

http://pmse.scu.edu.cn

异氰尿酸三缩水甘油酯诱导扩链改性对聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯发泡性能的优化

沈超^{1,2}, 蒋团辉^{1,2}, 李胜男^{1,2}, 朱能贵^{1,2}, 曾祥补^{1,2}, 熊一鸣^{1,2}

(1. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550022; 2. 贵州省材料技术创新基地, 贵州 贵阳 550022)

摘要: 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)的低熔体强度限制了其在轻量化方面的应用。文中采用异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)扩链改性PBAT,以改善其熔体强度,从而提高其在注塑成型条件下的发泡性能。通过使用差示扫描量热仪、旋转流变仪和万能力学试验机,研究了不同含量TGIC对PBAT熔融结晶行为、流变性能和力学性能的影响;使用扫描电镜观察了经TGIC扩链改性后不同PBAT样品的发泡性能。结果表明,适量的TGIC能诱导PBAT形成长链支化结构,提高分子链交联度,降低其结晶度、结晶温度和熔融温度,同时提高其拉伸强度,但降低了断裂伸长率。改性后的PBAT具有较高的储能模量、复数黏度和较低的损耗因子,表现出应变硬化行为,熔体弹性和强度得到提高。发泡性能分析结果显示,在注塑发泡条件下,含4% TGIC的样品具有最小泡孔直径、最大泡孔密度和均匀泡孔分布,展现出理想泡孔结构,说明经TGIC扩链改性后,PBAT熔体强度得以改善,发泡性能提升。

关键词: 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯;扩链改性;熔体强度;发泡性能

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2024)05-000

近年来,随着人们环保意识的提高和生存环境的日益变差,可降解聚合物的开发已成为产业界和科研界关注的焦点。其中,聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)因其良好的生物降解性和力学性能备受关注^[1]。PBAT塑料制品在废弃后可以被环境中的微生物分解,在包装、生物医药和汽车等多个领域具有广阔的应用前景^[2]。然而,PBAT昂贵的价格限制了其发展和应用。

轻量化是材料设计的重要方向之一,常见的材料轻量化技术是微孔发泡成型,包括釜压发泡、挤出发泡及注塑发泡等多种技术手段。其中,化学发泡注塑成型因其高生产效率和能够一次性成型复杂精密产品的特点,在理论和工业应用方面备受青睐^[3]。通过将价格高昂的可降解聚合物与化学发泡

注塑成型技术有机结合起来,制备可降解聚合物发泡材料,可实现轻量化,从而有效降低成本并拓展其应用领域。

熔体强度是衡量材料可发泡性能的重要参数。然而,PBAT是典型的半结晶聚合物,较低的相对分子质量和线型结构,导致其熔体强度较低,给发泡成型带来困难。共混^[4]、填充^[5]、交联^[6]和扩链^[7]等许多方法常用于增加相对分子质量和熔体黏度,以增强材料的熔体强度。研究表明,扩链和支化是最有效的方法^[8,9]。宋敬思等^[10]采用ADR-4370s环氧基扩链剂对PBAT进行扩链改性,并利用釜压发泡法制备微孔PBAT发泡材料。研究结果显示,随着扩链剂含量的增加,发泡样品的泡孔尺寸减小、泡孔密度增加。Song等^[11]使用苯乙烯-丙烯腈三元丙烯酸甘油酯三

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0076

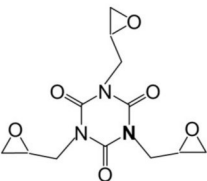
收稿日期:2023-06-20

基金项目:贵州省科学技术厅项目(黔科合服企[2023]001号);中央引导地方科技发展资金(黔科合中引地[2023]035号);贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2022]一般060号);贵阳市白云区科技计划(白科合同[2020]36号)

通讯联系人:朱能贵,主要从事聚合物改性及发泡的研究,E-mail: 1214340590@qq.com

元共聚物(SAG)为扩链剂,利用釜压发泡法在超临界二氧化碳条件下制备了PBAT微孔发泡材料。随着SAG含量的增加,改性PBAT的本征黏度和支化程度增加,熔体强度得到改善。当SAG质量分数为1%和3%时,在改性PBAT微发泡材料中观察到了一种有趣的复杂泡孔结构。王杰等^[12]以乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(EMA)为扩链剂对PBAT进行扩链改性,并采用固相发泡法制备PBAT微孔发泡材料。结果表明,随着EMA含量的增加,PBAT样品的特性黏度和支化度逐渐提高,微发泡PBAT材料的泡孔尺寸、泡孔密度和发泡倍率逐渐增加,通过扩链改性成功改善了PBAT的发泡性能。

Tab. 1 Chemical structure and characteristics of TGIC

Agents	Chemical structure	Characteristics
TGIC		purity:98%; molecular weight: 297.26

目前,制备微发泡PBAT材料主要采用釜压发泡法,而化学发泡注塑成型的应用较少,尚需深入研究PBAT在注塑条件下的发泡行为。此外,异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)含有3个环氧基团,可以同时与3条分子链发生扩链反应。已有研究表明,TGIC也是一种高效的扩链改性剂^[13],但目前其在PBAT扩链改性中的应用相对较少。因此,本文选择TGIC作为PBAT的扩链改性剂,研究TGIC含量对PBAT的熔融结晶行为、流变性能和力学性能的影响。随后,利用高效的化学发泡成型方法制备PBAT微发泡材料,并研究在注塑发泡环境下不同TGIC含量对PBAT发泡行为的影响。

1 实验部分

1.1 原料与设备

PBAT树脂:SF1809,苏州绿博降解材料有限公司;扩链剂TGIC:黄山泰达化工有限公司,结构和特性见Tab.1;发泡剂母粒:主要成分为偶氮二甲酰胺(AC),载体为低密度聚乙烯(LDPE),其制备过程如下:将AC粉末和LDPE在60℃烘箱中干燥4h,按照

AC与LDPE质量比10:90的比例将它们加入双螺杆挤出机中,挤出机从料斗到模头的温度设定为105~120℃。螺杆转速为200 r/min,进料速度为18 r/min。

同向双螺杆挤出机:CTE35,科倍隆科亚(南京)机械有限公司;注塑机:EM120V,震德塑料机械有限公司;微发泡样条模具:贵州省材料产业技术研究院;微机控制电子万能试验机:CMT6104,美特斯工业系统(中国)有限公司;差示扫描量热仪(DSC):DSC25型,美国TA Instruments公司;电子天平:XS205,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;扫描电子显微镜(SEM):QUANTA FEI 250,美国FEI公司;旋转流变仪:MARS 60,美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 样品制备

1.2.1 改性PBAT材料的制备:先将PBAT和TGIC置于80℃烘箱中干燥6h,然后按比例(如Tab.2所示)加入高速混合机中混合3~4min,所得混合物加入双螺杆挤出机中造粒,获得PBAT及其改性材料,挤出机料筒温度设置为150~180℃,转速为350 r/min。

Tab. 2 Formula of PBAT and PBAT-TGIC samples

Sample name	w(PBAT)/%	w(TGIC)/%
PBAT	100	0
PBAT-TGIC1	99	1
PBAT-TGIC2	98	2
PBAT-TGIC3	97	3
PBAT-TGIC4	96	4

1.2.2 未发泡样品的制备:将PBAT材料和改性PBAT材料置于80℃烘箱中干燥6h后加入注塑机中,制备厚度为4mm的哑铃型未发泡样品,注塑机温度设置为160~180℃,注射速度为50 mm/s,保压时间为15 s。

1.2.3 发泡样品的制备:首先,将PBAT材料和改性PBAT材料放置于80℃的烘箱中干燥6h。然后,将它们与发泡剂母粒按照98:2的质量比混合均匀,并加入注塑机中。通过二次开模工艺,如图1所示,制备哑铃型发泡样品,样品的初始厚度为3.2 mm,最终厚度为4 mm,理论减重幅度为20%。注塑机的温度设定为160~180℃,注射速度为100 mm/s。

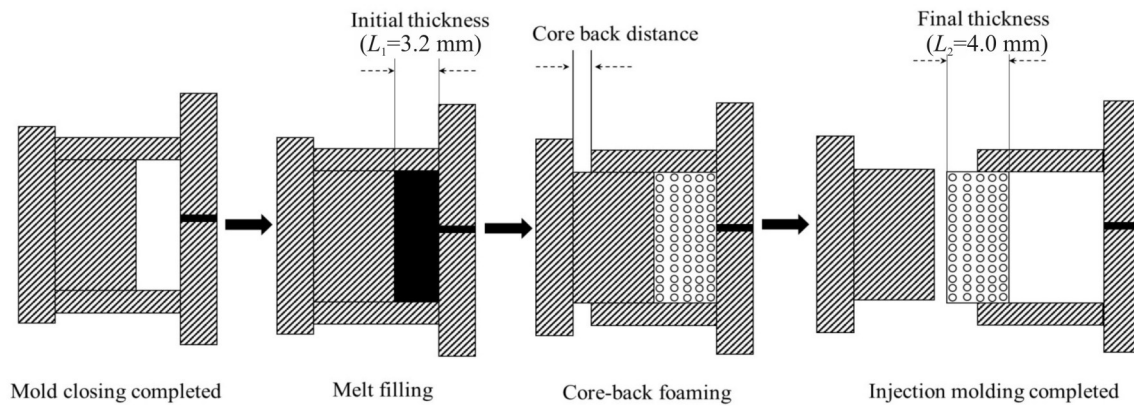


Fig. 1 Core-back injection molding process to fabricate PBAT foams

1.3 测试与表征

1.3.1 流变性能分析:将不同PBAT材料注射成厚1 mm样片,然后裁剪成直径20 mm的圆片,用于流变测试。在温度180 °C、扫描频率0.05~100 rad/s、应变0.1%下,将流变测试样片放置在20 mm平板夹具上,间隙为1 mm,测试不同PBAT样品的动态流变性能;在旋转流变仪上配备了一个反向旋转的圆柱体模块(SER)来测定不同PBAT样品的拉伸流变性能,将样品条(30 mm×10 mm×1 mm)固定在圆柱体上,实验温度为180 °C,应变速率为0.05 s⁻¹,在进行测量之前进行预拉伸3 s,以确保在样品和夹具之间没有发生滑动。

1.3.2 DSC分析:利用DSC对PBAT及其改性样品的结晶和熔融行为进行表征。测试时样品处于氮气氛围中,从室温快速加热至190 °C并保持5 min以消除热历史,然后以10 °C/min的速率冷却至20 °C,表征其结晶行为,最后以相同的速率再次加热至190 °C,表征其熔融行为。根据式(1)计算各种PBAT样品的结晶度(χ_c)

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \quad (1)$$

式中: χ_c ——PBAT的结晶度,%; ΔH_m ——PBAT样品的实验熔融焓,J/g; ΔH_0 ——纯PBAT理想状态下完全结晶时的结晶焓,114 J/g^[11]。

1.3.3 力学性能测试:拉伸性能按国标GB/T1040.2-2006测试,拉伸速率50 mm/min,每组测5个样品,取平均值。

1.3.4 泡孔结构分析:将试样在液氮中浸泡5 h后,取出冲断,并在断口表面喷金,在SEM下观察泡孔结构,测试电压为20 kV,利用Image-pro plus软件对扫描电镜图片进行处理。SEM电镜图中已标有放大倍数和尺寸,从中可以统计出泡孔的平均直径;由SEM图片中的泡孔数目(n),确定照片面积(A ,单位cm²)以及未发泡样品的密度(ρ_0)、发泡样品的密度(ρ_1),根据式(2)

$$N = \left[\frac{n}{A} \right]^{3/2} \cdot \frac{\rho_0}{\rho_1} \quad (2)$$

估算出泡孔密度^[14]。按国标GB/T1033.1-2008测试,每组测5个样品,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 扩链反应机理

如图2所示,在熔融共混过程中,PBAT末端的羟基和羧基可通过活泼氢与TGIC环氧基团上的碳氧键发生反应,打开环氧基团,生成醚键和酯键,并形成三臂星形的TGIC-PBAT产物,从而产生扩链效应,增大相对分子质量。扩链后,PBAT末端的羧基和羟基还能与TGIC的环氧基团继续反应,增加分子链间的化学和物理交联度,最终形成树状的长链支化结构,进而提高PBAT的熔体强度。

2.2 结晶熔融行为分析

聚合物的结晶熔融行为对其可发性具有影响。在发泡过程中,气体只溶解和扩散在无定形区域内。降低聚合物的结晶度会增加无定形区域的比例,从而改善发泡加工窗口和气体的溶解度。

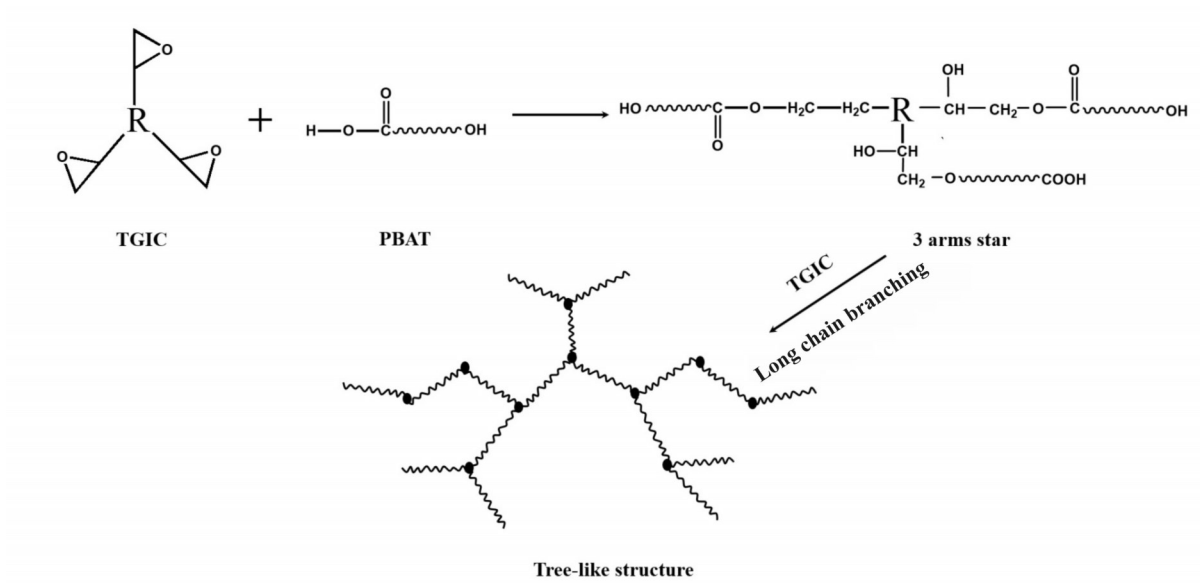


Fig. 2 Schematic diagram of the chain extension mechanism and possible chain structure

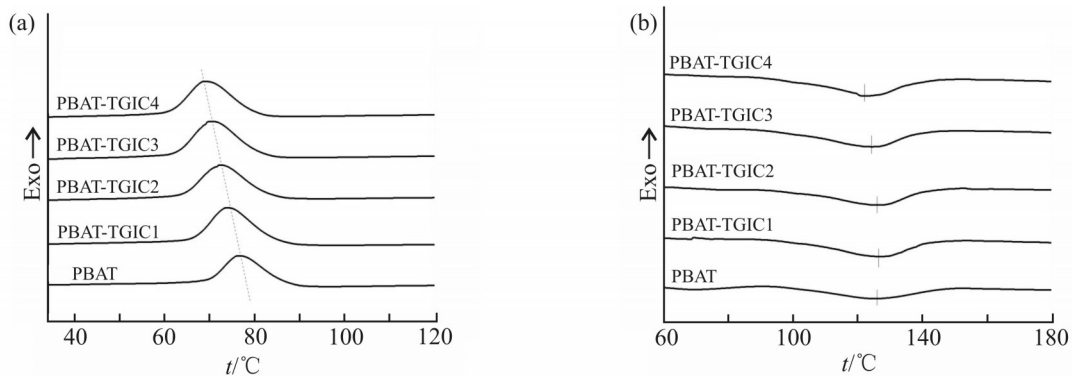


Fig. 3 DSC curves of various PBAT samples
(a): cooling; (b): heating

Fig.3(a)和 Fig. 3(b)分别为PBAT及其共混扩链样品的结晶曲线和熔融曲线,具体的熔融结晶参数详见 Tab.3。在 Fig.3(a)中,随着TGIC含量的增加,DSC曲线的结晶峰明显向低温方向偏移。TGIC的扩链作用改变了PBAT分子链的线型结构,使支化后的PBAT分子链自身折叠排列进入晶区的能力减弱,因此需要更大的过冷度才能完成结晶,导致结晶温度逐渐降低。从结晶度的变化趋势来看,加入较少含量的TGIC对样品的结晶度影响不大。随着TGIC含量的进一步增加,结晶度明显降低。当TGIC含量较低时,PBAT分子链的支化程度较低。尽管支化结构使得分子链折叠困难并阻碍结晶过程,但生成的

支链也可作为异相结晶的成核点,为PBAT提供额外的成核点用于晶体生长,从而促进结晶过程。这2种作用相互抵消,导致此时PBAT样品的结晶度变化不大。随着TGIC含量的增加,PBAT分子链的支化程度增加并形成了长链支化结构,该结构严重限制了分子链的流动性,使分子链更难以折叠,导致结晶过程受到严重阻碍。在这种情况下,支链对结晶的促进作用无法抵消其对结晶的阻碍作用,从而使PBAT的结晶度显著下降。随着TGIC含量的增加, Fig.3 (b)中PBAT的熔融峰温度由125.83 $^\circ\text{C}$ 降低至121.97 $^\circ\text{C}$,这主要是由于支化和长链支化结构的形成导致PBAT结晶区域的完整度降低。PBAT的结

Tab. 3 Crystal melting parameter of various PBAT samples

Sample name	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\chi_c/\%$
PBAT	76.35	125.83	11.787	10.34
PBAT-TGIC1	73.28	126.28	11.510	10.10
PBAT-TGIC2	72.35	126.05	11.721	10.28
PBAT-TGIC3	70.07	124.14	10.742	9.42
PBAT-TGIC4	68.86	121.97	8.886	7.79

T_c : crystallization temperature; T_m : melting temperature; ΔH_m : melting enthalpies; χ_c : percentage of crystallinity

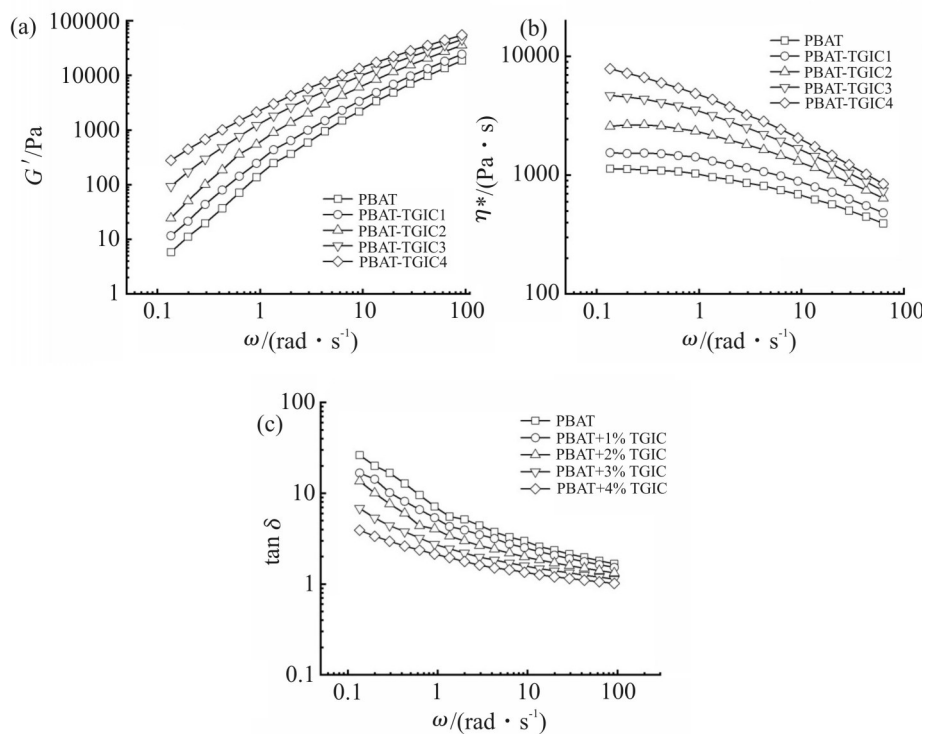


Fig. 4 Dynamic rheological properties of various PBAT samples
(a): storage modulus(G'); (b): complex viscosity(η^*); (c): loss tangent($\tan\delta$)

晶熔融性能表明,加入TGIC后,PBAT分子链中形成了支链和长链支化结构,这些结构能够降低PBAT的结晶度,从而提高其可发性能。

2.3 流变性能分析

聚合物的流变行为取决于其分子结构,动态剪切性能是评估扩链剂对PBAT分子链作用的重要参数,也是衡量PBAT熔体黏弹性和可发泡性能的重要指标。在180 $^\circ\text{C}$ 时,不同PBAT样品的储能模量(G')、复数黏度(η^*)及损耗角因子($\tan\delta$)随剪切速率变化的曲线如图4所示。

储能模量是聚合物熔体状态下的弹性响应,储

能模量越高,熔体弹性越好,对应着更好的可发性。Fig.4(a)是不同PBAT样品储能模量(G')随剪切速率变化的曲线,在高频区,不同样品的储能模量趋于相同值,但在低频区,随着TGIC含量的增加,改性PBAT样品的储能模量逐渐增大,这是因为储能模量在高频下主要受分子量分布的影响,而在低频下则受分子拓扑结构的影响^[7]。扩链后,PBAT形成了支化结构,随着扩链剂TGIC含量的增加,支化程度提高,并形成了树状的长链支化结构。改性PBAT样品的储能模量在低频区随着TGIC含量的增加逐渐增大,这是由于分子链拓扑结构的变化所致。在发泡

过程中聚合物熔体受到的剪切作用属于低频范围,改性PBAT样品在低频区较高的储能模量说明经TGIC扩链改性后,PBAT的可发泡性能提高。

复数黏度会影响泡孔的生长过程。较低的复数黏度会导致泡孔破裂和合并,从而使泡孔结构不均匀,降低发泡倍率,但复数黏度过高会使泡孔难以生长,同样降低发泡倍率,适宜的复数黏度有利于提升材料的发泡性能。Fig.4(b)是不同PBAT样品复数黏度(η^*)随剪切速率变化的曲线。随着剪切速率的增大,所有样品的 η^* 逐渐降低,出现了剪切变稀现象,这是假塑性流体的典型特征。纯PBAT分子链为线型结构,复数黏度较低,可发性较差。加入TGIC后,PBAT与之发生交联反应,分子间作用力变大,末端松弛时间增加,导致改性PBAT样品的黏度增加。随着TGIC含量的增大,交联程度增大,分子链的缠结程度增加,复数黏度增加更为显著。这些现象说明,加入TGIC后,PBAT分子链中形成了支化结构,复数黏度适度增大,有利于其发泡性能的改善。

损耗角正切值($\tan\delta$)是损耗模量和储能模量的比值,可用于评估聚合物黏弹性中弹性性能的比例。研究指出^[14],发泡聚丙烯的发泡系数(F)与密度(ρ_f)、泡孔密度(D)、损耗角正切值($\tan\delta$)的关系满足以下公式: $F=\rho_f D(\tan\delta)^{0.75}$ 。该公式定性地描述了发泡性能与 $\tan\delta$ 的负相关关系,即 $\tan\delta$ 越低,材料的发泡性能越好。在Fig.4(c)中,随着TGIC含量的增加,改性PBAT样品的 $\tan\delta$ 逐渐降低,表明PBAT材料的弹性性能在黏弹性中逐渐占据主导地位。PBAT熔体弹性的提高有助于维持泡孔的生长和稳定,避免泡孔坍塌,最终表现为可发泡性能的提高。

众所周知,聚合物应变硬化行为源于大分子链的取向和拉伸过程,分子链中的长链支化结构会导致大分子链之间更多的缠结,从而产生更高的应力和更明显的应变硬化行为^[15]。聚合物的应变硬化行为有助于维持泡孔的生长和稳定,在发泡过程中避免泡孔的合并和坍塌,从而提高其可发性。Fig.5展示了不同PBAT样品在 0.05 s^{-1} 的应变速率下瞬时拉伸黏度,纯PBAT分子链是线型结构,没有表现出应变硬化行为。加入较低质量分数的TGIC($\leq 2\%$)时,改性PBAT样品也未呈现明显的应变硬化行为。当TGIC的质量分数达到3%时,改性样品表现出明显

的应变硬化行为,且随着TGIC含量的继续增加,应变硬化的现象更加显著。这种现象归因于TGIC含量较低时,PBAT分子链中长链支化程度较低,导致大分子链之间的缠结较少,样品没有明显的应变硬化行为。随着TGIC含量的增加,PBAT分子链中出现更多的长支链结构,并且产生更多的缠结,从而引发应变硬化现象。

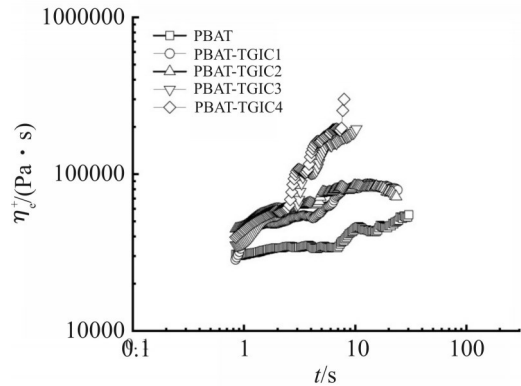


Fig. 5 Transient elongational viscosities as a function of time at 0.05 s^{-1} rate of various PBAT samples

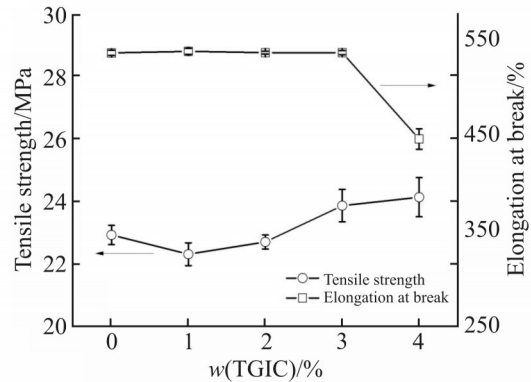


Fig. 6 Tensile mechanical properties of various PBAT samples

2.4 力学性能分析

随着TGIC添加量的变化,不同PBAT样品的拉伸强度和断裂伸长率如Fig.6所示。纯PBAT展示出较高的拉伸强度和优异的延展性,其断裂伸长率超过500%。添加少量TGIC时,PBAT的拉伸强度和断裂伸长率几乎没有变化;随着TGIC添加量的增加,拉伸强度稍有增加,但断裂伸长率明显下降。当TGIC添加量较低时,改性PBAT的支化程度较低,因此分子链的运动受到的影响较小,导致拉伸强度和断裂伸长率变化不大。随着TGIC含量的增加,PBAT分子链的支化程度增加,并形成了长链支化结构,交联度也随之增加。交联度的增加一方面使

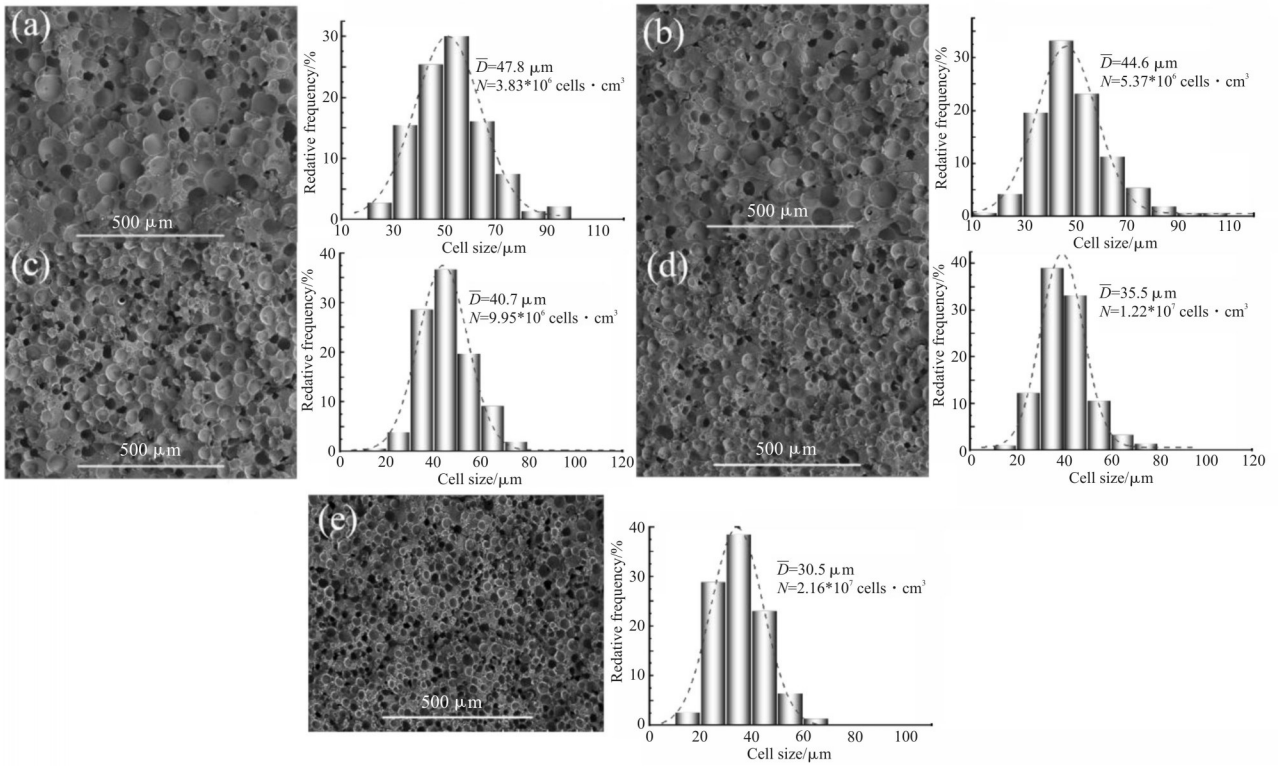


Fig. 7 Morphology and cell structural parameters of various PBAT samples
 (a): PBAT; (b): PBAT-TGIC1; (c): PBAT-TGIC2; (d): PBAT-TGIC3; (e): PBAT-TGIC4

PBAT 分子链段相互缠结, 增强了分子间作用力, 从宏观上看, 拉伸强度增大; 另一方面, 交联度的增加又减小了自由体积, 限制了 PBAT 分子链的运动, 导致柔性降低, 宏观上表现为断裂伸长率降低。拉伸性能的测试结果也验证了适量 TGIC 的添加可使 PBAT 分子链形成长链支化结构, 而 PBAT 分子链这种结构的改变有助于提高其发泡性能。

2.5 发泡行为分析

不同 PBAT 样品的微观泡孔结构及相关参数如图 7 所示。随着 TGIC 含量的增加, 样品的平均泡孔直径减小, 泡孔密度增加, 泡孔分布更均匀。当 TGIC 含量达到 4% 时, 样品的泡孔平均直径由 47.8 μm 减小至 30.5 μm , 泡孔密度由 $3.83 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ 增大至 $2.16 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ 。纯 PBAT 的线型结构导致其熔体强度较低。在注塑发泡成型过程中, 样品在进入模具之前会受到螺杆的剪切力作用, 由于纯 PBAT 熔体强度较低, 在剪切作用下无法有效包裹气体, 导致气体在螺杆中逸出, 可用于发泡的气体减少, 从而使泡孔密度降低。此外, 较低的熔体强度难以承受发泡过程中的膨胀力, 导致泡孔迅速长大, 使泡孔直径较大且

分布不均匀。加入 TGIC 后, PBAT 分子链形成了支化结构, 提高了熔体的弹性和强度。在这种情况下, 改性后的 PBAT 经螺杆的剪切作用后仍能包裹住气体, 防止气体逸出, 同时, 在发泡过程中, 泡孔壁能够承受拉伸应变, 并在泡孔膨胀过程中均匀变形, 有效地阻止了泡孔在长大阶段的变形、破裂和合并, 从而形成了孔径较小且尺寸均匀的泡孔结构。随着 TGIC 含量的增加, PBAT 分子链中的长支链数目增加, 提高了支化程度, 从而显著提高了熔体的弹性和强度, 发泡性能进一步改善。因此, 当 TGIC 含量为 4% 时, 样品具有最小的泡孔直径, 最高的泡孔密度和均匀的泡孔分布, 呈现出理想的泡孔结构, 这种具有较高泡孔密度和较小的泡孔直径的泡孔结构有利于微孔材料力学性能的提高^[6]。

3 结论

本文采用熔融共混法, 将 TGIC 与 PBAT 混合制备了改性 PBAT。改性后的 PBAT 具有长链支化结构, 其熔融结晶行为得到改善, 熔体强度和弹性也有所提升, 更有利于进行发泡成型。相比于化学改性

法只能在实验室规模可行且步骤繁琐、易产生有毒物质,本文采用的熔融共混改性法工艺简单,生产效率高,更适合工业化生产。此外,本文还采用化学发泡注塑成型制备了PBAT微发泡材料。测试结果显示,改性PBAT-TGIC4微发泡样品的泡孔直径由未改性PBAT样品的47.8 μm 减小至30.5 μm ,泡孔密度由 $3.83 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ 增大至 $2.16 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$,且泡孔分布均匀,呈现出理想的泡孔结构。这种精细的泡孔结构不仅能保证实际减重幅度达到理论减重幅度,减少原材料的使用,实现轻量化,从而有效降低原料成本,同时也有利于提高微孔材料的力学性能,为进一步制备轻质高性能的PBAT微孔材料创造条件。这对于拓展轻量化PBAT微孔材料在各个领域的应用具有十分重要的理论和工程意义。

参考文献:

- [1] 刘伟,陈鹏,王向东,等. PBAT/NPCC复合体系发泡材料的制备与表征[J]. 塑料, 2016, 45(3): 73-77.
Liu W, Chen P, Wang X D, *et al.* Preparation and characterization of PBAT /NPCC foams[J]. *Plastics*, 2016, 45(3):73-77.
- [2] 刘伟,任粒,张纯,等. 硅酸钙对PBAT流变性能与发泡行为的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(3): 116-120.
Liu W, Ren L, Zhang C, *et al.* Rheology properties and foaming behavior of PBAT / calcium silicate composite[J]. *Engineering plastics application*, 2017, 45(3): 116-120.
- [3] Jiang T, Zhang H, Zeng X, *et al.* The effect of injection process for microcellular foaming on the cell morphology and surface quality of polyamide 6[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8: 045311.
- [4] Shi X, Qin J, Wang L, *et al.* Introduction of stereocomplex crystallites of PLA for the solid and microcellular poly (lactide)/ poly (butylene adipate- co- terephthalate) blends[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 11850-11861.
- [5] Da Silva J S P, Da silva J M F, Soares B G, *et al.* Fully biodegradable composites based on poly (butylene adipate- co- terephthalate)/peach palm trees fiber[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 129: 117-123.
- [6] Malinowski R. Effect of high energy β -radiation and addition of triallyl isocyanurate on the selected properties of polylactide[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2016, 377: 59-66.
- [7] Zhao Y, Zheng J, Guo P, *et al.* Study on chain extension blending modification and foaming behavior of thermoplastic polyamide elastomer[J]. *ACS Omega*, 2023, 8: 9832-9842.
- [8] Yu L, Yu Z, Yang L, *et al.* Development of thermoplastic polyether ester elastomer microcellular foam with high resilience: effect of chain extension on foaming behavior and mechanical properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140: e53912.
- [9] Li S, Jiang T, Zeng X, *et al.* Theeffect of α -olefin – maleic anhydride copolymer on the rheological and crystalline properties and microcellular foaming behavior of polyamide 6[J]. *Polymers*, 2023, 15: 2056.
- [10] 宋敬思,王贤增,周洪福,等. PBAT的扩链反应及其微孔发泡行为研究[J]. 中国塑料, 2018, 32(11): 42-48.
Song J S,Wang X Z, Zhou H F, *et al.* Study on chain extension and microcelluar foaming behavior of /poly (butylene adipate-co-terephthalate)[J]. *China Plasitics*, 2018, 32(11): 42-48.
- [11] Song J, Mi J, Zhou H, *et al.* Chain extension of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and its microcellular foaming behaviors [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 157:143-152.
- [12] 王杰,吴卫东,周洪福. EMA对PBAT的扩链改性及其微孔发泡行为[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3): 28-33.
Wang J, Wu W D, Zhou H F, *et al.* Chain extension of poly (butylene adipate- co- terephthalate) by ethylene- glycidyl methacrylate copolymer and its microcellular foaming behaviors [J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(3): 28-33.
- [13] Cao L, Jiang T, Liu B, *et al.* Effects of grafting and long-chain branching structures on rheological behavior, crystallization properties, foaming performance, and mechanical properties of polyamide 6[J]. *e-Polymers*, 2022, 22: 249-263.
- [14] Xu M, Chen Y, Liu T, *et al.* Determination of modified polyamide 6's foaming windows by bubble growth simulations based on rheological measurements[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136: 48138.
- [15] Gabriel C, Münstedt H. Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongational flow[J]. *Journal of Rheology*, 2003, 47: 619-630.
- [16] Liu Y, Guan Y, Zhai J, *et al.* Enhanced mechanical properties, thermal behavior and foaming ability of PP-g-MAH modified PP/BF composites[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44: 6228-6241.

Foaming Performance of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Optimized Through Isocyanuric Triallyl Cyanurate Induced Chain Extension Modification

Chao Shen^{1,2}, Tuanhui Jiang^{1,2}, Shengnan Li^{1,2}, Nenggui Zhu^{1,2}, Xiangbu Zeng^{1,2}, Yiming Xiong^{1,2}

(1. *National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550022, China*; 2. *Guizhou Material Technology Innovation Base, Guiyang 550022, China*)

ABSTRACT: The application of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) in lightweight applications is hindered by its low melt strength. In this study, isocyanuric triallyl cyanurate (TGIC) was employed to enhance the melt strength of PBAT and improve its foamability under injection molding conditions. The effects of different TGIC contents on the melt crystallization behavior, rheological properties, and mechanical properties of PBAT were studied by differential scanning calorimetry (DSC), rotational rheometer, and universal testing machine. Additionally, scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the foaming performance of different PBAT samples after TGIC modification. The results of the study demonstrate that the introduction of an appropriate amount of TGIC leads to the formation of long-chain branching in PBAT, which increases crosslinking degree and decrease the crystallinity, crystallization temperature, and melting temperature of PBAT. Additionally, it results in improved tensile strength but reduced elongation at break. The modified PBAT exhibits higher storage modulus, complex viscosity, and lower loss tangent factor, displaying strain hardening behavior, indicating the improvement of melt elasticity and strength. The foamability tests demonstrate that under injection foaming conditions, the samples containing 4% TGIC exhibits the smallest cell diameter, highest cell density, and uniform cell distribution, demonstrating an ideal cell structure and indicating the successful enhancement of PBAT melt strength and foamability through TGIC chain extension modification.

Keywords: poly(butylene adipate-co-terephthalate); chain extension modification; melt strength; foamability