

聚醚型热塑性聚氨酯薄膜的真空干燥特性研究

胡恩源 阎格 蔡利海 朱孟府* 邵伟光*
(军事科学院系统工程研究院 北京 100071)

Study on the Vacuum Drying Characteristics of Polyether Thermoplastic Polyurethane Film

HU Enyuan, YAN Ge, CAI Lihai, ZHU Mengfu*, SHAO Weiguang*
(Institute of Systems Engineering, Academy of Military Sciences, Beijing 100071, China)

Abstract The polyether thermoplastic polyurethane pellets were pressed into films by a compression molding process. The effect of temperature on the vacuum drying characteristics of TPU films was studied, and the effective diffusion coefficient and diffusion activation energy during the drying process were calculated. Five drying kinetic models were selected to fit and analyze the vacuum drying process of TPU films, and the mechanical properties of TPU films before and after drying at different temperatures were investigated. The results showed that in the vacuum drying process of TPU films, increasing the drying temperature would speed up the drying rate and shorten the drying time, and the drying process of the TPU films mainly occurred in the deceleration stage. The two-phase diffusion equation well reflected the change law of the moisture ratio in the vacuum drying process of the TPU films. The effective moisture diffusion coefficient was calculated to be $2.26 \times 10^{-10} \sim 7.28 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, and the diffusion activation energy was 37.49 kJ/mol. In addition, the elongation at break of the polyether TPU films hardly changed due to water absorption and drying process, and vacuum drying below 60°C significantly recovered the tensile strength reduced by water absorption.

Keywords Thermoplastic polyurethane, Vacuum drying, Mathematical model, Thin-layer drying, Mechanical properties

摘要 采用模压成型工艺将聚醚型热塑性聚氨酯粒料压制成膜,研究了温度对TPU薄膜真空干燥特性的影响,计算了干燥过程中的有效扩散系数和扩散活化能,选取了5种干燥动力学模型进行拟合分析,并考察了不同温度干燥前后TPU薄膜力学性能的变化。结果表明:真空干燥温度越高,干燥速率越快,干燥时间越短,同时,TPU薄膜的干燥过程主要发生在降速阶段。两相扩散方程能够很好的反映TPU薄膜真空干燥过程中的水分比变化规律,计算得出其有效水分扩散系数为 $2.26 \times 10^{-10} \sim 7.28 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$,扩散活化能为 37.49 kJ/mol。此外,聚醚型TPU薄膜的断裂伸长率几乎不因吸水 and 干燥过程发生变化,而 60°C 以下的真空干燥可使其因吸水而降低的拉伸强度得到明显恢复。

关键词 热塑性聚氨酯 真空干燥 数学模型 薄层干燥 力学性能

中图分类号:TB324;TQ334.9

文献标识码:A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202209006

热塑性聚氨酯兼具橡胶材料优异的力学性能和热塑性塑料良好的可加工性能^[1]。同时,TPU软硬相分离的微观结构也使其具有良好的耐溶剂性和耐候性^[2]。因此,TPU常被以内外胶层的形式与环编织物增强层复合,制成可扁平输送软管,用于野外液体运输^[3]。然而,在野外环境中,TPU难以避

免与水汽直接接触。当水分子进入后,会与TPU中的基团形成氢键结合,使其分子链段和微相分离结构发生变化,进而影响其力学性能,导致可扁平输送软管的寿命和使用安全性无法得到保障^[4-7]。真空干燥是脱去材料内部水分的一种常用手段,但由于TPU的温敏特性,使得TPU的性能容易受到干

干燥温度的影响^[8-9]。因此,明确不同干燥温度下 TPU 的干燥特性和力学性能的变化,对于 TPU 制品的应用保障具有重要的意义。

在工业中,干燥是物品加工、保存、循环利用的一个重要手段,并逐渐发展形成干燥动力学^[10]。其中,干燥方式、干燥温度等的合理选择对于保障产品的性能有着重要的意义^[11]。如对于聚酯切片,经真空干燥后,其光学性能更好,且采用较高干燥温度,可提高聚酯切片干燥的效果及效率^[12-13];热风干燥温度越高,TPU 薄膜含水率下降越快等^[14]。此外,对干燥过程进行数学建模,用于预测干燥速率和效率,可以确定干燥时间并减少能源消耗^[15],如 M.Kalender^[16]通过拟合建筑石膏灰泥在不同温度下的干燥曲线,发现 Page 和 Diffusion 方程可用于预测建筑石膏灰泥的干燥时间。但是,目前关于聚醚型 TPU 在不同温度下的真空干燥特性的系统研究还较少。

本文首先采用模压成型工艺制备 TPU 薄膜,通过恒温真空干燥实验,探究含水饱和的 TPU 薄膜的水分比随时间变化的规律,并利用数学模型进行拟合,最后研究不同的干燥温度对 TPU 薄膜力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器设备

聚醚型热塑性聚氨酯,牌号 58300NAT035,密度 1.1022 g/cm³,硬度 82 A,粒径 2 mm,路博润特种化工制造(上海)有限公司;去离子水,分析纯,自制。

程序控温真空干燥箱,ZK-2BCT,天津中环电炉股份有限公司;溢料式平板模具,规格 150 mm×150 mm×2.75 mm,定制;电动平板硫化仪,GT-7014-H30,高铁检测仪器(东莞)有限公司;超纯水机,UPTC-20 L/H,长沙市天心区玖蓝科学仪器商行;分析天平,M204E,瑞士梅特勒-托利多公司;差示扫描量热仪(DSC),Q200,美国 TA Instruments 公司。

1.2 样品制备与实验过程

TPU 薄膜样品制备流程如图 1 所示,将 70 g 烘干的 TPU 粒料均匀填装至平板模具型腔中,随后将模具置入平板硫化仪。在平板硫化仪中,无压力情况下,将模具预热至 190℃ 并保温 2 min 后,进行两次排气,接着在恒温 190℃,恒压 3.25 MPa 下压制 16 min,随后取出模具并置入冷却仓,通入冷却循环水冷却成型。

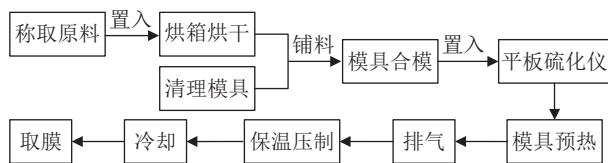


图1 TPU 薄膜制备流程^[17]

Fig. 1 Preparation process of TPU films^[17]

将压制好的 TPU 薄膜,裁剪成 60 mm×60 mm×2.75 mm 规格的方形试样,浸没于去离子水中,每隔一定时间取出称重,经连续三次测试,若试样重量保持不变,则认为 TPU 薄膜达到了吸水饱和的平衡状态。将吸水饱和的 TPU 薄膜用于干燥特性探究实验,干燥温度分别为 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 对干燥箱抽真空,直至真空压力表显示为-0.1 MPa(相对真空度),每隔一定时间取出称重并记录,经连续三次测试,若试样重量保持不变,则认为 TPU 薄膜在此干燥温度下达到了干燥平衡状态。

1.3 性能测试

DSC 测试:称取 10 mg TPU 粒料放入铝坩埚,从室温降至-80℃,再升至 250℃,升温、降温速率均为 10℃/min,取升温曲线。

力学性能测试:拉伸性能测试按 GB/T 528-2009 进行,拉伸速度为 500 mm/min,测试温度为 23℃。

1.4 TPU 薄膜干燥参数计算

1.4.1 初始干基含水率

将制备好的方形 TPU 薄膜试样浸没于去离子水中,每隔一定时间取出,用滤纸快速拭干样品表面水分后进行称重,经连续三次测试,若试样重量基本相同,则认为 TPU 薄膜达到了吸水饱和的平衡状态,记录重量为 m_e 。在 104℃ 下,对方形 TPU 薄膜试样进行真空干燥,每隔一定时间取出称重,经连续三次测试,若试样重量基本相同,则认为干燥完全,记录此时重量 m_0 。则吸水饱和的 TPU 的初始干基含水率为

$$M_0 = \frac{m_e - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.4.2 干基含水率

干基含水率计算公式为

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, M_t 为干燥时间 t 时 TPU 薄膜的干基含水率,%; m_t 为干燥时间 t 时 TPU 薄膜的质量, g; m_0 为

TPU 薄膜的干物质质量, g。

1.4.3 水分比

干燥水分比计算公式为^[18]

$$MR = (M_t - M_b) / (M_0 - M_b) \quad (3)$$

式中, MR 为 TPU 薄膜干燥水分比; M_t 为 TPU 薄膜在干燥过程中 t 时刻的干基含水率, g/g; M_0 为 TPU 薄膜的初始干基含水率, g/g; M_b 为 TPU 薄膜达到干燥平衡状态后的干基含水率, g/g。

其中, 相比 M_0 和 M_t , M_b 的值很小, 可忽略不计, 因此式(3)可简化为^[19]

$$MR = M_t / M_0 \quad (4)$$

1.4.4 干燥速率

干燥速率计算公式为

$$DR = \frac{(m_t - m_{(t+\Delta t)})}{\Delta t} \quad (5)$$

式中, DR 为 TPU 薄膜干燥过程中的干燥速率, g/(g·h); $M_{(t+\Delta t)}$ 为 $(t+\Delta t)$ 时刻 TPU 薄膜脱去的水分, g。

1.4.5 有效水分扩散系数和扩散活化能

假定在干燥过程中, TPU 薄膜处于各向同性且体积不变, 同时水分子在 TPU 薄膜中的扩散过程为一维等温扩散, 不考虑外界阻力后, 根据 Fick 第二扩散定律^[20], 可得

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{\text{eff}}}{4d^2} t \right\} \right\} \quad (6)$$

式中, D_{eff} 为有效扩散系数, m^2/s ; t 为实验时间, s; d 为 TPU 薄膜样品的厚度, m; n 为实验采样数。

将式(6)两边取对数

$$\ln MR = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_{\text{eff}}}{4d^2} t \quad (7)$$

由式(7)可知, 水分比的对数与时间成线性关系, 其中斜率 k 为

$$k = -\frac{\pi^2 D_{\text{eff}}}{4d^2} \quad (8)$$

因此, 可计算出有效扩散系数 D_{eff} 。

如式(9)所示, 由 Arrhenius 方程^[21]可知有效扩散系数、活化能、温度之间的关系:

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (9)$$

式中, D_0 为前因子, m^2/s ; E_a 为扩散活化能, J/mol; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为气体温度, K。

将式(9)两端取对数可得

$$\ln D_{\text{eff}} = \ln D_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (10)$$

因此, $\ln D_{\text{eff}}$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 则其斜率为

$-E_a/R$, 故可求出扩散活化能 E_a 。

1.4.6 薄层干燥模型的选择

干燥动力学是研究物体干燥过程中含水量变化规律的有效方法之一。目前, 干燥动力学主要针对薄层干燥(物体厚度在 20 mm 以下且表面完全裸露在相同环境下进行的干燥^[22])过程进行研究。国内外学者对薄层干燥进行了大量研究, 并提出了干燥过程的相关方程, 大致可分为理论方程、半理论方程、半经验方程、经验方程^[23]。为研究 TPU 薄膜干燥过程中水分比随时间的变化规律, 选用如表 1 所示的薄层干燥数学模型对其进行拟合。

表 1 薄层干燥数学模型

Tab. 1 Mathematical models of thin-layer drying

模型名称	模型方程
Lewis 方程 ^[24]	$MR = \exp(-kt)$
单项扩散方程 ^[25]	$MR = a \cdot \exp(-kt)$
两项扩散方程 ^[24]	$MR = a_1 \cdot \exp(-k_1 t) + a_2 \cdot \exp(-k_2 t)$
Page 方程 ^[26]	$MR = \exp(-kt^n)$
Logarithmic ^[27]	$MR = a \cdot \exp(-kt) + c$

表中 MR 和 t 为干燥过程中水分比和时间, k , k_1 , k_2 , a , a_1 , a_2 , c 等为各模型方程在一定干燥条件下的常数参数。

利用数学模型对实验测得 TPU 薄膜干燥水分比变化数据进行多元非线性回归拟合, 使用决定系数(R^2)、均方根误差(RMSE)、卡方(χ^2)来评价数学模型与实验测试结果的拟合程度, 其中 R^2 越大, RMSE、 χ^2 越小, 则拟合度越好^[28]。

2 结果与讨论

2.1 TPU 粒料热性能分析

图 2 为 TPU 粒料的 DSC 曲线, 从图中可以看出, 在 I 处 70°C – 100°C , II 处 130°C – 160°C 范围内, 出现了较为明显的吸热峰。根据文献 [29], I 为 TPU 近程有序结构破坏吸热峰, II 为 TPU 远程有序结构的破坏吸热峰。

2.2 温度对 TPU 薄膜干燥特性的影响

图 3 为室温下 TPU 薄膜吸水至饱和状态过程中的含水率变化曲线。从图中可以看出, TPU 薄膜吸水初期, 含水率几乎呈线性增加, 随后含水率曲线逐渐平缓, 最终与横坐标轴近似平行, 饱和含水率约为 1.9%。这主要是由于吸水初期 TPU 中的自

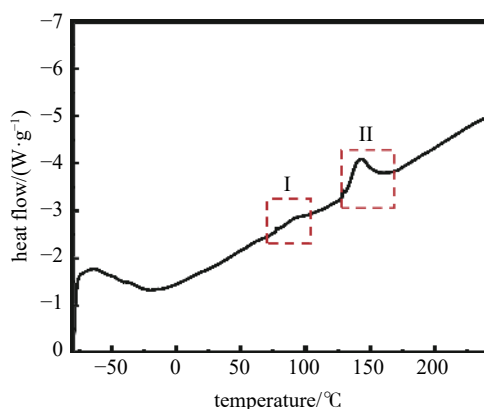


图2 TPU 粒料 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of TPU pellets

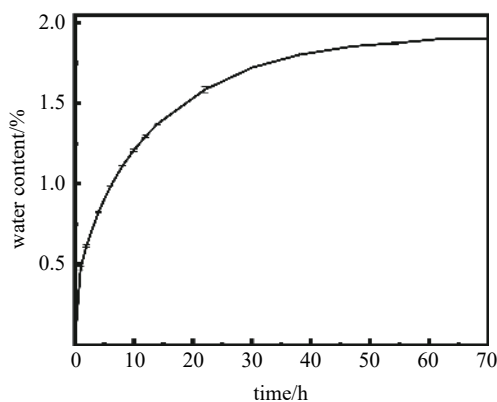


图3 TPU 薄膜室温吸水曲线

Fig. 3 Water absorption curve of TPU film at room temperature

由亲水基团较多,大量的自由亲水基团与水分子形成氢键结合;而随着浸水时间的增加,TPU 中的自由亲水基团逐渐减少,水分吸收减慢,因此,TPU 的含水率曲线逐渐趋于稳定。

图 4 是真空环境下,含水饱和的 TPU 薄膜在不同温度下干燥至平衡状态过程中的水分比变化曲线。从图中可以看出,干燥温度越高,TPU 薄膜水分比下降越快,曲线越陡峭。此外,在不同的干燥温度下 TPU 薄膜达到干燥平衡状态所需的时间也不同,如 50℃ 时,需用时约 30 h; 60℃ 时,需用时约 20 h; 70℃ 时,需用时约 15 h; 80℃ 时,需用时约 10 h。由此可以看出,温度对 TPU 薄膜的干燥过程影响显著,温度越高,干燥至平衡状态用时越短。这是因为在较高温度下,传热传质效率更高,加快降速干燥阶段,缩短整体干燥时间。同时,我们可以看到,相比 50℃ 的干燥温度,在 60℃, 70℃, 80℃ 的干燥温度下干燥一定时间后,TPU 薄膜的水分比基本相

同,这是因为此时 TPU 中吸附的自由水已基本被去除,而结合水则需要更高温度下才能除去^[30]。

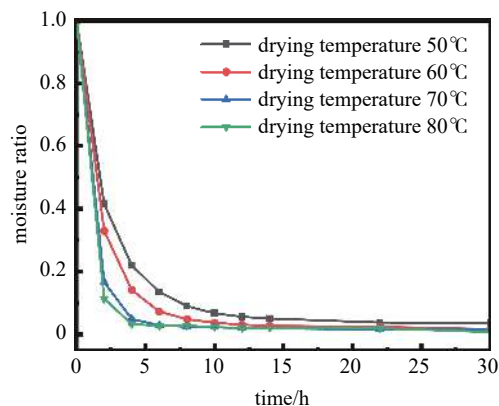


图4 不同干燥温度下的 TPU 薄膜水分比变化曲线

Fig. 4 Variation curves of moisture ratio of TPU film at different drying temperatures

图 5 为真空环境下,含水饱和的 TPU 薄膜在不同温度下干燥至平衡状态过程中的干燥速率曲线。从图中可以看出,TPU 薄膜在不同温度下干燥时,未达到平衡状态前,均为降速干燥过程,无加速和恒速干燥过程,这说明 TPU 薄膜的干燥过程是由内部水分扩散主导的。

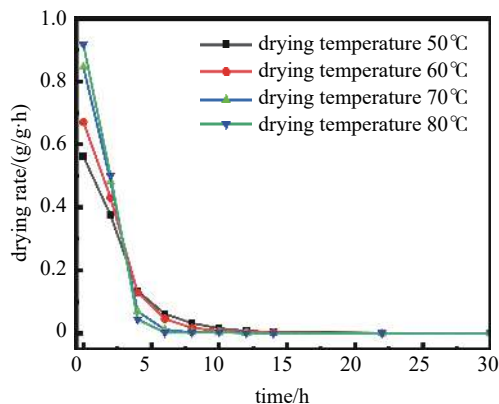


图5 不同干燥温度下的 TPU 薄膜干燥速率曲线

Fig. 5 Drying rate curves of TPU films at different drying temperatures

2.3 TPU 薄膜真空干燥模型的建立与验证

通过分析 TPU 薄膜真空干燥过程中的水分比变化数据,研究不同干燥温度下 TPU 薄膜的干燥动力学,并选择与其干燥过程最匹配的数学模型。表 2 为各数学模型与 TPU 薄膜真空干燥过程的拟合参数。

综合比较各模型与 TPU 薄膜真空干燥过程中水分比变化曲线的拟合数据,结果表明,相比于其它干燥数学模型,两项扩散方程的平均决定系数(R^2)

表 2 不同数学模型对 TPU 薄膜干燥过程的拟合结果

Tab. 2 Fitting results of different mathematical models for drying process of TPU films

数学模型	干燥温度/℃	模型参数	均方根误差/RMSE	卡方/ χ^2
Lewis 方程	50	$k=0.3764$	0.0378	0.0014
	60	$k=0.5123$	0.0239	5.7044E-4
	70	$k=0.8698$	0.0184	3.3929E-4
	80	$k=1.0633$	0.0193	3.7139E-4
单项扩散方程	50	$a=0.9804; k=0.3690$	0.0391	0.0015
	60	$a=0.9933; k=0.5093$	0.0249	6.1812E-4
	70	$a=0.9991; k=0.8693$	0.0195	3.8160E-4
	80	$a=0.9996; k=1.0630$	0.0203	4.1264E-4
两项扩散方程	50	$a_1=0.0812; k_1=0.0258; a_2=0.9157; k_2=0.4775$	0.0091	8.3369E-5
	60	$a_1=0.0487; k_1=0.0294; a_2=0.9502; k_2=0.5919$	0.0052	2.6925E-5
	70	$a_1=0.9709; k_1=0.9705; a_2=0.0291; k_2=0.0228$	0.0018	3.2821E-6
	80	$a_1=0.0320; k_1=0.0316; a_2=0.9680; k_2=1.2280$	0.0029	8.4723E-6
Page 方程	50	$k=0.5838; n=0.6587$	0.0220	4.8562E-4
	60	$k=0.6979; n=0.7066$	0.0151	2.2749E-4
	70	$k=1.2413; n=0.5636$	0.0129	1.6500E-4
	80	$k=1.8110; n=0.3380$	0.0122	1.2614E-4
Logarithmic 方程	50	$k=0.4340; a=0.9495; c=0.0433$	0.0157	2.4627E-4
	60	$k=0.5580; a=0.9718; c=0.0256$	0.0102	1.0493E-4
	70	$k=0.9417; a=0.9800; c=0.0199$	0.0056	3.1700E-5
	80	$k=1.1677; a=0.9803; c=0.0197$	0.0073	5.3846E-5

最大,其值为 0.9996;平均均方根误差(RMSE)最小,其值为 0.0048;平均离差平方和(χ^2)最小,其值为 3.05×10^{-5} ,因而拟合效果最佳。

为确保数学模型的适用性,选取在 60℃ 下干燥时 TPU 薄膜的水分比变化测试值与两项扩散方程预测值进行对比验证,结果如图 6 所示。可以看出,实验所测数值与模型预测结果吻合程度很高。

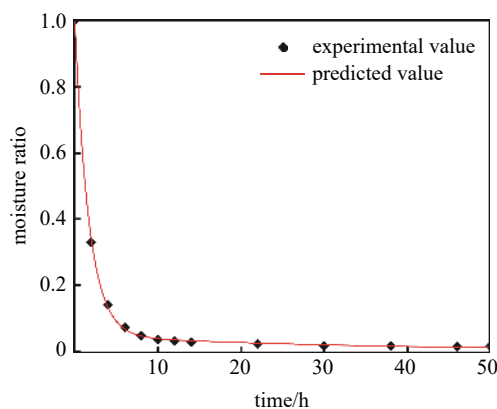


图6 干燥温度为 60℃ 时 TPU 薄膜水分比变化实测值与模型预测值对比图

Fig. 6 Comparison between the measured value of the moisture ratio change of TPU film and the predicted value of the model when the drying temperature is 60℃

通过两项扩散方程预测 TPU 薄膜真空干燥过程中水分比变化规律与干燥时间之间的关系,可以在实际应用中指导 TPU 薄膜真空干燥时间的选择。

2.4 有效水分扩散系数计算

根据式(6)–(9)计算不同干燥温度下 TPU 薄膜的有效水分扩散系数,结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,在 50℃–80℃ 的干燥温度下,TPU 薄膜的有效水分扩散系数为 2.26×10^{-10} – 7.28×10^{-10} m^2/s 。可见干燥有效扩散系数与干燥温度呈正相关,即随着干燥温度的升高,干燥有效扩散系数也增大。

2.5 干燥活化能计算

根据式(10),可计算得到 TPU 薄膜有效水分扩散系数的自然对数值与温度倒数的关系曲线,如图 7 所示。从图中可以看出,两者之间近乎呈线性关系。对曲线进行线性拟合,线性拟合方程为 $y=-4508.9483x-8.2801$,决定系数 R^2 为 0.9970,拟合结果如图 7 所示。根据式(10)可求得 TPU 薄膜的干燥活化能 E_a 为 37.49 kJ/mol。

2.6 TPU 薄膜干燥前后的力学性能分析

图 8 是未处理、室温浸水饱和以及在不同干燥

表 3 不同干燥温度下 TPU 薄膜的干燥有效扩散系数

Tab. 3 Drying effective diffusion coefficients of TPU films at different drying temperatures

干燥温度/℃	线性拟合方程	决定系数/ R^2	斜率/ k	有效扩散系数 $D_{\text{eff}}/(\text{m}^2/\text{s})$
50	$y = -7.3742 \times 10^{-5}x - 0.2570$	0.9557	$-7.3742\text{E-}5$	$2.26\text{E-}10$
60	$y = -1.0521 \times 10^{-4}x - 0.2288$	0.9594	$-1.0521\text{E-}4$	$3.22\text{E-}10$
70	$y = -1.6439 \times 10^{-4}x - 0.3122$	0.9170	$-1.6439\text{E-}4$	$5.04\text{E-}10$
80	$y = -2.3741 \times 10^{-4}x - 0.1554$	0.9516	$-2.3741\text{E-}4$	$7.28\text{E-}10$

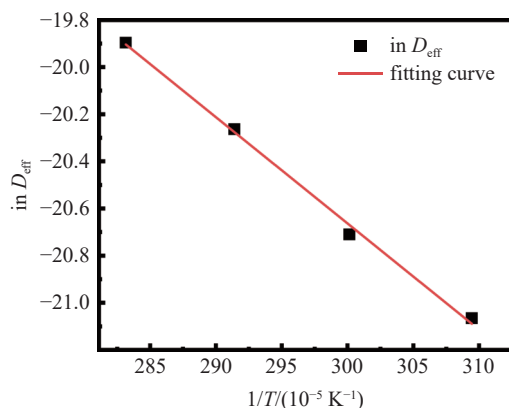


图7 TPU 薄膜的干燥有效扩散系数与温度的关系

Fig. 7 Relationship between drying effective diffusion coefficient and temperature of TPU films

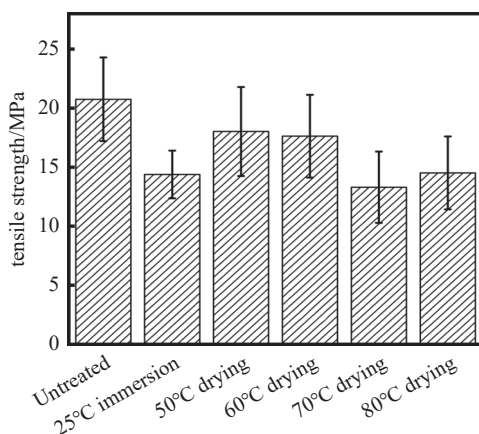


图8 TPU 薄膜的拉伸强度

Fig. 8 Tensile strength of TPU films

温度下恒温真空干燥达平衡状态的 TPU 薄膜的拉伸强度。从图中可以看出, TPU 薄膜经室温浸水饱和后, 拉伸强度明显下降, 相比未处理样, 约降低了 22.55%; 室温浸水饱和 TPU 薄膜经 50℃, 60℃ 恒温真空干燥至平衡状态后, 拉伸强度约回复至未处理样的 85%; 而经 70℃, 80℃ 恒温真空干燥至平衡状态后, TPU 薄膜的拉伸强度并未明显回复。这是因为当水分子进入 TPU 后, 会破坏 TPU 中的部分氢键, 并与原有基团形成弱氢键, 同时可能使 TPU 发

生部分水解, 从而使 TPU 薄膜的拉伸强度降低。在 50℃, 60℃ 下恒温真空干燥至平衡状态后, TPU 中的大量水分被脱出, 因而拉伸强度有所回复。而在 70℃, 80℃ 下真空干燥时, 较高的温度可能会加速 TPU 链段中氨基甲酸酯基的水解。此外, 结合 TPU 粒料的 DSC 曲线, 较高的温度会破坏其中的原有氢键, 影响其微相分离结构, 因此拉伸强度并无明显回复。

图 9 是未处理、室温浸水饱和以及在不同干燥温度下达到平衡状态的 TPU 薄膜的断裂伸长率。从图中可以看出, 相比未处理样品, 不同状态下的 TPU 薄膜的断裂伸长率变化并不明显。这主要是由于聚醚型 TPU 的软段结构比较稳定, 不易降解, 因而 TPU 薄膜的断裂伸长率并无明显变化。

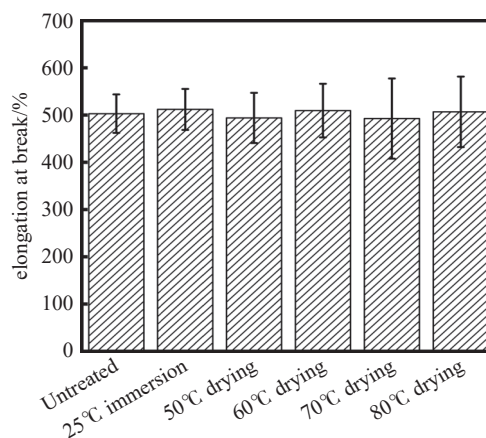


图9 TPU 薄膜的断裂伸长率

Fig. 9 Elongation at break of TPU films

3 结论

本文采用模压成型工艺制备了 TPU 薄膜, 通过实验测试与数学模型拟合的方法探究了 TPU 薄膜的真空干燥特性和不同干燥温度对 TPU 薄膜力学性能的影响, 得到以下结论:

(1) 对 TPU 薄膜进行真空干燥时, 全过程均为降速干燥, 且干燥温度越高, 干燥速率越快, 干燥用

时越短,如 80℃ 下,仅需 10 h 即可干燥完全。

(2)相比其它数学模型,两项扩散方程能够更好的预测真空干燥过程中 TPU 薄膜的水分比变化规律。

(3)TPU 薄膜真空干燥时的有效扩散系数为 $2.26 \times 10^{-10} - 7.28 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$,且与温度呈正相关,干燥活化能为 37.49 kJ/mol。

(4)真空干燥可有效回复 TPU 薄膜因吸水而降低的拉伸强度,但温度不宜超过 60℃。TPU 薄膜的断裂伸长率较为稳定,浸水和真空干燥对其影响不大。

参 考 文 献

- [1] Qi H J, Boyce M C. Boyce M C. Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes[J]. *Mechanics of Materials*, 2005, 37(8): 817-839
- [2] Shanxi Provincial Institute of Chemical Industry. Handbook of polyurethane elastomers[J]. Beijing:Chemical Industry Press, 2001: 737 (山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[J]. 北京:化学工业出版社, 2001: 737(in chinese))
- [3] Huang Z Y, Cai L H, Cai B X, et al. A design method of multilayer tube fabric[P]. Beijing: CN104264314A, 2015-01-07 (黄忠耀, 蔡利海, 蔡宝祥, 等. 一种多层筒形织物的设计方法[P]. 北京: CN104264314A, 2015-01-07(in chinese))
- [4] Chandra R, Thapliyal B P. Stabilization of polyurethane films against thermal and photo-oxidative degradation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 39(1): 93-101
- [5] Herrera M, Matuschek G, Kettrup A. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 78(2): 323-331
- [6] Guermazi N, Elleuch K, Ayedi H F, et al. Aging effect on thermal, mechanical and tribological behaviour of polymeric coatings used for pipeline application[J]. *Journal of Materials Processing Tech*, 2007, 203(1): 404-410
- [7] Xian G J, Vistas M. Karbhari. Segmental relaxation of water-aged ambient cured epoxy[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(9): 1650-1659
- [8] Wang R F, Wang J C, Zhao D H, et al. Drying of banana using combined low-pressure superheated steam and vacuum drying[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2022, 53(03): 392-399 (王瑞芳, 王竟成, 赵东海, 等. 香蕉低压过热蒸汽-真空组合干燥研究[J]. 农业机械学报, 2022, 53(03): 392-399(in chinese))
- [9] Xiao J H, Chen S W. Rheological properties of medical grade thermoplastic polyurethane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(12): 87-90 (肖建华, 陈思维. 医用级热塑性聚氨酯的流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(12): 87-90(in chinese))
- [10] Safa M, Mourad O, Nadia H, et al. Drying characteristics and kinetics solar drying of Moroccan rosemary leaves[J]. *Renewable Energy*, 2017, 108: 308-310
- [11] Conti V, Salusti P, Romi M, et al. Effects of drying methods and temperatures on the quality of chestnut flours[J]. *Foods*, 2022, 11(9): 1364-1364
- [12] Lin Y Y, Guo J, Li Z Y, et al. Effect of different drying conditions on water content and optical properties of polyester[J]. *Polyester Industry*, 2020, 33(5): 30-32 (林妍妍, 郭靖, 李志宇, 等. 不同干燥条件对聚酯中的水含量及产品光学性能的影响[J]. 聚酯工业, 2020, 33(5): 30-32(in chinese))
- [13] Tang Y R, Liu D W. Study on drying properties of polyester chips[J]. *Polyester Industry*, 1996(3): 41-44 (唐友荣, 刘德威. 聚酯切片干燥性能研究[J]. 聚酯工业, 1996(3): 41-44(in chinese))
- [14] Liu M, Wang X H, Cai L H, et al. Investigation on drying characteristics of thermoplastic polyurethane[J]. *Polyurethane Industry*, 2021, 36(04): 38-41 (刘敏, 王新华, 蔡利海, 等. 热塑性聚氨酯干燥特性研究[J]. 聚氨酯工业, 2021, 36(04): 38-41(in chinese))
- [15] Daniel I. O, Norhashila H, Rimfiel B. J, et al. Modeling the thin - layer drying of fruits and vegetables: a review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2016, 15(3): 599-618
- [16] Kalender M. Thin-layer infrared drying characteristics of construction gypsum plaster and selection of a suitable drying model[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 155: 947-955
- [17] Hu E Y, Zhang X W, Chen J, et al. Optimization of thermoplastic polyurethane compression molding process[J]. *engineering plastics application*, 2022, 50(04): 70-75 (胡恩源, 张学文, 陈俊, 等. 热塑性聚氨酯模压成型工艺优化[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(04): 70-75(in chinese))
- [18] 盛金凤, 陈坤, 雷雅雯, 等. 微波-热风联合干燥茉莉花干燥特性及品质分析[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(11): 126-135
- [19] Doymaz İ. Effect of pre-treatments using potassium metabisulphide and alkaline ethyl oleate on the drying kinetics of apricots[J]. *Biosystems Engineering*, 2004,

- 89(3): 281–287
- [20] Wilton P S, Jürgen W. P, Cleide M. D. P. S. e S, et al. Determination of effective diffusivity and convective mass transfer coefficient for cylindrical solids via analytical solution and inverse method: Application to the drying of rough rice[J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 98(3): 302–308
- [21] Olajide P S, Olawale U D, Adebayo V O. Convective hot air drying of blanched yam slices[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2008, 43(7): 1233–1238
- [22] Krzysztof G, Agnieszka K, Andrzej B, et al. Thin-layer drying of sawdust mixture[J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2016, 18(4): 65–70
- [23] Ying Q L, Li J R, Fu Y Y, et al. Research progress of food thin layer drying technology[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2010, 25(05): 115–119, 128 (应巧玲, 励建荣, 傅玉颖, 等. 食品薄层干燥技术的研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(05): 115–119, 128(in chinese))
- [24] Rapusas R. S, Driscoll R. H. The thin-layer drying characteristics of white onion slices[J]. *Drying Technology*, 1995, 13(8-9): 1905–1931
- [25] Babalis S. J, Papanicolaou E, Kyriakis N, et al. Evaluation of thin-layer drying models for describing drying kinetics of figs (*Ficus carica*)[J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 75: 205–214
- [26] Wang B H. Review of drying kinetics[J]. *Drying Technology & Equipment*, 2009, 7(1): 51–56 (王宝和. 干燥动力学研究综述[J]. *干燥技术与设备*, 2009, 7(1): 51–56(in chinese))
- [27] Yin X F, Yang M J, Li G L, et al. Optimization and mathematical modeling of thin layer hot-air drying of rough rice[J]. *Food Science*, 2017, 38(8): 198–205 (尹晓峰, 杨明金, 李光林, 等. 稻谷薄层热风干燥工艺优化及数学模型拟合[J]. *食品科学*, 2017, 38(8): 198–205(in chinese))
- [28] Zhu W X, Yang F, Liu Y L. Characteristics and mathematical model of cyperus esculentus drying by hot air[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2021, 36(03): 91–97 (朱文学, 杨帆, 刘玉兰. 油莎豆热风干燥特性及数学模型的研究[J]. *中国粮油学报*, 2021, 36(03): 91–97(in chinese))
- [29] He R, Pu Y Y, Liu Y L. Application of modern instrumental analysis in polyurethane (serial I) application of thermal analysis technology in polyurethane elastomer[J]. *Polyurethane Industry*, 1998, 13(1): 49–52 (何蓉, 蒲远远, 刘艳林. 现代仪器分析在聚氨酯中的应用(连载一) 热分析技术在聚氨酯弹性体中的应用[J]. *聚氨酯工业*, 1998, 13(1): 49–52(in chinese))
- [30] Yang B, Huang W M, Li C, et al. Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer[J]. *Polymer*, 2005, 47(4): 1348–1356