

• 综述 •

PBAT 改性及其发泡材料的研究进展

王杰^{1*}, 王泽云¹, 辛德华¹, 周洪福², 田华峰², 吴卫东³

(1. 运城学院应用化学系, 运城 044000; 2. 北京工商大学化学与材料工程学院, 北京 100048;

3. 北京化工大学弹性体材料节能和资源化教育部工程研究中心, 北京 100048)

摘要: 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)是一种生物降解脂肪族-芳香族线形共聚酯, 采用 PBAT 为基体制备的发泡材料具有重量轻、孔隙率高、柔韧性好、高效吸能和隔热以及优异的可生物降解性和生物相容性等特点, 在包装、运输、航空航天、生物医药等领域有很大的应用前景。针对 PBAT 发泡过程中熔体强度较低、加工温度窗口窄的缺点, 本论文对近些年来关于 PBAT 改性方法和发泡技术的研究进行了详细介绍, 并阐述了 PBAT 发泡材料的结构特点及其制备方法, 重点对比了不同的改性方法对发泡性能的调控, 以期 PBAT 发泡材料的进一步研究提供参考。

关键词: PBAT; 生物降解; 改性方法; 发泡材料; 发泡性能

Research Progress of PBAT Modification and Its Foaming Materials

WANG Jie^{1*}, WANG Ze-yun¹, XIN De-hua¹, ZHOU Hong-fu², TIAN Hua-feng², WU Wei-dong³

(1. *Applied Chemistry Department, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China;*

2. *School of College of Chemistry and Materials Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;* 3. *Engineering Research Center of Elastomer Materials Energy Conservation and Resources of Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100048, China*)

Abstract: Poly(butyleneadipate-co-terephthalate) (PBAT) is a biodegradable aliphatic aromatic linear copolyester. The foamed material based on PBAT has the characteristics of light weight, high porosity, good flexibility, high energy absorption and heat insulation, as well as excellent biodegradability and biocompatibility. Therefore, it has great application prospects in packaging, transportation, aerospace, biomedicine and other fields. Aiming at the shortcomings of low melt strength and narrow processing temperature window in the foaming process of PBAT, this paper introduces in detail the research on PBAT modification method and foaming technology in recent years, and elaborates the structural characteristics of PBAT foam material and its preparation method, focusing on the regulation of foaming performance *via* different modification methods. It is expected to provide a reference for the further research of PBAT foaming materials.

Keywords: PBAT; Biodegradation; Modification; Foaming; Foaming property

1 PBAT 结构、特点及其应用

据统计,全世界总计生产的 90 亿吨塑料制品中,被循环利用的只有 9%,约 12%被焚烧,其余

79%最终堆积在垃圾填埋场或进入自然环境中。不可降解的废弃塑料泄漏到土壤、水体等自然环境中带来视觉污染、土壤破坏、微塑料等环境危害。随着环境和气候问题的愈加严重以及社会可

收稿:2022-02-07;修回:2022-04-19

基金项目:山西省重点研发计划项目(201903D121105),运城市软科学研究计划项目,石墨烯林业应用国家林业和草原局重点实验室开放基金

* 通讯联系人:王杰,男,博士,教授,主要研究方向为高分子复合材料制备与应用。E-mail: jwang1998@163.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.02.006

持续经济发展的日益重视,生物降解材料便于降解、无毒无害的优点引起了广泛关注。

聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)是一种生物降解脂肪族-芳香族线形共聚酯,其单体为丁二醇、己二酸和对苯二甲酸。PBAT 常用的合成方法为酯化、熔融缩聚法,其酯化方式分别有共酯化、分酯化和串联酯化三种,如图 1 所示^[1,2]。

PBAT 兼具聚己二酸丁二醇酯(PBA)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的特性,不仅具有柔性脂肪族聚酯良好的生物降解性、高延展性、断裂伸长率和柔韧性,而且还具有刚性芳香族聚酯良好的冲击性能和耐热性。同时,PBAT 也是一种完全可生物降解的环境友好型材料,最终的降解产物是二氧化碳(CO₂)和水(H₂O)。

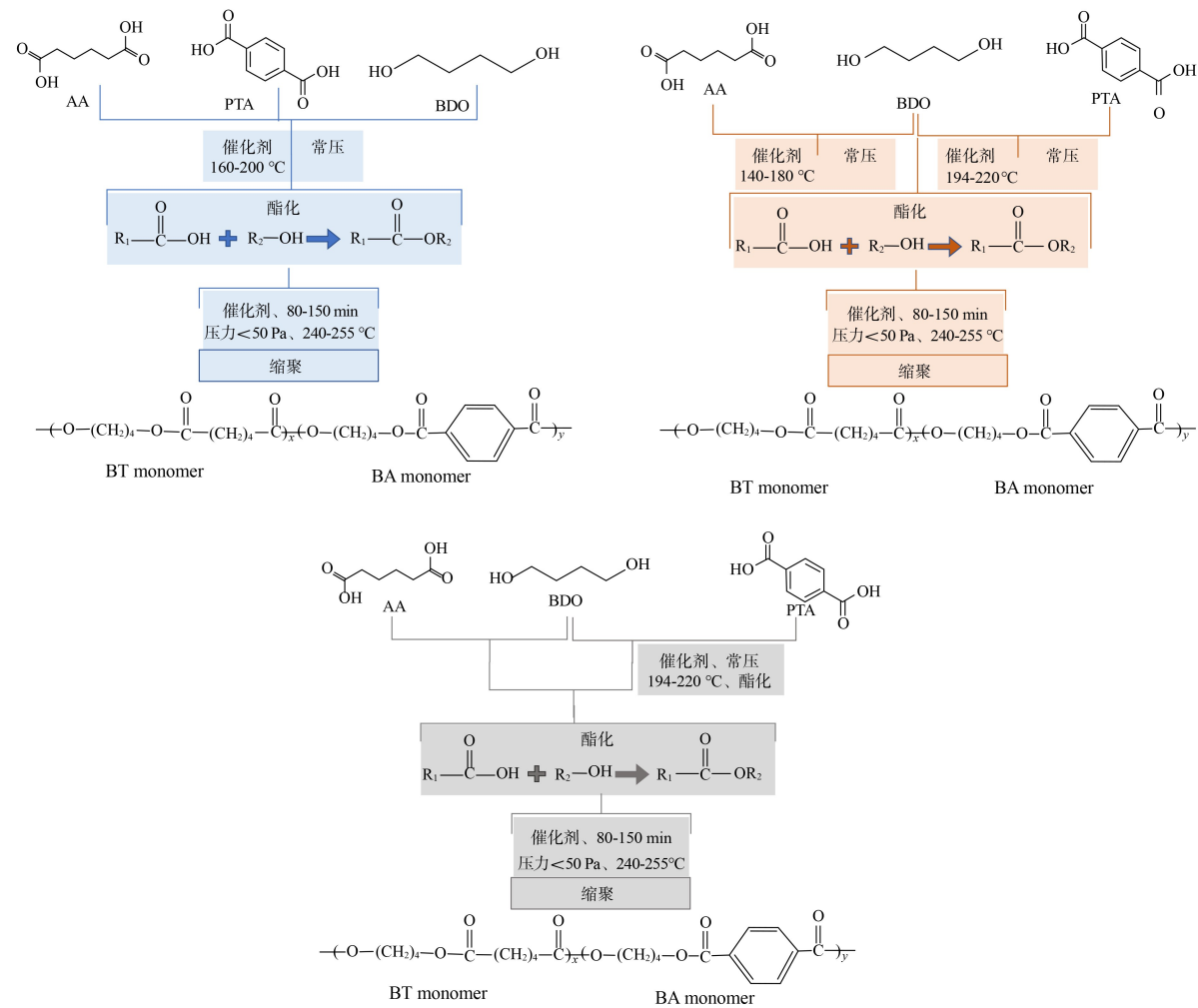


图 1 PBAT 制备工艺流程示意图

Figure 1 Schematic diagram of PBAT preparation process

生物降解聚合物发泡材料具有重量轻、孔隙率高、柔韧性好、高效吸能和隔热以及优异的可生物降解性特点,在缓冲包装、物流运输、航空航天、体育休闲等领域有很大的应用前景。

与无定形聚合物相比,PBAT 作为一种线形构造的半结晶聚合物,在制备发泡材料方面存在以下两个技术难题:

(1) 熔体强度较低。PBAT 分子量较低,分子链呈线形结构,分子链间缠结程度较低,导致泡孔

壁无法承受泡孔增长的驱动力,在泡孔生长和定型阶段容易出现泡孔塌陷、合并和破裂现象。

(2) 加工温度窗口窄。PBAT 作为一种半结晶聚合物,发泡剂在晶区中的溶解度和扩散速率低,会抑制泡孔成核,同时,晶区不易发生塑性变形,容易限制泡孔生长,影响泡孔形态、发泡倍率等发泡性能,导致 PBAT 的发泡加工窗口窄,可发性较差^[3~5]。

2 PBAT 改性

为了解决上述提到的发泡技术难题,常通过改性方法来提高 PBAT 的熔体弹性、可发性和各

项宏观物理性能。目前,针对 PBAT 的改性方法有扩链、交联、填充、共混等,可单一或复配使用,如图 2 所示。

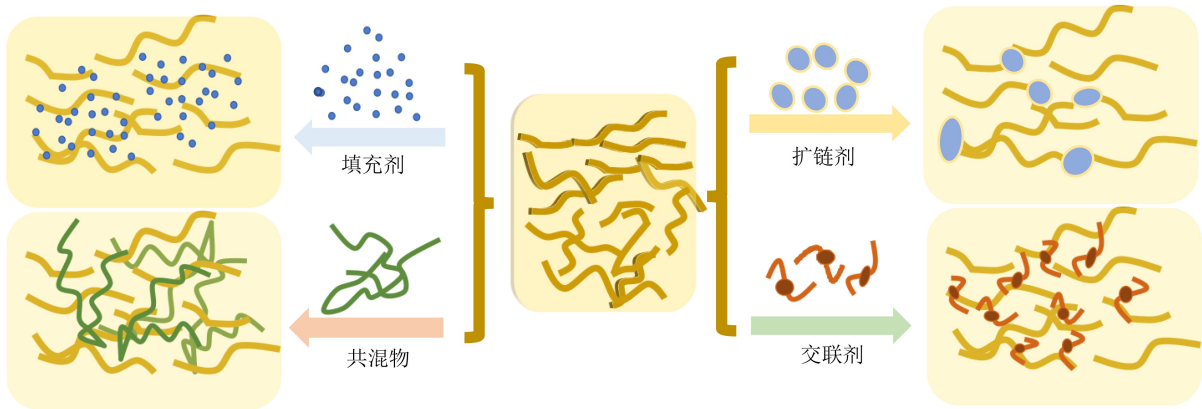


图 2 PBAT 改性发泡示意图

Figure 2 Schematic diagram of PBAT modified foaming

2.1 扩链改性

扩链改性是指利用缩聚反应或自由基聚合,将扩链剂与 PBAT 进行接枝,生成支化或微交联 PBAT,提高分子量,拓宽分子量分布,改变分子链构造,提高熔体粘弹性,获得性能良好的发泡材料制品^[6]。

常用的扩链剂有 乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(EGMA)、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(EMA)^[10]、苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(SAG)、多单体共聚物(CE)等^[7~9]以及环氧扩链剂^[16]。作者研究团队选用了一种无定型扩链剂 ADR4370S,扩链改性 PBAT。随着 ADR4370S 含量的增加,PBAT 的重均分子量和凝胶含量逐渐提高,结晶温度升高约 10 ℃,熔体动态粘弹性提高了近 2 个数量级^[5]。我们还采用一种结晶型扩链剂 EGMA,扩链改性 PBAT,制备了具有明显双峰泡孔结构的 PBAT 发泡材料。EGMA 的加入,使 PBAT 出现了熔融双峰,为制备 PBAT 发泡珠粒奠定了基础。同时,扩链提高了 PBAT 非均相成核位点的数量、熔体强度和粘弹性^[9]。

2.2 交联改性

交联改性是指 PBAT 高分子链间以共价键连接成二维或三维网状高分子的过程。交联改性不仅能提高 PBAT 的力学性能和热学性能等,还能增加 PBAT 的特性粘度和交联度。更重要的是,由于支化点的异相成核效应和交联结构的产生,

PBAT 的结晶行为和发泡性能得到改善^[10]。

常用的交联剂有过氧化二异丙苯(DCP)^[15]、过氧化苯甲酰(BPO)^[13]、二叔丁基过氧化物(DTBP)^[11,22],此外还可以通过电子辐射和紫外辐射等方法对 PBAT 进行交联。Malinowski 等采用电子辐射对 PBAT 进行了交联改性。研究发现,经电子辐射后,PBAT 分子链发生交联,平均分子量和熔体粘度增加,熔体粘弹性提高,熔体强度得到有效改善^[12]。Signori 等^[15]在 PLA/PBAT 共混物中加入 DCP 进行交联改性,研究发现,随着 DCP 含量的增加,共混过程产生了凝胶,PLA 的 T_g 降低。且交联改性对 PLA/PBAT 共混物有一定的增容效果,DCP 在相界面处引发自由基反应,生成了 PLA-g-PBAT,提高了共混物的储能模量和复数粘度。

2.3 填充改性

填充改性是指在 PBAT 基体中添加不同的固体添加物,以降低成本或调控聚合物的性能。采用填料粒子对 PBAT 进行填充改性,不仅可以有效地提高 PBAT 发泡材料的可发性,还能提供优异的热学、阻隔、力学和电性能。特别是添加纳米尺度的填料时,纳米粒子具有尺寸小、比表面积大、表面原子处于高度活化状态等特点,与 PBAT 基体间有很强的界面相互作用,导致熔体粘度大幅度升高,且纳米填料可以起到异相成核剂的作用,有效降低 PBAT 的成核能垒,减少泡孔的破裂和合并,有利于泡孔大量成核,泡孔密度逐渐增

加,可发性提高。

目前常用的填料有无机填料包括碳酸钙^[23]、硅酸钙^[17]、蒙脱土^[14,30]等,有机填料包括纤维素、秸秆纤维、淀粉等^[13,22,25]。除此之外,还有通过添加纳米磁铁矿^[19]、活性炭、碳纳米管^[10]、阻燃剂^[18]等来赋予发泡材料更多元化的功能。Livi 等^[21]使用四烷基磷和二烷基咪唑离子液体改性层状硅酸盐(MMT),然后,熔融填充改性 PBAT,实现蒙脱土在 PBAT 中的良好分散,改善了其可发性。Stagner 等^[7]采用马来酸酐改性淀粉填充改性 PBAT。结果表明,共混后,PBAT 的熔体拉伸粘度显著提高。

2.4 共混改性

共混改性是将 PBAT 与一种或多种性能上能够互补的聚合物进行混合,改善 PBAT 可发性和功能性的加工方法。共混改性不仅可降低原料成本,改善物理性能,还可赋予 PBAT 新功能,如导电性、阻燃性等。

由于 PBAT 可发性较差、加工窗口窄和成本较高,通常可以通过与其他结构特点不同或互补的聚合物进行共混改性,如聚乙烯醇(PVA)^[6]、聚乳酸(PLA)^[13]、聚己内酯(PCL)^[20]、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)^[19,41]、聚碳酸丙烯酯(PPC)^[24]等。Peng 等将 PVA 与 PBAT 进行共混改性。结果表明,随着 PVA 含量的增加,PVA 由分散相转变为共连续结构,继而转变为连续相。PVA 的加入提高了 PVA/PBAT 共混体系的杨氏模量、拉伸强度、熔体粘度和储能模量^[6]。Yuan 等将 PPC 与 PBAT 进行共混改性,然后采用 ADR-4368 扩链剂对 PPC/PBAT 共混物进行增容。结果表明,增容后,共混物熔体粘度增加了 4.1 倍^[24]。Zhang 等将交联的 PLA (C-PLA)与 PBAT 进行共混改性,研究发现,共混体系的熔体强度和黏度以及储能模量均有所提高^[18]。Shi 等采用左旋聚乳酸(PLLA)对 PBAT 进行共混改性。结果表明,PLLA 基质中的 sc-PLA 微晶网络在 PBAT 基体中起到了泡孔成核剂的作用^[25]。Li 等将 PBS 与 PBAT 进行共混,利用 PBS 全脂肪族碳氢化合物结构促进 PBAT 的降解速度,同时利用 PBS 良好的分子链规整性加速共混物的结晶,提高共混泡沫的强度^[40]。

3 PBAT 发泡成型方法

近年来,PBAT 发泡研究多以基础研究为主,

发泡成型方法主要有釜压发泡、挤出发泡、模压发泡、注射发泡等,获得的 PBAT 发泡材料的产品形式有发泡珠粒、发泡片、发泡块、发泡制件等。值得一提的是,近年来,超临界流体发泡技术逐渐被国内外研究人员关注和用于制备不同层级结构的聚合物泡沫。尤其是超临界 CO₂ 发泡,具有化学性能稳定、成本低廉、无毒和环境友好,被认为是一种绿色环保的加工技术。超临界 CO₂ 发泡可以赋予材料优异的比强度、降噪性能和隔热性能等,已被逐步应用到 PBAT 发泡材料中^[42]。

3.1 釜压发泡法

釜压发泡是制备 PBAT 发泡材料的主要成型方法,具有发泡工艺可控性强,占地空间小,操作难度不大等优点,被国内外研究人员广泛采用。常见的釜压发泡装备,由发泡釜体、加热装置、注气装置、计量装置、气源、进气和出气阀门等组成^[22]。

釜压发泡是制备 PBAT 发泡珠粒的主要成型方法之一,多采用固相发泡的工艺条件,一是为了提高熔体强度和可发性,防止 PBAT 发泡珠粒收缩,二还可以防止 PBAT 发泡珠粒在发泡过程中出现黏连现象^[26]。

Bai 等采用超临界 CO₂ 为发泡剂制备了 PBAT 和 PBAT/PLA 发泡珠粒。研究发现,与发泡压力相比,发泡温度对 PBAT 珠粒发泡性能(泡孔尺寸及其分布、发泡倍率)及其制件力学性能的影响更明显,其中,发泡珠粒的发泡倍率和泡孔密度最高可达 13.44 倍和 4.08×10^8 cells/cm³。然后,通过一步法制备了 PBAT 珠粒制件,结果表明,PBAT 发泡珠粒制件的泡孔结构均匀,表面质量、韧性和弹性良好,粘结强度和压缩强度分别为 0.57 MPa 和 1.05 MPa^[8]。Lei 等研究了发泡工艺条件对 PBAT 发泡珠粒发泡性能和压缩性能的影响。结果表明,发泡温度主要影响泡孔形貌,升高发泡温度能提升珠粒的发泡性能,但高温下泡孔易塌陷;发泡压力主要影响泡孔密度和泡孔尺寸分布,发泡压力上升,PBAT 分子链运动变弱,泡孔不容易合并,提高了泡孔尺寸的均匀性与泡孔密度。随着发泡温度和发泡压力的上升,发泡珠粒的硬度下降,韧性提高^[27]。

采用釜压发泡工艺制备 PBAT 发泡块,是研究不同改性方法(填充改性、扩链改性、复合改性等)对 PBAT 发泡性能影响的主要途径之一。在

填充改性发泡方面,目前主要集中在加入无机填料、天然纤维等方面,填料的加入会起到气泡成核剂的作用,降低气泡成核能垒,促进泡孔成核,增加泡孔密度和发泡倍率等。

Liu 等研究了活性硅酸钙粉体对 PBAT 发泡性能的影响。结果表明,随着硅酸钙含量增加,PBAT 发泡材料的泡孔密度和发泡倍率逐渐上升,泡孔密度最高为 5.93×10^7 个/ cm^3 ,发泡倍率可达 15.26 倍。他们还研究了碳纳米管(CNTs)作为填料对 PBAT 导电性能和发泡行为的影响。研究表明,CNTs 的加入能够提高泡孔密度,但过量加入会引起团聚,也会使泡孔密度下降。同时,发泡能够降低 PBAT/CNTs 复合材料的电导率^[10,16]。

Lu 等以碳酸钙作为成核剂,改善 PBAT 的发泡性能。研究发现,碳酸钙的加入可降低 PBAT 发泡材料的表观密度和泡孔尺寸,较理想的添加量为 10%,发泡倍率最大可达到 10.9 倍;此外,浸泡温度对发泡性能也有较大影响,浸泡时间过短可导致泡孔尺寸不均一,泡孔塌陷明显^[28]。

作者研究团队采用乙酰化纳米纤维素(AC-NC)作为生物质纳米填料填充改善 PBAT 的发泡性能,研究发现,由于 ACNC 的异相成核作用,随着 ACNC 含量的增加,PBAT 发泡材料的泡孔尺寸降低、泡孔密度升高、泡孔尺寸分布变窄。随着发泡温度的升高,PBAT 发泡材料的发泡倍率大幅提高,当发泡温度为 96 °C 时,发泡倍率可达 9.21 倍^[32]。

Livi 等采用亲 CO_2 基离子液体处理的蒙脱土改性 PBAT 发泡性能。研究发现,添加 2% 的改性蒙脱土可以显著降低 PBAT 发泡材料的泡孔尺寸(600~125 μm),并大幅提高泡孔密度^[21]。

在扩链改性方面,往往采用多官能团的化合物或聚合物与 PBAT 进行化学反应,形成具有支化结构或微交联结构的扩链 PBAT,改善发泡性能。

Xiong 等采用三官能团和/或四官能团的环氧扩链剂改性 PBAT,制得了 PBAT 发泡异型材,密度可以达到 0.13~0.30 g/cm^3 ,堆肥后 30 天内可以降解 50% 以上^[31]。

作者研究团队先后采用无定型扩链剂 ADR4370S 和苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(SAG)对 PBAT 进行扩链改性,研究了扩链 PBAT 的微孔发泡行为。结果表明,

ADR4370S 扩链的 PBAT 发泡材料具有单峰泡孔结构,而 SAG 扩链的 PBAT 发泡材料里出现了双峰泡孔结构。两种扩链 PBAT 发泡材料的泡孔绝大多数属于微孔结构。由于采用的是固相发泡法,两种发泡材料的发泡倍率均在 4 倍以下^[4,32]。作者研究团队还采用了结晶扩链剂乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(EGMA)对 PBAT 进行扩链改性,研究了扩链 PBAT 的双峰泡孔结构调控。结果表明,EGMA 扩链的 PBAT 发泡材料里出现了双峰泡孔结构,随着发泡温度的降低,双峰泡孔结构越来越明显。当发泡温度超过 80 °C 时,发泡倍率超过 4 倍,与无定型扩链剂相比,可发性有所提高^[9]。

此外,还有研究人员采用两种及以上的改性方法,复合改性 PBAT 的发泡性能。翟文涛等将 PBAT 与 PLA 共混后加入环氧基修饰的石墨烯,利用石墨烯表面的环氧基与 PBAT 和 PLA 的端基共同作用改善 PBAT/PLA 的相界面,起到增强增韧的目的,然后采用超临界 CO_2 釜压发泡工艺制得了低密度、高硬度、高强度、高韧性的石墨烯增强增韧 PBAT/PLA 合金发泡材料,拉伸强度最高可达 7.8 MPa,断裂伸长率最大为 350%^[33]。

3.2 连续挤出发泡法

PBAT 挤出发泡多以化学发泡为主,即在螺杆机中,同时加入 PBAT、化学发泡剂,通过化学发泡剂的分解产生气体,促使 PBAT 发泡材料的形成。

Cardoso 等以吸热型发泡剂(ENDEX 2650TM)为化学发泡剂,通过单螺杆挤出机对 PBAT/PLA/生物基碳酸钙共混物进行挤出发泡,制得了 PBAT 发泡材料。研究发现,加入生物基碳酸钙后,PBAT 发泡材料的屈服强度和压缩应变提高了 80% 以上,但在发泡材料断面的扫描电镜照片里并未见到完善的泡孔结构^[20]。

Liu 等以碳酸氢钠(NaHCO_3)为化学发泡剂,采用双螺杆挤出机对 PBAT 挤出发泡,研究了发泡时间、发泡温度和 NaHCO_3 添加量对 PBAT 发泡性能的影响,确定最佳发泡温度为 140 °C,发泡时间为 25 min 和 NaHCO_3 添加量为 20%,并发现 30 mm 厚的 PBAT 发泡材料缓冲效果最好,压缩率最低^[34]。

Qi 等以热膨胀微球为发泡剂,采用单螺杆挤出机进行 PBAT/PLA 合金的挤出发泡。结果表

明,随着微热膨胀微球含量的增加,PBAT/PLA 合金发泡材料的表现密度、表面质量和硬度逐渐降低,发泡材料的回弹率和泡孔直径先增加再降低,泡孔密度逐渐增大;当发泡剂含量为 4% 时,合金发泡材料的综合性能相对较好。扩链剂(ADR4370F)的加入改善了 PBAT、PLA 两相的相容性,提高了 PBAT/PLA 体系材料的热稳定性,改善了发泡材料的表面质量,当含量为 0.5% 时,PBAT/PLA 发泡材料的泡孔尺寸相对均匀,发泡材料密度最小,表面质量最佳^[35]。

Rafal 等通过电子辐射的方法,对 PBAT 进行交联改性,然后以苯磺酰肼为发泡剂进行挤出发泡,探究辐射对 PBAT 发泡性能的影响。结果发现,随着辐射量的增加,PBAT 重均分子量增大,力学性能逐渐提高,并且当辐射量较小时,制备的 PBAT 发泡材料泡孔结构较均一,随着辐射量的增加,PBAT 发泡材料的泡孔结构出现大小泡孔明显分离的现象。并且,与未辐射的 PBAT 发泡材料相比,经辐射的 PBAT 发泡材料的密度更小,发泡倍率更大^[12]。

Jacqueline 等在 PBAT 基体中,添加了热塑性淀粉(MTPS),通过连续挤出发泡法,探究 MTPS 对 PBAT 发泡性能的影响。结果发现,随着 MTPS 含量的增加,PBAT 发泡材料的密度变大,发泡倍率和回弹性下降,抗压强度增大^[7]。

Pan 等通过扩链和共混复合技术,在 PBAT 基体中加入 DCP 和 PPC 进行化学挤出发泡,结果表明,发泡样品的发泡倍率在 4 倍左右,拉伸强度在 3.6~6.1 MPa,断裂伸长率最高可达 481%^[36]。

3.3 模压发泡法

模压发泡多以化学发泡为主,通常先将 PBAT 和化学发泡剂等混合后,经模压机加热压片,化学发泡剂分解产生气体,泄压后形成所需的发泡材料。随着发泡技术的发展,模压物理发泡已经开始进入到研发和生产阶段,物理发泡剂的使用可以赋予 PBAT 发泡材料更低的表现密度、更小的泡孔尺寸和更高的泡孔密度,是未来模压发泡的主流技术。

Sun 等采用淀粉、甘油和水制成糊化淀粉,干燥后与 PBAT 密炼制成 PBAT/淀粉生物质复合材料,再与偶氮二甲酰胺发泡剂(AC 发泡剂)密炼混合模压发泡后获得疏水型热塑性淀粉/PBAT 发泡材料。研究发现,淀粉质量比 $\leq 20\%$ 时,发泡

样品保持较低密度在 $0.49\sim 0.67\text{ g/cm}^3$,淀粉质量比 $>20\%$ 时,发泡样品密度快速增加,发泡效果变差^[37]。

3.4 注射发泡法

注射发泡通常是在 PBAT 树脂中,添加化学或物理发泡剂,通过注射机加料筒熔融,将混有发泡剂的熔融物料注入到模具内,泄压开模得到 PBAT 发泡制品。

Peng 等将 PVA 与 PBAT 进行共混,然后采用 N_2 为物理发泡剂,进行固相微孔注射发泡,制得了 PBAT/PVA 发泡材料。研究发现,随着 PVA 含量的增加,PBAT/PVA 发泡材料的杨氏模量和断裂伸长率逐渐增加。当 PVA 含量超过 50% 时,PBAT/PVA 发泡材料的泡孔尺寸大幅减小、泡孔密度大幅提高^[6]。

4 发泡性能

聚合物发泡材料按照泡孔尺寸和泡孔密度的不同,可以分为细孔发泡材料、微孔发泡材料、纳孔发泡材料三种。具体来说,细孔发泡材料的泡孔尺寸 $\geq 10\text{ }\mu\text{m}$,泡孔密度 $\leq 10^9\text{ 个/cm}^3$;微孔发泡材料的泡孔尺寸在 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 之间,泡孔密度在 $10^9\sim 10^{12}\text{ 个/cm}^3$;纳孔发泡材料的泡孔尺寸 $\leq 1\text{ }\mu\text{m}$,泡孔密度 $\geq 10^{12}\text{ 个/cm}^3$ 。其中,纳孔发泡材料因具有纳米级的泡孔尺寸和克努森效应,呈现出了超低的热导率和非常高的韧性^[37]。

聚合物发泡材料还可以按照泡孔尺寸分布的不同,分为单峰泡孔结构和双峰泡孔结构。其中,双峰泡孔结构包含两种泡孔结构,即大泡孔和小泡孔。大泡孔主要降低发泡材料的密度,小泡孔能改善发泡材料的力学性能和热学性能^[38]。泡孔结构的变化与聚合物的结晶行为和流变性能以及发泡剂在基体中的溶解扩散能力有关。

与无定型聚合物相比,在结晶聚合物中实现微孔发泡的难度更大,原因有二:一是晶区的存在限制泡孔增长和降低发泡剂的溶解和扩散,二是快的结晶速率和低的熔体强度导致发泡加工温度窗口很窄。为了解决上述问题,通常会采用前面提到的扩链、填充、共混等改性方法^[5,39]。采用釜压发泡、注射发泡、挤出发泡均可以制备聚合物微孔发泡材料,其中,釜压发泡可控性强、成本低,是制备 PBAT 微孔发泡材料的主要技术手段^[10]。制备纳孔发泡材料的方法除了上面提到的挤出发

泡、注射发泡和釜压发泡外,可以采用相分离法、溶胶凝胶法、分子印迹法等,但目前还鲜见 PBAT 纳孔发泡的文献报道。PBAT 纳孔发泡材料的制备难点在成核密度不足,尽管通过添加异相成核剂可以提高泡孔密度,但由于大多数 PBAT 发泡以固相发泡为主,异相成核效率不高,提高发泡温度后成核效率会增加,但泡孔增长和合并比较明显,使得泡孔尺寸和密度也难以达到纳孔的要求。

制备双峰泡孔结构的方法有两步泄压法、多

相共混法、降温降压协同法、共发泡剂法,复合填充法。形成机理主要为多次泡孔成核和先后泡孔增长、多相粘度比差异、发泡剂的溶解和扩散不同、结晶诱导成核方式变化等^[33]。

目前,对于 PBAT 发泡材料的泡孔尺寸调控主要集中在微孔和双峰泡孔上。根据泡孔尺寸类型的不同,将近年来 PBAT 微孔发泡和具有双峰泡孔结构的 PBAT 发泡材料文献进行了总结,如表 1 所示。

表 1 PBAT 微孔发泡和双峰泡孔调控文献汇总

文献	改性方法	成型方法	泡孔尺寸类型	泡孔尺寸(μm)
[4]	扩链改性	釜压固相发泡	微孔	4.4~8.1
[5]	扩链改性	釜压固相发泡	微孔	1.9~4.3
[29]	填充改性	釜压固相发泡	微孔	8.77~12.55
[32]	扩链填充改性	模压熔融发泡	微孔	3.0~4.0
[10]	扩链填充改性	釜压熔融-固相发泡	微孔	5.5~10.0
[9]	共混改性	釜压熔融-固相发泡	双峰泡孔	大:3.28~7.25 小:0.71~2.23
[32]	扩链填充改性	模压熔融发泡	双峰泡孔	大:5.3~11.0 小:2.1~3.0
[40,41]	填充改性	釜压固相发泡	双峰泡孔	大:1.44~8.76 小:0.43~1.48

5 展望

现阶段,在国家“双碳”计划的大背景下,生物降解聚合物发泡材料吸引了国内外人员的浓厚兴趣。PBAT 作为发展前景较好的生物降解聚合物之一,采用 PBAT 为基体制备的发泡材料因其重量轻、孔隙率高、柔韧性好、高效吸能和隔热以及优异的可生物降解性等优点,使其在包装、运输、航空航天、生物医药等领域具有很大的应用前景,其发泡材料也将得到众多生产企业和消费者的重点关注。但其在发泡过程中存在着熔体强度较低、加工温度窗口窄等的缺点。针对这些缺点,本文对近些年来关于 PBAT 性能优化以及发泡技术的研究进行了详细介绍,重点对比了不同改性方法对发泡性能的调控,以期为 PBAT 发泡材料的进一步研究提供参考。PBAT 发泡材料的生物降解性和生物相容性、柔韧性和回弹特性等,使其在运动防护、发泡鞋材、缓冲包装等领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 张双双,李仁海,高甲,黄娟,徐洪强. PBAT 合成方法及其应用的研究现状. 现代塑料加工应用, **2018**, 30(5), 59-63.

[2] 庞道双,潘小虎,李乃祥,戴钧明. PBAT 合成工艺研究. 合成技术及应用, **2019**, 34(2), 35-39.

[3] 曲萍,郭宝华,王海波,赵永富. PBAT 全生物降解地膜在玉米田中的降解特性. 农业工程学报, **2017**, 33(17), 194-199.

[4] 宋敬思,王贤增,周洪福,王向东,张玉霞. PBAT 的扩链反应及其微孔发泡行为研究. 中国塑料, **2018**, 32(11), 42-48.

[5] Song, J. S.; Zhou, H. F.; Wang, X. D.; Zhang, Y. X.; Mi, J. G. Role of chain extension in the rheological properties, crystallization behaviors, and microcellular foaming performances of poly(butylene adipate-co-terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(14), 47322.

[6] Peng, J.; Zhang, C. M.; Mi, H. Y.; Peng, X. F.; Turng, L. S. Study of solid and microcellular

- injection-molded poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(vinyl alcohol) biodegradable parts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53(20), 8493-8500.
- [7] Stagner, J.; Narayan, R. Preparation and properties of biodegradable foams. *J. Polym. Environ.*, **2011**, 19(3), 598-606.
- [8] Cai, W. R.; Liu, P. J.; Bai, S. B.; Li, S. A one-step method to manufacture biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) bead foam parts. *Polym. Adv. Technol.*, **2021**, 32(5), 2007-2019.
- [9] Cui, Y. L.; Zhou, H. Y.; Yin, D. X.; Zhou, H. F.; Wang, X. D. An innovative strategy to regulate bimodal cellular structure in chain extended poly(butylene adipate-co-terephthalate) foams. *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2021**, 27(2), 319-331.
- [10] 王杰, 吴卫东, 周洪福. EMA 对 PBAT 的扩链改性及其微孔发泡行为. *工程塑料应用*, **2020**, 48(3), 28-33.
- [11] Tian, H. L.; Wang, Z. P.; Jia, S. L.; Pan, H. W.; Han, L. J.; Bian, J. J.; Li, Y.; Yang, H. L.; Zhang, H. L. Biodegradable foaming material of poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)/poly(propylene carbonate)(PPC). *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(2), 208-219.
- [12] Malinowski, R.; Stepczyńska, M.; Raszewska-Kaczor, A.; Żuk, T. Some effects of foaming of the poly(butylene adipate-co-terephthalate) modified by electron radiation. *Polym. Adv. Technol.*, **2018**, 29(3), 1117-1122.
- [13] Zhang, R.; Cai, C.; Liu, Q. T.; Hu, S. F. Enhancing the melt strength of poly(lactic acid) via micro-crosslinking and blending with poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) for the preparation of foams. *J. Polym. Environ.*, **2017**, 25(4), 1335-1341.
- [14] 陈文君, 王蕾, 杨少华, 杨福馨, 陈晨伟. 以 PBAT 为基材的活性包装薄膜及其在食品包装中的应用研究进展. *化工新型材料*, **2021**, 49(6), 215-221.
- [15] Signori, F.; Boggioni, A.; Righetti, M. C.; Rondán, C. E.; Bronco, S.; Ciardelli, F. Evidences of transesterification, chain branching and cross-linking in a biopolyester commercial blend upon reaction with dicumyl peroxide in the melt. *Macromol. Mater. Eng.*, **2015**, 300(2), 153-160.
- [16] 刘伟, 任粒, 张纯, 王福春, 杨柳涛. 硅酸钙对 PBAT 流变性能与发泡行为的影响. *工程塑料应用*, **2017**, 45(3), 116-120.
- [17] Feng, J. N.; Zhang, W. X.; Wang, L.; He, C. X. Performance comparison of four kinds of straw/PLA/PBAT wood plastic composites. *Bio Resources*, **2020**, 15(2), 2596-2604.
- [18] 张伟, 单心如, 么洪达, 徐海峰, 赵新阳, 徐帅兵. 基于海藻酸钠阻燃型硬质聚氨酯泡沫的实验研究. *辽宁化工*, **2021**, 50(3), 292-294.
- [19] Vialle, G.; di Prima, M.; Hocking, E.; Gall, K.; Garmestani, H.; Sanderson, T.; Arzberger, S. C. Remote activation of nanomagnetite reinforced shape memory polymer foam. *Smart Mater. Struct.*, **2009**, 18(11), 115014.
- [20] Cardoso, E. C. L.; Seixas, M. V. S.; Wiebeck, H.; Oliveira, R. R.; Machado, G. A. F.; Moura, E. A. B. Development of bio-based foams prepared from PBAT/PLA reinforced with bio-calcium carbonate compatibilized by electron-beam radiation. *Characterization of minerals, metals, and materials 2016*. Cham: Springer International Publishing, **2016**, 637-644.
- [21] Livi, S.; Lins, L. C.; Sar, G.; Gérard, J. F.; Duchet-Rumeau, J. Supercritical CO₂-ionic liquids: a successful wedding to prepare biopolymer foams. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, 4(2), 461-470.
- [22] Boonprasertpoh, A.; Pentrakoon, D.; Junkasem, J. Effect of PBAT on physical, morphological, and mechanical properties of PBS/PBAT foam. *Cell. Polym.*, **2020**, 39(1), 31-41.
- [23] Nabar, Y. U.; Draybuck, D.; Narayan, R. Physico-mechanical and hydrophobic properties of starch foams extruded with different biodegradable polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 102(1), 58-68.
- [24] Yuan, H.; Liu, Z. Y.; Ren, J. Preparation, characterization, and foaming behavior of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) blend. *Polym. Eng. Sci.*, **2009**, 49(5), 1004-1012.
- [25] Shi, X. T.; Zhang, G. C.; Liu, Y.; Ma, Z. L.; Jing, Z. X.; Fan, X. Microcellular foaming of polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends and their CaCO₃ reinforced nanocomposites using supercritical carbon dioxide. *Polym. Adv. Technol.*, **2016**, 27(4), 550-560.
- [26] Wang, X. Z.; Mi, J. G.; Zhou, H. F.; Wang,

- X. D. Transition from microcellular to nanocellular chain extended poly(lactic acid)/hydroxyl-functionalized graphene foams by supercritical CO₂. *J. Mater. Sci.*, **2019**, 54(5), 3863-3877.
- [27] 欧萱乐, 陈壮鑫, 董智贤, 殷泽峰, 吴泳诗, 梁烨琳, 雷彩红. 发泡工艺对 PBAT 泡沫结构和压缩性能的影响. *塑料工业*, **2021**, 49(10), 28-32.
- [28] 卢波, 周洪福, 季君晖, 李书宏, 王萍丽, 王格侠. 聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯泡沫塑料的制备. *合成树脂及塑料*, **2018**, 35(1), 10-14.
- [29] Cui, Y. L.; Luo, J. Y.; Deng, Y. F.; Wang, X. D.; Zhou, H. F. Effect of acetylated cellulose nanocrystals on solid-state foaming behaviors of chain-extended poly(butylene adipate-co-terephthalate). *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2021**, 27(4), 722-735.
- [30] Pereira da Silva, J. S.; Farias da Silva, J. M.; Soares, B. G.; Livi, S. Fully biodegradable composites based on poly(butylene adipate-co-terephthalate)/peach palm trees fiber. *Compos. B Eng.*, **2017**, 129, 117-123.
- [31] 熊祖江, 王有承, 刘艺龙. 一种高回弹生物可降解聚酯微发泡异型材的制备方法. 中国, CN112708163A, 2021-04-27.
- [32] Song, J. S.; Mi, J. G.; Zhou, H. F.; Wang, X. D.; Zhang, Y. X. Chain extension of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and its microcellular foaming behaviors. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2018**, 157, 143-152.
- [33] 翟文涛, 赵丹. 石墨烯增强增韧生物可降解聚酯复合物及其发泡材料. 中国, CN111320845A, 2020-06-23.
- [34] 刘林林, 宋树鑫, 梁敏, 张玉琴, 齐小晶, 董同力嘎. 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯发泡材料的制备及性能. *高分子材料科学与工程*, **2016**, 32(9), 125-130.
- [35] 齐迎珍. PBAT/PLA 复合材料微球发泡行为的研究. 镇江: 江苏科技大学, **2018**.
- [36] 潘宏伟, 杨慧丽, 边俊甲, 张会良, 金宝昌, 韩立晶, 董丽松, 田翰林. 一种能够生物降解的 PBAT/PPC 发泡复合材料及其制备方法. 中国, CN112662146A, **2021**, 04-16.
- [37] 孙迪. 热塑性淀粉/聚对苯二甲酸丁二醇酯-己二酸丁二醇酯掺混发泡行为探究. 武汉: 湖北大学, **2013**.
- [38] Wang, J. Y.; Xu, B.; Wang, X. D.; Liu, Y. T. A phosphorous-based bi-functional flame retardant for rigid polyurethane foam. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2021**, 186, 109516.
- [39] Wang, Z. J.; Ding, X. Y.; Zhao, M. M.; Wang, X. D.; Xu, G. Z.; Xiang, A. M.; Zhou, H. F. A cooling and two-step depressurization foaming approach for the preparation of modified HDPE foam with complex cellular structure. *J. Supercrit. Fluids*, **2017**, 125, 22-30.
- [40] Li, Y. T.; Zhang, Z. Y.; Wang, W. M.; Gong, P. J.; Yang, Q.; Park, C. B.; Li, G. X. Ultra-fast degradable PBAT/PBS foams of high performance in compression and thermal insulation made from environment-friendly supercritical foaming. *J. Supercrit. Fluids*, **2022**, 181, 105512.
- [41] Wei, X. Y.; Cui, W. S.; Zheng, K. J.; Wang, J.; Hu, J.; Zhou, H. F. Bimodal cellular structure evolution in PBAT foams incorporated by carbon nanotubes and graphene nanosheets. *J. Polym. Environ.*, **2022**, 30(7), 2785-2799.