



微挤出发泡堆叠成型制备多孔聚酯弹性体制件及其性能研究

王泽林,周梦楠,陈晔焱,江俊杰,黄瀚毅,王亮,李耀宗,田方伟,赵丹*,翟文涛*

(中山大学材料科学与工程学院,广东广州 510000)

摘要:在聚合物弹性体内部及表面引入多孔结构能够显著提升其弹性,同时兼具轻质、高比表面积、多功能化等优点。开发更经济、环保、简便及满足多样化需求的多孔制件制备方法具有重要意义。与传统制造技术相比,3D打印技术具有更高的成型自由度,在多样化定制、精细制造及高尖端领域具有明显优势。微挤出发泡联合熔融沉积成型(FDM)3D打印技术和高压流体发泡技术能够实现复杂三维多孔制件的原位发泡制造,是制备多孔发泡制件的有效方法。采用微挤出发泡技术,以高压CO₂作为物理发泡剂,制备了具有不同结构的多孔聚酯弹性体(TPEE)制件,并系统研究了多孔制件的弹性性能。研究结果表明,引入微发泡结构可使制品的减重最高达34.17%,通过针对性调节打印参数能够在长宽高方向实现FDM打印级别的精度水平。相较于未发泡制件,发泡多孔制件的落球回弹率明显增加,硬度和刚度大幅降低,制件柔软度和舒适性增加,压缩形变恢复率更高。采用微挤出发泡堆叠成型工艺制备的多孔制件内部及表面引入了微孔结构,增强了打印层之间的粘结强度,使其具有轻量化、高弹性、高柔软度和高精度成型的特点。此方法拓宽了多孔制件的应用领域,同时在低应力和应力敏感的应用场景显现潜在的应用前景。

关键词:微挤出;3D打印;物理发泡;堆叠成型;聚酯弹性体;多孔结构;轻量化;高精度成型

中图分类号:TQ322.4

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2024)03-0387-10

引文格式:王泽林,周梦楠,陈晔焱,等.微挤出发泡堆叠成型制备多孔聚酯弹性体制件及其性能研究[J].材料研究与应用,2024,18(3):387-396.

WANG Zelin, ZHOU Mengnan, CHEN Bichi, et al. Study on the Preparation and Properties of Porous Polyester Elastomer Components via Micro-Extrusion Foaming Stacking[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(3): 387-396.

0 引言

聚合物弹性体泡沫是一种以聚合物为主要成分的泡沫材料,其特点是通过在基体内部引入多孔结构进一步提高其弹性并满足轻量化需求。由于其弹性和低密度特性,聚合物弹性体泡沫具有卓越的柔软性和轻量化特征,能够有效吸收冲击和振动。这种材料已广泛应用于汽车和航空工业、建筑材料、医疗器械、运动器材等领域^[1-4],以提供舒适性、保护性和减震性能。其中,多孔聚酯弹性体(TPEE)是一种新型的热塑性聚合物材料,具备聚合物弹性体的优良性能,如弹性、耐磨性和化学稳定性。通过多孔结构的构建,TPEE有望在声学^[1,5]、过滤^[6]、吸附^[7]、吸震^[8]和缓冲^[9-10]等多个领域得到应用。而为满足其多样化的应用,微观多孔结构和宏观制件形状面

临更严格的要求,这促使研究人员在其制备方法上不断进行探索和创新。

目前,制备多孔结构的方法包括选择性蚀刻法、盐淋溶法、超临界流体发泡法、冷冻干燥法和冰晶模板法等^[11]。Huang等^[12]采用热诱导相分离-盐淋溶法制备了聚酰胺多孔仿生支架。Zhai等^[14-18]利用物理发泡和珠粒模压工艺制备了多种聚合物多孔泡沫,包括聚丙烯^[13]、聚苯乙烯^[14]、聚乳酸^[15]、聚碳酸酯^[16]、聚醚酰亚胺^[17]以及热塑性聚氨酯泡沫^[18]等。同时,Bai等^[19-20]采用冰晶模板法制备了具有梯度通道孔的骨组织支架,并通过冷冻干燥技术制造了北极熊毛仿生多孔纤维。然而,这些方法大多涉及复杂有害溶剂的使用,不适合规模化生产并存在环保问题。其中,超临界流体发泡法兼顾了绿色环保和

收稿日期:2023-12-25

基金项目:国家自然科学基金项目(52173053;51873226);中央高校基础研究基金项目(20lgzd02)

作者简介:王泽林,硕士研究生,研究方向为聚合物发泡材料和聚合物功能多孔材料。

E-mail:wangzlin7@mail2.sysu.edu.cn。

通信作者:赵丹,博士,实验师,研究方向为多孔功能材料。E-mail:zhaod29@mail.sysu.edu.cn;

翟文涛,博士,教授,研究方向为聚合物微孔发泡材料、聚合物复合材料和聚合物热塑性弹性体/橡胶材料的加工、成型及性能。E-mail:zhaiwt3@mail.sysu.edu.cn。

高生产效率,但在制备三维结构复杂的多孔制件方面存在技术挑战。

引入3D打印技术,如直接喷墨印刷(DIW)^[21]、选择性激光熔化(SLM)^[22]、熔丝沉积建模(FDM)^[23]和数字光处理(DLP)^[24],将多孔结构的设计和三维形状的构建推向了更高的水平。与传统成型方法相比,3D打印技术具有极高的设计自由度。其中,FDM技术根据计算机软件构建的模型,通过逐层堆叠聚合物熔体股线获得复杂结构的制件,不涉及溶液使用及其后处理。使用CO₂或N₂作为发泡剂,多种聚合物多孔材料(例如塑料、弹性体、共混聚合物等^[25-28])可通过挤出发泡或间歇发泡制备。在之前的研究中,我们通过对3D打印的TPU蜂窝结构进行后期物理发泡,成功获得了多孔的TPU蜂窝结构^[18]。然而,后期发泡过程难以控制最终发泡成型产品的尺寸精度。Marascio等^[29]和我们团队^[30]开发了一种物理发泡和熔丝沉积建模相结合的微挤出发泡堆叠技术,可实现聚合物高精度打印成型并在打印过程中同时构建多孔结构。

为满足高弹性泡沫的复杂宏观形状需求,本研究利用微挤出发泡堆叠技术构建多孔结构,以获得三维结构复杂、轻质和弹性更加优异的TPEE零部件。采用CO₂作为物理发泡剂浸渍饱和TPEE丝材,通过微挤出发泡堆叠技术工艺一步制备不同宏观结构的多孔零件。考察对比了发泡与否、不同几何结构单元样品的打印精度、密度及减重率、落球回弹率、硬度等性能。此外,测试了TPEE零部件的循环压缩行为,并讨论了多孔结构与几何结构对其弹性、吸能效率、刚度和应变恢复行为的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

TPEE颗粒(型号4556,颗粒密度1.25 g·cm⁻³,邵氏硬度45 D)购买于美国杜邦公司。CO₂(99.9%),购自广州广气气体公司。

1.2 多孔TPEE制件的制备

1.2.1 微挤出发泡堆叠成型

微挤出发泡堆叠成型是一种将熔融沉积成型(FDM)方法与物理发泡制孔技术相结合的成型工艺,能够原位制备复杂三维多孔制件,其制备流程如图1所示。首先,将干燥后的聚合物颗粒通过螺杆挤出机挤出,经冷却和收卷得到丝材。随后,将该丝材置于高压釜中进行CO₂浸渍,待CO₂充分溶

解后,卸压、开釜,得到含有CO₂的饱和丝材。最终,通过FDM设备进行微挤出发泡堆叠成型。在高温喷嘴微挤出时,饱和丝材由于瞬时受热在聚合物中形成泡孔结构。高温环境使丝材中的气体呈过饱和状态并触发泡孔成核,而气体扩散则驱动了泡孔生长。挤出的发泡熔体经高温作用实现制件的粘结,同时由于熔体的快速冷却,泡孔得以定型。在打印程序的控制下,高温喷嘴沿规划路径行进,微挤出头挤出多孔股线并进行三维移动、堆叠成型,最终获得具有微观泡孔结构的多孔打印制件。若直接使用丝材进行FDM打印,则获得不含微观泡孔结构的未发泡打印制件。

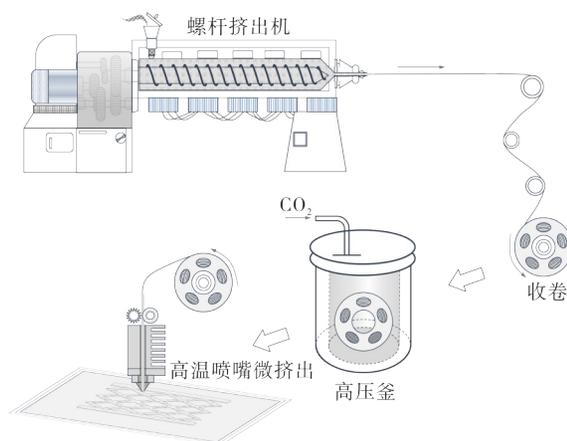
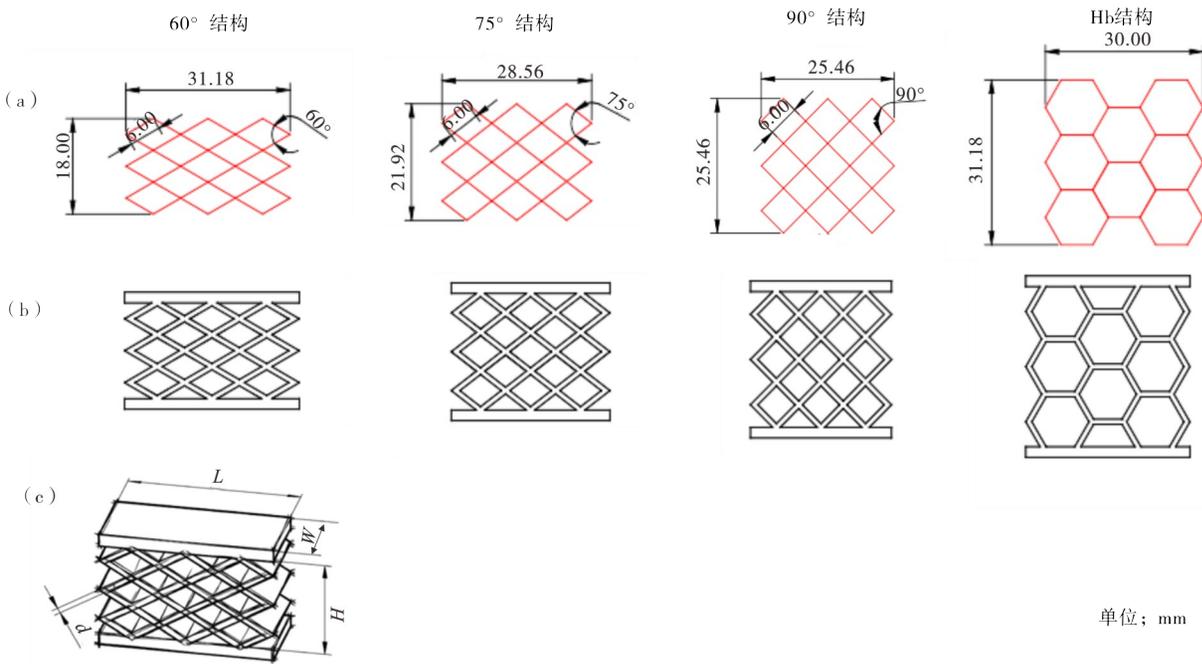


图1 微挤出发泡堆叠成型制备多孔制件的示意图

Figure 1 Schematic diagram of the preparation process of porous parts by micro-extrusion foaming and stacking technology

1.2.2 未发泡和发泡TPEE制件的制备

将干燥后的TPEE粒料经螺杆挤出机挤出后得到直径1.75 mm的丝材,丝材在50℃下干燥4 h后,放置在高压釜中在25℃的环境温度下进行CO₂饱和。为使气体在丝材中达到溶解平衡且具有较高的溶解度,将CO₂压力设为5 MPa,饱和时间24 h。饱和完成后,将丝材通过FDM设备进行微挤出发泡,经过层层堆叠得到发泡/多孔TPEE制件。未发泡制件采用常规FDM制备。为研究发泡和单元结构对打印制件力学性能的影响,选择了如图2所示的4类制件模型。根据角度和形状的差异(菱形和正六边形),所选制件分别命名为60°结构、75°结构、90°结构和Hb结构(蜂窝)。同时,制件的上下表面设置了厚度3 mm的平台作为承重结构,以满足力学性能测试要求。通过前期试验的探索,选用的打印参数列于表1。



(a)—模型尺寸;(b)—平面模型结构;(c)—三维模型结构。
 (a)—model dimensions; (b)—planar model structure; (c)—three-dimensional model structure.

图2 未发泡样品和发泡样品的模型尺寸示意图

Figure 2 Schematic diagram of un-foamed and foamed sample dimensions

表 1 未发泡和发泡样品的打印参数

Table 1 The printing parameters of un-foamed and foamed samples

样品参数	未发泡	发泡
喷嘴口径/mm	0.5	0.5
层高/mm	0.4	0.5
填充密度/%	100	100
走线距离/mm	0.5	0.5
打印温度/°C	210	210
平台温度/°C	60	60
流量/%	100	75
打印速度/(mm·s ⁻¹)	12	12

1.3 测试与表征

为确定饱和后丝材中的 CO₂ 含量,首先取 3 份重约 0.3 g 的丝材,记录饱和前的初始质量。经过高压 CO₂ 饱和后,将其从高压釜中取出,其中 1 份立即放在室温电子天平上,以记录质量变化;1 份放置于 6 °C 泡沫箱中,定时取出记录质量变化;1 份放置于 -13 °C 冰箱中,定时取出记录质量变化。

使用扫描电子显微镜(COXEM EM 30AX)拍摄打印样品断面的微观形貌。样品在液氮中进行脆断以获得平整的断面。

使用游标卡尺测量样品的长度(L)、宽度(W)、

高度(H)和厚度(d)以确定尺寸的精度。相对精度(δ_R)根据式(1)进行计算:

$$\delta_R = \left| \frac{\text{样品尺寸} - \text{模型尺寸}}{\text{模型尺寸}} \times 100\% \right| \quad (1)$$

根据 ISO 1183-1987 规定的排水法测量样品的真实密度(ρ_t);表观密度(ρ_s)等于样品质量/其占据的体积。材料减重率(MR)根据 $MR = 1 - \rho_t / \rho_s$ 计算,其中 ρ_s 是固体 TPEE 的密度,其值为 1.20 g·cm⁻³。

使用落球回弹试验机(TX-D5016)测试制件的弹性,落球的高度为 500 mm。回弹率等于落球的回弹高度除以初始下降高度,回弹率越高,表明样品在受到冲击时可以反馈更多的机械能。

硬度测试根据标准 ASTM D2240,使用 Shore A 硬度计记录所有样品的硬度。

使用具有最高载荷为 50 kN 的万能力学试验机(Instron 5960,美国)进行准静态循环压缩测试,以 5 mm·min⁻¹ 的恒定速率和 40% 的应变幅度重复进行 50 次循环加载/卸载过程。

压缩应变恢复行为在室温下进行测试。将样品压缩至初始高度的 40% 并保持 24 h 后,测量制件在常温环境中随放置时间延长的恢复情况。压缩应变 CS(Compression set)通过式(2)计算:

$$CS = \frac{H_0 - H_1}{H_0} \times 100\% \quad (2)$$

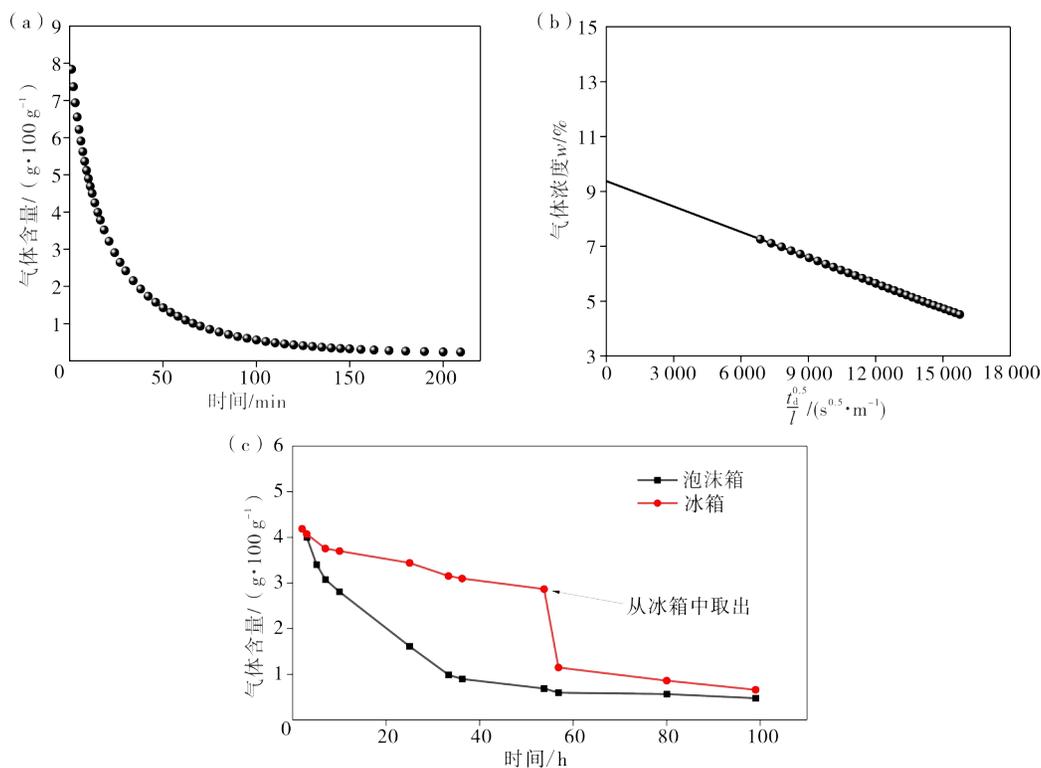
其中 H_0 是原始样本的高度, H_1 是样本的最终高度。

2 结果及讨论

2.1 TPEE 丝材 CO₂ 解吸附曲线及解吸附动力学

气体含量影响泡孔的成核和生长,是微挤出发泡堆叠成型的关键变量。为研究饱和后丝材中气体含量随解吸附时间的变化,测量并绘制了 TPEE 丝材的解吸附曲线,结果如图 3(a) 所示。从图 3(a) 可见,气体在常温常压环境下发生持续逃逸,饱和 TPEE 丝材中的气体含量持续降低,气体浓度在初始 20 min 内明显降低,随着解吸附时间的增加,气体逃逸速率趋于减缓。虽然 TPEE 丝材的溶解度超过 7.8%,但由于气体逃逸速率快,丝材中的气体含

量在 1 h 后便降至 1%,这给样品的稳定制备带来很大挑战。图 3(b) 为饱和 TPEE 丝材的解吸附动力学曲线。从图(b)可见,气体浓度与 $t_d^{0.5}/l$ 呈线性关系,这表明在解吸附时间范围内的气体扩散规律符合菲克定律,因此可通过外推法计算气体扩散系数和初始气体浓度。气体扩散速率与温度呈正相关,因此降低环境温度可有效降低气体扩散速率^[11, 31-32]。将饱和丝材置于低温泡沫箱(6 °C)和冰箱中(-13 °C),其气体含量随时间的变化曲线如图 3(c) 所示。从图 3(c) 可见,低温环境下丝材中的气体含量变化速率明显降低,当饱和丝材置于冰箱时,1 h 后样品中的气体含量仍有 4%。低温环境可显著降低的气体逃逸速率,能够满足长时间的微挤出发泡堆叠成型,提高多孔 TPEE 制件的泡孔均匀性。



(a)—常温常压下的解吸附曲线;(b)—解吸附动力学曲线;(c)—低温环境下 CO₂ 含量随时间变化曲线。
(a)—desorption curve under normal temperature and pressure; (b)—desorption kinetics curve; (c)—
changes in CO₂ content over time at low temperatures.

图3 高压 CO₂ 饱和的 TPEE 丝材解吸附曲线、解吸附动力学曲线及在低温环境下 CO₂ 含量随时间的变化曲线图
Figure 3 Desorption curve, desorption kinetics curve and changes in CO₂ content over time at
low temperatures of CO₂ saturated TPEE filaments

2.2 微挤出发泡堆叠成型制备多孔 TPEE 制件

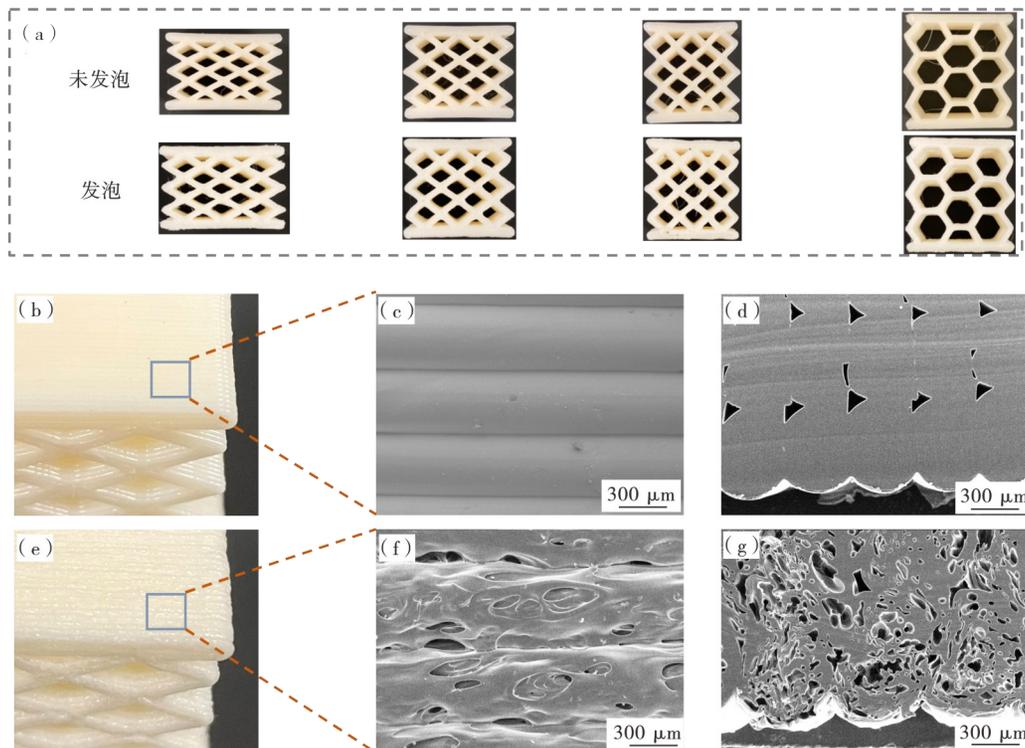
2.2.1 宏观和微观结构

图 4 为微挤出堆叠成型制备的未发泡和发泡样品宏观和微观形貌图。从图 4 可见,未发泡 TPEE

制件表面光亮,显示出明显的股线纹理,而发泡制件表面纹路更为粗糙。由于多孔结构的存在,发泡样品比未发泡样品更发白,原因在于粗糙的表面及内部充满气体的孔洞会干扰通过样品的可见光,导致发泡样品对光学有更强的散射作用。从样品的扫描

电镜图中可见:未发泡样品中挤出股线间存在周期性的三角形间隙,这些结构缺陷是FDM固有的特性,制件在服役过程中容易沿股线层与层间隙发生断裂^[33];发泡 TPPE 制件中微发泡叠加牵伸作用导致制件外周股线形成开放的变形孔洞,而制件内部股线具有明显的不规则泡孔。微挤出发泡与升温发泡相类似,都会经过泡孔成核、生长和聚并的过程。主要不同在于微挤出发泡中聚合物基体必须经过熔体阶段,联合 FDM 技术后挤出的发泡熔体用于堆叠成型。熔体的粘流态和后续的堆叠行为让微挤出发泡的泡孔结构有所不同。内部封闭的微孔结构是

物理发泡的主要特征,熔体状下的较强烈聚并使得泡孔呈现不规则形貌。由于气体分子可以在聚合物基体内扩散,在挤出瞬间其向外逃逸且熔体冷却凝固形成了表面开孔和粗糙的结构。因此在微挤出过程中打印温度至关重要,必须确保聚合物基体熔融且不能太过,防止泡孔发生剧烈聚并。在 FDM 成型过程中,打印层高由发泡熔体的膨胀程度决定,过高不利于粘接成型,过低则导致泡孔受挤压而融合消失。微发泡产生的体积膨胀促进了股线间的挤压^[34],股线间的三角形间隙消失,股线失去明显界限。



(a)—发泡制件与未发泡制件的主视图;(b)—未发泡制件的光学照片;(c,d)—未发泡制件的扫描电镜图;(e)—发泡制件的光学照片;(f,g)—发泡制件的扫描电镜图。

(a)—front view of foam and non-foam samples;(b)—optical photo of non-foam samples;(c,d)—SEM images of non-foam samples;(e)—optical photo of foam samples;(f,g)—SEM images of foam samples.

图4 微挤出发泡堆叠成型的TPEE制件的宏观和微观形貌图

Figure 4 Optical photos and SEM images of TPEE parts formed by micro-extrusion foaming stacking

2.2.2 成型精度

成型精度对制品的实际应用起重要作用。如前文所述,在微挤出发泡时,股线会发生膨胀,从而降低堆叠成型的精度。对于间歇发泡的多孔制品制备工艺,即先通过3D打印成型未发泡样品,再经过高压气体浸渍发泡的方法,始终存在着特定尺寸制品精度难以控制的问题。为了提高微挤出发泡堆叠成型的制品精度,我们在之前的研究中^[34]提出了一种基于喷嘴膨胀的尺寸校正方法。这种校正方法考虑

到打印过程中丝材通过喷嘴后的膨胀,相应地调整打印参数。本实验根据喷嘴口径及挤出股线的膨胀程度调整了打印参数:降低挤出流量和提高堆叠层高。

未发泡和发泡制品的长度(L)、宽度(W)、高度(H)和厚度(d)尺寸与原始3D模型的数据进行比较,计算制品的相对精度,结果列于表2。从表2可知,发泡样品在长、宽、高方向上具有更好的尺寸精度,但在厚度方向上的精度较差。这是因为厚度方

向由多条挤出股线并列直接得到,更容易受到股线膨胀的影响。与3D模型相比,发泡后样品尺寸相对精度最好能达到0.3%;与未发泡样品(使用了系统推荐的最佳打印参数)相比,发泡后样品尺寸相对精

度甚至更优。这些结果表明,通过微挤出发泡堆叠成型制备的多孔 TPEE 制件表现出较高、可控的成型精度。

表 2 未发泡和发泡制件的打印精度
Table 2 Printing accuracy of un-foamed and foamed parts

样品	L/mm	$\delta_{R-L}/\%$	W/mm	$\delta_{R-W}/\%$	H/mm	$\delta_{R-H}/\%$	d/mm	$\delta_{R-d}/\%$
3D 模型	31.18	—	15.00	—	18.00	—	1.50	—
未发泡 60°结构	31.86	2.2	14.96	0.3	17.46	3.0	1.51	0.7
发泡 60°结构	31.81	2.0	15.04	0.3	17.54	2.6	1.53	2.0
3D 模型	28.56	—	15.00	—	21.92	—	1.50	—
未发泡 75°结构	29.16	2.1	15.13	0.9	20.98	4.3	1.60	6.7
发泡 75°结构	28.87	1.1	15.11	0.7	21.32	2.7	1.56	4.0
3D 模型	25.46	—	15.00	—	25.46	—	1.50	—
未发泡 90°结构	26.01	2.2	15.15	1.0	24.54	3.6	1.54	2.7
发泡 90°结构	25.95	1.9	15.44	2.9	24.57	3.5	1.62	8.0
3D 模型	30.00	—	15.00	—	31.18	—	1.50	—
未发泡 Hb 结构	30.76	2.5	15.00	0.0	29.02	6.9	1.57	4.7
发泡 Hb 结构	30.11	0.4	15.43	2.9	28.92	7.2	1.64	9.3

2.2.3 密度与减重率

表 3 为未发泡和发泡样品的密度及减重率。从表 3 可知,经发泡后,TPEE 制件的真实密度最低能降至 $0.79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,表观密度最低可达 $0.32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,材料减重率最高能达到 34.17%。多孔结构的引入进一步减低了制件的密度,有助于制件的轻量化。各角度结构和蜂窝结构之间的参数差别相近,说明微挤出发泡堆叠成型过程中制件可以稳定发泡,主要原因在于对饱和丝材进行了低温锁气处理。值得说明的是,未发泡样品也有大约 6% 的减重率,这主要是因为股线堆叠之间存在周期性三角形间隙,使得成型制件内部存在宏观孔洞,部分降低了制件密度。

表 3 未发泡和发泡样品的密度及减重率
Table 3 Density and material reduction ratio of un-foamed and foamed samples

样品	$\rho_t/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho_a/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	MR/%
未发泡 60°结构	1.11	0.62	7.50
未发泡 75°结构	1.13	0.58	5.83
未发泡 90°结构	1.13	0.59	5.83
未发泡 Hb 结构	1.13	0.42	5.83
发泡 60°结构	0.79	0.44	34.17
发泡 75°结构	0.87	0.45	27.50
发泡 60°结构	0.83	0.42	30.83
发泡 Hb 结构	0.81	0.32	32.50

2.3 制件力学性能

2.3.1 硬度

硬度是表征材料柔软度的重要参数,可以作为反映制件用于运动防护时的舒适度指标。图 5 为不同结构的未发泡和发泡 TPEE 制件的硬度数据,其中测量的是制件上下平层(厚度约为 3 mm)的硬度。从图 5 可见,相比于未发泡的制件,发泡后制件的硬度值大幅降低,柔软度显著提升。发泡将微孔结构引入制件内部,导致样品抵御变形能力减弱,硬度明显降低。未发泡制件具有几乎相同的硬度,且发泡

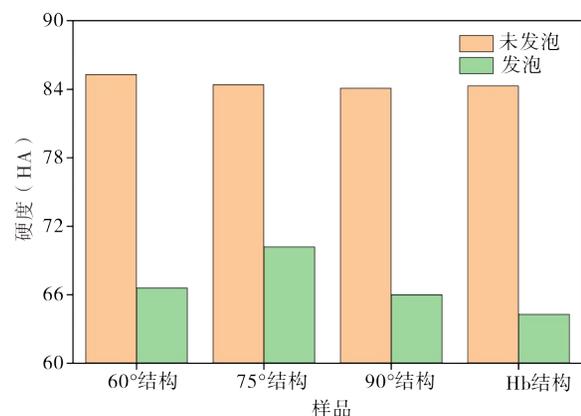


图 5 具有不同结构的未发泡和发泡 TPEE 零件的硬度

Figure 5 Hardness of un-foamed and foamed TPEE parts with different structures

后不同结构单元样品硬度值降低的幅度也大致相同,这说明制件的硬度与制件结构单元的相关性较低。

2.3.2 落球回弹

弹性反映样品在承受外部载荷时返回的储存机械能的百分比,这是缓冲材料的关键参数^[35]。更高的弹性意味着更少的能量损失和更好的使用经济性^[36]。图6为具有不同结构的未发泡和发泡 TPEE 制件的落球回弹率数据。从图6可见,无论是未发泡抑或是发泡的制件,随着结构单元菱形角度的增加,回弹率逐渐降低,由正六边形组成的蜂窝结构制件回弹率最低。所有样品的落球回弹率都在60%以上,不同结构单元的未发泡制件的回弹率都明显低于发泡制件,其中60°结构发泡样品最高,约为75%。这说明发泡产生的多孔结构赋予了制件更优异的弹性。

2.3.3 循环压缩

图7(a)为 TPEE 制件在第50次循环压缩试验

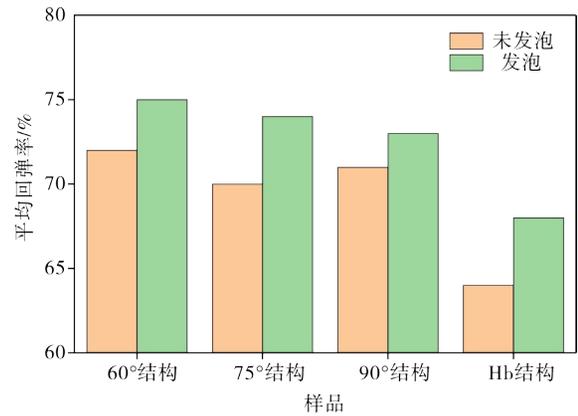
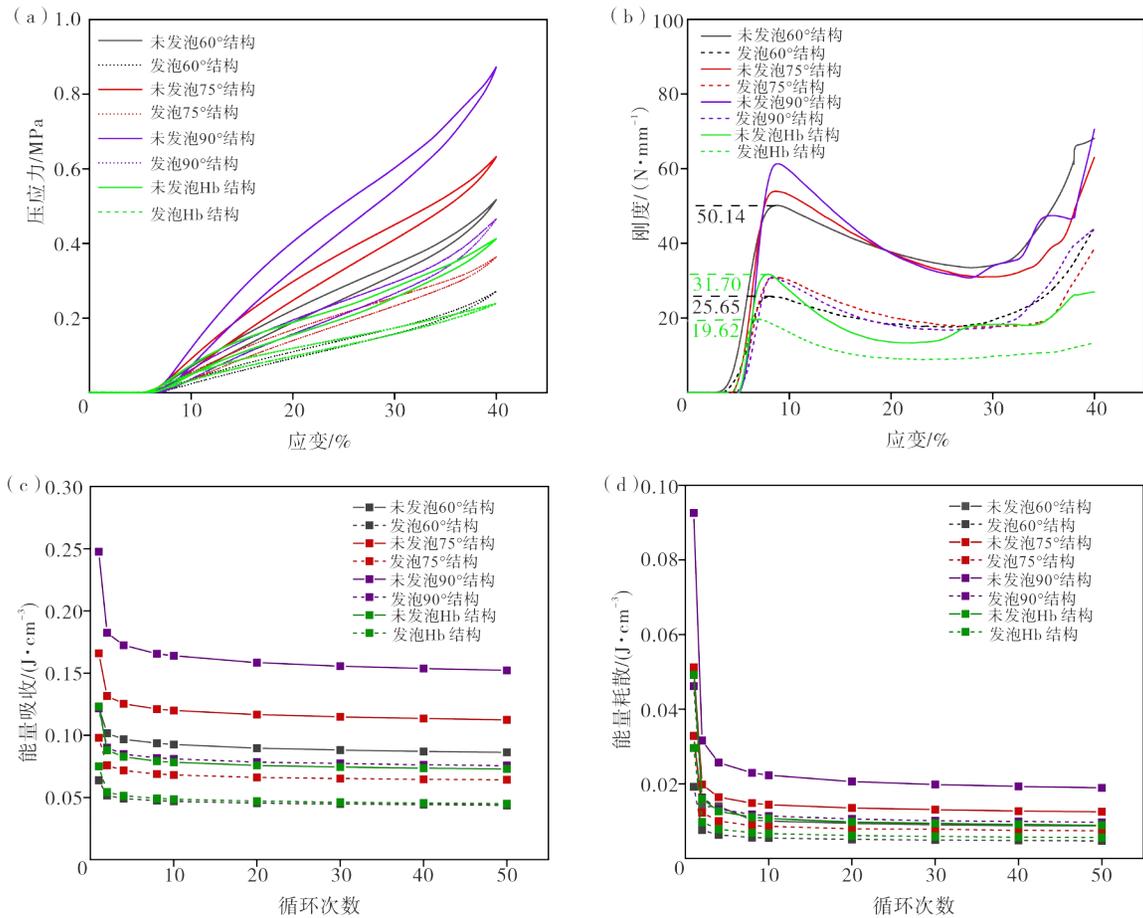


图6 具有不同结构的未发泡和发泡 TPEE 零件的落球回弹率

Figure 6 Dropping rebound rate of un-foamed and foamed TPEE parts with different structures

中的压应力-应变曲线,具有应变软化行为。从图7(a)可见,所有未发泡制件的第50次循环压缩的加载和卸载曲线有明显的滞后行为,而发泡制件的加



(a)—第50次循环压缩曲线;(b)—第50次循环压缩刚度;(c)—循环压缩能量吸收图;(d)—循环压缩能量散耗图。
 (a)—50th cycle compression curve; (b)—50th cycle compression stiffness; (c)—cyclic compression energy absorption;
 (d)—and energy dissipation.

图7 具有不同结构的未发泡和发泡 TPEE 零件的循环压缩测试

Figure 7 Cyclic compression testing of un-foamed and foamed TPEE parts with different structures

载和卸载曲线几乎重叠。发泡制件循环压缩曲线所包围的面积相对较小,最小为60°结构,其次分别为Hb结构、75°结构、90°结构,表明TPEE发泡件具有优异的弹性。根据压应力-应变曲线计算了制件第50次向下压缩时的刚度-应变曲线(见图7(b)),不同结构的TPEE发泡件刚度都比未发泡降低,60°结构和90°结构刚度降低程度最明显。其中,60°结构的制件从峰值 $50.14 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ 降低至 $25.65 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$,几乎减小了一半;Hb结构发泡制件的刚度值最小,为 $19.62 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ 。结果表明,发泡件柔软度得到提升,更适用于小应力和高应力敏感应用。通过加载路径下的面积测量吸收的能量(W_{loading}),并通过 $W_{\text{loading}} - W_{\text{unloading}}$ 计算耗散的能量。图7(c-d)为第1、2、4、8、10、20、30、40和50个压缩循环吸收的能量和耗散的能量图。从图7(c-d)中可见,在前4个循环,能量吸收和耗散都逐渐减小,发生了应力软化行为,随后趋于平稳。这一现象已在多种弹性体泡沫中广泛报道^[18]。相较于未发泡样品,物理发泡一方面降低了制件的硬度和刚度,从而显著降低了应力,进而降低了在固定应变下的吸收的能量;另一方面,物理发泡提高了制件的弹性,赋予了制件低应力响应的行为。

2.3.4 应变恢复行为

选择60°结构的未发泡和发泡TPEE制件,研究它们的弹性恢复行为。在室温下以固定的40%应变将它们压缩24 h,然后取出定时测量并计算压缩永久变形(CS)随静置时间的变化,结果如图8所示。从图8可见,在前1 h内,未发泡制件和发泡制件的CS都在迅速减小,随着静置时间的延长,两者

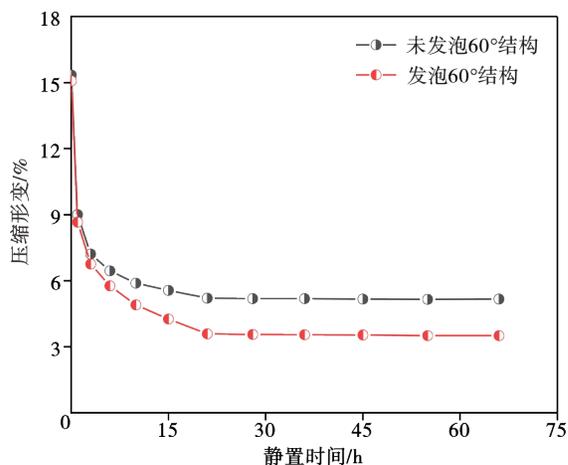


图8 60°单元结构的未发泡和发泡TPEE制件的压缩形变随静置时间变化的曲线

Figure 8 Compression deformation curve of un-foamed and foamed TPEE parts with a 60° unit structure as a function of static time

CS逐渐降低,并在20 h时趋于平稳,未发泡制件最终CS为5.16%,发泡制件最终CS为3.50%。这表明微挤出发泡后制件形变恢复力明显增强,内部多孔结构使得制件弹性明显改善,可在一定时间内缓慢恢复其形状。这一现象已在Loukil等^[37]的研究中讨论并证明,不是所有耗散的能量都转化为热能,其中的一部分被材料储存并在卸载过程中以不同的速率释放。

3 结论

本文使用微挤出发泡堆叠成型工艺制造了不同单元结构(60°结构、75°结构、90°结构和Hb结构)的TPEE零部件,包括未发泡和发泡制件。通过螺杆挤出机制备TPEE丝材,将丝材在5 MPa/25 °C下用CO₂饱和,采用微挤出发泡过程成型多孔制件。研究结论如下:

(1)低温处理有效延缓了饱和丝材中的CO₂扩散流失,为稳定的微挤出发泡提供了保证;

(2)发泡制件较未发泡制件有更好的层间粘接效果,且有效消除了熔融沉积成型固有的周期性缺陷;

(3)通过调整打印参数,实现了可控、较高的成型精度,同时多孔结构的构建使密度降低,材料减重率最高达到34.17%;

(4)研究了不同单元结构及微观多孔结构对零部件的落球回弹率、硬度、刚度、循环压缩能量吸收与能量耗散和形变恢复行为的影响:与未发泡的制件相比,发泡制件的回弹率增大,硬度和刚度降低,压缩吸收和散失的能量减少,而形变恢复率更高。这表明微挤出发泡工艺构建的多孔结构改善了制件的弹性,使其在小应力、高弹性应用领域有更大的使用潜力。

参考文献:

- [1] HUANG G, LI S, LI Y, et al. Preparation and characterization of microcellular foamed thermoplastic polyamide elastomer composite consisting of EVA/TPAE1012 [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138: 37.
- [2] GONG C, ZHENG H, HUANG P, et al. Supercritical CO₂ foaming of lightweight polyolefin elastomer/trans-polyoctylene rubber composite foams with extra-soft and anti-shrinkage performance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62: 15.
- [3] 罗智明, 张恒通, 林森安, 等. 建筑涂料用极性基团改性聚醚型分散剂的性能研究 [J]. *材料研究与应用*, 2023, 17(1): 46-52.
- [4] 张陆, 鲍君峰, 章德铭. 阻燃性软质聚氨酯泡沫制备及

- 其研究进展[J]. 材料研究与应用, 2020, 14(4): 344-348.
- [5] 袁欢, 周丹凤, 熊远禄, 等. 电磁屏蔽碳系纳米粒子/聚合物基泡沫复合材料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39(3): 510-514.
- [6] MENG L, LIU H, YU L, et al. Elastomeric foam prepared by supercritical carbon dioxide [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134: 4.
- [7] ZHANG X, LIN J H, LI T T, et al. A study on modified fabric-contained melamine/bentonite polyurethane foam: Pb²⁺ adsorption and mechanical properties [J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(3): 1877-1888.
- [8] KIM J S, MAHATO M, OH J H, et al. Multi-purpose auxetic foam with honeycomb concave micropattern for sound and shock energy absorbers [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(4): 2202092.
- [9] SONNENSCHNEIN M F, WERNESSE J B, PATANKAR K A, et al. From rigid and flexible foams to elastomers via Michael addition chemistry [J]. *Polymer*, 2016, 106: 128-139.
- [10] ZHAI W, JIANG J, PARK C B. A review on physical foaming of thermoplastic and vulcanized elastomers [J]. *Polymer Reviews*, 2021, 62(1): 95-141.
- [11] ZHOU M, LI M, JIANG J, et al. Construction of bionic porous polyetherimide structure by an in situ foaming fused deposition modeling process [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 24: 3.
- [12] HUANG J, XIA X, ZOU Q, et al. The long-term behaviors and differences in bone reconstruction of three polymer-based scaffolds with different degradability [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(48): 7690-7703.
- [13] WANG K, WU F, ZHAI W, et al. Effect of polytetrafluoroethylene on the foaming behaviors of linear polypropylene in continuous extrusion [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(4): 2253-2260.
- [14] ZHAI W, YU J, HE J. Ultrasonic irradiation enhanced cell nucleation: An effective approach to microcellular foams of both high cell density and expansion ratio [J]. *Polymer*, 2008, 49(10): 2430-2434.
- [15] XUE S, JIA P, REN Q, et al. Improved expansion ratio and heat resistance of microcellular poly (L-lactide) foam via in-situ formation of stereocomplex crystallites [J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2016, 54(1): 103-119.
- [16] ZHAI W, YU J, WU L, et al. Heterogeneous nucleation uniformizing cell size distribution in microcellular nanocomposites foams [J]. *Polymer*, 2006, 47(21): 7580-7589.
- [17] ZHAI W, FENG W, LING J, et al. Fabrication of lightweight microcellular polyimide foams with three-dimensional shape by CO₂ foaming and compression molding [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(39): 12827-12834.
- [18] HU B, LI M, JIANG J, et al. Development of microcellular thermoplastic polyurethane honeycombs with tailored elasticity and energy absorption via CO₂ foaming [J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2021, 197: 106324.
- [19] WANG Y, CUI Y, SHAO Z, et al. Multifunctional polyimide aerogel textile inspired by polar bear hair for thermoregulation in extreme environments [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124623.
- [20] BAI H, WANG D, DELATTRE B, et al. Biomimetic gradient scaffold from ice-templating for self-seeding of cells with capillary effect [J]. *Acta Biomaterialia*, 2015, 20: 113-119.
- [21] DENG C, YANG J, HE H, et al. 3D bio-printed biphasic scaffolds with dual modification of silk fibroin for the integrated repair of osteochondral defects [J]. *Biomaterials Science*, 2021, 9(14): 4891-4903.
- [22] LEI T, QIAN H, LEI P, et al. The increased oxygen content in tantalum leads to decreased bioactivity and osteogenic ability of tantalum implants [J]. *Biomaterials Science*, 2021, 9(4): 1409-1420.
- [23] MALLIKARJUNA B, BHARGAV P, HIREMATH S, et al. A review on the melt extrusion-based fused deposition modeling (FDM): Background, materials, process parameters and military applications [J/OL]. *International Journal on Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM)*, 2023. <https://doi.org/10.1007/s12008-023-01354-0>.
- [24] LI H, DAI J, WANG Z, et al. Digital light processing (DLP)-based (bio) printing strategies for tissue modeling and regeneration [J]. *Aggregate*, 2023, 4(2): e270.
- [25] ZHANG X, LI P, GONG P, et al. Supercritical carbon dioxide foaming for ultra-low dielectric loss perfluorinated foam [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 65: 102226.
- [26] HAURAT M, SAUCEAU M, BAILLON F, et al. Supercritical CO₂-assisted extrusion foaming: A suitable process to produce very lightweight acrylic polymer micro foams [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(3): e53277.
- [27] LEE J H, CHU R K M, LI R, et al. Utilization of CO₂ as a physical blowing agent for foaming of high temperature sulfone polymers [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 63: 102131.
- [28] AZIMI H, PEIGHAMBARDUST S J.

- Characterization and morphological study of biodegradable PVA-Gelatin/CNT composite foams prepared via high-pressure batch foaming method [J]. *Journal of Porous Materials*, 2023, 30(3): 751-766.
- [29] MARASCIO M G M, ANTONS J, PIOLETTI D P, et al. 3D Printing of polymers with hierarchical continuous porosity [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2: 11.
- [30] LI M, JIANG J, HU B, et al. Fused deposition modeling of hierarchical porous polyetherimide assisted by an in-situ CO₂ foaming technology [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 200: 108454.
- [31] 徐兴家 甄卫军 赵玲. 超临界 CO₂ 发泡制备聚氯乙烯微孔材料研究进展 [J]. *中国塑料*, 2019, 33: 117-129.
- [32] ZHOU M, CHEN B, LI Y, et al. Enhanced interfacial adhesion and increased isotropy of 3D printed parts with microcellular structure fabricated via a micro-extrusion CO₂-foaming process [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25: 2201468.
- [33] NOFAR M, UTZ J, GEIS N, et al. Foam 3D printing of thermoplastics: A symbiosis of additive manufacturing and foaming technology [J]. *Advanced Science*, 2022, 9: 2105701.
- [34] ZHAI W, HU B, LI M, et al. Dimensional accuracy control and compressive property of microcellular polyetherimide honeycomb foams manufactured by an in situ foaming fused deposition modeling technology [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23: 2001449.
- [35] JIANG J, CHEN B, ZHOU M, et al. A convenient and efficient path to bead foam parts: Restricted cell growth and simultaneous inter-bead welding [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2023, 194: 105852.
- [36] BARNES K R, KILDING A E. A randomized crossover study investigating the running economy of highly-trained male and female distance runners in marathon racing shoes versus track spikes [J]. *Sports Medicine*, 2018, 49(2): 331-342.
- [37] LOUKIL M T, CORVEC G, ROBIN E, et al. Stored energy accompanying cyclic deformation of filled rubber [J]. *European Polymer Journal*, 2018, 98: 448-455.

Study on the Preparation and Properties of Porous Polyester Elastomer Components via Micro-Extrusion Foaming Stacking

WANG Zelin, ZHOU Mengnan, CHEN Bichi, JIANG Junjie, HUANG Hanyi, WANG Liang, LI Yaorong,
TIAN Fangwei, ZHAO Dan*, ZHAI Wentao*

(School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510651, China)

Abstract: Introducing a porous structure into the interior and surface of polymer elastomers can significantly enhance their elasticity, while also offering advantages such as lightweight, high specific surface area, and multifunctionality. Therefore, researching methods for preparing porous parts that are more economical, environmentally friendly, simple, and capable of meeting diverse needs is of significant importance. Compared to traditional manufacturing techniques, 3D printing technology offers greater freedom in shaping, with evident advantages in diverse customization, precision manufacturing, and high-end applications. In recent years, it has been demonstrated that the combination of micro-extrusion foaming with fused deposition modeling (FDM) 3D printing technology and high-pressure fluid foaming can achieve in-situ foaming manufacturing of complex three-dimensional porous parts, proving to be an effective method for fabricating porous foamed parts. In this study, micro-extrusion foaming technology was employed to prepare porous thermoplastic polyester elastomer (TPEE) parts with different structures using high-pressure CO₂ as a physical foaming agent. The elastic performance of porous parts was systematically studied. The research findings indicate that the introduction of micro-foaming structure can reduce the weight of the products by up to 34.17%, achieving FDM printing-level precision in the length, width, and height directions. Compared to non-foamed parts, the rebound resilience of porous parts significantly increased, while hardness and stiffness greatly decreased. The parts exhibit increased softness and comfort, and higher compressive deformation recovery rate. The introduction of microporous structures into the interior and surface of porous parts prepared using the micro-extrusion foaming stacking molding process enhances the bonding strength between printing layers, resulting in lightweight, improved elasticity, soft touch, and high-precision molding characteristics. This broadens the application scope of porous parts and demonstrates potential application prospects in low-stress and stress-sensitive scenarios.

Keywords: micro-extrusion; 3D printing; physical foaming; stacking molding; polyester elastomer; porous structure; lightweight; high-precision molding

(学术编辑: 褚欣)