

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.008

超临界二氧化碳微孔发泡制备PEBA泡沫及其结构和性能

杨浩青¹, 王燕², 孙颖¹, 于昕世³, 贺连芳¹(1. 山东科技大学材料科学与工程学院, 山东青岛 266590; 2. 山东大学材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061;
3. 青岛佳友模具科技有限公司, 山东青岛 266300)

摘要: 为了研究超临界气体 CO₂ 微孔发泡方法对聚醚嵌段酰胺(PEBA)泡沫尺寸稳定性和压缩性能的影响, 分别利用一步法(高温高压饱和后快速泄压)与两步法(室温饱和和泄压后快速升温)制备了具有可调结构的低密度微孔 PEBA 泡沫。首先测量了气体溶解度, 观察了泡孔的微观结构, 研究并获得了不同发泡方法、不同发泡温度和压力对泡沫的发泡倍率、泡孔尺寸和泡孔密度的影响。同时对比了两种发泡方法制备泡沫的尺寸稳定性, 并获得了发泡倍率和泡孔尺寸对泡沫塑料压缩性能的影响规律。结果表明, 相对于发泡温度, 在一定温度范围内发泡压力对发泡倍率、泡孔尺寸和泡孔密度影响较大; 一步法制备的 PEBA 泡沫具有更大的发泡倍率(最高 7.61), 而两步法制备的 PEBA 泡沫具有更小的泡孔尺寸(最小 2 μm); PEBA 泡沫的尺寸稳定性与发泡倍率有直接关系, 两步法制备的泡沫尺寸稳定性更好; 一步法制备的 PEBA 泡沫显示出更加优越的回弹性; 大孔泡沫比小孔泡沫表现出更好的压缩性能, 更大发泡倍率的泡沫具有更高的压缩强度。

关键词: 聚醚嵌段酰胺; 微孔发泡; 压缩性能; 尺寸稳定性; 超临界气体

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0046-08

Structure and Properties of PEBA Foam Prepared by Supercritical CO₂ Microporous Foaming

Yang Haoqing¹, Wang Yan², Sun Ying¹, Yu Xinshi³, He Lianfang¹[1. School of Material Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China;
2. Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education), Shandong University, Jinan 250061, China; 3. Qingdao Justuse Moulds Technology Co., Ltd., Qingdao 266300, China]

Abstract : To investigate the effect of supercritical gas CO₂ microcellular foaming method on the dimensional stability and compression performance of poly(ether-block-amide) (PEBA) foam, low density microcellular PEBA foam with adjustable structure was prepared by one-step method (rapid pressure relief after saturation in high temperature and pressure) and two-step method (rapid temperature rise after saturation in room temperature and pressure relief), respectively. Gas solubility was measured and the micro-structure of the cells was observed. Also the effects of different foaming methods, foaming temperature and pressure on the foaming expansion ratio, cell size and cell density were studied and obtained. The dimensional stability of the foams prepared by the two foaming methods was compared, and the effects of foaming expansion ratio and cell size on the compressive properties of the foams were also obtained. The results show that, in contrast to the foaming temperature, the foaming pressure has a greater influence on the foaming expansion ratio, cell size and cell density within a certain temperature range. The PEBA foam prepared by one-step method has a larger expansion ratio (maximum 7.61), while the PEBA foam prepared by two-step method has a smaller cell size (minimum 2 μm). The dimensional stability of PEBA foam is directly related to the foaming expansion ratio, the PEBA foam prepared by two-step method has better dimensional stability. The PEBA foam prepared by one-step method shows a more superior resilience. The foam with larger cells shows better compressive properties than the foam with smaller cells, and the foam with larger foaming expansion ratio exhibits higher compression strength.

Keywords : poly(ether-block-amide); microcellular foaming; compressive property; dimensional stability; supercritical gas

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2021ME129)

通信作者: 贺连芳, 高级实验师, 主要研究方向为塑性成形数值模拟

收稿日期: 2023-03-18

引用格式: 杨浩青, 王燕, 孙颖, 等. 超临界二氧化碳微孔发泡制备 PEBA 泡沫及其结构和性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 46-53.

Yang Haoqing, Wang Yan, Sun Ying, et al. Structure and properties of PEBA foam prepared by supercritical CO₂ microporous foaming[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 46-53.

超临界气体发泡工艺是一种天然环保、环境友好的微孔发泡工艺。将热塑性弹性体进行微孔发泡不仅可以有效改善聚合物的力学性能,而且还可以赋予材料更高的保温隔热性能、回弹性、柔韧性等^[1]。聚醚嵌段酰胺(PEBA)在结构上是由聚酰胺(PA)段和聚醚(PTMO)段共价相连而成。因为两个微结构的热力学不相容性,呈现出微相分离的形态^[2]。这种独特的多相结构可以通过控制两个嵌段比例,将弹性与刚性灵活地结合。 CO_2 在PEBA弹性体中具有高扩散率和溶解度,因而在超临界气体发泡过程中可在PEBA中形成更小的泡孔尺寸和更高的泡孔密度^[3]。用超临界气体制备PEBA泡沫的工艺可以根据发泡温度的控制分为一步法(快速泄压)与两步法(快速升温)。在一步法发泡过程中,样品被置于高温高压环境中实现气体在样品中的溶解度达到饱和,随后快速卸压以及降温,诱导发泡。在两步法中,样品在室温高压环境下达到气体的饱和,随后将气体饱和的样品快速转移至高温油浴锅中诱导发泡。

PEBA泡沫因其良好的力学性能、隔热和隔音性能、耐化学和热老化性能等,应用于包装、服饰、运输等领域^[4]。为了制备结构稳定、力学性能优异的PEBA泡沫,Xu等^[5]以 CO_2 为发泡剂进行超临界微孔发泡,制备PEBA泡沫的发泡倍率高达24倍、回弹率为80%。Dong等^[6]采用氧化石墨烯(RGO)对PEBA进行包覆,通过超临界 CO_2 气体发泡制备了具有协同3D导电通道和微裂纹的微发泡RGO@Pebax复合材料,用于压阻传感器研究,发现由于结合了微孔结构和3D互连通道,微发泡复合材料表现出高柔性(高达50%的可压缩性)和低密度(低至 0.2 g/cm^3)。Cao等^[7]采用两步发泡工艺对PEBA样品进行了发泡,并对泡孔结构进行了研究,结果表明发泡过程中PEBA样品的泡孔结构变化与结晶状态密切相关。目前,很少有研究讨论一步法发泡和两步法发泡制备的PEBA泡沫之间的差异;另外,迄今为止报道的孔径小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的真正微孔PEBA泡沫的密度仍然很高($>0.5\text{ g/cm}^3$)。这些因素很大程度上限制了微孔PEBA泡沫的应用。

为了制备结构和性能可调的PEBA泡沫,笔者研究了PEBA在一步法发泡和两步法发泡中的发泡行为,并进一步研究PEBA泡沫的循环压缩力学性能及尺寸稳定性能。首先,通过注塑制备样品后,

采用不同发泡方法分别对PEBA样品进行发泡,制备PEBA泡沫样品;其次,采用扫描电子显微镜(SEM)分别对不同发泡方法、不同温度和压力下制备的PEBA泡沫进行拍摄,以观察泡孔的微观结构,随后测试泡沫的发泡倍率、泡孔尺寸、泡孔密度等;最后,记录不同发泡方法和不同温度、压力的泡沫样品14 d内的发泡倍率变化以测试尺寸稳定性,对泡沫样品进行循环压缩测试以观察和比较不同发泡方法制备泡沫样品的力学性能差异。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEBA: 4533 SA 01, 密度 1.01 g/cm^3 、熔点 $143\text{ }^\circ\text{C}$ 、肖氏硬度(D)41、玻璃化转变温度 $-60\text{ }^\circ\text{C}$,法国Arkema公司;

物理发泡剂 CO_2 :市售。

1.2 主要仪器及设备

真空干燥箱:DZF-2B型,北京永光明医疗仪器厂;

注塑机:ZE900/210型,宁波长飞亚塑料机械有限公司;

SEM:JSM 6610-LV型,日本电子株式会社;

溅射镀膜机:ETD-900M型,北京意力博通科技发展有限公司;

电子万能试验机:HDW-2000型,济南恒旭试验机技术有限公司;

电子天平:DX-160E型,厦门群隆仪器有限公司。

1.3 PEBA泡沫制备

将PEBA颗粒(约3 kg)在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥并在真空炉中加热8 h以去除水蒸气。使用配备有双板模具的注塑机制备PEBA板,注射速度、填充压力和填充时间分别设置为 $64\text{ cm}^3/\text{s}$, 60 MPa ,6 s。从料斗到喷嘴的料筒温度分布为43.6, 189.8, 195, 200, 200, $195\text{ }^\circ\text{C}$,模具温度为 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 。使用直径为15 mm的钢制圆形模具对PEBA板进行切割,获得圆柱形样品。使用图1所示的自建微孔发泡系统来制备PEBA泡沫。

一步法制备PEBA泡沫的示意图如图1所示。调节温度控制系统使上下模板均达到设定的温度($120\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$),将圆柱样品放入反应釜中,通过液压系统调节下模板的升降,使反应釜封闭,并关闭泄压阀。将 CO_2 气瓶和总气体控制阀门打开,将气体

压力控制器调节至设定的压力,启动开关和风扇以及及时散热。打开阀门,使 CO_2 充入反应室。经30 min的饱和时间后,快速打开阀门卸压,以诱导样品发泡。

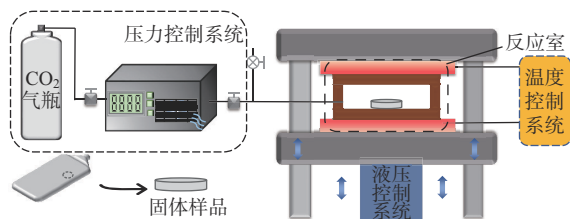


图1 发泡工装示意图

两步法制备PEBA泡沫的温度和压力设定方法与一步法相似,只是温度设定为室温(25℃),且饱和时间与一步法不同。待样品在反应釜中饱和结束,快速卸压后,迅速将反应釜内的PEBA样品取出,放入预先设定好温度(125~140℃)的油浴锅中诱导发泡,经过大约2 min后取出泡沫样品,并快速放入冰水中以降温并固定泡孔结构。

一步法与两步法发泡主要的不同在于温度与压力控制方式,二者的发泡原理如图2所示。在一步法发泡过程中,反应釜的温度以大约10℃/min的速率升至指定温度,随后按照饱和时间保温30 min,最后快速降温至室温。所需温度应低于PEBA的熔点,以确保高熔体强度,这对于确保良好的泡沫结构至关重要。一步法的压力控制是按照设定压力

(10~20 MPa)从升温过程持续到保温结束,用以提供 CO_2 发泡压力,随后快速卸压。在两步法发泡过程中,反应釜的温度设置为常温,按照饱和时间保温120 min(饱和时间的测量需将样品放入25℃,10 MPa的反应釜中以测量 CO_2 的溶解度),随后将样品移入指定温度的油浴锅中,待发泡过程结束后快速降温至室温。这里的指定温度也应低于PEBA的熔点,以诱导结晶并确保高熔体强度,从而稳定泡沫的结构。

1.4 测试与表征

为了测量发泡剂的溶解度,设计了气体解吸附实验,以表示泡孔生长的驱动力。首先,在发泡之前用电子天平称量样品,然后在25℃,10 MPa的反应釜中将样品按照不同时间进行饱和。卸压后,在15 s内将泡沫迅速放入电子天平中,并记录样品质量随放置时间的变化,以此获得解吸附曲线。发泡剂的溶解度根据拟合解吸附曲线来估算。

采用水置换法(ASTM D792-2022)表征泡沫的密度。发泡倍率 Φ 通过初始密度 ρ_s 和泡沫密度 ρ_f 根据公式(1)计算。

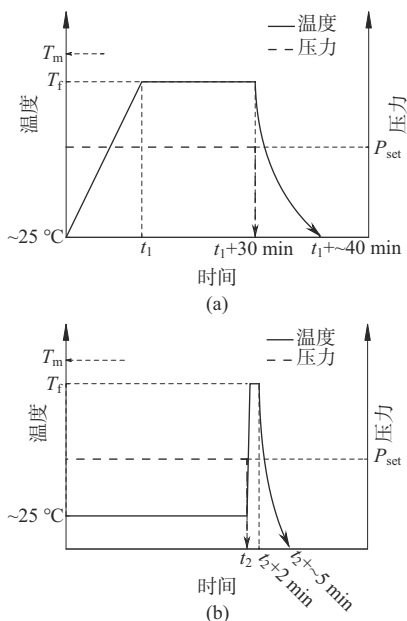
$$\Phi = \rho_s / \rho_f \quad (1)$$

使用SEM观察PEBA泡沫的形态。使用超薄刀片快速切割泡沫样品,然后使用溅射镀膜机在样品表面镀金。使用SEM观察后,使用商业软件Image Pro (Plus 6.0)测量泡孔大小,计算特定区域面积(A)中的泡孔数(n)。泡孔密度N可以通过公式(2)计算。

$$N = \left(\frac{n}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \times \Phi \quad (2)$$

为了表征制备的PEBA泡沫的力学性能,参照ISO 3386/1-1986使用万能试验机进行循环压缩试验。将制备的PEBA泡沫用切割模具切割成直径15 mm的圆柱,以1 mm/min的压缩速率和50%的最大应变率垂直加载并卸载20次。根据获得的循环压缩试验应力-应变曲线,计算压缩强度(加载过程中10%应变处的应力)、压缩弹性模量(应力-应变曲线在0%~10%应变范围内的初始斜率)。对于能量损失系数,首先计算第*i*次加载过程中应变0%~50%范围内曲线的面积(A_i),以及第*i*次卸载过程中应变0%~50%范围内曲线的面积(A_i'),然后根据式(3)计算得到能量损失系数*U*。

$$U = [(A_i - A_i') / A_i] \times 100\% \quad (3)$$



图中 T_m 为熔点, T_f 为设定的发泡温度, P_{set} 为设定的压力, t_1 为升温时间, t_2 为常温饱和时间

a——一步法温度及压力控制说明;b——两步法温度及压力控制说明

图2 一步法和两步法发泡实验原理

2 结果与讨论

2.1 气体溶解度

在两步法发泡实验过程中,气体(CO_2)在样品中的溶解度很大程度上影响PEBA的结晶和发泡行为,且 CO_2 在常温下不易在样品中达到饱和,因此需测试常温下的饱和时间以确定发泡需要保温的时间。分别测试了PEBA样品在饱和时间为30, 60, 120, 180 min和360 min时的质量变化,由此得到解吸附曲线,样品的初始质量由解吸附曲线拟合得到,最终得到的溶解度结果如图3所示。由图3看出,在120 min时发泡剂的溶解度达到最大值,随后基本保持不变,这表示在饱和时间为120 min时 CO_2 在样品中已经达到饱和。

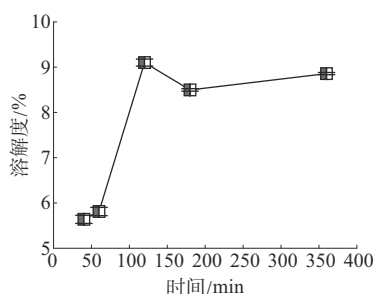
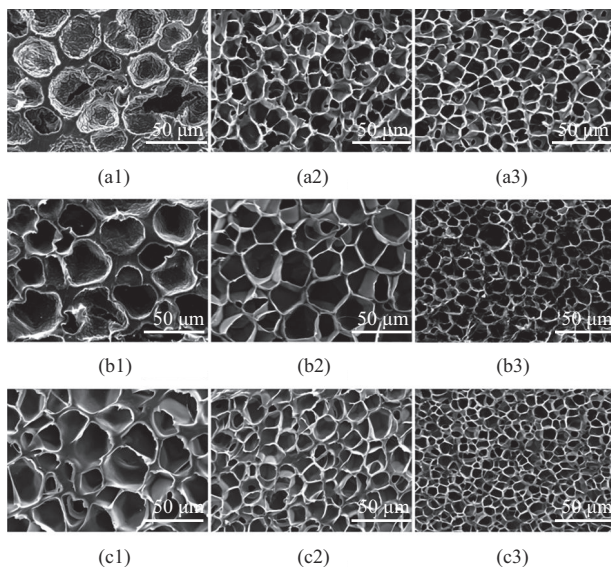


图3 两步法中 CO_2 在PEBA样品中的溶解度

2.2 泡孔形态

通过改变压力和发泡温度可以有效改变PEBA的成核能力从而调控泡孔结构^[8]。图4为 CO_2 在不同温度、不同压力下所制备的泡沫的微观结构(一步法)。从图4a1至图4a3可以直观地看出,对于PEBA泡沫而言,随着 CO_2 压力从10 MPa增加到20 MPa,泡孔单元尺寸显著减小。在20 MPa下制备的PEBA泡沫表现出微孔结构,孔径小于10 μm 。随着压力的增大,可以观察到泡孔尺寸减小、泡孔密度增大,这是因为当压力上升时,气体在基体内的溶解程度、扩散速率都会变大,这意味着更多的 CO_2 气体会加强聚合物的塑化和熔融过程,从聚合物基体内释放的速度以及数量都会增大。因此,当 CO_2 压力上升时,成核更容易进行,从而使得成核的速率增加,导致泡孔密度变大,且由于生长过密,影响了生长过程,使得泡孔尺寸下降。

以图4a2至图4c2为例,观察不同温度下制备的PEBA泡沫的泡孔形态,发现在125 $^{\circ}\text{C}$ 的相对较低的温度下(图4c2),泡沫显示出小的孔尺寸和更厚的孔壁,这表明发泡倍率很小。在相对较低的温度下,PEBA的高强度限制了泡孔生长,从而导致泡沫



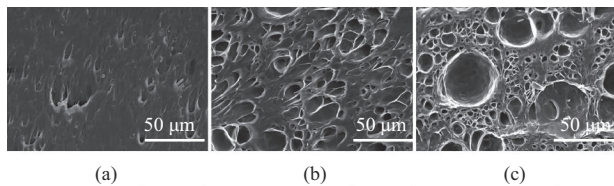
各分图序号中,1,2,3分别代表压力为10,15,20 MPa;

a,b,c分别代表发泡温度为135,130,125 $^{\circ}\text{C}$

图4 一步法制备PEBA泡沫样品的泡孔形态SEM照片

的发泡倍率较小。随着发泡温度的升高(图4b2),泡孔尺寸增大,而泡孔壁厚度减小,表明泡沫的发泡倍率增大。随着发泡温度升至135 $^{\circ}\text{C}$,泡孔壁中出现了明显的褶皱(图4a2),这是由于泡沫的泡孔壁过薄以至于无法支撑泡孔结构,导致过度收缩引起的。从图4a2和图4a3可以看出,泡孔出现许多开孔结构,这是由高温下的低熔体强度引起的浆液性泡孔坍塌和聚结。

图5为在10 MPa的压力下,在不同的发泡温度下,通过两步法发泡制备的PEBA的泡孔形态SEM照片。由图5可以看出,所有PEBA泡沫都显示出闭孔形态。相对于一步法的泡孔结构来说,两步法制备的PEBA泡沫的泡孔尺寸更加不均匀,泡孔尺寸分布范围较宽,并且泡孔尺寸与倍率受温度的影响较小。通过比较图4a1至图4c1中的泡孔结构和图5a至图5c的泡孔结构,可以发现一步法和两步法制备的泡沫的泡孔壁形态有很大不同。两步法制备的泡沫发泡倍率总体小于一步法,但泡孔壁非常光滑,而一步法发泡PEBA泡沫显示更高的发泡倍率与泡孔密度。由此推断,两种方法制备的泡沫样



发泡温度:a—125 $^{\circ}\text{C}$;b—130 $^{\circ}\text{C}$;c—135 $^{\circ}\text{C}$

图5 10 MPa下两步法制备PEBA泡沫样品的泡孔形态SEM照片

品出现不同泡孔壁形态的原因应该是一步法发泡和两步法发泡中不同的加热方式引起的不同结晶行为。

为了定量分析PEBA泡沫的泡孔结构,测量和计算了PEBA泡沫的发泡倍率、平均泡孔尺寸和泡孔密度,如图6所示。由图6a看出,发泡倍率随着温度的升高总体呈现先增大后减小的趋势,当发泡温度高于125℃时,压力对于泡沫发泡倍率的影响大于温度的影响。因为温度的升高促进了泡孔的生长,从而导致泡孔发泡倍率增加。然而,过高的温度会加速气体损失并降低熔体强度,从而导致泡孔发泡倍率降低。当发泡温度高达140℃时,由于发泡温度接近熔点,熔体强度进一步降低,泡孔结构会发生破裂,导致发泡倍率有一定程度的增大。从图6b可以看出,当压力为10,15 MPa时,PEBA泡沫的泡孔尺寸随着发泡温度的升高整体先增大后减小,在压力20 MPa下,由于过高的压力破坏了泡孔

结构,泡孔发生合并,进而泡孔尺寸随发泡温度升高而逐渐增大。泡孔大小主要取决于CO₂压力,压力越高,泡孔单元的尺寸就越小。结合图6a和图6b可以明显看出,发泡方法对发泡倍率和泡孔尺寸的影响极大,利用一步法在135℃,20 MPa下发泡时获得了最大发泡倍率,为7.61,利用两步法在140℃发泡时获得了最小泡孔尺寸2 μm。由图6c可见,在发泡温度为125~135℃时,泡孔密度主要取决于CO₂压力,泡孔密度总体随温度变化不明显。尤其在125℃时,随着CO₂压力从10 MPa增加到20 MPa,泡孔密度显著增加约两个数量级。这是因为较高的CO₂压力为泡孔成核提供了更大的驱动力,从而导致更高的泡孔密度。

2.3 尺寸稳定性

发泡行为结束后,样品会产生一定程度的收缩和回复过程,这种尺寸不稳定性一直成为工业生产的难题。收缩率和回复率的变化趋势主要是由于CO₂与外界空气在聚合物中扩散速率的差异造成的^[9]。PEBA发泡后,CO₂从聚合物内向外扩散的速率很快,而空气无法快速进入泡孔内部,置换速率不平衡,泡孔的强度无法支撑CO₂气体扩散后产生的负压^[10],泡孔会暂时出现塌陷的情况,宏观现象就是发泡倍率突然减小,材料表面皱缩。随着时间的推移,空气会进入泡孔中,支撑泡孔结构,材料发泡倍率开始增大,泡孔再次膨胀,最终趋于稳定。为此,测量了不同压力下一步法与两步法制备的PEBA在130℃发泡后14 d的发泡倍率变化,如图7所示,对于一步法发泡来说,随着发泡倍率增大,尺寸变化也增大。这是因为当发泡倍率较大时,泡孔壁较薄,对于泡孔结构的支撑性差,因此易于发生皱缩,引起尺寸变化^[11]。将一步法10 MPa与两步法10 MPa制备的PEBA泡沫的尺寸稳定性进行对比,不难发现,两步法制备的泡沫样品具备更好的尺寸稳定性。一方面两步法制备样品的发泡倍率小于

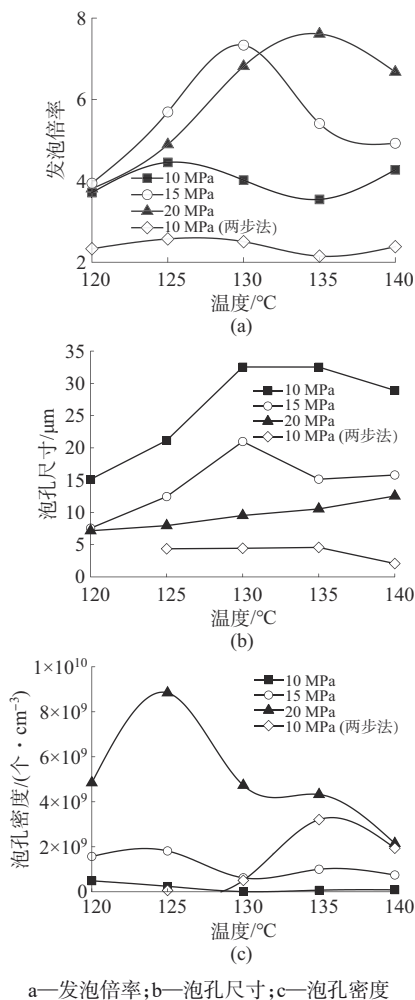


图6 不同温度和压力下一步法与两步法制备的样品发泡倍率、泡孔尺寸及泡孔密度数据

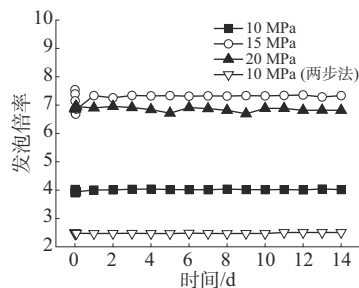
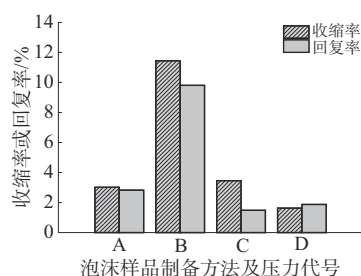


图7 不同压力下一步法与两步法制备的样品发泡后14 d的发泡倍率变化

一步法制备的泡沫,另一方面可能是因为在发泡过程中 CO_2 饱和的时间较长,促进PEBA结晶,导致泡孔壁对泡孔结构的支撑性较强,不容易发生皱缩^[12]。

为了进一步研究发泡方法和压力对泡沫样品尺寸变化的影响,图8和表1显示了发泡温度为 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时,不同发泡压力(10, 15, 20 MPa)下PEBA泡沫的收缩及回复变化。从图8和表1可以看出,泡沫样品的收缩率及回复率总体呈现与图7相同的趋势。一步法发泡过程中,在15 MPa下泡沫的收缩率及回复率达到最大。相比于一步法发泡方法,两步法具有最低的收缩率及回复率,这证明两步法制备的PEBA泡沫具有更强的尺寸稳定性。



A—一步法,压力10 MPa;B—一步法,压力15 MPa;
C—一步法,压力20 MPa;D—两步法,压力10 MPa

图8 不同压力下一步法与两步法制备的样品收缩率与回复率变化

表1 不同压力下一步法与两步法制备的样品发泡倍率及收缩率与回复率变化数据

制备方法 及压力	发泡倍率			收缩 率/%	回复 率/%
	原始	收缩后	回复后		
一步法 (10 MPa)	4.028 72	3.907 16	4.017 5	3.017 34	2.824 1
一步法 (15 MPa)	7.542 94	6.679 89	7.334 79	11.441 83	9.804 1
一步法 (20 MPa)	6.955 92	6.715 43	6.815 11	3.457 34	1.484 3
两步法 (10 MPa)	2.499 38	2.458 62	2.504 96	1.630 80	1.873 8

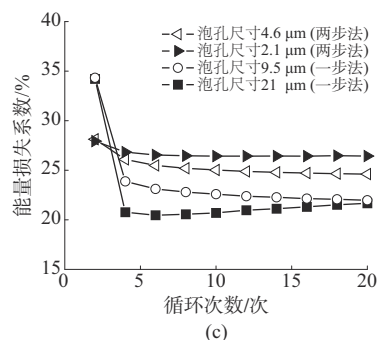
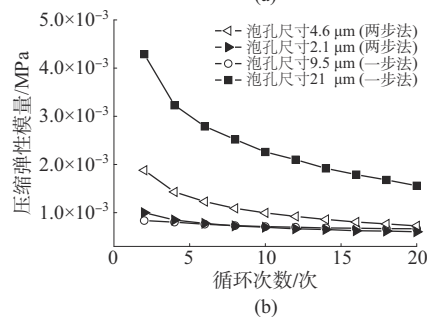
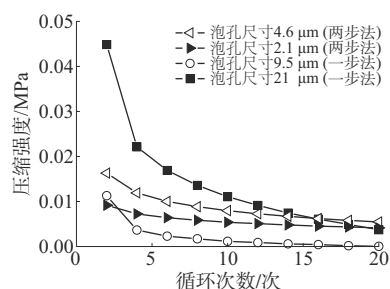
2.4 压缩性能

众所周知,泡沫的弹性主要是通过压缩性能来体现,而影响压缩性能的两个重要因素分别是发泡倍率和泡孔尺寸。因此,为了研究泡孔尺寸对泡沫循环压缩力学性能的影响,在50%应变条件下对不同泡孔尺寸的PEBA泡沫样品进行循环压缩力学性能测试,样品的发泡倍率几乎相同,泡孔尺寸不同,相关样品的发泡倍率及泡孔尺寸见表2,测试结果如图9所示。从图9可知,测试样品总体上均表现出优异的力学性能。对于相同发泡倍率不同泡孔尺寸的泡沫,可以看出在一步法发泡过程中,泡孔尺寸为 $21.0\text{ }\mu\text{m}$ 的泡沫比 $9.5\text{ }\mu\text{m}$ 的泡沫表现出更加

优异的压缩力学性能,并且在两步法发泡过程中,泡孔尺寸为 $4.6\text{ }\mu\text{m}$ 的泡沫压缩性能也更好。这是由于泡沫的泡孔尺寸越大,泡孔壁的弯曲弹性模量越大,从而可以增强其抗变形的能力^[13]。观察图9c可以发现泡沫的能量损失系数随着泡孔尺寸的增大而减小,最低能量损失系数低于20%,说明泡孔尺寸较大的泡沫具有较好的弹性。可能是由于泡孔尺寸大,泡孔双向拉伸作用大,有利于受力分散。

表2 不同发泡方法及工艺对应的相似发泡倍率及不同泡孔尺寸

发泡方法	发泡工艺参数	发泡倍率	泡孔尺寸/ μm
两步法	$135\text{ }^\circ\text{C}$	2.4	4.6
	$140\text{ }^\circ\text{C}$	2.2	2.1
一步法	$130\text{ }^\circ\text{C}$, 20 MPa	6.8	9.5
	$130\text{ }^\circ\text{C}$, 15 MPa	7.3	21



a—压缩强度;b—压缩弹性模量;c—能量损失系数

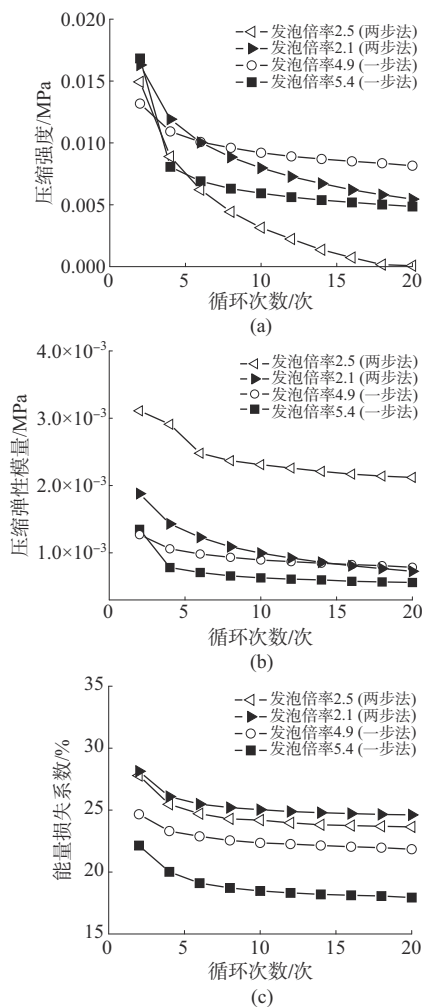
图9 相似发泡倍率下不同泡孔尺寸的泡沫循环压缩性能

同样地,为了研究发泡倍率对泡沫循环压缩力学性能的影响,采用了发泡倍率不同但泡孔尺寸相似的样品,相关样品的泡孔尺寸和发泡倍率在表3中列出,相应的测试结果如图10所示。由图10可

以看出,与图9相比,泡沫压缩强度和压缩弹性模量在20个压缩循环过程中的衰减总体较小(图10a和图10b),泡沫能量损失系数随着发泡倍率的增加而降低(图10d),并且一步法的能量损失系数最大值低于25%,说明泡沫具有非常好的压缩回弹性能。可以发现,压缩强度明显地表现出对发泡倍率的依赖性,其压缩强度随着发泡倍率的增大而减小,这可能是因为发泡倍率越大,泡孔壁越薄,更容易屈服,而且倍率越大,相同面积内的泡孔壁越少,支撑力就越差^[14]。总的来说,在相同的压缩条件下,改变泡孔尺寸和发泡倍率是调整PEBA泡沫强度、刚度和弹性的有效方法。

表3 不同发泡方法及工艺对应的相似泡孔尺寸及不同发泡倍率

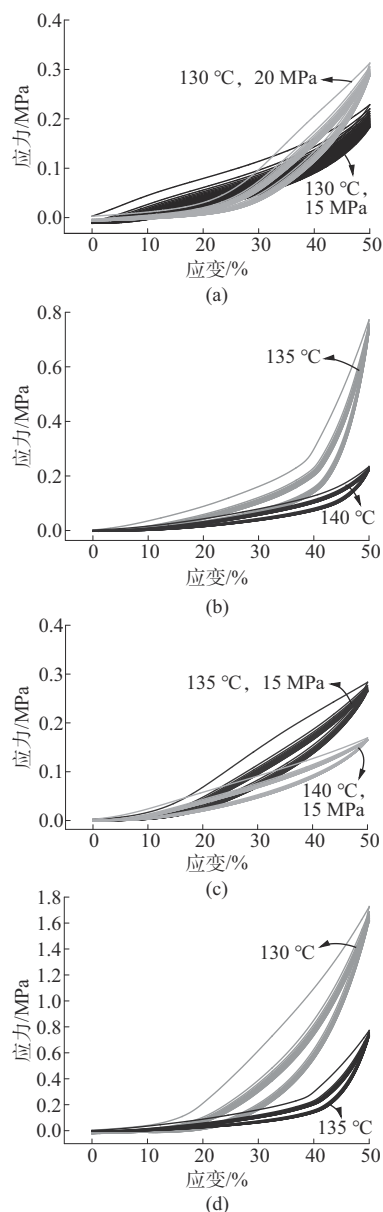
发泡方法	发泡工艺参数	发泡倍率	泡孔尺寸/ μm
两步法	130 °C	2.5	4.4
	135 °C	2.1	4.6
一步法	140 °C, 15 MPa	4.9	15.8
	135 °C, 15 MPa	5.4	15.2



a—压缩强度;b—压缩弹性模量;c—能量损失系数

图10 相似泡孔尺寸下不同发泡倍率的泡沫循环压缩性能

为了进一步探究泡孔尺寸和发泡倍率对泡沫力学性能的影响,图11展示了一步法与两步法制备的泡沫循环压缩应力-应变曲线。由图11可见,应力-应变曲线基本重合,PEBA泡沫样品均表现出出色的回弹性能^[15],这与PEBA基体的出色弹性和泡沫细小的泡孔结构有关。通过比较图11中一步法发泡和两步法发泡的应力-应变曲线,可以发现,无论是不同泡孔尺寸或不同发泡倍率的情况下,一步法的应力-应变曲线均表现出比两步法更高的重合度。这说明一步法发泡制备的PEBA泡沫具有比两步法发泡制备PEBA泡沫更高的回弹性能。据推



a—不同压力的一步法制备泡沫;b—135, 140 °C下两步法制备泡沫;

c—不同温度的一步法制备泡沫;d—130, 135 °C下两步法制备泡沫

图11 一步法与两步法制备的泡沫循环压缩应力-应变曲线(循环20次)

断,一步法发泡沫的优异回弹性能可能是由于一步法发泡中特殊的热历史改善了结晶并产生了许多完整的晶体,PEBA结晶的增强有助于改善其回弹性能。

3 结论

研究了以CO₂为发泡剂的PEBA在一步法和两步法发泡中的发泡行为,并分析了制备的PEBA泡沫的尺寸稳定性和压缩性能,获得如下结论。

(1)对于相同的发泡方法,在一定的发泡温度范围内,发泡压力对PEBA泡沫的发泡倍率和泡孔尺寸的影响比发泡温度更大,发泡温度为125℃时,当CO₂压力从10 MPa增加到20 MPa,泡孔密度显著增加,可以通过控制发泡压力制备结构可调的微孔PEBA泡沫。

(2)两步发泡法制备的PEBA泡沫具备更小的泡孔尺寸,最小泡孔尺寸为2 μm;一步发泡法制备的PEBA泡沫具有更大的发泡倍率。

(3)PEBA泡沫的尺寸稳定性与发泡倍率有直接联系,两步法制备的泡沫具有更高的尺寸稳定性。

(4)所有PEBA泡沫都显示出非常好的回弹性;与两步发泡法相比,一步发泡法制备的PEBA泡沫具有更高的回弹性,而且大孔泡沫比小孔泡沫表现出更好的压缩性能,发泡倍率较大的泡沫具有更高的压缩强度。

参考文献

- [1] Wang G L, Zhao G Q, Zhang L, et al. Lightweight and tough nanocellular PP/PTFE nanocomposite foams with defect-free surfaces obtained using in situ nanofibrillation and nanocellular injection molding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.161.
- [2] Cao Y Y, Zhu P, Wang Z F, et al. Influence of soft block crystallization on microstructural variation of double crystalline poly(ether-mb - amide) multiblock copolymers[J]. *Polymer Crystallization*, 2018, 1(3). DOI:10.1002/pcr2.10012.
- [3] Wang G L, Zhao J C, Wang G Z, 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.
- [4] 吴明辉, 闫伟, 刘长志, 等. PP/CNT微孔注塑发泡材料及其隔声性能[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(1):46–51.
Wu Minghui, Yan Wei, Liu Changzhi, et al. Microcellular injection molded PP/CNT foams and their sound insulation properties[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(1):46–51.
- [5] Xu Z R, Wang G L, Zhao J C, et al. Super-elastic and structure-tunable poly(ether-block-amide) foams achieved by microcellular foaming[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 55. DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101807.
- [6] Dong D D, Ma J Z, Ma Z L, et al. Flexible and lightweight microcellular RGO@Pebax composites with synergistic 3D conductive channels and microcracks for piezoresistive sensors[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 123:222–231.
- [7] Cao Y Y, Pang Y Y, Dong X, et al. Cell structure variation in poly(ether-mb-amide) copolymer foams induced by chemi-crystallization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59:11 340–11 349.
- [8] Wang K, Pang Y Y, Wu F, et al. Cell nucleation in dominating formation of bimodal cell structure in polypropylene/polystyrene blend foams prepared via continuous extrusion with supercritical CO₂[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, 110:65–74.
- [9] Zhang H, Liu T, Li B, et al. Foaming and dimensional stability of LDPE foams with N₂, CO₂, i-C₄H₁₀ and CO₂-N₂ mixtures as blowing agents[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 164. DOI:10.1016/j.supflu.2020.104930.
- [10] Zhai W T, Jiang J J, Park C B. A review on physical foaming of thermoplastic and vulcanized elastomers[J]. *Polymer Reviews*, 2021, 62:95–141.
- [11] Li D Y, Chen Y C, Yao S, et al. Insight into the influence of properties of poly(ethylene-co-octene) with different chain structures on their cell morphology and dimensional stability foamed by supercritical CO₂[J]. *Polymers*, 2021, 13(9). DOI: 10.3390/polym13091494.
- [12] 吴佳杰, 郭巍. PP/PE-HD共混物的结晶行为和发泡性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(8):1–6.
Wu Jiajie, Guo Wei. Crystallization behavior and foaming properties of PP/PE-HD blends[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(8):1–6.
- [13] Yun C S, Sohn J S, Cha S W, et al. Shape-memory-recovery characteristics of microcellular foamed thermoplastic polyurethane[J]. *Polymers*, 2020, 12(2). DOI:10.3390/polym12020351.
- [14] Zhang R Z, Chen J, Zhu Y X, et al. Correlation between the structure and compressive property of PMMA microcellular foams fabricated by supercritical CO₂ foaming method[J]. *Polymers*, 2020, 12(2). DOI:10.3390/polym12020315.
- [15] Wei C S, Lu A, Sun S M, et al. Establishment of constitutive model of silicone rubber foams based on statistical theory of rubber elasticity[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(9):1 077–1 083.