http://pmse.scu.edu.cn

# 超临界$CO_2$辅助热塑性聚氨酯/热塑性聚酯弹性体的发泡及其回弹特性

周梓傲，唐文卓，刘清亭，张 荣，付旭东，胡圣飞
（湖北工业大学绿色轻工材料湖北省重点实验室 新材料与绿色制造人才引进创新示范基地，湖北 武汉 430068）

**摘要：**为克服热塑性聚氨酯(TPU)发泡后，其发泡材料回弹性不足、压缩强度低及收缩率大等问题，采用热塑性聚酯弹性体(TPEE)改性TPU，并以超临界$CO_2$为发泡剂，制备了TPU/TPEE发泡材料。研究了TPU/TPEE共混物的熔融及结晶行为、流变性能以及TPEE含量对TPU/TPEE发泡材料循环压缩性能、回弹性能、压缩永久变形及发泡性能的影响。差示扫描量热仪与落球回弹、压缩永久形变结果表明，TPEE的加入能使TPU分子链排列的有序性降低，回弹性提高；旋转流变仪结果表明，TPEE的引入可以有效改善共混物熔体的黏弹性，使得弹性作为主导，并显著改善发泡性能；循环压缩结果表明，加入TPEE可以进一步改善泡沫的压缩性能。当添加TPEE的质量分数为7%时，TPU/TPEE发泡体相对于纯TPU泡沫，发泡体落球回弹性提高了7.25%、压缩永久变形值降低了2.84%、压缩强度提高了326%。

**关键词：**热塑性聚氨酯；热塑性聚酯弹性体；超临界$CO_2$；发泡材料
**中图分类号：**TQ328 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)02-0074-09

目前，由二异氰酸酯、多元醇和小分子扩链剂共聚而成的热塑性聚氨酯(TPU)是一类应用广泛的弹性体，因其具有良好的生物相容性、高耐磨性及优异的耐化学性而受到人们广泛的关注。但在TPU泡沫的超临界$CO_2$发泡领域，因TPU泡沫材料存在回弹性低[1]、伸长率低[2]、收缩率大[3]、压缩强度低[4]等问题，导致其在应用上受到限制，通过对TPU进行共混改性，可以简便快捷地提高TPU共混材料的综合性能。例如，Zhang等通过将马来酸酐(MAH)与TPU共混，生成TPU-*g*-MAH，而后将共混形成的接枝物与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共混，以此提高TPU的熔体强度，从而制备出具有优异抗收缩性能和优异膨胀比的TPU/ABS泡沫材料[5]。Gao等将硼酸酯偶联剂BE-$Mg_2B_2O_5$改性的硼酸镁晶须($Mg_2B_2O_5$)与TPU共混，利用$Mg_2B_2O_5$的插层结构、BE的缠结效应和物理交联密度来调节泡孔成核、泡孔生长，通过双重协同作用降低了TPU泡沫的收缩率[6]。他们虽然在一定程度上解决了TPU泡沫收缩等问题，但TPU泡沫回弹低、压缩强度不足的缺陷依旧存在。欲提升TPU泡沫的综合性能仍有一定的难度。

热塑性聚酯弹性体(TPEE)是一类含有聚酯硬段和脂肪族聚酯或聚醚软段的线型嵌段共聚物，具有极高的拉伸强度、韧性及回弹性，相较于其他热塑性弹性体，其综合力学性能最优[7]。而将TPU与TPEE进行共混发泡的研究鲜有报道，本文借助超临界$CO_2$对TPU/TPEE共混物进行发泡，用以改善TPU发泡材料的回弹性和压缩强度，使TPU发泡后回弹性能与压缩性能得到提高，同时进一步探索了TPEE含量对TPU/TPEE发泡材料泡孔结构、回弹性能及循环压缩性能的影响。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0032
收稿日期：2023-04-26
基金项目：湖北省重点研发计划(2021BGD018)
通讯作者：胡圣飞，主要从事聚合物轻量化与功能化研究，E-mail: hghsf@163.com

## 1　实验部分

### 1.1　主要原料

热塑性聚氨酯弹性体：Desmopan 9385A，密度1.12 g/cm³，邵氏硬度35D，购于德国拜耳有限公司；热塑性聚酯弹性体：Hytrel 3078，密度1.07 g/cm³，邵氏硬度30D，购于美国杜邦有限公司；四季戊四醇酯（抗氧剂10110）：市售；$CO_2$：纯度99.5%，购于武汉市博强气体有限公司。

### 1.2　样品制备

**1.2.1**　TPU/TPEE共混物的制备：首先将TPU颗粒及TPEE颗粒放入真空干燥箱中干燥，温度设定为90 ℃，真空干燥12 h，然后按照一定的配比称取干燥后的TPU和TPEE在双螺杆挤出机中混合均匀。加工过程中各区间温度设定为170 ℃，175 ℃，175 ℃，175 ℃和180 ℃，最后得到TPEE质量分数分别为0%，1%，3%，5%，7%和10%的6种TPU/TPEE共混物，其中，抗氧剂四季戊四醇酯的质量分数为0.1%。

**1.2.2**　流变试样的制备：首先将不同含量TPEE的TPU/TPEE共混物烘干（烘箱温度设定为50 ℃），而后采用热压机热压成型。在200 ℃，10 MPa的条件下分别热压成型厚度1 mm、直径25 mm的片材，用于动态流变的测试。

**1.2.3**　TPU/TPEE共混物发泡材料的制备：首先将剪裁好的共混物片材（60 mm×60 mm×4 mm）、1 L去离子水加入到高压反应釜中，开启搅拌桨，通入$CO_2$ 180 s以排尽反应釜中的空气，设定好温度后，开始升温；待温度达到设定值温度100 ℃后，再通入$CO_2$到一定压力12 MPa，保压3 h后，打开泄压排料口，使反应釜内的发泡物料释放到收集容器内，干燥后得到TPU/TPEE共混物发泡材料。

### 1.3　测试与表征

**1.3.1**　TPU及TPU/TPEE共混物的熔融及结晶行为表征：采用德国耐驰公司的差示扫描量热仪（DSC 214）研究了不同TPEE含量的TPU/TPEE共混物的熔融及结晶行为。在氮气气氛下，试样首先以10 ℃/min的升温速率从30 ℃升温到230 ℃，保温5 min以消除热历史，再以10 ℃/min的降温速率从230 ℃降温到30 ℃，最后以10 ℃/min的升温速率从30 ℃升温到230 ℃。

**1.3.2**　TPU及TPU/TPEE共混物的动态流变性能测试：采用德国哈克公司的MARS 60型旋转流变仪在不同流变试样的线性黏弹区对TPU及TPU/TPEE共混物使用平板模式进行动态频率扫描。测试温度为200 ℃，扫描范围为0.1~100 rad/s，应变设置为1.0%（在固定频率下对流变试样进行应变扫描测试而选取）。

**1.3.3**　TPU及TPU/TPEE复合发泡材料的循环压缩性能测试：采用万能试验机对TPU/TPEE发泡材料进行循环压缩试验。首先用泡沫切割机，将样品裁成直径8 mm、厚度4 mm的圆柱形试样，而后将样品夹在2个压缩平面之间。顶部沿垂直方向对泡沫试样进行单轴压缩和释放。加载阶段位移速率设定为5 mm/min，最大压缩应变设定为50%。每个试样记录50个加卸载循环，以评估压缩性能的稳定性。采用压缩应变为50% ($\sigma$=50%)对应的压缩应力来评价制备样品的压缩强度。

**1.3.4**　TPU及TPU/TPEE复合发泡材料的回弹性能测试：落球回弹性依据国标GB/T6670-2008进行测定，测试发泡材料的瞬时回弹性。为了保证结果的准确性，每个样品重复测量5次。

永久压缩变形依据GB/T6669-2008进行测定，测试发泡材料压缩前后的厚度，确定其压缩永久变形值。

**1.3.5**　TPU及TPU/TPEE复合发泡材料的泡孔形态和发泡特性表征：采用厦门群隆仪器有限公司的X-120X型密度天平测量发泡材料的密度，每个发泡材料测量5次，取平均值。发泡材料的体积膨胀倍率（$\varphi$）由式(1)计算得到

$$\varphi = \frac{\rho}{\rho_f} \tag{1}$$

采用日本JEOL公司的JSM-6390LU型扫描电子显微镜对泡沫的泡孔结构进行表征。首先发泡样品用锋利的小刀切成薄片，然后将样品用导电胶黏贴到电镜样品台上，并用真空镀膜仪对样品进行喷金处理，而后观察并拍摄样品的微观结构。使用Nano Measurer对样品SEM图片进行处理，测量其泡孔直径，采用式(3)计算其泡孔密度[8]

$$d = \sum d_i n_i / \sum n_i \tag{2}$$

$$N_c \cong 6\times 10^{12}(\rho/\rho_f - 1)\pi d^3 \tag{3}$$

式中：$d$——数均泡孔直径，μm；$n_i$——当量直径为$d_i$

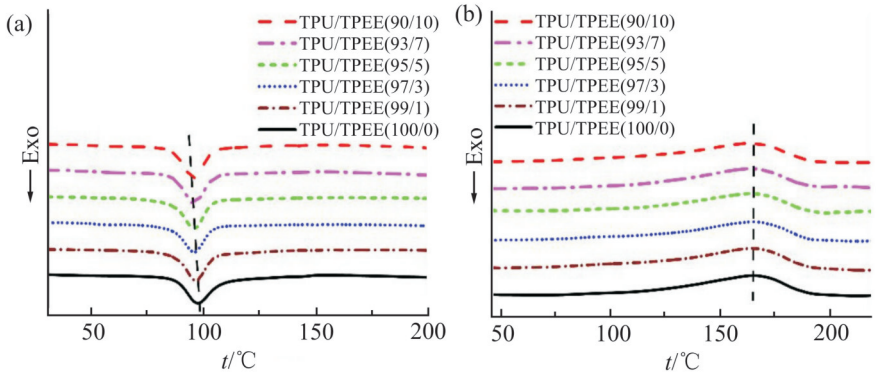



**Fig. 1 DSC curves of TPU/TPEE blends**
(a): crystallization curves; (b): melting curves

的泡孔个数；$N_c$——泡孔成核密度，$cm^{-3}$；$\rho_f$——发泡样品密度，$g/cm^3$；$\rho$——未发泡样品密度（排水法进行测量），$g/cm^3$。

TPU/TPEE发泡材料的收缩性通过测量发泡材料的密度计算前后体积的膨胀率（$\varphi_1$，$\varphi_2$）来表征，收缩率（$S$）用式(4)计算

$$S=\frac{\varphi_1-\varphi_2}{\varphi_1} \tag{4}$$

式中：$\varphi_1$——初始发泡倍率（发泡结束后立即测量得到的发泡倍率）；$\varphi_2$——最终发泡倍率（发泡材料放置48 h后测得的发泡倍率）。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TPU及TPU/TPEE共混物的熔融及结晶行为

用DSC研究了不同含量TPEE的TPU/TPEE共混物的熔融及结晶行为。由Fig.1(a)可知，在TPU/TPEE共混体系中。随着TPEE含量的增加，TPU/TPEE共混体系的结晶峰向左发生偏移，结晶温度由97.2 ℃降低到94.7 ℃，造成结晶峰值温度向低温方向偏移的原因是TPEE分子链和TPU分子链的相互缠结作用，使得TPU分子链无法排列成晶格，从而降低了其晶体的生长速度，导致TPU分子链排列的有序性降低，使得TPU/TPEE共混物结晶峰向左发生偏移。同样的由Fig.1(b)可以观察到，TPU/TPEE共混体系的熔融峰并没有随着TPEE含量的增加而发生偏移，熔融温度呈现出稳定的趋势，说明随着共混体系中TPEE含量的增加，TPU晶体的完善度没有变化，即TPEE并不会影响TPU/TPEE共混物的熔融行为[9]。

### 2.2 TPU及TPU/TPEE共混物的流变性能

由于动态流变性能通常用来描述聚合物在流动加工变形过程中的特性，并且动态流变性能可以反映出聚合物的黏弹性。TPU及TPU/TPEE共混体系流变性能如Fig.2所示。

由Fig.2(a)和Fig.2(b)即储能模量与损耗模量可知，TPU/TPEE共混物的储能模量（$G'$）与损耗模量（$G''$）都随着TPEE含量的增加而增加，在低频区尤其明显，这表明TPEE的引入增强了TPU/TPEE共混物的黏弹性。对于线型聚合物而言，黏弹性的增加可以减少发泡过程中泡孔的破裂和塌陷及合并。

Fig.2(c)所示为200 ℃时不同TPEE含量的TPU/TPEE共混物的复数黏度（$\eta^*$）与角频率（$\omega$）的关系。从图中可以观察到，所有样品的$\eta^*$随着$\omega$的增加而减小，这是热塑性聚合物中常见的剪切变稀现象；但是能够观察到TPEE含量越高的共混物，其$\eta^*$越大，尤其在低频区更为显著。这是由于TPU/TPEE共混体系中TPU分子链与TPEE分子链之间有些许缠结，在剪切应变下不能及时解开分子链之间的缠结，导致了$\eta^*$的增加。而在高频区域，共混物的$\eta^*$均随频率的增加而减小，呈现出高分子流体典型的剪切变稀现象。对于发泡材料而言，低频率$\eta^*$的增加可有效防止泡孔生长过程中的泡孔破裂，有利于制备出泡孔形态均匀的泡沫材料。

tan$\delta$值的定义是（$G''/G'$）即损耗模量与储能模量的比值，可以评估聚合物黏弹性中弹性性质的比例[10]。因此，分析了不同含量TPEE对TPU/TPEE共混体系弹性的影响，结果如Fig.2(d)所示。可以得

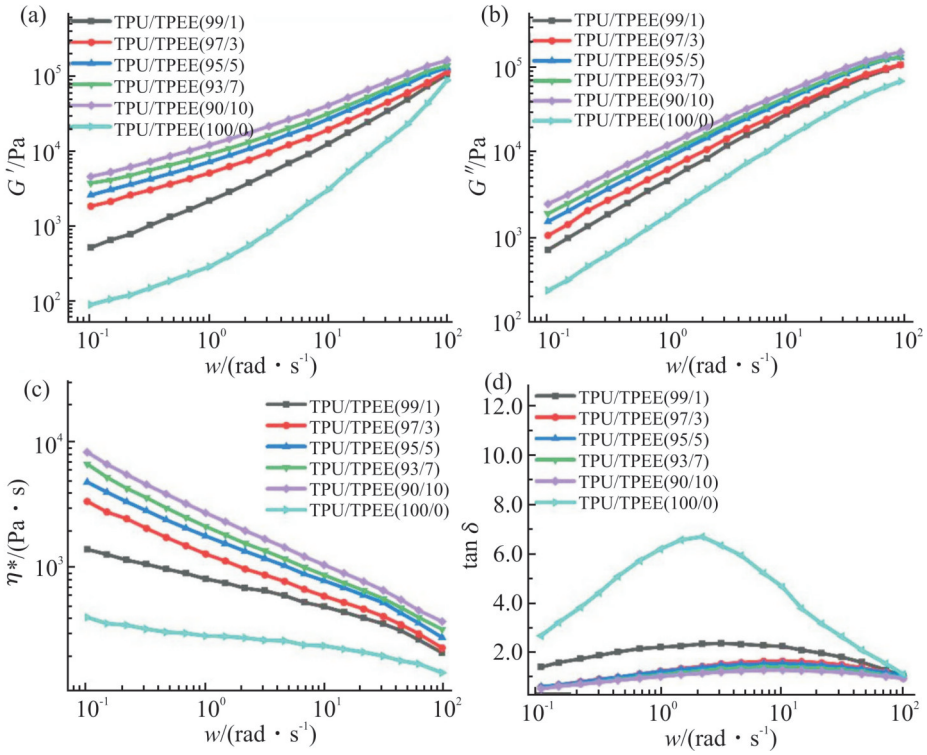



**Fig. 2 Rheology curves of TPU/TPEE blends with different TPEE contents**

(a): energy storage modulus($G'$); (b): loss modulus($G''$); (c): complex viscosity($\eta^*$); (d): tan$\delta$ value

到，随着TPEE含量的增加，TPU/TPEE共混物的tan$\delta$呈下降趋势，tan$\delta$曲线向下偏离。当添加TPEE的含量为3%及以上时，tan$\delta$小于1，曲线趋于平稳，说明TPU/TPEE共混体系中的弹性效应更为明显，tan$\delta$对频率的依赖性降低。随着TPEE含量的增加，TPU/TPEE共混体系的tan$\delta$逐渐降低。在低频时，tan$\delta$随频率的增加而增加，体现出物理凝胶的特征。共混体系在高频处呈现出负斜率，表现出典型的类液相行为，这表明由于较高的剪切应力，共混体系分子链的纠缠被解开。随着TPEE含量的增加，过渡点向更高的频率移动，反映出TPU/TPEE共混体系的流变行为从液体向固态的转变。可以得出结论，随着TPEE含量的增加，共混体系的熔体弹性得到改善，熔体黏性损失逐渐减弱。

### 2.3　TPU及TPU/TPEE共混发泡材料的发泡特性

聚合物的发泡特性对其使用有着重要的影响，相比于TPU/TPEE泡沫材料而言，纯TPU泡沫存在着一定的收缩，导致TPU泡沫材料收缩的原因可能归因于TPU的低玻璃化转变温度（$T_g$）以及发泡后$CO_2$从TPU泡沫基质逃逸到外部。TPU的低玻璃化转变温度使得它在室温表现出高弹性，并且TPU分子链的运动能力强，而发泡后TPU的分子链被迫拉伸，导致TPU中产生内应力，导致TPU泡沫产生收缩。同样的，在泄压后，TPU泡沫中仍有残留的$CO_2$，当泡孔中较高浓度的$CO_2$逸出到外部，也会造成TPU泡沫收缩。

为此，研究了不同含量TPEE对TPU/TPEE泡沫材料膨胀率、收缩率及泡孔尺寸和成核密度的影响，TPU泡沫和TPU/TPEE泡沫材料的膨胀和收缩率及泡孔成核密度与尺寸如Fig.3(a)和Fig.3(b)所示。实验结果表明，一方面，TPU泡沫的收缩率、膨胀率随TPEE的加入而降低，原因可归因于TPEE分子链中含有的软硬段结构，而硬段分子链使其具有一定的刚性，所以膨胀率和收缩率降低。另一方面，TPU/TPEE泡沫材料的平均泡孔尺寸减小，泡孔成核密度增加。这是因为TPEE的引入使得TPU/TPEE共混体系的熔体黏度增加，泡孔在生长时阻力增加，从而导致泡孔尺寸减小，泡孔成核密度增加。

如Fig.4所示，随着TPEE含量增加，TPU/TPEE共混发泡物的泡孔密度随之增加、平均泡孔尺寸减

小。这是由于共混体系中TPEE含量增加时，TPEE与TPU的物理交联作用增强，从而导致共混物的熔体黏度增加。在发泡过程中，当共混物的熔体黏度增加时，就会导致泡孔生长时的阻力增大，从而泡孔尺寸减小，泡孔分布得更窄。

### 2.4 TPU及TPU/TPEE共混发泡材料的回弹性能

采用超临界$CO_2$发泡工艺制备了TPU/TPEE共混发泡物，并考察了TPEE含量对TPU/TPEE共混发泡物回弹性能的影响。如Fig.5所示，发泡后，TPU/TPEE泡沫材料的落球回弹性能、压缩永久变形性能，较于纯TPU泡沫都发生了改变。这一结果是源于共混发泡材料微孔结构的形成破坏了TPU/TPEE泡沫材料的力学结构，使其体积增大，从而降低了共混体系的密度。由于TPEE含有软硬嵌段结构，这就使其具有一定的结晶度，而一部分的结晶区域可以作为物理交联点，当外力施加到泡孔上时，能够分解

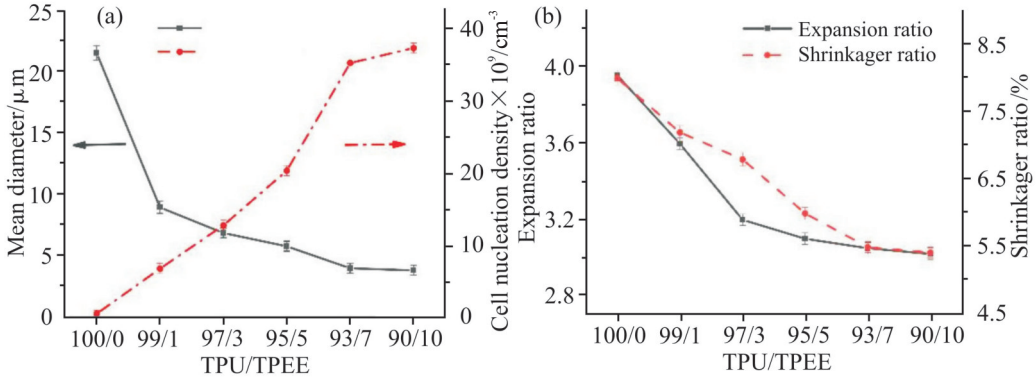
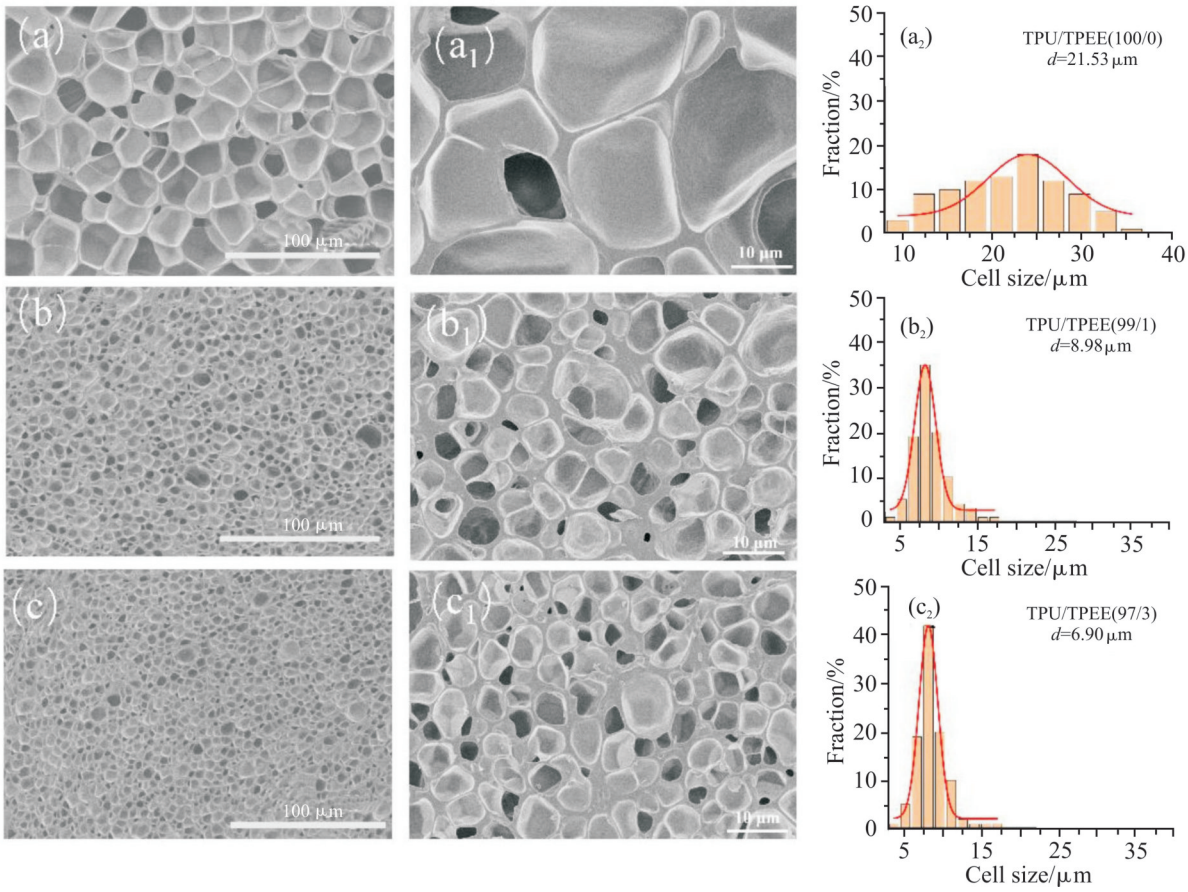



**Fig. 3 (a)Mean diameter and cell density, (b)expansion ratio and shrinkage ratio vs. different contents of TPEE foam**



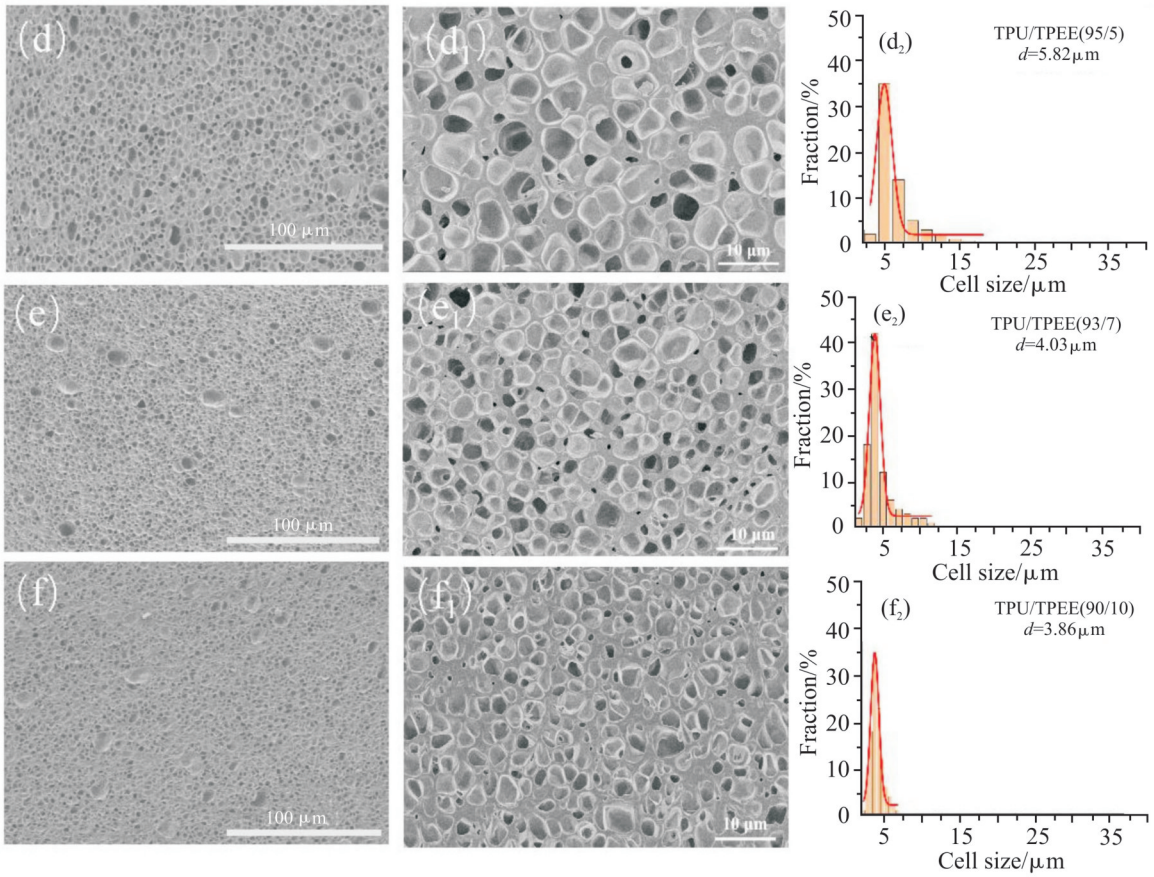



**Fig. 4 SEM photos of different TPEE contents((a)~(f) indicate the content of TPEE as 0%, 1%, 3%, 5%, 7% and 10%, respectively; ($a_1$)~($f_1$) are their local enlargements); ($a_2$)~($f_2$)distribution of cell size with different TPEE contents**

掉一部分的外力，从而提高了材料的韧性，起到一定的缓冲与减震效果，所以TPU/TPEE泡沫材料的落球回弹性要好于纯的TPU泡沫。

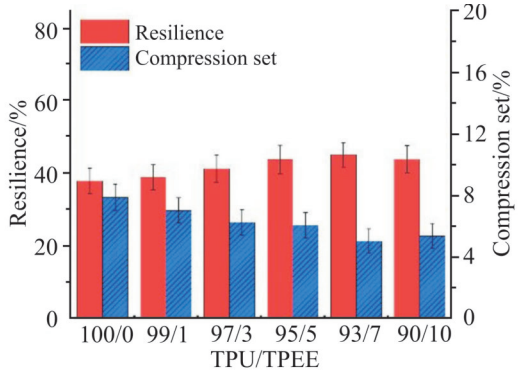



**Fig. 5 Resilience and compressive set of TPEE foam with different contents**

而压缩永久变形值的大小与发泡材料的弹性及发泡材料的恢复存在一定的关系。由于泡沫材料的弹性与其恢复相互关联，对于发泡材料而言，当发泡材料的弹性越好时，发泡材料恢复的响应速度就会越快，其压缩永久变形值就会越小。但发泡材料的恢复能力受到各个方面的影响，例如分子之间的范德华力、交联结构的形成或破坏以及分子链间的滑移等。由于TPEE分子链中含有软硬结构，使其形成具有一定物理交联点的结晶区域，所以在压缩变形之后可以获得更好的恢复能力。故利用TPEE改性TPU发泡成型的泡沫压缩永久变形要比纯TPU泡沫的小。

### 2.5　TPU及TPU/TPEE共混发泡材料的循环压缩和弹性恢复

对于TPU泡沫而言，其压缩性能及弹性恢复对实际应用尤其重要，由Fig.6(a)可知，在所有TPU/TPEE共混发泡样品的循环压缩曲线中，除了第1次压缩松弛的滞后曲线尺寸最大之外，接下来的49次压缩回复曲线基本保持重合。而这种压缩循环现象对热塑性弹性体泡沫来说属于正常现象[11]。当第一次给弹性体泡沫施加一个很大的应变时，其中的泡

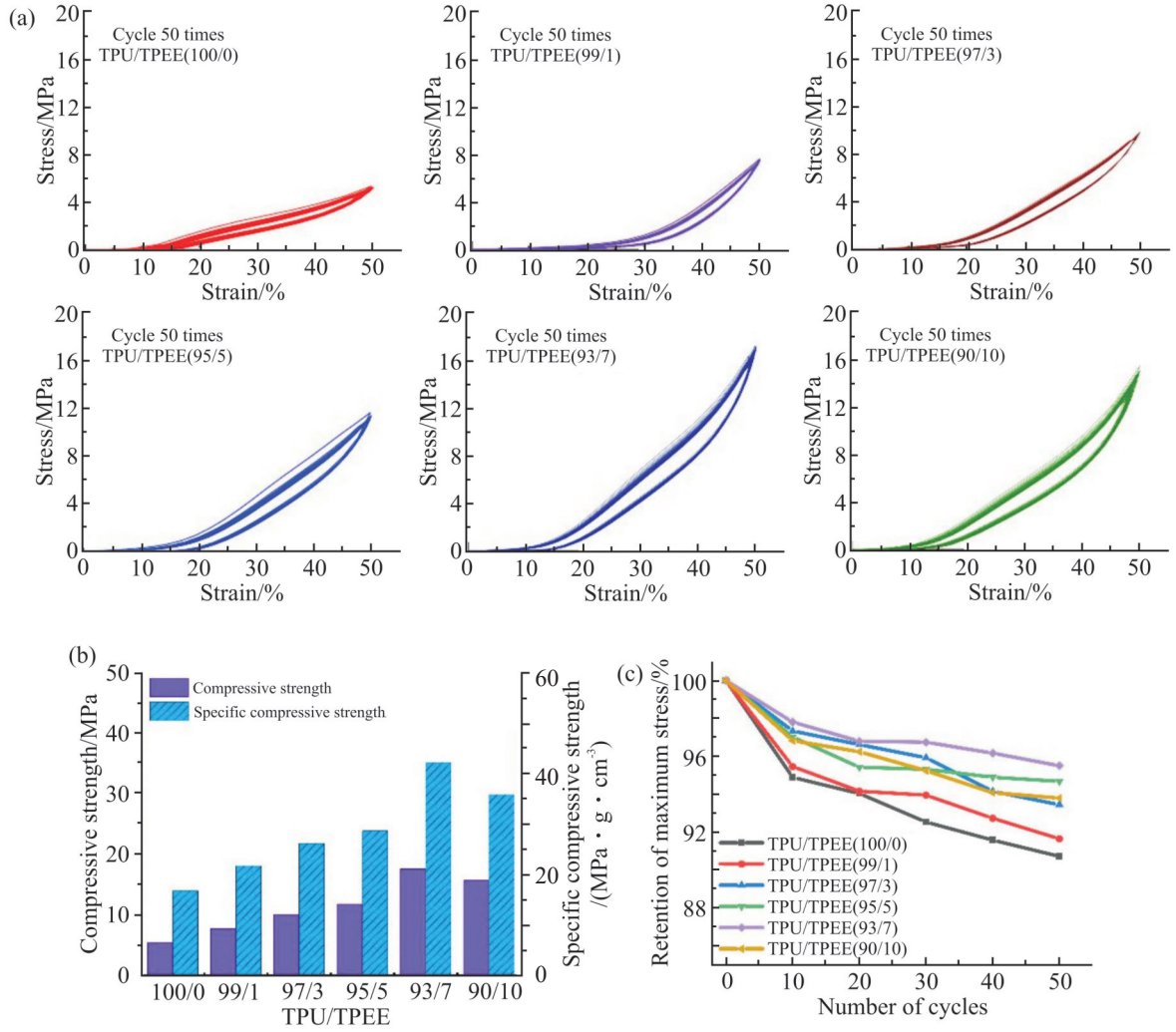



**Fig. 6 (a)50 cycles compression curves of TPEE foam with different contents of TPEE foam; (b) compressive strength and specific compressive strength with different contents of TPEE foam; (c) retention of maximum stress with different contents of TPEE foam**

孔形态就会发生显著的变化，进而导致更严重的泡孔结构的破坏，例如，泡孔的塌陷、合并等。但如果在接下来的循环压缩中，保持形变量不变，泡沫材料就不会发生像第一次那样大的形变，弹性体泡沫的形态将会改变很小，且在之后的循环压缩中基本保持不变直到结束循环。压缩应力-应变曲线下的面积代表了压缩循环过程中能量的储存与吸收[12, 13]，从TPU泡沫和TPU/TPEE发泡材料的压缩应力-应变曲线可以观察到，随着TPEE含量的增加，TPU/TPEE发泡材料储存能量的能力得到提升。而这种优异的储能和恢复能力是使TPU/TPEE共混泡沫材料在减震及高回弹领域得到使用的优胜之处。

Fig.6(b)比较了不同样品的压缩强度和比压缩强度。纯TPU泡沫试样的压缩强度为5.41 MPa，当TPEE的添加含量为5%时，压缩强度增加到11.81 MPa，当添加量为7%时，压缩强度增加到了17.61 MPa。泡沫压缩过程中所经历的应力使泡孔产生形变，即在压缩状态下泡孔壁会发生弯曲变形，更严重的则是泡孔破裂和坍塌，从而导致压缩强度的下降。同样的为了消除试样密度的影响，比压缩强度也列在Fig.6(b)中，可以发现，比压缩强度由纯TPU泡沫的16.81 MPa增加到添加量为7%TPEE泡沫的42.23 MPa，增加了251%，远高于其他泡沫。压缩强度的增加对泡沫材料在实际应用中具有重要意义。从Fig.6(c)可以看出，所有泡沫试样的最大应力保留率都有所下降，而TPEE含量为7%的发泡材料在压

缩循环50次后，最大应力保留率超过96%。

对于泡沫材料而言，其压缩模量和压缩应力与泡孔尺寸和密度密切相关，不同含量TPEE的TPU/TPEE发泡材料，其泡孔尺寸分布都符合高斯分布。而泡孔尺寸和泡孔密度对泡沫材料的压缩强度和比压缩强度均有较大影响。结果表明，密集而均匀的泡孔有助于提高泡沫材料的压缩强度，即当在相同的区域范围内有较高的泡孔密度和较小的泡孔尺寸时，在压缩试验过程中泡沫分散应力的程度更高，泡沫材料就会有更高的压缩强度。而当泡沫的平均泡孔直径大致相同时，更加致密的泡孔结构有助于提高泡沫材料的压缩强度。

## 3　结论

(1) TPEE的加入使得TPU/TPEE分子链相互缠结，TPU分子链排列有序性降低，回弹性提高。同时TPEE分子链中排列规整的硬段可以部分结晶形成物理交联点，能够有效改善共混物的熔体在低频区域的黏度，使得TPU具有良好的发泡特性。

(2) 借助超临界$CO_2$为发泡剂，以釜压发泡的方式，采用热塑性聚酯弹性体改性热塑性聚氨酯弹性体，制备了具有优异抗压性、回弹性和微小泡孔尺寸的TPU/TPEE泡沫材料。随着TPEE含量的增加，泡孔平均尺寸减小、泡孔密度增加。当TPEE添加质量分数为7%时，其发泡体落球回弹性提高了7.25%、压缩永久变形值降低了2.84%、压缩强度提高了326%。通过在TPU基体中引入TPEE，其优异的抗压性及回弹性使得TPU/TPEE泡沫材料在鞋材、包装、汽车、体育用品、航空航天等领域具有很大的应用前景。

**参考文献：**


[1] Yu C T, Lai C C, Wang F M, *et al*. Fabrication of thermoplastic polyurethane (TPU)/thermoplastic amide elastomer (TPAE) composite foams with supercritical carbon dioxide and their mechanical properties[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 48: 127-136.

[2] Cipriani E, Zanetti M, Brunella V, *et al.* Thermoplastic polyurethanes with polycarbonate soft phase: effect of thermal treatment on phase morphology[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 1794-1800.

[3] Wang W, Liao X, He Y, *et al*. Thermoplastic polyurethane/polytetrafluoroethylene composite foams with enhanced mechanical properties and anti- shrinkage capability fabricated with supercritical carbon dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2020, 163: 104861.

[4] Zhao J, Wang G, Zhao J, *et al*. Corrugated thermoplastic polyurethane foams with high mechanical strength fabricated by integrating fused filament fabrication and microcellular foaming using supercritical $CO_2$[J]. Journal of $CO_2$ Utilization, 2022, 66: 102293.

[5] Zhang R, Huang K, Hu S F, *et al*. Improved cell morphology and reduced shrinkage ratio of ETPU beads by reactive blending[J]. Polymer Testing, 2017, 63: 38-46.

[6] Gao X, Chen Y, Chen P, *et al.* Supercritical $CO_2$ foaming and shrinkage resistance of thermoplastic polyurethane/modified magnesium borate whisker composite[J]. Journal of $CO_2$ Utilization, 2022, 57: 101887.

[7] 褚文娟. 高强TPEE/TPU塑料合金的制备及结构与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
Chu W J. Preparation and structure and properties of high-strength TPEE/TPU plastic alloy[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.

[8] Weller J E, Kumar V. Solid- state microcellular polycarbonate foams. II. the effect of cell size on tensile properties[J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 50: 2170-2175.

[9] Wang X, Wang Y, Wang X. Fabrication strategy for long- chain branched polypropylene foams with high resilience and compressive strength[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: 1-14.

[10] Lu J, Zhang H, Chen Y, *et al.* Mechanical and rheological properties and $CO_2$- foaming behavior of reactively modified TPEE with controlled chain entanglement[J]. Journal of $CO_2$ Utilization, 2022, 62: 102070.

[11] 黄岸. PTFE原位成纤增强复合物及其微孔发泡注塑成型研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
Huang A. Study on PTFE in- situ fiber- forming reinforced

compound and its microcellular foam injection molding[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.

[12] Wang G, Ren T, Zhang W, *et al*. Research on the cyclic compression performance of polycarbonate-based thermoplastic polyurethane foams prepared by microcellular foaming[J]. Journal of $CO_2$ Utilization, 2022, 65: 102218.

[13] Wang Y, Li J, Xie Y, *et al*. Fabrication of wrinkled thermoplastic polyurethane foams by dynamic supercritical carbon dioxide foaming[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2022, 180: 105429.

# Supercritical $CO_2$-Assisted Foaming of Thermoplastic Polyurethane/ Thermoplastic Polyester Elastomer and Its Resilience Properties

Ziao Zhou，Wenzhuo Tang，Qingting Liu，Rong Zhang，Xudong Fu，Shengfei Hu

(*Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, New Materials and Green Manufacturing Talent Introduction and Innovation Demonstration Base, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*)

**ABSTRACT:** To overcome the problems of insufficient resilience, low compressive strength and high shrinkage of foamed materials after foaming of thermoplastic polyurethane(TPU), TPU/TPEE foams were prepared by modifying thermoplastic polyurethane(TPU) with thermoplastic polyester elastomer(TPEE) and using supercritical $CO_2$ as foaming agent. The melting and crystallization behaviour, rheological properties of TPU/TPEE blends and the effects of different TPEE contents on the cyclic compression properties, resilience, permanent deformation in compression and foaming properties of TPU/TPEE foams were investigated. The results of differential scanning calorimetry, falling ball rebound and compressional permanent deformation show that the addition of TPEE can reduce the orderliness of TPU molecular chain arrangement and increase the resilience; the results of rotational rheometry show that the introduction of TPEE could effectively improve the viscoelasticity of the blend melt, making the elasticity dominant and significantly improving the foaming properties; the results of cyclic compression show that the addition of TPEE can further improve the compressive properties of the foams. When the mass fraction of TPEE is added at 7%, the TPU/TPEE foam shows a 7.25% increase in drop ball resilience, 2.84% decrease in compressive permanent deformation and 326% increase in compressive strength compared to pure TPU foam.

**Keywords:** thermoplastic polyurethane; thermoplastic polyester elastomer; supercritical $CO_2$; foaming material