

· 综述 ·

热塑弹性体超临界流体间歇发泡过程中的基本问题

翟文涛* 江俊杰

(中山大学材料科学与工程学院 广州 510275)

摘要 超临界流体间歇发泡的体系黏弹性易于调节、加工参数易于控制、加工装备便于设计和实现,是热塑弹性体物理发泡领域中最受关注的技术路线.本文首先综述了热塑弹性体物理发泡相关文献、研发历程和应用现状;阐明间歇发泡技术的相关概念、技术特点以及热塑弹性体与超临界流体的相互作用,重点讨论热塑弹性体间歇发泡的“高弹态发泡”特征以及处于高弹态状态下的泡孔成核、泡孔生长、泡孔结构定型、泡沫收缩机制及其调控策略.其次,综述了热塑弹性体发泡薄膜的制备方法、热塑弹性体发泡珠粒水蒸气成型过程、珠粒界面黏结强度和分子链界面扩散机制.此外,还从分子链化学结构、泡孔结构、材料宏观结构等角度总结了热塑弹性体发泡材料弹性性能,揭示热塑弹性体发泡材料的结构—弹性性能关系.最后对热塑弹性体超临界流体间歇发泡技术进行了展望.

关键词 热塑弹性体, 物理发泡, 泡孔成核和生长机制, 收缩, 弹性性能

引用: 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. 高分子学报, 2024, 55(4), 369–395

Citation: Zhai, W. T.; Jiang, J. J. Fundamental issues for batch foaming of thermoplastic elastomers with supercritical fluids. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(4), 369–395

弹性体发泡材料是指一类软质(邵氏硬度通常为2~60 C)、具有孔洞结构的泡沫材料,也常被称为海绵或者泡棉.它具有低密度、低模量、抗冲击、可回弹、低压缩永久形变、隔热、隔音等特点,广泛应用于运动防护、交通运输、建筑、消费电子、新能源电池等众多领域.传统弹性体发泡材料包括乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)泡沫、聚氨酯(PU)泡沫、橡胶海绵、有机硅泡沫等.软质聚氯乙烯(PVC)泡沫、软质聚酰亚胺(PI)泡沫、交联聚乙烯(XPE)泡沫等虽然是塑料发泡材料,但表现出软质的特点,也经常用于弹性体发泡材料相关的领域.传统弹性体发泡材料的制备方法包括反应发泡法(如PU泡沫、有机硅泡沫等)和化学发泡法(如EVA泡沫、橡胶海绵等),制备过程中涉及使用化学溶剂、发泡剂分解产物有毒有害、助剂种类繁多、分子链发生交联,存在加工

过程不环保、发泡制品使用后难以熔融回收、弹性不佳等行业共性问题.除了少量高端泡沫材料(如有机硅泡沫、软质PI泡沫)存在技术壁垒,我国传统软质发泡材料的制备技术主要来自欧美、日韩、中国台湾地区的多次产业链转移、技术许可和技术外溢等.因此,传统弹性体发泡材料的制备技术较为成熟,材料、装备、从业人员、相关的产业链配套较为齐全.由于上述原因,我国科研单位与产业界在传统弹性体发泡材料技术研发方面的互动较少,也仅有少数科研单位持续开展传统弹性体发泡材料相关的研究.

1 热塑弹性体物理发泡材料的研发和应用现状

聚合物超临界流体发泡技术,特别是以二氧化碳(CO₂)、氮气(N₂)流体为发泡剂的聚合物微

特约综述; 2023-10-23 收稿, 2023-12-26 录用, 2024-01-30 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 52173053)资助项目.

* 通信联系人, E-mail: zhaiwt3@mail.sysu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23252

发泡技术自20世纪80年代就受到学术界和产业界的关注^[1-3], 科研单位先后围绕工程塑料、通用塑料、高性能聚合物、生物基塑料等聚合物体系发表了大量研究论文和综述文章^[4-9]. 科研单位和产业界基于超临界流体物理发泡剂(包括烷烃发泡剂), 成功开发了一系列技术. 例如: 麻省理工学院的Suh团队开发了MuCell®注塑发泡技术; 3A公司和瑞士Armacell^[10], 发明了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)挤出发泡板材技术; 英国ZOTEFOAMS^[11]则研发了超临界氮气釜发泡塑料板材技术. 在聚合物发泡珠粒加工技术方面, 日本JSP^[12]和德国BASF^[13]研发了膨胀聚丙烯珠粒(EPP)加工技术; 日本Kaneka^[14]开发了膨胀聚乙烯珠粒(EPE)加工技术; 荷兰Synbra^[15]则成功研制了膨胀聚乳酸珠粒(EPLA)加工技术等. 这些技术的出现, 使得聚合物微发泡材料在汽车、风电、航空、轨道交通、缓冲包装、消费电子、医疗等领域得到了广泛应用. 与此同时, 国内科研院校在塑料发泡基础研究上开展了大量工作, 协同相关企业实现了塑料发泡技术的国产化和技术创新, 形成了众多具有自主知识产权的发泡技术和发泡产品.

相对于塑料, 研究人员在热塑弹性体超临界流体物理发泡研发方面进行的较晚, 公开发表的学术文献首见于2000年^[16]. 早期热塑弹性体物理发泡文献的数量和被引率并不高, 说明相关研究的受关注程度较低; 同时, 热塑弹性体物理发泡相关的研究在2010年之前的发展也非常缓慢(图1). 2013年2月份, Adidas公司在纽约召开了Energy Boost系列跑鞋的全球首场新品发布会, 其中跑鞋的中底泡沫材料是采用BASF公司开发的、由膨胀热塑聚氨酯(ETPU)珠粒经水蒸气成型制成的. ETPU独特的珠粒外观、优异的回弹性、柔软的穿着感、宽的性能保持温区、低的压缩永久形变使得Boost跑鞋受到市场追捧和其他运动鞋品牌的高度关注. 如图1所示, 热塑弹性体物理发泡相关的文献和专利在2013年后快速增长, 特别是在中国大陆地区, 热塑弹性体物理发泡的专利申请量增长速度最快, 其中部分企业已经获得国际授权专利^[17,18]. 热塑弹性体物理发泡材料的商业化虽然仅仅过去10年, 但已经在发泡鞋材、运动防护垫、跑道、免充气轮胎、玩具等领域实现规模应用, 并因其环保、高弹性、

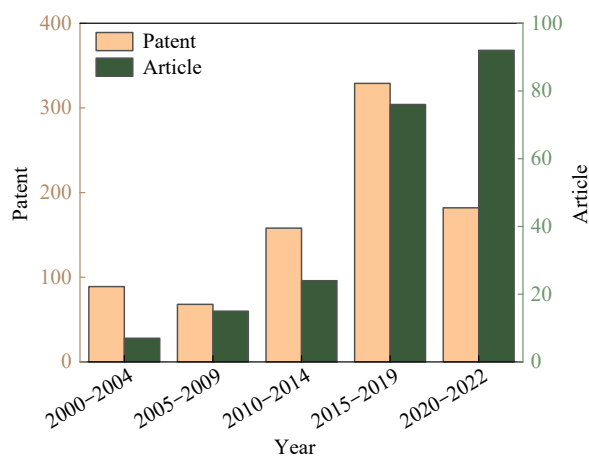


Fig. 1 Patents and research articles on physical foaming of thermoplastic elastomers published between 2000–2022. (The date is based on literature using CO₂ or N₂ as the blowing agent and does not include topics related to expandable microspheres and alkanes. Patents in the same family are combined.)

可拉伸等特点而有望在环保包装、消费电子、可穿戴、医疗等领域实现应用.

发泡鞋材是弹性体发泡材料最重要的应用市场之一. 根据行业统计, 发泡鞋材的全球市场容量高达2000亿人民币. 随着各国政府提出明确的“碳中和”、“碳达峰”路线图, 物理发泡鞋材料已经成为国内外运动鞋品牌的重点发展方向. 当前, 热塑弹性体物理发泡材料的国内供货商已经获得国际著名运动鞋品牌(如Adidas、Puma、New Balance、Asics、Saucony等)和国内著名运动鞋品牌(如李宁、安踏、乔丹、特步、361°等)的认可, 形成了大批量的、可持续的订单. 在热塑弹性体物理发泡材料领域, 如表1所示, 国内研究和生产单位已经能与国际制造商(如BASF、ZOTEFOAMS、JSP、SEKISUI等)同台竞争, 并且在技术和产品上已经从“跟跑”发展到了“并跑”, 甚至在部分领域实现“领跑”^[19,20], 这很大程度上归因于国内学术界、产业界与终端用户在技术开发和产业化方面的良性互动.

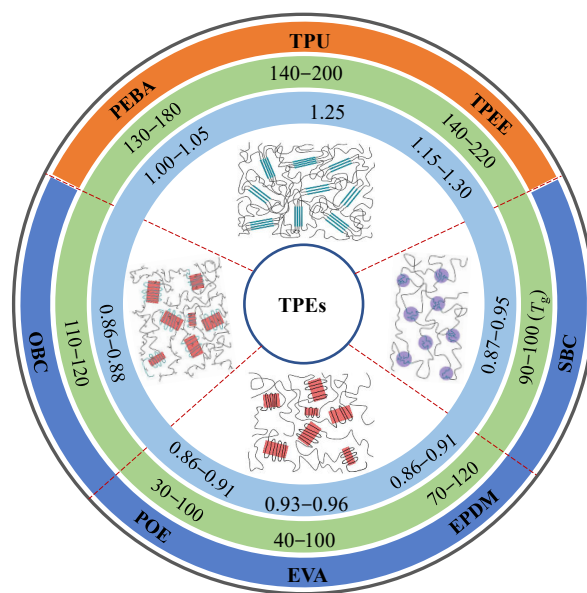
如图2所示, 用于物理发泡的热塑弹性体除了TPU, 还包括聚酯弹性体(TPEE)、尼龙弹性体(PEBA)、EVA、苯乙烯类弹性体(SBC)、聚烯烃弹性体(乙烯- α 烯烃无规共聚物, POE)、乙烯-辛烯嵌段共聚物(OBC)、乙烯-丙烯-第三单体三元共聚物(EPDM)及其复合物等. TPU、TPEE、PEBA分别是以异氰酸酯+扩链剂、聚对苯二甲

Table 1 Processing methods, applications and related companies/universities of several thermoplastic elastomer foams.

Foamed products	Thermoplastic elastomer	Foaming technique	Molding method	Product shape	Application	Related companies/universities
Foamed beads	TPU/PEBA/TPEE	Autoclave foaming (water or waterless)	Steam-chest molding	Bead foam parts/molded boards/profiles	Footwear, sports protection, furniture, running track, <i>et al.</i>	BASF, JSP, SEKISUI, GS-SYSU, MIRACL, RENFOS, <i>et al.</i>
Foamed boards	TPU/PEBA/TPEE	Compression molding foaming	Cutting	Sheets/boards	Footwear, gym mat, elastomer seal, <i>et al.</i>	ECUST, Shincell, <i>et al.</i>
Foamed block	PEBA/EVA and related compound	Nitrogen autoclave foaming	Cutting/hot shaping	Boards	Sports, leisure, footwear, packing, construction, <i>et al.</i>	ZOTEFOAMS
	TPEE/PEBA/EVA and related compound	Nitrogen autoclave foaming	Hot compression shaping	Block	Sport, footwear, packing, <i>et al.</i>	GS-SYSU, QUST, DMN, <i>et al.</i>

酸丁二醇酯(PBT)、聚酰胺(PA)为硬段, 聚酯/聚醚多元醇为软段所合成的、具有线性结构、熔点一般高于 140 °C 的一类高熔点热塑弹性体. TPU、TPEE、PEBA 具有高的使用温度和低的压缩永久形变, 由它们制备的物理发泡材料无需交联即可满足大部分的应用需求^[7]. 因此, 所制备的热塑弹性体发泡材料具有可 100% 熔融回收的巨大优势. EVA、聚烯烃弹性体、苯乙烯弹性体等的熔点一般低于 120 °C, 被归为低熔点热塑弹性体. 低熔点热塑弹性体在进行物理发泡前一般需要交联, 以提升材料的发泡能力以及改善发泡材料的耐热性能和抗压性能^[21,22], 使产品满足应用的需求. 另外, 橡胶材料也可以复合到 EVA 的物理发泡配方中, 用于提升 EVA 复合物发泡材料的性能^[23].

热塑弹性体的超临界流体物理发泡技术可以分为间歇发泡、注塑发泡和连续挤出发泡, 相关综述文章^[7,24]详细讨论了上述物理发泡技术所涉及装备的原理示意图, 在此不再赘述. 热塑弹性体在连续挤出发泡和注塑发泡过程中处于熔体状态, 热塑弹性体的有序结构在熔融状态下发生了熔融或者解离, 导致熔体强度降低. 同时, 超临界流体在高温熔体中的扩散速率快, 这导致发泡熔体易于发生聚并, 从而仅得到密度高于 0.3 g/cm³、泡孔结构不均匀且开孔率高的泡沫材料^[25]. 近年来, BASF 和研究者们分别开发了连续挤出发泡结合水下切粒制备热塑弹性体发泡珠粒的成套装置. 在这套系统中, 挤出机多孔板与循环水直接

**Fig. 2** Condensed structures, melting temperatures and densities of typical thermoplastic elastomers.

接触, 挤出发泡的熔体被循环水快速冷却, 这提高了聚合物/流体熔体的熔体强度, 有利于发泡珠粒的稳定膨胀以获得密度低至 0.2 g/cm³ 的热塑弹性体发泡珠粒. 不过, 这种发泡珠粒内部仍存在较多的开孔结构和不完整的表面皮层^[26], 不利于后续的水蒸气成型. MuCell[®] 注塑发泡技术在近年来也演化出移模技术^[27,28], 注入模具中的热塑弹性体/流体熔体在模具中冷却, 然后通过模具的抽芯系统扩大模具腔体的容积, 诱导发泡而得到低密度的热塑弹性体发泡材料. 模具的冷却会使热塑弹性体/流体从黏流态逐渐过渡到高弹

态,新形成的有序结构和提高的熔体强度有利于泡孔的成核和稳定生长,从而获得泡孔结构较为均匀的、具有部分开孔结构的、低密度的热塑性弹性体发泡制品。

热塑性弹性体在进行超临界流体间歇发泡时处于高弹态.此时,超临界流体塑化后的热塑性弹性体分子链可以局部运动而分子链不会发生整体流动,这使得超临界流体间歇发泡技术可以制备具有特定形状的、特定尺寸的热塑性弹性体发泡材料,如发泡珠粒、发泡异型材、发泡薄膜.同时,热塑性弹性体在高弹态下还存在一定含量的有序结构或者结晶结构,它们可以充当成核剂来加强泡孔成核和充当物理交联点来提高基体模量,从而可以制备泡孔结构均匀、具有闭孔结构、膨胀程度更高的热塑性弹性体发泡材料。

与连续挤出发泡和注塑发泡相比,超临界流体间歇发泡技术在学术界和产业界受到更多的关注.主要原因有三点,一是间歇发泡技术的加工参数易于控制,便于开展基础研究;二是间歇发泡技术的加工装备便于设计和实现、设备成本低廉,相同的设备投资可以获得更大的生产产能.举个例子来具体说明,当前2000 L的量产设备具备生产400~500 kg/h ETPU珠粒的能力,设备投资远远低于相同产能的连续挤出发泡-水下切装备;三是间歇发泡技术制备的热塑性弹性体发泡珠粒及其成型体的密度更轻、闭孔率接近100%、性能更为优异.间歇发泡技术最大的问题是过程间歇,批量稳定性控制难度较大,但配方、工艺、装备的不断提升也促使间歇发泡技术及产品不断迭代升级。

2 热塑性弹性体超临界流体间歇发泡相关概念及其发泡特征

聚合物的间歇发泡过程中涉及多个概念,研究者经常会混用,一些情况下还存在错用.本小节将讨论聚合物间歇发泡过程中涉及的重要概念,并阐明热塑性弹性体间歇发泡的实施方法及特征。

2.1 高压流体与超临界流体

CO₂、N₂是最常用的物理发泡剂,它们具有绿色环保、无残留、来源广泛、价格低廉的优势.CO₂和N₂可以分为气态、液体、固态以及超临界状态,其中CO₂流体的超临界状态相变点为

压力7.38 MPa、温度31.10 °C,而N₂流体为压力3.39 MPa、温度-146.9 °C.CO₂流体在用于热塑性弹性体间歇发泡时有时处于高压气态流体状态,有时处于超临界流体状态,而N₂流体在用于物理发泡剂时会一直处于超临界状态.因此,为了避免特意区分流体在热塑性弹性体发泡时所处的状态,笔者在本文中统一用超临界流体。

2.2 热塑性弹性体的高弹态

聚合物的超临界流体釜压发泡发生在聚合物/超临界流体混合物的高弹态,热塑性弹性体的情况也是如此.理解热塑性弹性体的高弹态及如何表征对釜压发泡具有重要意义.聚合物根据分子链的活动能力和力学响应,一般可分为玻璃态、高弹态和黏流态,相关的概念已经在高分子物理教科书中详细说明^[29].热塑性弹性体通常包括硬段和软段,对于易发生相分离的TPU、TPEE、PEBA体系来说,它们的硬段和软段都可能具有玻璃化转变温度(T_g)和熔点(T_m)^[30],弹性体基体中硬段有序结构尺寸的不同还会导致示差扫描量热(DSC)曲线上出现2个、3个甚至4个 T_m ^[31],这给通过 T_g 和 T_m 来描述热塑性弹性体的高弹态带来困难。

软化温度(T_s)经常用来描述塑料的使用上限温度,它是指聚合物材料在应力的作用下开始发生塑性变形的起始温度,对应于分子链链段开始滑移的温度.黏流温度(T_v)是聚合物在应力作用下发生熔融流动的起始温度,对应分子链整链发生相互滑动的温度,温度超过 T_v ,聚合物将在应力作用下发生黏性流动.聚合物包括热塑性弹性体的高弹态处于 T_s 和 T_v 之间.对于热塑性弹性体,Jiang等^[32]通过DSC、热机械分析(TMA)、毛细管流变仪分别测试了TPU的 T_m 、 T_s 、 T_v .如图3(b)所示,TPU-E85AB在5 °C/min升温速率下的 T_s 为142.8 °C,高于TPU的低温熔点(T_{m-low}).毛细管流变仪的升温速率固定为5 °C/min,测得的 T_v 为172.4 °C,这个温度对应于TPU熔融峰的终止温度,高于TPU的高温熔点(T_{m-high}).因此,TPU-E85AB的高弹态处于142.8~172.4 °C.根据DSC、小角X射线散射(SAXS)、旋转流变仪的测试结果,证明TPU-E85AB在高弹态下仍存在一定数量的有序结构^[32].低熔点热塑性弹性体在进行超临界流体间歇发泡时,一般需要提前对弹性体进行化学交联,以提高弹性体发泡材料的耐热性和抗

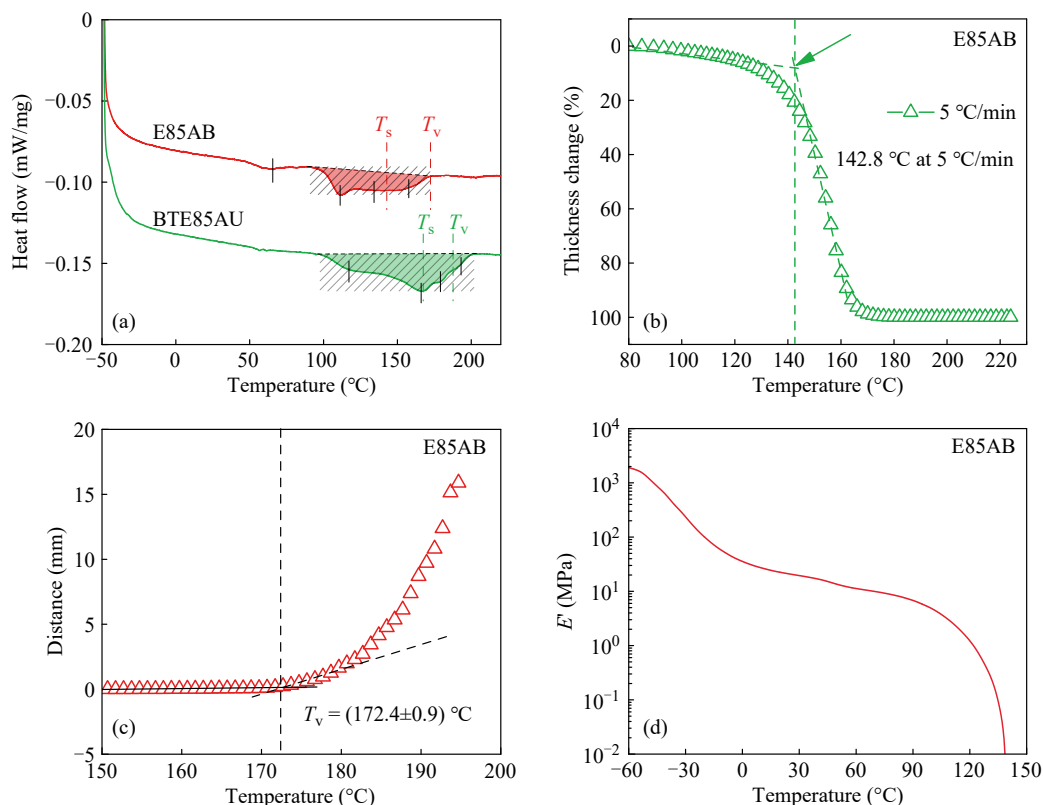


Fig. 3 The high-elastic state of TPU. DSC (a), TMA (b), capillary rheometer (c) and DMA (d) results. The heating rate was 5 °C/min (Reprinted with permission from Ref.[32]; Copyright (2021) Elsevier).

蠕变性能. 交联网络的完善程度与凝胶含量有关. 研究表明, EVA、POE、OBC、EPDM等一旦发生化学交联, 即使凝胶含量为5%~10%, 交联弹性体在~200 °C下也呈胶体状态^[21,33], 很难发生黏性流动. 因此, 交联网络限制了交联弹性体在高温下的黏性流动, 使其在很宽的温度范围内都处于高弹态, 这显著拓宽了交联弹性体间歇发泡的温度窗口. 不过, 交联程度过高时, 交联网络将会限制泡孔生长, 导致材料的膨胀程度较低^[21]. 对于交联的热塑性弹性体, 由于交联网络的形成, 高弹态将不能通过 T_s 和 T_v 来确定.

超临界流体的塑化作用会增加分子链的活动能力, 使热塑性弹性体可以在更低的温度下就处于高弹态. 不过, 目前并没有热塑性弹性体在超临界流体氛围下的塑化 T_s (T_{s-g}) 的数据. 在研究非晶聚合物(聚砜 PSU)的超临界流体物理发泡时, Krause 等^[34]提出根据发泡处理后材料由透明开始变白的温度来直观说明非晶聚合物的塑化 T_g , 这些数据和高压 DSC 测得的塑化 T_g 很接近. 对于热塑性弹性体的超临界流体间歇发泡, 若不具备高压 DSC 测试设备, 也可用相似的方法来检测热塑

弹性体/超临界流体的 T_{s-g} .

2.3 热塑性弹性体在高弹态下的“熔体”强度

超临界流体饱和后的热塑性弹性体经快速卸压或者温度变化而使溶解的流体处于过饱和状态, 从而诱导相分离并伴随着泡孔成核. 成核气核在流体的扩散运动作用下发生泡孔生长, 气核的生长运动会对其周围的聚合物基体施加快速的双向拉伸. 聚合物基材在高弹态下的基体模量(matrix modulus)会影响气核的粗化、聚并和破裂, 最终影响发泡材料的泡孔形态和膨胀倍率. 研究者常把挤出发泡和注塑发泡中常用的聚合物熔体强度(melt strength)概念应用于间歇发泡中, 不过, 考虑聚合物在间歇发泡过程中处于高弹态而不会发生黏性流动, 用聚合物基体模量或者是“熔体”强度可能更合适.

2.4 热塑性弹性体超临界流体间歇发泡的分类和特点

热塑性弹性体在实施超临界流体间歇发泡时, 根据发泡材料形态的不同、饱和环境的不同、高压流体浸渍设备形状的不同等被分成釜压发泡珠粒技术、模压发泡技术、氮气高压釜技术和固态

发泡技术等,具体的特点总结如下:

釜压发泡珠粒技术可以制备热塑性弹性体发泡珠粒,超临界流体在釜体中饱和热塑性弹性体微粒,经快速卸压而实现珠粒发泡.热塑性弹性体微粒一般是经水下切粒得到的,形状近似球形,经发泡后均匀膨胀得到球形或类似球形的珠粒,俗称“爆米花”.

模压发泡技术是基于模压模具系统的锁模力而在模具腔体中实现密闭的环境,超临界流体饱和热塑性弹性体后,经球阀卸压后、开启锁模系统进一步释压,热塑性弹性体在此过程中发生膨胀而得到发泡板材.

氮气高压釜技术是英国 ZOTEFOAMS 公司开发的一类以超临界 N_2 流体(压力最高可达 70 MPa)为发泡剂、超临界罐体为釜体,经高温高压饱和及发泡来制备超轻塑料和超轻弹性体发泡板材的技术,所使用的塑料和弹性体可能被化学交联或者辐照交联^[35].氮气高压釜技术的特点在于通过在聚合物中引入化学交联网络,利用超高压 N_2 高温饱和在较短时间内获得高的溶解度,让交联网络充分松弛,得到成核的样品后再进行低压二次发泡,从而获得超低密度的发泡板材.发泡板材经剖切、热定型而得到异型发泡制品,这个过程会造成大量的材料浪费和增加材料的加工成本,加工环境也不友好.目前,国内研究单位和公司已经成功开发出耐 20~60 MPa 的超临界罐体,实现了异形胚模的均匀发泡和尺寸定型^[20].这种方法减少了材料的浪费、降低了加工成本,对发泡鞋材等领域的应用具有重要价值.

固态发泡技术是典型的升温发泡过程,它是通过温度变化来诱导泡孔成核的,适于制备热塑性弹性体片材或发泡卷材.不过,这种技术一般采用低温、低压饱和,所需的饱和时间很长、样品制备效率低,因此更多被用于基础研究.

通过上述 4 种间歇发泡技术的实施,可以制得发泡珠粒、发泡板材、发泡异型材、发泡片材、发泡卷材等不同形态的发泡材料,这极大地丰富了热塑性弹性体物理发泡材料的形态和应用领域,推动了超临界流体间歇发泡技术成为制备热塑性弹性体发泡材料的重要方向.超临界流体间歇发泡技术不论如何实施,都可以在一定程度上保留热塑性弹性体发泡前的形状,本质上都属于“高弹态发泡”.

3 热塑性弹性体与超临界流体的相互作用

超临界流体充当热塑性弹性体的物理发泡剂,超临界流体与热塑性弹性体的相互作用影响发泡剂在热塑性弹性体中的溶解度、扩散行为、解吸附行为和热塑性弹性体有序结构的变化,从而决定热塑性弹性体的发泡行为和泡孔结构的演变规律.

3.1 溶解度

超临界流体在热塑性弹性体中的溶解度可以通过磁悬浮天平(MSB)、重量法等方法测试,相关的测试原理和过程可以参考相关文献^[6,36,37].超临界流体在热塑性弹性体中的溶解度受两方面因素影响:一是气体种类及饱和条件^[38],二是热塑性弹性体的类别及组成结构,如软/硬段的类型、分子量、组成比例等^[39,40].一般认为,超临界流体不溶于高分子晶体中.热塑性弹性体的结晶能力随硬段含量的增加而提高,因此超临界流体在高硬度热塑性弹性体中表现出更低的溶解度.在 23 °C/6 MPa/24 h 的饱和条件下,随着 TPU 的硬度从 45 D 增加到 75 D, CO_2 的溶解度从 10.38% 降低到 6.69%^[40].Yeh 等^[39]发现,在 30 °C/13.79 MPa/24 h 的饱和条件下,随着聚醚 TPU 中硬段含量从 39.3% 增加到 50.4%, N_2 的溶解度从 2.47% 降低到 0.74%.对于 POE,辛烯含量的增加会导致样品的结晶度降低、自由体积增加.Zhao 等^[41]发现,在 25 °C/11 MPa/15 h 的饱和条件下, CO_2 在辛烯含量为 16.54% 的样品中的溶解度超过 25%,而随辛烯含量的降低逐渐趋于稳定,在辛烯含量为 4.92% 的 POE 中的溶解度约为 8%.在相同条件下,超临界 N_2 流体在热塑性弹性体中的溶解度低于 CO_2 ,且在一定范围内随压力和温度的升高而有所增加^[38].Wang 等^[42]详细讨论了 CO_2/N_2 混合流体在 TPEE 中的溶解度,研究发现,在 135 °C/15 MPa/25 min 的饱和条件下, CO_2 在 TPEE 中的溶解度为 5.4%,而 N_2 的溶解度仅为 0.4%. CO_2/N_2 混合流体在 TPEE 中的溶解度随 N_2 占比的提高而逐渐降低.类似的结果在其他文献中也有报道^[43,44].

3.2 扩散和解吸附行为

扩散行为指聚合物在超临界流体浸渍过程中扩散进入聚合物基体的行为,而解吸附行为是指浸渍后聚合物在常压或者低压下其中的流体扩散

出聚合物基体的行为,前者影响聚合物超临界流体饱和和所需的时间,而后者影响泡孔的生长和泡孔结构的固定.一般来说,饱和温度的升高会显著增加超临界流体在聚合物中的扩散系数和解吸附扩散系数.相对于塑料,热塑弹性体具有较大的自由体积,超临界CO₂流体在热塑弹性体中的解吸附扩散系数要高1~2个数量级,如超临界CO₂流体浸渍聚苯乙烯(PS)在常温常压下解吸附扩散系数为10⁻⁷ cm²/s^[45],远低于其在EVA中的10⁻⁶ cm²/s^[46]和POE中的10⁻⁵~10⁻⁶ cm²/s^[47].超临界N₂流体在热塑弹性体中的扩散系数很低,它在常温常压条件下的解吸附扩散系数比超临界CO₂流体低2~3个数量级^[6].超临界N₂极低的扩散系数有利于热塑弹性体物理发泡过程中泡孔的稳定生长和发泡材料的尺寸稳定.

3.3 超临界流体的塑化作用

溶解于聚合物中的超临界流体(尤其是超临界CO₂)对聚合物具有强烈的塑化作用,能够增强聚合物链段的活动能力,影响聚合物的玻璃化转变、结晶及晶体熔融等行为.大量文献报道了超临界CO₂对塑料体系的塑化作用,如PS^[48,49]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[50-52]、PP^[53,54]、PET^[55-57]、聚乳酸(PLA)^[58,59]等.溶解的超临界CO₂能够降低聚合物的T_g,诱导结晶并降低结晶温度.超临界流体对热塑弹性体的塑化作用受热塑弹性体的类型、组成结构、改性(扩链、接枝、共混等)以及气体类型、饱和条件等综合影响,机理较为复杂.有关超临界流体对热塑弹性体塑化作用的文献较少.Park等^[60]通过DSC讨论了超临界CO₂饱和对35 D PEBA的热行为的影响,研究发现,在140 °C/60 min的等温处理条件下,未经超临界CO₂饱和的样品表现出单一的熔融峰;而经10.34 MPa超临界CO₂浸渍的样品表现出宽的双重熔融峰.这一结果表明超临界CO₂促进了35 D PEBA的硬段相在较低的温度下发生重排.对于TPU, Nofar等^[61]发现超临界CO₂的塑化作用会破坏有序程度较低的硬度相,导致29 D TPU样品的结晶度降低.Zhao等^[41]发现超临界CO₂饱和会降低POE的结晶和熔融温度,同时会使样品的结晶度明显下降.在一项关于超临界N₂对TPU塑化作用的研究中, Yeh等^[39]发现在130~170 °C/13.78 MPa/1 h的饱和条件下,超临界N₂的塑化作用导致饱和后TPU的吸热峰温度

下降、熔融焓降低.其中,超临界N₂对85A TPU的塑化作用最明显,且塑化作用随TPU硬度的增加也有所差异.

3.4 有序结构的演变

热塑弹性体在超临界流体间歇发泡中涉及超临界流体饱和过程或者浸渍过程,超临界流体作为增塑剂增加了分子链的活动能力,在一定程度上影响了热塑弹性体有序结构的演变.不过,目前鲜有热塑弹性体/超临界流体相分离或结晶行为的报道.笔者团队在过去的研究中通过DSC模拟系统阐述了TPU在高温退火环境下的热行为演变^[32].如图4(a)所示,TPU-E85AB存在多个T_m,即T_{m-low},高温熔融峰1(T_{m-high1})和高温熔融峰2(T_{m-high2}),在退火温度(T_a)<T_g的温度范围内,T_a的升高促使T_{m-low}线性升高并合并到T_{m-high1}中,而T_{m-high2}只出现微弱的升高,这个过程伴随着松散硬段结构的不断聚集,形成更大尺寸、更高热稳定性的有序结构.当T_a处于T_g~T_v之间时,T_{m-low}及T_{m-high1}对应的有序结构已经解离,T_{m-high2}对有序结构的熔点发生线性升高、熔融焓减少,这对应着有序结构发生解离和重新聚集,形成更大尺寸、更少数量的有序结构;同时,新的低温熔融峰T_{m-low-c}出现在T_a以下的温度,这归因于等温退火后样品在冷却过程发生的硬段聚集.当T_a≥T_v时,材料中的有序结构发生解离,形成大量自由分散的硬段结构或者聚集程度低的硬段结构.

PEBA是以PA12为硬段合成的热塑弹性体,它在等温退火处理过程中表现出和TPU相似的有序结构演变规律^[62].PA12的结晶速度比异氰酸酯硬段快,因此,在T_a<T_g的温度范围内,T_{m-high}对应的熔融峰不会随着T_a的升高而发生明显变化.

4 热塑弹性体的超临界流体间歇发泡行为

如图5所示,热塑弹性体的超临界流体间歇发泡过程包括超临界流体在聚合物中的溶解、相分离诱导的泡孔成核、超临界流体扩散驱动的泡孔生长以及冷却冻结分子链运动促进的泡孔结构稳定,这与热塑性塑料的间歇发泡过程并无本质区别.不过,热塑弹性体的T_g低、结晶度低、模量低、超临界流体的解吸附速率高,这显著影响了热塑弹性体的泡孔成核、生长和泡孔结构固

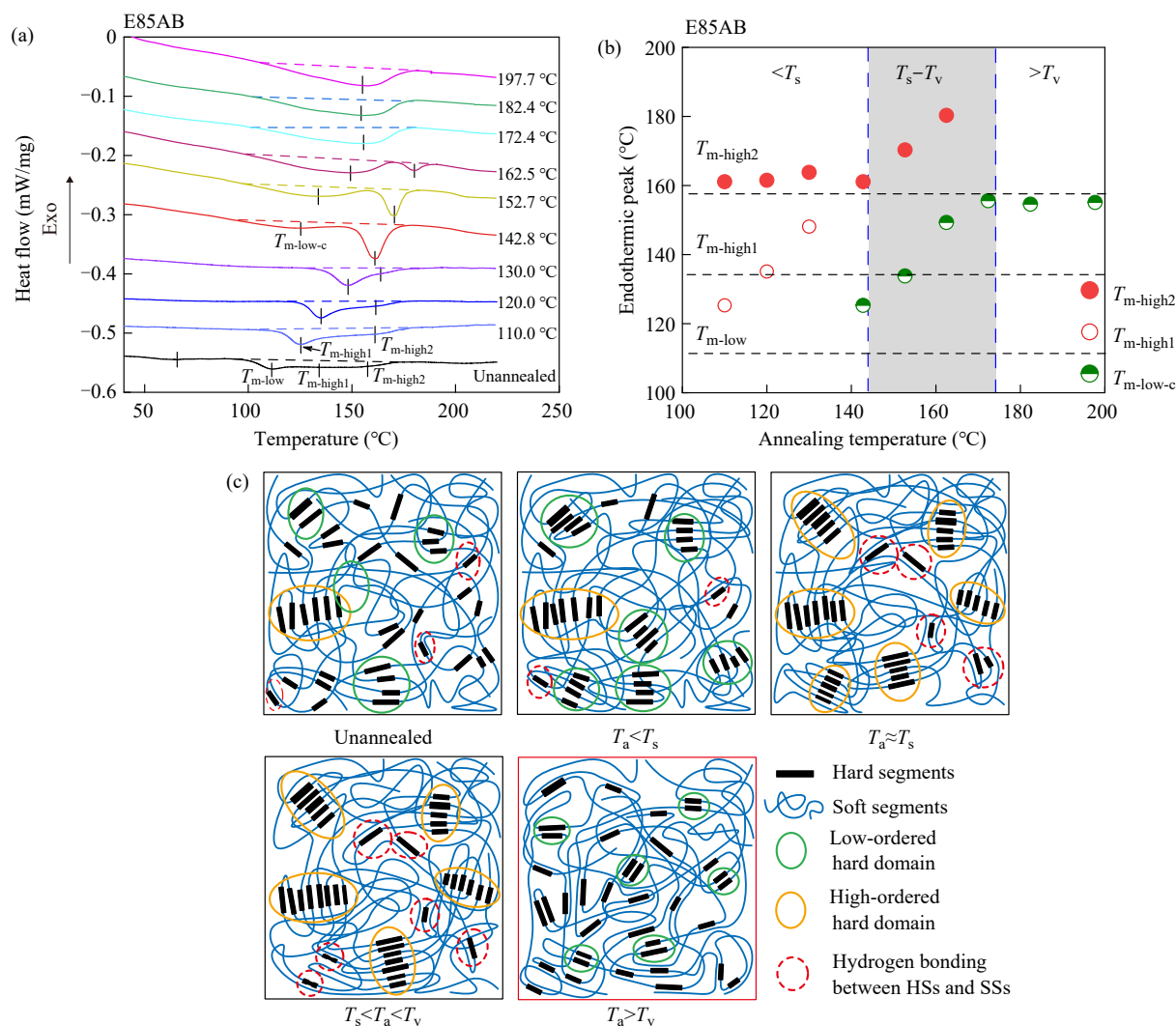


Fig. 4 DSC heating thermograms of isothermally annealed TPU (a), influence of T_a on the endothermic peak temperature of TPU (b), schematic of ordered structures evolution of TPU annealed at various T_a (c) (Reprinted with permission from Ref.[32]; Copyright (2021) Elsevier).

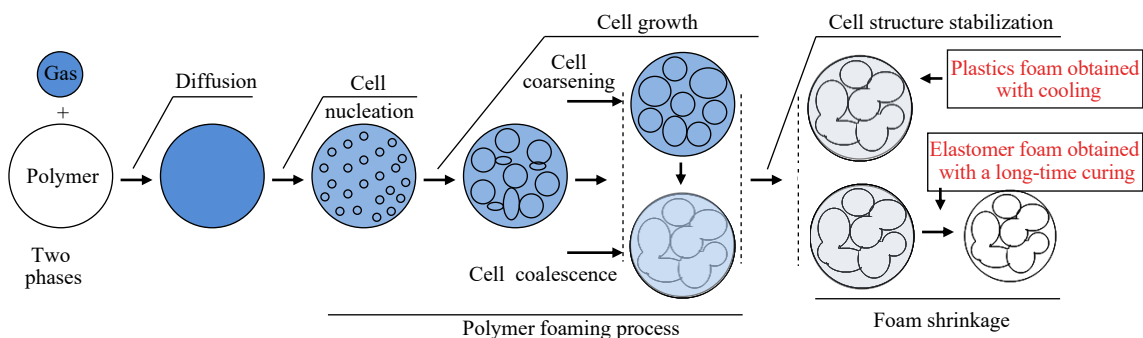


Fig. 5 Schematic of physical foaming process (Reprinted with permission from Ref.[7]; Copyright (2021) Taylor & Francis).

定，最终决定了发泡材料的膨胀倍率和发泡温度窗口。

4.1 泡孔成核

超临界流体饱和后的热塑弹性体经压力变化或者温度变化而使超临界流体处于过饱和状态，

这伴随着相分离的发生和气核的形成。根据泡孔成核理论^[63]，泡孔成核的能垒可由公式测定：

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* F(\theta_c, \beta) = \frac{16\pi\gamma_{\text{gl}}^3 F(\theta_c, \beta)}{3(P_{\text{cell}} - P_{\text{sys}})^2} \quad (1)$$

其中 ΔG_{het}^* 为异相成核的能垒， ΔG_{hom}^* 为均相成核

能垒, $F(\theta_c, \beta)$ 表示异相成核的几何因子.

进一步地, 根据计算机模拟可知, 成核气核的临界尺寸为几十个纳米^[64], 此时对应的成核能垒最高: 当气核尺寸超过临界泡孔尺寸时, 气核可以自发增长, 而对于成核尺寸低于临界成核尺寸形成的气核则会发生湮灭, 气核中的流体会扩散入聚合物基体中. 热塑性弹性体中存在不同尺度的有序结构或者结晶结构, TEM 测试表明这种硬段微畴的尺寸在几十纳米至几微米^[65,66]. 硬段聚集的有序结构在间歇发泡过程中可以在充当异相成核位点, 降低泡孔成核的能垒, 诱导形成更多的成核气核. 一般认为, 超临界流体不会溶解在结构致密的晶区, 而易分散在晶区与非晶区的界面处, 降低的界面成核能垒促进了泡孔成核^[67,68]. 热塑性弹性体在间歇发泡过程中处于高弹态, 硬段结构组成的有序结构会发生解离和再聚集, 这个过程可能会伴随超临界流体在晶区周围分布状态的改变, 大量异相成核位点的存在增强了泡孔成核^[60,69]; 同时, 正因为有序结构的存在, 热塑性弹性体在间歇发泡过程中一般无需外加成核剂即可得到微孔结构.

Park 团队通过发泡过程可视化和计算机模拟

等手段, 进一步阐明了“泡孔生长诱导成核剂周围发生应力场波动”是成核剂诱导泡孔异相成核的可能机制^[70-72]. Wang 等^[73]讨论了拉伸运动对 TPU 微发泡材料泡孔形态的影响, 发现拉伸作用会显著降低 TPU 发泡材料的泡孔尺寸和降低发泡的下限温度, 这均归功于拉伸作用降低了泡孔成核的能垒. 此外, 聚合物间的界面能够诱导界面辅助的异相成核, 泡孔在界面处易于成核且形成尺寸较小的泡孔^[74-76].

4.2 泡孔生长和泡孔定型

泡孔生长是通过气核中的超临界流体向外扩散所驱动的, 这个过程中伴随着泡孔对泡孔壁以及聚合物基体的双向拉伸运动. 对于快速卸压发泡, 整个发泡过程与系统的卸压速率和聚合物体系冷却冻结分子链运动所需的时间有关, 一般来说, 快速卸压发泡所需的发泡时间不超过 5 s^[77]; 根据发泡可视化研究(图 6), 泡孔生长过程对周围基体的双向拉伸的最高速度高达几十至上百秒^[78]; 同时, 通过膨胀程度可以估算出, 热塑性弹性体在初始膨胀过程中(即发泡材料还没有发生体积收缩时的状态)在三维方向的尺寸增加可达 200%~300%^[42,62,77]. 成核气核在上述过程中会对

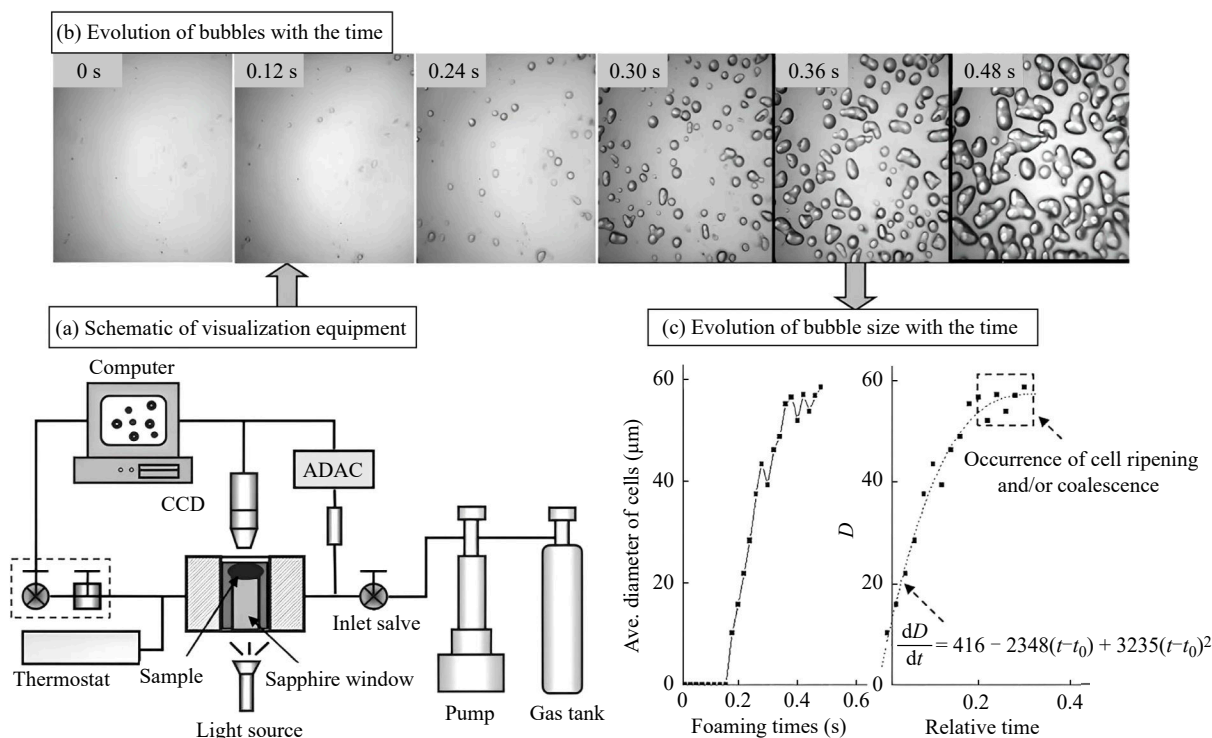


Fig. 6 *In situ* visualized investigation of the evolution of nucleated bubbles with time. Schematic of visualization equipment (a), evolution of bubbles with the time (b), evolution of bubble size with the time (c) (Reprinted with permission from Ref.[78]; Copyright (2012) Wiley-VCH).

热塑性弹性体基体施加强烈的、大尺度的双向拉伸作用. 如图 7(a)和 7(b)所示, 这种处于高弹态环境下的双向拉伸运动破坏了原有的硬段有序结构, 导致硬段有序结构发生相对运动、部分解离, 甚至发生沿泡孔结构的取向运动, 在这个过程中基体中的泡孔尺寸不断变大, 并伴随着热塑性弹性体基体的大尺度塑性形变. 热塑性弹性体的软段长链结构在上述双向拉伸过程中也会发生有序运动, 伴随着分子链的解缠结和分子链的取向运动.

分子链在泡孔生长过程受到强烈的双向拉伸作用, 因此热塑性弹性体的流变性质对发泡具有重要影响^[79]. 流变性质与热塑性弹性体的结构组成^[41,80,81]、改性^[82]等因素相关. Lee等^[81]以生物基二聚二胺(DDA)、氨基己酸和己二酸为原料合成了生物基的PEBA弹性体(DDAPA). DDA的支化结构提高了DDAPA形成缠结网络的能力, DDA

含量最高的样品表现出最高的储能模量(G')和损耗模量(G'') (测试条件: 180 °C/1 Hz/1%). 在毛细管流变仪测试中, 更高含量的支化结构增强了DDAPA抵御剪切变稀的能力. 以超临界CO₂为发泡剂对样品进行卸压发泡, 结果表明, DDAPA的膨胀倍率随DDA含量的增加而提高, 从侧面反映了支化结构有助于分子链发生大程度的变形. Zhao等^[41]研究了几种具有不同辛烯含量的POE的基体性质及超临界CO₂卸压发泡行为. 研究发现, 在样品熔融之前, 3种辛烯含量分别为16.54%, 8.34%和4.48%的POE的黏弹性表现出明显差异. 通过流变测试结果计算, 辛烯含量较低的POE具有更长的松弛时间. 分析发泡结果, 辛烯含量的降低导致POE发泡温度窗口升高, 膨胀倍率也明显提高, 同时较低辛烯含量的POE发泡样品表现出更好的闭孔结构.

泡孔结构的固定发生在泡孔生长的后期, 它

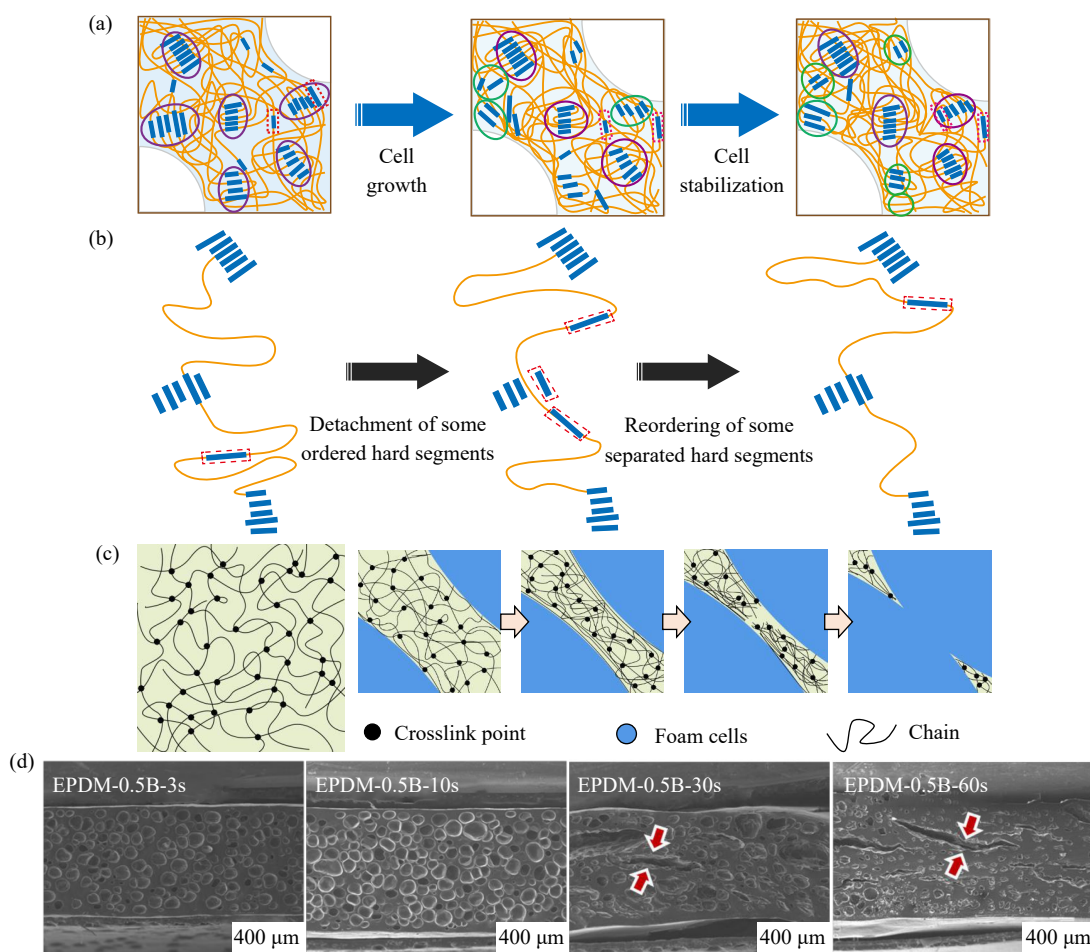


Fig. 7 Cell growth and cell stabilization process. Schematic of the organization of ordered structure (a, b), schematic of the cell growth for full crosslinking structure (c), SEM images of cell evolution for EPDM with full crosslinking structure (d) (Reprinted with permission from Ref.[21]; Copyright (2020) American Chemical Society).

是通过冷却发泡材料进而冻结分子链运动来实现的. 如图 7(a) 和 7(b) 所示, 泡孔壁中的部分硬段结构在冷却过程中会就近发生重新聚集, 在新的位置形成较大尺寸的硬段有序结构. 大量硬段有序结构的形成可冻结分子链运动、提高热塑性弹性体的模量, 使泡孔生长过程基体中形成的塑性形变得以固定下来. 发生取向运动的软段分子链的 T_g 远低于室温, 它们在硬段冻结后仍然会发生运动, 并通过分子链松弛耗散发泡过程所产生的内应力.

交联结构可以增加低熔点弹性体如 EVA、EPDM、OBC 等的热稳定性, 并在微发泡过程中对泡孔生长过程产生显著影响^[21,22]. Zheng 等根据交联网络的完善程度将化学交联 EPDM 分为局部交联结构、微交联结构和充分的交联结构^[21]. 研究发现, 微交联结构的交联点距离远、“熔体”强度高, 有利于泡孔的生长、泡沫的膨胀、发泡材料耐热性能的提升; 而充分的交联结构的交联密度高、凝胶含量大、相邻交联点的距离小, 微发泡过程中成核气核的生长程度受限, 导致仅获得密度高于 0.3 g/cm^3 的泡沫. 如图 7(c) 和 7(d), 当泡孔继续生长时会拉断交联网络, 致使发泡材料的密度继续升高和内部形成宏观缝隙.

4.3 泡沫体积收缩和恢复行为

体积收缩和体积恢复是指初始膨胀的弹性体泡沫在常温常压放置过程中于 0.5~12 h 内发生了

明显的体积收缩, 之后几周内, 甚至几个月内发生部分体积恢复的行为, 是热塑性弹性体物理发泡的显著特征. 热塑性弹性体泡沫的体积收缩和恢复的时间取决于样品中气体的最大扩散距离, 同时也受环境温度、压力等因素影响.

初始膨胀的热塑性弹性体泡沫发生收缩的主要原因是泡孔内与环境之间存在压力差. 初始膨胀弹性体泡沫在被冷却后的短时间内, 由于泡孔结构隔热, 其芯层在一段时间内处于较高的温度, 泡孔内的超临界流体继续向外快速扩散, 而空气向泡孔内的扩散速度则很慢, 导致大气压高于泡孔内的压力, 从而形成了压力差. 由于热塑性弹性体的模量低, 处于拉伸状态的分子链会自发蜷曲, 以降低发泡时分子链所产生的内应力^[83]. 压力差的作用叠加泡孔壁模量低的特点, 刚发泡的热塑性弹性体泡沫会发生明显的体积收缩. 随着时间的延长, 环境中的空气逐渐扩散至泡孔结构中, 这导致弹性体泡沫材料发生一定程度的体积恢复.

如图 8(a) 所示, 初始膨胀的弹性体泡沫基体内存在 3 种不同性质的变形, 即形成稳定泡孔结构所导致的塑性变形、泡孔结构内部残存超临界流体所导致的弹性变形以及残存超临界流体导致的塑性变形. 物理发泡在热塑性弹性体内部诱导形成的泡孔结构是结构稳定的, 可以在使用温度条件下长时间稳定存在. 热塑性弹性体树脂在拉伸作用下会发生拉伸软化现象和滞后现象等, 这对应

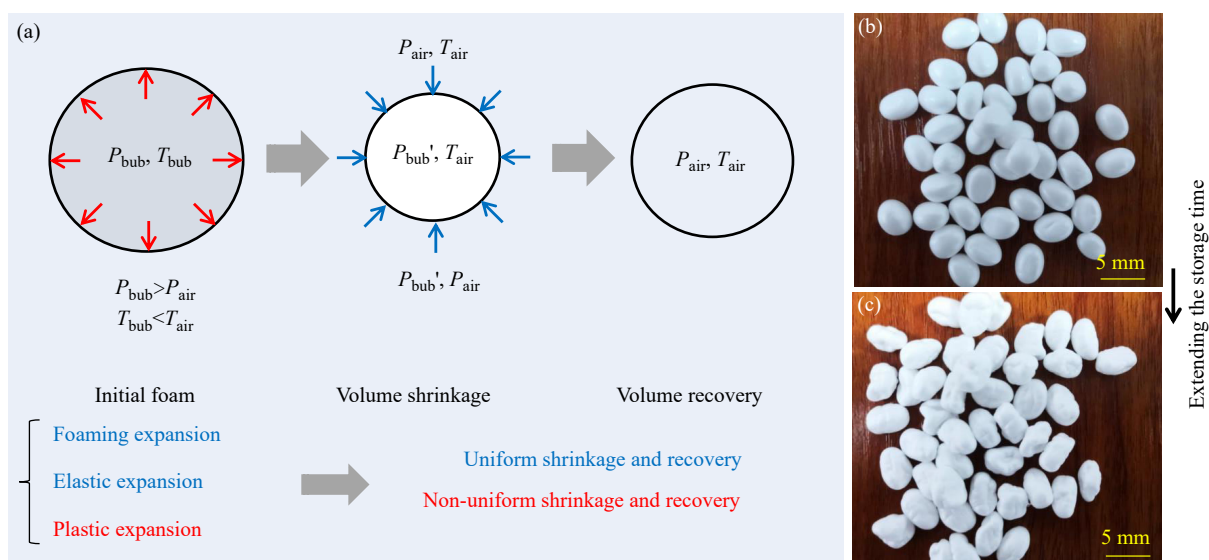


Fig. 8 Schematic of the foam shrinkage and partial recovery process. Schematic of the volume shrinkage and recovery processes of thermoplastic elastomer foams (a), digital image of TPU foams before shrinkage (b) and after volume recovery (c) (Reprinted with permission from Ref.[7]; Copyright (2021) Taylor & Francis).

于热塑弹性体基体发生了一定程度的塑性变形. 当发泡刚结束时, 泡孔结构内部残存超临界流体会导致泡孔壁发生变形, 包括可恢复的弹性变形和不可恢复的塑性变形, 这部分变形会随着超临界流体的逃逸而显现出来. 研究人员发现, 对于初始膨胀程度较低或者适中的情况, 弹性体发泡材料虽然会发生体积收缩, 但陈化后发泡材料的表面仍然很光滑; 而当初始膨胀的程度过高时, 收缩的弹性体泡沫经3~6月的陈化后仍存在表面褶皱. 高度膨胀的热塑弹性体泡沫的泡孔壁更薄, 发泡刚结束后泡孔结构残存超临界流体使泡孔壁受到的拉伸作用更大, 这致使泡沫材料发生了不可恢复的塑性形变.

抑制体积收缩、获得更高的膨胀倍率是热塑弹性体发泡材料制备研究的热点课题. 研究者们通过选择扩散速率低的 N_2 流体^[44,84]或者 CO_2/N_2 混合流体为发泡剂^[42-44]、共混塑料^[85,86]、分子链交联^[21,22,87]、添加无机填料^[88,89]等方法获得一定程度上的成功, 背后的机制就是降低超临界流体发泡剂的扩散逃逸和提高泡孔结构的模量, 增强泡孔结构抵御泡孔内外压差的能力. N_2 在空气中约占78.1%, 以 N_2 或者混合 CO_2/N_2 为发泡剂, 可以明显抑制热塑弹性体泡沫的收缩. 通过无机填料与热塑弹性体形成氢键作用, 同样能够增强泡壁在发泡后抵御变形的能力. Hu等^[88]采用硼酸酯偶联剂(BE)对硼酸镁晶须($Mg_2B_2O_5$)进行改性,

以提高TPU与 $Mg_2B_2O_5$ 的相容性, 然后通过熔融共混制备了含有改性 $Mg_2B_2O_5$ 的TPU. 研究发现, 改性 $Mg_2B_2O_5$ 的引入提高了样品的物理交联点密度, 增强了发泡样品抵抗收缩的能力. 此外, Zhao等^[44]还提出了一种抑制热塑弹性体泡沫发泡后收缩的新策略, 通过在发泡后保持热塑弹性体泡沫的内外压一致, 消除负压对泡壁的作用力, 能够明显降低发泡样品的收缩. 该策略为抑制热塑弹性体泡沫的收缩提供了新思路.

4.4 间歇发泡的温度窗口

发泡温度是决定热塑弹性体微发泡的最重要参数之一, 它通过影响结晶熔融行为、聚合物基体模量、超临界流体扩散而影响热塑弹性体的发泡行为. 超临界流体间歇发泡过程中, 超临界容器的体积大、内部存在温度梯度, 发泡温度窗口会影响热塑弹性体发泡行为的稳定性和技术放大的可行性.

图9(a)是TPU模压发泡过程中发泡温度与膨胀倍率的关系, 其中标明了TPU树脂的 T_g 和 T_m . 从其中可以观察到以下几个规律: (1) TPU的发泡温度窗口很宽, 大概有50~60 °C; (2) 发泡温度与膨胀倍率之间存在“山峰型”的关系, 最佳发泡温度一般处于 T_g ~ T_m 之间, 此时聚合物基体中存在少量结晶结构; (3) TPU可以在远低于 T_g 的条件下进行发泡, 而在高于 T_m 的条件进行发泡时材料已经熔融, 不能保存其的初始材料的形态.

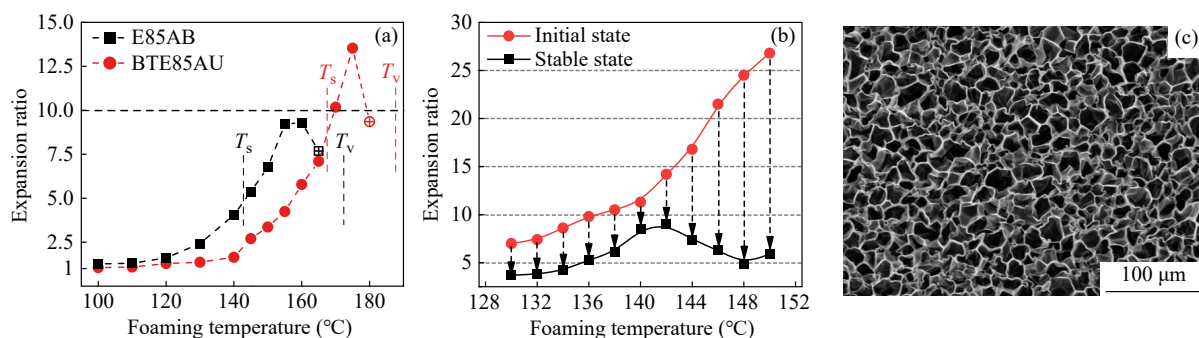


Fig. 9 Foaming temperature window of TPU (a) (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright (2021) Elsevier). Shrinkage behavior (b) (Reprinted with permission from Ref. [77]; Copyright (2023) Elsevier) and cellular morphology of shrunken foams (c).

超临界流体的塑化作用提高了分子链的活动能力, 使聚合物可以在 T_g 以下的温度就可以发生泡孔成核和泡孔生长运动. 随着发泡温度的升高, 热塑弹性体基体中的部分晶区发生熔融, 基体模量逐渐降低, 而发泡剂的扩散速率逐渐增大, 这有利于泡孔的生长和发泡材料的膨胀. 当

发泡温度继续升高时, 降低的基体模量和提高的流体扩散速率促使弹性体发泡材料的膨胀倍率可以高达20~30倍. 不过, 显著的泡孔结构收缩和发泡材料体积收缩使陈化后弹性体发泡材料的膨胀倍率大幅降低.

与热塑弹性体相比, 热塑性塑料的发泡温度

与膨胀倍率也具有相似的“山峰型”关系，但影响膨胀倍率降低的机理有所不同。对于非晶聚合物塑料，一般认为是超临界流体在高温聚合物发泡基体中的逃逸速度过快，导致了仅有较少的发泡剂用于泡沫膨胀；而对于结晶聚合物塑料，如聚丙烯等，一般认为是高温下聚合物的熔体强度太低，泡孔结构发生的聚并导致大量的发泡剂逃逸和膨胀倍率的降低^[54]。图9(c)所示的热塑弹性体泡沫的泡孔形态并没有发生明显的聚并，对于泡沫的初始膨胀高达25倍，随后的体积收缩致使热塑弹性体泡沫的膨胀倍率发生显著降低，泡孔明显变形。稳定后的TPU泡沫的膨胀倍率基本都低于20倍，大部分低于10倍；而PEBA和TPEE的最高膨胀倍率可以超过20倍^[32,42,62,90~92]。这与分子链的柔顺性和结晶度的差异密切相关。TPU结晶度低，结晶的硬段相无法维持分子链的大程度变形。而PEBA和TPEE的硬段结晶速度快、结晶度较高，发泡后泡壁中快速结晶的硬段能够提供更强的力学支撑，抑制泡孔收缩进而获得更高的膨胀倍率。

热塑弹性体的发泡温度窗口除了受聚合物类型影响外，还与热塑弹性体中的软硬度的组成及比例^[61,90,93,94]、分子链改性(如扩链、交联等)^[82,92,95]和饱和条件(气体种类)^[42,43]相关。硬段含量的增加可以增加热塑弹性体的硬度和模量，提高其发泡温度窗口。在研究TPEE的超临界CO₂卸压发泡时，Zhao等^[80]发现当TPEE的硬段含量从29%增加到65%时，发泡温度窗口从50~160℃大幅提高到165~195℃，对应发泡样品的平均孔径从4.6~16.5 μm降低到1.8~6.8 μm。Zhao等^[91]在研究3种不同硬度PEBA样品的卸压发泡时，也发现了同样的规律：PEBA的发泡温度窗口随样品硬段含量的增加而往高温方向移动。此外，当超临界CO₂的压力为10 MPa时，PEBA的最高膨胀倍率随硬段含量的增加先增加后略有降低；而当超临界CO₂的压力为15 MPa时，样品的最高膨胀倍率随硬段含量的增加而增加，最高倍率达17倍。Liu等^[96]采用多功能团环氧(ADR)对TPEE进行接枝改性，研究发现，1.5 wt%的ADR能使支化TPEE形成更强的链缠结，导致发泡温度窗口提高并增加发泡样品的最高膨胀倍率。相比于TPU、PEAB和TPEE等高熔点热塑弹性体，低熔点热塑弹性体在进行物理发泡前一般

需要交联，以改善发泡能力及抑制发泡样品的收缩。笔者团队^[21]在研究EPDM的升温发泡时发现，未经处理样品的发泡温度窗口(以膨胀倍率大于2倍的发泡温度为界限)仅为50~70℃，当用0.2份的1,4-双叔丁基过氧异丙基苯(BIPB)对EPDM进行交联时，交联后样品的发泡温度窗口显著拓宽到60~220℃，且最高的膨胀倍率也从5.4倍增加到7.0倍。交联处理拓宽热塑弹性体发泡温度窗口在POE体系^[87]中也有见报道。

5 热塑弹性体薄膜的扩散受限发泡

热塑弹性体发泡薄膜在可穿戴、消费电子、环保革等领域有强烈的应用需求^[97~99]，不过，超临界流体在热塑弹性体中的扩散系数(常温常压下)一般为10⁻⁶~10⁻⁸ m²/s，比PS等塑料的高2个数量级，比PEI等高性能聚合物的高3~4个数量级^[6,37]，致使超临界流体在微发泡过程中快速逃逸出热塑弹性体薄膜。因此，制备厚度低于100 μm的TPU物理发泡薄膜在技术上存在挑战。

在过去的研究中，笔者团队制备了阻隔层/热塑弹性体层/阻隔层的三明治结构，借助阻隔层/TPU良好的界面黏结和阻隔层极低的超临界流体扩散系数，系统开展了通过“超临界流体界面扩散受限”来改善TPU薄膜微发泡行为的研究^[75,100,101]。阻隔层一般为聚酰亚胺(PI)薄膜，PI与TPU在热压过程中产生氢键、π-π、n-π等的分子间弱相互作用，可形成高达28.5~35.4 N/cm的界面剥离强度^[75]。同时，超临界CO₂流体在PI中的扩散系数要比TPU低2个数量级。

如图10(a)所示，采用超临界流体升温发泡的方法研究了具有三明治结构TPU薄膜的发泡行为。TPU薄膜的厚度仅为30~50 μm，升温发泡后，PI与TPU发泡层的剥离强度显著降低至1.5 N/cm左右。所制备TPU发泡层的表面存在尺寸为1~25 μm、密度为10³~10⁸ cells/cm²的孔洞结构，芯层存在尺寸为10~50 μm、密度为10⁷~10⁹ cells/cm³的泡孔结构。这些泡孔结构随着饱和压力、转移时间、发泡温度、发泡时间等发泡参数变化而改变。图10(b)中显示为TPU发泡层的表面仅有一层泡孔结构，这好像是材料表面的孔洞而不是完整的泡孔。图10(c)总结了泡孔形态与超临界流体溶解度的关联，当超临界流体在TPU基体中的溶解度从3%~4%增加至11%~15%时，

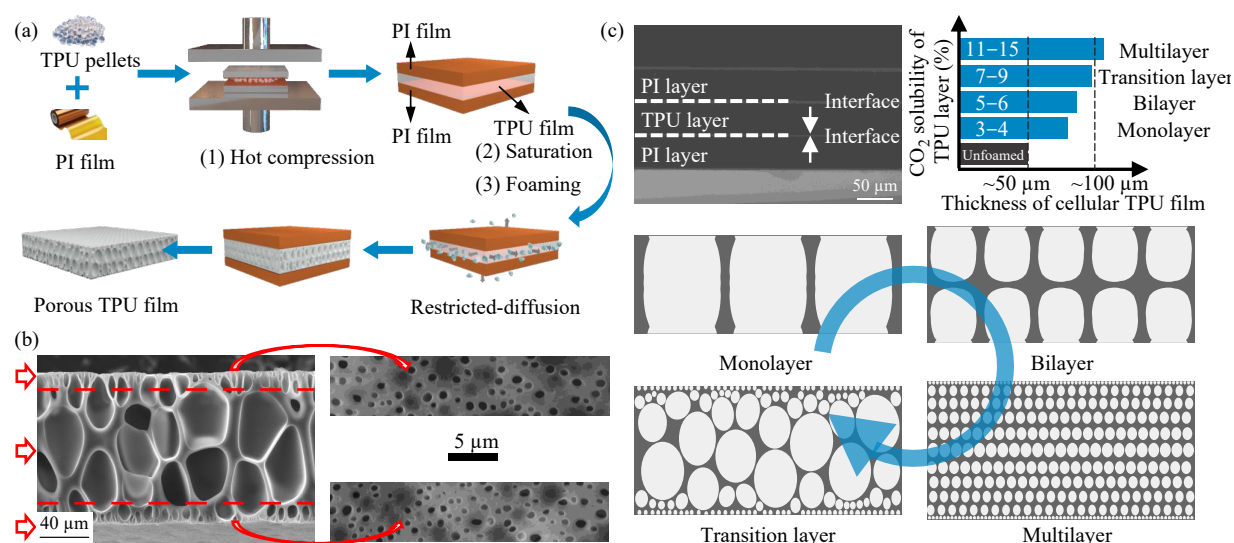


Fig. 10 Preparation of porous TPU film by diffusion- restricted physical foaming method. (a) Schematic of the fabrication process; (b) SEM images of the porous TPU film; (c) Schematic diagram of cell structure evolution with an increase in CO_2 solubility in TPU matrix (Reprinted with permission from Ref.[75]; Copyright (2021) Elsevier).

TPU 发泡层的泡孔结构从单层泡孔结构(或者叫做通孔结构)演变为双层泡孔结构、过渡层泡孔结构和多层泡孔结构. Ge 等系统研究了通孔 TPU 薄膜的物理发泡方法, 阐述了这种结构来源于芯层中单个泡孔结构与表面孔结构连接而形成的贯通结构, 并开展了通孔 TPU 薄膜应用于 PS 多孔微球分级的演示^[100].

Jiang 讨论了界面受限扩散影响 TPU 薄膜的微发泡行为, 揭示了受限环境下的泡孔成核和生

长机制^[75]. 如图 11(a)所示, TPU 与 PI 之间的部分官能团的存在相互作用, 使得界面其他区域处可能形成大量的界面空隙(microvoids), 这种界面空隙的数量与模压过程中所施加的压力呈正相关. TPU 微发泡过程中, TPU/PI 界面处因为存在空腔而诱导界面成核, 而 TPU 基体中发生均相泡孔成核和晶区诱导的异相成核. 界面处形成的气核只能向柔软的 TPU 相方向生长而不能向坚硬的 PI 相方向生长, 致使在 TPU 薄膜表面处形

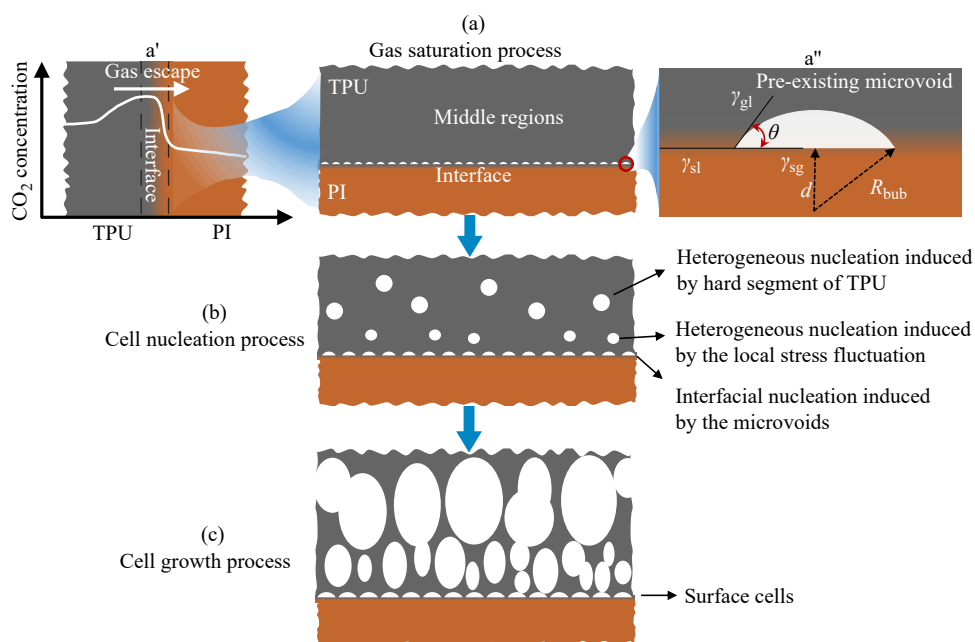


Fig. 11 Schematic of the cell nucleation and growth process during diffusion- restricted foaming. Gas saturation process (a), cell nucleation process (b), cell growth process (c) (Reprinted with permission from Ref. [75]; Copyright (2021) Elsevier).

成孔洞结构；同时，界面处空腔诱导的界面成核能垒低，使孔洞结构的尺寸远低于TPU微发泡薄膜内部的泡孔尺寸。TPU/PI存在强烈的界面黏结、极低的PI层扩散系数叠加PI较高的基体模量，这使得超临界流体优先沿TPU薄膜厚度方向上生长，成核气核也优先向样品厚度方向上生长，最终形成取向的泡孔结构。

界面受限扩散微发泡在其他聚合物体系也被证明有效，如PLA体系^[102]、聚偏二氟乙烯(PVDF)体系^[103]、PMMA体系^[104]、聚苯硫醚(PPS)体系^[105]等，研究人员采用这种方法制备了具有无皮结构的聚合物发泡薄膜材料或者发泡块体材料。Li等^[106]以PI膜为阻隔层采用界面扩散受限的方法制备TPU发泡块体，获得了取向的泡孔结构，发现取向泡孔结构可以改善TPU发泡材料的弹性性能。Cuadra-Rodríguez等^[104]以聚乙烯醇为阻隔层，通过升温发泡实现了无皮层PMMA发泡材料的制备。Wang等^[102]则使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为阻隔层，PLA为芯层，通过受限扩散升温发泡制备了无皮层甚至通孔的PLA发泡膜。在一项采用受限扩散通过卸压发泡制备无皮层PVDF发泡膜的研究中，Mi等^[103]选用了3种阻隔层：PI、有机硅和天然乳胶，讨论不同阻隔层对PVDF发泡的影响。研究发现，有机硅和天然乳胶同PVDF具有良好的界面黏附强度及高弹性，所得PVDF发泡膜表面泡孔分布均匀、泡孔密度较高。此外，3种阻隔层中天然乳胶的CO₂扩散速率最低，对CO₂的扩散限制效果最好，促进了PVDF/天然乳胶界面的异相成核，进一步降低了皮层的泡孔尺寸。以上结果说明界面受限扩散的方法受芯层聚合物的性质，阻隔层的软硬程度、厚度、气体扩散速率，阻隔层与芯层聚合物的黏附强度，发泡方式等综合影响。通过选择合适的阻隔层，界面受限扩散可以在不同聚合物中实现无皮层的泡孔结构。

6 热塑弹性体发泡珠粒的成型

发泡珠粒是聚合物发泡材料最主要的形态，在聚合物发泡材料加工和应用领域受到广泛的关注。与挤出发泡板材、挤出发泡薄膜和注塑发泡异型材相比，聚合物发泡珠粒表现出如下的优势：(1)珠粒发泡材料的倍率很高，如可发聚苯乙烯(EPS)、膨胀聚丙烯(EPP)的膨胀倍率可以高

达50~70倍，这远高于挤出发泡材料5~20的倍率和注塑发泡10%~30%的减重；(2)发泡珠粒可以成型制得轻质的、结构复杂的、表面花纹细腻的制件。膨胀热塑性聚氨酯(ETPU)是采用TPU微粒经物理发泡制得的弹性体发泡珠粒，继而通过水蒸气成型制得的珠粒成型体。自2013年以来，ETPU珠粒成型体已经在运动鞋鞋材领域获得大规模商业化应用。近年来，研究者相继开发了基于PEBA的EPEBA珠粒、基于TPEE的ETPEE珠粒等，由于它们的弹性更为优异，已经应用于高端跑鞋，并获得了市场的广泛认可。

如图12(a)所示，ETPU珠粒的水蒸气成型与EPS、EPP并无本质上的区别，均包括发泡珠粒注入、模具锁模、水蒸气预加热、水蒸气周期性加热、冷水周期性冷却、排水、开模、推出成型样品等几个环节。饱和水蒸气被用作发泡珠粒的加热介质，主要原因是水蒸气的热容高、温度均匀、容易穿透珠粒材料等。水蒸气的加热可以让发泡珠粒表面发生软化，促进发泡珠粒界面间的分子链扩散，经冷水冷却冻结分子链扩散，形成界面黏结强度高、尺寸和形态可控的珠粒成型体。

热塑弹性体发泡珠粒的界面黏结强度一般用拉伸强度来表征，拉伸强度的数值为1.2~2.0 MPa，这高于EPS的拉伸强度，略低于或者接近15X-EPP和30X-EPP的拉伸强度^[107]；另外，研究者发现ETPU的拉伸强度要大于类似密度EPEBA的拉伸强度^[62]。除了化学结构的影响，成型参数是影响弹性体发泡珠粒界面黏结强度的最重要因素，这些参数包括模具的预压缩率、水蒸气温度、水蒸气加热时间等^[5,108]。此外，研究发现，模具的结构、模具的加热冷却效率也会影响成型制件的外观效果、收缩率和黏结强度。不过，这里面涉及大量的生产经验，学术论文很少涉及这些话题。

在水蒸气成型过程中，为了获得界面黏结强度高、尺寸精度高的珠粒成型体，需要增强发泡珠粒界面的分子链扩散和抑制泡孔结构塌陷。其中，前者要求水蒸气的温度尽可能高，而后者要求水蒸气的温度不能太高。因此，发泡珠粒的热行为将显著影响其水蒸气成型行为。Jiang等系统研究了ETPU珠粒^[32]、EPEBA珠粒^[62]的热行为与水蒸气成型效果之间的关系。如图13(a)所示，

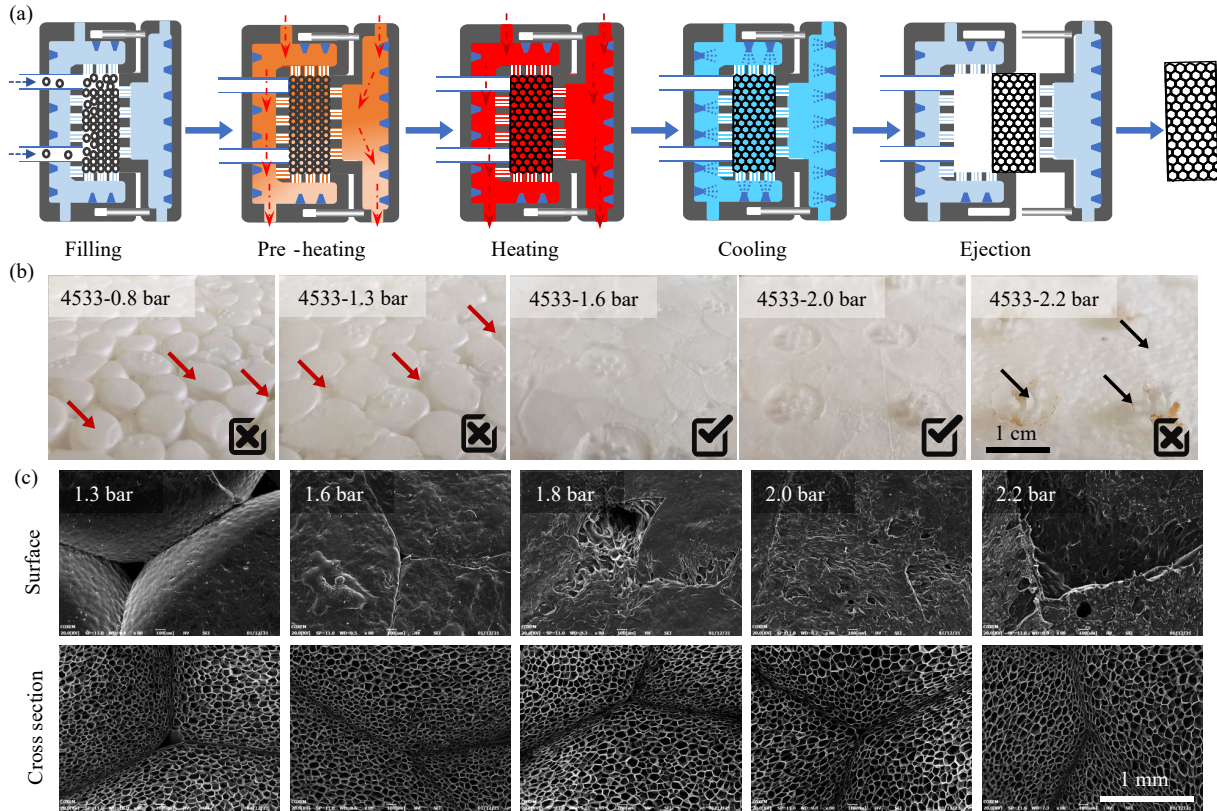


Fig. 12 (a) Schematic of the steam-chest molding process. Surface (b) and cross-section (c) of EPEBA molded parts prepared at different steam pressures (Reprinted with permission from Ref.[62]; Copyright (2021) Elsevier).

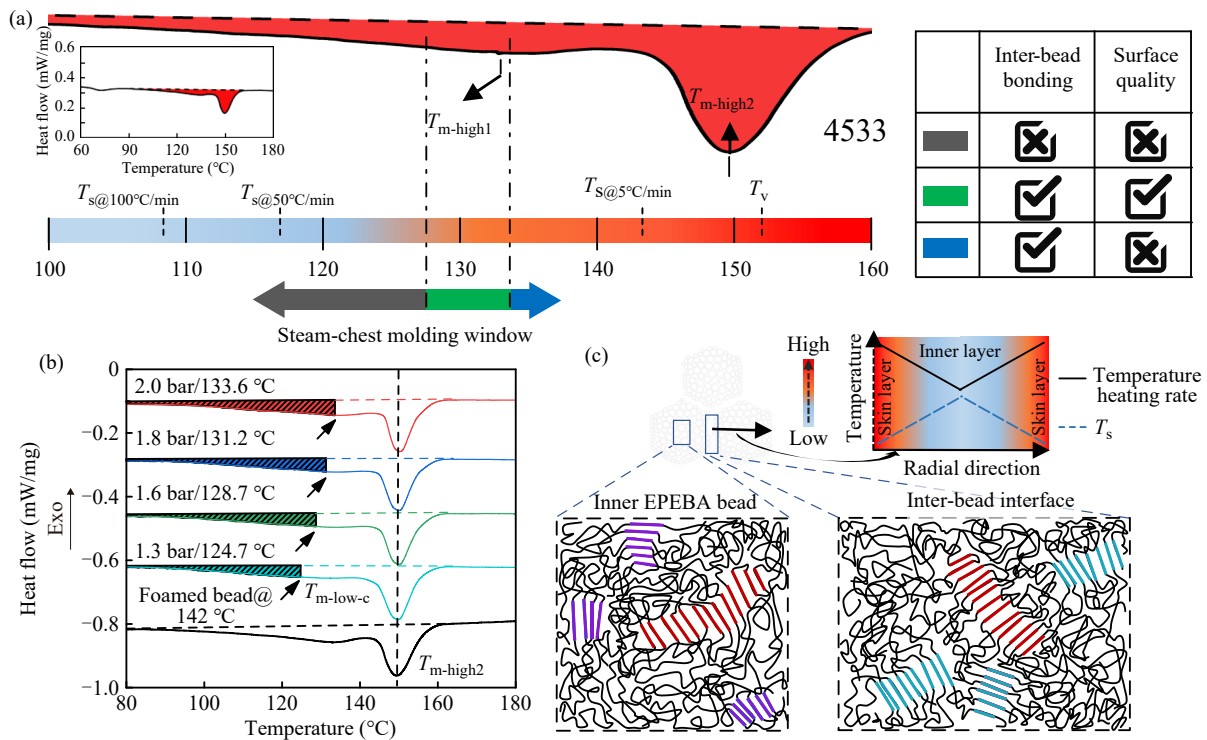


Fig. 13 (a) DSC heating curve of 4533 foamed beads and the comparison of T_g of 4533 obtained at various heating rates and steam chest molding temperature window; (b) DSC heating curves of 4533 foamed beads foamed at 142 °C and 4533 bead foam parts molded at different steam temperatures; (c) Schematic of the microstructure evolution of EPEBA beads during the steam chest molding process (Reprinted with permission from Ref.[62]; Copyright (2021) Elsevier).

4533-EPEBA 珠粒(142 °C/16 MPa/30 min 的发泡条件下制得)的DSC曲线中存在2个熔融峰, 其中前者是PEBA树脂中有序度较高的一类晶区对应的熔融峰, 它们的有序程度在发泡过程中没有发生明显变化; 而后者是EPEBA中新形成结晶的熔融峰, 它们对应于PEBA树脂在高温饱和过程中发生熔融的晶区在快速卸压降温过程中又发生了部分结晶. 由DSC曲线可知, 这部分新形成的结晶的完善程度低且尺寸大小及分布很不均匀. 水蒸气成型效果表明, 4533-EPEBA珠粒适宜的成型窗口很窄, 水蒸气压力为0.16~0.20 MPa, 相应的水蒸气的温度为131.2~133.6 °C, 水蒸气温度太低导致黏结强度低, 而水蒸气温度太高导致材料表面发生熔融. 图13(b)所示为EPEBA珠粒在水蒸气成型前后的DSC一次升温曲线, 可以观察到水蒸气成型会熔融发泡珠粒中的部分低熔点结晶区域, 并在水蒸气成型后的冷却过程形成新的结晶, 这个结晶对应的 $T_{m-low-c}$ 会随着水蒸气成型的温度升高而逐渐升高. 同时, $T_{m-high2}$ 对应的晶区没有发生明显变化.

Jiang等^[62]从分子链界面扩散的角度讨论了EPEBA珠粒的水蒸气的成型原理, 见示意图13(c). 水蒸气成型过程中, 珠粒泡孔中的空气受热发生体积膨胀, 同时水蒸气加热使珠粒表面发生软化, 上述作用使发泡珠粒发生变形并逐渐填补堆砌过程中形成的物理空隙. 上述的水蒸气温度应该高于发泡珠粒的 T_g , 从而允许分子链发生局部运动. Jiang的研究表明, 热塑弹性体的 T_g 与升温速率呈负相关, 升温速率越高 T_g 越低, 而升温速率越低 T_g 越高. 弹性体发泡珠粒材料因为气泡的存在而表现出良好的隔热性能, 水蒸气快速加热珠粒材料时, 珠粒表面的升温速率高而芯层的升温速率低, 从而使发泡珠粒表面至芯层的 T_g 逐渐升高. 如图13(a)所示, 4533-EPEBA珠粒的合适成型温度为131.2~133.6 °C, 远低于 $T_{m-high2}$, 也低于 $T_{s@5^\circ\text{C}/\text{min}}$, 但靠近 $T_{m-low-c}$ 和稍高于 $T_{s@25^\circ\text{C}/\text{min}}$. 在上述温度条件下, 发泡珠粒芯层的 T_g 高于水蒸气温度, 发泡珠粒中的分子链段处于被冻结状态, 泡孔结构稳定; 而发泡珠粒表面的 T_g 低于水蒸气温度, 珠粒表面 $T_{m-low-c}$ 对应的晶区发生部分熔融, 并在珠粒膨胀力的相互挤压作用下, 珠粒表面解缔合的硬段结构、软段分子链可以运动并能够发生界面扩散. 发生界面扩散的自由硬段结

构和软段分子链在成型体冷却过程中分别重新聚集形成较大尺寸的结晶结构和形成缠结结构, 从而加强珠粒的界面黏结.

EPEBA珠粒的水蒸气成型原理和EPP较为相似, 其珠粒界面扩散过程中仅发生了部分低熔点晶区对应的结晶结构的熔融、分子链界面扩散和分子链重新结晶, 这可能是因为PEBA的硬段为PA, 它具有很强的结晶能力. 而在ETPU珠粒水蒸气成型过程中, DSC的测试结果表明, 低熔点晶区和高熔点晶区均发生了一定程度的结晶完善程度的提升, 这说明ETPU成型过程中珠粒表面有更多的结晶区域发生熔融、分子链界面扩散和分子链重新结晶, 这有助于界面强度的增加. ETPU和EPEBA珠粒成型行为的不同, 可能是因为TPU的熔程宽(100~180 °C)、结晶度低, 使得ETPU具有高的耐热性和抗收缩能力, 而EPEBA的结晶度较高而耐热性较低, 使得EPEBA的水蒸气成型温度窗口窄且拉伸强度较低. EPS的界面黏结强度很低, 一般不超过1 MPa, 主要原因是EPS珠粒界面间仅有非晶分子链扩散和缠结^[109], 而ETPU、EPEBA的界面扩散分子链不但会发生缠结还会发生一定程度的重结晶, EPP的拉伸强度更高, 是因为界面扩散的分子链可以发生更大程度的重结晶^[110,111].

7 热塑弹性体的模压发泡

模压发泡工艺本质上属于卸压发泡, 是在传统模压化学发泡EVA板材技术的基础上发展而来的, 以Zhao和Jiang为代表的国内研究团队和产业化团队开发了超临界流体模压发泡技术, 实现了包括PP、TPU、PEBA等^[44,55,112~114]多种发泡板材的规模化制备, 获得轻量化聚合物微孔发泡材料, 实现发泡材料在新能源电池、5G、运动防护、医疗等领域的应用^[115].

进行模压发泡时, 聚合物片/板材在模压机的模腔中进行高温高压饱和, 然后通过快速卸压实现泡孔的成核与生长, 膨胀的聚合物片/板材先充满模腔, 然后在模腔开启后继续发生膨胀, 经体积收缩和恢复后最终得到发泡的片/板材^[114]. 模压发泡中的热塑弹性体处于高弹态, 其泡孔成核/生长/定型行为及发泡后的体积收缩和恢复行为同样可以根据前文讨论的热塑弹性体的超临界流体间歇发泡行为进行分析^[90,116~118]. 作为

一类重要的间歇发泡工艺, 模压发泡在制备大尺寸发泡片/板材的方面具有显著优势.

8 热塑弹性体泡沫的弹性性能

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. 弹性性能体现了作用于泡沫体能量之后的能量反馈, 泡沫体对所施加能量的耗散越多则弹性越差, 而反馈的能量越多则弹性越好. 表征弹性性能的方法包括回弹率和循环压缩过程的滞后行为, 其中前者根据测试标准分为落球回弹率和摆球回弹率, 它反映材料的静态性能, 而后者反映材料的动态性能.

表2总结了文献报道中弹性体发泡材料的回弹性能, 包括了热塑弹性体发泡体系, 如TPU、PEBA、TPEE, 和交联弹性体发泡体系, 如氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯前段共聚物(SEBS)、

POE、EPDM、EVA等. 从表中可以得到如下信息: (1)各种弹性体发泡材料的密度相当, 大多在0.100~0.300 g/cm³的范围内, PEBA最低密度则接近0.040 g/cm³; (2)PEBA、TPEE、SEBS发泡材料的回弹率超过70%, TPU发泡材料的回弹率大致为55%~65%, 而POE、EPDM、EVA发泡材料的回弹率一般低于55%; (3)密度对回弹率有一定的影响, 但在上述密度范围内发泡材料的回弹率变化通常不超过10%. 化学结构影响弹性体发泡材料回弹率的机理研究在学术文献中鲜有报道. PEBA和TPEE的硬段结构分别为模量高的PA和PBT, 结晶度较高; 而TPU的硬段结构为异氰酸酯单元加扩链剂, 结晶度较低. 在外力作用下, PEBA和TPEE中的结晶硬段可以有效支撑软段分子链的变形, 泡沫样品表现出更高的能量反馈; 而TPU的硬段结构对软段分子链变形的支撑程度较弱, 导致泡沫样品的回弹率相对较低.

Table 2 Drop ball resilience of elastomer foams.

Material	Resin hardness	Density (g/cm ³)	Resilience	Notes	Ref.
TPU	85 A	0.220-0.230	60-62	Bead foam parts	[32]
TPU	85 A	0.182-0.194	55-61	Foamed sheet	[119]
TPU	80 A	0.160-0.310	58-67	Foamed sheet	[114]
		0.041	80		
PEBA	41 D	0.049	77	Foamed sheet	[117]
		0.087	72		
PEBA	25 D	0.196-0.225	75-76		
	41 D	0.141-0.148	71-73	Bead foam parts	[62]
SEBS	56 A	0.252	72	Crosslinked, bead foam parts	[120]
EVA	-	0.300	48	Crosslinked, bead foam parts	[84]
OBC	-	0.100	46	Crosslinked, blended with LDPE	[33]

循环压缩弹性表征了弹性体泡沫材料在循环压缩过程中施加能量和反馈能量之间的关系, 施加能量和反馈能量的差值即能量耗散. 表3总结了热塑弹性体泡沫材料的循环压缩弹性, 对于长时间的循环压缩来说, 能量耗散来源于压缩过程中压缩软化(millins effect)、泡孔壁发生塑性形变、泡孔结构被破坏、泡孔中的气体逃逸等^[121]. Ge研究了ETPU的循环压缩行为以及循环压缩后发泡材料压缩应力和模量的恢复情况^[107]. 研究发现, 经过200次的循环压缩(压缩率为60%)后, ETPU的应力-应变曲线存在明显的滞后环. 不

过, 经过3~6天的恢复后, ETPU材料的压缩模量和压缩应力可恢复95%~100%; 同时, SEM观察ETPU表面的泡孔结构没有发生任何明显变化. 循环压缩弹性与基体材料的性能和泡沫的结构息息相关. 王桂龙教授等系统研究了热塑弹性体泡沫密度、泡孔尺寸、泡孔分布、发泡剂种类对循环压缩弹性的影响^[42,90,91,116,117,122]. 研究发现, 芯层具有大尺寸泡孔、外层具有小尺寸泡孔的样品表现出增加的落球回弹率和降低的能量耗散^[119]. 在PEBA泡沫密度相近的条件下, 平均泡孔尺寸从7.7 μm增加到46.4 μm, 样品的能量损

Table 3 Dynamic response of elastomer foams during cyclic compression test.

Material	Resin hardness	Density (g/cm ³)	Maximum strain	Cycle number	Energy loss coefficient	Notes	Ref.
TPU	85A	0.203–0.258	50%	100	11%–12%	Bead foam part	[77]
TPU	85A	0.167–0.255	50%	10	19%–25%	Foamed sheet	[122]
TPU	93A	0.102	50%	50	12%–13%	Foamed sheet	[90]
	25D	0.289	50%	10	10%–15%		
PEBA	41D	0.289	50%	10	25%–30%	Foamed sheet	[91]
	50D	0.289	50%	10	33%–40%		
PEBA	41D	0.084–0.198	50%	50	12%–20%	Foamed sheet	[117]
TPEE	37D	0.061	50%	50	21%–24%	Foamed sheet	[42]
		0.125	50%	50	10%–12%		

耗系数呈逐渐降低的趋势。当平均泡孔尺寸相近时, 泡沫样品的密度越低其在循环压缩过程中的能量耗散越小^[117]。

9 总结与展望

热塑弹性体在超临界流体间歇发泡处于高弹态, 材料在发泡过程中可以保持基本形状, 从而可以制得弹性体发泡珠粒、发泡板材、发泡薄膜、发泡异型材、发泡三维制件等^[32,62,75,123,124], 这使得间歇发泡技术在热塑弹性体发泡材料的研发和产业化表现出极大的学术研究价值和产业化应用价值。本文通过总结归纳我们研究团队近十年来的研究工作; 研究同行的部分工作以及产业界的发展状况, 较为系统地阐述了热塑弹性体超临界流体间歇发泡中的基本问题。这包括间歇发泡技术原理、相关概念、热塑弹性体与超临界流体的相互作用, 重点讨论了热塑弹性体间歇发泡的“高弹态发泡”特征以及处于高弹态状态下的泡孔成核、泡孔生长、泡孔结构定型、泡沫收缩机制及其调控策略等。同时, 本文选择典型实验结果, 介绍了热塑弹性体发泡薄膜的制备、发泡珠粒的制备和水蒸气成型机制, 以及发泡材料的结构-弹性性能关系。

在过去的十多年中, 热塑弹性体超临界流体间歇技术在应用需求牵引下蓬勃发展, 产业应用、应用基础研究、材料功能化研究受到越来越多的重视, 不过, 未来仍有很多问题亟待解决。具体可分成如下几部分, 一、弹性体发泡涉及分子链的塑性变形, 为了调控弹性体基体的变形(发泡)能力, 需要进一步地从分子链/网络运动的角度上来理解泡孔生长和泡孔结构定型过程中的

塑性变形和弹性变形等; 二、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; 三、开发超临界流体间歇发泡的创新加工方法, 制备超软/超硬的热塑弹性体发泡材料、绿色可降解发泡材料, 制备特定形状的弹性体发泡材料, 如弹性体发泡薄膜、弹性体发泡纤维等, 建立发泡材料可循环利用加工方法; 四、开展弹性体发泡材料的功能化研究, 弹性体发泡材料在传感^[125–127]、可穿戴^[128,129]、电磁屏蔽^[130,131]、热管理^[132]等领域具有潜在的应用前景, 相对于聚合物/溶剂相分离发泡技术^[133], 超临界流体发泡技术更为环保、加工效率高, 但发泡热塑弹性体发泡材料的功能应用相关的研究较少, 亟待加强; 五、当前热塑弹性体物理发泡材料多应用于鞋材、运动防护等领域, 企业/科研单位需加强合作, 给弹性体发泡材料赋能, 使弹性体发泡材料可应用于高端和新兴技术领域。同时, 通过提高发泡材料加工效率、降低生产成本, 进一步拓宽热塑弹性体发泡物理发泡制品的应用范围, 如电子电器缓冲包装领域等。

超临界流体间歇发泡技术的加工参数易于控制、加工装备便于设计, 与其他发泡技术相比更适于工程化放大。当超临界流体釜压发泡技术从实验室技术进行工程化放大时, 需要解决几类问题, 一是加工效率问题, 如超临界流体如何快速扩散到较厚的聚合物基体中形成均相体系? 二是装备高压腔体内的温度梯度问题, 饱和温度是影响聚合物发泡行为的最重要参数, 对于大尺寸的高压装备, 如何在高压腔体内形成温度均匀分

布, 保证材料发泡的均匀性和稳定性是重要的问题; 三是大型装备均匀卸压和卸压速率控制的问题. 间歇发泡的优势是发泡参数易于单独控制, 最大的缺点是批次稳定性. 在具体的工程化放大过程中, 需要综合材料、装备和工艺, 获得最优化的解决方案和标准化操作流程, 形成不断迭代的、具有独特方法的核心技术.

超临界流体釜压发泡技术可以突破传统弹性体化学发泡的技术限制, 可制备密度更低、弹性

更优异的高性能弹性体发泡材料. 超临界流体发泡技术的加工过程绿色环保、加工过程效率高、发泡制品可以熔融回收回用. 同时, 超临界流体釜压发泡热塑弹性体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, 已经得到国内外企业、终端用户的高度关注, 它必将成为聚合物发泡材料领域的重要发展方向.



作者简介: 翟文涛, 男, 1979年生. 中山大学材料科学与工程学院教授, 中山大学南昌研究院“聚合物发泡材料研发中心”主任. 2003年本科毕业于安徽大学, 2008年在中国科学院化学研究所获博士学位, 2008~2010年在加拿大多伦多大学从事博士后研究. 主要从事聚合物发泡材料和聚合物功能多孔材料的研究和开发工作, 先后开展了多相多组分聚合物微发泡材料的创新加工方法、泡孔形态构筑与控制、发泡材料结构-性能关系、规模化制备方法、多孔功能材料的制备和性能表征等相关研究. 主持国家“863”计划课题、国家自然科学基金(4项)、广东省/福建省重点研发及产学研项目、企业委托开发项目40多项. 在*Adv. Mater.*、*Adv. Funct. Mater.*、*Polymer*等学术期刊上发表SCI论文110篇, 论文他引6300次, 获得美国、中国发明专利45项. 撰写《高压流体釜压发泡高性能高分子材料》专著1部、合著英文著作5部. 先后有4项技术成果实现产业化, 获得省部级科技奖4项.

REFERENCES

- 1 Waldman, F. A. The processing of microcellular foam. Doctoral Dissertation of Massachusetts Institute of Technology, **1982**.
- 2 Colton, J. S.; Suh, N. P. Nucleation of microcellular foam: theory and practice. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27(7), 500–503.
- 3 Martini, J. E. The production and analysis of microcellular thermoplastic foams. Doctoral Dissertation of Massachusetts Institute of Technology, **1981**.
- 4 Pang, Y. Y.; Cao, Y. Y.; Zheng, W. G.; Park, C. B. A comprehensive review of cell structure variation and general rules for polymer microcellular foams. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 430, 132662.
- 5 Kuhnigk, J.; Standau, T.; Dörr, D.; Brütting, C.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H. Progress in the development of bead foams—A review. *J. Cell. Plast.*, **2022**, 58(4), 707–735.
- 6 Kiran, E.; Sarver, J. A.; Hassler, J. C. Solubility and diffusivity of CO₂ and N₂ in polymers and polymer swelling, transition glass, melting, and crystallization at high pressure: a critical review and perspectives on experimental methods, data, and modeling. *J. Supercrit. Fluids*, **2022**, 185, 105378.
- 7 Zhai, W. T.; Jiang, J. J.; Park, C. B. A review on physical foaming of thermoplastic and vulcanized elastomers. *Polym. Rev.*, **2022**, 62(1), 95–141.
- 8 Sarver, J. A.; Kiran, E. Foaming of polymers with carbon dioxide - the year-in-review - 2019. *J. Supercrit. Fluids*, **2021**, 173, 105166.
- 9 Llewelyn, G.; Rees, A.; Griffiths, C. A.; Scholz, S. G. Advances in microcellular injection moulding. *J. Cell. Plast.*, **2020**, 56(6), 646–674.
- 10 Lauter, K. P.; Li, J.; Meller, M. Extrusion expansion of low molecular weight polyalkylene terephthalate for production of expanded beads, USA patent, US9174363B2. **2012-09-06**.
- 11 Neil, W.; Paul, J. Process for introducing a gas into a polymer, GB patent, GB2439697B. **2006-03-24**.
- 12 Koshida N; Oikawa M; Shinohara M. Polypropylene-based resin foam particle and compact thereof. JP patent, JP2014173012A. **2013-03-08**.
- 13 Keppeler, U. Shaped foam articles made from open celled EPP, EU patent, EP1544234B8. **2004-11-12**.

- 14 Ueda, Y.; Maruhashi, S.; Mizuta, T.; Ohara, H. Modified polyethylene-based resin, and its manufacturing method, JP patent, JP4747650B2. **2005-04-15**.
- 15 Park, C. B.; Nofar, M. Method for the preparation of PLA bead foams, USA patent, US10087300B2. **2013-03-28**.
- 16 Michaeli, W.; Heinz, R. Foam extrusion of thermoplastic polyurethanes (TPU) using CO₂ as a blowing agent. *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, 284-285(1), 35-39.
- 17 Zhang, X. H.; Zhai, W. T. Coloured TPU foam material, preparation method and use thereof, as well as method for preparing shaped body, sheet and shoe material by using same, US patent, US10035894B2. **2016-10-27**.
- 18 翟文涛, 张小海. 彩色TPU发泡材料、制备方法、用途以及利用该材料制备成型体、薄片、鞋材的方法, 中国, 发明专利, CN103951965B. **2014-05-09**.
- 19 翟文涛, 张小海, 郑文革. 新型高回弹鞋材用热塑性聚氨酯微发泡珠粒关键技术研发及产业化. 福建省, 晋江国盛新材料科技有限公司, **2016**.
- 20 翟文涛, 张小海, 陈建亚. 高性能热塑性弹性体的超临界流体胚模发泡关键技术与装备研发及产业化. 福建省, 福建兴迅新材料科技有限公司, **2020**.
- 21 Zheng, H.; Pan, G.; Huang, P. K.; Xu, D. H.; Zhai, W. T. Fundamental influences of crosslinking structure on the cell morphology, creep property, thermal property, and recycling behavior of microcellular EPDM foams blown with compressed CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(4), 1534-1548.
- 22 Zheng, H.; Huang, P. K.; Lee, P. C.; Chang, N. R. S.; Zhao, Y. Q.; Su, Y. Z.; Wu, F.; Liu, X. L.; Zheng, W. G. Lightweight olefin block copolymers foams with shrinkable and recoverable performance *via* supercritical CO₂ foaming. *J. Supercrit. Fluids*, **2023**, 200, 105981.
- 23 Ji, Z. Y.; Ma, J. Z.; Fei, G. Q.; Wang, H. D.; Yang, Y. L.; Ma, Z. L.; Zhang, G. H.; Shao, L. Enhanced dimensional stability of lightweight SBR/EVA foam by an inorganic scaffold structure constructed in the cell wall. *Polymer*, **2022**, 253, 125002.
- 24 Dugad, R.; Radhakrishna, G.; Gandhi, A. Recent advancements in manufacturing technologies of microcellular polymers: a review. *J. Polym. Res.*, **2020**, 27(7), 182.
- 25 Shabani, A.; Fathi, A.; Erlwein, S.; Altstädt, V. Thermoplastic polyurethane foams: from autoclave batch foaming to bead foam extrusion. *J. Cell. Plast.*, **2020**, 0021955X2091220.
- 26 Peter, G.; Christian, D.; Jürgen, A.; Elke, M.; Torben, K.; Dick, K. Process for production of expanded thermoplastic elastomer, PCT patent, WO2015055811A1, **2015-04-23**.
- 27 Wang, G. L.; Zhao, G. Q.; Dong, G. W.; Mu, Y.; Park, C. B.; Wang, G. Z. Lightweight, super-elastic, and thermal-sound insulation bio-based PEBA foams fabricated by high-pressure foam injection molding with mold-opening. *Eur. Polym. J.*, **2018**, 103, 68-79.
- 28 Wang, G. L.; Zhao, G. Q.; Dong, G. W.; Song, L. B.; Park, C. B. Lightweight, thermally insulating, and low dielectric microcellular high-impact polystyrene (HIPS) foams fabricated by high-pressure foam injection molding with mold opening. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(45), 12294-12305.
- 29 何曼君, 张红东, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 第三版. 上海: 复旦大学出版社, **2007**. 103-146.
- 30 Drobny, J. G. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. 2nd. Oxford: Elsevier, **2014**. 1-5.
- 31 Chen, B. C.; Jiang, J. J.; Li, Y. Z.; Zhou, M. N.; Wang, Z. L.; Wang, L.; Zhai, W. T. Supercritical fluid microcellular foaming of high-hardness TPU *via* a pressure-quenching process: restricted foam expansion controlled by matrix modulus and thermal degradation. *Molecules*, **2022**, 27(24), 8911.
- 32 Jiang, J. J.; Liu, F.; Yang, X.; Xiong, Z. J.; Liu, H. W.; Xu, D. H.; Zhai, W. T. 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. *Polymer*, **2021**, 228, 123872.
- 33 Li, Y. T.; Liu, Y. J.; Gong, P. J.; Niu, Y. H.; Park, C. B.; Li, G. X. Graphene-embedded hybrid network structure to render olefin block copolymer foams with high compression performance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2022**, 61(27), 9735-9744.
- 34 Krause, B.; Mettinkhof, R.; van der Vegt, N. F. A.; Wessling, M. Microcellular foaming of amorphous high-Tg Polymers using carbon dioxide. *Macromolecules*, **2001**, 34(4), 874-884.
- 35 Jacobs, P. Methods for producing three dimensional foam articles, US patent, US 10675792 B2. **2017-07-13**.
- 36 翟文涛. 高压流体釜压发泡高性能高分子材料. 北京: 科学出版社, **2020**.
- 37 Lee, J.; Yao, S. X.; Li, G. M.; Jun, M.; Lee, P. C. Measurement methods for solubility and diffusivity of gases and supercritical fluids in polymers and its applications. *Polym. Rev.*, **2017**, 57, 695-747.

- 38 Li, R. S.; Lee, J. H.; Wang, C. D.; Howe Mark, L.; Park, C. B. Solubility and diffusivity of CO₂ and N₂ in TPU and their effects on cell nucleation in batch foaming. *J. Supercrit. Fluids*, **2019**, 154, 104623.
- 39 Rangappa, R.; Yeh, S. K. Effect of N₂ plasticization on the crystallization of different hardnesses of thermoplastic polyurethanes. *J. Supercrit. Fluids*, **2022**, 189, 105726.
- 40 Jiang, J. J.; Zhou, M. N.; Li, Y. Z.; Chen, B. C.; Tian, F. W.; Zhai, W. T. Cell structure and hardness evolutions of TPU foamed sheets with high hardness via a temperature rising foaming process. *J. Supercrit. Fluids*, **2022**, 188, 105654.
- 41 Li, D. Y.; Chen, Y. C.; Yao, S.; Zhang, H.; Hu, D. D.; Zhao, L. 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. *Polymers*, **2021**, 13(9), 1494.
- 42 Xu, Z. R.; Wang, G. L.; Zhao, J. C.; Zhang, A. M.; Dong, G. W.; Zhao, G. Q. Anti-shrinkage, high-elastic, and strong thermoplastic polyester elastomer foams fabricated by microcellular foaming with CO₂ & N₂ as blowing agents. *J. CO₂ Util.*, **2022**, 62, 102076.
- 43 Zhong, W. P.; Yu, Z.; Zhu, T. Y.; Zhao, Y. X.; Phule, A. D.; Zhang, Z. X. Influence of different ratio of CO₂/N₂ and foaming additives on supercritical foaming of expanded thermoplastic polyurethane. *Express Polym. Lett.*, **2022**, 16(3), 318–336.
- 44 Chen, Y. C.; Li, D. Y.; Zhang, H.; Ling, Y. J.; Wu, K. W.; Liu, T.; Hu, D. D.; Zhao, L. Antishrinking strategy of microcellular thermoplastic polyurethane by comprehensive modeling analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(19), 7155–7166.
- 45 Nikitin, L. N.; Gallyamov, M. O.; Vinokur, R. A.; Nikolaec, A. Y.; Said-Galiyev, E. E.; Khokhlov, A. R.; Jespersen, H. T.; Schaumburg, K. Swelling and impregnation of polystyrene using supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, **2003**, 26(3), 263–273.
- 46 Jacobs, M. A.; Kemmere, M. F.; Keurentjes, J. T. F. Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide. *Polymer*, **2004**, 45(22), 7539–7547.
- 47 Zhai, W. T.; Leung, S. N.; Wang, L.; Naguib, H. E.; Park, C. B. Preparation of microcellular poly(ethylene-co-octene) rubber foam with supercritical carbon dioxide. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 116(4), 1994–2004.
- 48 Wang, W., C V.; Kramer, E. J.; Sachse, W. H. Effects of high-pressure CO₂ on the glass transition temperature and mechanical properties of polystyrene. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1982**, 20(8), 1371–1384.
- 49 Zhang, Z. Y.; Handa, Y. P. Anin situ study of plasticization of polymers by high-pressure gases. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1998**, 36(6), 977–982.
- 50 Goel, S. K.; Beckman, E. J. Plasticization of poly(methyl methacrylate) (PMMA) networks by supercritical carbon dioxide. *Polymer*, **1993**, 34(7), 1410–1417.
- 51 Handa, Y. P.; Kruus, P.; O'Neill, M. High-pressure calorimetric study of plasticization of poly(methyl methacrylate) by methane, ethylene, and carbon dioxide. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1996**, 34(15), 2635–2639.
- 52 Wissinger, R. G.; Paulaitis, M. E. Glass transitions in polymer/CO₂ mixtures at elevated pressures. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1991**, 29(5), 631–633.
- 53 Naguib, H. E.; Park, C. B.; Song, S. W. Effect of supercritical gas on crystallization of linear and branched polypropylene resins with foaming additives. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44(17), 6685–6691.
- 54 Li, D. C.; Liu, T.; Zhao, L.; Yuan, W. K. Foaming of linear isotactic polypropylene based on its non-isothermal crystallization behaviors under compressed CO₂. *J. Supercrit. Fluids*, **2011**, 60, 89–97.
- 55 Chen, Y. C.; Yao, S.; Ling, Y. J.; Zhong, W. Y.; Hu, D.; Zhao, L. Microcellular PETs with high expansion ratio produced by supercritical CO₂ molding compression foaming process and their mechanical properties. *Adv. Eng. Mater.*, **2022**, 24(3), 2101124.
- 56 Mizoguchi, K.; Hirose, T.; Naito, Y.; Kamiya, Y. CO₂-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, **1987**, 28(8), 1298–1302.
- 57 Zhong, Z. K.; Zheng, S. X.; Mi, Y. L. High-pressure DSC study of thermal transitions of a poly(ethylene terephthalate)/carbon dioxide system. *Polymer*, **1999**, 40(13), 3829–3834.
- 58 Nofar, M.; Zhu, W.; Park, C. B. Effect of dissolved CO₂ on the crystallization behavior of linear and branched PLA. *Polymer*, **2012**, 53(15), 3341–3353.
- 59 Huang, E. B.; Liao, X.; Zhao, C. X.; Park, C. B.; Yang, Q.; Li, G. X. Effect of unexpected CO₂'s phase transition on the high-pressure differential scanning calorimetry performance of various polymers. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, 4(3), 1810–1818.

- 60 Barzegari, M. R.; Hossieny, N.; Jahani, D.; Park, C. B. Characterization of hard-segment crystalline phase of poly(ether-block-amide) (PEBAX[®]) thermoplastic elastomers in the presence of supercritical CO₂ and its impact on foams. *Polymer*, **2017**, 114, 15–27.
- 61 Nofar, M.; Büşra Küçük, E.; Batı, B. Effect of hard segment content on the microcellular foaming behavior of TPU using supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids*, **2019**, 153, 104590.
- 62 Jiang, J. J.; Liu, F.; Chen, B. C.; Li, Y. Z.; Yang, X.; Tian, F. W.; Xu, D. H.; Zhai, W. T. Microstructure development of PEBA and its impact on autoclave foaming behavior and inter-bead bonding of EPEBA beads. *Polymer*, **2022**, 256, 125244.
- 63 Blander, M.; Katz, J. L. Bubble nucleation in liquids. *AIChE. J.*, **1975**, 21(5), 83–848.
- 64 Leung, S. N.; Wong, A.; Guo, Q. P.; Park, C. B.; Zong, J. H. Change in the critical nucleation radius and its impact on cell stability during polymeric foaming processes. *Chem. Eng. Sci.*, **2009**, 64(23), 4899–4907.
- 65 Cheng, B. X.; Gao, W. C.; Ren, X. M.; Ouyang, X. Y.; Zhao, Y.; Zhao, H.; Wu, W.; Huang, C. X.; Liu, Y.; Liu, X. Y.; Li, H. N.; Li, R. K. Y. A review of microphase separation of polyurethane: characterization and applications. *Polym. Test.*, **2022**, 107, 107489.
- 66 Li, X. K.; Wang, H.; Xiong, B. J.; Pösel, E.; Eling, B.; Men, Y. F. Destruction and reorganization of physically cross-linked network of thermoplastic polyurethane depending on its glass transition temperature. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2019**, 1(11), 3074–3083.
- 67 Taki, K.; Kitano, D.; Ohshima, M. Effect of growing crystalline phase on bubble nucleation in poly(L-lactide)/CO₂ batch foaming. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50(6), 3247–3252.
- 68 Fu, L.; Shi, Q. K.; Ji, Y. X.; Wang, G. L.; Zhang, X. L.; Chen, J. B.; Shen, C. Y.; Park, C. B. Improved cell nucleating effect of partially melted crystal structure to enhance the microcellular foaming and impact properties of isotactic polypropylene. *J. Supercrit. Fluids*, **2020**, 160, 104794.
- 69 Hossieny, N.; Shaayegan, V.; Ameli, A.; Saniei, M.; Park, C. B. Characterization of hard-segment crystalline phase of thermoplastic polyurethane in the presence of butane and glycerol monostearate and its impact on mechanical property and microcellular morphology. *Polymer*, **2017**, 112, 208–218.
- 70 Leung, S. N.; Wong, A.; Wang, L. C.; Park, C. B. Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents. *J. Supercrit. Fluids*, **2012**, 63, 187–198.
- 71 Wong, A.; Wijnands, S. F. L.; Kuboki, T.; Park, C. B. Mechanisms of nanoclay-enhanced plastic foaming processes: Effects of nanoclay intercalation and exfoliation. *J. Nanopart. Res.*, **2013**, 15(8), 1815.
- 72 Wang, C.; Leung, S. N.; Bussmann, M.; Zhai, W. T.; Park, C. B. Numerical investigation of nucleating-agent-enhanced heterogeneous nucleation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49(24), 12783–12792.
- 73 Wang, G. L.; Zhao, J. C.; Yu, K. J.; Mark, L. H.; Wang, G. Z.; Gong, P. J.; Park, C. B.; Zhao, G. Q. Role of elastic strain energy in cell nucleation of polymer foaming and its application for fabricating sub-microcellular TPU microfilms. *Polymer*, **2017**, 119, 28–39.
- 74 Liao, X.; Zhang, H. C.; Wang, Y. W.; Wu, L. Y.; Li, G. X. Unique interfacial and confined porous morphology of PLA/PS blends in supercritical carbon dioxide. *RSC Adv.*, **2014**, 4(85), 45109–45117.
- 75 Jiang, J. J.; Zheng, H.; Liu, H. W.; Zhai, W. T. Tunable cell structure and mechanism in porous thermoplastic polyurethane micro-film fabricated by a diffusion-restricted physical foaming process. *J. Supercrit. Fluids*, **2021**, 171, 105205.
- 76 Lv, C. F.; Liao, X.; Zou, F. F.; Tang, W. Y.; Yang, Y. G.; Xing, S. W.; Li, G. X. Green and effective fabrication of porous surfaces with adjustable cell structure by foaming at incomplete healed polymer-polymer interface. *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 645, 743–751.
- 77 Jiang, J. J.; Chen, B. C.; Zhou, M. N.; Liu, H. W.; Li, Y. Z.; Tian, F. W.; Wang, Z. L.; Wang, L.; Zhai, W. T. A convenient and efficient path to bead foam parts: Restricted cell growth and simultaneous inter-bead welding. *J. Supercrit. Fluids*, **2023**, 194, 105852.
- 78 Zhai, W. T.; Wang, J.; Chen, N.; Naguib, H. E.; Park, C. B. The orientation of carbon nanotubes in poly(ethylene-co-octene) microcellular foaming and its suppression effect on cell coalescence. *Polym. Eng. Sci.*, **2012**, 52(10), 2078–2089.
- 79 Röpert, M. C.; Hirschberg, V.; Schußmann, M. G.; Wilhelm, M. Impact of topological parameters on melt rheological properties and foamability of PS POM-POMs. *Macromolecules*, **2023**, 56(5), 1921–1933.
- 80 蒋瑞, 胡冬冬, 刘涛, 赵玲. 热塑性聚醚酯弹性体硬段含量对其超临界 CO₂ 发泡行为的影响. *化工学报*, **2020**, 71(2), 871–878.

- 81 Lee, Y. H.; Lee, C. W.; Chou, C. H.; Lin, C. H.; Chen, Y. H.; Chen, C. W.; Way, T. F.; Rwei, S. P. Sustainable polyamide elastomers from a bio-based dimer diamine for fabricating highly expanded and facilely recyclable microcellular foams via supercritical CO₂ foaming. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 160, 110765.
- 82 Jiang, R.; Yao, S.; Chen, Y. C.; Liu, T.; Xu, Z. M.; Park, C. B.; Zhao, L. Effect of chain topological structure on the crystallization, rheological behavior and foamability of TPEE using supercritical CO₂ as a blowing agent. *J. Supercrit. Fluids*, **2019**, 147, 48–58.
- 83 Lu, J. W.; Zhang, H.; Chen, Y. M.; Ge, Y. K.; Liu, T. Effect of chain relaxation on the shrinkage behavior of TPEE foams fabricated with supercritical CO₂. *Polymer*, **2022**, 256, 125262.
- 84 Zhang, Z. X.; Zhang, T.; Wang, D.; Zhang, X.; Xin, Z. X.; Prakashan, K. Physicomechanical, friction, and abrasion properties of EVA/PU blend foams foamed by supercritical nitrogen. *Polym. Eng. Sci.*, **2018**, 58(5), 673–682.
- 85 Zhang, R.; Huang, K.; Hu, S. F.; Liu, Q. T.; Zhao, X. P.; Liu, Y. Improved cell morphology and reduced shrinkage ratio of ETPU beads by reactive blending. *Polym. Test.*, **2017**, 63, 38–46.
- 86 Meng, L. H.; Liu, H. S.; Yu, L.; Khalid, S.; Chen, L.; Jiang, T. Y.; Li, Q. L. Elastomeric foam prepared by supercritical carbon dioxide. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134(4), 44354.
- 87 Gong, C. X.; Zheng, H.; Huang, P. K.; Xu, L. Q.; Su, Y. Z.; Zheng, W. G.; Zhao, Y. Q. Supercritical CO₂ foaming of lightweight polyolefin elastomer/trans-polyoctylene rubber composite foams with extra-soft and anti-shrinkage performance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2023**, 62(15), 6214–6223.
- 88 Gao, X. L.; Chen, Y. C.; Chen, P.; Xu, Z. M.; Zhao, L.; Hu, D. D. Supercritical CO₂ foaming and shrinkage resistance of thermoplastic polyurethane/modified magnesium borate whisker composite. *J. CO₂ Util.*, **2022**, 57, 101887.
- 89 Lan, B.; Li, P. Z.; Luo, X. H.; Luo, H.; Yang, Q.; Gong, P. J. Hydrogen bonding and topological network effects on optimizing thermoplastic polyurethane/organic montmorillonite nanocomposite foam. *Polymer*, **2021**, 212, 123159.
- 90 Yang, C. M.; Wang, G. L.; Zhang, A. M.; Zhao, J. C.; Xu, Z. R.; Li, S.; Zhao, G. Q. High-elastic and strong hexamethylene diisocyanate (HDI)-based thermoplastic polyurethane foams derived by microcellular foaming with co-blowing agents. *J. CO₂ Util.*, **2023**, 74, 102543.
- 91 Li, W. L.; Zhao, G. Q.; Wang, G. L.; Zhang, L.; Shi, Z. L.; Li, X. Y. Study of the microstructure, foaming property and cyclic compression performance of poly(ether-block-amide) foams fabricated by supercritical CO₂ foaming. *J. Supercrit. Fluids*, **2023**, 202, 106052.
- 92 Jiang, R.; Chen, Y. C.; Yao, S.; Liu, T.; Xu, Z. M.; Park, C. B.; Zhao, L. Preparation and characterization of high melt strength thermoplastic polyester elastomer with different topological structure using a two-step functional group reaction. *Polymer*, **2019**, 179, 121628.
- 93 Nofar, M.; Batu, B.; Küçük, E. B.; Jalali, A. Effect of soft segment molecular weight on the microcellular foaming behavior of TPU using supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids*, **2020**, 160, 104816.
- 94 Batu, B.; Küçük, E. B.; Durmuş, A.; Nofar, M. Microcellular foaming behavior of ether- and ester-based TPUs blown with supercritical CO₂. *J. Polym. Eng.*, **2020**, 40(7), 561–571.
- 95 Jiang, R.; Liu, T.; Xu, Z. M.; Park, C. B.; Zhao, L. Improving the continuous microcellular extrusion foaming ability with supercritical CO₂ of thermoplastic polyether ester elastomer through *In-situ* fibrillation of polytetrafluoroethylene. *Polymers*, **2019**, 11(12), 1983.
- 96 Lu, J. W.; Zhang, H.; Chen, Y. M.; Ge, Y. K.; Liu, T. Mechanical and rheological properties and CO₂-foaming behavior of reactively modified TPEE with controlled chain entanglement. *J. CO₂ Util.*, **2022**, 62, 102070.
- 97 Zhang, Q. Y.; Li, Y.; Yan, Y. F.; Zhang, X. F.; Tian, D. L.; Jiang, L. Highly flexible monolayered porous membrane with superhydrophilicity-hydrophilicity for unidirectional liquid penetration. *ACS Nano*, **2020**, 14(6), 7287–7296.
- 98 Zhou, W. X.; Yao, S. S.; Wang, H. Y.; Du, Q. C.; Ma, Y. W.; Zhu, Y. Gas-permeable, ultrathin, stretchable epidermal electronics with porous electrodes. *ACS Nano*, **2020**, 14(5), 5798–5805.
- 99 Chennell, P.; Feschet-Chassot, E.; Sautou, V.; Mailhot-Jensen, B. Preparation of ordered mesoporous and macroporous thermoplastic polyurethane surfaces for potential medical applications. *J. Biomater. Appl.*, **2018**, 32(10), 1317–1328.
- 100 Ge, C. B.; Zhai, W. T.; Park, C. B. Preparation of thermoplastic polyurethane (TPU) perforated membrane via CO₂ foaming and its particle separation performance. *Polymers*, **2019**, 11(5), 847.
- 101 Ge, C. B.; Zhai, W. T. Cellular thermoplastic polyurethane thin film: preparation, elasticity, and thermal insulation performance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57(13), 4688–4696.
- 102 Ren, Q.; Wu, M. H.; Li, W. W.; Zhu, X. Y.; Zhao, Y. Q.; Wang, L.; Zheng, W. G. A green fabrication method of poly-(lactic acid) perforated membrane via tuned crystallization and gas diffusion process. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**, 182, 1037–1046.

- 103 Wang, L.; Cui, W. H.; Mi, H. Y.; Hu, D. D.; Antwi-Afari, M. F.; Liu, C. T.; Shen, C. Y. Fabrication of skinless cellular poly(vinylidene fluoride) films by surface-constrained supercritical CO₂ foaming using elastic gas barrier layers. *J. Supercrit. Fluids*, **2022**, 184, 105562.
- 104 Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Rodríguez-Pérez, M. A.; Pinto, J. Production of cellular polymers without solid outer skins by gas dissolution foaming: a long-sought step towards new applications. *Mater. Des.*, **2022**, 217, 110648.
- 105 Yuan, Z.; Zhao, X. W.; Ye, L. Skinless polyphenylene sulfide foam with enhanced thermal insulation properties fabricated by constructing aligned gas barrier layers for surface-constrained sc-CO₂ foaming. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(25), 30826–30836.
- 106 Li, J. S.; Liao, X.; Jiang, Q. Y.; Wang, W.; Li, G. X. Creating orientated cellular structure in thermoplastic polyurethane through strong interfacial shear interaction and supercritical carbon dioxide foaming for largely improving the foam compression performance. *J. Supercrit. Fluids*, **2019**, 153, 104577.
- 107 Ge, C. B.; Ren, Q.; Wang, S. P.; Zheng, W. G.; Zhai, W. T.; Park, C. B. Steam-chest molding of expanded thermoplastic polyurethane bead foams and their mechanical properties. *Chem. Eng. Sci.*, **2017**, 174, 337–346.
- 108 Raps, D.; Hossieny, N.; Park, C. B.; Altstädt, V. Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology. *Polymer*, **2015**, 56, 5–19.
- 109 Rossacci, J.; Shivkumar, S. Bead fusion in polystyrene foams. *J. Mater. Sci.*, **2003**, 38(2), 201–206.
- 110 Zhai, W. T.; Kim, Y. W.; Jung, D. W.; Park, C. B. Steam-chest molding of expanded polypropylene foams. 2. Mechanism of interbead bonding. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50(9), 5523–5531.
- 111 Zhai, W. T.; Kim, Y. W.; Park, C. B. Steam-chest molding of expanded polypropylene foams. 1. DSC simulation of bead foam processing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49(20), 9822–9829.
- 112 Zhao, J. C.; Wang, G. L.; Xu, Z. R.; Zhang, A. M.; Dong, G. W.; Zhao, G. Q.; Park, C. B. Ultra-elastic and super-insulating biomass PEBA nanoporous foams achieved by combining *in situ* fibrillation with microcellular foaming. *J. CO₂ Util.*, **2022**, 57, 101891.
- 113 Zhao, J. Y.; Wang, Z. P.; Wang, H. H.; Zhou, G. Y.; Nie, H. R. High-expanded foams based on novel long-chain branched poly(aryl ether ketone) via ScCO₂ foaming method. *Polymer*, **2019**, 165, 124–132.
- 114 Jiang, X. L.; Zhao, L.; Feng, L. F.; Chen, C. Microcellular thermoplastic polyurethanes and their flexible properties prepared by mold foaming process with supercritical CO₂. *J. Cell. Plast.*, **2019**, 55, 615–631.
- 115 赵玲, 刘涛, 许志美. 超临界二氧化碳技术制备含硅聚丙烯纳米发泡材料的方法. 上海市, 华东理工大学, **2016**.
- 116 Zhu, L. J.; Wang, G. L.; Xu, Z. R.; Li, X. Y.; Yang, C. M.; Zhao, G. Q. A new microcellular foaming strategy to develop structure-gradient thermoplastic polyurethane foams with enhanced elasticity. *Mater. Des.*, **2023**, 234, 112325.
- 117 Xu, Z. R.; Wang, G. L.; Zhao, J. C.; Zhang, A. M.; Zhao, G. Q. Super-elastic and structure-tunable poly(ether-block-amide) foams achieved by microcellular foaming. *J. CO₂ Util.*, **2022**, 55, 101807.
- 118 Chen, Y. C.; Xia, C. Z.; Liu, T.; Hu, D. D.; Xu, Z. M.; Zhao, L. Application of a CO₂ pressure swing saturation strategy in PP semi-solid-state batch foaming: Evaluation of foamability by experiments and numerical simulations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(11), 4924–4935.
- 119 Wang, G. L.; Liu, J. X.; Zhao, J. C.; Li, S.; Zhao, G. Q.; Park, C. B. Structure-gradient thermoplastic polyurethane foams with enhanced resilience derived by microcellular foaming. *J. Supercrit. Fluids*, **2022**, 188, 105667.
- 120 Zhang, Z. X.; Dai, X. R.; Zou, L.; Wen, S. B.; Sinha, T. K.; Li, H. A developed, eco-friendly, and flexible thermoplastic elastomeric foam from SEBS for footwear application. *Express Polym. Lett.*, **2019**, 13(11), 948–958.
- 121 Singaravelu, A. S. S.; Williams, J. J.; Ruppert, J.; Henderson, M.; Holmes, C.; Chawla, N. *In situ* X-ray microtomography of the compression behaviour of eTPU bead foams with a unique graded structure. *J. Mater. Sci.*, **2021**, 56(8), 5082–5099.
- 122 Wang, G. L.; Ren, T. Z.; Zhang, W. J.; Liu, J. X.; Xu, Z. R.; Zhao, J. C.; Li, X. Y.; Li, S.; Zhao, G. Q. Research on the cyclic compression performance of polycarbonate-based thermoplastic polyurethane foams prepared by microcellular foaming. *J. CO₂ Util.*, **2022**, 65, 102218.
- 123 Hu, B.; Li, M. Y.; Jiang, J. J.; Zhai, W. T. Development of microcellular thermoplastic polyurethane honeycombs with tailored elasticity and energy absorption via CO₂ foaming. *Int. J. Mech. Sci.*, **2021**, 197, 106324.
- 124 Ge, C. B.; Wang, S. P.; Zhai, W. T. Influence of cell type and skin-core structure on the tensile elasticity of the microcellular thermoplastic polyurethane foam. *J. Cell. Plast.*, **2020**, 56(2), 207–226.
- 125 Wang, F.; Ma, X. Z.; Wu, J. L.; Chao, Y. Y.; Xiao, P.; Zhu, J.; Chen, J. Flexible, recyclable and sensitive piezoresistive sensors enabled by lignin polyurethane-based conductive foam. *Mater. Adv.*, **2023**, 4(2), 586–595.

- 126 Li, X. Y.; Li, S.; Wu, M. H.; Weng, Z. S.; Ren, Q.; Xiao, P.; Wang, L.; Zheng, W. G. Multifunctional polyether block amides/carbon nanostructures piezoresistive foams with largely linear range, enhanced and humidity-regulated microwave shielding. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 455, 140860.
- 127 Xie, Y. B.; Hu, J. S.; Li, H.; Mi, H. Y.; Ni, G. L.; Zhu, X. S.; Jing, X.; Wang, Y. M.; Zheng, G. Q.; Liu, C. T.; Shen, C. Y. Green fabrication of double-sided self-supporting triboelectric nanogenerator with high durability for energy harvesting and self-powered sensing. *Nano Energy*, **2022**, 93, 106827.
- 128 Li, H.; Sinha, T. K.; Oh, J. S.; Kim, J. K. Soft and flexible bilayer thermoplastic polyurethane foam for development of bioinspired artificial skin. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(16), 14008–14016.
- 129 Hao, B.; Mu, L.; Ma, Q.; Yang, S. D.; Ma, P. C. Stretchable and compressible strain sensor based on carbon nanotube foam/polymer nanocomposites with three-dimensional networks. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 163, 162–170.
- 130 Li, Y.; Shen, B.; Yi, D.; Zhang, L. H.; Zhai, W. T.; Wei, X. C.; Zheng, W. G. The influence of gradient and sandwich configurations on the electromagnetic interference shielding performance of multilayered thermoplastic polyurethane/graphene composite foams. *Compos. Sci. Technol.*, **2017**, 138, 209–216.
- 131 Jiang, Q. Y.; Liao, X.; Li, J. S.; Chen, J.; Wang, G.; Yi, J.; Yang, Q.; Li, G. X. Flexible thermoplastic polyurethane/reduced graphene oxide composite foams for electromagnetic interference shielding with high absorption characteristic. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2019**, 123, 310–319.
- 132 Wu, J. W.; Hu, R.; Zeng, S. N.; Xi, W.; Huang, S. Y.; Deng, J. H.; Tao, G. M. Flexible and robust biomaterial microstructured colored textiles for personal thermoregulation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(16), 19015–19022.
- 133 Chen, Y. J.; Li, Y.; Xu, D. H.; Zhai, W. T. Fabrication of stretchable, flexible conductive thermoplastic polyurethane/graphene composites *via* foaming. *RSC Adv.*, **2015**, 5(100), 82034–82041.

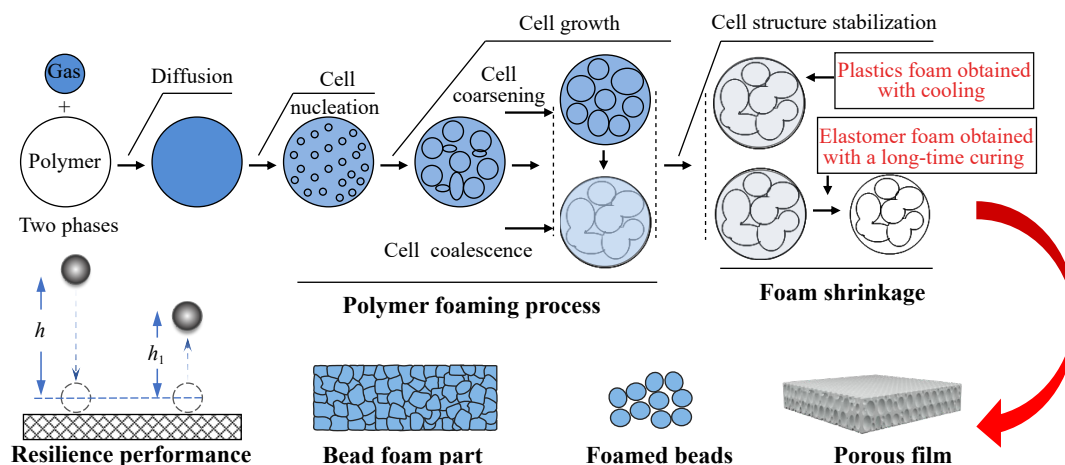
Review

Fundamental Issues for Batch Foaming of Thermoplastic Elastomers with Supercritical Fluids

Wen-tao Zhai*, Jun-jie Jiang

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

Abstract The viscoelasticity of a supercritical fluid batch foaming system is easily controllable, and its processing parameters and equipment are also readily adjustable, making it the most favored technical pathway in the physical foaming of thermoplastic elastomers. This review introduces the literature, research and development history, as well as the current application status of thermoplastic elastomer foams. Firstly, the review clarifies the



* Corresponding author: Wen-tao Zhai, E-mail: zhaitwt3@mail.sysu.edu.cn

basic concepts, technical characteristics, and interaction between thermoplastic elastomer and supercritical fluid. It also discusses the characteristics of “high-elastic foaming” during batch foaming of thermoplastic elastomer, as well as the mechanisms of cell nucleation, growth, and structure shaping, along with regulatory strategies for foam shrinkage in high-elastic state. Secondly, this review examines the preparation methodology for preparing foamed films made from thermoplastic elastomers, the steam-chest molding process applied to thermoplastic elastomer foamed beads, and the strength of the interface between the beads, as well as the mechanism of inter-bead bonding. Additionally, the elastic properties of foam materials made of thermoplastic elastomers based on the chemical structure of molecular chains, cellular structure, and material macrostructure are summarized. Furthermore, the relationship between the structure and elastic properties of thermoplastic elastomer foams is investigated. Finally, the development for the batch foaming of thermoplastic elastomers with supercritical fluids is prospected.

Keywords Thermoplastic elastomers, Physical foaming, Cell nucleation and growth mechanism, Shrinkage, Resilient performance