

PBAT/PVA 复合材料发泡行为及抗收缩性能研究

赵 春¹, 赵宝艳², 张 利^{1*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 浙江纺织服装职业技术学院 纺织学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 为提高聚己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)发泡材料的抗收缩性, 用热塑性加工的方法制备 PBAT/聚乙烯醇(PVA)复合材料, 并采用超临界二氧化碳技术制备发泡材料. 探讨了 PVA 含量、发泡温度以及压力对泡孔形貌的影响. 流变性能、动态力学分析的结果表明, PVA 的加入改善了 PBAT 熔体的黏弹性, 提高了其熔体强度, 增强了复合材料的发泡能力. 研究表明, PVA 的加入可提高 PBAT 的发泡温度, 降低发泡材料的收缩率. 当 PVA 含量为 10% 时, 可将发泡温度提高至 105 ℃, 稳定体积膨胀率为 15 倍, 体积收缩率仅有 1.25%; 而此时 PBAT 的体积膨胀率只有 7 倍, 体积收缩率却达到了 78.83%.

关键词: 超临界二氧化碳发泡; PBAT; 抗收缩性

中图分类号: TQ328.9

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2023) 03-0094-08

聚合物发泡材料与传统材料相比, 具有高强轻质的优点, 在汽车、运动和医疗等领域应用广泛^[1-2]. 然而目前使用的聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等高分子发泡材料, 在自然条件下难以降解, 易引发土壤和地下水污染等系列环境问题^[3]. 因此, 开发新型生物可降解发泡材料迫在眉睫.

聚己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)是芳香族-脂肪族的共聚酯, 在微生物作用下可降解, 兼具芳香族聚合物的耐冲击性和脂肪族聚合物的高韧性等优点, 应用前景广阔^[4-10]. 由于 PBAT 发泡时熔体强度低、发泡窗口窄, 通常需要采用共混、交联、添加填料等方式来提升其发泡性能^[11-13]. Li 等^[14]将 PBS 和 PBAT 共混并加入 BIPB 作为交联剂, 制得了热导率低、平均泡孔尺寸为 37 μm、比压缩强度为 3 000 N·m·kg⁻¹ 的发泡材料; Song 等^[15]将 ADR 4370S 扩链剂加入 PBAT, 在饱和温度 80~89 ℃、饱和压力 20 MPa、饱和时间 6 h 的条件下, 得到了孔径小于 4 μm 的发泡材料; Cui 等^[16]选择 EGMA 作为扩链剂对 PBAT 改性, 制备了双峰泡孔的发泡材料; Shi 等^[17]将 PLA、PBAT、

CaCO₃ 共混后在 45 ℃、12 MPa 下保压 15 h, 然后放入 150 ℃ 的硅油中发泡 6 s, 制得了平均泡孔尺寸为 2.76 μm 的发泡材料. 尽管现有研究已极大改善了 PBAT 的可发泡性, 然而其制备的产品体积膨胀率仍较低. 聚乙烯醇(PVA)也是一种可降解的环保材料, 由于其分子链上含有大量羟基, 在分子间和分子内易形成氢键^[18]. 将两者共混可以弥补发泡过程中 PBAT 熔体强度低的劣势. 然而 PVA 的熔融温度接近它的分解温度, 所以 PVA 热塑性加工一般都会添加多羟基物质, 通过打开 PVA 氢键或者和 PVA 羟基反应来降低 PVA 的熔融温度^[19-21].

本文将 PBAT 和 PVA 共混, 制备了有较高发泡温度、较高体积膨胀率且不易收缩的 PBAT 复合材料. 为实现材料的热塑性加工, 在 PVA 中加入多元复配剂作为增塑剂降低其熔点, 制备了以 PBAT 为基体, 共混 PVA 的绿色可降解复合材料. 使用超临界二氧化碳这一新型物理发泡法进行发泡^[22-23]. 结合流变、动态力学分析等手段, 探究了 PVA 含量、发泡温度和压力对 PBAT/PVA 复合材料发泡的泡孔形貌、体积膨胀以及收缩的影响.

收稿日期: 2022-12-06.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(51403110).

第一作者: 赵春(1996-), 男, 山西大同人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 高分子轻量化. E-mail: zhaochun14159@163.com

*通信作者: 张利(1979-), 男, 浙江温州人, 博士/副教授, 主要研究方向: 高分子轻量化. E-mail: zhangli2@nbu.edu.cn

1 实验

1.1 原料

PBAT, 牌号 TH801T, 熔点 120 ℃, 熔体流动速率 0.36 g·min⁻¹, 新疆蓝山屯河聚酯有限公司; PVA1788, 上海阿拉丁生化科技有限公司; 甘油 (AR)、乙二醇 (AR), 上海麦克林生化科技股份有限公司; CO₂, 纯度 99.95%, 宁波方辛气体公司。

1.2 样品制备

1.2.1 PVA 增塑

多元复配剂由甘油和乙二醇以质量比 1:1 混合而成。PVA 在 60 ℃烘箱中干燥 5 h, 将 20 g PVA 和 4 g 多元复配剂在 60 ℃下剧烈搅拌 1 h, 使多元复配剂渗入 PVA 分子链段内。

1.2.2 复合材料制备

PBAT 在 60 ℃的烘箱中干燥 5 h, 随后将 PBAT 和 PVA 按照表 1 的比例通过 Haake Minilab 双螺杆挤出机 (Thermo Electron, 德国) 挤出, 同时使用配套注塑机 (Thermo Electron, 德国) 进行注塑。挤出温度 170 ℃, 螺杆转速 30 r·min⁻¹, 注塑模具温度 80 ℃, 注射压力 630 bar (63 MPa)。为了方便后续的描述, PBAT 代表纯 PBAT 材料, PVA5 代表复合材料中有 5% 的 PVA。

表 1 PBAT 和增塑 PVA 混合比例 %

材料	PBAT 质量占比	PVA 质量占比
PBAT	100	0
PVA5	95	5
PVA10	90	10
PVA15	85	15
PVA20	80	20
PVA25	75	25

1.2.3 发泡材料制备

发泡材料由自主设计的模压发泡机制备。发泡机升到预定温度, 将样品放入模腔内, 通过二氧化碳控制系统控制模腔压力, 饱和 1 h 以达到平衡, 最后快速泄压得到发泡材料。

1.3 测试与表征

1.3.1 发泡材料密度

本实验中所有密度值都是使用 MH-300A 型电子密度天平根据排水法 (ASTM-D792) 测得。样品

的初始体积膨胀率 φ_1 、稳定后体积膨胀率 φ_2 、体积收缩率 S 依照以下公式计算:

$$\varphi_1 = \frac{\rho}{\rho_1}, \quad (1)$$

$$\varphi_2 = \frac{\rho}{\rho_2}, \quad (2)$$

$$S = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1} \times 100\%, \quad (3)$$

式中: ρ 为发泡前复合材料的表观密度; ρ_1 为发泡样品初始表观密度; ρ_2 为发泡样品稳定后表观密度。

1.3.2 发泡材料形貌

使用 TM 3000 扫描电子显微镜 (SEM) (Hitachi High-Technologies, 日本) 观察复合发泡材料的泡孔形貌。用液氮将样品快速脆断, 在真空环境中进行表面喷金处理。对于所拍摄的发泡材料样品照片, 使用 Image-Pro Plus 软件处理。泡孔孔径 D_f 、泡孔密度 N_0 的计算如下:

$$D_f = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n}, \quad (4)$$

$$N_0 = \left(\frac{n}{A} \right)^{3/2} \varphi_2, \quad (5)$$

式中: D_i 为第 i 个泡孔的直径; n 为该 SEM 中包含的泡孔数量; A 为图片的实际面积。

1.3.3 流变性能

使用旋转流变仪 (TA HR-10, 美国) 表征试样的剪切流变性能。在氮气气氛下将直径 25 mm、间隙 1.5 mm 的流变仪圆盘加热到 170 ℃, 动态频率扫描实验的扫描频率范围 0.1~100 r·min⁻¹, 应变振幅 0.05%, 以确保测试过程在线性黏弹性区域内。

1.3.4 结晶度

使用广角 X 射线衍射分析仪 (WAXD) (Xeons, 法国) 表征试样的结晶性能。X 射线束尺寸 0.3 mm×0.3 mm, 波长 $\lambda=0.154$ nm, 工作电压 50 kV, 工作电流 0.6 mA, 样品到探测器的距离 190 mm, 曝光时间 600 s, 样品的 WAXD 数据由 Mar CCDX 探测器采集得到, 通过下式计算结晶度 X_c :

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_{am}}, \quad (6)$$

式中: A_c 为曲线结晶峰面积; A_{am} 为曲线不定型部分峰面积。

1.3.5 动态力学性能

使用动态力学分析仪(DMA+1000, Metravib, and Limonest, 法国)表征试样的动态力学性能. 试样形状为 $10\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的片状, 温度范围 $-60 \sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加热速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 动态位移值 0.1 mm , 扫描频率 10 Hz .

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜分析

2.1.1 PVA 含量对泡孔形貌的影响

在饱和温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、饱和压力 14 MPa 条件下, 考察 PBAT/PVA 复合材料中不同 PVA 含量对复合材料发泡性能的影响, 其断面 SEM 如图 1 所示, 孔密度、孔径及体积膨胀率的曲线变化趋势如图 2 所示. 由图 1 和图 2 可知, 随着 PVA 含量增加, 孔密度逐渐增大, 孔径逐渐减小, 当增加到 20% 后, 孔密度和孔径变化不明显; 体积膨胀率先增大后减小, 在 PVA 含量为 10% 时最大. 上述孔密度及孔径的变化趋势可归因于两个方面: 首先, 加入 PVA 后, 提升了基体的熔体强度, 增加了泡孔壁的强度, 使泡孔在生长过程中受到的阻力增加, 孔径减小; 其次, PVA 较 PBAT 结晶度高, 由于在晶相和非晶相的界面上形成泡孔核所需要的吉布斯自由能更低, 泡孔核会更趋向于在界面上形成, 因此 PBAT/PVA 体系能提供更多的界面用于泡孔成核, 孔密度增加^[24]. 发泡材料的体积膨胀率先增大后减小是由于 PVA 含量的增加, 熔体强度得到增强, 起到了支撑泡孔结构的作用, 因而表现出体积膨胀率的增大, 但是熔体强度的进一步增强又会限制泡孔的生长, 最终导致了体积膨胀率的减小.

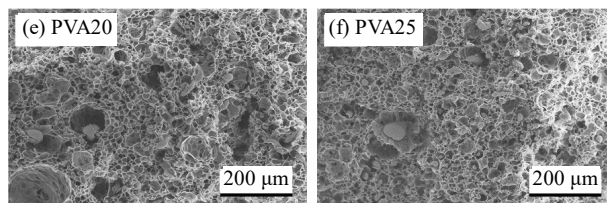
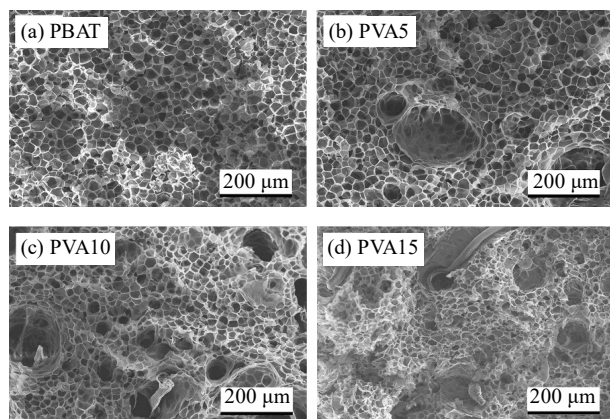


图 1 饱和温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、饱和压力 14 MPa 下的断面 SEM

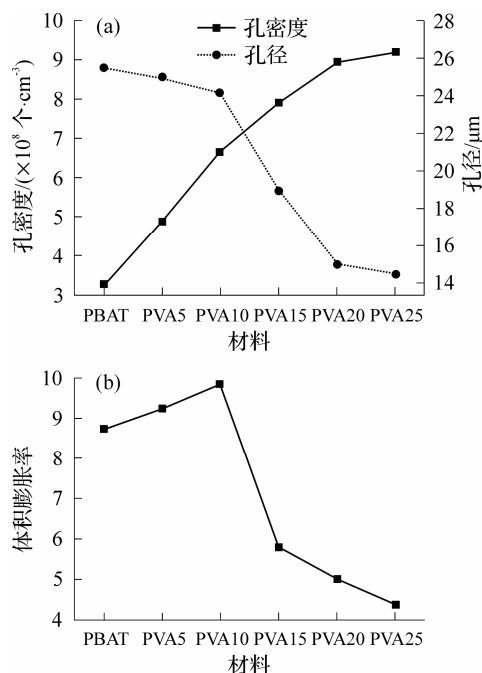


图 2 发泡材料在饱和温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、饱和压力 14 MPa 下的泡孔参数曲线

2.1.2 饱和温度对泡孔形貌的影响

发泡过程中, 温度对于泡孔形貌的影响至关重要. 在饱和压力为 14 MPa 的条件下, 考察不同饱和温度对 PVA10 复合材料发泡性能的影响, 其断面 SEM 如图 3 所示, 孔密度、孔径以及体积膨胀率的变化趋势如图 4 所示. 饱和温度为 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 发泡材料孔径小、孔密度大, 随温度升高, 孔径和孔密度先出现平台期, 然后泡孔开始坍塌, 孔径变大, 孔密度降低. 根据经典成核理论^[25], 泡孔是在快速降压过程中热力学的不稳定导致溶解在基体中的二氧化碳克服自由能垒产生相分离而产生的. 温度低时, 体系黏度较大, 不利于成核, 但二氧化碳溶解量高, 利于成核; 温度高时, 体系黏度较小, 利于成核, 但二氧化碳溶解量低, 不利于成核. 因此, 对于泡孔成核来说, 体系黏度和二氧化碳的溶解量是一对竞争关系. 因此, 寻找合适的温度对于两者之间的平衡是有必要的. 在本实验中, 当饱和

温度为 105 ℃时, 最有利于泡孔的成核和生长, 稳定体积膨胀率为 15 倍。饱和温度过低, 较高的熔体强度阻碍泡孔的生长, 导致孔密度较大, 孔径较小; 饱和温度过高, 熔体强度降低, 无法支撑泡孔生长, 使得孔密度降低, 孔径变大。

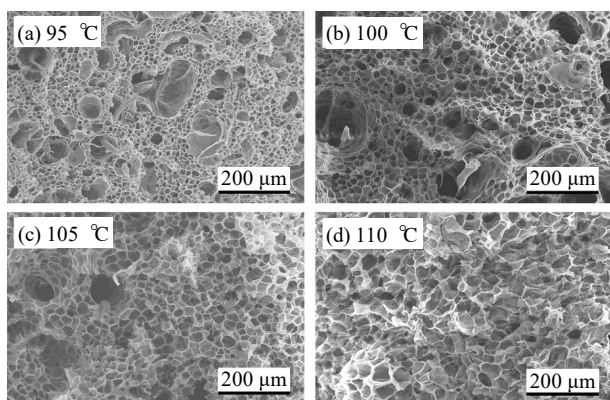


图3 PVA10 组分在饱和压力 14 MPa、不同饱和温度下的泡孔形貌 SEM

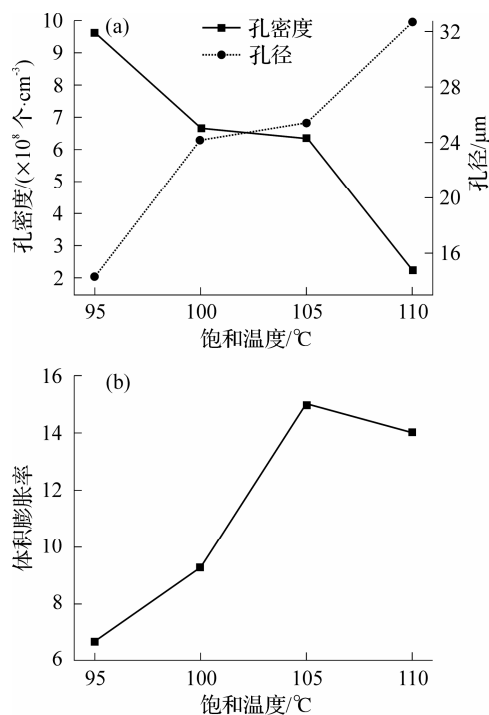


图4 PVA10 组分在饱和压力 14 MPa、不同饱和温度下的泡孔参数曲线

2.1.3 饱和压力对泡孔形貌的影响

在饱和温度 105 ℃的条件下, 考察不同饱和压力对 PVA10 复合材料发泡性能的影响, 其断面 SEM 如图 5 所示, 体积膨胀率和体积收缩率、泡孔密度和孔径的变化趋势如图 6 所示。在同一饱和温

度下, 随着饱和压力增加, 体积膨胀率增大, 孔密度增大, 孔径减小。这是由于压力会影响超临界流体渗透到材料基体中的量, 压力增加, 二氧化碳的溶解量增加, 成核数量增加, 孔密度增大, 而孔密度的增大会阻碍泡孔生长, 故孔径减小。随着二氧化碳溶解量增加, 基体的塑化效应更明显, 熔体强度降低, 泡孔壁变薄, 且压力增加会在泄压时使材料内外两侧压差增大, 更容易引起发泡材料收缩, 所以 16 MPa 时发泡材料的体积收缩率较高。由图 6 可知, 14 MPa 为最佳的饱和压力。

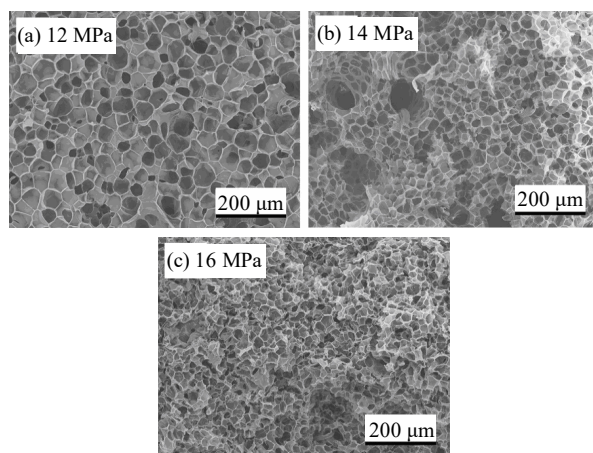


图5 PVA10 组分在饱和温度 105 ℃、不同饱和压力下的断面 SEM

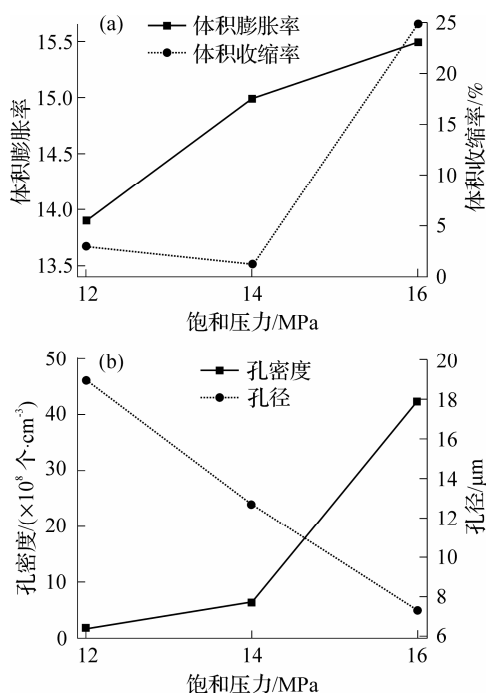


图6 PVA10 组分在饱和温度 105 ℃、不同饱和压力下的泡孔参数曲线

2.1.4 发泡材料的收缩

如图 7 和表 2 所示, 在饱和压力 14 MPa、饱和温度 105 °C 下, PVA10 的初始体积膨胀率为 15.2 倍, 稳定体积膨胀率为 15 倍, 收缩率为 1.25%, 远小于 PBAT 在该温度下 78.83% 的收缩率. 发泡过程结束后, 残留在泡孔中的二氧化碳逸出泡孔的速率高于空气进入泡孔的速率, 二氧化碳的逸出会在泡孔内形成负压导致形变, 随着空气持续进入发泡材料, 内外压力平衡, 形变回复. 若发泡材料的熔体强度较低, 产生的负压将会对发泡材料的结构造成一定的破坏而无法回复, 表现为收缩. 本实验加入 PVA 之后, 聚合物的结晶度有所提高, 熔体强度也有增强, 有效降低了发泡材料的收缩率.

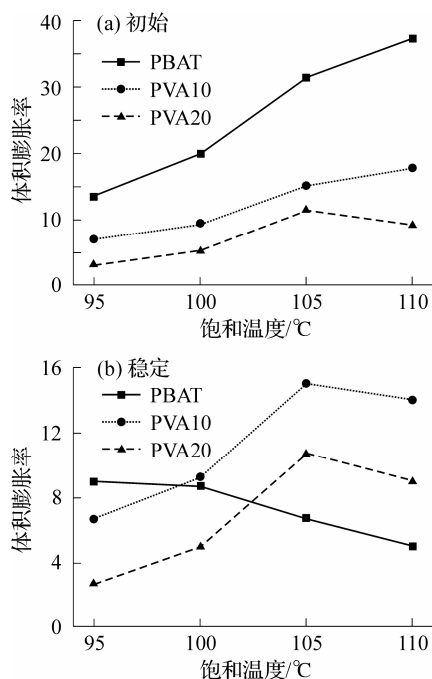


图 7 发泡材料在 14 MPa 下的体积膨胀率曲线

表 2 发泡材料在 14 MPa 下的体积收缩率

饱和温度/°C	体积收缩率/%		
	PBAT	PVA10	PVA20
95	33.44	5.56	14.45
100	56.20	1.66	6.06
105	78.83	1.25	6.52
110	86.48	21.81	2.76

2.2 流变性能

流变分析可以表征材料对发泡性能的影响, 通过剪切流变验证加入 PVA 对体系的作用, 储能

模量(G')、复数黏度(η^*)、损耗因子($\tan\delta$)随角频率(ω)变化情况如图 8 所示.

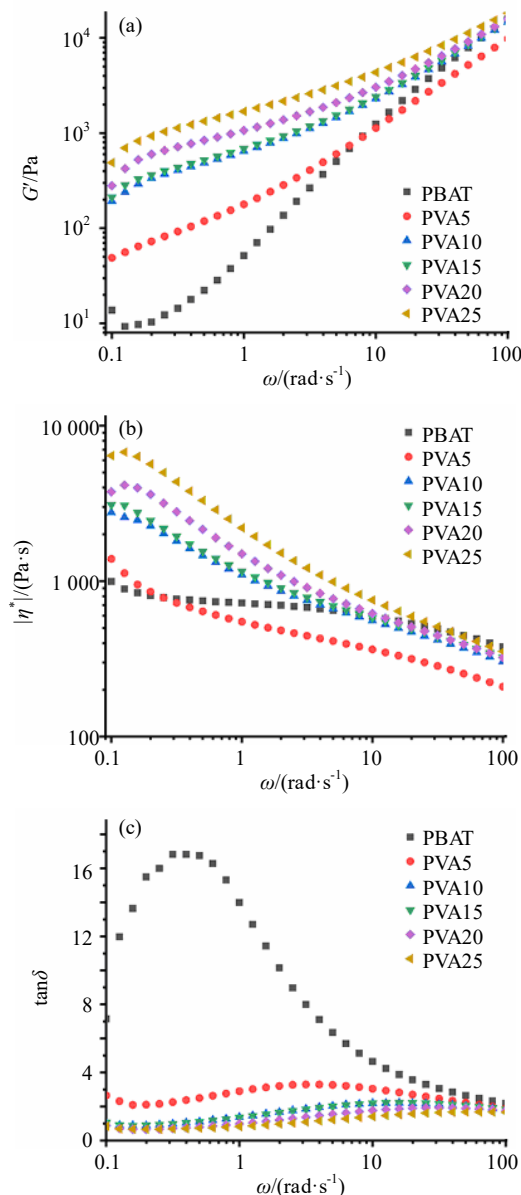


图 8 流变测试曲线

在图 8(a)中, 各组分的 G' 与角频率成正相关; 在低频区, 复合材料的 G' 随着 PVA 含量的增加而增加, 在高频区, 各组分的 G' 趋向于一致. 这是因为加入 PVA 后, 两种物质的分子链发生缠结, 导致在低频下链段末端松弛时间变长, 抗剪切能力增强, 在高频区, 分子链发生取向, G' 趋于一致. 材料的熔体强度随 G' 的提高而增大, 所以 G' 的增加, 改善了材料的熔体强度, 对于提高材料的发泡性能有较大的帮助.

图 8(b)中, 各组分的复数黏度 η^* 随角频率的增加呈现出下降的趋势; 在低频区, 剪切黏度随 PVA 含量的增加而增加. 由于材料在高频下的剪切变稀行为, 黏度随角频率的增加而降低; PVA 含量的增加, 增强了 PBAT 和 PVA 链之间的缠结效果, 阻碍了链段的滑移, 提高了体系黏性. 材料在发泡过程中, 较高的复数黏度可以防止泡孔的破碎.

损耗因子的定义是损耗模量 (G'') 和储能模量的比值. 如图 8(c)所示, PBAT 的 $\tan\delta$ 大于 1, 且随着频率的增加, 出现了明显的峰值. 在加入 PVA 之后, 复合材料的损耗因子显著下降. 这是因为 PVA 的加入, 改善了 PBAT 的黏弹性, 在很大程度上抑制了分子链的松弛^[26], 而且随着 PVA 的含量增加, PBAT 和 PVA 分子链之间的缠结点变多, 可提高材料的熔体强度和发泡性能.

2.3 结晶度

结晶对于材料的发泡性能有很大的影响, 通过 WAXD 曲线来验证加入 PVA 对体系结晶度的影响, 曲线如图 9 所示.

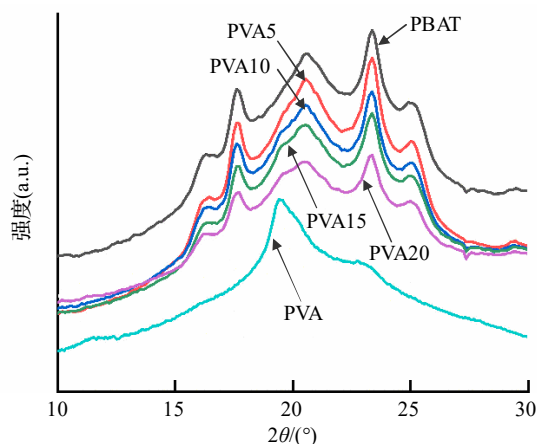


图 9 PBAT/PVA 复合材料的一维 WAXD 曲线

在 WAXD 曲线中, PBAT 的衍射曲线较宽, 随着 PVA 含量的增加, PBAT 的特征峰逐渐平缓 ($2\theta=23.1^\circ$), PVA 的特征峰逐渐凸显 ($2\theta=19.5^\circ$), 表明 PVA 的加入会影响复合材料的结晶度. 通过拟合软件对 PBAT/PVA 共混物的 WAXD 图谱进行拟合并计算得出结晶度, PBAT、PVA5、PVA10、PVA15、PVA20 组分的结晶度分别为 12.1%、14.7%、15.3%、15.9%、16.4%, PBAT/PVA 复合材料的结晶度随着 PVA 含量的增大而增大. 如图 7 所示, 结晶度较高的 PVA20 稳定后的体积膨胀率为 10.8 倍,

结晶度居中的 PVA10 稳定后的体积膨胀率为 15.2 倍, 结晶度较低的 PBAT 稳定后的体积膨胀率为 5.9 倍. 结合体系结晶度和体积膨胀率的数据, 分析得出: 适当的结晶可以提高发泡材料的熔体强度, 同时产生更多的泡孔成核位点; 当结晶度过高时, 一方面阻碍泡孔生长, 另一方面导致发泡剂饱和和体积降低, 不利于发泡剂的扩散; 当结晶度过低时, 发泡材料的熔体强度太低导致无法支撑泡孔生长, 体积膨胀率较低.

2.4 动态力学性能

发泡过程在某种程度上是一个动态拉伸的过程, 通过动态力学分析曲线进一步验证加入 PVA 对体系的影响, 测试结果如图 10 所示.

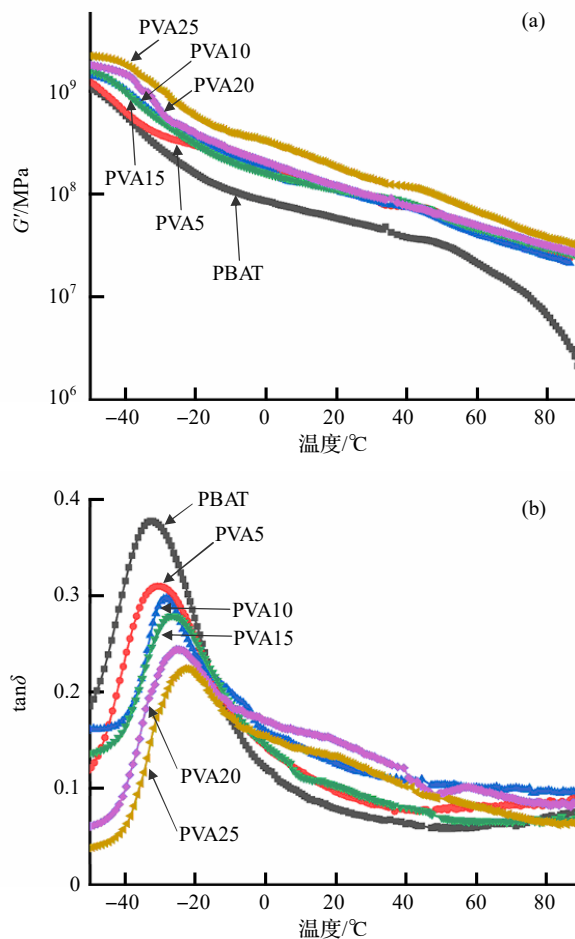


图 10 动态力学测试曲线

图 10(a)为 PBAT/PVA 复合材料的储能模量随温度变化的曲线, 可以观察到, 随着温度升高, 各组分的储能模量均有不同程度的下降. 在较高温度下, PBAT 的储能模量急剧下降, 而 PBAT/PVA

复合材料的下降趋势较为平缓. 这是因为 PBAT 本身的模量较低, 加入 PVA 之后, 由于两者的分子链互相缠结, 形成了大量的缠结点, 提高了材料的储能模量, 对泡孔生长的支撑作用增强^[27]. 但是储能模量过大, 会对泡孔生长形成阻碍作用, 体积膨胀率反而下降. 所以适当地提高储能模量对发泡材料的泡孔生长是有帮助的.

图 10(b)描述的是损耗因子随温度的变化. 损耗因子曲线的最大值所对应的温度确定为材料的玻璃化温度(T_g). 随着 PVA 含量的增加, 曲线的峰值略有下降, T_g 有向更高温度偏移的趋势. 这是因为 PVA 的加入限制了 PBAT 的链迁移, 降低了 PBAT 分子链的流动性. T_g 的提高对改善发泡材料的收缩有一定的帮助.

3 结论

本文将 PVA 作为增强材料加入 PBAT 基体中, 制得 PBAT/PVA 复合材料, 并以超临界二氧化碳为物理发泡剂成功制备了收缩率低的复合发泡材料. 探讨了 PVA 含量、饱和温度和饱和压力对发泡材料泡孔形貌、流变等参数的影响. 当饱和温度为 105 °C、饱和压力为 14 MPa、PVA 含量为 10% 时, 可制得稳定体积膨胀率为 15 倍的发泡材料, 相较于 PBAT 提高了 114%; 且该组分的收缩率仅为 1.25%. 本文将增塑 PVA 加入 PBAT 中, 提高了 PBAT 的发泡温度, 为解决 PBAT 发泡材料收缩问题提供了思路.

参考文献:

- [1] Song J S, Mi J G, Zhou H F, et al. Chain extension of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and its microcellular foaming behaviors[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 157:143-152.
- [2] Chauvet M, Sauceau M, Fages J. Extrusion assisted by supercritical CO₂: A review on its application to biopolymers[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2017, 120:408-420.
- [3] Touchaleaume F, Martin-Closas L, Angellier-Coussy H, et al. Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films[J]. *Chemosphere*, 2016, 144:433-439.
- [4] Jiao J, Zeng X B, Huang X B. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)-PBAT[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(1):19-26.
- [5] Ferreira F V, Cividanes L S, Gouveia R F, et al. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT based composites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59(S2):E7-E15.
- [6] Fukushima K, Rasyida A, Yang M C. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 80/81: 291-298.
- [7] Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M, et al. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(12):2641-2647.
- [8] Nayak S K. Biodegradable PBAT/starch nanocomposites [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2010, 49(14):1406-1418.
- [9] Wu N J, Zhang H. Mechanical properties and phase morphology of super-tough PLA/PBAT/EMA-GMA multicomponent blends[J]. *Materials Letters*, 2017, 192: 17-20.
- [10] Fukushima K, Wu M H, Bocchini S, et al. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, 32(6):1331-1351.
- [11] Peng J, Zhang C M, Mi H Y, et al. Study of solid and microcellular injection-molded poly(butylenes adipate-co-terephthalate)/poly(vinyl alcohol) biodegradable parts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(20):8493-8500.
- [12] Wei X Y, Cui W S, Zheng K J, et al. Bimodal cellular structure evolution in PBAT foams incorporated by carbon nanotubes and graphene nanosheets[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30(7):2785-2799.
- [13] Tian H L, Wang Z P, Jia S L, et al. Biodegradable foaming material of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/poly(propylene carbonate) (PPC)[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2022, 40 (2):208-219.
- [14] Li Y T, Zhang Z Y, Wang W M, et al. Ultra-fast degradable PBAT/PBS foams of high performance in compression and thermal insulation made from environment-friendly supercritical foaming[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, 181:105512.
- [15] Song J S, Zhou H F, Wang X D, et al. Role of chain extension in the rheological properties, crystallization behaviors, and microcellular foaming performances of poly (butylene adipate-co-terephthalate)[J]. *Journal of*

- Applied Polymer Science, 2019, 136(14):47322.
- [16] Cui Y L, Zhou H Y, Yin D X, et al. An innovative strategy to regulate bimodal cellular structure in chain extended poly(butylene adipate-co-terephthalate) foams[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2021, 27(2):319-331.
- [17] Shi X, Zhang G, Liu Y, et al. Microcellular foaming of polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends and their CaCO₃ reinforced nanocomposites using supercritical carbon dioxide[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(4):550-560.
- [18] Kamoun E A, Chen X, Mohy Eldin M S, et al. Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels for wound dressing applications: A review of remarkably blended polymers[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2015, 8(1):1-14.
- [19] Sun J C, Xu J K, He Z L, et al. Role of nano silica in supercritical CO₂ foaming of thermoplastic poly(vinyl alcohol) and its effect on cell structure and mechanical properties[J]. European Polymer Journal, 2018, 105:491-499.
- [20] Miyazaki T, Takeda Y, Akane S, et al. Role of boric acid for a poly(vinyl alcohol) film as a cross-linking agent: Melting behaviors of the films with boric acid[J]. Polymer, 2010, 51(23):5539-5549.
- [21] Jia Y B, Bai S B, Park C B, et al. Effect of boric acid on the foaming properties and cell structure of poly(vinyl alcohol) foam prepared by supercritical-CO₂ thermoplastic extrusion foaming[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(23):6655-6663.
- [22] Knez Ž, Markočič E, Leitgeb M, et al. Industrial applications of supercritical fluids: A review[J]. Energy, 2014, 77:235-243.
- [23] Colton J S, Suh N P. Nucleation of microcellular foam: Theory and practice[J]. Polymer Engineering and Science, 1987, 27(7):500-503.
- [24] Taki K, Kitano D, Ohshima M. Effect of growing crystalline phase on bubble nucleation in poly(L-lactide)/CO₂ batch foaming[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(6):3247-3252.
- [25] Leung S N, Wong A, Wang L C, et al. Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, 63:187-198.
- [26] 黄泓鑫. 原位成纤增强可生物降解型复合材料微孔发泡行为及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [27] 田翰林. PBAT 基生物可降解共混物及其发泡材料的制备及性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2022.

Foaming behavior and shrinkage resistance of PBAT/PVA composites

ZHAO Chun¹, ZHAO Baoyan², ZHANG Li^{1*}

(1.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.School of Textiles, Zhejiang Fashion Institute of Technology, Ningbo 315211, China)

Abstract: To improve the shrinkage resistance of polybutylene adipate-butylene terephthalate (PBAT) foams, PBAT/polyvinyl alcohol (PVA) composites were made by thermoplastic processing and the foams were prepared by supercritical carbon dioxide technology. The effects of PVA content, foaming temperature and pressure on the cell morphology were investigated. The results of rheological properties and dynamic mechanical analysis showed that the addition of PVA improved the viscoelasticity of PBAT melt, increased its melt strength and enhanced the foaming ability of the composites. The results showed that the addition of PVA could improve the foaming temperature of PBAT and reduce the shrinkage of foaming material. When the PVA content is 10%, the foaming temperature can be increased to 105 °C, the final volume expansion ratio is 15 times, whereas the volume shrinkage ratio is only 1.25%; while the final volume expansion rate of PBAT is only 7 times, and the volume shrinkage ratio reaches 78.83%.

Key words: supercritical carbon dioxide foaming; polybutylene adipate-butylene terephthalate (PBAT); shrinkage resistance

(责任编辑 韩 超)