

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.012

基于喷动床技术的超临界 CO₂ 聚氨酯珠粒发泡工艺

夏成志,陈弋翀,许志美,宗原,刘涛,赵玲

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海 200237)

摘要:以热塑性聚氨酯为原料,超临界 CO₂ 为发泡剂,通过喷动床发泡技术制备了热塑性聚氨酯发泡珠粒,考察了 CO₂ 流速、饱和温度、饱和压力、泄压速率对珠粒发泡行为的影响。结果表明,珠粒发泡均匀性先随着 CO₂ 流速上升而上升,之后基本不变,表明形成稳定喷动后流速的提升对珠粒发泡均匀性无改善作用。珠粒发泡倍率随着饱和温度和饱和压力的提高先上升后下降,随着泄压速率的提高而提高。饱和温度的提高使泡孔密度下降,泡孔直径增大,饱和压力和泄压速率的提高使泡孔密度上升,泡孔直径下降。当 CO₂ 流速为 0.012 m/s、饱和温度为 150℃、饱和压力为 10 MPa、泄压速率为 20 MPa/s 时,珠粒发泡倍率最大,达到 9 倍,泡孔密度为 1.13×10^7 个/cm³,平均泡孔直径为 82.3 μm。

关键词:喷动床;超临界 CO₂;珠粒发泡;热塑性聚氨酯;发泡均匀性

中图分类号:TQ328.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)05-0063-06

Supercritical CO₂ Foaming Process of Polyurethane Bead based on Spouted Bed Technology

Xia Chengzhi, Chen Yichong, Xu Zhimei, Zong Yuan, Liu Tao, Zhao Ling

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : Using thermoplastic polyurethane (TPU) as raw material and supercritical CO₂ as foaming agent, TPU foaming beads were prepared by spouted bed foaming technology. The effects of CO₂ flow rate, saturation temperature, saturation pressure and depressurization rate on the foaming behaviors of beads were investigated. The results show that the foaming uniformity of beads first increases with the increase of CO₂ flow rate, and then remains unchanged basically, which indicates the improvement of flow rate after the formation of stable spouting has no effect on the foaming uniformity of beads. With the increase of saturation temperature and saturation pressure, the bead foaming ratio first increases and then decreases, and bead foaming ratio increases with the increase of depressurization rate. The increase of saturation temperature leads to the decrease of cell density and the increase of cell diameter, the increase of saturation pressure and depressurization rate leads to the increase of cell density and the decrease of cell diameter. When the CO₂ flow rate is 0.012 m/s, the saturation temperature is 150℃, the saturation pressure is 10 MPa, and the depressurization rate is 20 MPa/s, the bead foaming ratio is largest, reaching 9 times, the cell density is 1.13×10^7 /cm³, and the average cell diameter was 82.3 μm.

Keywords : spouted bed ; supercritical CO₂ ; bead foam ; thermoplastic polyurethane ; foaming uniformity

热塑性聚氨酯 (TPU) 发泡珠粒 (ETPU) 具有低密度、高回弹等优良性能,在包装运输、鞋底缓震等领域有着广泛应用,是聚合物轻量化材料中重要的一部分,因此 ETPU 的制备具有重要的研究价值^[1-5]。

Zhang Rong 等^[6]将丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 与 TPU 共混,制备了 TPU/ABS 发泡

珠粒,发现随着 ABS 含量增加,TPU/ABS 的熔体黏度、熔体强度和弹性有所提高,珠粒拥有更好的泡孔形貌和更高的发泡倍率。黄轲等^[7]将氯化聚乙烯与 TPU 共混,成功改善 TPU 的发泡性能与抗收缩性能。M. Nofar 等^[8]对硬段含量不同的 TPU 发泡行为进行研究,发现硬段含量越高,TPU 的加工

基金项目:国家重点研发计划项目 (2016YFB0302200)

通讯作者:许志美,教授,工学博士,主要研究方向为超临界流体发泡聚合物工程化基础研究 E-mail : zhmxu@ecust.edu.cn

收稿日期:2020-03-15

引用格式:夏成志,陈弋翀,许志美,等. 基于喷动床技术的超临界 CO₂ 聚氨酯珠粒发泡工艺 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5) : 63-68.

Xia Chengzhi, Chen Yichong, Xu Zhimei, et al. Supercritical CO₂ foaming process of polyurethane bead based on spouted bed technology[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5) : 63-68.

窗口越宽,硬段含量的升高会降低发泡倍率,但同时也减少了收缩。Zhao Dong 等^[9]通过响应面法设计实验方案,考察了饱和温度、饱和压力、饱和时间及其相互作用对珠粒发泡行为的影响,并通过响应面法优化工艺条件,得到发泡倍率 8.04、平均泡孔直径 74.2 μm 、泡孔密度 1.46×10^7 个/ cm^3 的 ETPU。

现有研究都建立在高压釜法这一工艺上,此工艺将聚合物颗粒和发泡剂共同加入高压搅拌釜中进行饱和,为保证良好的传质传热,同时避免颗粒粘结,需向其中加入水作为分散剂,有时还需将表面活性剂、碳酸钙和高岭土等作为分散助剂加入,因此产生大量废水^[10-12]。无水喷动床发泡技术使用喷动床技术以保证良好的传质传热,聚合物颗粒在超临界 CO_2 的吹动下保持循环运动,达到良好的分散效果,此过程无需额外的分散剂,从源头上避免了产生废水,具有良好的应用前景。目前尚无针对 ETPU 喷动床发泡技术的研究,笔者通过喷动床发泡技术制备 ETPU,研究了喷动床制备发泡珠粒过程中工艺条件对珠粒发泡行为的影响,优化得到最佳工艺条件,制备发泡倍率最大的珠粒,为绿色生产 ETPU 提供技术基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

TPU 珠粒: BCX A15, 颗粒直径 1 mm 左右, 美国路博润公司;

CO_2 : 99.999%, 上海思灵气体有限公司。

1.2 主要仪器及设备

喷动床珠粒发泡系统: 结构如图 1 所示, 自制;

真空烘箱: DZG-6090 型, 海森信实验仪器有限公司;

精密电子天平: BSA2202S 型, 德国 Sartorius 集团;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM1656360LV 型, 日本 Joel 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: NETZSCH-204 HP 型, 德国 Netzsch 有限公司。

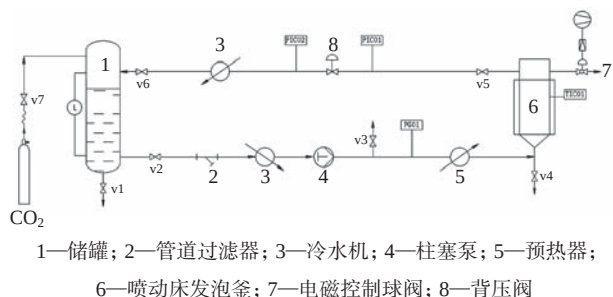


图1 珠粒发泡系统简图

1.3 喷动床最小 CO_2 流速估算

根据已有对高压喷动床的研究, 计算喷动床所需最小喷动速度, 由此估计所需最小 CO_2 流速, 初步确定实验操作区域。不同文献的最小喷动速度计算公式如式 (1)^[13]、式 (2)^[14]、式 (3)^[15] 所示。

$$\mu_{\text{ms}} = \left(\frac{d_p}{D_c} \right) \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\frac{2gH(\rho_s - \rho_t)}{\rho_t} \right]^{0.5} \quad (1)$$

$$\mu_{\text{ms}} = 0.246(2gH)^{0.5} \left(\frac{d_p}{D_c} \right)^{0.42} \left(\frac{H}{D_c} \right)^{0.26} \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\rho_s - \rho_t}{\rho_t} \right)^{0.5} \quad (2)$$

$$\mu_{\text{ms}} = 0.138 \left(\frac{H}{D_c} \right)^{0.739} \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{0.127} \left(\frac{\rho_t}{\rho_s} \right)^{0.158} U_t \quad (3)$$

式中: μ_{ms} ——最小喷动速度, m/s ;

d_p ——颗粒直径, m ;

D_c ——喷动床床身直径, m ;

D_i ——喷动床喷嘴直径, m ;

g ——重力加速度, 9.8 m/s^2 ;

H ——床层高度, m ;

ρ_s ——颗粒密度, kg/m^3 ;

ρ_t ——流体密度, kg/m^3 ;

U_t ——颗粒末端速度, m/s 。

由式 (1)、式 (2)、式 (3) 计算得到的最小喷动速度分别为 0.012, 0.033, 0.014 m/s 。

式 (1) 是应用范围最广的经验公式, 适用于空气和水的工况, 超临界 CO_2 的密度介于空气和水之间, 计算结果比较可信。式 (2) 基于颗粒密度远大于流体密度这一假设, 与超临界 CO_2 体系并不相符, 因此可能有较大偏差。式 (3) 基于颗粒终端速度建立公式, 考虑了流体密度及黏度影响, 拟合数据源于空气喷动床, 压力较低, 有一定偏差。综合考虑上述各式的适用范围, 以式 (1) 计算结果作为操作参考。

1.4 珠粒发泡过程

将 TPU 珠粒置于 80°C 真空烘箱中 12 h, 取出加入喷动床发泡釜中。打开储罐出气阀与发泡釜进出口阀门, 设置合适的 CO_2 流速, 开启柱塞泵。设置预热器温度、釜体加热温度、釜盖加热温度, 开始升温, 等温度升至设定温度, 通过背压阀调节压力至设定值。 CO_2 自储罐出发, 经历柱塞泵加压, 预热器升温, 在发泡釜内转变为超临界态, 从发泡釜流出的 CO_2 冷却后, 回到储罐, 在系统中不断循环, 从而在发泡釜中形成喷动床。保持循环 30 min, 使 CO_2 与 TPU 珠粒充分接触并饱和, 关闭柱塞泵与加热, 切

断发泡釜两端阀门,开启球阀泄压,得到 ETPU。

1.5 测试与表征

(1) 珠粒发泡倍率测试。

选取发泡珠粒中最小珠粒与最大珠粒,一次 5~10 粒,测量密度,计算发泡倍率,重复三次,由于聚氨酯原料大小较为均匀,因此发泡珠粒大小基本上代表其发泡倍率大小,测试所得倍率可以分别作为该批发泡珠粒的最小与最大发泡倍率,该类数据用于测试不同 CO₂ 流速下珠粒发泡倍率的均匀性。

另随机取 5~10 粒发泡珠粒测量密度,计算发泡倍率,重复三次,平均值作为该批发泡珠粒的平均发泡倍率。

材料发泡前后的密度通过排水法测得,然后通过式 (4)、式 (5),计算得到发泡倍率 R 。

$$\rho_0 \text{ 或 } \rho = m_a \rho_w / (m_a - m_w) \quad (4)$$

$$R = \rho_0 / \rho \quad (5)$$

式中: ρ_0 ——发泡前材料的密度;

ρ ——发泡后材料的密度;

m_a ——材料在空气中的质量;

ρ_w ——水的密度;

m_w ——材料在水中的质量。

(2) SEM 表征。

将发泡珠粒样品置于液氮中冷冻 5 min,取出后迅速用薄而锋利的刀片切开,对切面进行喷金,使用 SEM 拍摄并观察泡孔形貌。使用 Image-pro 软件对泡孔 SEM 照片进行分析,统计并根据式 (6)、式 (7) 计算得到平均泡孔直径 d_n 与泡孔密度 N_0 。

$$d_n = \sum d_n / \sum n_i \quad (6)$$

式中: $\sum d_n$ ——泡孔直径总长;

$\sum n_i$ ——泡孔总数量。

$$N_0 = (N/A)^{3/2} \times R \quad (7)$$

式中: N ——SEM 照片中的泡孔数目;

A ——SEM 照片分析区域的面积。

(3) DSC 表征。

采用 DSC 仪测试发泡珠粒的熔融特性。首先将 5 mg 左右的样品放置于 DSC 仪腔体内,用 N₂ 吹扫腔体 3 次,然后将样品以 10 K/min 的速率从 20℃ 升温至 200℃,得到珠粒的熔融曲线。

2 结果与讨论

2.1 CO₂ 流速对发泡行为的影响

固定饱和温度、饱和压力和泄压速率分别为 150℃, 10 MPa, 1.51 MPa/s, 研究了 CO₂ 流速变化对珠粒发泡性能的影响。图 2 为珠粒发泡倍率随

CO₂ 流速的变化情况。由图 2 可以看出当 CO₂ 流速为 0 m/s 时,聚氨酯珠粒总体发泡倍率较低,随着 CO₂ 流速的上升,珠粒的平均发泡倍率上升,但此时发泡倍率的上下限相差较大,当 CO₂ 的流速进一步上升时,珠粒发泡倍率的上下限差值逐渐缩小,珠粒更加均匀。当 CO₂ 流速增大到 0.009 m/s,珠粒的平均发泡倍率达到稳定,上下限差值达到最小,之后再增大 CO₂ 流速,珠粒发泡倍率仅略有降低,均匀性虽有所变差,但变化幅度很小。出现上述情况主要是由加热不均匀导致,当 CO₂ 流速为 0 m/s 时,珠粒在发泡釜内完全静止,发泡釜通过釜壁和釜盖加热珠粒,珠粒受到的加热不充分,导致珠粒发泡倍率较低。CO₂ 流速增大后,预热后的 CO₂ 流经 TPU 床层,此时珠粒未形成喷动,气体存在短路,CO₂ 加热部分床层,使珠粒发泡倍率上下限显著增大。CO₂ 流速进一步增大后,床层受到加热更加充分,珠粒更加均匀。当 CO₂ 流速增大到 0.009 m/s 后,珠粒形成稳定喷动,在发泡釜内受到均匀加热。结合经验公式的计算结果,为保证珠粒在发泡釜内形成良好喷动,后续采取 0.012 m/s 的 CO₂ 流速进行实验。

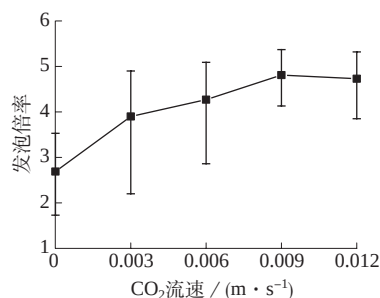


图2 珠粒发泡倍率随 CO₂ 流速变化

不同温度下获得的发泡珠粒的熔点不同,通常随着饱和温度的上升,熔点温度上升^[16-17]。图3为不同 CO₂ 流速下高低发泡倍率的发泡珠粒的 DSC 熔融曲线。从图3可以看出,CO₂ 流速为 0 m/s 时,低发泡倍率的发泡珠粒熔点更低,这说明饱和时该珠粒处于温度较低的情况,导致其发泡倍率较低。

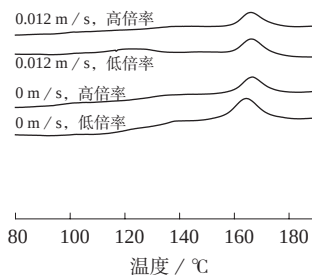
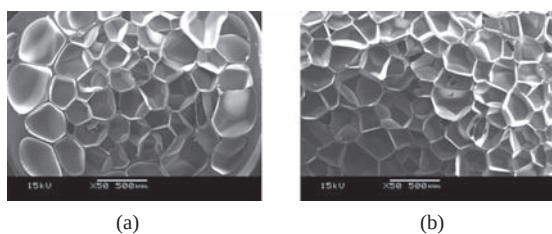


图3 不同 CO₂ 流速下高低发泡倍率的发泡珠粒的 DSC 熔融曲线

对 CO_2 流速为 0.012 m/s 的情况下的发泡珠粒进行测试,发现其熔点基本一致,说明此时珠粒在发泡釜内得到均匀加热。

图4是不同 CO_2 流速制得的低发泡倍率珠粒泡孔形貌。从图4可以看出 CO_2 流速为 0 m/s 时,发泡倍率较低的珠粒中存在未发泡区域,形成了较厚的皮层,这是由于聚氨酯珠粒温度较低,外层冷却较快,泡孔生长推动力不足所导致。当 CO_2 流速为 0.012 m/s 时,未发泡区域消失,泡孔壁明显变薄,说明流速影响珠粒温度分布,进而影响发泡倍率。



CO_2 流速: a— 0 m/s ; b— 0.012 m/s

图4 不同 CO_2 流速制得的低发泡倍率珠粒泡孔形貌

2.2 饱和温度对发泡行为的影响

固定 CO_2 流速、饱和压力和泄压速率分别为 0.012 m/s , 10 MPa , 1.51 MPa/s , 研究了饱和温度变化对珠粒发泡性能的影响。图5是珠粒发泡倍率随饱和温度的变化情况。从图5可以看出珠粒发泡倍率随着温度升高先上升后降低,在 155°C 达到最大值 5.2 倍。当温度较低时, CO_2 在 TPU 中的溶解度较高,但此时 TPU 的软段分子运动能力较弱,气泡的长大和生长受到阻碍,珠粒发泡倍率较低。随着温度上升,TPU 中软段分子活动性增强,气泡更易生长变大,发泡倍率随之上升,但当温度过高时,泡孔壁无法继续支撑,泡孔熔融塌陷,发泡倍率出现骤降。

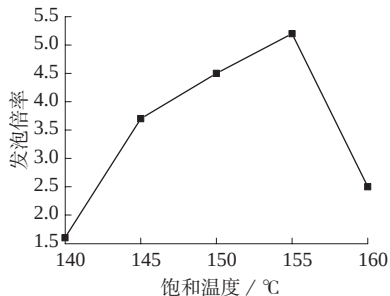
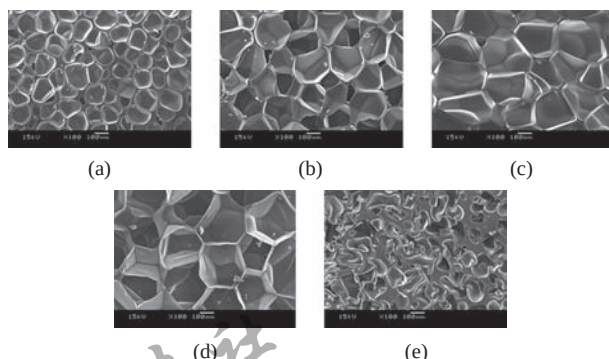


图5 珠粒发泡倍率随饱和温度变化情况

图6为不同饱和温度下发泡珠粒的泡孔形貌,图7为不同饱和温度下发泡珠粒的泡孔密度与泡孔直径。由图6可以看出,温度较低时,泡孔壁较厚,泡孔呈圆形,温度升高后,泡孔壁变薄,泡孔变为多

边形,温度过高时,泡孔熔融塌陷。由图7可以看出,泡孔直径随温度上升而增大,这是由于温度升高,TPU 中存在的氢键被破坏,软段分子运动能力加强导致。泡孔密度随温度上升而减小,是由于 CO_2 在聚氨酯中的溶解度随温度上升而减小,成核位点因此减小,高温也可能导致泡孔合并加剧,最终造成泡孔密度减小。



饱和温度: a— 140°C ; b— 145°C ; c— 150°C ; d— 155°C ; e— 160°C

图6 不同饱和温度下发泡珠粒的泡孔形貌

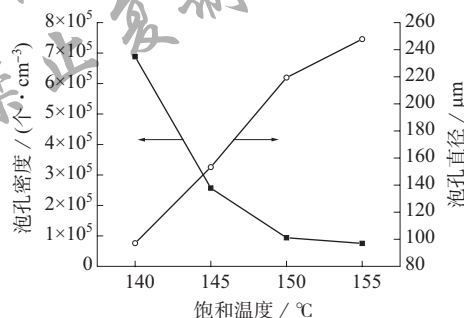


图7 不同饱和温度下发泡珠粒的泡孔密度与泡孔直径

图8是不同饱和温度下发泡珠粒的 DSC 熔融曲线。由图8可知,随着饱和温度的上升,发泡珠粒的熔点也随之上升,这是由于更高温度下 TPU 内分子链运动能力更强,硬段链区的结构得以完善,珠粒熔融温度也随之升高。

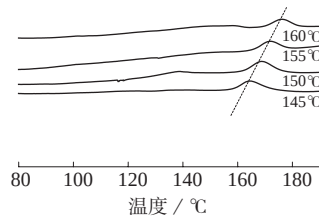


图8 不同饱和温度下发泡珠粒的熔融特性

当 CO_2 流速、饱和压力和泄压速率分别为 0.012 m/s , 10 MPa , 1.51 MPa/s , 饱和温度为 155°C 时,珠粒发泡倍率最大,但此时出现珠粒互相粘结的情况,不利于后续加工,因此 150°C 为适宜饱和温度。

2.3 饱和压力对发泡行为的影响

固定 CO₂ 流速、饱和温度和泄压速率分别为 0.012 m/s, 150 ℃, 1.51 MPa/s, 研究了饱和压力变化对珠粒发泡性能的影响。图 9 为不同饱和压力下珠粒发泡倍率的变化情况。由图 9 可知, 珠粒发泡倍率随着压力上升先上升后下降, 在 12 MPa 达到最大值 7.5 倍。当压力较低时, CO₂ 在聚氨酯中的溶解度较小, 气泡成核与生长的动力不足, 不利于发泡, 泡孔数量较少, 泡孔较大, 如图 10a 所示; 压力逐渐升高时, CO₂ 的溶解度随之升高, 更多的气体参与发泡, 提高了发泡倍率, 泡孔数量增多, 泡孔变小, 如图 10b 所示; 压力过大时, CO₂ 的塑化作用使聚氨酯分子链的活动性增强, 熔体强度降低, 泡孔熔融塌陷, 如图 10c 所示。

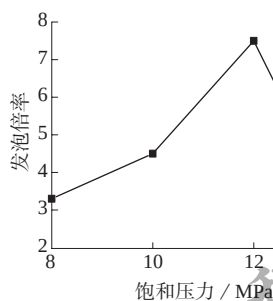
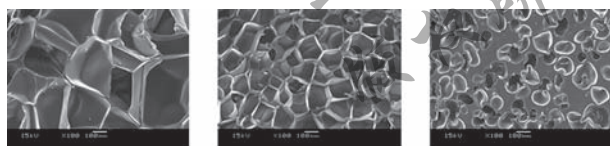


图 9 不同饱和压力下珠粒的发泡倍率



(a) (b) (c)
饱和压力: a—8 MPa; b—12 MPa; c—14 MPa

图 10 不同饱和压力下发泡珠粒的泡孔形貌

图 11 为不同饱和压力下发泡珠粒的泡孔密度与泡孔直径。从图 11 可以看出, 发泡珠粒的泡孔密度随压力上升而增大, 这是由于压力的上升有利于成核, 进而提高了泡孔密度, 泡孔直径随压力上升而减小, 这是由于成核与生长相互竞争, 参与成核的气体增多使参与泡孔生长的气体减少, 泡孔生长的推

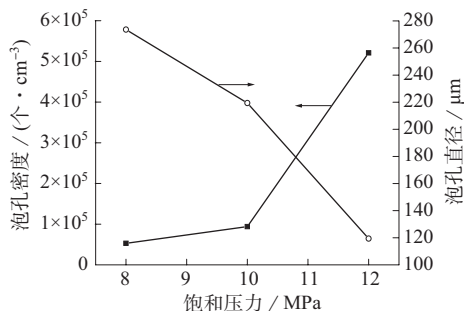


图 11 不同饱和压力下发泡珠粒的泡孔密度与泡孔直径

动力减小。

当 CO₂ 流速、饱和温度和泄压速率分别为 0.012 m/s, 150 ℃, 1.51 MPa/s, 饱和压力为 12 MPa 时, 珠粒发泡倍率最大, 但此时出现珠粒相互粘结的情况, 不利于后续加工, 因此 10 MPa 为适宜饱和压力。

2.4 泄压速率对发泡行为的影响

固定 CO₂ 流速、饱和温度和饱和压力分别为 0.012 m/s, 150 ℃, 10 MPa, 研究了泄压速率变化对珠粒发泡性能的影响。图 12 为不同泄压速率下珠粒发泡倍率的变化情况。由图 12 可以看出, 珠粒发泡倍率随着泄压速率的提高而提高, 当泄压速率为 20 MPa/s 时, 发泡倍率达到工艺范围内最大值 9 倍。总体上来看, 提高泄压速率减轻了气体逃逸, 有利于发泡倍率的提高。

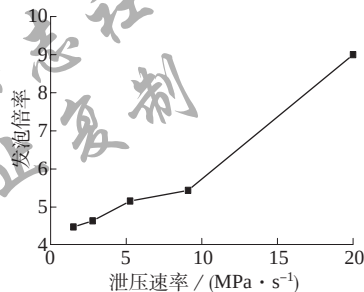
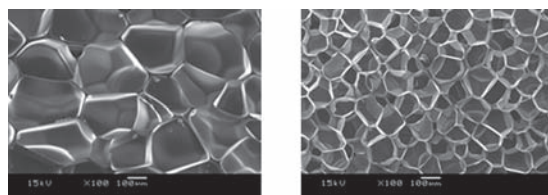


图 12 不同泄压速率下珠粒的发泡倍率

图 13 为泄压速率分别为 1.51, 20 MPa/s 的珠粒泡孔形貌, 图 14 为不同泄压速率下发泡珠粒的泡孔密度与泡孔直径。从图 13 可以看出, 高低泄压速率下的泡孔形貌差异明显, 从图 14 可以看出随着泄



(a) (b)
泄压速率: a—1.51 MPa/s; b—20 MPa/s

图 13 不同泄压速率下的珠粒泡孔形貌

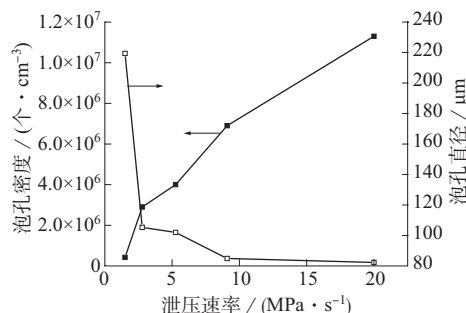


图 14 不同泄压速率下发泡珠粒的泡孔密度与泡孔直径

压速率的上升,泡孔密度上升,泡孔尺寸下降,当泄压速率达到 20 MPa/s 时,发泡珠粒的平均泡孔直径下降至 82.3 μm ,泡孔密度增加到 1.13×10^7 个/ cm^3 。根据经典成核理论公式,高泄压速率有利于成核,提高泡孔密度,由于更多气体参与成核,用于泡孔生长的气体减少,泡孔尺寸下降。

固定 CO_2 流速与饱和压力为 0.012 m/s, 10 MPa,对泄压速率与饱和温度的复合作用进行考察,结果如图 15 所示。从图 15 可以发现更高的泄压速率始终有利于发泡倍率的提升。低泄压速率下,发泡倍率最大值出现在 155 $^\circ\text{C}$,高泄压速率下,发泡倍率最大值出现在 150 $^\circ\text{C}$ 。这是由于高泄压速率带来泡孔密度的提升,大量微小泡孔的形成会导致泡孔壁变薄,对温度导致的收缩更加敏感,最优饱和温度更低。

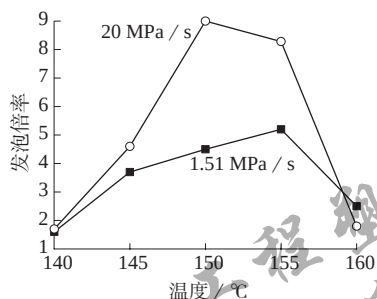


图 15 不同泄压速率及饱和温度下珠粒的发泡倍率

3 结论

(1) 喷动床制备发泡珠粒过程中, CO_2 流速对发泡珠粒的发泡均匀性有着重要影响。随着流速上升,珠粒发泡均匀性提高,当流速增大至 0.009 m/s 时,床层内形成稳定喷动床,继续提高流速,珠粒发泡均匀性基本保持稳定。

(2) 考察了 CO_2 流速、饱和温度、饱和压力、泄压速率等工艺条件对珠粒发泡的影响,在 0.012 m/s, 150 $^\circ\text{C}$, 10 MPa, 20 MPa/s 的条件下制备得到平均发泡倍率为 9 倍、平均泡孔直径为 82.3 μm 、泡孔密度为 1.13×10^7 个/ cm^3 且互不粘结的珠粒。

参考文献

- [1] Faruk O, Sain M. Continuous extrusion foaming of lignin enhanced thermoplastic polyurethane (TPU)[J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2013, 7(3):309–314.
- [2] Prissok F, Braun F. Foams based on thermoplastic polyurethanes: US9884947[P]. 2018-02-06.
- [3] Mi Haoyang, Jing Xing, Salick M R, et al. Approach to fabricating thermoplastic polyurethane blends and foams with tunable properties by twin-screw extrusion and microcellular injection molding[J]. Advances in Polymer Technology, 2013, 33(1):631–643.

- [4] Di Maio E, Kiran E. Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2018, 134:157–166.
- [5] Ge Chengbiao, Ren Qian, Wang Shiping, et al. Steam-chest molding of expanded thermoplastic polyurethane bead foams and their mechanical properties[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 174:337–346.
- [6] Zhang Rong, Huang Ke, Hu Shengfei, et al. Improved cell morphology and reduced shrinkage ratio of ETPU beads by reactive blending[J]. Polymer Testing, 2017, 63:38–46.
- [7] 黄轲,张荣,刘颖,等. 热塑性聚氨酯/氯化聚乙烯发泡珠粒的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(9):131–136.
- [8] Huang Ke, Zhang Rong, Liu Ying, et al. Preparation and properties of thermoplastic polyurethane / polyvinyl chloride foam beads[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(9):131–136.
- [9] Nofar M, Küçük E B, Batı B. Effect of hard segment content on the microcellular foaming behavior of TPU using supercritical CO_2 [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2019, 153:doi:10.1016/j.supflu.2019.104590.
- [10] Zhao Dong, Wang Guojian, Wang Mouhua. Investigation of the effect of foaming process parameters on expanded thermoplastic polyurethane bead foams properties using response surface methodology[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(25). doi:10.1002/app.46327.
- [11] Raps D, Hossieny N, Park C B, et al. Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology[J]. Polymer, 2015, 56:5–19.
- [12] Guo Yanting, Hossieny N, Chu R K M, et al. Critical processing parameters for foamed bead manufacturing in a lab-scale autoclave system[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 214:180–188.
- [13] Prissok F, Braun F. Foams based on thermoplastic polyurethanes: US20100222442[P]. 2010-09-02.
- [14] Mathur K B, Epstein N. Spouted bed[M]. New York:Academic Press, 1974:287–299.
- [15] 李乾军,章名耀,施爱阳. 加压喷动流化床最小喷动速度的试验研究[J]. 热能动力工程, 2008(1):50–53.
- [16] Li Qianjun, Zhang Mingyao, Shi Aiyang. Experimental study of the minimum spouting velocity in a pressurized spouted-fluidized bed[J]. Thermal Power Engineering, 2008(1):50–53.
- [17] 魏伟胜,陈恒志,徐健,等. 加压喷动床中细颗粒喷动特性[J]. 化工学报, 2002, 53(3):280–284.
- [18] Wei Weisheng, Chen Hengzhi, Xu Jian, et al. Spouting of fine particles at elevated pressure[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2002, 53(3):280–284.
- [19] Seymour R W, Cooper S L. Thermal analysis of polyurethane block polymers[J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 1973, 6(1):48–53.
- [20] Hossieny N J, Barzegari M R, Nofar M, et al. Crystallization of hard segment domains with the presence of butane for microcellular thermoplastic polyurethane foams[J]. Polymer, 2014, 55(2):651–662.