



# 超临界CO<sub>2</sub>发泡技术精制TPU泡沫材料:泡孔结构、硬段结构对力学性能的影响研究

王亮,江俊杰,赵丹\*,翟文涛\*  
(中山大学材料科学与工程学院,广东广州510275)

**摘要:**热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是热塑性弹性体(TPE)的代表,具有优异的回弹性、可熔融再加工、耐久性、耐磨性、柔韧性和拉伸性能等优点。TPU可根据化学结构差异分为芳香族、脂肪族和脂环族三类。物理发泡技术制备的轻质TPU泡沫,具有吸能减震、隔热等特性,在3C电子、运动防护、汽车制造、生物医学等领域应用广泛。然而,现有报道缺乏对其泡孔结构、硬段化学结构与弹性性能之间系统性关联的研究,制约了高性能TPU泡沫的开发和实际应用。利用超临界CO<sub>2</sub>物理发泡技术,制备了2种不同泡孔结构的TPU泡沫材料。采用红外光谱、核磁共振氢谱和扫描电镜技术表征了其微观泡孔与化学结构,采用差示扫描量热法分析了其热行为差异,利用万能试验机、回弹仪评估了其循环压缩性能和回弹率。结果表明,TPU泡孔尺寸及密度主要受饱和压力的调控,而其膨胀倍率主要依赖于饱和温度。随着饱和压力的增加,泡孔尺寸显著降低。TPU泡沫的压缩强度与泡孔尺寸成反比,压缩回弹性随泡孔尺寸的减小而增大。泡沫的压缩强度随膨胀倍率的增大而显著降低,而其压缩回弹性则随膨胀倍率的增大先上升后降低。TPU硬段分子结构的对称性对力学性能影响显著,使得脂肪族TPU泡沫的压缩强度和回弹性相较于芳香族TPU泡沫均有提高,最高提高了160%和82%。本研究深理解了TPU微孔发泡材料的泡孔结构与硬段化学结构对其力学性能及回弹性的影响,为工业领域制备性能优异、成本效益高、功能更为复杂的TPU泡沫材料提供了理论基础。

**关键词:**TPU;超临界CO<sub>2</sub>;物理发泡;发泡行为;泡孔结构;化学结构;循环压缩;回弹率

**中图分类号:**TQ328.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**1673-9981(2024)03-0397-12

**引文格式:**王亮,江俊杰,赵丹,等.超临界CO<sub>2</sub>发泡技术精制TPU泡沫材料:泡孔结构、硬段结构对力学性能的影响研究[J].材料研究与应用,2024,18(3):397-408.

WANG Liang, JIANG JunJie, ZHAO Dan, et al. Supercritical CO<sub>2</sub> Forming of TPU Foam Materials: Correlations of Cell Structure, Hard Segment Structure, and Properties[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(3): 397-408.

## 0 引言

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)作为热塑性弹性体(TPE)的典型代表,不仅兼具传统橡胶的优异回弹性和热塑性塑料可熔融再加工的特性,还具有突出的耐久性、耐磨性、柔韧性和出色的拉伸性能<sup>[1-2]</sup>。图1为TPU的合成方法及化学结构。二异氰酸酯(芳香族或脂肪族)、长链二醇(聚醚型或聚酯型)和小分子扩链剂(二醇或二胺)一起反应形成,交替的二异氰酸酯和扩链剂构成了TPU的硬段。根据二异氰酸酯化学结构的不同将TPU分为芳香族

TPU、脂肪族TPU和脂环族TPU。图2为芳香族、脂肪族和脂环族二异氰酸酯的化学结构。异氰酸酯基团之间的对称性、空间位阻和周期性距离不仅影响硬链段的聚集结构,而且影响微相分离结构<sup>[3-7]</sup>。芳香族TPU易受紫外线影响产生芳香环的醌类结构而发生黄变,脂肪族TPU因不含苯环,不易氧化,耐黄变性能远高于芳香族TPU。因此,脂肪族TPU在汽车隐形车衣、光学镜片、LED配件领域有更大的优势,但该材料价格较高<sup>[8]</sup>。物理发泡是一种以CO<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>为物理发泡剂制备聚合物微发泡材

收稿日期:2024-03-06

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:王亮,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:wangliang27@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弹性体/橡胶材料的加工、成型及性能。E-mail:zhaiwt3@mail.sysu.edu.cn.

料的环保发泡技术<sup>[9-12]</sup>,其可突破传统化学发泡的技术限制,制备密度更低、弹性更优异的高性能弹性体发泡材料;同时该技术顺应我国行业企业转型升级的发展需求,契合国际“双碳”的发展趋势。通过

物理发泡所制备的轻质TPU泡沫,具有吸能减震、隔热等特性,在3C电子、运动防护、汽车制造、生物医学等领域有广泛的应用<sup>[10,13]</sup>。

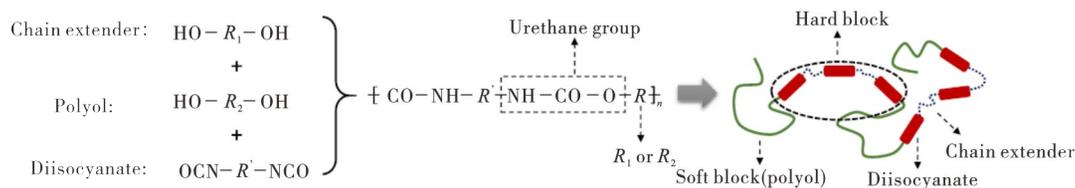


图1 TPU的合成方法及化学结构<sup>[14]</sup>

Figure 1 The synthesis route and chemical structure of TPU

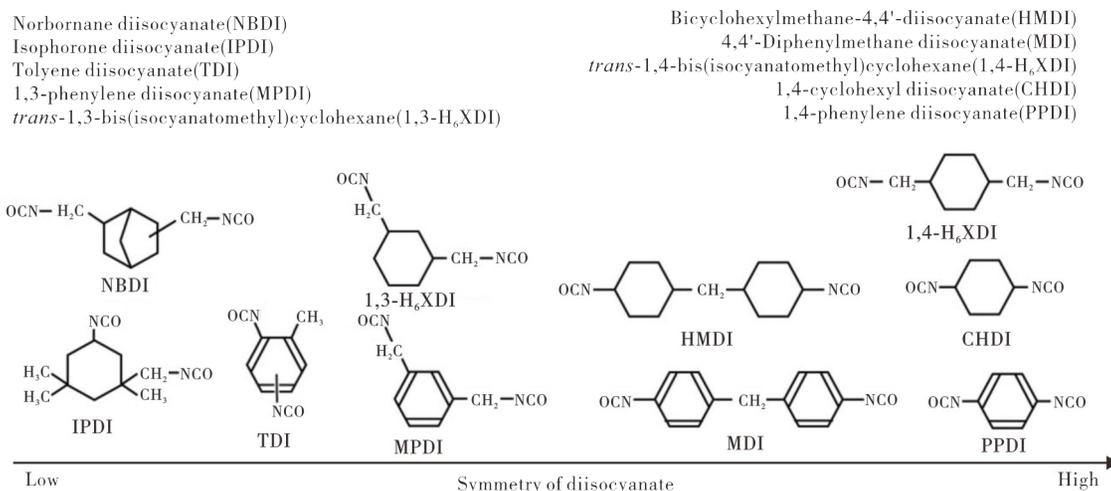


图2 二异氰酸酯的化学结构和对称性<sup>[3]</sup>

Figure 2 The chemical structure and symmetry of diisocyanate

近年来,为了开发高性能TPU泡沫材料,科研人员致力于研究TPU的发泡行为及其泡孔结构与力学性能之间的关系。Wang等<sup>[15]</sup>用高压CO<sub>2</sub>流体通过升温发泡法制备了一系列泡孔结构可调的聚碳酸酯基TPU微孔发泡材料,探究了TPU泡沫泡孔结构和发泡策略与其循环压缩性能的关系。结果表明,TPU泡沫的膨胀倍率是决定其抗压强度的关键因素。随着膨胀倍率增加到7.2,样品抗压强度从5.91 MPa降低至0.17 MPa。减小泡孔尺寸可提高抗压强度,但会降低压缩回弹性。Mi等<sup>[16-17]</sup>研究了具有褶皱泡孔壁TPU泡沫的压缩性能,发现褶皱泡孔导致压缩模量、回弹性和能量吸收显著增加。Shen等<sup>[18]</sup>以CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>为共发泡剂,研究了TPU在微孔发泡中的发泡行为。结果表明,通过优化共发泡剂的组成比例,可显著降低TPU泡沫的收缩率。

尽管近年来有一些关于TPU泡沫力学性能的研究,但由于影响泡沫力学性能的因素很多<sup>[19]</sup>,且这些因素在以往的研究中并未解耦,研究人员仍未清楚了解TPU泡沫的泡孔结构与力学性能之间的

关系,这制约了高性能TPU泡沫的开发和实际应用<sup>[20-23]</sup>。此外,很少有研究讨论硬段化学结构与弹性性能的关系,关于化学结构影响弹性体发泡材料回弹率的机理研究报道还不够丰富<sup>[24]</sup>。

本文以超临界CO<sub>2</sub>物理发泡技术制备了一系列泡孔结构可调的2种TPU泡沫。在不同发泡温度和压力下进行了发泡实验,明确了发泡条件对泡孔形态的影响。利用泡孔结构可调TPU泡沫,通过独立分析泡孔尺寸、膨胀倍率和硬段化学结构对TPU泡沫弹性性能的影响,结合循环压缩和回弹率的测试结果,进一步讨论了泡孔结构、硬段化学结构与弹性性能之间的关系。

## 1 实验与表征

### 1.1 主要原料

2种聚醚TPU(芳香族TPU、脂肪族TPU)由晋江国盛新材料科技有限公司提供,分别命名为M-TPU、H-TPU。TPU树脂的基本信息列于表1。二氧化碳(CO<sub>2</sub>,纯度99.9%)由广州广气气体有限公

司提供。

表1 TPU树脂的基本信息

TPU树脂	硬段	软段	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	硬度 (Shore A)
M-TPU	MDI+BDO	PTMG	1.12	85
H-TPU	HDI+BDO	PTMG	1.06	85

## 1.2 样品制备

将TPU颗粒放置于60℃的真空烘箱中干燥5 h,通过平板硫化机制备厚度为2 mm的TPU片材,用于后续TPU微发泡材料的制备。TPU发泡片材通过快速卸压发泡工艺得到,实验过程如下:在预设温度下,将TPU片材放入高压釜的模腔中,通过液压系统实现合模。CO<sub>2</sub>通过增压装置泵入釜内,设置饱和压力(12、15和18 MPa)和温度(100—140℃),饱和时间为1 h。饱和完成后,通过气动阀门快速卸压,迅速取出样品用冰水进行冷却,以稳定泡孔结构,即可获得一系列泡孔结构可调的TPU泡沫。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 红外光谱(FTIR)表征

采用配有ATR附件的红外光谱仪(Bruker INVENIO-R)对试样进行测试,扫描次数32次,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,波数为400—4 000 cm<sup>-1</sup>。

### 1.3.2 核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)表征

将TPU颗粒充分溶于氘代N,N-二甲基甲酰胺中,采用核磁共振波谱仪(400M)进行测试。

### 1.3.3 热行为表征

采用差示扫描量热仪(TA, DSC 250)对TPU树脂进行热分析测试。取5 g样品,在N<sub>2</sub>气氛下以10℃·min<sup>-1</sup>的升降温速率先将样品从室温冷却到-50℃,然后加热到230℃。冷却和二次升温的数据用于观察样品的热行为。样品的结晶度按式(1)计算得到:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\Delta H_m$ 为样品的熔融焓, $\Delta H_m^0$ 为TPU完全结晶时的熔融焓,查阅文献[25-26]可知芳香族和脂肪族TPU的 $\Delta H_m^0$ 分别为155和188 J·g<sup>-1</sup>。

### 1.3.4 泡孔形貌表征

根据发泡样品密度测试标准ASTM D792,使用排水法测量TPU发泡前后的密度,通过式(2)计算得到发泡材料的膨胀倍率 $\phi$ :

$$\phi = \frac{\rho_s}{\rho_f} \quad (2)$$

式中, $\rho_s$ 为TPU树脂的密度, $\rho_f$ 为发泡片材的密度。

采用扫描电子显微镜(COXEM, SEM-30AXPlus)观察发泡材料的泡孔形貌。用锋利的刀片制样,对样品表面进行喷金处理后进行观察,用来统计的SEM电镜图中泡孔数目大于100个,利用软件NanoMeasurer 1.2统计样品的平均泡孔尺寸,根据式(3)计算泡孔密度 $N_0$ :

$$N_0 = \left[ \frac{n}{A} \right]^{\frac{3}{2}} \phi \quad (3)$$

式中, $n$ 为统计区域内泡孔的个数, $A$ 为统计区域的面积(cm<sup>2</sup>), $\phi$ 为发泡片材的膨胀倍率。

所有样品的硬度由邵氏硬度计根据标准ASTM D2240测试得到。

### 1.3.5 回弹率

采用落球回弹仪(TX-D5016)测试TPU发泡片材的回弹率。

### 1.3.6 循环压缩测试

为研究TPU泡沫的压缩性能和泡孔结构之间的关系,在万能试验机(Instron 5969)上对TPU发泡样品进行了循环压缩实验。使用直径约为25 mm、高度为4 mm的圆柱体泡沫样品,测试条件设置为压缩速率1 mm·min<sup>-1</sup>,压缩形变50%,循环次数10次。采用50%压缩应变对应的压缩应力 $\sigma_{50\%}$ 来评价试样的压缩强度。根据记录的滞后曲线,计算能量损耗系数 $\Delta U/U$ ,用于评估TPU泡沫动态回弹性<sup>[15]</sup>。

在表征和测量之前,所有样品在23±2℃的标准环境下放置至少2周,以稳定其结构和性能。对于每个样品,测量至少重复3次,并使用平均值进行讨论。

## 2 结果与讨论

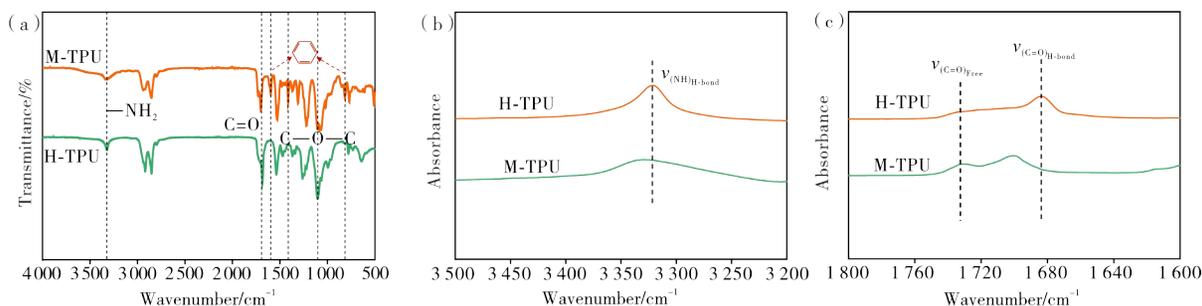
### 2.1 TPU的化学结构和氢键行为

图3为2种聚醚TPU的FTIR谱图。从图3(a)可见,2种TPU均出现氨基甲酸酯基团的特征吸收峰,即3 315 cm<sup>-1</sup>N—H伸缩振动峰、1 535 cm<sup>-1</sup>N—H变形振动峰以及1 700 cm<sup>-1</sup>C=O伸缩振动峰。1 220 cm<sup>-1</sup>为氨基甲酸酯的=C—O—C伸缩振动吸收峰,且1 100 cm<sup>-1</sup>出现了明显的O—C—O特征吸收峰,以上信息表明样品为聚醚TPU。由于2种TPU唯一不同的是硬段组成分别为MDI和HDI,在M-TPU的红外谱图中,760—820 cm<sup>-1</sup>处2个吸收峰为苯环上C—H面外弯曲振动峰,1 595 cm<sup>-1</sup>处

出现苯环骨架变形振动峰,而这些特征峰在H-TPU红外谱图中并未出现。由此可知,M-TPU样品含有苯环,而H-TPU则不含苯环。

从图3(b-c)可见,氢键C=O伸缩振动带和游离的C=O伸缩振动带分别出现在 $1\ 680\text{--}1\ 700\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 730\text{--}1\ 735\text{ cm}^{-1}$ ,氢键N-H伸缩振动带出现在 $3\ 320\text{--}3\ 330\text{ cm}^{-1}$ 。这些峰的位置一定程度上取决于二异氰酸酯的化学结构<sup>[27]</sup>。H-TPU和M-TPU相比,前者的 $\nu_{(\text{C}=\text{O})_{\text{H-bond}}}$ 峰强度更大,峰形更尖锐,且 $\nu_{(\text{C}=\text{O})_{\text{H-bond}}}$ 与 $\nu_{(\text{C}=\text{O})_{\text{Free}}}$ 之比大于后者。此外,H-

TPU在 $3\ 320\text{ cm}^{-1}$ 观察到的 $\nu_{(\text{N}=\text{H})_{\text{H-bond}}}$ 伸缩振动吸收峰要比M-TPU在 $3\ 330\text{ cm}^{-1}$ 观察到的 $\nu_{(\text{N}=\text{H})_{\text{H-bond}}}$ 伸缩振动吸收峰强度更大,峰形更尖锐。造成上述现象的原因很可能是二异氰酸酯分子结构的规整性差异。MDI中的双苯环由于亚甲基存在而不共面,而HDI则是分子链结构更规整的直链,导致H-TPU的硬段区域更容易聚集,其氢键化程度较M-TPU更高<sup>[5]</sup>,因此,H-TPU的C=O伸缩振动峰波数相较于M-TPU更低,硬链段的化学结构不仅强烈影响微相分离结构,而且强烈影响所得聚氨酯的机械性能<sup>[5-6]</sup>。



(a)—FTIR 谱图; (b)—N-H 的吸收峰光谱; (c)—C=O 的吸收峰光谱。

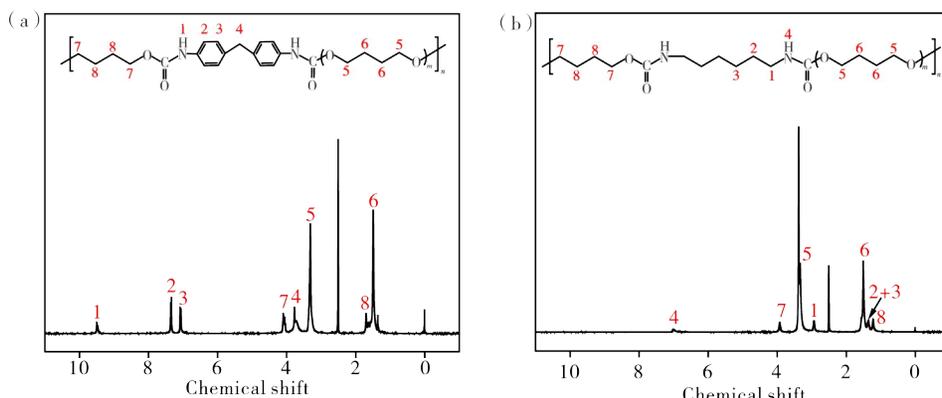
(a)—FTIR spectra; (b)—absorption peak spectra of N-H; (c)—absorption peak spectra of C=O.

图3 M-TPU和H-TPU的FTIR谱图

Figure 3 FTIR spectra of M-TPU and H-TPU

2种TPU的<sup>1</sup>H-NMR谱图如图4所示。去掉溶剂峰,余下1—8号峰为样品的吸收峰,分别对应TPU 3种原料分子结构中8种不同化学环境的氢。首先对M-TPU原料中的异氰酸酯进行分析。由于该异氰酸酯中含有苯环(由IR分析可知),则其应为MDI和TDI中的一种。而对于MDI,其苯环上只有2种化学环境的氢(由于对称),且苯环上的氢吸收峰正好分别对应谱图上 $\delta$ 为7.5左右处的2、3号吸

收峰。另外,MDI中2个苯环之间的烷基氢吸收峰应该对应于4号吸收峰,而1号吸收峰则对应酰胺键中的氢吸收峰。继续分析其余峰可确认5、6号峰为聚醚多元醇的吸收峰,7、8号则为扩链剂的吸收峰<sup>[28]</sup>,故M-TPU的化学组成为MDI/PTMG/BDO。其次对H-TPU原料中的异氰酸酯进行分析,其远离NCO基团的氢吸收峰对应1、2号峰,与NCO基团相邻的氢吸收峰对应3号峰,4号吸收峰



(a)—M-TPU; (b)—H-TPU

图4 2种TPU的<sup>1</sup>H-NMR谱图

Figure 4 <sup>1</sup>H-NMR spectra of 2 TPU materials

则对应酰胺键中的氢吸收峰<sup>[29]</sup>,这些峰位置符合1,6-己二异氰酸(HDI)的对称结构,故H-TPU的化学组成为HDI/PTMG/BDO。

## 2.2 TPU的热行为

TPU中的多重吸热峰通常被认为与不同有序程度的硬段相有关,这在不同化学组成的TPU中都能观察到<sup>[30-31]</sup>。图5为2种聚醚TPU的DSC曲线。从升温曲线(图5(a))可见,在130—160℃出现明显

的吸热峰,这些峰归因于TPU硬段结晶区域的熔化,H-TPU有2个吸热峰,分别位于131和146℃处,而M-TPU只在156℃有一个吸热峰。从降温曲线(图5(b))可知,H-TPU的结晶温度比M-TPU结晶温度约高13.8℃,表明H-TPU更容易结晶,且表现出更高的结晶度。这是因为HDI分子链结构的高度对称性和规整性,而MDI分子链结构规整性较差,这一结果在Nozaki的研究中也得到了证实<sup>[6]</sup>。

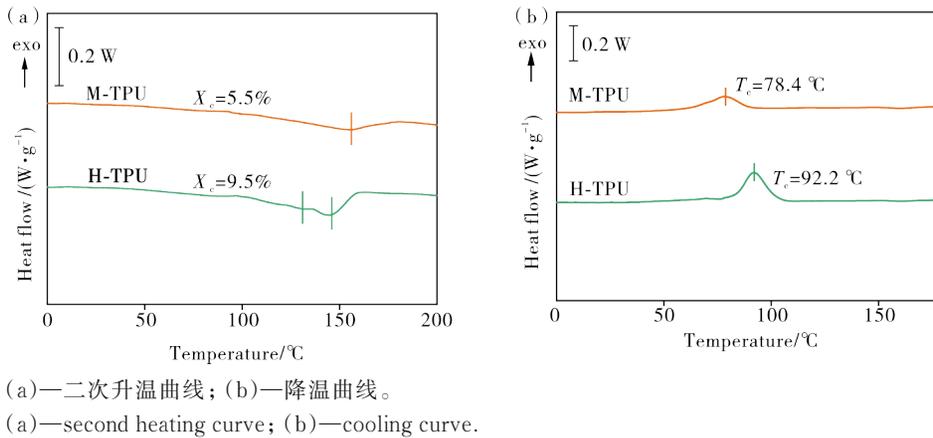


图5 M-TPU和H-TPU的DSC曲线

Figure 5 DSC curves of M-TPU and H-TPU

## 2.3 TPU的发泡行为

图6为在不同压力和温度下制备的M-TPU泡沫的泡孔形貌图。从图6可见,所有泡沫均显示出典型的闭孔结构,不同温度和压力下制备的TPU泡沫的微观结构存在明显差异。图7为不同发泡条件下M-TPU泡沫的平均泡孔尺寸和泡孔密度。从图7(a)可见,在相同饱和压力下,发泡样品的泡孔尺寸随着温度的升高而增加,温度升高有利于泡孔生长,

从而导致TPU泡沫泡孔尺寸增加。但当温度过高时,形成的泡孔结构无法稳定存在,泡孔出现严重聚并和塌陷,表现为泡孔尺寸减小。Wang等<sup>[15]</sup>在研究TPU发泡工艺和泡孔结构对泡沫循环压缩力学性能的影响中也发现了类似的变化趋势,同时发现泡沫的膨胀倍率主要取决于饱和温度。此外,随着饱和压力的增加,泡孔尺寸显著降低,表明泡孔尺寸很大程度上取决于饱和压力,这可归结为高饱和压

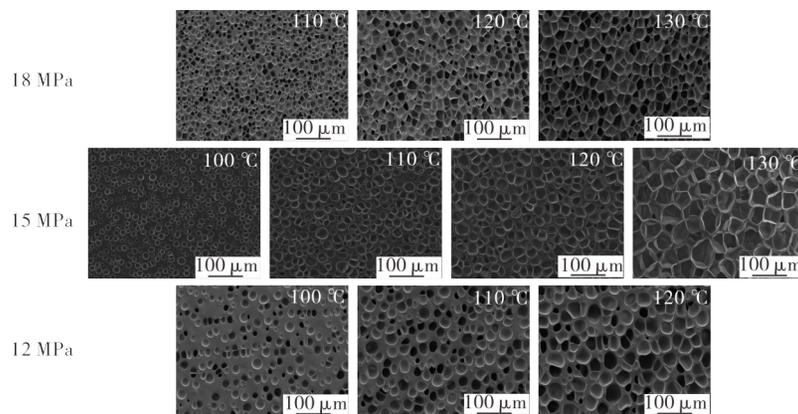


图6 在不同压力和温度下制备的M-TPU泡沫的泡孔形貌

Figure 6 Cellular morphology of M-TPU foams prepared under various pressures and temperatures

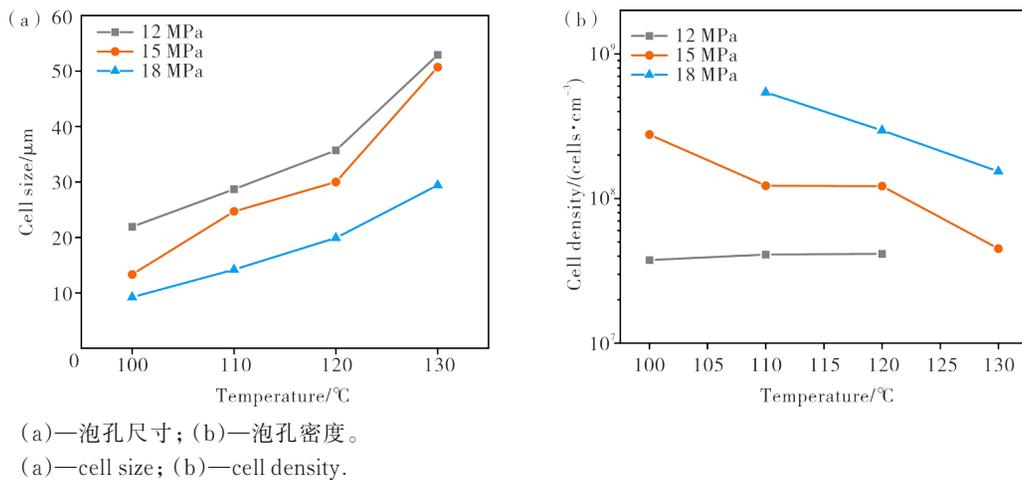


图7 在不同压力和温度下制备的M-TPU泡沫的泡孔尺寸和泡孔密度

Figure 7 Cell size and cell density of the M-TPU foams prepared under various pressures and temperatures

力导致CO<sub>2</sub>溶解度提高,降低了泡孔成核能垒<sup>[23]</sup>。从图7(b)可见,泡孔密度主要受饱和压力控制,受发泡温度影响较小。随着饱和压力从12 MPa增加到18 MPa,泡孔密度增加约2个数量级。然而,过高的压力和温度制备的TPU泡沫显示出较低的泡孔密度,这可能是由于严重的泡孔聚结和塌陷,破坏了泡孔结构<sup>[32]</sup>。

为进一步探究不同硬段化学结构TPU的物理

发泡行为,在相同发泡条件下制备了一系列M-TPU和H-TPU泡沫,2种TPU泡沫的泡孔形貌差异如图8所示。从图8可见,当饱和压力固定为15 MPa时,在发泡温度范围(110—130 °C)内,H-TPU表现出更高的泡孔密度,但当温度达到130 °C时,H-TPU的泡孔密度略低于M-TPU。上述结果与泡孔的成核与生长及TPU分子链结构、分子链的有序化程度密切相关<sup>[3, 33]</sup>。

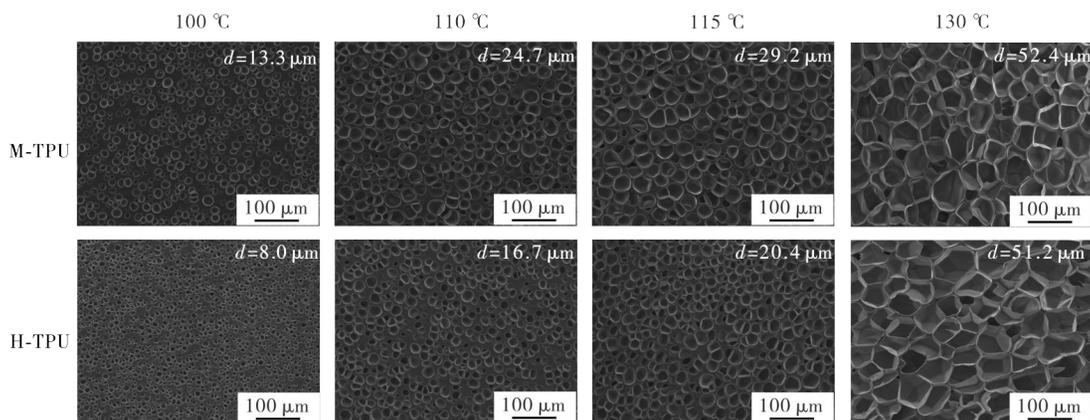


图8 15 MPa/不同温度下制备的M-TPU和H-TPU泡沫的泡孔形貌

Figure 8 Cellular morphology of TPU foams prepared under 15 MPa but various temperatures

#### 2.4 TPU的泡孔结构对循环压缩性能的影响

为了研究泡孔结构与循环压缩性能的相关性,通过选取合适的M-TPU泡沫样品,分离出泡孔尺寸和膨胀倍率这2个表征泡孔结构的关键参数<sup>[10, 19]</sup>,测试其循环压缩性能。

##### 2.4.1 泡孔尺寸对循环压缩性能的影响

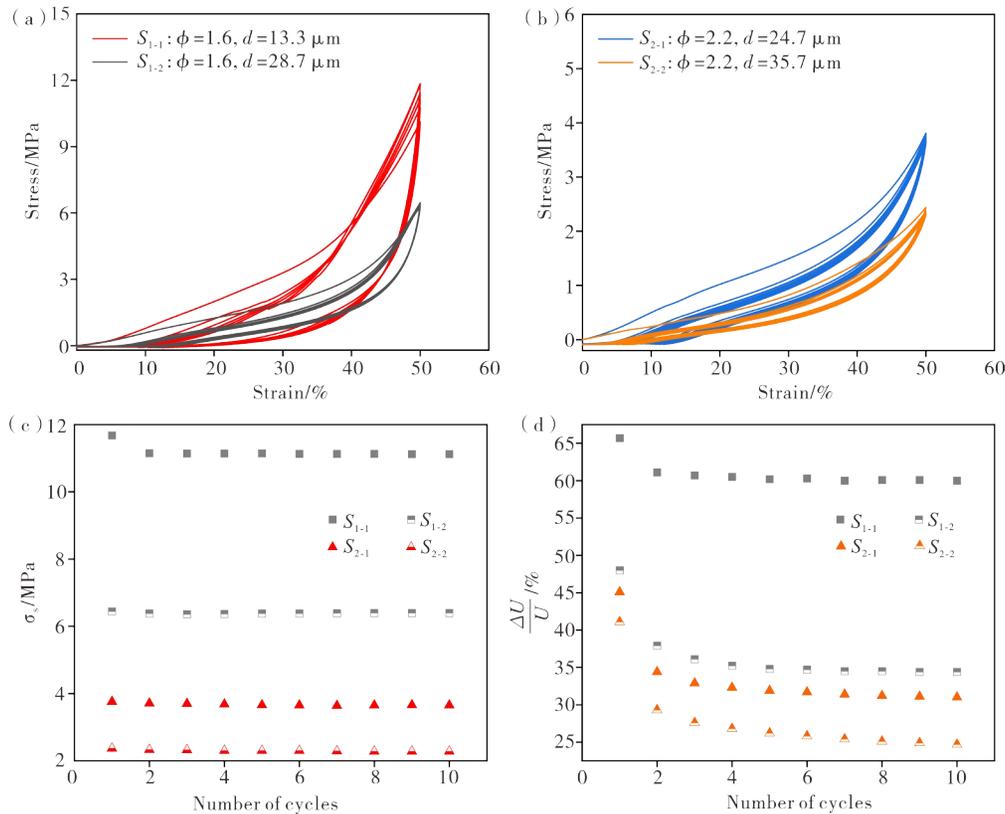
利用膨胀倍率相同但泡孔尺寸不同的2组M-

TPU泡沫,研究泡孔尺寸对其循环压缩性能的唯一影响。图9为2组膨胀倍率相同但泡孔尺寸不同的M-TPU泡沫的循环压缩应力-应变曲线和应变50%的应力及能量损耗系数。从图9(a—c)可见,对于每组膨胀倍率相同但泡孔尺寸不同的M-TPU泡沫,随着泡孔尺寸的减小,M-TPU泡沫的抗压强度逐渐增大。这是由于较小泡孔尺寸的泡沫在压缩变形

时有更多的支撑杆<sup>[34]</sup>,从而减小了力臂,增加了泡孔壁的变形抵抗能力。

能量损耗系数是表征泡沫弹性的关键参数之一。从图9(d)可见,经过2次加载-卸载循环后,所有M-TPU泡沫的能量损耗系数均迅速降低至平台期,除膨胀倍率1.6、直径为13.3 μm的M-TPU样品外,其余M-TPU泡沫最终ΔU/U保持在35%以下,说明M-TPU泡沫总体上具有较好的弹性。对

于每组膨胀倍率相同但泡孔尺寸不同的M-TPU泡沫,能量损耗系数随着泡孔尺寸的减小而增大。这种现象是由于减小泡孔尺寸会增加变形过程中泡孔壁的接触和摩擦<sup>[35-36]</sup>,从而增加能量耗散,最终降低了回弹性。结果表明,适当较大的泡孔尺寸有利于提高TPU泡沫的回弹性,这与Wang等<sup>[15]</sup>对聚碳酸酯基TPU泡沫的研究结论一致。



(a)—膨胀倍率为1.6不同泡孔尺寸样品的循环压缩应力-应变曲线;(b)—膨胀倍率为2.2不同泡孔尺寸样品的循环压缩应力-应变曲线;(c)—应变50%的应力;(d)—能量损耗系数。

(a)—cyclic compression stress-strain curves of samples with different cell sizes but same expansion ratio 1.6; (b)—cyclic compression stress-strain curves of samples with different cell sizes but same expansion ratio 2.2; (c)—stress at 50% strain; (d)—energy loss coefficient.

图9 相同膨胀倍率下不同泡孔尺寸的M-TPU泡沫的循环压缩应力-应变曲线、应变50%的应力和能量损耗系数

Figure 9 Cyclic compression stress-strain curves of M-TPU foams with the same expansion ratio but with different cell sizes, stress at 50% strain and energy loss coefficient

#### 2.4.2 膨胀倍率对循环压缩性能的影响

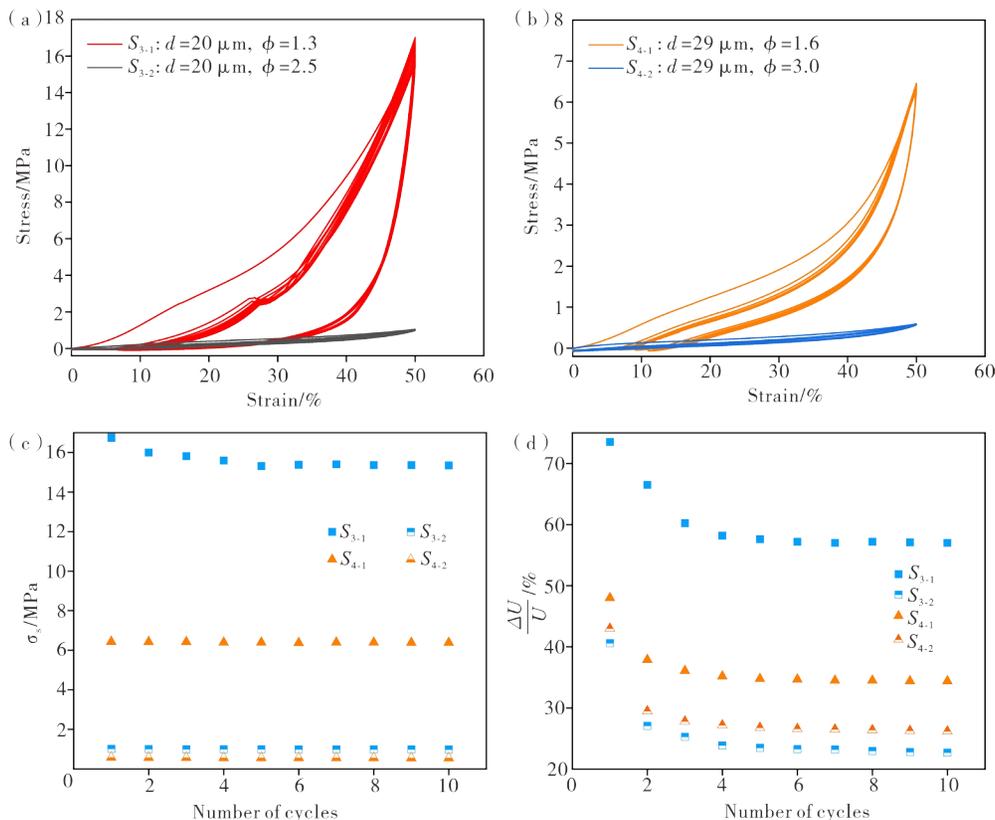
利用泡孔尺寸相同但膨胀倍率不同的2组M-TPU泡沫,研究膨胀倍率对其循环压缩性能的单一影响。图10为2组泡孔尺寸相同但膨胀倍率不同的M-TPU泡沫的循环压缩应力-应变曲线和应变50%的应力及能量损耗系数。从图10(a—c)可见,

M-TPU泡沫材料在10次加载-卸载循环过程中,最大应力衰减很小,具有良好的回弹性能。对于每组泡孔尺寸相同但膨胀倍率不同的M-TPU泡沫,膨胀倍率较小的M-TPU泡沫比膨胀倍率较大的M-TPU泡沫表现出更高的压应力,侧面反映出随着膨胀倍率的增大,抗压强度明显降低。与PMMA泡沫

等刚性聚合物泡沫相比,TPU泡沫的抗压强度对膨胀倍率的依赖性似乎更为敏感<sup>[22]</sup>。

从图10(d)可见,泡沫样品的能量损耗系数随着膨胀倍率增大而减小。这可能是由于膨胀倍率增大到一定程度时,进一步增大膨胀倍率会因发泡样

品的孔隙率增加而减少泡孔壁接触的概率。同时,随着膨胀倍数的进一步增大,泡孔壁变薄,泡孔壁的弹性应变范围也会增大。因此,进一步提高发泡样品的膨胀倍率将反过来导致变形过程中能量耗散的减少。



(a)—相同泡孔尺寸  $d=20\ \mu\text{m}$  不同膨胀倍率样品的循环压缩应力-应变曲线;(b)—相同泡孔尺寸  $d=29\ \mu\text{m}$  不同膨胀倍率样品的循环压缩应力-应变曲线;(c)—应变50%的应力;(d)—能量损耗系数。

(a)—cyclic compression stress-strain curves of samples with cell sizes  $d=20\ \mu\text{m}$  but different expansion ratio; (b)—cyclic compression stress-strain curves of samples with cell sizes  $d=29\ \mu\text{m}$  but different expansion ratio; (c)—stress at 50% strain; (d)—energy loss coefficient.

图10 相同泡孔尺寸下不同膨胀倍率的M-TPU泡沫的循环压缩应力-应变曲线、应变50%的应力和能量损耗系数

Figure 10 Cyclic compression stress-strain curves of M-TPU foams with the same cell size but with different expansion ratios, stress at 50% strain and energy loss coefficient

## 2.5 TPU硬段化学结构对弹性性能的影响

弹性性能是热塑弹性体泡沫材料最重要的性能之一,特别在跑鞋领域,发泡中底弹性性能的微小提升都会改善运动员的跑步表现。表征弹性性能的方法包括落球回弹率和循环压缩过程的滞后行为,前者反映材料的静态性能,而后者反映材料的动态

性能<sup>[24]</sup>。

为了研究TPU硬段化学结构与弹性性能的相关性,选择3组具有相似泡孔尺寸和膨胀倍率的TPU泡沫样品,测试其弹性性能,进一步研究硬段化学结构对弹性性能的单一影响。3组TPU泡沫的泡孔形貌如图11所示。

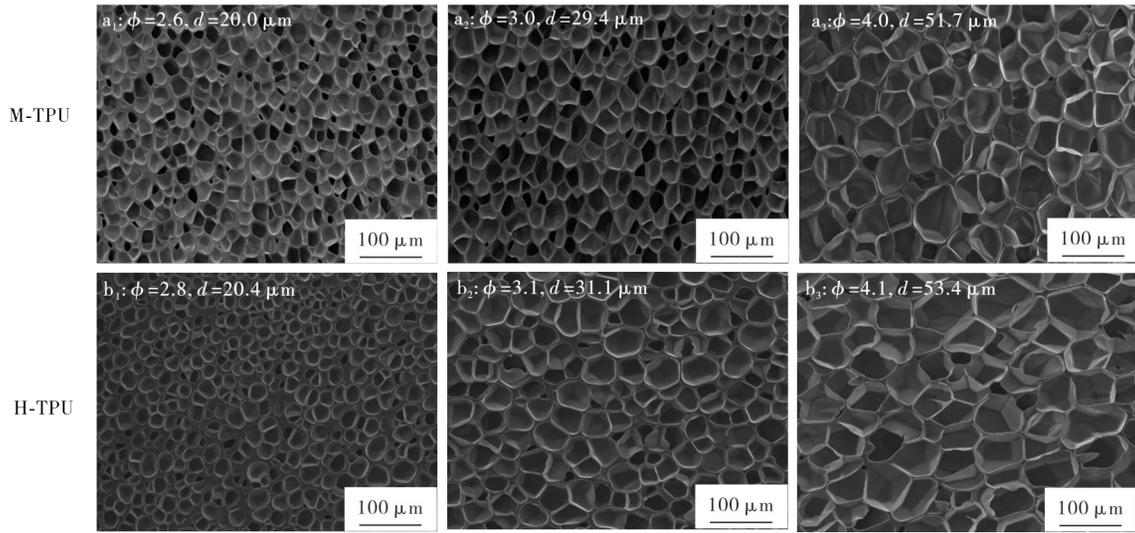


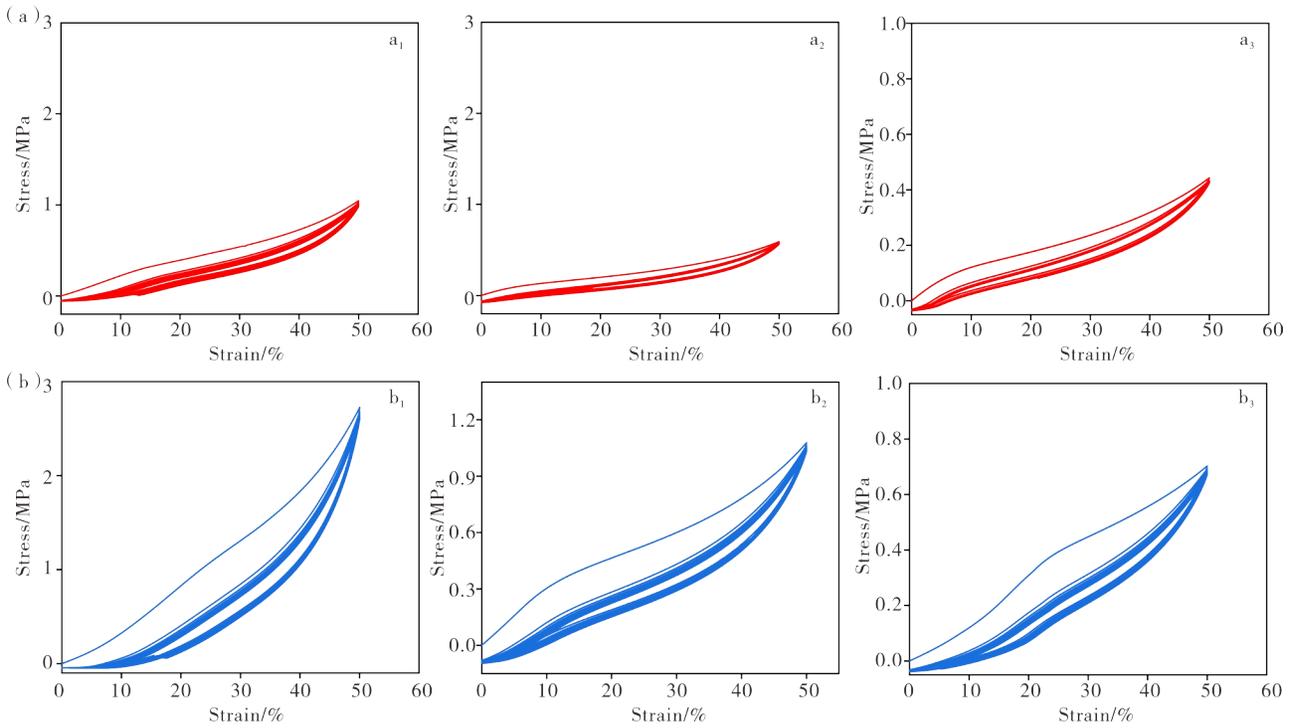
图 11 具有相似膨胀倍率和泡孔尺寸的 TPU 泡沫的泡孔形貌

Figure 11 Cellular morphology of TPU foams with similar expansion ratio and cell size

2.5.1 TPU 硬段化学结构对循环压缩性能的影响

利用具有相似的泡孔尺寸和膨胀倍率的 TPU 泡沫,研究硬段化学结构对其循环压缩性能的单影响。3组具有相似泡孔尺寸和膨胀倍率的 TPU 泡沫的循环压缩应力-应变曲线如图 12 所示。图 13 为 3组泡沫样品的应变 50% 的应力及能量损耗系数。从图 12 和图 13(a)可见,在 50% 压缩应变下, H-TPU 泡沫样品产生的应力均高于 M-TPU 泡沫,

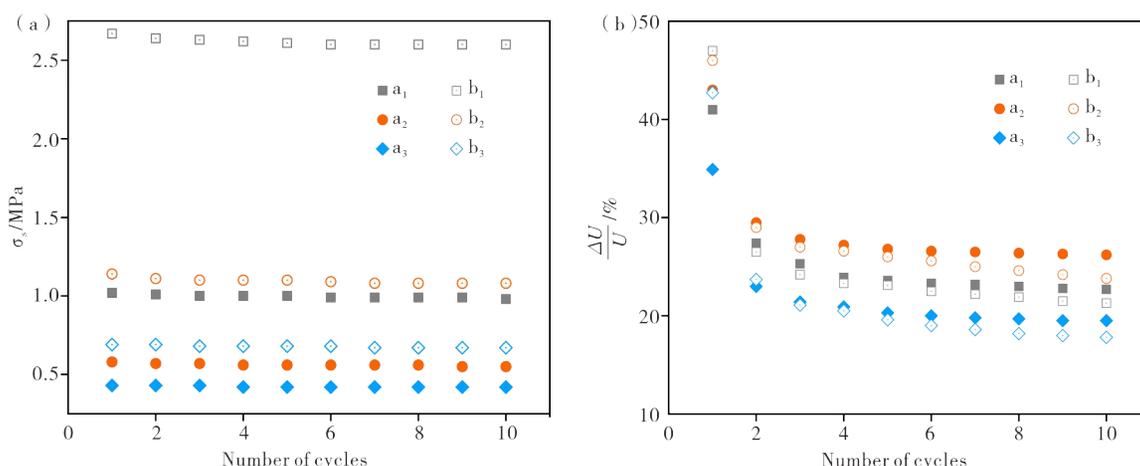
最高提高了 160%。这本质上是由于 M-TPU 和 H-TPU 的硬段结构不同:相比于 MDI 中双苯环的不共面,直链的 HDI 分子链结构更规整, H-TPU 的硬段区域聚集程度高,其氢键化程度也较 M-TPU 更高,这导致了 H-TPU 基体压缩强度高于 M-TPU<sup>[3,5-6]</sup>,当二者发泡后具有相似泡孔尺寸和膨胀倍率的泡沫后依然如此。



(a)—M-TPU; (b)—H-TPU。

图 12 具有相似膨胀倍率和泡孔尺寸的 TPU 泡沫的循环压缩应力-应变曲线

Figure 12 Cyclic compression stress-strain curves of TPU foams with similar cell size and expansion ratio



(a)—应变 50% 的应力; (b)—能量损耗系数。  
(a)—stress at 50% strain; (b)—energy loss coefficient.

图 13 具有相似泡孔尺寸和膨胀倍率的 TPU 泡沫循环的压缩性能

Figure 13 Cyclic compression stress-strain curves of TPU foams with similar cell size and expansion ratio

从图 13(b)可见,随着膨胀倍率的增加,能量损耗系数先增加再减小,这表明 TPU 泡沫的压缩回弹性随着膨胀倍率的增大先增大后降低。膨胀倍率为 3.0 的 TPU 泡沫样品在第 2 次至第 10 次压缩循环中能量损失系数最高。当膨胀倍率增加到一定程度时,进一步增加膨胀倍率会因发泡样品的孔隙率增加而减少泡孔壁接触的概率。同时,随着膨胀倍率的进一步增大,由于泡孔壁变薄,泡孔壁的弹性应变范围也会增大。因此,进一步提高发泡样品的膨胀倍率将反过来导致变形过程中能量耗散的减少<sup>[15]</sup>。

#### 2.5.2 TPU 硬段化学结构对回弹率的影响

图 14 为 2 种 TPU 泡沫的落球回弹率。所有泡沫样品的落球回弹率均在 20% 以上,最高可达 40%。对于 3 组相似泡孔尺寸和膨胀倍率的样品, H-TPU 泡沫的回弹率相比 M-TPU 泡沫均有所提高,最高提高了 82%。结合图 1 的结果,这主要是由

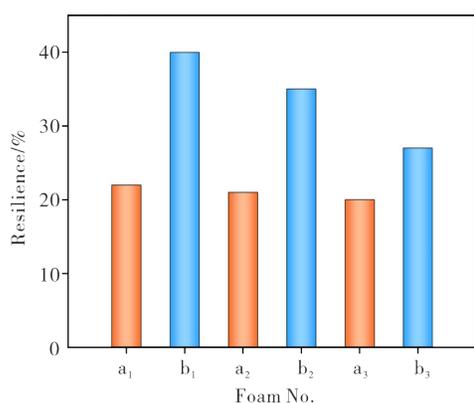


图 14 具有相同泡孔尺寸和膨胀倍率的 TPU 泡沫的回弹率

Figure 14 Resilience of TPU foams with similar cell size and expansion ratio

于 HDI 分子的高度对称性<sup>[3]</sup>,使得 HDI 基 TPU 中的硬链段较容易结晶,氢键化程度较 M-TPU 更高,最终导致 H-TPU 的弹性性能高于 M-TPU<sup>[6]</sup>。

### 3 结论

本文以超临界  $\text{CO}_2$  物理发泡技术制备了一系列具有可调泡孔结构的 TPU 泡沫。首先,在不同发泡温度和压力下进行了系统的发泡实验,明确了发泡条件对泡孔形态的影响。利用泡孔结构可调的 TPU 泡沫,通过独立分析泡孔尺寸、膨胀倍率和硬段化学结构对 TPU 泡沫弹性性能的影响,结合循环压缩和回弹率测试的结果,进一步讨论了泡孔结构、硬段化学结构与弹性性能之间的关系。通过上述研究,得到以下结论。

(1) 对于制备的 TPU 泡沫,泡孔尺寸和泡孔密度主要由饱和压力决定,膨胀倍率主要取决于饱和温度和压力。随着饱和压力和压力的增加,泡孔尺寸显著减小。

(2) TPU 泡沫的压缩强度及压缩回弹性随着泡孔尺寸的减小而逐渐增大。膨胀倍率是决定 TPU 泡沫压缩强度的关键参数。泡沫的压缩强度随着膨胀倍率的增大而明显降低,而 TPU 泡沫的压缩回弹性随着膨胀倍率的增大先增加后降低。

(3) TPU 硬段分子结构的对称性差异,最终使得脂肪族 TPU 泡沫的压缩强度和回弹性相较于芳香族 TPU 泡沫均有提高,最高分别提高了 160% 和 82%。

结果表明,TPU 微孔发泡材料的泡孔结构和硬段化学结构对其压缩力学性能和回弹性能有显著影响,这对深入理解 TPU 泡沫的结构与性能关系有一定的参考价值,未来研究人员还需要进一步研究和阐明弹性体发泡材料的结构-性能关系,包括弹性体

的化学结构、凝聚态结构、泡孔结构等对弹性体发泡材料的弹性性能、压缩永久形变性能、拉伸/撕裂强度的影响等,以期为工业制备出性能更强、成本更省、功能更复杂的TPU泡沫材料提供理论依据。

### 参考文献:

- [1] YE H S K, CHEN Y R, KANG T W, et al. Different approaches for creating nanocellular TPU foams by supercritical CO<sub>2</sub> foaming [J]. *Journal of Polymer Research*, 2017, 25(1): 30.
- [2] SHABANI A, FATHI A, ERLWEIN S, et al. Thermoplastic polyurethane foams: From autoclave batch foaming to bead foam extrusion [J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2020, 57(4): 391-411.
- [3] KOJIO K, NOZAKI S, TAKAHARA A, et al. Influence of chemical structure of hard segments on physical properties of polyurethane elastomers: a review [J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(6): 1-13.
- [4] MOHAMMADREZA N, EMINE B K, BIGE B. Effect of hard segment content on the microcellular foaming behavior of TPU using supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 15: 104590.
- [5] HE Y, ZHANG X, RUNT J. The role of diisocyanate structure on microphase separation of solution polymerized polyureas [J]. *Polymer*, 2014, 55(3): 906-913.
- [6] NOZAKI S, MASUDA S, KAMITANI K, et al. Superior properties of polyurethane elastomers synthesized with aliphatic diisocyanate bearing a symmetric structure [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(3): 1008-1015.
- [7] 郑梦凯, 张聪聪, 李伯耿. 含芳杂环热塑性聚氨酯弹性体的合成与表征 [J]. *高校化学工程学报*, 2019, 33(4): 933-941.
- [8] YANG C, WANG G, ZHANG A, et al. High-elastic and strong hexamethylene diisocyanate (HDI)-based thermoplastic polyurethane foams derived by microcellular foaming with co-blowing agents [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2023, 74: 102543.
- [9] SARVER J A, KIRAN E. Foaming of polymers with carbon dioxide—The year-in-review—2019 [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2021, 173: 105166.
- [10] ZHAI W, JIANG J, PARK C B. A review on physical foaming of thermoplastic and vulcanized elastomers [J]. *Polymer Reviews*, 2022, 62(1): 95-141.
- [11] LIU S, YIN S, DUVIGNEAU J, et al. Bubble seeding nanocavities: Multiple polymer foam cell nucleation by polydimethylsiloxane-grafted designer silica nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2): 1623-1634.
- [12] JIANG J, LIU F, YANG X, et al. Evolution of ordered structure of TPU in high-elastic state and their influences on the autoclave foaming of TPU and inter-bead bonding of expanded TPU beads [J]. *Polymer*, 2021, 228: 123872.
- [13] JIANG J, ZHOU M, LI Y, et al. Cell structure and hardness evolutions of TPU foamed sheets with high hardness via a temperature rising foaming process [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, 188: 105654.
- [14] WANG G, ZHAO J, YU K, et al. Role of elastic strain energy in cell nucleation of polymer foaming and its application for fabricating sub-microcellular TPU microfilms [J]. *Polymer*, 2017, 119: 28-39.
- [15] WANG G, REN T, ZHANG W, et al. Research on the cyclic compression performance of polycarbonate-based thermoplastic polyurethane foams prepared by microcellular foaming [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2022, 65: 102218.
- [16] HU J, GU R, MI H Y, et al. Self-reinforced thermoplastic polyurethane wrinkled foams with high energy absorption realized by gas cooling assisted supercritical CO<sub>2</sub> foaming [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(14): 4832-4841.
- [17] WANG Y, LI J, XIE Y, et al. Fabrication of wrinkled thermoplastic polyurethane foams by dynamic supercritical carbon dioxide foaming [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, 180: 105429.
- [18] CHEN Y, LI D, ZHANG H, et al. Antishrinking strategy of microcellular thermoplastic polyurethane by comprehensive modeling analysis [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(19): 7155-7166.
- [19] PANG Y, CAO Y, ZHENG W, et al. A comprehensive review of cell structure variation and general rules for polymer microcellular foams [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132662.
- [20] 刘芳, 赵志刚, 杨雪, 等. 热塑性聚氨酯微孔发泡材料的表观密度与其力学性能的关系 [J]. *高分子学报*, 2021, 52(4): 388-398.
- [21] ZHU L, WANG G, XU Z, et al. A new microcellular foaming strategy to develop structure-gradient thermoplastic polyurethane foams with enhanced elasticity [J]. *Materials & Design*, 2023, 234: 112325.
- [22] WANG G, ZHAO J, WANG G, et al. Low-density and structure-tunable microcellular PMMA foams with improved thermal-insulation and compressive mechanical properties [J]. *European Polymer Journal*, 2017, 95: 382-393.
- [23] WANG G, WAN G, CHAI J, et al. Structure-tunable thermoplastic polyurethane foams fabricated by supercritical carbon dioxide foaming and their compressive mechanical properties [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 149: 127-137.
- [24] 翟文涛, 江俊杰. 热塑弹性体超临界流体间歇发泡过程中的基本问题 [J]. *高分子学报*, 2024, 55(4): 369-395.
- [25] 加爾斯卡, 戴克斯特拉, 威廉. 具有低结晶焓的热塑性脂肪族聚氨酯聚合物: CN202080087847[P]. 2022-08-02.

- [26] KAJIYAMA T, MACKNIGHT W J. Thermal properties of polyurethanes. enthalpies and entropies of fusion [J]. *Polymer Journal*, 1970, 1(5): 548-554.
- [27] LEE H S, WANG Y K, HSU S L. Spectroscopic analysis of phase separation behavior of model polyurethanes [J]. *Macromolecules*, 1987, 20: 2089-2095.
- [28] 艾青松, 许冬梅, 方心灵, 等. 利用红外光谱和核磁共振氢谱分析聚氨酯弹性体的原料及配比 [J]. *塑料科技*, 2016, 44(1): 39-43.
- [29] 吴美玉. 现代仪器分析在聚氨酯中的应用(连载七) 核磁共振在聚氨酯结构研究中的应用(二) [J]. *聚氨酯工业*, 1999, 3: 46-51.
- [30] HESKETH T R, VAN BOGART J W C, COOPER S L. Differential scanning calorimetry analysis of morphological changes in segmented elastomers [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1980, 20(3): 190-197.
- [31] WANG H, ZHANG L, PEH K W E, et al. Effect of phase separation and crystallization on enthalpy relaxation in thermoplastic polyurethane [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(19): 8566-8576.
- [32] WANG Z, WANG G, XU Z, et al. Structure-tunable poly (butylene adipate-co-terephthalate) foams with enhanced mechanical performance derived by microcellular foaming with carbon dioxide as blowing agents [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2023, 72: 102495.
- [33] 廖若谷. 超临界二氧化碳发泡过程中聚合物泡孔结构的控制 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [34] ZHAO J, ZHAO Q, WANG L, et al. Development of high thermal insulation and compressive strength BPP foams using mold-opening foam injection molding with in-situ fibrillated PTFE fibers [J]. *European Polymer Journal*, 2018, 98: 1-10.
- [35] ZHAO J, QIAO Y, WANG G, et al. Lightweight and tough PP/talc composite foam with bimodal nanoporous structure achieved by microcellular injection molding [J]. *Materials & Design*, 2020, 195: 109051.
- [36] LI S, ZHAO G, WANG G, et al. Influence of relative low gas counter pressure on melt foaming behavior and surface quality of molded parts in microcellular injection molding process [J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2014, 50(5): 415-435.

## Supercritical CO<sub>2</sub> Forming of TPU Foam Materials: Correlations of Cell Structure, Hard Segment Structure, and Properties

WANG Liang, JIANG JunJie, ZHAO Dan\*, ZHAI Wentao\*

(School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** This study meticulously prepared thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) foam materials with diverse cell structures utilizing supercritical CO<sub>2</sub> physical foaming technology and conducted an in-depth investigation of the systematic relationship between cell structure, hard segment chemical structure, and elastic properties. Through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR), and scanning electron microscopy (SEM), the chemical and microscopic cellular structure characteristics of TPU were comprehensively revealed. Comparative analysis using differential scanning calorimetry (DSC) highlighted the thermal behavior differences between two TPU materials. In addition, the cyclic compression performance and resilience of TPU foam materials were meticulously evaluated and quantitatively analyzed using a universal testing machine and a rebound tester. The results indicate that cell size and density are primarily regulated by saturation pressure, while the expansion ratio is mainly dependent on the saturation temperature. As the saturation temperature increases, the cell size initially enlarges and then diminishes, though the temperature's impact on cell size is relatively limited. The compressive strength of TPU foam is inversely proportional to cell size, and compressive resilience increases as the cell size decreases. The compressive strength of the foam significantly decreases with an increase in the expansion ratio, while the compressive resilience initially rises and then diminishes with an increase in the expansion ratio. The symmetry of the TPU hard segment molecular structure significantly influences mechanical properties, resulting in a maximum increase of 160% and 82% in compressive strength and resilience, respectively, for H-TPU foam compared to M-TPU foam. The findings of this study not only provide insights into the impact of cell structure and hard segment chemical structure on the mechanical properties and resilience of TPU microcellular foaming materials but also offer a theoretical foundation for the industrial fabrication of TPU foam materials with superior performance, cost-effectiveness, and complex functionalities.

**Keywords:** TPU; supercritical carbon dioxide; physical foaming; foaming behavior; cellular structure; chemical structure; cyclic compression; resilience

(学术编辑: 褚欣)