

植物纤维增强聚乳酸发泡材料的研究进展

安洁洁¹, 黄崇杏^{1,2}, 刘杨^{1,2}, 梁东武^{1,2}, 段青山^{1,2}

(1.广西大学 轻工与食品工程学院, 南宁 530004;

2.广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 南宁 530004)

摘要: **目的** 总结近年来有关植物纤维增强聚乳酸发泡材料研究的相关文献, 为聚乳酸发泡材料的制备及性能研究提供参考。**方法** 按照发泡方法进行分类, 介绍采用不同发泡方法制备植物纤维/聚乳酸复合发泡材料的性能, 重点综述采用超临界 CO₂ 发泡法时, 添加植物纤维对发泡材料性能的影响。**结果** 植物纤维增强聚乳酸发泡材料的研究处于实验室研究阶段; 添加植物纤维的聚乳酸发泡材料的泡孔尺寸更均匀、更小, 泡孔密度增大, 力学性能也有所提高。**结论** 添加植物纤维可以增强聚乳酸发泡材料的力学等性能; 植物纤维和聚乳酸复合发泡材料的相关研究对聚乳酸发泡材料的大规模生产具有重要指导意义。

关键词: 聚乳酸; 纤维; 发泡; 超临界 CO₂

中图分类号: TB484.9; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)21-0069-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.21.010

Recent Progresses on Plant Fiber Reinforced Polylactic Acid Foaming Materials

AN Jie-jie¹, HUANG Chong-xing^{1,2}, LIU Yang^{1,2}, LIANG Dong-wu^{1,2}, DUAN Qing-shan^{1,2}

(1.School of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2.Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the recent progresses on plant fiber reinforced polylactic acid foaming materials so as to provide a reference for the preparation and performance research of polylactic acid foaming materials. The classification was carried out according to the foaming method and the properties of plant fiber/PLA composite foam materials prepared by different foaming methods were introduced. The effects of plant fiber added to supercritical CO₂ foaming method on the properties of foaming materials were mainly reviewed. The research of PLA foaming material reinforced by plant fiber was in the stage of laboratory research. The cell size of PLA foaming material added with plant fiber was more uniform and smaller, and the density increased. The mechanical properties were also improved. The mechanical and other properties of PLA foaming materials can be enhanced by adding plant fiber. The research on plant fiber and PLA composite foaming materials is of great significance for large-scale production of PLA foaming materials.

KEY WORDS: polylactic acid; fiber; foaming; supercritical CO₂

收稿日期: 2020-02-26

基金项目: 广西重点研发计划(桂科 AB18221126); 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室开放基金(2019ZR02); 南宁市科学研究与技术开发计划(20181079)

作者简介: 安洁洁(1998—), 女, 广西大学硕士生, 主攻绿色泡沫包装材料。

通信作者: 黄崇杏(1977—), 女, 博士, 广西大学教授, 主要研究方向为包装材料及食品包装安全; 段青山(1980—), 男, 博士, 广西大学讲师, 主要研究方向为纸质包装材料及运输包装。

聚合物基发泡材料是一种由大量气体分散于固体树脂中形成的具有泡孔结构的高分子材料^[1]。气泡与聚合物基体的复合赋予了发泡材料质轻、隔热、吸能等优点,使其在建筑施工、缓冲包装、家具、交通运输等领域得到了广泛应用。目前,石油基的聚氯乙烯泡沫、聚氨酯泡沫和聚苯乙烯泡沫等聚合物泡沫占据市场主导地位,由于这些泡沫难以降解和回收,导致其废弃物大量积累,引起了越来越严重的生态环境问题,因此开发可生物降解的聚合物发泡材料成为了研究热点^[2-3]。

聚乳酸 (Polylactic Acid, PLA) 是一种线性脂肪族热塑性聚酯,具有良好的物理力学性能、可加工性能、生物相容及生物降解性,广泛应用于生物医学领域^[4-5]。在其他众多领域,如缓冲、隔音等领域,也有较大的应用潜力。由于 PLA 熔体强度低,纯 PLA 在泡孔生长阶段很难维持泡体形状,容易造成泡孔塌陷,因此 PLA 的大规模生产仍然存在很大挑战。常见的提高 PLA 熔体强度的方法有通过接枝方法扩张其支链^[6]、改变左旋 PLA 和右旋 PLA 的比例^[7]、提高 PLA 的分子量^[8]以及不同种类的添加剂复合等。目前使用的添加剂主要有氧化石墨烯^[9]、玻璃纤维^[10]、碳纳米管^[11]、壳聚糖^[12]、黏土^[13]和植物纤维等。由于植物纤维是自然界最为丰富的天然高分子材料,且具有质轻、价廉、可再生等特点,用植物纤维增强改性后 PLA 材料的拉伸强度、弯曲强度以及弹性模量时,均有不同程度的提高^[14],因此利用植物纤维增强聚乳酸成为一个研究热点^[15-19]。文中按照发泡方法进行分类,拟介绍经不同发泡方法制备的复合发泡材料的性能及其变化机理,重点综述在超临界 CO₂ 发泡法中添加植物纤维或纳米纤维素对发泡材料性能的影响。

1 超临界 CO₂ 发泡法

CO₂ 的临界温度 $t_c=31.26\text{ }^{\circ}\text{C}$, 临界压力 $p_c=7.4\text{ MPa}$, 其临界条件非常容易达到;超临界状态下 CO₂

的密度接近于液体,粘度接近于气体,具有很好的溶解能力,且 CO₂ 性质稳定、无色无味、安全性好,因此,超临界 CO₂ 是十分理想的物理发泡剂^[20]。超临界 CO₂ 的发泡过程见图 1^[21]。首先,超临界 CO₂ 溶于聚合物熔体中形成均相体系,然后经历气泡核形成、泡孔长大以及泡孔定型等 3 个过程,最终得到所需的发泡材料。发泡工艺参数对发泡材料的品质至关重要,发泡温度会影响聚合物基体的粘度和气体的扩散速率,从而影响泡孔形态及分布;饱和压力会影响 CO₂ 在聚合物中的溶解度,压力越大,溶解度越大,成核点越多,使成核速度加快,最终导致泡孔密度增加^[22]。

1.1 高压釜间歇发泡法

高压釜间歇发泡法是聚合物微孔发泡加工最早采用的方法,具体步骤:首先在一定温度和压力条件下使 CO₂ 逐渐扩散、溶解到待发泡的聚合物样品中;经过一定时间后,气体在聚合物中达到饱和状态并形成均相体系;然后通过快速升温或泄压的方式使体系的热力学状态变得不稳定,致使溶解在聚合物中的气体达到过饱和状态,进而溢出。气体在溢出过程中会产生大量的气泡核,其会逐渐长大形成泡孔;聚合物经过冷却定型,形成的泡孔结构被保持在聚合物内部,最终得到发泡材料^[23-24]。

1.1.1 植物纤维

目前,有较多学者利用高压釜间歇发泡法研究植物纤维/PLA 的发泡行为。Matuana 等^[25]在饱和压力为 2.76 MPa、饱和时间为 4 d 的条件下,研究了木粉含量对 PLA 发泡性能的影响。结果表明,PLA/木粉复合发泡样品的平均泡孔尺寸均小于纯 PLA 发泡样品的平均泡孔尺寸(见图 2)。这是由于 PLA 的熔体粘度随木粉含量的增加逐渐升高,气泡生长的阻力也随之增大,进而导致泡孔尺寸减小。过高的木粉含量对复合发泡材料的膨胀倍率有不利影响,当木粉质量分数由 0%增加至 40%时,膨胀倍率由原来的 10 倍减

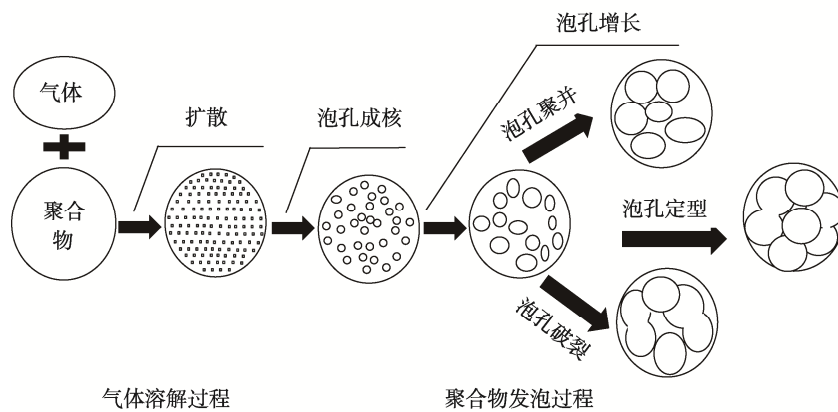


图 1 超临界流体微孔发泡过程示意

Fig.1 Schematic diagram of microporous foaming process of supercritical fluid

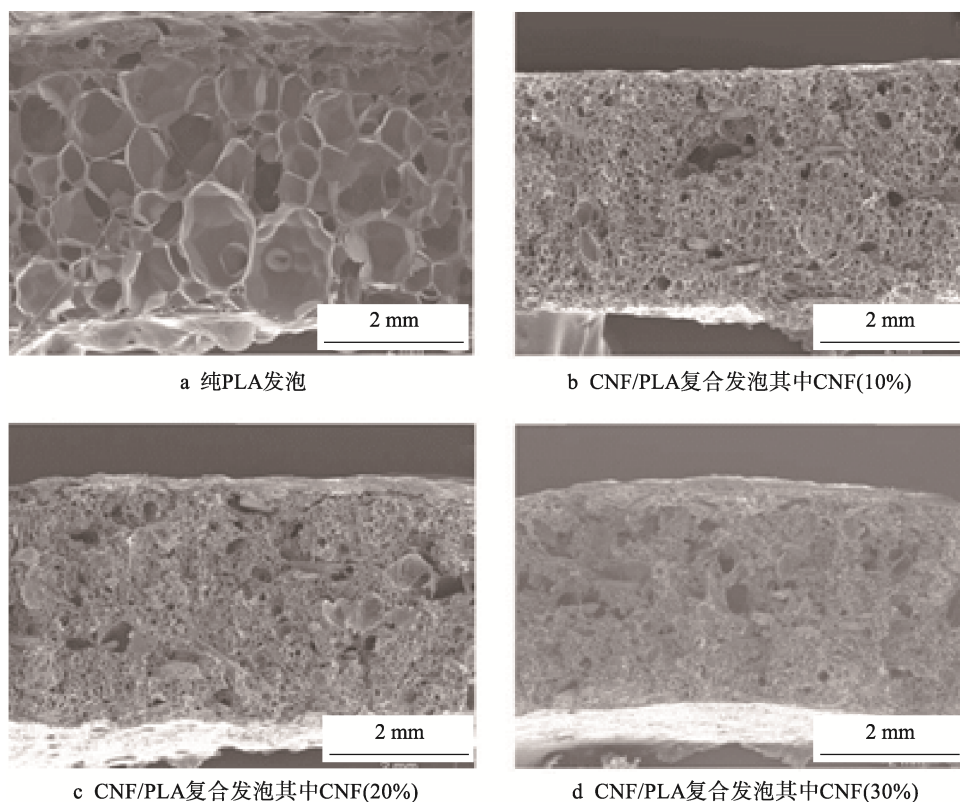


图 2 木粉含量对 PLA 泡孔结构的影响

Fig.2 Effect of wood flour content on the cellular structures of PLA

小至 2 倍。复合发泡材料的膨胀倍率与溶解气体的量密切相关, 增加木粉含量会降低复合材料基体的体积分数, 由于气体仅能在基体中溶解扩散, 因此, 复合材料在发泡过程中吸收的气体要低于纯 PLA 吸收的气体量, 当木粉含量增加时, 膨胀倍率有减小的趋势。王友勇等^[26]也对木粉/PLA 复合发泡进行了研究, 证实适量添加木粉可以改善泡孔形态, 有利于减小泡孔尺寸、改善泡孔的均匀性。Wang 等^[27]后续研究发现, 随着扩链剂用量的增加, 膨胀倍率呈上升趋势; 当木粉质量分数为 20%、扩链剂质量分数为 2.5% 时, 发泡材料的膨胀倍率为 18 倍, 远高于未加扩链剂时的 8 倍, 平均泡孔尺寸为 $25\ \mu\text{m}$, 泡孔密度为 1.2×10^8 个/ cm^3 。Zhang 等^[28]研究发现, 随着棉纤维含量增加, 发泡材料的泡孔尺寸减小, 泡孔密度明显增大。在温度为 $140\ ^\circ\text{C}$ 、饱和压力为 $10.3\ \text{MPa}$ 及饱和时间为 $1\ \text{h}$ 的工艺条件下, 当棉纤维质量分数为 30% 时, 平均泡孔尺寸从纯 PLA 发泡样品的 $38.5\ \mu\text{m}$ 减小到 $15.8\ \mu\text{m}$; 泡孔密度从纯 PLA 发泡样品的约 4.8×10^7 个/ cm^3 增加到 4.4×10^8 个/ cm^3 , 增长了一个数量级。

1.1.2 纳米纤维素

纳米纤维素来源于植物纤维, 主要有纤维素纳米纤丝 (CNF) 和纤维素纳米晶 (CNC) 等 2 种形式。由于纳米纤维素具有比强度和模量高、密度低、易于化学改性、可再生以及成本相对较低等特点, 适用作生物复合材料的增强剂^[29]。以纳米纤维素为填料改善

PLA 的性能是 PLA 发泡材料的研究热点之一, 其中有大量研究采用了高压釜间歇发泡法。

Dlouhá 等^[30-31]最早对纳米纤维素增强 PLA 发泡材料进行了研究, 将纯 PLA、PLA/CNF 和 PLA/乙酰化 CNF 纳米复合材料在 $12\sim 20\ \text{MPa}$, $60\ ^\circ\text{C}$ 的条件下发泡 $6\ \text{h}$, 研究了 CNF 和模具对发泡的影响。结果表明, 模具的使用虽然明显改善纯 PLA 和 CNF (3%) 复合泡沫的泡孔形态, 但对 CNF 含量较高的纳米复合泡沫的影响不大。添加 CNF 的发泡材料平均尺寸比纯 PLA 发泡材料小, 泡孔直径均在 $10\ \mu\text{m}$ 以下, 这是因为 CNF 提高了熔体强度, 阻碍了泡沫的膨胀。乙酰化 CNF (ac-CNF) 的发泡材料泡孔尺寸分布更均匀, 这是由于乙酰化 CNF 在 PLA 中具有更好的分散性, 因此改善效果更加显著。添加纳米纤维素和植物纤维会使泡孔密度提高, 这是由于填料的加入为气泡核的形成提供了非均匀界面, 有助于降低成核势垒; 较低的成核势垒导致成核过程提前开始, 使成核速率增大。在力学性能方面, 添加 CNF 后, 复合发泡材料的比模量、比强度以及断裂应变均有大幅提高。Cho 等^[32]研究了 PLA/CNF 复合材料的发泡过程, 证实了随着 CNF 含量的增加, PLA/CNF 复合发泡材料的平均泡孔尺寸逐渐减小; 当 CNF 质量分数为 5% 时, 获得的泡孔平均尺寸为 $26\ \mu\text{m}$ 。Barmouz 等^[33]以响应面法为基础进行了统计分析, 发现在 PLA-TPU 共混物中加入少量的 CNF (质量分数为

2%) 后, 不仅可以改善泡孔形态、减小泡孔尺寸、增加泡孔密度, 而且还可以改善力学性能, 显著提高结晶度。

Ding 等^[34]采用溶液浇铸法制备非晶态 PLA/CNF 复合材料后对其进行发泡, 研究了 CNF 对 PLA 流变性能、发泡性能的影响。流变学测试表明, 由于 CNF 分子间存在相互缠结以及 PLA 与 CNF 间存在相互作用, PLA 的粘度在低频范围 ($< 955 \text{ r/min}$) 内显著增加。间歇发泡可视化系统显示, CNF 抑制了发泡过程中气泡核的聚并, 还诱导了 PLA 结晶, 晶体和 CNF 增加了熔体粘度, 限制了气泡的生长。Qiu 等^[35]对含有不同取代度的乙酰化 CNC 颗粒的 PLA/CNC 复合材料进行了发泡研究。结果表明, 3 种 CNC 颗粒对泡沫的结构和形态有很大的影响, 在 0°C , 5 MPa 的条件下发泡 12 h 后, 纯 PLA 发泡材料的泡孔具有均匀的壁厚和光滑的壁面, 复合发泡材料的泡孔壁面粗糙度较高, 且存在着壁面缺陷; 同时由 CNC 颗粒的成核和阻隔作用、系统刚性的提高引起的协同效应导致复合发泡材料泡孔密度增大, 壁厚减小。添加 CNC 颗粒的发泡材料力学性能取决于泡孔密度和结构、壁厚、表面缺陷以及纳米颗粒的分散性等因素的共同作用。当取代度较低时, CNC 与 PLA 的相互作用较弱, 此时载荷不能很容易地从基体转移到 CNC 颗粒, 因此, 壁面缺陷对发泡材料的力学性能起主导作用, 最终导致力学性能下降。反之, 当取代度较高时, 聚合物颗粒相附着力显著提高, 虽然此时存在壁面缺陷, 但 CNC 的增强效果起主导作用, 因此, 发泡材料的力学性能仍呈上升趋势。

由上述可知, 纳米纤维素可以调控 PLA 发泡材料的泡孔形貌, 加入纳米纤维素通常会导致泡孔尺寸减小、泡孔密度增大。其原因主要可以归结为以下 3 点, 即适量的纳米纤维素可以作为优先成核位点, 降低泡孔成核的能量势垒, 促进泡孔成核; 纳米纤维素的加入可以起到物理屏障的作用, 阻碍泡孔合并; 纳米纤维素的加入使得 PLA 熔体强度增加, 增大了泡孔长大的阻力。同时, 纳米纤维素对 PLA 发泡材料的力学性能也起到了增强作用。值得注意的是, 对纳

米纤维素进行改性, 虽然改善了其与 PLA 的相容性, 有利于纳米纤维素的分散, 增加成核位点, 但弱相界面更容易异相成核, 因此相容性的改善不利于泡孔成核。

1.2 连续成型发泡法

连续成型发泡法是将注塑加工与超临界 CO_2 相结合的方法, 常用于热塑性聚合物的螺杆挤出加工。连续式螺杆挤出发泡通常包含聚合物塑化、聚合物熔体与超临界 CO_2 的混合、挤出、发泡及固化等 5 个阶段^[36]。采用连续超临界 CO_2 发泡法可以制得互穿网络结构的微孔, 微孔成核增长是由熔体流动、剪切作用或者粗糙表面造成的空穴效应引起的^[37]。目前, 在 PLA 发泡材料制造中使用的 3 种主要加工技术为挤出发泡、注射发泡和珠粒发泡^[38]。

在植物纤维/PLA 复合发泡材料研究中, 采用连续发泡技术的并不多。Zafar 等^[39]采用泡沫注塑成型法制备了柳木纤维增强 PLA 复合发泡材料, 发现随着柳条纤维含量的增加, 复合发泡材料的平均泡孔尺寸减小、泡孔密度增大、缺口冲击强度增大。Ding 等^[40]同样采用泡沫注射成型法制备了 PLA/纤维素纤维复合发泡材料, 对复合泡沫的泡孔结构和结晶行为进行了分析。结果表明, 纤维素纤维的掺入使 PLA/PEG 发泡材料的泡孔密度增大, 由原来的 $1.7 \times 10^7 \text{ 个/cm}^3$ 增加至 $1.8 \times 10^8 \text{ 个/cm}^3$; 泡孔尺寸减小, 90% 的泡孔尺寸减小了 40%, 小于 $20 \mu\text{m}$, 且泡孔尺寸分布变窄。分析结晶行为时发现, 在发泡过程中, 纤维素纤维促进了 PLA 的结晶, 进而提高了熔体强度。

2 其他方法

除了使用惰性气体在超临界条件下进行间歇或者连续发泡外, 还有很多方法可以形成聚合物多孔结构, 如通过在聚合物基质中使用化学发泡剂进行发泡^[41]、热诱导相分离 (TIPS) 法^[42]、溶剂浇筑/粒子沥滤 (C/L) 法^[43]、静电纺丝技术^[44]、冷冻干燥技术^[45]等, 其特点与局限性见表 1。

表 1 制备发泡 PLA 的其他方法
Tab.1 Other methods for preparing PLA foam

制备方法	特点	局限性
化学发泡法	适用于大多数热塑性塑料发泡, 成本较低	部分有害化学物质残留
TIPS 法	可制备开孔、闭孔、各向同性以及各向异性等多种微观结构; 材料孔隙率高, 且易于控制	孔径难以控制, 对稀释剂要求高
C/L 法	操作简单、易于控制孔径和孔隙率	制备较厚或者较大体积的材料时, 致孔剂难以浸出
静电纺丝法	孔隙率高、比表面积大	难以制备可控的大孔结构
冷冻干燥法	操作简单, 孔隙连通性好	孔径不易控制, 可能产生片状结构

化学发泡法使用的设备简单,且工艺成熟,因此应用较为广泛。常见的化学发泡剂有偶氮二甲酰胺、偶氮二异丁腈等。Zimmerman 等^[46]采用偶氮二甲酰胺作为化学发泡剂,以不同尺寸的纤维素纤维为添加剂,制备了半刚性的 PLA 基发泡材料,研究了纤维尺寸对发泡性能的影响。随着纤维含量的增加,短纤维增强发泡材料的泡孔尺寸逐渐减小,泡孔密度逐渐增大;长纤维增强发泡材料的泡孔尺寸比短纤维增强发泡材料的大。与纯 PLA 相比,添加适量的纤维可以增强发泡材料的抗压性能和吸水能力。长纤维的添加导致部分泡孔穿孔,闭孔变为开孔,增加了液体的吸附能力,因此长纤维增强发泡材料的吸水效果更好。Sungsee 等^[47]对 212~600 μm 和 $\leq 75 \mu\text{m}$ 等 2 种粒径的橡胶木屑(RWS)颗粒进行了碱处理或硅烷处理,随后将其添加到 PLA 中,同时采用偶氮二甲酰胺成功制备了 PLA/橡胶木屑(PLA/RWS)复合发泡材料。结果发现,含 RWS(5%,质量分数)的复合发泡材料的泡孔形态为椭圆形闭孔,处理过的 PLA/RWS 复合发泡材料的平均尺寸更小,尺寸分布也更均匀。经硅烷化处理的复合发泡材料比碱处理的具有更好的力学性能。

TIPS 法是将聚合物溶于稀释剂中形成均相体系,然后降温使体系发生相分离,萃取出溶剂相从而获得一定结构形状的聚合物多孔膜。Luo 等^[48]通过乳酸和 CNC 的原位聚合制备了 CNC/PLA 原位纳米复合材料,将其溶解在二恶烷/水混合溶剂中,并采用 TIPS 法制备了三维多孔支架。CNC 以及 CNC 与 PLA 之间形成的化学键阻碍了 PLA 分子链的运动,不利于相分离。与 PLA 多孔支架相比,CNC/PLA 原位纳米复合多孔支架的孔隙率稍有降低,压缩模量有较大提高。当 CNC 质量分数达到 0.8%时,原位纳米复合多孔支架的压缩模量比 PLA 多孔支架增加了 368%。

C/L 法通常是采用水溶性成孔剂颗粒制备多孔聚合物,制备发泡材料的孔径和形貌由成孔剂颗粒的数量和大小控制。Borkotoky 等^[49]以蔗糖为致孔剂,以 1,4-二氧己环为溶剂成功制备了可生物降解 PLA/CNC 发泡材料。与 PLA 相比,发泡材料的密度降低了 83.6%。发泡材料的储存模量、损耗模量和结晶度值均随 CNC 含量的增加而增大。当 CNC 质量分数为 3%时,发泡材料的结晶度约为 55%,与纯 PLA 泡沫相比,增加了 13%。CNC 会影响 PLA 发泡材料的热降解稳定性,当 CNC 含量较高时,发泡材料的热稳定性变差。聚合物发泡材料的热降解行为对其最终的应用模式非常重要,Borkotoky 等^[50]对制备的 PLA/CNC 发泡材料的热降解行为进行了研究。PLA/CNC 发泡材料的热分解是一个复杂的过程,包括无规断裂、解聚、扩散、分子间和分子内酯化等。在较高的转化率下,PLA/CNC 发泡材料可能会发生

三维扩散等复杂的降解行为,降解的三维扩散机制可能与 Criado 图一致。Revati 等^[51]以 NaCl 为致孔剂,通过 C/L 法制备了 PLA/狼尾草复合多孔支架。支架的孔径分布为 70~200 μm ,且具有高度的连通性,孔隙率达到了 99%。狼尾草的加入使得支架具有更高的粗糙度,并提高了支架的力学性能。与纯 PLA 支架相比,质量分数为 30%的狼尾草使得支架的压缩模量由 1.73 MPa 提高到了 5.25 MPa。

静电纺丝法主要利用高压静电场制备连续多孔纳米纤维,是制备纳米材料最简单的方法之一。冷冻干燥法通过直接将溶液或者悬浮液冷冻成冰,再以低压抽真空的方式将固态溶剂升华,从而得到多孔材料的一种方法,其操作灵活^[52]。Chen 等^[53]将静电纺丝和冷冻干燥技术相结合,制备了 PLA/再生纤维素多孔复合支架。首先对 PLA 和再生纤维分别进行静电纺丝,然后用柠檬酸作为交联剂对 PLA、再生纤维素纤维纳米膜进行交联,冷冻干燥后得到多孔 PLA 基支架。该多孔 PLA 基支架具有明显的双孔结构、优异的力学性能及良好的亲水性,还具有良好的回弹性,可重复多次使用。

3 结语

PLA 泡沫在生物医学、环境工程、分离和过滤、产品包装等领域有广泛的应用前景,有取代石油基泡沫塑料的潜力。PLA 发泡材料具有良好的生物相容性,也可用于支架和组织工程等生物医学领域。由于单一成分的 PLA 熔体强度太低、发泡性能不好,因此,限制了 PLA 泡沫的应用。引入适当的植物纤维,为泡孔成核提供了非均匀界面,降低了泡孔成核所需的能量;其次增加了熔体粘弹性,有助于稳定泡孔结构,因此,PLA 的发泡特性得到改善。此外,植物纤维增强 PLA 发泡材料完全可降解,符合绿色发展的要求,有助于拓宽 PLA 发泡材料的应用范围。由于植物纤维增强 PLA 发泡材料仍然存在一些问题与挑战,如植物纤维固有的亲水性使其在疏水性 PLA 基体中很难均匀分散,且现在研究大多处于实验室阶段,因此,要想使其大规模应用,仍然需要进一步关注与研究。

参考文献:

- [1] BERGERET A, BENEZET J C. Natural Fibre-reinforced Biofoams[J]. International Journal of Polymer Science, 2011, 2011: 2341—2348.
- [2] ZHU Y Q, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Sustainable Polymers from Renewable Resources[J]. Nature, 2016, 540: 354—362.
- [3] LUO X G, XIAO Y Q, WU Q X, et al. Development of High-performance Biodegradable Rigid Polyurethane

- Foams Using All Bioresource-based Polyols: Lignin and Soy Oil-derived Polyols[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 115: 786—791.
- [4] SAINI P, ARORA M, KUMAR M N V R. Poly (Lactic Acid) Blends in Biomedical Applications[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107: 47—59.
- [5] SCAFFARO R, LOPRESTI F, BOTTA L, et al. Preparation of Three-layered Porous PLA/PEG Scaffold: Relationship between Morphology, Mechanical Behavior and Cell Permeability[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, 54: 8—20.
- [6] 李金伟, 何继敏, 程丽, 等. 扩链改性对聚乳酸注塑发泡成型的影响[J]. *中国塑料*, 2016, 30(4): 114—118.
- LI Jin-wei, HE Ji-min, CHENG Li, et al. Effect of Chain Extension Modification on Foam Molding of Polylactic Acid Injection[J]. *China Plastics*, 2016, 30(4): 114—118.
- [7] XUE S W, JIA P, REN Q, et al. Improved Expansion Ratio and Heat Resistance of Microcellular Poly (L-lactide) Foam via Insitu Formation of Stereocomplex Crystallites[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2018, 54(1): 103—119.
- [8] DORGAN J R, LEHERMEIER H, MANG M. Thermal and Rheological Properties of Commercial-grade Poly(Lactic Acid)s[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2000, 8(1): 1—9.
- [9] KUANG T R, MI H Y, FU D J, et al. Fabrication of Poly (Lactic Acid)/Graphene Oxide Foams with Highly Oriented and Elongated Cell Structure via Unidirectional Foaming Using Supercritical Carbon Dioxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(2): 758—768.
- [10] WANG G L, ZHANG D M, WAN G P, et al. Glass Fiber Reinforced PLA Composite with Enhanced Mechanical Properties, Thermal Behavior, and Foaming Ability[J]. *Polymer*, 2019, 181: 121803.
- [11] KUANG T R, CHANG L Q, CHEN F, et al. Facile Preparation of Lightweight High-strength Biodegradable Polymer/Multi-walled Carbon Nanotubes Nanocomposite Foams for Electromagnetic Interference Shielding[J]. *Carbon*, 2016, 105: 305—313.
- [12] MANIA S, PARTYKA K, PILCH J, et al. Obtaining and Characterization of the PLA/Chitosan Foams with Antimicrobial Properties Achieved by the Emulsification Combined with the Dissolution of Chitosan by CO₂ Saturation[J]. *Molecules*, 2019, 24(24): 4532.
- [13] ZHAO H, ZHAO G, TURNG L S, et al. Enhancing Nanofiller Dispersion Through Prefoaming and Its Effect on the Microstructure of Microcellular Injection Molded Poly Lactic Acid/Clay Nanocomposites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(28): 7122—7130.
- [14] BAJPAI P K, SINGH I, MADAAN J. Development and Characterization of PLA-based Green Composites: a Review[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2014, 27(1): 52—81.
- [15] YUSOFF R B, TAKAGI H, NAKAGAITO A N. Tensile and Flexural Properties of Polylactic Acid-based Hybrid Green Composites Reinforced by Kenaf, Bamboo and Coir Fibers[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 94: 562—573.
- [16] LUZI F, FORTUNATI E, JIMENEZ A, et al. Production and Characterization of PLA-PBS Biodegradable Blends Reinforced with Cellulose Nanocrystals Extracted from Hemp Fibres[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 93: 276—289.
- [17] REN Z, GUO R, BI H, et al. Interfacial Adhesion of Polylactic Acid on Cellulose Surface: a Molecular Dynamics Study[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(2): 3236—3244.
- [18] HE L, SONG F, LI D-F, et al. Strong and Tough Polylactic Acid Based Composites Enabled by Simultaneous Reinforcement and Interfacial Compatibilization of Microfibrillated Cellulose[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(3): 1573—1582.
- [19] 杜思琦, 王继崇, 彭雄奇, 等. 可生物降解的黄麻纤维/聚乳酸复合材料的制备和力学性能[J]. *上海交通大学学报*, 2019, 53(11): 1335—1341.
- DU Si-qi, WANG Ji-chong, PENG Xiong-qi, et al. Preparation and Mechanical Properties of Biodegradable Jute Fiber/Polylactic Acid Composites[J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 2019, 53(11): 1335—1341.
- [20] 何涛, 胡红旗, 陈鸣才, 等. 超临界二氧化碳——高分子化学中的绿色介质[J]. *功能高分子学报*, 2003(2): 281—286.
- HE Tao, HU Hong-qi, CHEN Ming-cai, et al. Supercritical Carbon Dioxide: Green Medium in Polymer Chemistry[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2003(2): 281—286.
- [21] SUH N P. Impact of Microcellular Plastics on Industrial Practice and Academic Research[J]. *Macromolecular Symposia*, 2003, 201: 187—201.
- [22] 张浩伟, 万富康, 白亚妮, 等. 发泡工艺对超临界CO₂/聚乳酸微孔发泡效果的影响[J]. *轻纺工业与技术*, 2017, 46(3): 4—5.
- ZHANG Hao-wei, WAN Fu-kang, BAI Ya-ni, et al. Effect of Foaming Process on Microcellular Foaming Effect of Supercritical CO₂/PLA[J]. *Light Industry and Technology*, 2017, 46(3): 4—5.
- [23] 郭安福, 徐婕, 李剑峰, 等. 纳米粒子在微孔发泡聚合物中应用的研究进展[J]. *塑料*, 2017, 46(5): 76—80.
- GUO An-fu, XU Jie, LI Jian-feng, et al. Research Progress of Application of Nanoparticles in Microporous Foaming Polymer[J]. *Plastics*, 2017, 46(5): 76—80.

- 76—80.
- [24] 祝诗洋, 曲敏杰, 郑来久, 等. 超临界 CO₂ 微孔发泡材料研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2013, 25(5): 60—63.
- ZHU Shi-yang, QU Min-jie, ZHENG Lai-jiu, et al. Research Progress of Supercritical CO₂ Microporous Foaming Materials[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2013, 25(5): 60—63.
- [25] MATUANA L M, FARUK O. Effect of Gas Gaturation Conditions on the Expansion Ratio of Microcellular Poly(Lactic Acid)/Wood-flour Composites[J]. Express Polymer Letters, 2010, 4(10): 621—631.
- [26] 王友勇, 李浩, 宋永明, 等. 木粉对聚乳酸流变、结晶及发泡行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(8): 108—113.
- WANG You-yong, LI Hao, SONG Yong-ming, et al. Effects of Wood Powder on the Rheology, Crystallization and Foaming Behavior of Polylactic Acid[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(8): 108—113.
- [27] WANG Y Y, SONG Y M, DU J, et al. Preparation of Desirable Porous Cell Structure Polylactide/Wood Flour Composite Foams Assisted by Chain Extender[J]. Materials, 2017, 10(9): 999.
- [28] ZHANG X L, DING W D, ZHAO N, et al. Effects of Compressed CO₂ and Cotton Fibers on the Crystallization and Foaming Behaviors of Polylactide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(6): 2094—2104.
- [29] SABAN, SAFWAN A, SANYANG M L, et al. Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Cellulose Nanofibers Reinforced Epoxy Composites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 102: 822—828.
- [30] DLOUHA J, SURYANEGARA L, YANO H. Cellulose Nanofibre-Poly (Lactic Acid) Microcellular Foams Exhibiting High Tensile Toughness[J]. Reactive & Functional Polymers, 2014, 85: 201—207.
- [31] DLOUHA J, SURYANEGARA L, YANO H. The Role of Cellulose Nanofibres in Supercritical Foaming of Polylactic Acid and Their Effect on the Foam Morphology[J]. Soft Matter, 2012, 8(33): 8704—8713.
- [32] CHO S Y, PARK H H, YUN Y S, et al. Influence of Cellulose Nanofibers on the Morphology and Physical Properties of Poly (Lactic Acid) Foaming by Supercritical Carbon Dioxide[J]. Macromolecular Research, 2013, 21(5): 529—533.
- [33] BARMOUZ M, BEHRAVESH A H. Statistical and Experimental Investigation on Low Density Microcellular Foaming of PLA-TPU/Cellulose Nano-fiber Bio-Nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2017, 61: 300—313.
- [34] DING W D, KUBOKI T, WONG A, et al. Rheology, Thermal Properties, and Foaming Behavior of High D-content Poly Lactic Acid/Cellulose Nanofiber Composites[J]. RSC Advances, 2015, 5: 91544—91557.
- [35] QIU Y X, LYU Q L, WU D F, et al. Cyclic Tensile Properties of the Polylactide Nanocomposite Foams Containing Cellulose Nanocrystals[J]. Cellulose, 2018, 25(3): 1795—1807.
- [36] REVERCHON E, CARDEA S. Production of Controlled Polymeric Foams by Supercritical CO₂[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 40(1): 144—152.
- [37] 向艳慧, 刘富, 沈剑辉, 等. 超临界二氧化碳制备聚合物微孔材料研究进展[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(3): 126—134.
- XIANG Yan-hui, LIU Fu, SHEN Jian-hui, et al. Progress in Preparation of Polymer Microporous Materials by Supercritical Carbon Dioxide[J]. Membrane Science and Technology, 2014, 34(3): 126—134.
- [38] NOFAR M, PARK C B. Poly (Lactic Acid) Foaming[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(10): 1721—1741.
- [39] ZAFAR M T, ZARRINBAKHS N, MOHANTY A K, et al. Biocomposites Based on Poly (Lactic Acid)/Willow-fiber and Their Injection Moulded Microcellular Foams[J]. Express Polymer Letters, 2016, 10(2): 176—186.
- [40] DING W D, JAHANI D, CHANG E, et al. Development of PLA/Cellulosic Fiber Composite Foams Using Injection Molding: Crystallization and Foaming Behaviors[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 83: 130—139.
- [41] WANG L, YANG X, JIANG T, et al. Cell Morphology, Bubbles Migration, and Flexural Properties of Non-uniform Epoxy Foams Using Chemical Foaming Agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(23): 41175.
- [42] PAVIA F C, PALUMBO F S, LA CARRUBBA V, et al. Modulation of Physical and Biological Properties of a Composite PLLA and Polyaspartamide Derivative Obtained via Thermally Induced Phase Separation (TIPS) Technique[J]. Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications, 2016, 67: 561—569.
- [43] DENG Y, ZHANG M, CHEN X, et al. A Novel Akermanite/Poly (Lactic-co-Glycolic Acid) Porous Composite Scaffold Fabricated via a Solvent Casting-particulate Leaching Method Improved by Solvent Self-proliferating Process[J]. Regenerative Biomaterials, 2017, 4(4): 233—242.
- [44] YAO Q, COSME J G L, XU T, et al. Three Dimensional Electrospun PCL/PLA Blend Nanofibrous Scaffolds with Significantly Improved Stem Cells Osteogenic Differentiation and Cranial Bone Formation[J]. Biomaterials, 2017, 115: 115—127.
- [45] FERESHTEH Z, FATHI M, BAGRI A, et al. Prepara-

- tion and Characterization of Aligned Porous PCL/Zein Scaffolds as Drug Delivery Systems via Improved Unidirectional Freeze-drying Method[J]. *Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications*, 2016, 68: 613—622.
- [46] ZIMMERMANN M V G, DA SILVA M P, ZATTERA A J, et al. Poly (Lactic Acid) Foams Reinforced with Cellulose Micro and Nanofibers and Foamed by Chemical Blowing Agents[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2018, 54(3): 577—596.
- [47] SUNGSEE P, TANRATTANAKUL V. Biocomposite Foams from Poly (Lactic Acid) and Rubber Wood Sawdust: Mechanical Properties, Cytotoxicity, and in Vitro Degradation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(48): 48259.
- [48] LUO W H, CHENG L H, YUAN C X, et al. Preparation, Characterization and Evaluation of Cellulose Nanocrystal/Poly (Lactic Acid) In-situ Nanocomposite Scaffolds for Tissue Engineering[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 134: 469—479.
- [49] BORKOTOKY S S, DHAR P, KATIYAR V. Biodegradable Poly (Lactic Acid)/Cellulose Nanocrystals (CNCs) Composite Microcellular Foam: Effect of Nanofillers on Foam Cellular Morphology, Thermal and Wettability Behavior[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 106: 433—446.
- [50] BORKOTOKY S S, CHAKRABORTY G, KATIYAR V. Thermal Degradation Behaviour and Crystallization Kinetics of Poly (Lactic Acid) and Cellulose Nanocrystals (CNC) Based Microcellular Composite Foams[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118: 1518—1531.
- [51] REVATI R, MAJID M S A, RIDZUAN M M, et al. Mechanical, Thermal and Morphological Characterisation of 3D Porous Pennisetum Purpureum/PLA Biocomposites Scaffold[J]. *Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications*, 2017, 75: 752—759.
- [52] 马珊珊, 张美云, 杨斌, 等. 冷冻干燥法制备纤维素基多孔材料的研究[J]. *中国造纸*, 2017, 36(11): 29—36.
- MA Shan-shan, ZHANG Mei-yun, YANG Bin, et al. Preparation of Cellulose Matrix Porous Materials by Freeze-drying Method[J]. *China Paper*, 2017, 36(11): 29—36.
- [53] CHEN J, ZHANG T H, HUA W K, et al. 3D Porous Poly (Lactic Acid)/Regenerated Cellulose Composite Scaffolds Based on Electrospun Nanofibers for Biomineralization[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 585: 124018.