

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.12.007

PLA/玄武岩纤维发泡材料的制备及其热学性能

崔伟松¹, 郑凯敬¹, 顿东星², 邓兆敬¹

(1. 中化学科学技术研究院有限公司, 北京 102488; 2. 北京工商大学化学与材料工程学院, 北京 100048)

摘要: 聚乳酸(PLA)因具备良好的加工性及可生物降解性而被广泛应用,但PLA也存在许多缺点,如结晶性能差、熔体强度低、发泡性能差等,这导致其应用受到限制。为制备具有优异结晶性能和发泡性能的PLA基复合材料,以高强度和高耐热性的玄武岩纤维(BF)为填料,通过熔融共混制备BF含量不同的PLA/BF复合材料;随后,以超临界二氧化碳为发泡剂,通过受限釜压发泡法制备了PLA/BF发泡材料。采用差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、热台偏光显微镜对PLA/BF复合材料以及发泡材料进行了表征。研究了不同BF含量对PLA/BF复合材料结晶性能以及发泡性能的影响。研究发现,BF的引入显著改善了PLA的结晶性能,发泡性能有所提高。通过偏光显微镜观察,在相同结晶时间下,随着BF含量的提高,样品结晶速度明显提高。相比于纯PLA泡沫,当BF质量分数为20%时,复合样品的冷结晶温度降低了4.61℃,结晶度提高了3.21%。同时,平均泡孔密度从 3.26×10^5 cells/cm³提高到 14.29×10^5 cells/cm³,平均泡孔尺寸从295.1 μm降低到162.38 μm。此外,在90℃高温下保持6h的尺寸收缩率降低了6.7%。

关键词: 聚乳酸;超临界二氧化碳;发泡;耐热性能;压缩性能

中图分类号: TQ413.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)12-0040-07

Preparation and Thermal Performance of PLA/Basalt Fiber Foams

Cui Weisong¹, Zheng Kaijing¹, Dun Dongxing², Deng Zhaojing¹

(1. China Chemical Technology Research Institute, Beijing 102488, China;

2. College of Chemistry and Materials Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA) is widely used due to excellent processability and biodegradability, but PLA also has many shortcomings, such as poor crystallization performance, low melt strength and poor foaming performance, etc., which limit its application. In order to prepare the PLA matrix composites with excellent crystallization and foaming properties, the PLA/BF composites with different basalt fiber (BF) contents were prepared by melt blending with BF which has high strength and high heat resistance as the filler. Then, the PLA/BF foam composites were prepared by restricted autoclaved foaming method with sc-CO₂ as the foaming agent. The PLA/BF composites and its foam materials were characterized by differential scanning calorimeter, scanning electron microscope and hot table polarizing microscope. The effects of BF content on the crystallization and foaming properties of PLA/BF composites were studied. It is found that the introduction of BF significantly improves the crystallization and foaming properties of PLA. Under the same crystallization time, with the increasing of BF content, the crystallization rate of the sample is obviously increased by polarizing microscope. Compared with pure PLA foam, when the mass fraction of BF is 20%, the cold crystallization temperature is reduced by 4.61℃ and the crystallinity is increased by 3.21%. At the same time, the average cell density increases from 3.26×10^5 cells/cm³ to 14.29×10^5 cells/cm³, and the average cell size decreases from 295.1 μm to 162.38 μm. In addition, dimensional shrinkage at 90℃ for 6h is reduced by 6.7%.

Keywords: poly(lactic acid); sc-CO₂; foaming; heat resistance; compressive property

聚乳酸(PLA)来源于生物质,有良好的生物降解性能,被认为是传统不可降解材料最有潜力的替

代品之一。PLA发泡材料更兼具轻质、生物相容性、生物降解性、低成本、可节约用量等多重优势,

通信作者: 邓兆敬,正高级工程师,从事高分子材料聚合技术及化工工艺研究

收稿日期: 2023-10-27

引用格式: 崔伟松,郑凯敬,顿东星,等.PLA/玄武岩纤维发泡材料的制备及其热学性能[J].工程塑料应用,2023,51(12):40-46.

Cui Weisong, Zheng Kaijing, Dun Dongxing, et al. Preparation and thermal performance of PLA/Basalt fiber foams[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12): 40-46.

在生物医药、包装等领域具有广泛的应用前景。但PLA为线形分子结构,结晶速率慢、熔体黏弹性差、可发性差,PLA发泡材料在高温下几乎无法使用,且力学性能较差,这严重限制了其进一步应用。

PLA发泡材料较差的力学和热学性能使其很难取代传统的石油基发泡材料。其中,纤维增强是一种简单有效改性PLA发泡材料的方法,引入的纤维一方面可以促进结晶;另一方面也可以作为刚性支撑骨架,改善材料的力学和热学性能^[1-2]。但改性效果较好的合成纤维并不环保,而环保的天然纤维普遍强度较差,很难得到满意的改性效果。玄武岩纤维(BF)是近年来出现的一种新型天然无机纤维,其对环境友好的同时还具备成本低、吸水率低、力学强度和耐热性高、耐化学侵蚀等许多优异的性能^[3-4]。Pan等^[4]将BF引入PLA后所制复合材料的热变形温度可提高至158℃,但目前尚无人将BF应用于发泡研究中。笔者采用高强高耐热的BF对PLA改性,以sc-CO₂为发泡剂,通过受限釜压发泡法制备了PLA/BF发泡材料。研究了BF含量对PLA结晶性能和发泡性能的影响,以及PLA/BF发泡材料的力学和热学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BF:长13 mm,直径3 μm,表面涂有硅烷偶联剂,江苏天龙玄武岩有限公司;

PLA:牌号4032D,D-异构体质量分数为2%,密度为1.24 g/cm³,重均分子量为207 000 g·mol⁻¹,分散度为1.74,熔体流动速率(MFR)为7 g/10 min (210℃,2.16 kg),美国Nature Works公司;

sc-CO₂发泡剂:纯度为99.99%,北京东方医用气体有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电热恒温鼓风烘箱:DHG-9245A型,上海一恒科学仪器有限公司;

转矩流变仪:XSS-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板压片机:LP-S-50型,瑞典Lab Tech Engineering公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q100型,美国TA公司;

高压发泡釜装置:250 mL,北京世纪森朗实验仪器有限公司;

密度天平:CPA2245型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta FEG250型,美国FEI公司;

热台偏光显微镜(POM):BX-51型,日本Olympus公司。

1.3 试样制备

首先,将PLA及BF置于80℃的烘箱中干燥6 h以去除水分。随后利用转矩流变仪将不同配比的PLA与BF在190℃下以60 r/min熔融共混10 min,配方表列于表1。随后将所得的PLA复合材料样品以190℃,5 MPa的条件热压5 min并冷却至室温,制得1 mm和2 mm厚的板材样品,用于后续表征测试及发泡。以sc-CO₂为物理发泡剂,通过受限釜压发泡法制备了不同类型的PLA泡沫。将未发泡的样品放入固定尺寸的长方体模具中,而后置入发泡釜内,在165℃,20 MPa条件下浸泡30 min,待CO₂在样品内溶解达到饱和,随后降温至110℃后泄压,在大约10 s内将釜内压力降至0.1 MPa,制得各组PLA发泡材料。

表1 实验配方

样品名称	PLA质量分数/%	BF质量分数/%
纯PLA	100	0
PLA/4BF	96	4
PLA/8BF	92	8
PLA/12BF	88	12
PLA/16BF	84	16
PLA/20BF	80	20

1.4 性能测试与结构表征

(1) DSC测试。

使用DSC仪对各组PLA样品结晶和熔融性能进行了表征测试。在N₂气氛下,首先将PLA样品迅速升温到200℃,保持5 min以消除热历史,然后以10℃/min的速度冷却到20℃,再以相同的速度重新升温至200℃。各组PLA样品的结晶度(X_c)根据式(1)计算^[5]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \times w_{(PLA)}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——样品的结晶度,%;

ΔH_m ——样品的熔融焓,J/g;

ΔH_{cc} ——样品的冷结晶焓,J/g;

$w_{(PLA)}$ ——PLA组分的质量分数;

ΔH_m^0 ——100%熔融时PLA的熔融焓,93 J/g。

(2) SEM测试。

采用SEM在10 kV的条件下观察了各组PLA样品及PLA泡沫的断口形貌。测试前,将所有PLA样品及PLA泡沫样品浸入液氮中3 h后脆断获得完整的断裂表面。然后对这些样品断面进行喷金,进行SEM研究。

(3) POM测试。

在配备了热台的POM上观察各组PLA样品的晶体形态。各组PLA样品夹在两个载玻片之间,首先以50 °C/min的速度从室温加热到200 °C,并保持5 min以消除热历史,然后以相同的速度快速冷却到120 °C,以观察晶体形态的演变。同时利用显微镜观察了各组PLA中纤维的分布情况。

(4) 发泡性能测试。

利用密度天平测试各组PLA样品发泡前和发泡后的密度,发泡倍率(φ)通过式(2)计算:

$$\varphi = \frac{\rho_p}{\rho_f} \quad (2)$$

式中: ρ_p ——发泡前样品的密度, g/cm³;

ρ_f ——发泡后样品的密度, g/cm³。

泡孔密度(N_0)通过式(3)进行计算:

$$N_0 = \left[\frac{nM^2}{A} \right]^{\frac{3}{2}} \varphi \quad (3)$$

式中: M ——SEM图片的放大倍率;

n ——SEM图片中的泡孔数量;

A ——SEM图片的面积, cm²。

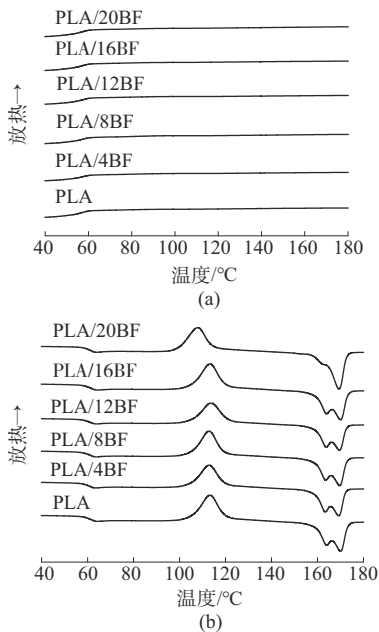
(5) 耐热性能测试。

将各组PLA发泡材料置于90 °C高温环境中6 h,通过泡沫受热前后的尺寸变化率来表征耐热性能。

2 结果与讨论

2.1 热性能分析

利用DSC仪研究了各组PLA样品的结晶和熔融性能。各组PLA样品的冷却曲线和升温曲线如图1所示,表2总结了其相应的热性能参数。在图1a中,所有PLA样品在降温过程均无明显的结晶峰,这是由于使用的PLA结晶性能较差,在10 °C/min的快速冷却条件下,BF的存在无法诱导其结晶。在图1b中,所有PLA样品都表现出相近的 T_g ,约为61 °C,说明BF对PLA分子链段活性影响不大,这主要是由于BF在微观尺度上的尺寸远大于分子链段的尺寸。纯PLA的 T_{cc} 约为113 °C,随着添加BF质量分数的增加,结晶峰向低温方向移动,说



a—结晶曲线;b—熔融曲线

图1 各组PLA样品的DSC曲线

表2 各组PLA样品的热性能参数

样品名称	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
纯PLA	61.36	113.28	163.81	169.33	3.30
PLA/4BF	61.43	112.88	163.42	169.60	4.12
PLA/8BF	61.03	112.40	163.22	169.60	4.52
PLA/12BF	61.48	111.77	163.06	169.55	5.08
PLA/16BF	61.04	111.71	163.02	169.52	5.80
PLA/20BF	61.28	108.67	161.91	169.59	6.51

注: T_g 为玻璃化转变温度; T_{cc} 为冷结晶温度; T_{m1} 和 T_{m2} 分别为两个结晶峰的熔融温度; X_c 为结晶度。

明BF能显著促进PLA的冷结晶。所有PLA样品表现为双熔融峰,随着BF含量增加,处于相对较低温度下的熔融峰(T_{m1})逐渐变小,处于相对较高温度下的熔融峰(T_{m2})逐渐变大,双熔融峰逐渐向单熔融峰趋势转化。双熔融峰基本上是由于所形成的不完美晶体在低于规则晶体熔点的温度下熔化形成^[6],由此说明BF的存在提高了PLA中结晶区的完善程度。且随着BF的引入,各PLA样品的 X_c 由3.3%提高至6.5%,表明BF可以促进PLA结晶。而PLA中的晶区/非晶区相界面可以作为异相成核点促进泡孔成核,形成的晶体还可以作为临时物理交联点提高PLA的熔体黏弹性,有利于后续发泡性能的改善^[7]。

2.2 复合材料形貌分析

通过SEM观察了各组PLA样品断面的微观形貌和BF在PLA基体中的分散情况,如图2所示。在图2a中,纯PLA的断面表现出很大的光滑性,没有

较大的变形,反映了脆性断裂的断裂模式。在PLA中添加BF后,如图2b到图2f所示,各组PLA/BF复合材料的断面变得略粗糙,这是由于BF引入到PLA基体后,在材料断裂时会吸收一部分能量,导致其发生韧性和脆性断裂,产生较大变形^[8]。总的来说,BF没有出现明显的团聚现象,说明BF具有较好的分散性能,这对于保证良好的增强效果和非均相泡孔成核效果具有重要意义。此外,BF与PLA基体之间良好的结合也可以改善力的传导,从而提高复合材料的强度和刚度。从图2f的局部放大图可以清楚地看到,BF表面并不光滑,而是被一层材料覆盖,说明BF与PLA基体之间的结合良好,这是由于BF表面预先涂覆了硅烷偶联剂^[9-10]。

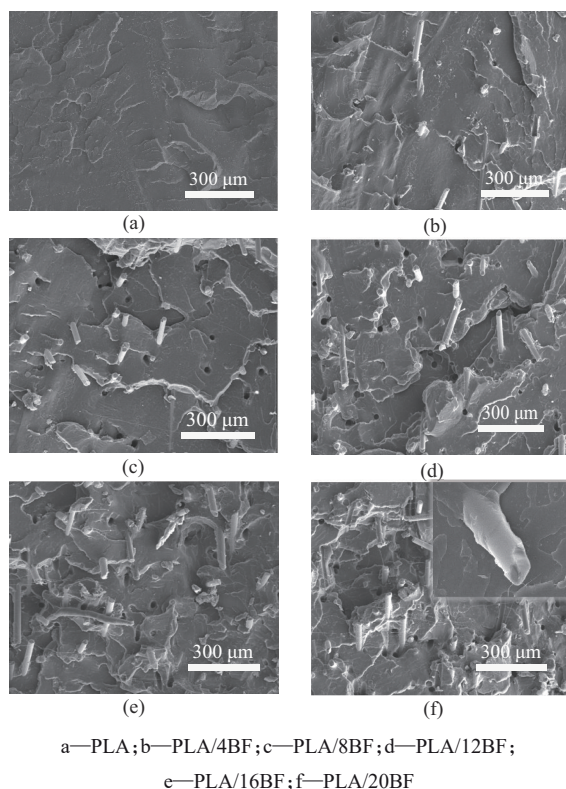
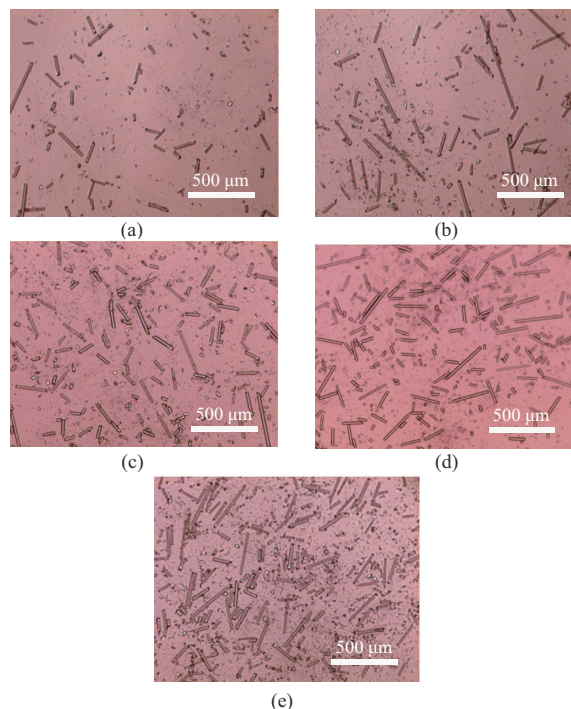


图2 各组PLA样品的SEM照片(放大200倍)

除了BF的分散和界面结合外,BF的长度也是影响BF增强效果和后续发泡性能的重要因素。因此,基于图3中PLA/BF复合材料的显微镜照片,对BF长度的分布进行了评估。随着BF质量分数的增加,BF的平均长度逐渐增加,这可能是因为在同等剪切和拉伸作用下,BF的增加提升了其在熔融共混过程中发生断裂的难度。BF的断裂能提供更多有利于发泡的非均相成核位点^[11-12]。但在BF含量较少时(如图3a和图3b所示),其在基体中的分布区域较分散,BF与BF间的间隔区域也较大,这意味着在

结晶和后续发泡过程中提供的成核位点可能会较分散,而随着BF含量的升高,BF分布逐渐密集,这种影响可能会得到改善。



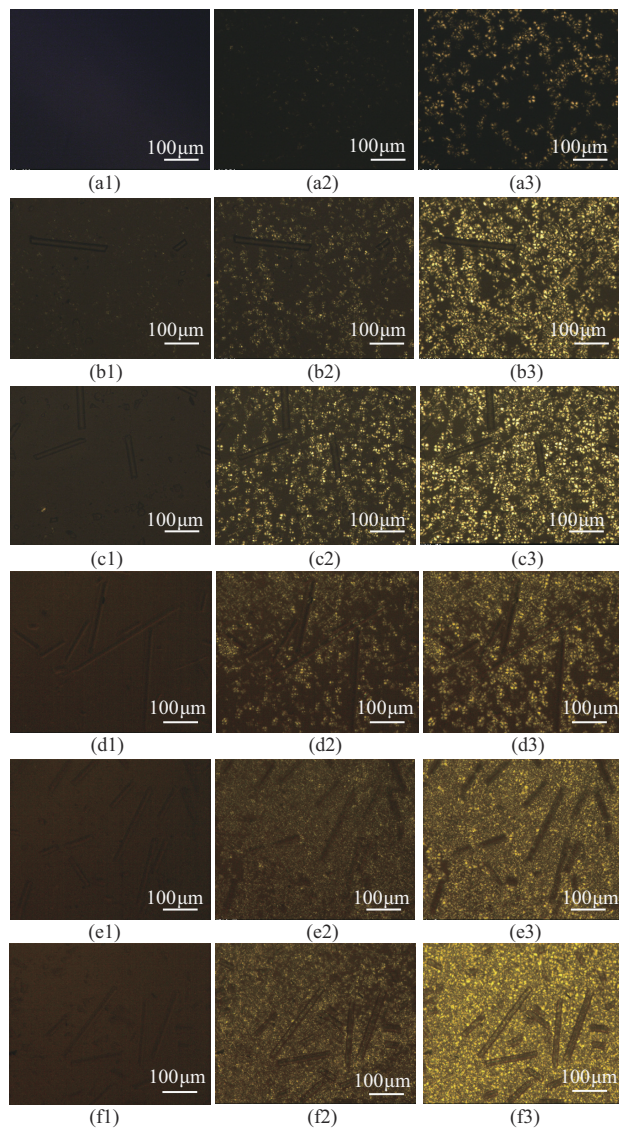
a—PLA/4BF;b—PLA/8BF;c—PLA/12BF;
d—PLA/16BF;e—PLA/20BF

图3 各组PLA样品中BF的分布(放大400倍)

2.3 复合材料结晶行为分析

为了进一步分析BF对PLA结晶行为的影响,采用POM记录了PLA等温结晶过程中的晶体形貌演变过程。图4为各PLA样品在120℃等温不同时间的POM照片。从图4可以看出,纯PLA在2 min时没有看到可见晶体,等温5 min时仅出现少量球晶,而与纯PLA相比,引入质量分数4%的BF后的改性PLA在等温2 min时出现了零星晶粒,且随着BF含量的升高,PLA/BF复合材料结晶体数量越多,结晶速度越快,直接证实了BF的掺入确实能促进PLA的结晶。值得注意的是,当BF含量较少时,虽然球晶分布的均匀性较纯PLA有所提高,但仍有部分区域晶体数量较少,甚至在等温5 min时仍未出现晶体。这是因为BF在微观尺度上的尺寸较大,当BF含量较少时其在基体中的分布区域较分散,BF与BF之间的间隔区域也较大。在BF存在的区域,由于其异相成核作用促进结晶,因而BF周围区域的晶体较多,结晶速率也较快;而没有BF分布的区域只有PLA基体,其结晶行为仍与纯PLA一致,因而结晶较少且结晶速率慢。这种现象可能导致

后续发泡过程中泡孔成核位点不均匀,从而导致泡孔尺寸不均。而随着BF含量逐渐增多,提供的异相成核位点逐渐增多,这种晶体分布不均匀的现象也逐渐消失。这种更均匀的晶体形貌演变有利于发泡,也有助于提高泡孔结构的均匀性^[13]。



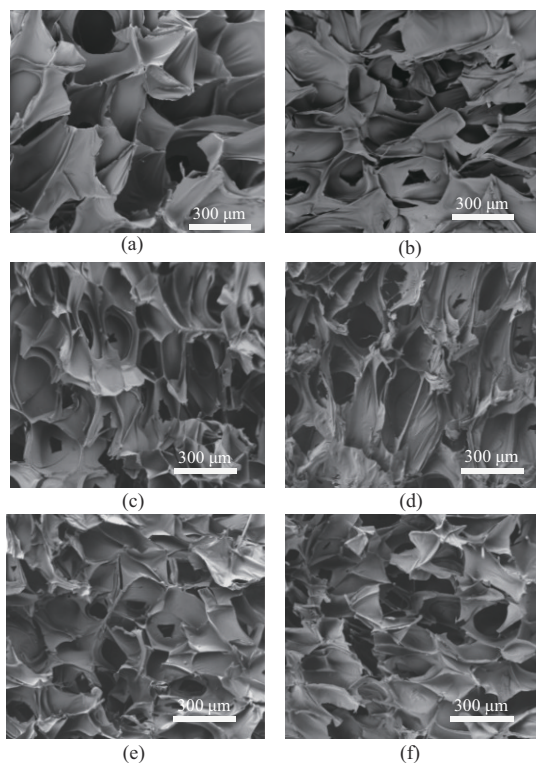
等温时间分别为0, 2, 5 min:

a1~a3—PLA; b1~b3—PLA/4BF; c1~c3—PLA/8BF;
d1~d3—PLA/12BF; e1~e3—PLA/16BF; f1~f3—PLA/20BF

图4 各组PLA样品在120 °C等温不同时间(0, 2, 5 min)的POM照片

2.4 发泡性能分析

图5为纯PLA和PLA/BF发泡材料的泡孔形态,其平均泡孔尺寸、泡孔密度和发泡倍率见表3。从图5和表3中可以看出,引入BF后,泡孔尺寸有所减小,泡孔密度有所提高,表明BF在一定程度上可以改善PLA的发泡性能,这可能是由于以下三个原因:首先,BF的掺入提供了大量的异相界面,降低



a—PLA; b—PLA/4BF; c—PLA/8BF; d—PLA/12BF;
e—PLA/16BF; f—PLA/20BF

图5 各组PLA发泡材料的SEM照片

表3 各组PLA发泡材料的发泡参数

样品名称	泡孔密度/(10^5 cells·cm ⁻³)	平均泡孔尺寸/μm	发泡倍率
纯PLA	3.26	295.10	12.70
PLA/4BF	4.50	229.95	12.36
PLA/8BF	7.99	173.08	12.17
PLA/12BF	8.45	172.80	12.43
PLA/16BF	10.94	163.30	12.06
PLA/20BF	14.29	162.38	11.98

了泡孔成核的能量壁垒,从而促进了泡孔的成核^[14];其次,BF可以加速PLA的结晶,从而促进泡孔成核并稳定泡沫结构^[15];此外,BF可以增强PLA的黏弹性,这不仅可以通过增加局部能量波动来促进泡孔成核,还可以通过减少泡孔破裂合并来稳定泡孔结构^[16-19]。

虽然BF的引入在一定程度上增加了PLA的泡孔密度,减小了其泡孔尺寸,但泡孔形态并没有得到太大的改善,这主要是因为BF在微观尺度上的尺寸较大,因而BF在发泡后的材料中可以有两种存在形式:一种是横穿泡孔,这将导致泡孔破损,最终的泡孔形态不好;另一种则是仍被包覆在PLA基体中,最终与基体一同成为泡沫材料的泡孔壁,这主要是由于PLA基体与BF之间的界面结合性不均

一引起的^[20-21]。此外,当BF含量较少时,可以看出泡孔尺寸差异较大,这是因为BF含量较少时其存在区域相对分散,如前所述,BF的存在可提供异质界面、促进结晶、增强黏弹性,因而泡孔成核位点不均,有BF存在的区域泡孔较小,没有BF存在的区域形成的泡孔较大,这与POM测试所揭示的结果一致。随着BF含量的增多,这一影响逐渐消失。

2.5 耐热性能分析

在实际应用中,发泡材料的耐热性是十分重要的指标。在本部分工作中,由于受限发泡法得到的PLA泡沫发泡倍率没有明显的差异。因此,使用各组PLA发泡材料在90℃静置6h后的尺寸收缩率来评估其耐热性,测试结果如图6所示。可以看出,随着BF含量增加,改性PLA发泡材料在高温下的收缩率逐渐降低。这主要是由于BF的存在促进了结晶,这在DSC及POM测试中已得到证实,而根据已有研究表明,结晶性能的提高对耐热性的改善有决定性作用^[22],PLA基体中晶体可能形成网状结构,当PLA发泡材料受热时,链段运动受到限制,从而提高了PLA泡沫的耐热性。此外,BF的引入增加了泡孔壁的强度,使得泡孔壁抵抗由温度引起形变的能力亦相应增加,从而使PLA泡沫产品在高温下也不易变形。BF具有很好的热稳定性与较低的导热率,其遍布在复合材料基体中形成物理屏障,阻止了热的传导,同时BF与PLA界面之间存在一定的作用力,一定程度上抑制了高温下PLA分子链的运动,有效提高了PLA/BF泡沫的耐热性能。相比于纯PLA泡沫,当BF质量分数为20%时,改性PLA发泡材料在高温下的尺寸收缩率降低了6.7%。

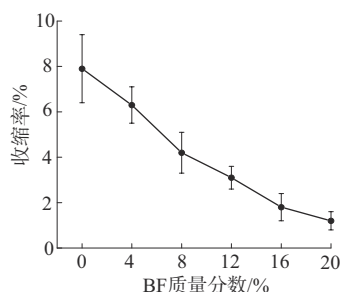


图6 各组PLA发泡材料在90℃静置6h的尺寸收缩率

3 结论

(1)引入BF改性后PLA的结晶性能和发泡性能都得到改善,结晶度增加,结晶速率明显加快。相较于纯PLA泡沫,改性后泡沫的泡孔尺寸减小,泡孔密度增加。

(2)BF的含量越高,泡沫的泡孔尺寸逐渐减小,泡孔密度逐渐增大。当BF质量分数为20%时,在高温下的尺寸收缩率降低了6.7%。所制得的PLA/BF泡沫的平均泡孔密度最高可达 14.29×10^5 cells/ cm^3 ,平泡孔尺寸最小为162.38 μm ,本研究为开发绿色环保、同时具有良好热学性能的PLA发泡材料提供了一种可行策略。

参考文献

- [1] Wang J, Chai J, Wang G, et al. Strong and thermally insulating polylactic acid/glass fiber composite foam fabricated by supercritical carbon dioxide foaming[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 138:144–155.
- [2] 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. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121803.
- [3] Pan H, Kong J, Chen Y, et al. Improved heat resistance properties of poly (l-lactide)/basalt fiber biocomposites with high crystallinity under forming hybrid-crystalline morphology[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 122:848–856.
- [4] Pan H, Wang X, Jia S, et al. Fiber-induced crystallization in polymer composites: A comparative study on poly (lactic acid) composites filled with basalt fiber and fiber powder[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183:45–54.
- [5] Li Y, Yin D, Liu W, et al. Fabrication of biodegradable poly (lactic acid)/carbon nanotube nanocomposite foams: Significant improvement on rheological property and foamability[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 163:1 175–1 186.
- [6] Wu B, Zeng Q, Niu D, et al. Design of supertoughened and heat-resistant PLLA/elastomer blends by controlling the distribution of stereocomplex crystallites and the morphology[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(3):1 092–1 103.
- [7] Nofar M, Park C B. Poly (lactic acid) foaming[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(10):1 721–1 741.
- [8] Luo J, Sun W, Zhou H, et al. Bioderived and biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites based on carbon nanotubes: microstructure observation and emi shielding property improvement[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(32):10 785–10 798.
- [9] Ying Z, Wu D, Zhang M, et al. Polylactide/basalt fiber composites with tailorable mechanical properties: Effect of surface treatment of fibers and annealing[J]. *Composite Structures*, 2017, 176: 1 020–1 027.
- [10] Liu S, Wu G, Yu J, et al. Surface modification of basalt fiber (BF) for improving compatibilities between BF and poly lactic acid (PLA) matrix[J]. *Composite Interfaces*, 2019, 26(4):275–290.
- [11] Ding W D, Kuboki T, Wong A, et al. Rheology, thermal properties, and foaming behavior of high D-content polylactic acid/cellulose nanofiber composites[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(111):

- 91 544–91 557.
- [12] Wong A, Wijnands S, Kuboki T, et al. Mechanisms of nanoclay-enhanced plastic foaming processes: Effects of nanoclay intercalation and exfoliation[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15 (8):1–15.
- [13] Li B, Zhao G Q, Wang G L, et al. A green strategy to regulate cellular structure and crystallization of poly (lactic acid) foams based on pre-isothermal cold crystallization and CO₂ foaming[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 129: 171–180.
- [14] Wang G, Zhao G, Dong G, et al. Lightweight and strong microcellular injection molded PP/talc nanocomposite[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 168:38–46.
- [15] Wang G, Zhao G, Zhang L, et al. Lightweight and tough nanocellular PP/PTFE nanocomposite foams with defect-free surfaces obtained using in situ nanofibrillation and nanocellular injection molding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350:1–11.
- [16] Wang G, Zhao G, Wang S, et al. Injection-molded microcellular PLA/graphite nanocomposites with dramatically enhanced mechanical and electrical properties for ultra-efficient EMI shielding applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(25): 6 847–6 859.
- [17] 张冬梅. 聚乳酸/玻璃纤维复合材料性能及发泡行为研究[D]. 济南: 山东大学, 2017.
- Zhang Dongmei. Study on properties and foam behaviors of polylactic acid/glass fiber composites[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [18] 黄鸿鑫. 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.
- Huang Hongxin. Research on in situ fibrillation reinforced biodegradable composite microcellular foaming and properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [19] 陈丹. 改性纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备及超临界 CO₂ 发泡研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- Chen Dan. Preparation and supercritical CO₂ foaming of modified NCC/PLA composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [20] Yan Z H, Liao X, He G J, et al. Green and high-expansion PLLA/PDLA foams with excellent thermal insulation and enhanced compressive properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(43):19 244–19 251.
- [21] Li W, Ren Q, Zhu X, et al. Enhanced heat resistance and compression strength of microcellular poly (lactic acid) foam by promoted stereocomplex crystallization with added D-Mannitol[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 63. DOI:10.1016/j.jcou.2022.102118.
- [22] Nagarajan V, Mohanty A K, Misra M. Perspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: Focus on toughness and heat resistance[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(6):2 899–2 916.