

## 热塑性聚氨酯微孔发泡材料的表观密度与其力学性能的关系\*

刘 芳<sup>1,2</sup> 赵志刚<sup>1</sup> 杨 雪<sup>1</sup> 潘 鸽<sup>1</sup> 石彤非<sup>1</sup> 许东华<sup>1\*\*</sup> 翟文涛<sup>3\*\*</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(<sup>2</sup>中国科学技术大学应用化学与工程学院 合肥 230026)

(<sup>3</sup>中山大学材料科学与工程学院 广州 510275)

**摘 要** 用高压CO<sub>2</sub>流体通过升温发泡法制备了一系列不同表观密度的热塑性聚氨酯(TPU)微孔发泡材料,探究了TPU发泡材料的表观密度与其力学性能的关系.微孔发泡材料的泡孔结构和表皮结构由扫描电子显微镜表征;不同表观密度材料的力学性能利用万能材料试验机和旋转流变仪表征.研究发现:TPU微孔发泡材料的表观密度主要是由材料皮层厚度占比和泡孔层密度决定的,皮层厚度占比越小和泡孔面积占有率越高,泡沫的表观密度越小;微孔发泡材料在线性应变区的压缩模量 $E$ 与材料表观密度 $\rho$ 的关系为: $E \propto \rho^{1.7}$ ,符合泡沫材料压缩模量与表观密度呈指数关系的基本结论;循环压缩实验中,随微孔发泡材料表观密度减小,损耗百分比增大,残余应变减小;流变实验中,微孔发泡材料的模量随表观密度变化没有明显的变化,阻尼因子 $\tan\delta$ 随泡沫表观密度变化不呈单一的规律性.同时,阐明了微孔发泡材料的压缩模量 $E$ 和损耗百分比随表观密度变化的机理.

**关键词** 聚氨酯微孔发泡材料,皮层,表观密度,力学性能,流变

聚氨酯(PU)泡沫材料具有优良的隔热<sup>[1]</sup>、隔音降噪、减震性能<sup>[2,3]</sup>,应用领域广泛,是PU工业中的研究热点,其中,半硬质类聚氨酯泡沫以其独特的“三明治”结构在汽车<sup>[4-6]</sup>、液化天然气船<sup>[7]</sup>等领域备受青睐.这种“三明治”结构通常以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)或聚氯乙烯(PVC)作表皮材料<sup>[8]</sup>,中间填充聚氨酯泡沫,使材料既具有泡沫的弹性,又具有皮面触感<sup>[9]</sup>.有的聚氨酯泡沫材料可以在发泡成型时一次性形成表皮与泡沫芯材<sup>[6]</sup>,坚实的表皮结构能在提高自身机械性能的同时降低密度<sup>[10]</sup>,因此其综合性能有显著的提高,具有良好的振动能量吸收性,多用于缓冲、减振领域<sup>[11-13]</sup>;此外,泡沫的表皮层能精确地复制表面形状及花纹,广泛应用于汽车内饰件<sup>[14,15]</sup>,如方向盘<sup>[6]</sup>、扶手<sup>[8]</sup>等,以及家居<sup>[16]</sup>、防护用具<sup>[17]</sup>等领域.

研究人员广泛地开展了PU泡沫的结构与性能关系的研究,特别是材料密度对力学性能的影响.例如Goods等较早地研究了反应固化的闭孔聚氨酯泡沫密度与模量以及压缩强度间的关系<sup>[18]</sup>;Saint-Michel等研究了一系列高密度反应固化的硬质聚氨酯泡沫的力学行为<sup>[19]</sup>.研究对象主要集中在反应固化的硬质聚氨酯泡沫,并通过大量的实验得到反应固化的硬质泡沫材料的密度与基本力学性能的数学关系式<sup>[18-20]</sup>.对于热塑性聚氨酯(TPU)泡沫,目前主要研究的是均一型泡沫的结构与性能的关系,泡孔结构如孔径大小、泡孔密度等对泡沫的力学性能有很大的影响<sup>[21,22]</sup>.而对非均一型TPU泡沫的结构与力学性能的关系,有少量文献报道,例如具有皮芯结构的泡沫,其皮层结构的厚度对泡沫的力学性能有一定的影响<sup>[23,24]</sup>,拉伸实验中,皮层越厚,应力集中现象

\* 2020-10-26收稿, 2020-12-10修稿, 2021-01-11网络出版; 吉林省科技发展计划支持项目(自然科学基金)(基金号 20200201239JC)、国家自然科学基金面上项目(基金号 51873226)和高分子物理与化学国家重点实验室开放课题基金(基金号 2019-10)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: dhxu@ciac.ac.cn; zhait3@mail.sysu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2020.20236

越严重<sup>[24]</sup>。但是, 目前对于具有皮芯结构的TPU泡沫的表观密度与力学性能的关系依然不清楚。

本文以高压二氧化碳流体为物理发泡剂, 采用升温发泡法制备了一系列不同表观密度的TPU微孔发泡材料, 通过对比材料的皮层厚度和泡孔结构, 结合循环压缩实验和流变实验的结果, 探究了TPU微孔发泡材料的表观密度与其力学性能的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

聚酯型TPU树脂(BTE85AU)由台湾日胜公司提供, 高压CO<sub>2</sub>气体(纯度为99.9%)由宁波万里气体公司提供。采用模压的方法制备了厚度为1 mm的TPU薄片, 用于后续TPU微发泡材料的制备。

采用高压CO<sub>2</sub>流体升温发泡的方法制备了TPU微孔发泡片材。在室温下, 将TPU薄片放置于高压釜中, 饱和压力为4 MPa, 饱和时间为12 h。饱和完成后, 高压釜卸压, 转移出TPU片材(转移时间约为1 min), 将其放置于不同温度的甘油浴(90、95、100、110 °C)中加热发泡, 发泡时间为20 s。然后将发泡样品置于冰水浴中冷却定型。通过控制不同的发泡温度, 制得不同皮层厚度和表观密度的TPU泡沫材料<sup>[24]</sup>。

将未发泡的热压成型的TPU片材命名为TPU0, 将90、95、100和110 °C发泡后的TPU泡沫分别命名TPU1、TPU2、TPU3和TPU4。

### 1.2 仪器设备和测试条件

样品的微观结构用S-4800型场发射扫描电镜(日本日立公司)观察, 扫描电镜所用电压为10 kV; 根据扫描电镜的图片, 利用Image J软件, 测量单个泡孔的面积 $S$ , 然后利用圆面积公式 $S = \pi r^2$ , 得到泡孔的半径 $r$ , 进而得到泡孔孔径 $x$  ( $x = 2r$ ), 最后用孔径尺寸处于某一范围的泡孔的个数 $n$ 除以测量区域内总泡孔个数 $N$ , 即得到该区域泡孔的孔径分布百分比; 利用Photoshop软件, 用自由选择工具对某一区域内泡孔进行选择, 用泡孔的像素比总像素可得到泡孔面积占有率; 单向压缩、循环压缩实验在INSTRON-5869型材料试验机(美国Instron公司)上进行, 压缩速度为0.6 mm/min, 温度为室温; 样品在不同压力(1~5 N)下的流变性能用ARES-G2(美国TA公司)流变仪通过频率扫

描实验获得, 所用夹具为25 mm平行板, 角频率为0.1~100 rad/s, 采用应变在为线性应变区内, 温度为25 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

在扫描电镜下观察其切面, 得到了TPU泡沫的泡孔结构。图1是以TPU1为例的TPU泡沫结构示意图, 材料左右两边为表皮层, 中间为泡孔层。从图1可以看出, 材料的泡孔分布不均, 靠近皮层部分的泡孔比较稀疏, 同时泡孔尺寸往往较大, 可能的原因是饱和TPU片材表层中的CO<sub>2</sub>流体在从高压釜转移至加热介质过程中发生了大量逃逸<sup>[25]</sup>。对饱和后的样品进行解吸附试验, 计算出气体的逃逸程度约为11.9%左右, 表层降低的CO<sub>2</sub>流体浓度增加了泡孔成核的能垒, 从而导致靠近皮层的泡孔少<sup>[25]</sup>。同时观察到泡孔层中间部分的孔尺寸较小且比较密集。上述现象导致TPU泡沫的密度分布不均一, 中间泡孔层的孔径也不均一。

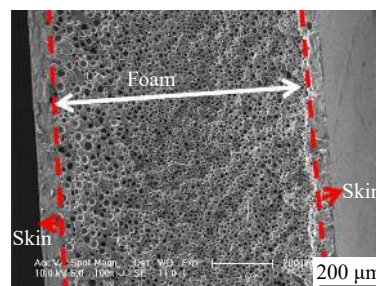


Fig. 1 Cell morphology of TPU microcellular foam across the thickness direction (taking TPU1 as an example).

根据图2(a)的扫描电镜结果可以看出, TPU泡沫中的泡孔结构以闭孔结构为主。图2(b)为相应材料的孔径大小分布, TPU2和TPU3的孔径分布比TPU1和TPU4的宽。根据图2(b)结果还可以看出, 本文制备的TPU泡沫属于孔尺寸较小的TPU微孔发泡材料(泡沫直径1~30 μm)<sup>[25]</sup>。

设不同泡沫材料的总厚度为 $d$ , 皮层总厚度为 $d_{\text{layer}}$ , 皮层占比为 $D(\%)$ ,  $D = d_{\text{layer}}/d \times 100\%$ , 同时对每个样品的泡孔面积进行统计, 得到了材料泡孔面积占泡沫层总面积的百分比 $F$ ; 对泡孔数据进行分析, 计算出4种材料的平均孔径 $\bar{x}$ 。为了表征不同密度的材料泡孔的均匀度, 计算了发泡

材料泡孔的均方差与平均孔径的比值 $\lambda = \sqrt{S^2}/\bar{x}$  [26],  $\lambda$ 值越小, 泡孔均匀度越高. 以上关于TPU泡沫结构相关的参数结果见表1. 在表1中观察到, 表皮层厚度占比越小, 泡孔面积占有率越高(泡沫层孔壁厚度相应越小), TPU泡沫的表观密度越小, 因此, TPU泡沫的表观密度主要是由材料表皮层厚度占比和泡孔层的泡孔面积占有率决定的. 泡孔材料的密度、孔径大小和孔径分布对材料的力学性能都有一定的影响[27,28]. 由于本文中4种泡沫材料的孔径和孔径分布的差异没有其密度的差异明显, 因此没有进一步考察TPU泡沫的孔径大小和孔径分布对力学性能的影响.

## 2.2 压缩性能

利用单向压缩实验对未发泡和发泡样品的压缩性能进行表征, 图3为最大应变70%时的压缩应力随应变变化曲线. 结合局部放大图, 发泡材料的压缩应力在压缩范围内可以分为3个阶段: 在小应变情况下, 材料的压缩应力随应变的变化很小, 为缓慢的线性增长; 随应变增大, 压缩应力进入非线性区, 材料发生屈服; 应变进一步增

大, 压缩应力进入快速增长区, 表现为应变硬化. 这种现象在泡孔类材料中已有报道[20,28]. 此外, 在图3中发现, TPU0在应变小于5%时就发生应变硬化. 对于发泡样品, 随泡沫材料表观密度降低, 材料进入应变硬化的临界应变值也越大, 这是因为材料表观密度越小, 泡孔面积占有率越高, 在压缩过程中只有在更大应变下材料才进入密实化区域, 从而发生应变硬化. 图3观察到的TPU泡沫开始进入应变硬化的临界应变值随泡沫表观密度的变化规律与我们早期研究的反应型聚氨酯硬泡的变化规律是一致的[26].

同时, 进一步研究了TPU泡沫的线性应变区的压缩模量 $E$ 与材料表观密度 $\rho$ 的关系, 如图4所示, 并与反应型聚氨酯泡沫进行了比较[18-20]. 本文TPU泡沫的压缩模量与表观密度的关系为:

$$E \propto \rho^{1.7} \quad (1)$$

与经典硬质泡沫Gibson-Ashby关系中模量与密度的关系( $E \propto \rho^{1.2}$ ) [29]是一致的. TPU泡沫的压缩模量随密度变化的机理将在后面进一步讨论.

图5为4个发泡材料最大应变为70%的5次循

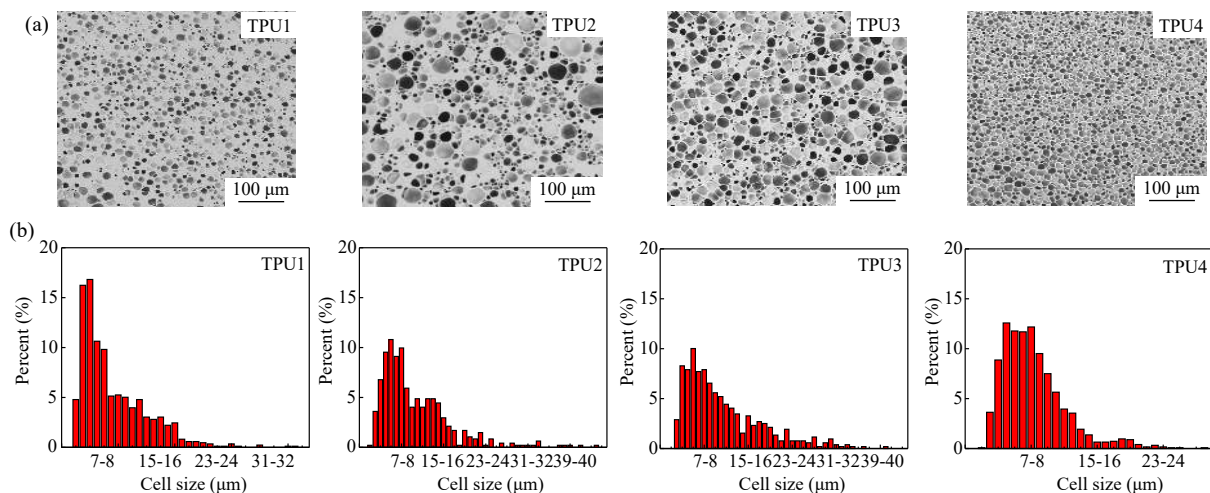
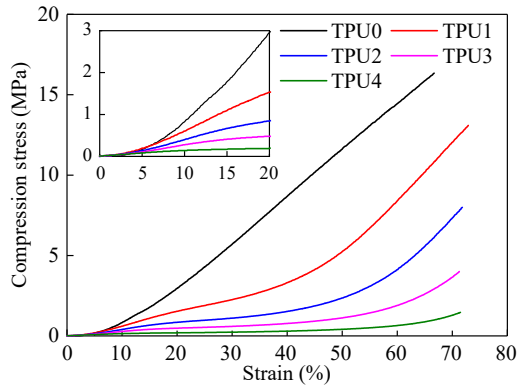


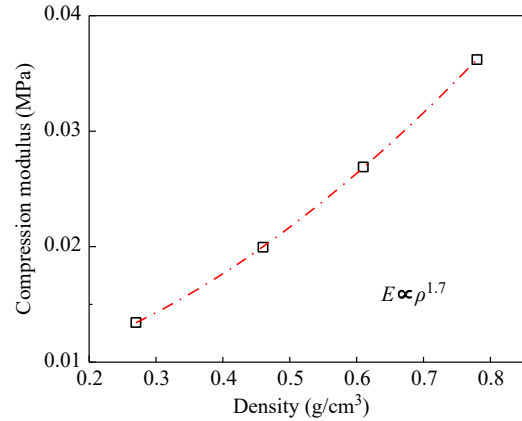
Fig. 2 (a) SEM images of the cell structure of TPU foam (middle region of foam was shown as example); (b) Cell size distribution for all cell in the foam.

Table 1 Structure parameters of TPU foams.

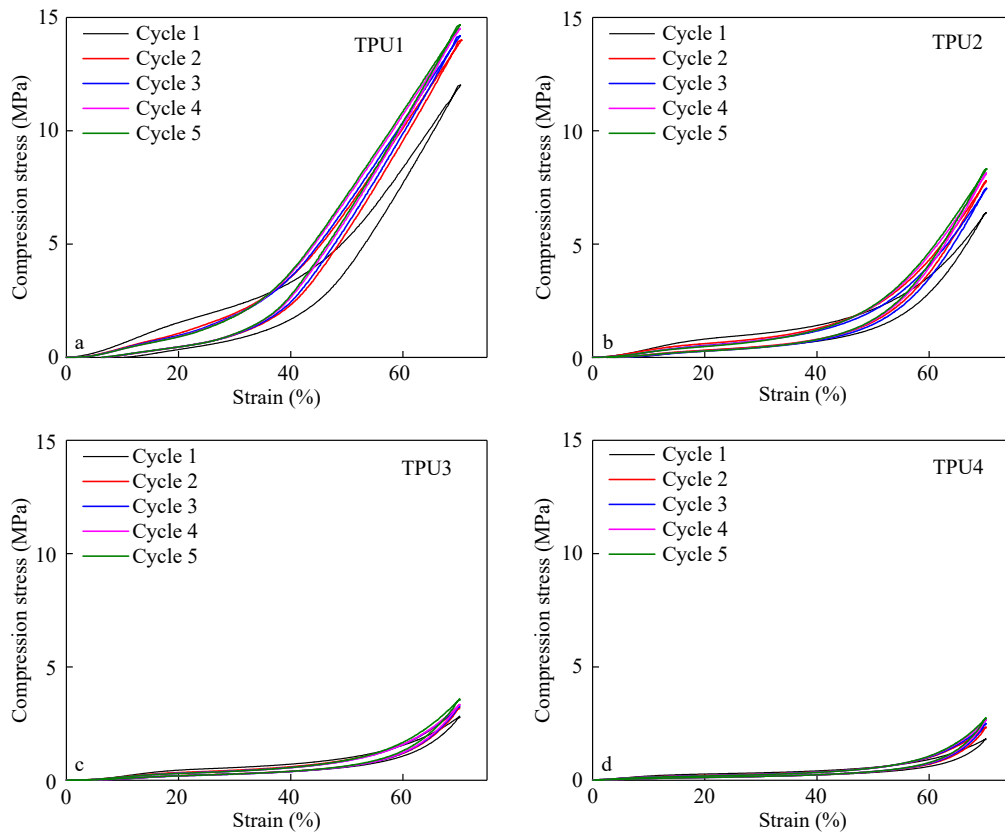
Foam	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_{\text{layer}}$ (μm)	$D$ (%)	$F$ (%)	$\bar{x}$ (μm)	$\lambda$
TPU0	1.20±0.02	—	100	—	—	—
TPU1	0.78±0.01	113.60±12.28	11.36±1.22	41.63±4.03	6.74±4.69	0.696
TPU2	0.61±0.01	79.90±12.01	7.68±1.15	50.48±4.95	10.30±7.24	0.703
TPU3	0.46±0.01	50.81±15.03	4.62±1.37	61.50±4.03	10.99±7.27	0.662
TPU4	0.27±0.02	29.01±5.32	2.04±0.37	71.25±2.56	7.95±4.55	0.573



**Fig. 3** Relationship between uniaxial compressive stress and strain of TPU samples.



**Fig. 4** Compression modulus for the TPU foam specimens as a function of apparent density. The correlation coefficient of the nonlinear curve fitting is above 0.999.



**Fig. 5** Relationship between stress and strain in cyclic compression tests of (a) TPU1, (b) TPU2, (c) TPU3 and (d) TPU4 at a maximum strain of 70%.

环压缩实验结果. 在最大应变为70%时, 4个样品全部出现应变硬化, 其程度随表观密度减小而降低. 对每次压缩的曲线进行积分, 得到了4个样品5次循环的损耗能量(hysteresis energy, 下文中用 $He$ 表示)和损耗百分比(hysteresis, 下文中用 $H$ 表示). 损耗百分比为损耗能量占总能量的比例, 可以用以下公式计算<sup>[28]</sup>:

$$He = A_{\text{loading}} - A_{\text{unloading}} \quad (2)$$

$$H = \frac{A_{\text{loading}} - A_{\text{unloading}}}{A_{\text{loading}}} \quad (3)$$

其中,  $A_{\text{loading}}$ 和 $A_{\text{unloading}}$ 为压缩过程和回复过程的面积, 分别代表压缩过程和回复过程的能量.  $He$ 值越大, 说明材料损耗的能量越多;  $H$ 越大, 材料相对滞后越大, 耗能越多, 通常以损耗百

分比和残余应变来定量的评价材料的回弹性<sup>[25]</sup>.

图6为TPU1-TPU4在最大应变为20%的循环压缩实验后, 泡孔结构的扫描电镜结果. 从图3可知, 材料在应变20%时已发生屈服, 而图6表明样品屈服后、应变硬化前泡孔结构并未发生明显破坏. 因此, 进一步观察了样品进入应变硬化区后的泡孔的形貌, 如图7所示.

循环压缩过程中损耗能量和损耗百分比的结果如图8所示. 图8(a)为各表观密度的TPU微孔发泡材料的损耗能量随表观密度的变化, 材料表观密度减小, 损耗能量下降; 图8(b)为5次循环压缩中损耗百分比随表观密度的变化, 材料表观密度减小, 损耗百分比增大; 图8(c)为压缩循环后的残余应变曲线, 材料密度越小, 残余应变越小. 可以看到泡沫材料初次和第二次压缩的结果变化较大, 随循环次数增加, 最终逐渐趋于稳定, 这种现象在其他热塑性聚氨酯泡沫的拉伸实验中也存在<sup>[30]</sup>. 初次循环的损耗百分比变化大, 一方面

可以通过破坏泡沫中硬段之间的氢键来解释<sup>[30]</sup>, 另一方面是泡孔在初次压缩时泡孔孔壁发生大弯曲形变, 回复后产生永久形变, 损耗了能量<sup>[31]</sup>; 随循环次数增加, 材料硬段的破坏程度逐渐稳定, 且泡孔形成了稳定的形变机制, 因而损耗百分比最终逐渐趋于稳定. 在拉伸实验中, 文献报道TPU泡沫硬段结构的破坏和泡孔结构的部分破坏是产生损耗的主要原因<sup>[30]</sup>, 本实验中, 材料受压缩发生应变硬化后的泡孔结构没有看到明显的破坏(图7), 因此认为材料的损耗主要来自TPU基体硬段结构的破坏. TPU泡沫的损耗百分比随表观密度变化的机理将在后面进一步讨论.

### 2.3 不同压力下的流变性能

泡沫材料往往是在一定的受力条件下使用的, 因此这里利用流变仪对未发泡样品和发泡样品在25 °C进行不同压力(1~5 N)下的流变测试, 以表征其流变性能.

图9为未发泡材料TPU0的测试结果, 图10、

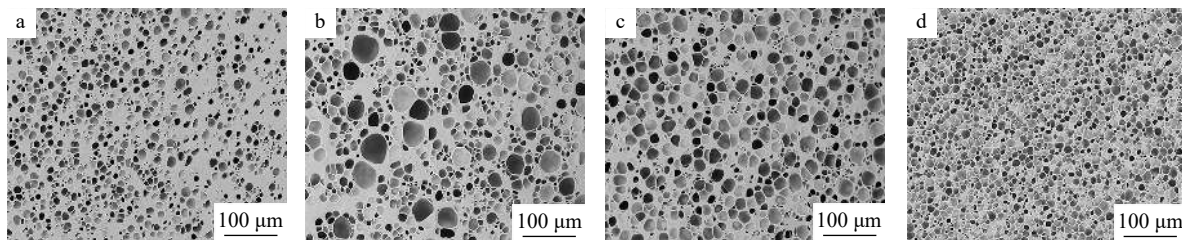


Fig. 6 SEM images of cell structure after cyclic compression of TPU foams at a maximum strain of 20%: (a) TPU1, (b) TPU2, (c) TPU3 and (d) TPU4.

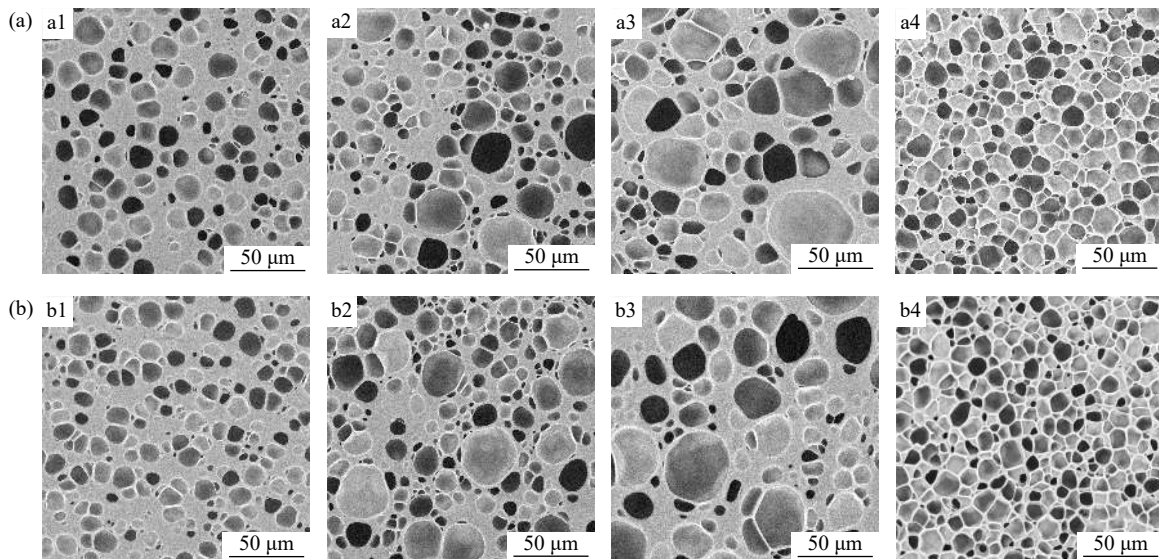
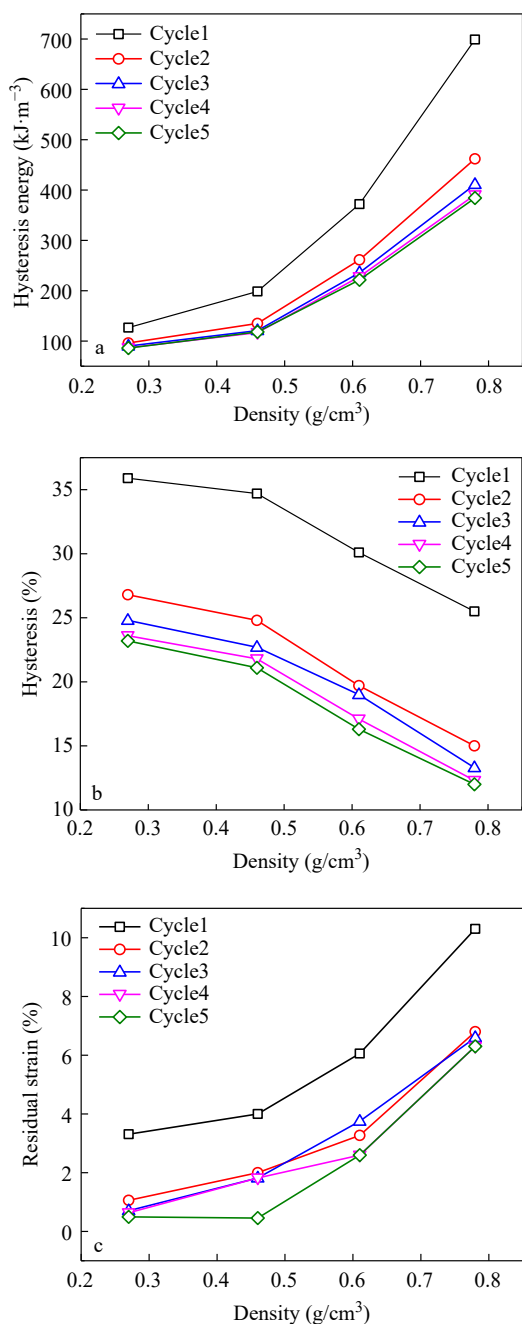
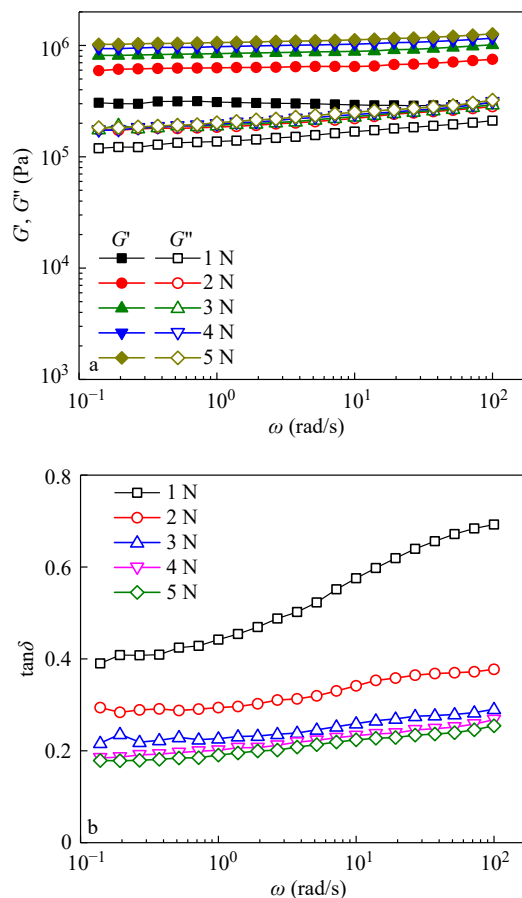


Fig. 7 SEM images of cell structure before (a) and after (b) cyclic compression of TPU foams at a maximum strain of 70%, and (a1)–(a4) and (b1)–(b4) represent TPU1, TPU2, TPU3 and TPU4, respectively.



**Fig. 8** Variation curve of hysteresis energy (a), hysteresis (b) and residual strain (c) versus materials' apparent density.

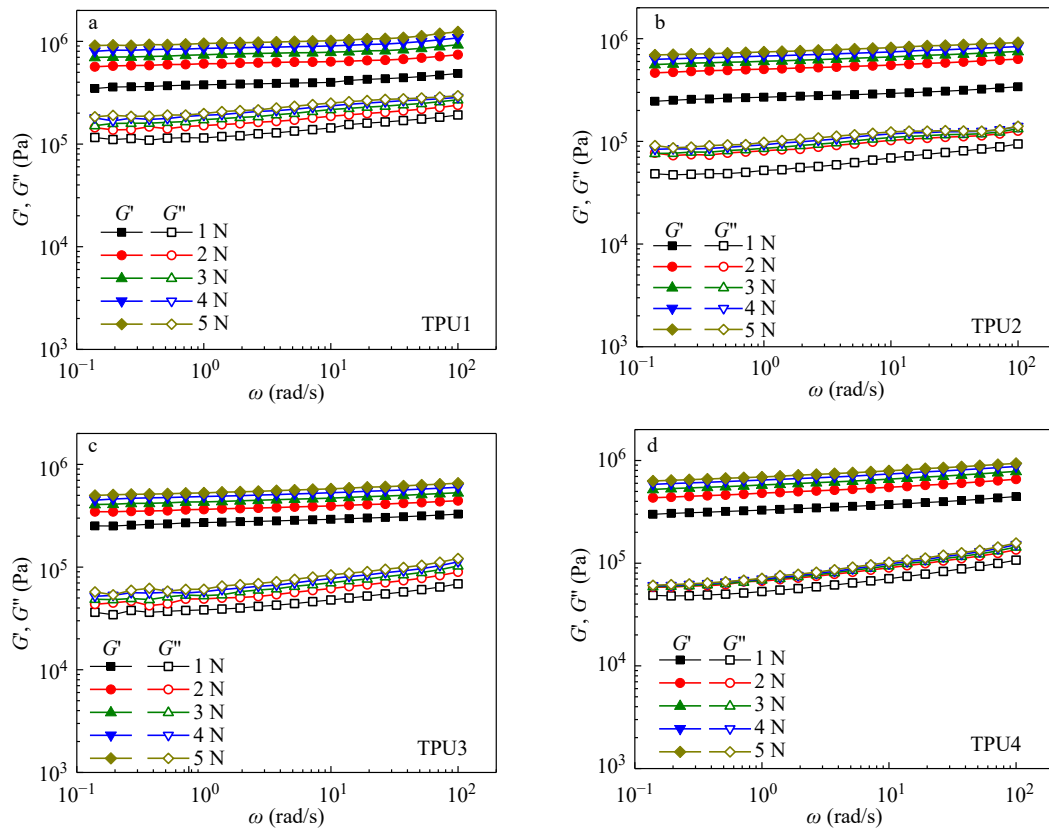
图11为发泡材料的结果. 与未发泡材料相比, 发泡材料的储能模量和损耗模量都有所下降, 但发泡材料的比模量(用表观密度归一化的模量)都远高于未发泡聚氨酯. 随着压力增大, TPU0和发泡材料的储能模量和损耗模量都增大, 损耗角正切值随压力的增大而减小, 这可能是因为在加压过程中, 泡孔发生弹性形变或基体中的高分子链发生拉伸, 储存了更多的能量, 弹性模量增加, 则损耗的能量减小. 相应地观察到, TPU0和发泡材



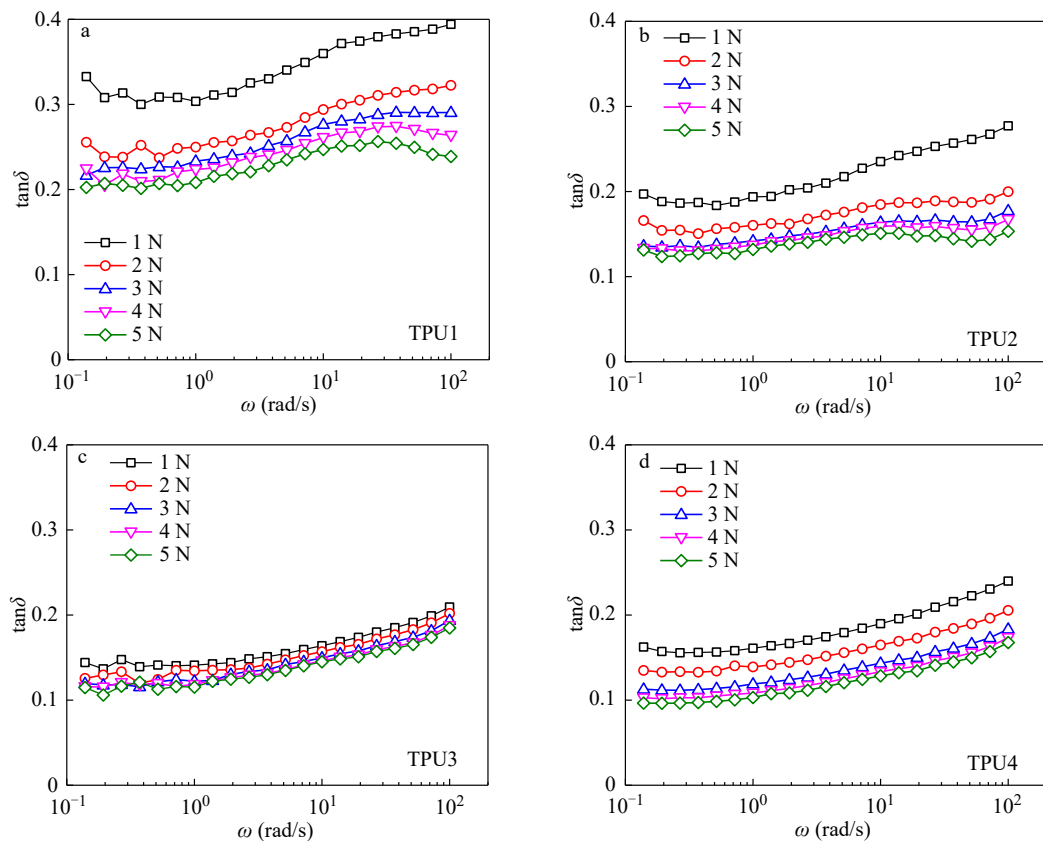
**Fig. 9** (a) Storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) of TPU0 with angular frequency under different pressures; (b)  $\tan\delta$  of TPU0 under different pressures.

料的损耗角正切值 $\tan\delta$ 随压力增加而降低(图9(b)和图11), 这一现象与关于反应型聚氨酯硬泡的损耗角正切值随压力(1~5 N)增加而降低是一致的<sup>[26]</sup>, 但是, 与关于冲击防护材料使用的反应型聚氨酯软泡或半硬泡的损耗角正切值随压力(1~5 N)增加几乎不变是不一致的<sup>[28]</sup>. 产生上述差异的原因, 可能与不同的泡沫材料在受力情况下, 泡孔发生弹性形变的程度或基体中的高分子链是否发生拉伸取向相关, 本文没有对这背后的机理做更深入的探讨.

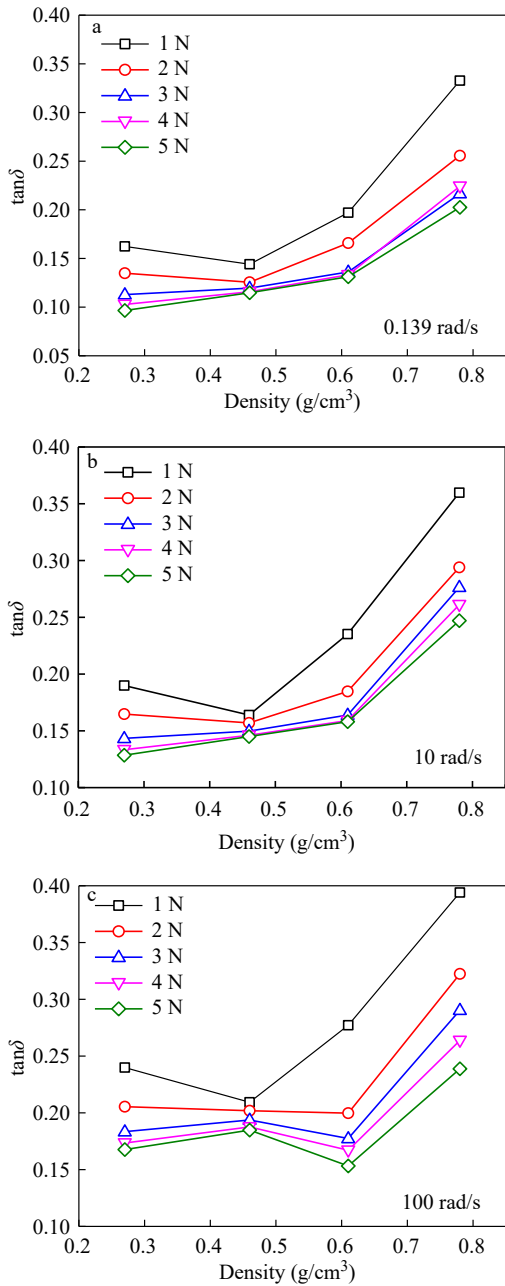
4种发泡材料在不同实验频率下 $\tan\delta$ 随表观密度的变化如图12所示. 随材料表观密度的减小, 泡沫在低频时(0.139和10 rad/s)以及高频时(100 rad/s)的 $\tan\delta$ 随表观密度的变化没有观察到单一的规律性. 图12中阻尼因子 $\tan\delta$ 随表观密度的变化与循环压缩实验中图8(b)观察到的材料的损耗百分比随材料的表观密度降低而增加的现象不一致. Hilyard在其关于低密度泡沫塑料的著作中提到, 损耗百



**Fig. 10** Changes in storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) with angular frequency ( $\omega$ ) for (a) TPU1, (b) TPU2, (c) TPU3, and (d) TPU4 under different pressures.



**Fig. 11** Change of  $\tan\delta$  with angular frequency of (a) TPU1, (b) TPU2, (c) TPU3, and (d) TPU4 under different pressures.



**Fig. 12** Change of  $\tan\delta$  with apparent density of the samples at the frequency of (a) 0.139 rad/s, (b) 10 rad/s and (c) 100 rad/s.

分比 $H$ 是在大应变条件下, 以恒定的应变速率静态压缩得到的结果, 而 $\tan\delta$ 是在小应变谐波变形条件下, 损耗能量与储存能量的比值, 因此在不同的形变条件下, 泡孔变形的微观力学是不同的<sup>[29]</sup>. 不同的变形方式对于泡孔的变形可能是不一样的, 这样最终会导致不同的泡沫材料的损耗外界能量的能力可能是不一致的. 例如关于反应型聚氨酯硬泡的 $\tan\delta$ 随密度的变化规律与循环压缩实验中的损耗百分比随材料的密度变化规律是一致

的<sup>[26]</sup>, 而在关于冲击防护材料使用的反应型PU软泡或半硬泡的工作中,  $\tan\delta$ 和损耗百分比随密度都没有明显的规律, 但 $\tan\delta$ 随振动剪切模式的频率变化的趋势与循环压缩实验中的损耗百分比随压缩速率的变化趋势也不一致<sup>[28]</sup>. 根据上述讨论, 泡沫材料结构的不一致, 施加一定轴向力下的振动剪切模式和循环压缩实验中的对泡孔的变形可能不同, 最终导致 $\tan\delta$ 值和循环压缩实验中的损耗百分比随泡沫材料的密度变化的规律可能一致也可能不一致.

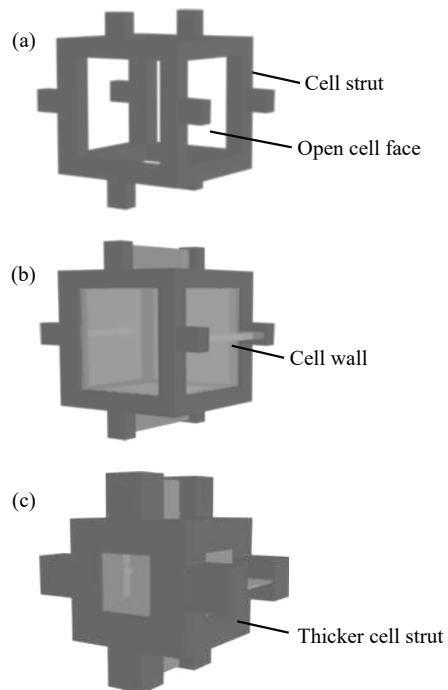
## 2.4 讨论

### 2.4.1 压缩模量随表观密度的变化

泡孔材料密度与压缩模量的关系公认的是Gibson-Ashby关系<sup>[20,29]</sup>, 是以硬质泡沫结构为基础建立的模型, 开孔泡沫结构模型如图13(a), 所有的聚合物都位于“棱柱”, 故材料的刚性主要来自泡孔棱柱的弯曲<sup>[18]</sup>, 这种情况下模量与密度的关系为:

$$\frac{E}{E_0} \approx \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 \quad (4)$$

闭孔型泡沫中聚合物除了位于棱柱, 还分布于泡孔壁, 其结构模型如图13(b), 因此在受到力



**Fig. 13** (a) Model of open-cell foam<sup>[18]</sup>; (b) Model of closed-foam (Reprinted with permission from Ref.[18]; Copyright (1998) John Wiley and Sons); (c) Model of the TPU microcellular foam.

的作用时,材料的刚性除了泡孔棱柱的弯曲,还有由于棱柱弯曲引起的泡孔壁的拉伸,以及泡孔内的气压<sup>[19]</sup>,因此材料模量与密度的关系为:

$$\frac{E}{E_0} \approx \varphi^2 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 + (1-\varphi) \frac{\rho}{\rho_0} + \frac{P_i(1-2\nu)}{E_0(1-\rho/\rho_0)} \quad (5)$$

式中 $E$ ,  $\rho$ 为泡沫的模量和密度,  $E_0$ ,  $\rho_0$ 为与泡沫对应的基体材料的模量和密度;  $\varphi$ 表示模型棱柱中聚合物分数,  $\nu$ 为泡沫的泊松比,  $P_i$ 为泡孔内气体压力,一般情况下 $P_i$ 较小,气压的影响可以忽略,则模量与密度的关系为:

$$\frac{E}{E_0} \approx \varphi^2 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 + (1-\varphi) \frac{\rho}{\rho_0} \quad (6)$$

前人对泡沫材料的模量与密度的关系进行了大量研究,得出反应固化闭孔PU泡沫模量与密度的关系为:  $E \propto \rho^{1-2}$ <sup>[18-20,29]</sup>, 本文研究的TPU泡沫,模量与密度的关系为:  $E \propto \rho^{1.7}$ , 这个结果与前人对反应型泡沫的研究( $E \propto \rho^{1-2}$ )是一致的,以Gibson-Ashby的模型为基础,可以认为具有皮层结构的TPU泡沫材料相当于模型的棱柱变厚,如图13(c),近似看作集中在棱柱上的聚合物比例增加,因此棱边聚合物分数 $\varphi$ 虽然小于1,但大于普通闭孔泡沫,则公式(6)中右边第二项变小,因此材料杨氏模量与密度的关系的指数更接近2;对于热塑性泡沫, Progelhof等和Iremonger等研究了密度均一型闭孔泡沫的压缩模量与密度的关系<sup>[32,33]</sup>,密度均一型泡沫的压缩模量与密度呈2次方关系; Shen等研究了具有密度梯度的泡沫其压缩模量与密度的关系近似线性变化<sup>[27]</sup>. 本文的TPU泡沫压缩模量与密度关系的幂指数为1.7,低于密度均一型泡沫压缩模量与密度的2次方关系而大于密度梯度型泡沫压缩模量与密度的线性关系,这与本文具有皮层结构的泡沫存在一定程

度的密度梯度是相关联的.

#### 2.4.2 损耗百分比随表观密度的变化

在循环压缩测试中,损耗百分比表示在压缩过程中的能量损耗.在大部分关于聚合物泡沫损耗百分比的研究中,随泡沫密度降低,损耗百分比减小<sup>[34]</sup>,而本实验中,损耗百分比随表观密度减小而增大,这种现象在其他PU泡沫中也存在<sup>[35,36]</sup>,通常情况下,泡沫的损耗是在大应变下硬段结构发生不可逆的破坏导致的<sup>[30]</sup>,但同时,也存在这种情况,泡沫的密度越高,PU基体含量越高,被强力压缩后,在基体支撑下恢复得越完全<sup>[35]</sup>,则损耗减少,这与我们的实验结果是一致的.

### 3 结论

本文探究了4种不同表观密度的TPU微孔发泡材料的表观密度与其力学性能的关系.TPU泡沫的表皮层厚度占比和泡孔层的泡孔面积占有率是决定材料表观密度的主要因素,表皮层厚度占比越低,泡孔面积占有率越高,材料表观密度越小,进而影响材料的力学性能.压缩实验结果表明,TPU泡沫的压缩模量与表观密度的关系为:  $E \propto \rho^{1.7}$ ,上述指数关系可以用Gibson-Ashby闭孔泡沫模型的棱柱增厚来近似解释.泡沫的表观密度越高,聚氨酯基体含量越高,因此在循环压缩实验中,高密度的材料在基体支撑的作用下具有更小的损耗百分比.流变实验结果显示,TPU泡沫材料的表观密度对阻尼因子 $\tan\delta$ 有一定的影响,但不呈现单一的规律性.通过本研究发现,TPU微孔发泡材料的表观密度对力学性能有很大的影响,对了解TPU材料结构和性能的关系有重要意义.

### REFERENCES

- Zhang W, Lei Y, Li X T, Shao H M, Xu W D, Li D S. *Mater Lett*, 2020, 267: 127542
- Sung G, Kim J S, Kim J H. *Polym Adv Technol*, 2018, 29(2): 852-859
- Li Ting(李婷), Zhang Guangcheng(张广成), Chen Ying(陈莹), Chen Ting(陈挺), Zhang Xiao(张晓), Zhang Yougang(张友刚), Peng Hua(彭华). *Engineering Plastics Application(工程塑料应用)*, 2008, (12): 5-8
- Zhao Hengping(赵恒平), Cao Cheng(曹铨), Zhao Jun(赵军), Shen Chen(沈沉), Zhao Yi(赵怡). *Chemical Propellants & Polymeric Materials(化学推进剂与高分子材料)*, 2019, 17(2): 72-75
- Sun Gang(孙刚), Liu Yu(刘预), Feng Fang(冯芳), Sun Hongguang(孙洪广), Bian Kaisheng(边开胜), Hu Keao(胡克鳌). *Materials Reports(材料导报)*, 2006, (3): 29-32, 36

- 6 Fan Caifa(范才发), Yao Qingjin(么庆金), Wan Xiaolong(万小龙). *Polyurethane Industry(聚氨酯工业)*, 2019, 29(6): 31–33
- 7 Sun Xiaowei(孙小伟), Sun Junkun(孙军坤), Yu Wei(俞炜), Zhang Hongbin(张洪斌). *Polyurethane Industry(聚氨酯工业)*, 2018, 33(3): 5–9
- 8 Ye Jianmin(叶建民), Zhang Junhua(张军华). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2017, (7): 94–98
- 9 Song Yuanjun(宋元军), Li Na(李娜). *Chemistry and Adhesion(化学与粘合)*, 2010, 32(2): 19–21
- 10 Zhang Li(张莉), Zhao Xiuwen(赵修文), Zhang Ligu(张利国), Li Bo(李博), Zhang Tao(张涛). *Chemical Propellants & Polymeric Materials(化学推进剂与高分子材料)*, 2014, 12(1): 41–44, 48
- 11 Jiang Tao(蒋涛), Yu Kailun(余恺伦), Zhao Hui(赵辉), Hao Tonghui(郝同辉), Zhang Qunzhao(张群朝). *Journal of Hubei University (Natural Science)(湖北大学学报(自然科学版))*, 2018, 40(6): 106–111
- 12 Zhao Tingting(赵婷婷), Wang Jianhua(王建华). *China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料)*, 2015, 32(4): 45–48
- 13 Zhao Weiming(赵卫鸣), Zhao Xiuwen(赵修文), Zhang Ligu(张利国), Li Bo(李博), Zhang Tao(张涛), Zhang Li(张莉). *Chemical Propellants & Polymeric Materials(化学推进剂与高分子材料)*, 2018, 16(6): 48–50
- 14 Qiao Leilei(乔磊磊), Liu Qian(刘倩), Li Huabin(李华斌), Lan Ping(蓝平), Liao Pingan(廖平安). *New Chemical Materials(化工新型材料)*, 2016, (6): 22–24
- 15 Han Baole(韩宝乐), Yu Wenjie(于文杰), Xu Guide(徐归德). *Chemical Propellants & Polymeric Materials(化学推进剂与高分子材料)*, 2007, (1): 1–6
- 16 Zhou Zhengxin(周正欣), Xu Xiangqing(徐翔青). *Polyurethane Industry(聚氨酯工业)*, 1999, (2): 9–11
- 17 Yao Kejian(姚克俭). *Dawn Chemical(黎明化工)*, 1995, (6): 13–14
- 18 Goods S H, Neuschwanger C L, Henderson C C, Skala D M. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68(7): 1045–1055
- 19 Saint-Michel F, Chazeau L, Jean-Yves Cavallé, Chabert, E. *Compos Sci Technol*, 2006, 66(15): 2700–2708
- 20 Philip C, Miller T, Sina T. *Polym Polym Compos*, 1999, 7(2): 117–124
- 21 Wang X C, Jing X, Peng Y Y, Ma Z K, Liu C T, Turng L S, Shen C Y. *Polym Eng Sci*, 2016, 56(3): 319–327
- 22 Wang G L, Wan G P, Chai J L, Li B, Zhao G Q, Mu Y, Park C B. *J Supercrit Fluids*, 2019, 149: 127–137
- 23 Kumar V, Suh N P. *Polym Eng Sci*, 1990, 30(20): 1323–1329
- 24 Ge C B, Wang S P, Zhai W T. *J Cell Plast*, 2020, 56(2): 207–226
- 25 Ge Chengbiao(戈成彪). *Microcellular Thermoplastic Polyurethane Foam: Structural Regulation and Performance(微孔热塑性聚氨酯泡沫结构调控与性能研究)*. Doctoral Dissertation of University of Chinese Academy of Sciences(中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所)博士学位论文), 2018
- 26 Zhang Huanhuan(张欢欢), Wang Jie(王杰), Huang Gang(黄刚), Zhan Hongjun(占宏君), Shi Tongfei(石彤非), Xu Donghua(许东华), Yao Weiguo(姚卫国). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2016, (10): 1447–1454
- 27 Shen Q, Xiong Y L, Yuan H, Luo G Q, Liang X, Zhang L M. *J Phys: Conf Ser*, 2013, 419: 012009
- 28 Tang M, Huang G, Zhang H H, Liu Y L, Chang H J, Song H Z, Xu D H, Wang Z G. *ACS Omega*, 2017, 2(5): 2214–2223
- 29 Hilyard, N. C. *Low Density Cellular Plastics Physical Basis of Behaviour*. London: Chapman and Hall, 1994. 1–20
- 30 Chen Y J, Li T, Xu D H, Zhai W T. *RSC Adv*, 2015, 5(100): 82034–82041
- 31 Wang X C, Zhu Q S, Dong B B, Wu H H, Liu C T, Shen C Y, Turng L S, Geng T. *Polym Test*, 2019, 79: 106043
- 32 Progelhof R C, Throne J L. *Polym Eng Sci*, 1979, 19(7): 493–499
- 33 Iremonger M J, Lawler J P. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25(5): 809–819
- 34 Sun X F, Kharbas H, Turng L S. *Polym Eng Sci*, 2015, 55(11): 2643–2652
- 35 Kreter P E. *J Cell Plast*, 1985, 21: 306–310
- 36 Hilyard N C. *Low Density Cellular Plastics Physical Basis of Behaviour*. London: Chapman and Hall, 1994. 11–14, 227–261

## Relationship between Apparent Density and Mechanical Properties of Microcellular Thermoplastic Polyurethane Foam

Fang Liu<sup>1,2</sup>, Zhi-gang Zhao<sup>1</sup>, Xue Yang<sup>1</sup>, Ge Pan<sup>1</sup>, Tong-fei Shi<sup>1</sup>, Dong-hua Xu<sup>1\*</sup>, Wen-tao Zhai<sup>3\*</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022) (<sup>2</sup>School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(<sup>3</sup>School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

**Abstract** A series of microcellular thermoplastic polyurethane foams with different apparent densities were prepared by temperature-increasing foaming method with high-pressure CO<sub>2</sub> as blowing agent, and the relationship between the apparent density and mechanical properties was investigated. The structure of microcellular thermoplastic foam was characterized by scanning electron microscopy. The mechanical properties of the materials with different apparent densities were characterized by universal material testing machine and rotational rheometer. The results show that the apparent density of the microcellular thermoplastic polyurethane foam is mainly determined by the thickness ratio of the skin layer and the area occupation of cell. The smaller the ratio of the thickness of the skin layer and the higher the area occupation of cell, the smaller the foam density; the relationship between compression modulus  $E$  and apparent density  $\rho$  of the samples in the linear strain region is as follows:  $E \propto \rho^{1.7}$ , which is consistent with the basic conclusion that the relationship between modulus and density of foam materials is exponential; in the cyclic compression experiment, as the density of the foam material decreases, the residual strain decreases, and the hysteresis increase; in the rheological experiment, the modulus of the foamed material does not change significantly with the density, and the damping factor  $\tan\delta$  does not vary monotonically with the foam density. At the same time, the dependence of compression modulus  $E$  and hysteresis with foam density was also explained.

**Keywords** Microcellular thermoplastic polyurethane foam, Skin, Apparent density, Mechanical properties, Rheology

\* Corresponding authors: Dong-hua Xu, E-mail: dhxu@ciac.ac.cn

Wen-tao Zhai, E-mail: zhaitw3@mail.sysu.edu.cn