

超临界流体制备聚乳酸发泡材料的研究进展

任 倩^{1,2}, 黄朋科¹, 赵永青^{1,2}, 汪 龙^{1,2*}, 郑文革^{1,2*}

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所宁波市高分子材料重点实验室, 宁波 315201;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:石油基聚合物如聚苯乙烯等发泡材料因其质轻及优异的性能而受到广泛的应用。但是,石油基聚合物在自然环境条件下难以降解,存在“白色污染”的问题。因此,亟需开发绿色环境友好的聚合物发泡材料来代替石油基聚合物发泡材料。聚乳酸(PLA)是一种以可再生资源为原料的绿色高分子聚合物,因其具有完全生物可降解性,得到越来越多的关注。PLA 具有良好的加工性能及力学性能,将其制备成轻量化的发泡材料会赋予其良好的吸音、隔热以及缓冲性能,是取代石油类聚合物的理想生物基聚合物,可以应用在包装、建筑、餐具以及组织支架等领域。PLA 的熔体由于强度低、结晶速率慢,难以制备成泡孔分布均匀、膨胀倍率高的 PLA 发泡材料。为此,本文综述了近年来围绕改善 PLA 发泡行为的研究进展,包括利用不同超临界流体发泡技术制备 PLA 发泡材料、PLA 发泡材料的改性方法、力学性能的影响因素及其不断拓宽的应用领域。

关键词:超临界流体; 聚乳酸; 发泡

引言

石油基聚合物在日常生活中被广泛应用,由于其需消耗大量的石油资源,且降解周期长或不能完全降解,将会造成石油资源短缺和“白色污染”问题。环境污染是制约我国社会可持续发展的关键性问题。因此,近年来,具有可完全生物降解性、良好生物兼容性的环境友好型高分子聚合物聚乳酸(PLA)得到学术及工业界越来越多的关注^[1~3]。PLA,又称聚丙交酯,包含一定比例的 *L*-乳酸单体和一定比例的 *D*-乳酸单体。其均聚物存在三种基本立体构型,分别是聚右旋乳酸(PDLA)、聚左旋乳酸(PLLA)和聚消旋乳酸(PDLLA)。当 PLA 包含超过大约 12% 的 *D*-乳酸时,它不再结晶,为无定形态。当 *D* 含量最大为 5% 时,为半结晶型 PLA^[4~5]。目前生产厂商 Nature Works 生产的 PLA 有一系列产品,根据实际使用需求,不同牌号有不同 *D* 含量,可以适用于挤出、注塑等加工方式。其它生产厂商国外的还有 Total Corbin、Teijin、Synbra 等,国内的有海正生物、吉林中粮、恒天长江等。但是牌号相对较少,本文以 Nature Works 为主对不同牌号的 *D* 含量进行总结,常见型号 PLA 的 *D* 含量见表 1。PLA 的优点是有良好的生物兼容性和机械性能,但其高成本价格制约了实际的推广应用。

通过超临界流体制备微孔发泡材料,在降低 PLA 的使用成本时,还可以扩宽 PLA 在生物医疗、食品包装、餐具等领域的应用^[6~7]。超临界流体就是温度和压力处于临界点以上的流体,这种流体兼具气体的扩散性和液体的溶解能力,可以与聚合物熔体形成均相体系。超临界流体制备 PLA 发泡材料,因其加工设备简单,且加工过程绿色环保,使该技术得以不断发展应用^[8~10]。但因 PLA 的熔体强度低、结晶速率慢,所以要制备泡孔分布均匀、膨胀倍率高的 PLA 发泡材料仍存在技术难关。目前,根据对超临界流体制备 PLA 发泡材料的文献报道,研究人员主要从以下几个方面展开改善 PLA 发泡行为的工作:探寻合适的发泡工艺条件,对 PLA 进行改性,添加纳米填料或采用共混等方式。本文首先综述了 PLA 在超

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.05.005

收稿:2020-09-09;修回:2021-01-03;

基金项目:宁波市自然科学基金(2019A610143),浙江省自然科学基金(LQ21B04003),中国科学院率先行动“百人计划”,国家自然科学基金(52003280,51703234);

作者简介:任倩(1990-),女,博士研究生,从事聚合物发泡材料的制备研究;

* 通讯联系人:E-mail:wanglong@nimte.ac.cn;wgzheng@nimte.ac.cn.

表 1 常见型号 PLA 的 D 含量

Table 1 Common brand PLA with varied D-content

生产商	牌号	D 含量/%
Nature Works	2002D	4.3
	2003D	4.5
	3001D	1.4
	3052D	4.0
	4032D	2.0
	4060D	12.0
	8051D	4.6
	8052D	4.7
	8302D	10.0

临界流体氛围中基础研究的相关工作,再对超临界流体制备 PLA 发泡材料常用的三种不同加工方式,分别是挤出发泡、微孔注塑成型发泡及釜压发泡的研究进展进行了详细介绍。

1 PLA 在超临界流体氛围中的基础研究

超临界流体如 CO₂ 或 N₂ 作为物理发泡剂,制备聚合物发泡材料,对聚合物发泡行为影响的因素主要有以下几点,即溶解度^[11]、扩散速率^[11]、表面张力^[12]。结晶性 PLA 在超临界流体氛围中,结晶行为也会发生明显变化从而改变 PLA 的发泡行为。

1.1 溶解度及扩散速率

在高压氛围中,气体在聚合物中溶解,形成饱和稳定状态。在改变外界条件如压力或者温度时,由于溶解度下降,从而诱发聚合物均相体系的相分离,并在聚合物体系中引发成核^[13,14]。气体在聚合物基体中的溶解度及扩散速率是聚合物微发泡引发成核的关键因素。

气体在聚合物中的溶解度较低时,气体的饱和吸收与压力关系遵循 Henry 定律^[15,16]。但在高压条件下,因气体对聚合物的增塑和溶胀作用都随着浓度的变化而更为复杂,此时运用 Henry 定律误差较大,通常采用 Sanchez-Lacombe 方程可以较为准确的预测气体在聚合物中的溶解度^[17]。

CO₂ 在 PLA 中的溶解度随温度及压力的变化而改变。根据相关的研究工作表明,CO₂ 在玻璃态或熔融态 PLA 中的溶解度随温度的降低,饱和压力的升高而增加^[18,19]。当低温饱和的 PLA 处于固态,无定形态的 PLA 对气体的溶解度高于半结晶型的 PLA。因半结晶型的 PLA 在高压流体氛围,气体的增塑作用会诱导晶区的形成,而晶区不吸收气体会导致 PLA 基体对气体的溶解度下降^[20]。据文献报道,无定形的 PLA 对 CO₂ 的溶解度一般为半结晶型 PLA 的 2~3 倍,对 CO₂ 最高的溶解度能达 0.6g-gas/100g-polymer^[21~23],当 PLA 处于熔融态,如图 1 所示,不同 D 含量的 PLA 中,气体溶解度无明显的差异^[24]。

诱发 PLA 大量成核,除了气体溶解度是重要因素,气体的扩散速率也是有效成核的关键影响因素。相同饱和压力下,25℃ 的条件下 CO₂ 的扩散速率明显高于 0℃ 的条件,气体扩散速率随着饱和压力的升高而加快^[25]。图 2 为半结晶型的 PLLA 中添加无定形态的 PDLLA 后气体扩散速率的变化。当 PDLLA 的组分低于 50 份时,PDLLA 含量的变化对 PLLA/PDLLA 共混物的 CO₂ 扩散速率影响较小。而当 PDLLA 的组分高于 50 份时,扩散速率较为明显下降,其原因是 PDLLA 为主要基体时,无定形态吸收 CO₂,分子链中的极性基团与 CO₂ 的作用可以降低 CO₂ 的扩散速率^[26]。

总而言之,CO₂ 在 PLA 中的溶解度随温度的降低而增强,随饱和压力的升高而增加,而 CO₂ 的扩散

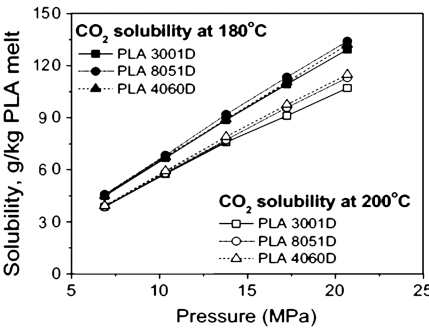


图 1 不同 D 含量的 PLA 分别在 180℃ 和 200℃ 条件下基体中 CO₂ 的溶解度^[24]
Figure 1 CO₂ solubility of PLA with varied D-content at 180℃ and 200℃^[24]

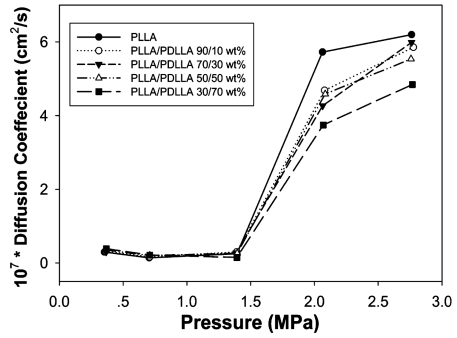


图 2 在 0℃ 条件下 PLLA/PDLLA 共混物的 CO₂ 扩散速率^[26]
Figure 2 Diffusion coefficient of CO₂ in PLLA and its blends at 0℃^[26]

速率随温度及压力的降低而变慢,无定形态组份的添加也可降低气体的扩散速率。

1.2 表面张力

根据成核经典理论^[27~29],表面张力越低,泡孔成核所需的自由能垒越低,从而更容易成核。因此,聚合物/气体的表面张力是影响泡孔成核重要影响因素之一。如图 3 所示,据 Sarikhani 等对 PLA/CO₂ 表面张力的研究表明,随着温度及压力的升高,PLA/CO₂ 表面张力从最高约 25mJ/m² 下降至 12mJ/m²^[30]。而 Mahmood 等则对三种 D 含量不同的 PLA 的表面张力进行了研究,在超临界 CO₂ 流体氛围下,压力低于 17.2MPa 时,PLA/CO₂ 表面张力随着温度及压力升高而下降的结果与 Sarikhani 等研究的结果一致。当压力高于 17.2MPa,结果相反,其原因为 在高压下,气体溶解度是控制表面张力的主要因素,温度的升高使气体溶解度降低,从而导致 PLA/CO₂ 表面张力增加。研究结果还表明,D 含量的变化对 PLA 样品表面张力无明显影响^[31]。

1.3 结晶行为

PLA 在超临界流体氛围中,由于气体的增塑作用,会增强其分子链的运动能力,从而影响 PLA 的结晶行为。一些研究报道已揭示了 PLA 在超临界流体氛围中,饱和时间、饱和压力及温度对 PLA 的玻璃化转变温度(*T_g*),结晶温度(*T_c*),结晶速率,结晶形貌和结晶度的影响^[32~34]。

饱和温度的提高有利于加强分子链的运动,而饱和时间的延长,有利于分子链排列逐渐形成完善的晶型。如 Zhai 等的研究,PLA 的饱和温度窗口在 25~100℃,随饱和温度的升高会增加 PLA 最终的结晶度,由 27.4% 的结晶度增至 38.9%^[32]。Liao 等的研究结果也有相似的趋势^[18]。结晶度随着饱和时间的延长而增加直至达到平衡状态。随着饱和时间的延长,PLA 由无定形态逐渐形成完善的 α 晶型。饱和温度及饱和时间对 PLA 结晶影响的趋势见图 4^[32]。

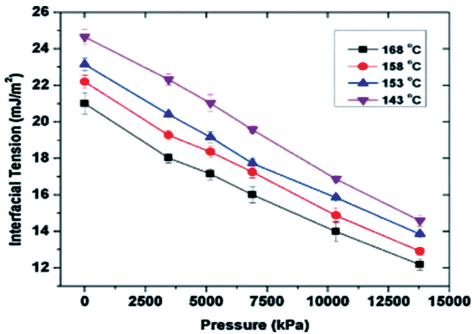


图 3 不同温度及压力下 PLA/CO₂ 的表面张力^[30]

Figure 3 Interfacial tension of PLA/CO₂ at different temperature and pressure^[30]

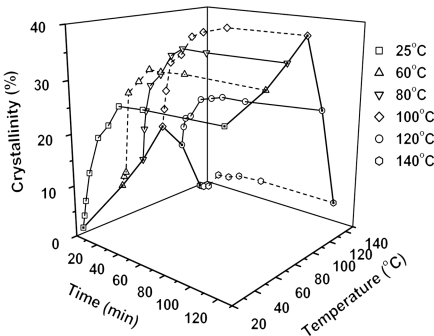


图 4 在 6.89MPa 饱和压力下,不同饱和温度及饱和时间 下 PLA 的结晶度^[32]

Figure 4 The crystallinity of PLA samples treated at 6.89MPa at different temperatures and at various times^[32]

因 CO₂ 的增塑作用,通过改变饱和压力是有效调控 PLA 结晶行为的重要手段之一。随着压力一定范围内的增加,PLA 的 T_g 、 T_c 和半结晶时间会逐渐降低。因此,在挤出发泡、微孔注塑成型发泡或釜压发泡制备 PLA 发泡材料的过程中,当使用超临界流体 CO₂ 为发泡剂,微孔注塑成型发泡,PLA 的 T_g 和 T_c 会在一定程度上降低,从而可以在更低的温度下进行加工。其中,PLA 的 T_g 降低是诱导结晶形成的主要原因^[33,34]。Ren 等的研究表明在高压 CO₂ 氛围下,PLA 链段发生重排。随着饱和压力的升高,PLA 逐渐形成完善的结晶结构。在相同饱和压力下,PLA 链结构的不同对结晶度无明显影响,但长支链 PLA 样品的结晶尺寸比线性 PLA 样品的更小,结晶密度更高。因此,不仅饱和时间、饱和压力及温度对 PLA 结晶度和结晶形貌有明显作用,PLA 链结构对其结晶形貌也是重要影响因素之一^[35]。晶区的形成在 PLA 微发泡的成核过程中主要有两个方面的作用:(1)增强成核,因为相对于非晶区域,晶区/非晶区界面具有更低的成核能垒^[36,37]; (2)降低对气体的溶解度,因晶区不吸收气体,所以会导致对发泡剂的吸收量降低。其具体影响机制还与晶区尺寸及结晶度大小有关^[38,39]。

2 PLA 发泡成型方法

采用超临界流体为物理发泡剂,具有廉价易得、绿色环保、无污染的优势。随着 PLA 微发泡成型技术的持续发展,PLA 发泡材料的性能得到不断提升,拓宽了 PLA 发泡材料在汽车零部件、生物医疗、包装材料、一次性食盒、建筑材料、绝缘材料等领域的应用。目前,超临界流体制备 PLA 发泡材料的研究热点主要集中在挤出发泡法、微孔注塑成型发泡法和釜压发泡法^[14]。

2.1 挤出发泡法

连续式螺杆挤出发泡过程如下:聚合物由喂料口进入挤出机中进行熔融塑化,在螺杆的均化段注入

超临界流体,通过超临界流体高压力和温度下的溶解作用,以及螺杆的强剪切作用可以使得聚合物熔体在筒体内达到超临界状态,聚合物和超临界流体形成聚合物-超临界流体均相体系,然后从模口连续挤出。由于在模口处发生的压力突然下降,超临界流体在合物熔体中的溶解度迅速下降,造成聚合物/超临界流体体系成动力学不稳定,从而发生相分离,并在聚合物体系中引发成核,泡孔增长,冷却后成型^[40]。

近几年来许多工作关注于通过采用超临界流体如超临界 CO₂ 挤出发泡制备低密度的微发泡 PLA 发泡材料^[41~49]。表 2 总结了近期文献中报道挤出发泡方法制备 PLA 发泡材料。挤出发泡方法制备 PLA 发泡材料,引发成核,泡孔增长过程中,发泡温度高于树脂的结晶温度,PLA 处于熔融状态。其熔体强度是影响 PLA 发泡性能的重要参数。聚合物的熔体强度,是指聚合物在熔融状态下支持自身质量的能力,它与分子量、分子量分布以及支链长短/多少等有关。通常聚合物较高的熔体强度能抑制发泡过程中泡孔的合并或破裂,从而改善聚合物的发泡性能^[44~46]。因此,研究挤出发泡成型法制备 PLA 发泡材料,对 PLA 熔体强度影响的相关因素如工艺条件及有效提高 PLA 熔体强度如对 PLA 进行扩链、共混及添加填料等是研究者关注的热点。

表 2 近几年挤出发泡法制备 PLA 及其复合物发泡材料的研究工作^[41~49]

Table 2 Preparation the PLA and its composite foams by extrusion foaming method in recent years ^[41~49]					
研究体系	PLA 生产商	PLA 牌号	最高膨胀倍率	最小平均泡孔尺寸(μm)	文献
PLA/EG	BIOKAS	—	~4.0	~13.6	[41]
PLA	Nature Plast	PLE001	~30.9	—	[42]
PLA/PBAT+talc		3001D	~1.8	~10.0	[43]
PLA/chain-extender		4032D、8302D	~55.0	~20.0	[44]
PLA		2002D、8302D	—	~6.9	[45]
PLA	Nature Works	2002D、8051D	~42.0	~30.0	[46]
PLA/clay		2002D	~43.0	~20.0	[47]
PLA/clay、silica、talc		2002D	~60.0	~25.0	[48]
PLA/PDLA		2003D	~37.0	~30.0	[49]

2.1.1 工艺条件 挤出发泡过程中,加工温度、挤出口模压力、螺杆转速及气体含量是影响发泡材料质量的关键工艺条件。一般挤出发泡过程中,随着温度的升高,消除了 PLA 的结晶区,气体的溶解度提高。但挤出温度过高,PLA 的熔体强度就会降低,产生气体逃逸现象,从而导致泡孔成核数减少并引起气泡合并和塌陷,使得泡孔密度降低及泡孔结构分布不均^[45,50]。挤出口模压力对泡孔形态结构的影响是压力越高,泡孔尺寸越小,膨胀倍率越高,尺寸分布越均匀。其原因是口模压力越高,挤出发泡过程中 PLA/超临界流体均相体系的降压速率越大,利于成核,从而得到更多的成核点。但由于 PLA 的熔体强度低,使得口模建压困难,所以难以通过提高口模压力来改善发泡行为。通过增加螺杆的转速,使得剪切作用增强,减小气泡成核所需要克服的自由能,也可以促进气泡成核。在一定的转速范围内,转速的增加可以改善 PLA 的发泡性能^[50]。除以上工艺条件的影响,气体含量也是影响 PLA 挤出发泡的重要工艺参数。Mihai 等研究了 5%(wt)~9%(wt)含量的 CO₂ 对 D 含量不同的三种 PLA 在挤出发泡过程中的影响。研究表明高含量的 CO₂ 有利于 PLA 的挤出发泡行为,当使用 9%(wt)的 CO₂ 发泡,无定形态的 PLA 可以制备得到 35kg/m³ 的低密度发泡材料。结晶能力最强的 PLA 则因泡孔成核能力及熔体强度的提高,泡孔尺寸最小,泡孔分布均一^[42]。

2.1.2 对 PLA 进行改性 虽然通过控制加工条件可以改善 PLA 的发泡行为,但在较窄的加工窗口下难以有效抑制泡孔破裂,制备出低密度的 PLA 发泡材料。在前期的研究工作基础上,研究者越来越关注通过对 PLA 的改性来提高 PLA 的熔体强度,增强泡孔成核,从而改善 PLA 发泡材料的泡孔形态。

改善 PLA 发泡行为的有效手段之一是在 PLA 中引入长链支化,来提高熔体强度。Mihai 等发现扩链后的 PLA 粘弹性明显提升,熔体强度的提高明显有效抑制泡孔破裂,且半结晶型的 PLA 因晶区的存在,增强基体熔体强度的同时加强了泡孔成核,其泡孔形态优于无定形态的 PLA^[44]。Wang 等在使用商品化支链 PLA,制备膨胀倍率高达 40 的低密度 PLA 发泡材料时也得出相似结论,且发现了 CO₂ 及螺杆的剪切作用都可诱导结晶的形成,且晶型主要为 α 晶^[46]。除了对 PLA 进行扩链来达到提高其熔体强度的目的,Wang 等通过添加少量组份的[0.5~3%(wt)]PDLA,与 PLLA 形成立构复合结晶,也可提高 PLA 的熔体强度,并降低泡孔尺寸,提高泡孔密度,制备出膨胀倍率高达 37 倍的 PLA 发泡材料^[49]。

通过添加纳米填料及与其他聚合物共混,也是改善 PLA 发泡行为的有效方法。在 PLA 体系中,常用的纳米填料有滑石粉(talc)、黏土(clay)、二氧化硅(silica)等^[47,48]。研究发现,PLA 与不同填料共混挤出发泡后,二维的 clay 比 silica 诱导了更多的闭孔结构,因 clay 在泡壁中会发生取向,有利于抵抗来自泡孔增长中产生的拉伸作用,从而在一定程度上抑制泡壁的破裂,而 talc 则更明显的提高了 PLA 的结晶能力,从而增强泡孔成核并提高熔体强度,使 PLA 发泡材料的泡孔密度及膨胀倍率得到增加^[48]。当引入另一聚合物共混时也会加强泡孔成核,选择与不同聚合物共混的作用还包括改善流变行为、增加共混物对发泡剂的吸收及调控发泡材料的开孔率等^[41,43,50]。

2.2 微孔注塑成型发泡法

与挤出发泡方法相比,微孔注塑成型发泡由于其自身的特点可以一步成型结构复杂的泡沫制品^[51,52],具有加工成型循环周期时间短的优势,且发泡成型后的样品机械性能如疲劳寿命、韧性、冲击强度等都得到提高^[53~57]。但因 PLA 熔体强度低,结晶速率慢,所以采用微孔注塑成型发泡法制备 PLA 发泡材料,存在控制难度大的问题。一般来说,微孔注塑成型发泡常选择 N₂ 为物理发泡剂,虽然 CO₂ 在聚合物的溶解度高于 N₂,但 N₂ 具有更强的泡孔成核能力^[11],因此适用于微孔注塑成型发泡成型。

目前,已有许多工作报道微孔注塑成型发泡方法制备 PLA 发泡材料的相关研究。美国 Trexel 公司将热塑性微孔发泡技术用于注塑的商业化生产,形成了微孔注射成型(MuCell)专利技术^[58]。MuCell 技术因其更易控制泡孔成核及泡孔合并,被广泛用于结构发泡。由 MuCell 技术生产的制件具有良好的力学性能以及尺寸稳定性,而且制件的尺寸精度和重复精度高。因 PLA 熔体强度低,结晶速率慢,研究人员通过对 PLA 进行扩链,添加 talc、clay 等填料,或与聚羟基丁酸戊酸共聚酯(PHBV)、聚己内酯(PCL)等其它聚合物或天然可再生的纤维共混,来加快其结晶速率,提高 PLA 熔体强度,达到改善 PLA 的发泡行为及增强发泡材料力学性能的目的^[59~65]。

随着微孔注塑成型发泡成型技术的不断发展,研究人员发现二次开模也可提高 PLA 的发泡性能。当模腔体内施加高压,聚合物/超临界流体均相体系填满腔体时,增加开模过程会使腔内的气体减压,从而形成泡孔尺寸更均一发泡样品。根据 Ameli 等采用二次开模的微孔注塑成型发泡技术制备 PLA 发泡材料的研究报道表明,开模过程可提高 PLA 结晶,制备出泡孔结构均一,平均最小泡孔尺寸为 38 μ m,空隙率为 50%~65%的发泡材料^[62]。

近几年微孔注塑成型发泡方法制备 PLA 发泡材料的相关工作总结于表 3。

2.3 釜压成型法

釜压成型法一般是将聚合物置于高压反应釜中,通入超临界流体为,并维持一定时间使聚合物中的超临界流体达到充分饱和,形成聚合物-气体均相体系,然后通过快速卸压或者升温引发体系的热力学不稳定性,从而使得聚合物发泡膨胀^[13,66~67]。釜压成型法主要分为分步升温法及快速降压法。分步升温法即在将聚合物置于高压釜内,并在低温的超临界流体条件下吸收达到饱和状态,再打开高压釜,使压力卸至常压,然后将样品快速升高温度(高于纯样品 T_g 约 10~20℃)进行发泡。升温法可通过控制饱和时间和压力,发泡温度和时间来调控泡孔形态^[68]。快速降压法是通入超临界流体,将聚合物加热到软化但不熔融的状态;饱和完全后,进行快速卸压,使得聚合物直接形成微孔并迅速发泡膨胀。此过程主要通过控制卸压速度,保温时间以及饱和压力和温度来调控泡孔的密度和直径^[68,69]。相比于挤出及微孔注塑

表 3 近几年微孔注塑成型发泡法制备 PLA 及其复合物发泡材料的研究工作^[59~65]

Table 3 Preparation the PLA and its composite foams by injection molding foam method in recent years ^[59~65]					
研究体系	PLA 生产商	PLA 牌号	最高膨胀倍率	最小平均泡孔尺寸(μm)	文献
PLA/PET	Nature Works	8052D	~26.2	~0.3	[59]
PLA/GF		3052D	~23.8	~10.0	[60]
PLA/PHBV		2002D	—	~25.0	[61]
PLA/nanoclay,talc		3001D	~2.9	~38.0	[62]
PLA/cellulosic		4032D	~1.2	~10.0	[63]
PLA/willow-fiber		3001D	—	~20.0	[64]
PLA/PCL		4060D	—	—	[65]

成型发泡,釜压发泡的间歇发泡生产周期较长,但其拥有一些独特的优势,例如,发泡材料的膨胀倍率较大,发泡条件精确可控,依靠发泡粒子成型工艺能制作出各种复杂结构的泡沫零部件。近几年釜压发泡方法制备 PLA 发泡材料的相关工作总结于表 4^[25,26,32,35,70~86]。

表 4 近几年釜压发泡法制备 PLA 及其复合物发泡材料的研究工作^[25,26,32,35,70~86]

Table 4 Preparation the PLA and its composite foams by solid-state foaming method in recent years ^[25,26,32,35,70~86]						
研究体系	PLA 生产商	PLA 牌号	制备方法	最高膨胀倍率	最小平均泡孔尺寸(μm)	文献
PLA	Nature Works	4032D	快速升温	~25.6	~20.0	[70]
PLA		2002D		~16.0	~30.0	[32]
PLA	Briming ham	—		~20.0	~10.0	[25]
PLA/UI	Nature Works	2002D		~14.0	~10.0	[71]
PLA/clay	Unitika	—		~12.0	~30.0	[72]
PLA/PDLLA	Briming ham	API092804-1		—	~20.0	[26]
PLA/PDLA/UI	Shenzhen Xinsheng	—		—	~30.0	[73]
PLA/chain-extender	Nature Works	8051D		~40.0	~20.0	[35]
PLA/silica		2002D		~19.0	~10.0	[74]
PLA	Ningbo Huanqiu	—		~19.0	~10.0	[75]
PLA		—		~16.5	~10.0	[76]
PLA/PDLA	Nature Works	4032D (4032D)/PDLA		~28.0	~2.0	[77]
PLA	Nature Works	2003D	~6.0	~16.4	[78]	
PLA/PDLA		4032D	~48.0	~50.0	[79]	
PLA		8052D	~17.7	~1.5	[80]	
PLA/modifications		4032D	~12.0	~25.0	[81]	
PLA/ethyl lactate	Purac Biochem	—	快速卸压	~13.5	~35.0	[82]
PLA	Nature Works	2002D	~49.8	~60.0	[83]	
PLA/mesoporous particles		2003D	~38.0	~15.0	[84]	
PLA/glass fibers		3052D	~25.0	~10.0	[85]	
PLA/PDLA		4032D	~3.8	~5.0	[86]	

2.3.1 分步升温法 釜压分步升温发泡制备 PLA 发泡材料过程中,在前期釜压饱和时,可通过改变饱和时间、饱和压力及饱和温度来调控 PLA 的结晶度及结晶形态^[32,35]。因釜压发泡为间歇操作过程,在 PLA 饱和后,可原位检测分析饱和后结晶变化对泡孔增长的影响,有利于更深入探究结晶作用对发泡行

为的影响机制。而当 PLA 饱和后放入高温水/油浴时,PLA 的熔体强度在泡孔增长过程中是关键的影响因素。与挤出发泡和微孔注塑成型发泡不同,釜压发泡过程中,PLA 始终为固态,熔体强度对 PLA 发泡过程的贡献度会受到结晶的影响。

无定形态的长支链 PLA 因熔体强度的改善,能抑制泡孔聚并现象,发泡性能一般优于线性 PLA。而调控饱和压力,引入结晶后,长支链 PLA 因基体强度过高反而抑制泡孔增长,线性 PLA 形成的晶区可以提高基体强度并增强泡孔成核,改善发泡行为,达到制备理想的 PLA 发泡材料目的^[35]。通过引入 silica,增强 PLA 的结晶能力同时显着降低晶区尺寸,可以制得结晶度高达 39% 的低密度 PLA 发泡材料。随着研究者对泡孔成核机理不断的探索了解,除了常规使用的添加填料,采用共混,及上述使用扩链和调控结晶的方法,施加外力场也能来改善 PLA 发泡行为^[74]。比如通过引入超声(UI)降低 PLA 发泡过程中的成核能垒,能明显增强泡孔成核,提高泡孔密度和膨胀倍率(见图 4),所得微孔发泡 PLA 样品的泡孔尺寸分布变窄,泡孔密度增加 1~2 个数量级,膨胀倍率提高 2 倍左右^[71]。

2.3.2 快速泄压法 随着研究人员对改善 PLA 发泡行为的方法不断探索,发现加强发泡剂的增塑作用,提高粒子的成核效率及改变快速泄压的工艺路线也是改善 PLA 发泡行为的有效方法。引入少量绿色环保的乳酸乙酯(EL)可以增强超临界 CO₂ 的增塑作用并诱导结晶,从而增强 PLA 的成核能力,使泡孔密度明显增加 3 个数量级^[82]。提高异相成核的效率也可有效改善微发泡 PLA 样品的泡孔形态。将介孔粒子分别用离子液体[C₁₂MIM][PF₆]₂、硅烷交联剂、氟硅烷进行表面修饰可以降低成核能垒。其中,氟硅烷修饰的介孔粒子异相成核效率最高,使复合材料的泡孔尺寸较纯 PLA 样品减小了五分之四,泡孔密度增加了 1 个数量级^[84]。通过改变工艺路线,则可调控 PLA 发泡材料的结构。Li 等则提出了一种新的快速泄压工艺路线(见图 5)。根据 PLA 非等温结晶的行为,在 PLA 结晶温度 90~105℃ 进行发泡,降温过程再诱导晶区形成,因此制备了结晶度高且为通孔结构的 PLA 发泡材料^[80]。Xu 等也研究了恒温饱和及变温饱和条件下对 PLA 结晶度及结晶尺寸的影响。通过变温饱和 PLA 样品,诱导不同尺寸的结晶形成,从而调控 PLA 皮层、芯层及过度区的泡孔结构,制备了膨胀倍率高达 49.8 的发泡材料^[83]。

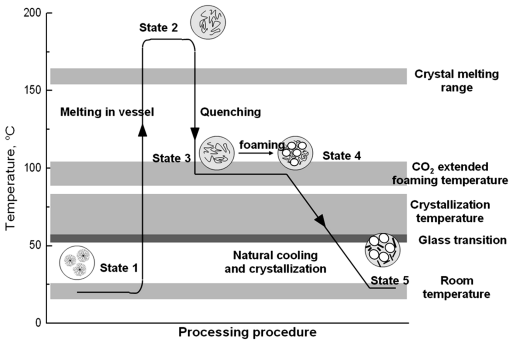


图 5 降温卸压发泡过程示意图^[80]

Figure 5 Schematic diagram of foaming strategy^[80]

釜压发泡在 5.5MPa 的饱和条件下,124℃ 饱和 15min 制备出 PLA 珠粒后,通过将 PLA 珠粒在模具中水蒸气粘结成型,可以得到三维结构低密度 PLA 发泡珠粒制品(见图 6)^[87]。根据不断的研究发现,发泡珠粒表面的粘结是影响成型制品性能的关键因素。早期的研究中,通过在 PLA 珠粒表面涂覆聚醋酸乙烯酯等溶液来达到增强珠粒界面粘结的目的^[88]。然而,近期许多研究集中在调控 PLA 发泡珠粒的双熔融结晶峰上(见图 7)^[89]。研究结果表明,将聚合物在其熔点附近温度条件下等温饱和,会使聚合物未完善的结晶逐渐完善,形成高温熔融结晶峰。在发泡冷却过程中,将诱导低温熔融结晶峰的形成。PLA 发泡珠粒形成双熔融结晶峰后,将其放入模具中进行高温水蒸气粘结成型。在高温水蒸气环境下,高温熔融结晶峰难以熔融因而可维持珠粒的构型,而低温熔融结晶峰熔融,使 PLA 发泡珠粒表面形成粘结,制备出机械性能优异的 PLA 发泡珠粒制品^[89,90]。

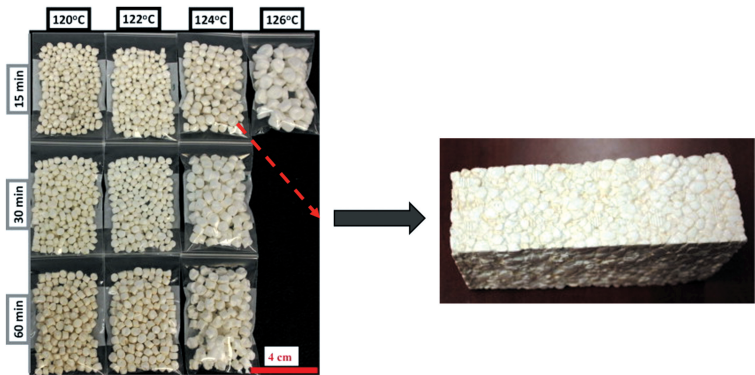


图 6 PLA 发泡珠粒水蒸气成型样品^[87]

Figure 6 The steam chest molded EPLA bead foam sample^[87]

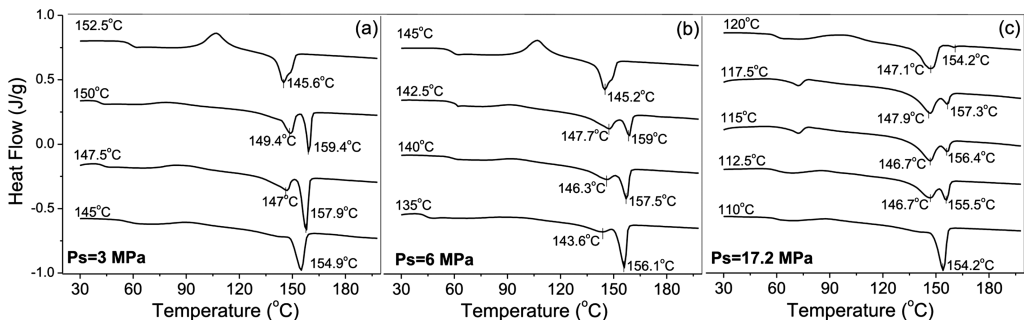


图 7 PLA 发泡珠粒在不同饱和和压力下的 DSC 曲线图^[89]

Figure 7 DSC heating thermograms of the PLA bead foam samples achieved under various saturation conditions^[89]

3 PLA 发泡材料力学性能的影响因素

PLA 树脂引入泡孔结构后, 韧性会有明显提升^[25,64,74]。PLA 的拉伸性能是实际应用中的重要考虑指标, 可以通过测试拉伸强度及断裂伸长率来判断 PLA 发泡材料的性能。因相同体积的聚合物发泡后, 质量会下降, 所以, 在评价时, 一般通过比强度这个指标来评价 PLA 发泡材料的性能。比强度为材料的强度除以其表观密度, 即比强度越高表明达到相同强度所用的材料质量越轻。根据文献报道, PLA 发泡材料的力学性能主要的影响因素有结晶、发泡材料密度及泡孔形态。(1) 结晶: 聚合物发泡后的强度都会下降, 但结晶度的增加有利于提高 PLA 发泡材料的比拉伸强度。大尺寸的结晶形成会增加材料的脆性, 当结晶尺寸减小则有利于断裂伸长率的提高^[74]; (2) 发泡材料的密度: 许多研究的结果都表明, 材料发泡后的比拉伸强度均有所提升。而发泡材料的密度下降会降低其比拉伸强度和断裂伸长率^[25,60,64,65,74]; (3) 泡孔形态: 泡孔尺寸的大小对发泡材料的拉伸性能无明显影响, 但开孔结构的含量则会明显影响发泡材料的强度及弹性。因开孔泡壁的裂口易导致 PLA 发泡材料的拉伸性能下降^[74,91]。

除上述影响因素以外, 对 PLA 改性也会明显影响其发泡材料的力学性能。将 PLA 扩链后, 支链化的 PLA 比拉伸强度及断裂伸长率都得到提高^[60]。在 PLA 纳米复合体系中, 因少量填料的添加会增强 PLA 结晶能力并改善其泡孔形态, 所以 PLA 发泡材料拉伸性能得到提升。但随着填料组份含量的增加及填料分散情况变差, 将会导致发泡材料的拉伸性能下降^[92]。选择 PLA 与其它聚合物共混时, 所选择的聚合物本身的性能及相界面的相容性将影响 PLA 共混物发泡后材料的整体性能。目前的研究中, 低组份 PCL、PHBV 及纤维的添加都能提高 PLA 的断裂伸长率^[61,63,65]。

4 PLA 发泡材料应用的研究

随着越来越多对绿色环保材料的关注及需求,PLA 发泡材料的应用领域也在不断拓宽。从而使 PLA 发泡材料的性能得到不断提升,生产工艺也一直在不断优化。

在 PLA 中添加磷系阻燃剂,并与不同含量的淀粉复配,能达到改善 PLA 发泡行为的同时提高发泡材料阻燃性能的目的,使 PLA 发泡材料的氧指数值(LOI)从 18.2%提升至 30.6%^[75]。而将 PLLA 与 PDLA 共混形成立体复合结晶,则可以提高 PLA 发泡材料的耐热性。因立体复合结晶有更高的熔点及热稳定性,在加强泡孔成核的同时可以提升发泡材料的耐热性,从而制备出具有更好耐热性的 PLA 发泡材料^[76]。通过添加紫外吸收剂及成核剂,制备出的 PLA 发泡材料因泡孔结构优异的反射性,可以使发光二极管(LED)灯具有更高的亮度,更宽广的视角及更高的反射率^[93]。越来越多的公司致力于研究发泡绿色环保的 PLA 发泡制品,随着对 PLA 发泡材料应用的深入研究,PLA 发泡材料的性能一直不断得到提升,使其在市场上已得到广泛应用。早期,意大利的 Finiper 公司和 Coopox 公司、法国 Boding 公司、美国的 Cryovac 公司已采用 PLA 发泡材料为肉类食品的包装材料。美国的 Synbra 公司多年致力于研发 PLA 发泡产品,已有成熟的 EPLA 工艺生产线,其相关产品 Biofoam® 已得到市场的认可。加拿大的 Macro 公司也已成功搭建挤出发泡法制备 PLA 发泡材料生产线,制备的 PLA 发泡片材厚度范围为 1.2~5mm,宽度可达到 1270mm,膨胀倍率高达 16 倍。Macro 公司的 Richard 等研究人员还成功研发出耐热性优异的 PLA 发泡材料餐盒(见图 8)。其制造工艺是在挤出发泡线上制备出 PLA 发泡片材后,模具加紧固定 PLA 发泡片材,再通过加热软化发泡材料,根据模具的形状成型碗状的餐盒(见图 9)^[94]。

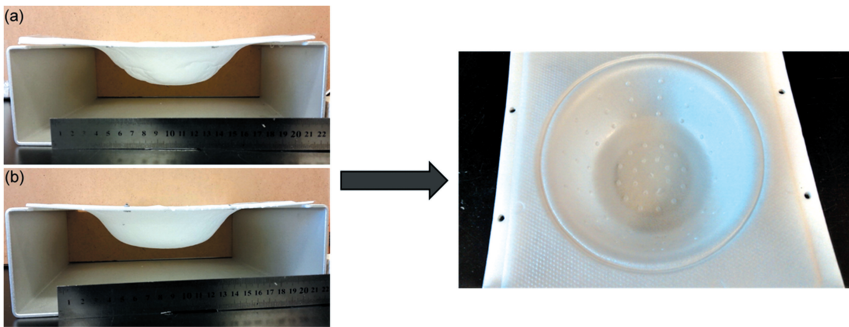


图 8 PLA 发泡片材热成型碗状的样品^[94]
Figure 8 A sample of a thermoformed PLA bowl^[94]

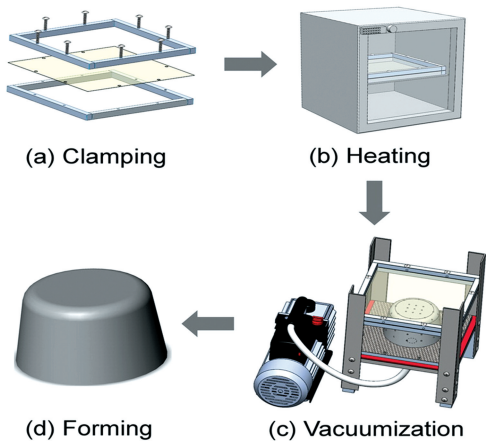


图 9 真空热成型工艺过程^[94]
Figure 9 An overview of the vacuum thermoforming process^[94]

5 结论与展望

目前,通过对 PLA 进行扩链,添加纳米填料,与其它材料共混从而调控 PLA 结晶或提高 PLA 的熔体强度都可有效的改善 PLA 发泡行为。另外,增加外力场,降低成核能垒,加强 PLA 泡孔成核也是扩宽 PLA 发泡窗口,提升发泡材料泡孔密度的有效方法。随着对超临界流体制备 PLA 发泡材料的不断认识及探索,现已可制备膨胀倍率高,泡孔密度高,泡孔尺寸小的 PLA 发泡材料。并在此基础上,根据应用对发泡材料的耐热性,阻燃性及通孔结构的实际需求,不断研究开发提高 PLA 发泡材料的性能,拓宽其在生物医疗、包装材料、一次性食盒等领域的应用范围。尽管如此,制备膨胀倍率更高的 PLA 发泡材料,赋予其更多的功能性来满足市场广泛的需求仍是一大挑战。需要人们不断深入研究,继续克服困难,解决问题。相信随着人们的不断努力,PLA 发泡材料会在越来越多的领域被广泛应用。

参考文献:

- [1] 杨秀英,封禄田,王晓波. 高师理科学刊,2009,29(2): 84~87.
- [2] Gupta B, Revagade N. Prog in Polym Sci,2007, 32(4): 455~482.
- [3] Sodergard A,Stolt M. Prog in Polym Sci,2002,27(6): 1123~1163.
- [4] 陈坚,堵国成. 北京:化学工业出版社,2004: 45~60.
- [5] Auras R,Harte B. Eur Polym J,2004,4(9): 835~864.
- [6] Cheng Y,Deng S,Chen P,Ruan R. Front Chem China, 2009,4(3): 259~264.
- [7] Suh N P. Macromol Symp,2003,201(1): 187~201.
- [8] 张建伟,王澜,王佩璋. 广东塑料,1995,135(10): 33~37.
- [9] David L,Tomasko A B,Lu F. J Supercrit Fluid,2009,47(3): 493~499.
- [10] 董凯,范宏,王永常. 科技通报,2007,23(4): 562~567.
- [11] Li G,Li H,Turng L S,Gong S,Zhang C. Fluid Phase Equilib,2006,246: 158~66.
- [12] Li H,Lee L J,Tomasko D L. Ind Eng Chem Res,2004,43(2): 509~514.
- [13] 翟文涛,余坚,何嘉松. 高分子通报,2009,3: 1~10.
- [14] 王进,程兴国,袁明君. 高分子通报,2001,6: 8.
- [15] Tomasko D L,Li H,Liu D,Han X,Wingert M J,Lee L J,Koelling K W. Ind Eng Chem Res,2003,42: 6431~6456.
- [16] Schnitzler J V,Eggers R. J Supercrit Fluids,1999,16: 81~92.
- [17] Areerat S,Funami E,Hayata Y,Dai N,Ohshima M. Polym Eng Sci,2004,44: 1915~1924.
- [18] Liao X,Nawaby A V. J Polym Res,2012,19 (3): 9827~9836.
- [19] Aionicesei E,Skerget M,Knez Z. J Supercrit Fluids,2008,47: 296~301.
- [20] Li G,Park C B. J Appl Polym Sci,2010,118: 2898~2903.
- [21] Ma S L,Lu Z W,Wu Y T,Zhang Z B. J Supercrit Fluids,2010,54(2): 129~136.
- [22] Oliveira N S,Dorgan J,Coutinho J A P,Ferreira A,Daridon J L,Marrucho I M. J Polym Sci Part B-Polym Phys,2006,44 (6): 1010~1019.
- [23] Oliveira N S,Dorgan J,Coutinho J A P,Ferreira A,Daridon J L,Marrucho I M. J Polym Sci Part B-Polym Phys,2007,45 (5): 616~625.
- [24] Mahmood SH,Keshtkar M,Park CB. J Chem Thermodyn, 2013,70: 13~23.
- [25] Liao X,Nawaby A V. Whitfield P S. Polym Int,2010,59 (12): 1709~1718.
- [26] Liao X,Nawaby A V. Ind Eng Chem Res,2012,51,(19): 6722~6730.
- [27] Colton J S,Suh N P. Polym Eng Sci,1987,27 (7): 485~492.
- [28] Colton J S,Suh N P. Polym Eng Sci,1987,27(7): 493~499.
- [29] Colton J S,Suh N P. Polym Eng Sci,1987,27(7): 500~503.
- [30] Sarikhani K,Jeddi K,Thompson R B,Park C B,Chen P. Thermochimica Acta,2015,609: 1~6.
- [31] Mahmood S H,Keshtkar M,Park C B. J Chem Thermodyn,2013,70: 13~23.
- [32] Zhai W,Ko Y,Zhu W,Wong A,Park C B. Int J Mol Sci,2009,10(12): 5381~5397.
- [33] Nofar M,Zhu W,Park C B. Polymer,2012,53(15): 3341~3353.

- [34] Nofar M,Tabatabaei A,Ameli A,Park C B. *Polymer*,2013,54: 6471~6478.
- [35] Ren Q,Wang J,Zhai W,Su S. *Ind Eng Chem Res*,2013,52 (37): 13411~13421.
- [36] Baldwin D F,Park C B,Suh N P. *Polym Eng Sci*,1996,36: 1437.
- [37] Mizumoto T,Sugimura N,Morii M. *Macromolecules*,2000,33: 6757.
- [38] Sha H,Harrison I R. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*,1992,30: 915.
- [39] Doroudiani S,Park C B,Kortschot M T. *Polym Eng Sci*,1996,36: 2645.
- [40] Park C B,Baldwin D F,Suh N P. *Polym Eng Sci*,1995,35: 432~440.
- [41] Khademi S M H,Hemmati F,Aroon M A. *Int J Biol Macromol*,2020,157: 470~483.
- [42] Chauvet M,Sauceau M,Baillon F,Fages J. *J Appl Polym Sci*,2017,45067.
- [43] Pilla S,Kim S G,Auer G K,Gong S,Park C B. *Mat Sci Eng C: Mater Bio Appl*,2010,30(2): 255~262.
- [44] Mihai M,Huneault M A,Favis B D. *Polym Eng Sci*,2010,50 (3): 629~642.
- [45] Matuana L M,Diaz C A. *Ind Eng Chem Res*,2010,49(5): 2186~2193.
- [46] Wang J,Zhu W,Zhang H,Park C B. *Chem Eng Sci*,2012,75: 390~399.
- [47] Keshtkar M,Nofar M,Park C B,Carreau P J. *Polymer*,2014,55(16): 4077~4090.
- [48] Nofar M. *Mater Design*,2016,101: 24~34.
- [49] Wang L,Lee R E,Wang G,Chu R K M,Zhao J,Park C B. *Chem Eng J*,2017,327: 1151~1162.
- [50] 杨志云. 超临界 CO₂ 发泡连续挤出 PLA 泡沫塑料的工艺研究. 太原:太原理工大学硕士学位论文,2014.
- [51] Barzegari M R,Rodrigue D. *Polym Eng Sci*,2009,49(5): 949~959.
- [52] Kawashima H,Shimbo M. *Cell Polym*,2003,22: 175~190.
- [53] Kranse B,Diekmann K,van der Vegt N F A. *Macromolecules*,2002,35: 1738.
- [54] Kramschuster A,Pilla S,Gong S,Chandra A,Turng L S. *Int Polym Process*,2007,22: 436~45.
- [55] Kramschuster A,Gong S,Turng L S,Li T,Li T. *J Biobased Mater Bioenergy*,2007,1(1): 37~45.
- [56] Lee J W S,Park C B,Kim S G. *J Cell Plast*,2007,43: 297~312.
- [57] Barzegari MR,Rodrigue D. *Polym Eng Sci*,2009,49: 949~959.
- [58] Michaeli W,Pfannschmidt O,Habibi Maini S. *Kunststoffe Plast Europe*,2002,92(8): 56.
- [59] Wang G,Zhao J,Wang G,Zhao H,Lin J,Zhao G,Park C B. *Chem Eng J*,2020,390: 124520.
- [60] Wang G L,Zhang D M,Wan G P,Li B,Zhao G Q. *Polymer*,2019,181.
- [61] Zhao H,Cui Z,Sun X,Turng L S,Peng X. *Ind Eng Chem Res*,2013,52(7): 2569~2581.
- [62] Ameli A,Nofar M,Jahani D,Rizvi G,Park C B. *Chem Eng J*,2015,262: 78~87.
- [63] Ding W,Jahani D,Chang E,Alemdar A,Park C B,Sain M. *Compos Part A-Appl S*,2016,83: 130~139.
- [64] Zafar M T,Zarrinbakhsh N,Mohanty A K,Misra M,Maiti S N,Ghosh A K. *Express Polym Lett*,2016,10(2): 176~186.
- [65] Zhao H,Zhao G. *J Mech Behav Biomed Mater*,2016,53: 59~67.
- [66] Wang X X,Kumar V,Li W. *Polymer*,2012,31: 1~18.
- [67] Fujimoto Y,Ray S S,Okamoto M,Ogami A,Yamada K,Ueda K. *Macromol Rapid Commun*,2003,24: 457~461.
- [68] 任倩. 聚乳酸及其共混物釜压发泡行为的研究. 长沙:湖南师范大学硕士学位论文,2014.
- [69] Goel S K,Beckman E J. *AIChE J*,1995,41(2): 357~367.
- [70] Xue S,Jia P,Ren Q,Liu X,Lee R E,Zhai W. *J Cell Plast*,2018,54 (1): 103~119.
- [71] Wang J,Zhai W,Ling J,Shen B,Zheng W,Park C B. *Ind Eng Chem Res*,2011,50 (24): 13840~13847.
- [72] Liao X,Nawaby A V. *J Polym Res*,2012,19(3): 9827~9836.
- [73] Guo G,Ma Q,Zhao B,Zhang D. *Ultrason Sonochem*,2013,20(1): 137~143.
- [74] Ji G,Zhai W,Lin D,Ren Q,Zheng W,Jung D W. *Ind Eng Chem Res*,2013,52(19): 6390~6398.
- [75] Ji G,Wang J,Zhai W,Lin D,Zheng W. *J Cell Plast*,2013,49(2): 101~117.
- [76] Wang J,Ren Q,Zheng W,Zhai W. *Ind Eng Chem Res*,2014,53(4): 1422~1430.
- [77] Jia P,Hu J,Zhai W,Duan Y,Zhang J,Han C. *Ind Eng Chem Res*,2015,54(9): 2476~2488.
- [78] Yang Y,Li X,Zhang Q,Xia C,Chen C,Chen X,Yu P. *J Supercrit Fluid*,2019,145: 122~132.
- [79] Yan Z,Liao X,He G,Li S,Guo F,Zou F,Li G. *Ind Eng Chem Res*,2020,59(43): 19244~19251.
- [80] Li B,Zhao G Q,Wang G L,Zhang L,Gong J. *Polym Degrad Stabil*,2018,156: 75~88.
- [81] Yu L,Toikka G,Dean K,Bateman S,Yuan Q,Filippou C,Tri N. *Polym Int*,2013,62(5): 759~765.
- [82] Salerno A,Domingo C. *Polym Int*,2014,63(7): 1303~1310.
- [83] Xu L Q,Huang H X. *Ind Eng Chem Res*,2014,53(6): 2277~2286.

- [84] Yang J,Zhang Y,Zheng S,Huang L,Chen F,Fan P,Zhong M. J Supercrit Fluid,2014,95: 228~235.
- [85] Wang J,Chai J,Wang G,Zhao J,Zhang D,Li B,Zhao H,Zhao G. Int J Biol Macromol,2019,138: 144~155.
- [86] Yan Z,Liao X,He G,Li S,Guo F,Li G. Ind Eng Chem Res,2019,58(47): 21466~21475.
- [87] Nofar M,Ameli A,Park C B. Mater Design,2015,83: 413~421.
- [88] 诺德格拉夫 J,布里顿 R N,范多尔玛伦 F A H C,摩伦维尔德 K,申因克 G G J. 荷兰:CN101668798, 2010.03.10.
- [89] Nofar M,Ameli A,Park C B. Polymer,2015,69: 83~94.
- [90] Parker K,Garancher J P,Shah S,Fernyhough A. J Cell Plast,2011,47(3): 233~243.
- [91] Dlouha J,Suryanegara L,Yano H. React Funct Polym,2014,85: 201~207.
- [92] Liao X,Nawaby A V,Naguib H E. J Appl Polym Sci,2012,124(1): 585~594.
- [93] Kuo C C,Liu L C,Liang W C,Liu H C,Chen CM. Mater Res Bull,2015,67: 170~175.
- [94] Lee R E,Guo Y,Tamber H,Planeta M,Leung S N S. Ind Eng Chem Res,2016,55,(3): 560~567.

Research Progress of the Preparation of Polylactic Acid Foam by Supercritical Fluid

REN Qian^{1,2}, HUANG Peng-ke¹, ZHAO Yong-qing^{1,2}, WANG Long^{1,2*}, ZHENG Wen-ge^{1,2*}

(1. Ningbo Key Lab of Polymer Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Petroleum-based polymers such as polystyrene are widely used for their light weight and excellent properties. However, the petroleum-based polymers are difficult to degrade in the natural environment and casue the issue of “white pollution”. Therefore, it is urgent to develop green and environmentally friendly polymeric foam to replace petroleum-based polymeric foam. Poly(lactic acid) (PLA) is a kind of green polymer made from renewable resources. PLA has good processing and mechanical properties, and foaming makes it with good sound absorption, heat insulation and cushion effect. It is an ideal bio-based polymer to replace petroleum polymer, and PLA can be used in packaging, architecture, tableware and tissue scaffolds. However, due to the low melt strength and slow crystallization rate of PLA, it is difficult to obtain PLA foam with uniform cell distribution and high expansion ratio. In this study, we review the research progress on improving the foaming behavior of PLA in recent years, including the preparation of PLA foam via different foaming technologies, modification methods of PLA foam, influencing factors of mechanical properties and its expanding application fields.

Key words: Supercritical fluid; Polylactic acid; Foam