酯,分子链之间通过氢键相互作用形成结晶区,分子链排列规整,气体无法溶解在其中。刚发泡时 1175A 的发泡倍率较 1185A 高。然而 1175A 的玻璃化转变温度(T_g)较 1185A 低,快速泄压结束后,1175A 对泡孔壁的支撑能力较弱,因此相同温度下收缩更严重。1195A 的硬段含量最高,硬段分子链之间通过氢键相互作用形成一定程度的结晶,分子链规整性高使得其熔点较高。在此发泡温度区间内,熔体强度高,泡孔难以生长,导致发泡倍率低,因此随着温度升高发泡倍率也不断升高。

当保持发泡温度不变,将饱和压力从 11 MPa 提高到 13 MPa 时,二氧化碳溶解量增加^[14-16]。对比图 2(a)和(d)可以发现,控制温度不变时,增加压力对发泡倍率无明显影响。然而当压力不变时,聚氨酯的发泡倍率随温度升高而不断增加,且变化幅度较大。因此,发泡温度对 TPU 的影响更大^[17]。从图 2(f)可知,保持饱和压力 13 MPa 不变,1175A 同样也在 140 °C 时收缩率达到最大值 70.9%,这主要归因于 1175A 较低的 T_g 。

图 3 显示了 TPU 1175A 在 11 MPa 及不同发泡温度下制备的泡沫断面微观形貌。可以看出,随着温度升高,泡孔结构完整性不断被破坏,孔壁破裂,

泡孔空隙不断扩大。如图 2(c)所示,140 °C 时泡沫收缩率为 64%,130 °C 时收缩率为 47%,泡孔收缩率减少 17 个百分点,说明 130 °C 下熔体强度较高,有效减少了泡孔塌陷和孔壁破裂等缺陷的产生,有利于保持泡孔的完整性。但是当采用 150 °C 作为发泡温度时,断面形貌如图 3(c)所示,这是由于较高的温度导致熔体强度太低,泡孔生长过程中发生合并,泡孔壁较薄,放置在室温下时,泡沫材料发生严重的收缩并破坏了泡孔结构完整性。

2.3 scN_2 下不同硬段含量 TPU 的发泡性能

Xu 等^[18]采用 CO_2 和 N_2 混合气作为发泡剂,对热塑性聚酯弹性体(TPEE)进行超临界发泡制备泡沫材料,发现可以通过调节气体配比来调节泡沫收缩行为,同时制备了发泡倍率大于 17 倍、回复率高达 77% 的 TPEE 泡沫。王杰等^[19]以乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMA)作为扩链剂对 PBAT 进行扩链改性后,进行超临界 N_2 发泡,发现泡孔尺寸和发泡倍率逐渐增大。在此,采用氮气作为发泡剂对 3 种 TPU 进行超临界发泡,图 4 展示 13 MPa 下温度对发泡倍率和收缩率的影响。从图中可知,样品发泡倍率的变化趋势与图 2 相似,TPU 1175A 和 1185A 的发泡倍率均随着温度升高先增大后减小,1195A 则不断缓慢增加。对比图 4(a)和图 2(d)可以发现,采用相同压力进行发泡, scCO_2 和 scN_2 下最大初始发泡倍率对应的温度分别为 140 和 155 °C,

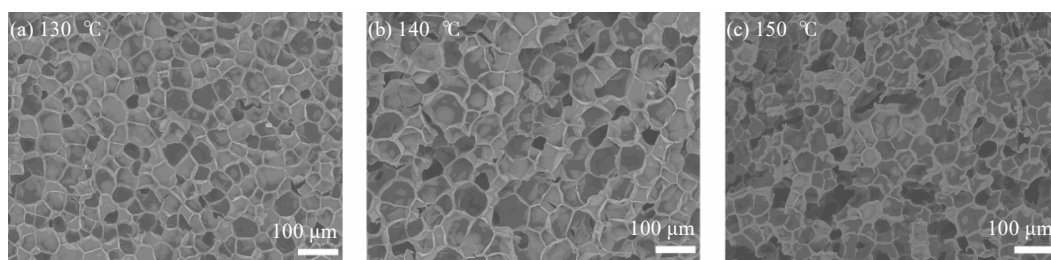


图 3 11 MPa 下 1175A 发泡材料泡孔微观形貌

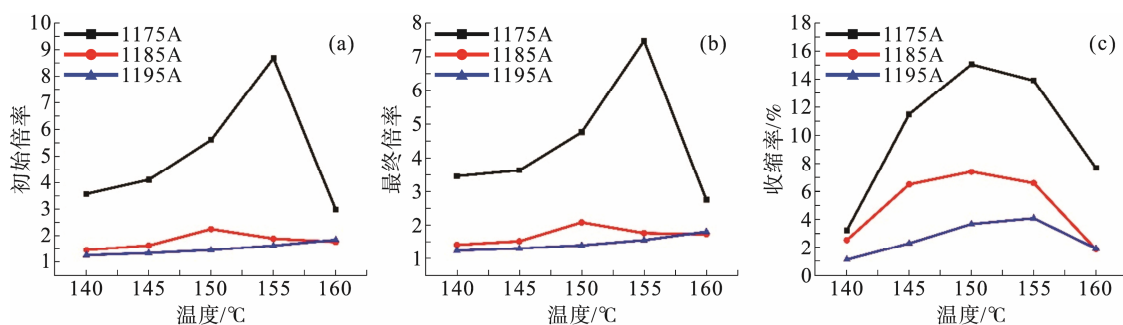


图 4 13 MPa 下 3 种发泡材料的发泡倍率与收缩率

这是由于 CO_2 作为非极性分子, 比 N_2 具有更强的塑化作用, CO_2 中的 O 原子可以与 TPU 的氨基甲酸酯键中的 H 原子形成氢键, 降低了聚氨酯硬段分子链之间的氢键作用, 增加了分子链的活动性, 使其变得柔软和更易于发泡^[15,20]. 然而 N_2 作为非极性分子, 不易与聚氨酯分子结构中原子形成氢键, 对 TPU 也没有明显的塑化作用, 因此采用 N_2 作为发泡剂时需要更高的发泡温度.

图 5 所示为 TPU 1175A 在 13 MPa 及不同温度下的泡孔微观形貌. 可以明显看出, 随着温度升高, 泡孔直径变大, 泡孔密度逐渐减小. 当饱和温度达到 160 $^{\circ}\text{C}$ 时, 温度过高不足以支撑泡孔成形和生长, 出现大量泡孔合并和泡孔壁断裂现象, 无法形成完整的泡孔结构.

2.4 泡沫收缩机理分析

对比图 2(f) 和图 4(c) 可以明显看出, 采用 N_2 在相同发泡温度下发泡, 泡沫的收缩情况得到明显改善. 当发泡温度为 140 $^{\circ}\text{C}$ 时, 1175A 的收缩率从 77% 降到 3.2%, 1185A 从 39% 降到 2.5%, 1195A 则从 20% 降到 1.0%. TPU 泡沫的收缩可能归因于两个方面: 一是自身的玻璃化转变温度较低, 二是在静

置过程中气体交换速率有区别. 卸压发泡结束后, 微孔材料泡孔内部残存发泡气体, 由于泡孔内气体存在部分压力, 导致泡孔内气体向外的扩散速率比空气进入泡孔内的填充速率快, 泡孔内产生负压, 泡孔发生收缩^[18,21]. 然而, 空气中氮气的体积分数大约为 78%, 二氧化碳仅为 0.04%, 所以采用 CO_2 作为物理发泡剂时, 泡沫收缩更为严重.

图 6 所示为 3 种聚氨酯的储能模量和损耗角正切随温度的变化. 从图 6 中可以看到, 1175A 的储能模量最小, 1185A 次之, 1195A 的储能模量最高, 即材料的储能模量随着硬段含量的增加不断增加. 这是由于聚氨酯硬段分子链之间通过相互作用形成一定的结晶, 赋予材料强度和模量, 硬段含量越高, 模量越大. 而软段赋予材料柔软性和弹性, 软段和硬段共同组成高分子嵌段聚合物聚氨酯的分子链. 其中硬段在内部网络结构中起到物理交联点的作用, 存在于软段中间, 分子链中硬段含量越高代表着聚氨酯内部交联度越大, 分子链链段运动越困难, 当链段发生活动时需要更高的温度, 因此随着硬段含量的增加, 聚氨酯的玻璃化转变温度不断升高. 1175A、1185A、1195A 的玻璃化转变

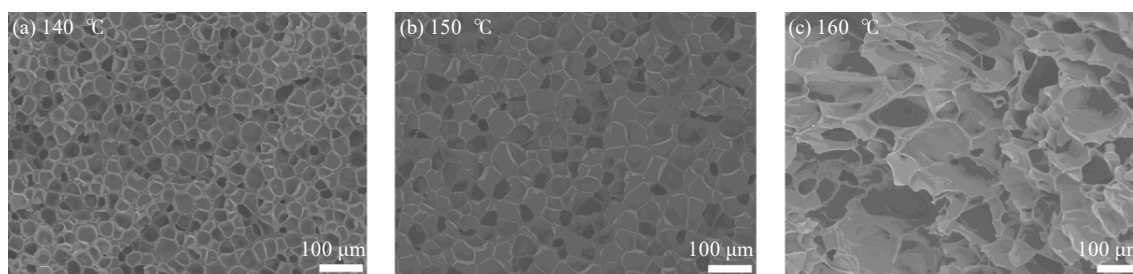


图 5 13 MPa 下 1175A 发泡材料泡孔微观形貌

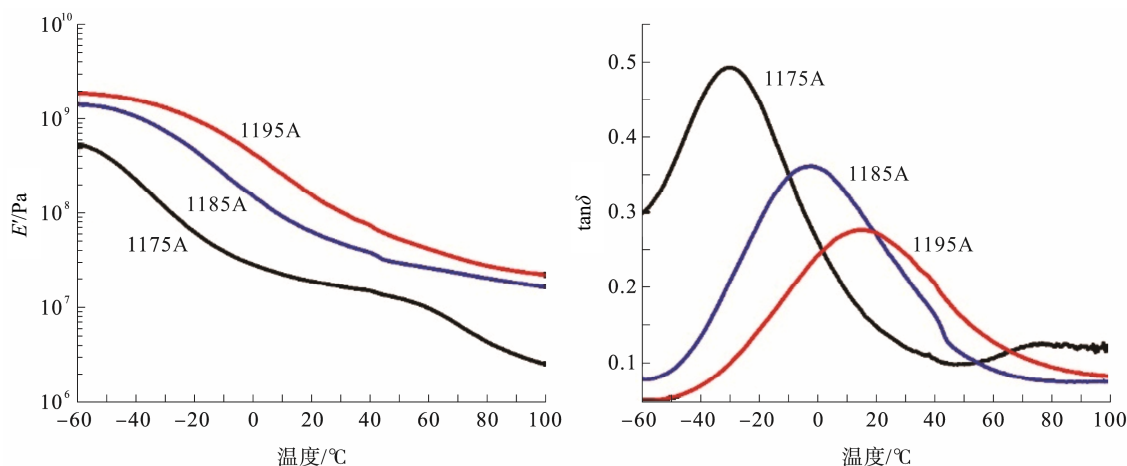


图 6 3 种聚氨酯的储能模量和损耗角正切随温度的变化

温度如图6中 $\tan\delta$ 所示,分别为 -29.7 、 -2.3 和 15.5 $^{\circ}\text{C}$ 。当温度达到 T_g 以上时,分子链中的链段开始运动,聚合物进入高弹态。快速卸压发泡过程中,泡孔生长,泡孔壁双轴拉伸,聚合物受到外力使分子链从蜷曲状态变为拉伸状态。当外力去除后,分子链通过链段发生运动恢复到原来的蜷曲状态,宏观上表现为弹性回缩。由于聚合物 T_g 均低于室温,因此在室温静置过程中发生弹性回缩,泡沫产生收缩现象。在相同温度下发泡时,随着聚合物的 T_g 降低,链段运动和弹性回缩程度加剧。因此,1175A的玻璃化转变温度最低,在相同室温下时收缩最严重,收缩率最高。

对比图2(f)和图4(c)可以看出,当采用 N_2 作为发泡剂时,泡沫收缩率明显降低。这是由于空气中主要成分为 N_2 ,相较于 CO_2 ,卸压后泡孔中 N_2 和空气扩散速率差值较小,所以在静置过程中泡孔内外压差较小,泡沫收缩程度明显减小。

2.5 力学性能分析

为了研究不同泡孔结构和收缩对TPU泡沫最终力学性能的影响,图7比较了具有相似最终发泡倍率泡沫的压缩性能。

如图7(a)所示,通过对比图2(b)和图4(b)发现1175A采用 CO_2 在11 MPa、 145 $^{\circ}\text{C}$ 下与 N_2 在13 MPa、 155 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的泡沫收缩后最终发泡倍率均为6.8倍,但收缩率分别为30%和11%。当制备的泡沫材料变形量为50%时,不同循环压缩次数下材料的压缩强度如图7(b)所示,可以发现采用 N_2 发泡制备的泡沫压缩强度始终比 CO_2 的高25%左右。图7(c)和(d)所示为泡沫循环压缩过程中损耗能量和损耗百分比随次数的变化。可以明显看出,压缩过程中 CO_2 发泡材料的损耗能量和损耗百分比都比 N_2 的高。材料的能量损耗和损耗百分比在前5次压缩中下降程度最大,后期随着循环次数的增加逐渐趋于稳定。因为在前5次循环压缩过程中,泡沫材料中的泡孔壁受到外力时发生变形,形变过程可以看作是泡孔壁的双轴拉伸。在聚氨酯内部网络结构中,发生变形时一些能量较低的交联点断裂导致网络结构被破坏,造成泡沫材料的回弹性变差,循环压缩结束后无法回弹至原来的状态,因此损耗百分比发生较大的变化。而 N_2 制备的泡沫泡孔结构完整,有利于均匀分散应力,损耗百分比相对来说较小^[12]。

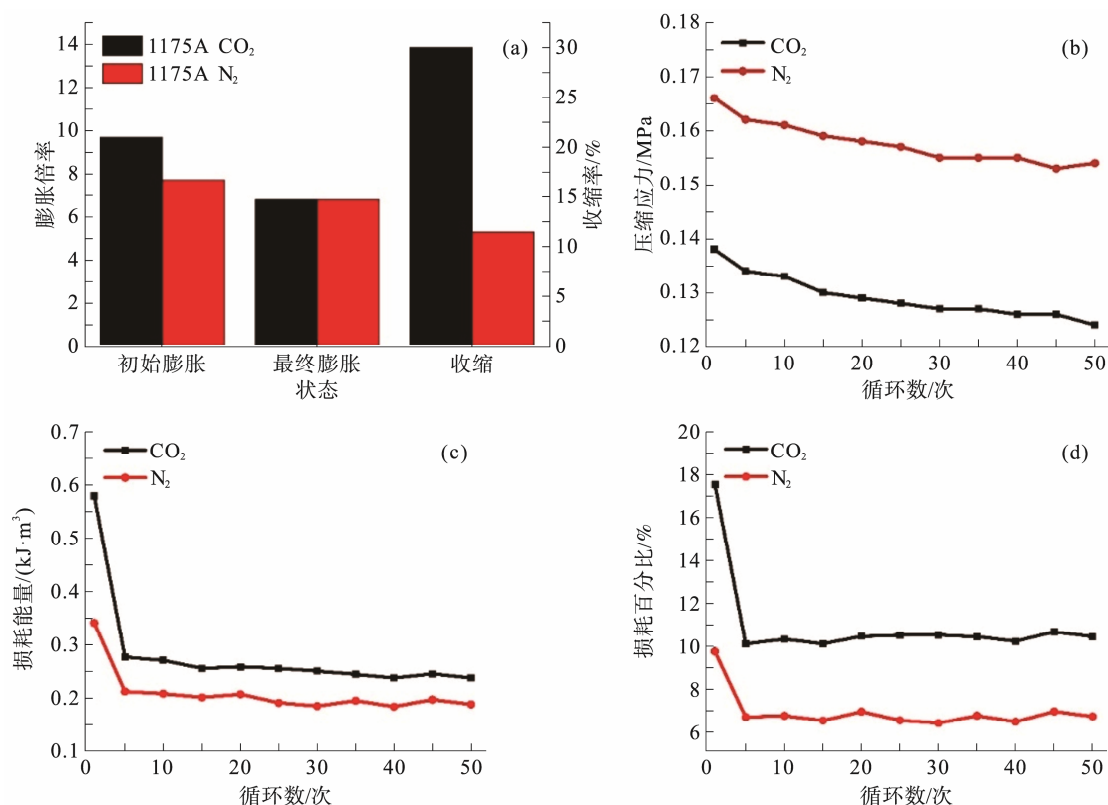
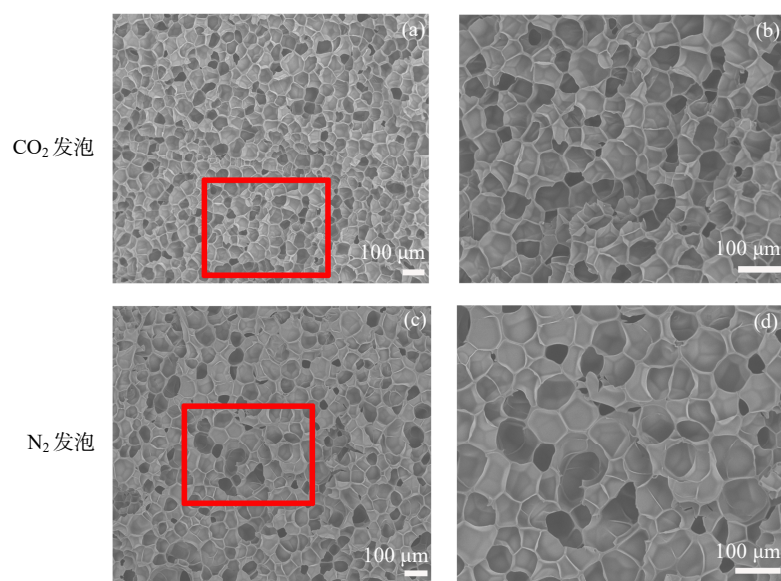


图7 不同发泡剂下发泡倍率与收缩率对比以及循环压缩过程中的压缩性能对比



(b)、(d)分别为(a)、(c)矩形区域放大。

图8 1175A发泡材料泡孔微观形貌对比

由图8可以看出,采用 CO_2 发泡制备的泡沫泡孔壁出现褶皱,泡孔结构不完整;采用 N_2 制备的泡沫泡孔分布均匀且结构完整,在循环压缩过程中能均匀分散负载。因此循环压缩时,由于泡孔结构的不同导致能量耗散和损耗百分比不同,从而使泡沫的压缩强度不同。

3 总结

本文分别采用 CO_2 和 N_2 作为物理发泡剂对TPU 1175A、1185A、1195A进行超临界发泡制备泡沫材料,对比了硬段含量、气体种类对聚氨酯材料发泡性能的影响。实验结果表明,随着TPU硬段含量的增加,泡沫收缩率不断降低。相同温度和压力条件下发泡,采用 N_2 发泡制备的泡沫收缩率明显更小。相同发泡倍率情况下,由于泡孔结构的差异,循环压缩测试结果表明相同变形量下 N_2 发泡制备的泡沫压缩强度比 CO_2 高25%。

参考文献:

- [1] COOPER S L, TOBOLSKY A V. Properties of linear elastomeric polyurethanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1966, 10(12):1837-1844.
- [2] CHAU K W, GEIL P H. Domain morphology in polyurethanes[J]. Polymer, 1985, 26(4):490-500.
- [3] BOUBAKRI A, HADDAR N, ELLEUCH K, et al. Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane[J]. Materials & Design, 2010, 31(9):4194-4201.
- [4] CHEN C P, DAI S A, CHANG H L, et al. Polyurethane elastomers through multi-hydrogen-bonded association of dendritic structures[J]. Polymer, 2005, 46(25):11849-11857.
- [5] GE C B, REN Q, WANG S P, et al. Steam-chest molding of expanded thermoplastic polyurethane bead foams and their mechanical properties[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 174:337-346.
- [6] 马文良. 基于超临界 CO_2 制备TPU发泡颗粒的机理及设备研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [7] ZHANG R, HUANG K, HU S F, et al. Improved cell morphology and reduced shrinkage ratio of ETPU beads by reactive blending[J]. Polymer Testing, 2017, 63:38-46.
- [8] WANG Y M, LI J, XIE Y B, et al. Fabrication of wrinkled thermoplastic polyurethane foams by dynamic supercritical carbon dioxide foaming[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2022, 180:105429.
- [9] LI J S, LIAO X, JIANG Q Y, et al. Creating orientated cellular structure in thermoplastic polyurethane through strong interfacial shear interaction and supercritical carbon dioxide foaming for largely improving the foam compression performance[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2019, 153:104577.
- [10] WANG W, LIAO X, GUO F M, et al. Facile fabrication of lightweight shape memory thermoplastic polyurethane/polylactide foams by supercritical carbon dioxide foaming[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(16):7611-7623.

- [11] 张湘汉, 钟笑笑, 罗水源, 等. 超临界氮气制备热塑性聚氨酯发泡材料及其性能[J]. 合成橡胶工业, 2020, 43(5):402-406.
- [12] 刘芳, 杨雪, 赵志刚, 等. 热塑性聚氨酯发泡片材和发泡珠粒成形体的形貌与力学性能的关系[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(6):49-56.
- [13] TANG M, HUANG G, ZHANG H H, et al. Dependences of rheological and compression mechanical properties on cellular structures for impact-protective materials[J]. ACS Omega, 2017, 2(5):2214-2223.
- [14] 蒋瑞. 热塑性聚醚酯弹性体多尺度结构调控及其超临界 CO₂ 发泡行为[D]. 上海: 华东理工大学, 2019.
- [15] LI R S, LEE J H, WANG C D, et al. Solubility and diffusivity of CO₂ and N₂ in TPU and their effects on cell nucleation in batch foaming[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2019, 154:104623.
- [16] KIRAN E, SARVER J A, HASSLER J C. Solubility and diffusivity of CO₂ and N₂ in polymers and polymer swelling, glass transition, melting, and crystallization at high pressure: a critical review and perspectives on experimental methods, data, and modeling[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2022, 185:105378.
- [17] LIU X, WEI C, DENG X Q, et al. Comparative study on foaming process of thermoplastic polyester and polyether polyurethane with supercritical CO₂ as foaming agent[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2020, 59(5): 457-468.
- [18] XU Z R, WANG G L, ZHAO J C, et al. Anti-shrinkage, high-elastic, and strong thermoplastic polyester elastomer foams fabricated by microcellular foaming with CO₂ & N₂ as blowing agents[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2022, 62:102076.
- [19] 王杰, 吴卫东, 周洪福. EMA 对 PBAT 的扩链改性及其微孔发泡行为[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):28-33.
- [20] RANGAPPA R, YEH S K. Effect of N₂ plasticization on the crystallization of different hardnesses of thermoplastic polyurethanes[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2022, 189:105726.
- [21] WANG W, LIAO X, HE Y S, et al. Thermoplastic polyurethane/polytetrafluoroethylene composite foams with enhanced mechanical properties and anti-shrinkage capability fabricated with supercritical carbon dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2020, 163:104861.

Studies of polyurethane foam properties: effects of hard segment content and foam gas

WANG Kai¹, ZHAO Baoyan², ZHANG Li¹

(1.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.School of Textiles, Zhejiang Fashion Institute of Technology, Ningbo 315211, China)

Abstract: In this paper, a series of thermoplastic polyurethane (TPU) foams with same synthesized monomers and different hard section contents were prepared by supercritical CO₂ and N₂ foaming, respectively, and the effects of the hard section content and the type of foaming gases on the foaming ratio and mechanical properties were investigated. The results show that, the lower the content of hard segment, the higher the initial foaming ratio. The foaming ratio basically increased and then decreased with the increase of temperature, and was independent of the type of blowing agent. When the hard section content and saturation pressure of TPUs were kept constant, the plasticizing effect of N₂ as a blowing agent was weaker, which led to a significant increase in the optimum foaming temperature. Taking Elastollan TPU 1175A as an example, the initial foaming ratio was maximized at 140 °C when CO₂ was used as a blowing agent at a constant pressure of 13 MPa. However, when N₂ was used as the blowing agent, the initial foaming ratio was maximized at 155 °C. The mechanical properties of the materials with same foaming ratio under different blowing agents were further investigated, and the results of cyclic compression experiments show that the maximum compression stress of the foams prepared with N₂ was increased by 25%, and the loss of energy and percentage were both lower.

Key words: polyurethane; supercritical foaming; carbon dioxide; nitrogen; mechanical properties

(责任编辑 韩 超)