

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.009

水辅助超临界二氧化碳制备 TPU 发泡颗粒

朱沛津¹, 王健康^{1,2}

(1. 天津科技大学机械工程学院, 天津市轻工与食品工程机械装备集成设计与在线监控重点实验室, 天津 300222;

2. 天津多态混机械设备有限公司, 天津 300222)

摘要: 利用水和超临界二氧化碳作为共发泡剂, 采用快速泄压法制备热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 发泡颗粒, 分别考察了加水量、饱和温度和饱和时间对 TPU 发泡颗粒性能的影响。结果表明, 当饱和温度为 180℃、饱和时间为 30 min 时, 随着加水量的增加, TPU 发泡颗粒的边缘厚度明显降低, 当加水量为 4 mL 时, 发泡颗粒的边缘厚度比不加水时下降了 63.0%, 同时发泡倍率提高了 89.8%。当加水量为 2 mL、饱和时间为 30 min 时, 饱和温度的升高使得发泡倍率随之升高, 饱和温度为 190℃ 时的发泡倍率比饱和温度为 150℃ 时提高了 94.8%。当加水量为 2 mL、饱和温度为 180℃ 时, 饱和时间超过 1 h 后, 随着饱和时间的延长, 发泡倍率和泡孔密度减小, 边缘厚度和泡孔平均直径增大, 并出现通孔结构。

关键词: 热塑性聚氨酯弹性体; 快速泄压法; 发泡; 水; 超临界二氧化碳

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)02-0050-05

Preparation of TPU Foamed Particles with Water-Assisted Supercritical Carbon Dioxide

Zhu Peijin¹, Wang Jiankang^{1,2}

(1. Tianjin Key Laboratory of Integrated Design and On-line Monitoring for Light Industry & Food Machinery and Equipment, College of Mechanical Engineering, Tianjin University Science and Technology, Tianjin 300222, China;

2. Tianjin Polymorphic Hybrid Machinery Equipment Co., Ltd., Tianjin 300222, China)

Abstract : Using water and supercritical carbon dioxide as co-blowing agents, the rapid pressure relief method was used to prepare thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) foamed particles. The effects of water addition, saturation temperature and saturation time on the foaming properties of TPU were investigated. The results show that when the saturation temperature is 180℃ and the saturation time is 30 min, the edge thickness of TPU foamed particles decreases significantly with the increase of water addition. When 4 mL of water is added, the edge thickness of the TPU foamed particles decreases by 63.0%, and the expansion ratio increases by 89.8%. When the amount of water added is 2 mL and the saturation time is 30 min, the increase in the saturation temperature increases the expansion ratio. When the saturation temperature is 190℃, the expansion ratio is 94.8% higher than when the saturation temperature is 150℃. When the amount of water added is 2 mL and the saturation temperature is 180℃, after the saturation time exceeds 1 h, as the saturation time increases, the expansion ratio and cell density decrease, the edge thickness and average cell diameter increase, and the through-hole structures appear.

Keywords : thermoplastic polyurethane elastomer ; rapid pressure relief method ; foaming ; water ; supercritical carbon dioxide

聚合物发泡材料是指基础为聚合物而其内部有无数气泡的材料, 也可以看作填充材料是气体的复合材料。聚合物发泡材料的泡孔直径越小、泡孔密度越均匀, 其力学及隔热性能就会越高。在聚合物发泡材料中, 热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 发泡材

料具有密度小、回弹性好、耐磨性好等特点, 被国内外学者广泛研究^[1-4]。

利用高压釜制备聚合物发泡材料的方法主要为快速升温法和快速泄压法^[5-6]。但是目前用快速泄压法制备发泡 TPU 普遍存在发泡倍率不高的问

基金项目: 天津市企业科技特派员项目 (19JCTPJC54500)

通信作者: 王健康, 副教授, 研究方向为聚合物及其复合材料成型工艺及设备 E-mail : wangjk@tust.edu.cn

收稿日期: 2020-12-15

引用格式: 朱沛津, 王健康. 水辅助超临界二氧化碳制备 TPU 发泡颗粒 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(2) : 50-54.

Zhu Peijin, Wang Jiankang. Preparation of TPU foamed particles with water-assisted supercritical carbon dioxide[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2) : 50-54.

题^[7-8]。利用水和超临界二氧化碳(SC-CO₂)作为共发泡剂可有效提高发泡材料的性能,杨卫民等^[9]采用快速升温法并利用高温水蒸气作为发泡介质对TPU进行发泡,得到了发泡倍率较高的发泡TPU;H. Y. Mi等^[10]以水和SC-CO₂为发泡剂,采用注塑发泡方法得到了泡孔形态均匀的发泡TPU;何全金等^[11]以水和SC-CO₂为发泡剂,采用快速泄压法制备聚醚酰亚胺微孔材料,其发泡倍率得到明显提高。鉴于此,为考察水对快速泄压法制备发泡TPU的影响,笔者在制备发泡TPU中利用水和SC-CO₂作为共发泡剂,以提高其发泡倍率,同时考察了加水量、发泡温度、饱和时间对TPU发泡的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TPU: Desmopan5377, 德国拜耳公司;
二氧化碳: 工业级, 纯度 99.5%, 市售;
去离子水: 自制。

1.2 主要设备与仪器

计量泵: D70 型, 天津多态混机械设备有限公司;
高压釜: G100 型, 天津多态混机械设备有限公司;
高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM): SIGMA 300 型, 德国卡尔蔡司公司。

1.3 样品制备

高压釜发泡装置示意图^[8]如图1所示。

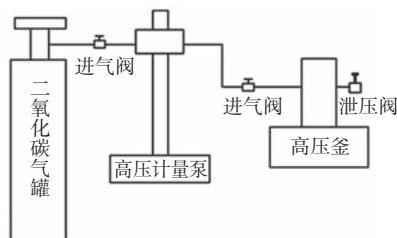


图1 高压釜发泡装置示意图

将TPU于100℃的烘箱中烘干2 h, 取出后任取适量大小相近的TPU颗粒置于高压釜内并加入一定量水(0, 1, 2, 3, 4 mL), 加热高压釜至设定的饱和温度(150, 160, 170, 180, 190℃), 然后利用高压计量泵向高压釜内通入高压CO₂使高压釜内的压力到达16 MPa, 待压力和温度稳定后开始保压, 达到饱和时间(15, 30, 60, 90, 120 min)后, 打开泄压阀进行快速泄压, 泄压速率约8 MPa/s, 完成泄压后快速打开高压釜并取出发泡好的TPU颗粒, 实验分3组完成, 工艺参数设置列于表1。

表1 工艺参数设置

实验组号	加水量/mL	饱和温度/℃	饱和时间/min
1 [#]	0, 1, 2, 3, 4	180	30
2 [#]	2	150, 160, 170, 180, 190	30
3 [#]	2	180	15, 30, 60, 90, 120

1.4 性能测试与结构表征

用刀片将TPU发泡颗粒切断, 对断面喷金后利用SEM观察其微观形态。

用ImagePro Plus软件在发泡颗粒的SEM照片中任选10处边缘未发泡位置量取其边缘厚度, 取平均值得到平均边缘厚度; 在发泡颗粒的SEM照片中任意框选大于50个泡孔的位置, 测量每一泡孔的直径, 取平均值得到泡孔平均直径(d_0); 在发泡颗粒的SEM照片中任意框选约含40个泡孔的区域, 通过式(1)计算泡孔密度 N_0 ^[12]:

$$N_0 = V_{er} \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{3/2} \quad (1)$$

式中: N_0 ——泡孔密度, 个/cm³;

V_{er} ——发泡倍率;

n ——泡孔数量, 个;

M ——框选面积, cm²;

A ——SEM照片的放大倍数。

用游标卡尺测量TPU颗粒发泡前、后的直径, 分别测量6个颗粒并各自取平均值, 通过式(2)计算TPU的发泡倍率:

$$V_{er} = \frac{V_i}{V_0} = \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^3 \quad (2)$$

式中: V_i , V_0 ——TPU颗粒发泡前、后的体积, mm³;

r_i , r_0 ——TPU颗粒发泡前、后的半径, mm。

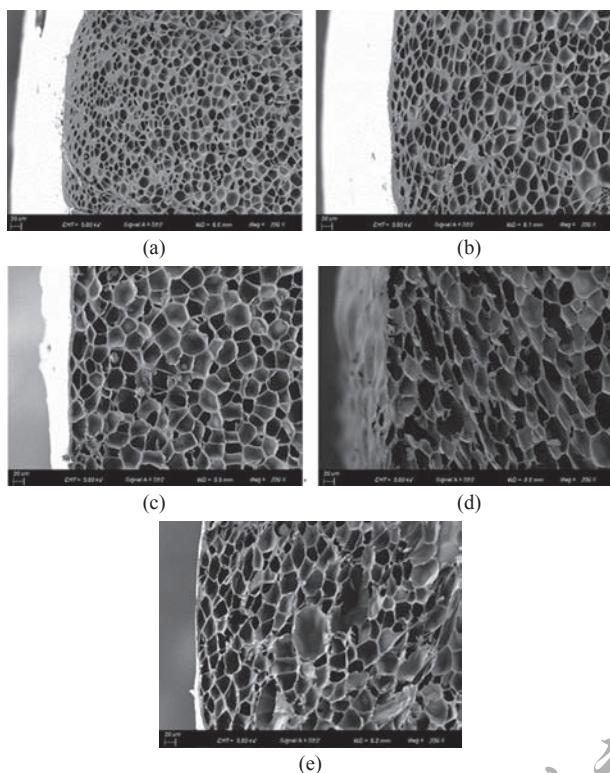
2 结果与讨论

2.1 加水量对TPU发泡的影响

当饱和温度为180℃、饱和时间为30 min时, 不同加水量下TPU发泡颗粒的SEM照片如图2所示, 发泡倍率和边缘厚度如图3所示, 泡孔密度和泡孔平均直径如图4所示。

由图2可以看出, TPU发泡颗粒的泡孔结构呈现边缘泡孔直径小、中间泡孔直径大, 并在靠近边缘的位置有一层不发泡的边缘层。随着加水量的增加, TPU发泡颗粒的边缘层厚度明显降低, 泡孔直径整体上增大且泡孔壁厚明显变薄, 并出现了泡孔坍塌和合并现象。

由图3可以看出, 当加水量依次为0, 1, 2, 3, 4 mL时, TPU发泡颗粒的边缘层厚度分别为13.57, 10.71, 6.38, 5.05, 5.02 μm, 发泡倍率分别为



加水量: a—0 mL; b—1 mL; c—2 mL; d—3 mL; e—4 mL

图2 不同加水量下 TPU 发泡颗粒的 SEM 照片

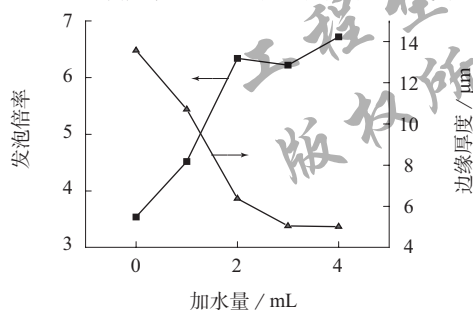


图3 不同加水量下 TPU 发泡颗粒的发泡倍率和边缘厚度

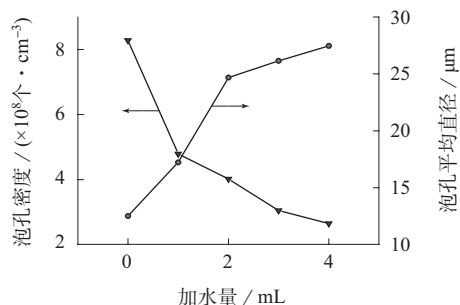


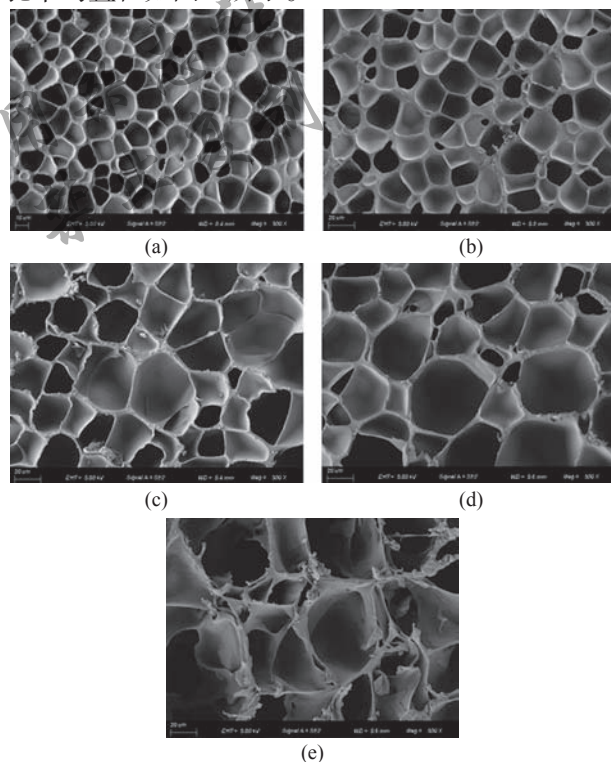
图4 不同加水量下 TPU 发泡颗粒的泡孔密度和泡孔平均直径
3.54, 4.52, 6.34, 6.22, 6.72; 加水量为 4 mL 水时, 发泡颗粒的边缘层厚度比不加水时下降了 63.0%, 而发泡倍率增加了 89.8%。

由图4可以看出, 加水量由 0 增至 4 mL 时, TPU 发泡颗粒的泡孔密度由 8.28×10^8 个/ cm^3 下降为 2.65×10^8 个/ cm^3 , 下降了 68.0%; 泡孔平

均直径由 $12.52 \mu\text{m}$ 上升到 $27.46 \mu\text{m}$, 提高了 119.3%。加入水后 TPU 发泡颗粒的边缘层厚度明显减小。这可能是由于在 TPU 发泡过程中靠近颗粒边缘的 CO_2 容易外溢, 而加水后可以阻止其外逸, 从而使 TPU 颗粒的边缘部位更容易发泡, 减小了边缘层厚度。另外加水后, TPU 发生部分水解, 使熔体强度降低, 气泡更容易长大, 最终得到更大的泡孔和更高的发泡倍率, 但随着加水量的增加, TPU 发泡颗粒发生泡孔坍塌和泡孔合并的现象也就越明显。

2.2 饱和温度对 TPU 发泡的影响

当加水量为 2 mL、饱和时间为 30 min 时, 不同饱和温度下 TPU 发泡颗粒的 SEM 照片如图 5 所示, 发泡倍率和边缘厚度如图 6 所示, 泡孔密度和泡孔平均直径如图 7 所示。



饱和温度: a—150 °C; b—160 °C; c—170 °C; d—180 °C; e—190 °C

图5 不同饱和温度下 TPU 发泡颗粒的 SEM 照片

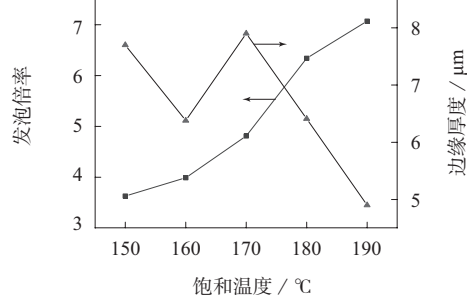


图6 不同饱和温度下 TPU 发泡颗粒的发泡倍率和边缘厚度

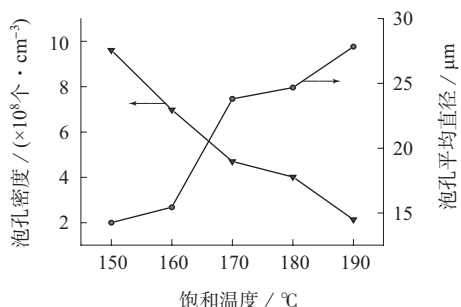


图7 不同饱和温度下 TPU 发泡颗粒的泡孔密度和泡孔平均直径

由图5可以看出,随着饱和温度的升高,TPU 发泡颗粒的泡孔直径逐渐变大,泡孔密度逐渐降低,泡孔均匀性变差,并由闭孔逐渐向开孔过渡。

由图6可以看出,TPU 发泡颗粒的边缘厚度随温度升高变化较小。饱和温度为170℃时边缘厚度最大,为7.9 μm;饱和温度为190℃时边缘厚度最小,为4.90 μm。饱和温度为150,160,170,180,190℃时,TPU 发泡颗粒的发泡倍率分别为3.63,3.99,4.81,6.34,7.07,饱和温度为190℃时的发泡倍率较150℃时提高了94.8%。

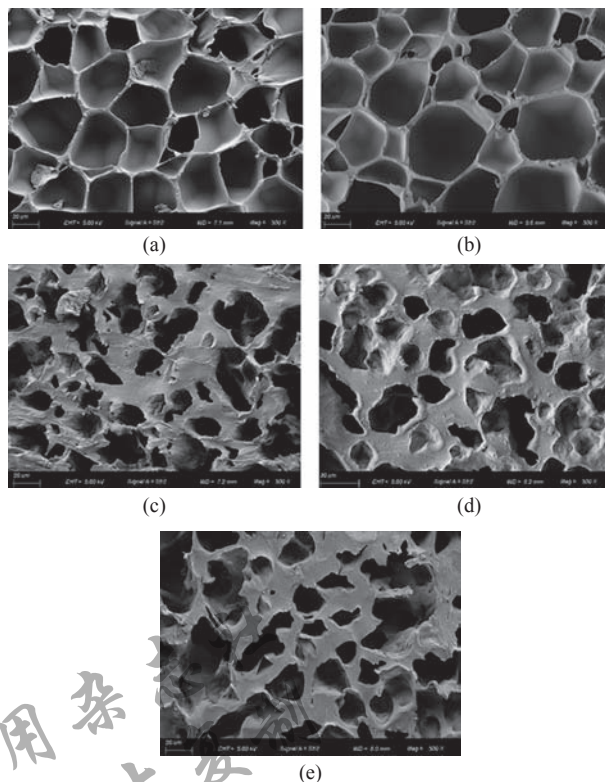
由图7可以看出,饱和温度为150,160,170,180,190℃时,TPU 发泡颗粒的泡孔密度分别为 9.61×10^8 , 6.98×10^8 , 4.70×10^8 , 4.02×10^8 , 2.14×10^8 个/cm³,饱和温度为190℃时的泡孔密度较150℃时下降了77.7%;泡孔平均直径分别为14.26,15.45,23.81,24.68,27.83 μm,饱和温度为190℃时的泡孔平均直径较150℃时提高了95.2%。与文献[8]中TPU 不加水发泡时相比较,加定量水后温度变化对TPU 发泡颗粒的边缘厚度影响减小,但使TPU 的发泡倍率及泡孔结构对温度更加敏感,这可能是加水后TPU 会发生水解,使其熔体强度对温度更加敏感,从而影响其发泡性能。

2.3 饱和时间对 TPU 发泡的影响

当加水量为2 mL、饱和温度为180℃时,不同饱和时间下TPU 发泡颗粒的SEM照片如图8所示,发泡倍率和边缘厚度如图9所示,泡孔密度和泡孔平均直径如图10所示。

由图8可以看出,随着饱和时间的延长,TPU 发泡颗粒的泡孔结构变得不规则,出现泡孔坍塌和合并现象,泡孔壁厚度明显增加。饱和时间为15 min时,泡孔为闭孔结构且较为规则,而饱和时间为60 min时,泡孔出现明显坍塌和合并等现象,多为通孔结构,且随着时间的延长该现象更加明显。

由图9可以看出,饱和时间为15,30,60,90,



饱和时间: a—15 min; b—30 min; c—60 min; d—90 min; e—120 min

图8 不同饱和时间下 TPU 发泡颗粒的 SEM 照片

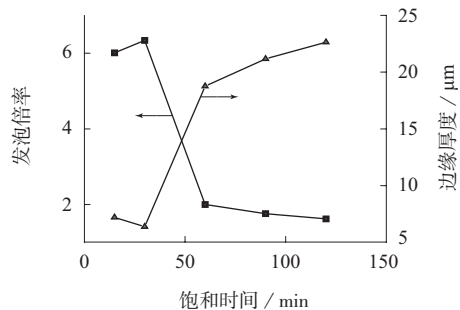


图9 不同饱和时间下 TPU 发泡颗粒的发泡倍率和边缘厚度

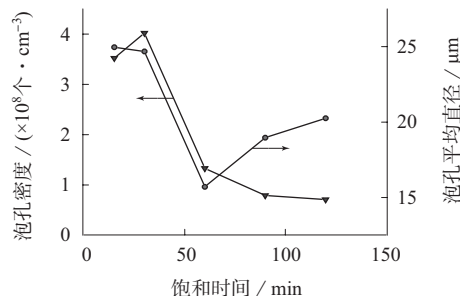


图10 不同饱和时间下 TPU 发泡颗粒的泡孔密度和泡孔平均直径
120 min 时,TPU 发泡颗粒的发泡倍率分别为6.01,6.34,2.00,1.76,1.62,边缘厚度分别为7.21,6.38,18.76,21.17,22.64。

由图10可以看出,随着饱和时间的延长,TPU 发泡颗粒的泡孔密度先上升后下降,饱和时间为

30 min 时,泡孔密度为 4.02×10^8 个/cm³; 饱和时间为 120 min 时,泡孔密度为 0.71×10^8 个/cm³。TPU 发泡颗粒的泡孔平均直径先下降后上升,饱和时间为 15,30,60,90,120 min 时,其泡孔平均直径分别为 24.96,24.68,15.71,18.97,20.25 μm。

饱和时间为 30 min 时,发泡倍率最大而边缘厚度最小,之后发泡倍率随着饱和时间的延长急剧下降,而边缘厚度明显增加。这可能是由于 TPU 在高温高湿的环境中易发生降解^[13-15],而随着饱和时间的延长,降解变得越明显,进而使熔体弹性下降,CO₂ 外溢加剧使得泡孔壁厚和边缘厚度增加,内部泡孔出现更多的塌陷与合并现象,泡孔密度降低,而泡孔平均直径增大。

3 结论

(1) 加水后,TPU 发泡颗粒的发泡倍率及微观形态发生明显变化,加 4 mL 水后边缘层厚度和泡孔密度比不加水时分别下降了 63.0% 和 68.0%,发泡倍率和泡孔平均直径分别提高了 89.8% 和 119.3%。

(2) 加水后,随着饱和温度的升高,发泡颗粒的发泡倍率上升,泡孔密度下降,泡孔平均直径增大。与饱和温度为 150℃ 相比,饱和温度为 190℃ 时的发泡倍率提高了 94.8%,泡孔密度下降了 77.7%,泡孔平均直径提高了 95.2%。

(3) 加水后,饱和时间过长会导致发泡倍率降低和泡孔坍塌,边缘层厚度上升,泡孔密度下降,泡孔平均直径增大。饱和时间为 30 min 时,发泡倍率最大,为 6.34,而饱和时间 120 min 时的发泡倍率最小,为 1.62。

参考文献

- [1] 范兰兰,项庆波,黄慧姿,等. 聚合物发泡材料研究进展[J]. 化工管理,2019(16):62.
Fan Lanlan, Xiang Qingbo, Huang Huizi, et al. Research progress of polymer foam materials[J]. Chemical Management, 2019(16):62.
- [2] 骆君. 热塑性聚氨酯发泡材料的制备及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学,2015.
Luo Jun. Preparation and properties of thermoplastic polyurethane foam[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [3] Yeh S K, Liu Y C, Chu C C, et al. Mechanical properties of microcellular and nanocellular thermoplastic polyurethane nanocomposite foams created using supercritical carbon dioxide[J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(30): 8499-8507.
- [4] Lee S T, Scholz D P K. Polymeric foams: Technology and developments in regulation, process, and products[M]. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2008.
- [5] 马文良. 基于超临界 CO₂ 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.
Ma Wenliang. Study on the mechanism and equipment of TPU foaming particles prepared by supercritical carbon dioxide[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2017.
- [6] Ito S, Matsunaga K, Tajima M, et al. Generation of microcellular polyurethane with supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 106(6): 3581-3586.
- [7] 杨昊运,何继敏,邵翠映,等. 热塑性聚氨酯(TPU)弹性体发泡成型研究进展[J]. 塑料工业,2019,47(4):11-14.
Yang Haoyun, He Jimin, Shao Cuiying, et al. Research progress in foaming of thermoplastic polyurethane (TPU) elastomer[J]. China-Plastics Industry, 2019, 47(4): 11-14.
- [8] 路宏伟,王建康. 热塑性聚氨酯高压釜发泡工艺的研究[J]. 塑料工业,2020,48(5):49-52,149.
Lu Hongwei, Wang Jiankang. Study on foaming process of thermoplastic polyurethane in autoclave[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(5): 49-52, 149.
- [9] 杨卫民,李海燕. 蒸汽发泡与传统发泡方式对 TPU 发泡效果的影响[J]. 中国塑料,2016,30(9):9-13.
Yang Weimin, Li Haiyan. Effect of steam foaming and traditional foaming method on foaming result of TPU[J]. China Plastics, 2016, 30(9): 9-13.
- [10] Mi H Y, Jing X, Salick M R, et al. A novel thermoplastic polyurethane scaffold fabrication method based on injection foaming with water and supercritical carbon dioxide as co-blowing agents[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 54(12): 2947-2957.
- [11] 何全金,王斌榕,刘涛,等. 以水为共发泡剂的超临界 CO₂ 发泡制备 PEI 微孔材料[J]. 高分子材料科学与工程,2018(5):137-142.
He Quanjin, Wang Binrong, Liu Tao, et al. Preparation of PEI microporous materials by supercritical CO₂ foaming with water as co-blowing agent[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018(5): 137-142.
- [12] 陈剑泽,王亚桥,陈士宏,等. 超临界二氧化碳辅助 TPU 硬段结晶与发泡行为研究[J]. 中国塑料,2019,33(4):39-42.
Chen Jianze, Wang Yaqiao, Chen Shihong, et al. Supercritical carbon dioxide assisted crystallization and foaming behavior of TPU hard segment[J]. China Plastics, 2019, 33(4): 39-42.
- [13] 刘文作夫,肖望东,张全平,等. 热塑性聚氨酯弹性体水解稳定性的研究[J]. 塑料工业,2010,38(6):56-60.
Liu Wenzuofu, Xiao Wangdong, Zhang Quanping, et al. Study on the hydrolysis-aging resistance of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(6): 56-60.
- [14] 张玉良,杨镇源,杨有财,等. 聚酯型 TPU 耐水解性能的研究[J]. 塑料科技,2018(9):78-81.
Zhang Yuliang, Yang Zhenyuan, Yang Youcai, et al. Study on hydrolysis resistance of polyester TPU[J]. Plastics Science and Technology, 2018(9): 78-81.
- [15] 刘洋子健. 耐水解热塑性聚氨酯的合成与研究[D]. 北京: 北京化工大学,2018.
Liu Yangzijian. Synthesis and study of hydrolysis resistance of thermoplastic polyurethane[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.