

超临界 CO₂ 发泡工艺对聚乳酸微孔纳米复合材料 泡孔结构的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.04.005

毛龙^{1,2} 文涛²
刘跃军^{1,2} 姚进²

1. 厦门理工学院
福建省功能材料及
应用重点实验室
福建 厦门 361024
2. 湖南工业大学
先进包装材料与技术
湖南省重点实验室
湖南 株洲 412007

摘要: 利用超临界 CO₂ 作为物理发泡剂, 采用高压釜间歇发泡法, 制备了聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯/氧化锌 (PLA/PBS/ZnO) 微孔纳米复合材料, 研究了超临界 CO₂ 微孔发泡过程中, 发泡温度、保压压力和释压速率对 PLA/PBS/ZnO 微孔纳米复合材料泡孔结构的影响。结果表明: 发泡温度对微孔纳米复合材料泡孔结构的影响显著且与纳米复合材料熔体强度密切相关, 温度相对过高或过低, 都会引起聚合物熔体强度和表面张力的变化而导致无法得到均匀密集的泡孔, 当体系的发泡温度为 90 °C 时, 复合材料的泡孔平均直径最小, 泡孔密度最大, 泡孔尺寸分布最集中; 保压压力对泡孔结构的影响体现在超临界 CO₂ 的溶解度和发泡体系的黏度上, 保压压力较低时得到的泡孔平均尺寸较大且分布不均匀, 当保压压力为 16 MPa 时, 复合材料的泡孔平均直径最小, 泡孔密度最大, 泡孔尺寸分布最集中; 释压速率决定着发泡初始阶段的成核效率, 随着释压速率的升高, 复合材料的泡孔平均直径减小, 泡孔密度显著增大, 泡孔数量增多且尺寸分布更集中。

关键词: 聚乳酸; 超临界 CO₂; 微孔发泡; 纳米复合材料; 泡孔结构

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2017)04-0040-08

0 引言

聚乳酸 (polylactic acid, PLA) 是一种新型可完全生物降解材料, 它由小麦、玉米、谷物秸秆的淀粉经微生物发酵制得乳酸后再经聚合反应而制得, 自然降解后得到 H₂O 和 CO₂, 是公认的绿色安全塑料^[1]。聚乳酸具有较高的拉伸强度与较好的生物相容性能,

在绿色包装、农用产品和医学纺织等领域有着广泛的应用^[2]; 但是其性脆, 耐热性能较差, 熔体强度较低, 加工温度窗口窄, 这在一定程度上限制了其应用^[3]。同样作为完全生物降解材料, 柔性的聚丁二酸丁二醇酯 (poly(butylene succinate), PBS) 具有良好的综合性能, 特别是具有良好的韧性和加工性能^[4]。因此,

收稿日期: 2017-05-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11372108), 湖南省研究生科研创新基金资助项目 (CX2016B632, CX2016B633), 厦门理工学院高层次人才基金资助项目 (YKJ14035R)

作者简介: 毛龙 (1988-), 男, 湖北潜江人, 湖南工业大学博士生, 厦门理工学院研究实习员, 主要研究方向为可降解材料的制备与改性, E-mail: maolong0412@163.com

通信作者: 刘跃军 (1970-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事先进包装材料与技术方面的教学与研究, E-mail: yjliu_2005@126.com

在 PLA 中加入适量的 PBS 进行熔融共混, 可以提高 PLA 的韧性, 同时还能保留两者的综合优良性能^[5]。

利用无机纳米粒子来改性 PLA, 不仅能起到增强增韧的作用, 还能提高熔体的强度及促进异相成核, 这是改善单一 PLA 发泡困难的有效方法^[6]。Y. Fujimoto 等人^[7]研究发现, 纳米填料的尺寸越小, 得到 PLA 微孔塑料的泡孔密度就越大。Di Y. 等人^[8]研究发现, 加入纳米粒子可以明显增强复合材料的发泡性能, 有效改善其泡孔形态, 减小 PLA 泡沫的泡孔尺寸, 进而增加复合材料的泡孔密度和表观密度。无机刚性纳米粒子 ZnO 表面具有层状结构(纳米晶氧化物水解产生), 且带有羟基官能团, 能与 PLA 中的羧基发生酯化反应, 从而可得到紧密结合的纳米复合材料^[9], 有望提高复合材料的熔体强度, 有利于微孔发泡。

微孔发泡聚合物是指泡孔尺寸介于 1~100 μm 的多孔聚合物材料。相较于未发泡聚合物, 微孔发泡聚合物具有质量较轻、隔音和绝热性能优异等优势, 同时克服了传统泡沫塑料力学性能较差的缺点^[10]。微孔发泡材料因具有绿色环保、轻量减量化等特点, 在缓冲包装、医疗器械和汽车部件等领域具有较好的应用潜力, 因此, 将可降解纳米复合材料与微孔发泡技术相结合、制备可降解微孔发泡复合材料受到研究者的广泛关注^[11]。本研究采用 CO₂ 超临界流体发泡技术, 制备了聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯/氧化锌(PLA/PBS/ZnO)微孔纳米复合材料, 研究发泡温度、保压压力和释压速率等发泡工艺条件对复合材料泡孔结构的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

1) 原料

PLA, 2003D, 美国 Natureworks 公司;

PBS, 3001MD, 日本昭和和高分子株式会社;

Nano-ZnO (30 ± 10 nm), 阿拉丁试剂有限公司;

过氧化二异丙苯(dicumyl peroxide, DCP), 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司;

CO₂, 工业级, 纯度大于 99.5%, 厦门空分特气实业有限公司。

2) 设备

真空干燥箱, 4041 型, 上海实验仪器厂有限公司;

恒温高速混合机, SHR-10A 型, 张家港格兰机

械有限公司;

双螺杆挤出机, Brabender PLD-651 型, 德国 Brabender 公司;

电子天平, PL6000-S 型, 梅特勒托利多公司;

四柱式平板硫化机, 15-315T 型, 郑州鑫和制造有限公司;

高精度柱塞泵, ISCO-500D 型, 美国 Teledyne 公司;

高压釜, YZ-GSHM50ML 型, 上海岩征实验仪器有限公司;

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM), EVO 18 型, 德国 Zeiss 公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 纳米复合材料的制备

将 PLA、PBS 和 ZnO 分别置于 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 除去小分子残留物和水分。然后, 将干燥过的 PLA、PBS 与 ZnO 以及添加剂 DCP 按份数比为 75 : 25 : 0.5 : 0.1 的比例通过恒温高速混合机混合均匀, 再加入双螺杆挤出机中熔融挤出并造粒。制备条件: 挤出机各区温度分别为 145, 150, 185, 185, 185, 165 °C, 螺杆转速为 30 r/min。最后, 将所制得的粒料烘干, 用于模压样条。

1.2.2 微孔纳米复合材料的制备

首先, 将上述制得的粒料通过平板硫化机模压成尺寸为 40 mm × 10 mm × 4 mm 的样条; 然后, 将高压釜加热到设定温度, 待温度稳定后将样条放入高压釜腔内, 同时用较低的气压将釜内空气排净; 其后, 关闭排气阀, 向釜内注入超临界 CO₂ 到设定的压力值, 保压 1 h 后, 快速释压, 冷却后得到微孔复合材料。

1.3 性能测试与表征

1.3.1 SEM 观测

将发泡后的样条放入液氮中浸泡 10 min, 其后, 取出样条进行脆断, 镀金后用 SEM 对泡孔结构拍照。

发泡样品的泡孔直径利用 Image-Pro Plus 图像分析软件对泡孔 SEM 照片分析测得, 其中, 单个泡孔平均直径的计算方法是以泡孔形心为中心, 每旋转 2° 所测得直径的平均长度即为泡孔平均直径。每个发泡样品平均泡孔直径 \bar{d} 和泡孔密度 N_f 由以下公式计算得到:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$$

$$N_f = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{3/2}$$

以上各式中： d_i 为第 i 个泡孔的平均直径；
 n 为 SEM 照片中的泡孔个数；
 A 为 SEM 照片的面积；
 M 为 SEM 照片的放大倍数。

1.3.2 泡体密度的测定

将样品用专用刀片切割成一定大小的片材，放入盛满水的 25 mL 比重瓶中，利用电子天平记录样品放入比重瓶前后比重瓶总重量的变化。体积相同时，密度之比等于质量之比，因此，本文采用经典的 AsTMD792 密度测量法。

$$\rho = \frac{w_s \rho_0}{w_s + w_1 - w_2}$$

式中： ρ_0 为水的密度；
 w_s 为样品的质量；
 w_1 为充满水的比重瓶的总质量；
 w_2 为装有样品和水的比重瓶的总质量。

1.3.3 体积膨胀率的测定

体积膨胀率的计算分式为

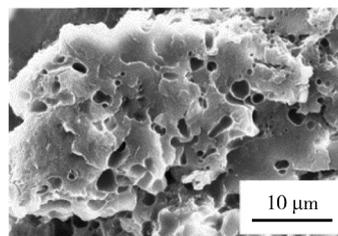
$$v_f = \frac{v}{v_k} = \frac{1/\rho}{1/\rho_k} = \frac{\rho_k}{\rho}$$

式中： v_f 为体积膨胀率；
 v 为发泡样品的体积；
 v_k 为发泡前样品的体积；
 ρ 为发泡样品的密度；
 ρ_k 为发泡前样品的密度。

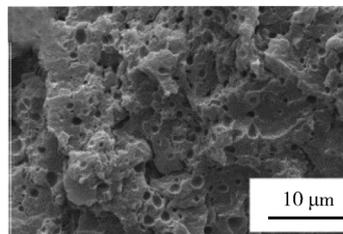
2 结果与讨论

2.1 发泡温度对泡孔结构的影响

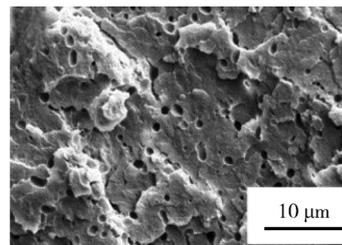
图 1 所示为在保压压力为 16 MPa 和释压速率为 160 MPa/s 时，不同发泡温度（80, 90, 100, 110 °C）条件下 PLA/PBS/ZnO 微孔纳米复合材料的 SEM 照片。图 2 所示为不同发泡温度下 PLA/PBS/ZnO 微孔纳米复合材料的泡孔直径分布图。结合图 1 和图 2 可以看出，在温度为 80 °C 时，复合材料产生的泡孔很少且大小很不均匀，泡孔直径分布较宽；在 90 °C 和 100 °C 时，复合材料产生了较密集、均匀的泡孔且无明显的泡孔合并，泡孔直径分布较集中；在温度为 110 °C 时，泡孔合并严重，泡孔直径分布较宽，而且出现分层现象。



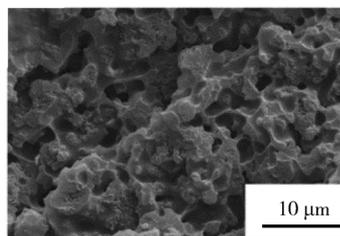
a) 80 °C



b) 90 °C

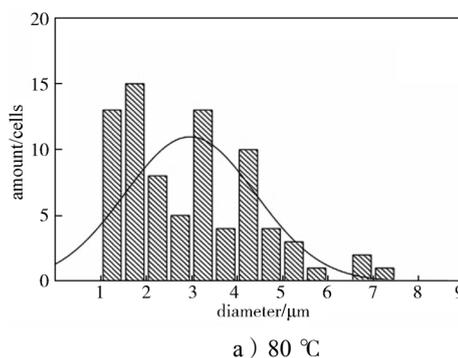


c) 100 °C



d) 110 °C

图 1 不同发泡温度下复合材料的 SEM 照片
Fig. 1 The SEM pictures at the different foaming temperatures



a) 80 °C

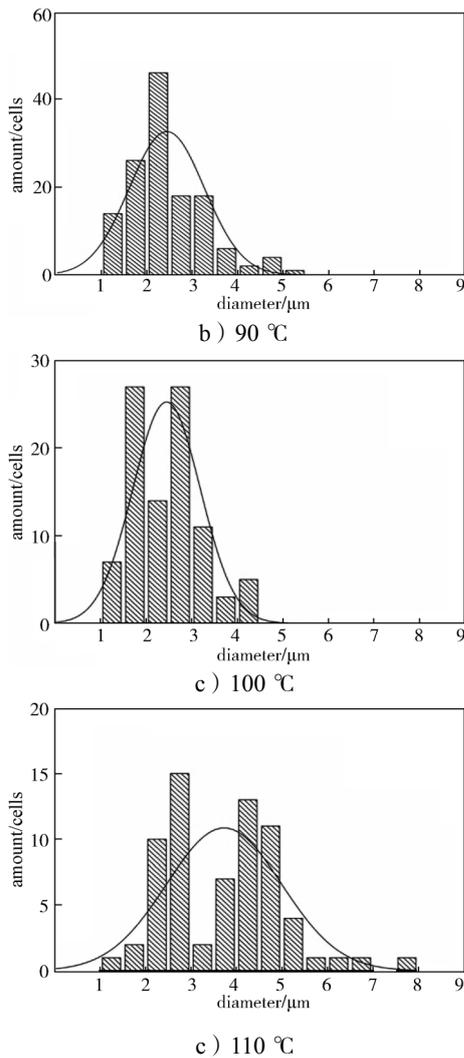


图 2 不同发泡温度下复合材料的泡孔直径分布

Fig. 2 Distribution of the microcellular diameter at different foaming temperatures

图 3 为不同发泡温度下 PLA/PBS/ZnO 微孔纳米复合材料泡孔平均直径和密度变化曲线。

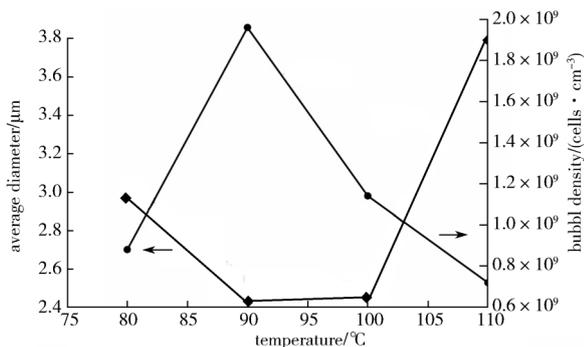


图 3 不同发泡温度下复合材料的泡孔平均直径和密度变化曲线

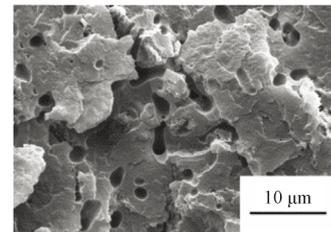
Fig. 3 Curves of average microcellular diameter and density at different foaming temperatures

从图 3 中可以看出, 随着发泡温度从较低温升到较高温, 泡孔密度先增加, 后急剧降低, 平均泡孔直径先减小后增大。在 90 °C 时, 微孔发泡材料的平均泡孔直径最小, 泡孔密度最大。在较低发泡温度时, 纳米复合材料熔体很可能在降温过程中发生了结晶, 而超临界 CO₂ 只能在非晶区中成核和生长, 因此很难生成泡孔, 泡孔密度较小, 存在成片未发泡的区域; 当温度过高时, 体系熔体强度下降, 表面张力减小^[10], 纳米复合材料的熔体强度急剧降低, 分子链的活动能力增加, 泡孔长大的阻力减小, 此时, 泡孔长大占据主导作用, 出现泡孔合并塌陷现象的概率增大, 所以在较高温下, 复合材料泡孔尺寸较大, 泡孔密度也较低; 当温度适中时, 复合材料的熔体强度和表面张力比较匹配, 结晶也较为合适, 能够溶解更多的 CO₂, 产生更多的成核点, 同时泡孔塌陷和合并现象也较少, 因此, 能得到泡孔尺寸较小且均匀、泡孔密度较大的微孔发泡样品^[11]。

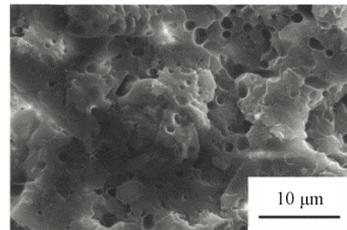
2.2 保压压力对泡孔结构的影响

图 4 所示为在发泡温度为 90 °C、释压速率为 160 MPa/s 时, 不同保压压力 (12, 14, 16 MPa) 下 PLA/PBS/ZnO 微孔纳米复合材料的 SEM 照片。图 5 所示为不同保压压力下 PLA/PBS/ZnO 微孔纳米复合材料的泡孔直径分布图。

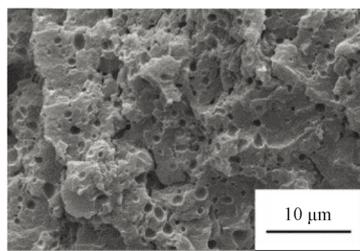
从图 4 和图 5 中可以看出, 当保压压力较低时 (12 MPa), 生成的泡孔很少, 存在成片未发泡的区域, 并且泡孔尺寸很不均匀, 泡孔直径分布较宽, 而且出现分层现象; 随着保压压力的增加 (14~16 MPa), 生成的泡孔越来越密集均匀, 泡孔直径分布变得集中, 分层现象消失^[12]。



a) 12 MPa



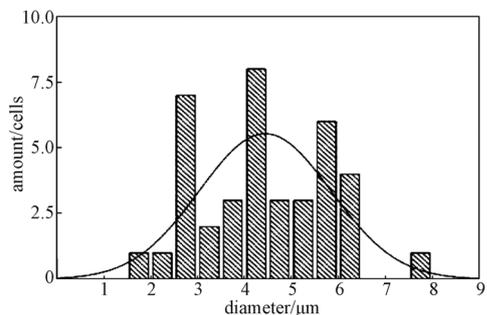
b) 14 MPa



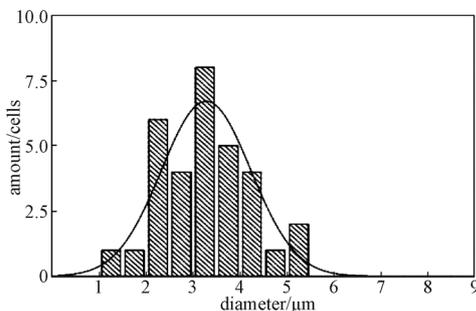
c) 16 MPa

图4 不同保压压力下复合材料的SEM照片

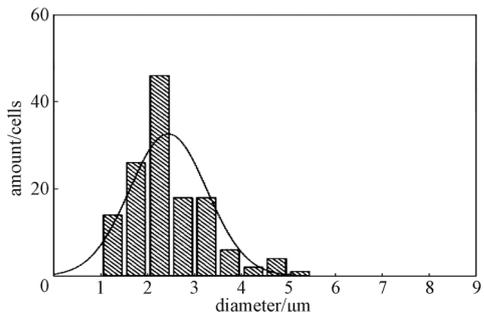
Fig. 4 SEM pictures at the different holding pressures



a) 12 MPa



b) 14 MPa



c) 16 MPa

图5 不同保压压力下复合材料的泡孔直径分布

Fig. 5 Distribution of the microcellular diameter at different holding pressures

图6为不同保压压力下PLA/PBS/ZnO微孔纳米复合材料的泡孔平均直径和密度变化曲线。

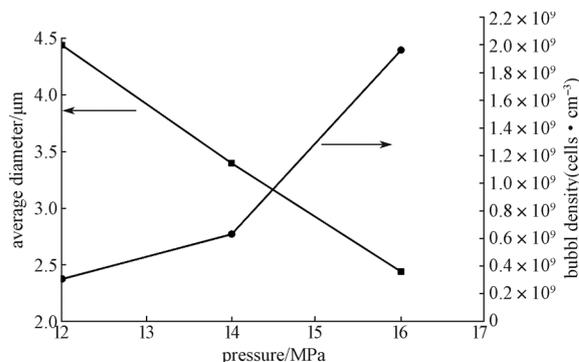


图6 不同保压压力下复合材料的泡孔平均直径和泡孔密度变化曲线

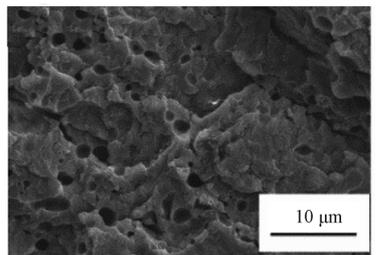
Fig. 6 Curves of average microcellular diameter and density at different holding pressures

从图6中可以看出,随着保压压力的增大,平均泡孔直径呈减小的趋势,而泡孔密度呈明显增大的趋势,特别是保压压力从14 MPa增加到16 MPa时。保压压力为12 MPa和16 MPa时,复合材料的平均泡孔直径相差2 μm,泡孔密度相差 1.66×10^9 cells/cm³。这是因为保压压力增大时,由于压力与溶胀的关系以及复合材料本身的规整晶体结构减少,导致超临界CO₂在聚合物中的溶解度增加。超临界CO₂在聚合物中的溶解度不断增大,可增加发泡体系的成核点数以及成核效率,从而使平均泡孔直径减小,泡孔密度增大^[13]。同时,在聚合物内部,饱和状态下的CO₂与聚合物之间的相互作用使聚合物/CO₂混合体系的玻璃化转变温度降低,自由体积增加,分子链运动加剧,熔体黏度降低,对发泡材料具有明显的增塑作用^[13]。体系黏度降低使气泡成核阻力和泡孔长大过程中的阻力减小,在一定程度上促进了气泡成核,从而使体系发泡性能得到改善,更易得到均匀密集的泡孔结构。根据相关文献报道,若保压压力过高,对发泡体系的增塑作用过强,会引起熔体黏度剧烈降低,从而导致生成的泡孔结构反而变差^[14]。

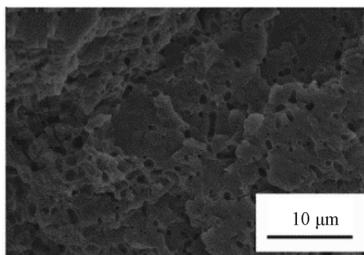
2.3 释压速率对泡孔结构的影响

图7所示为在保压压力为16 MPa、发泡温度为90 °C时,不同释压速率(80, 120, 160 MPa/s)条件下PLA/PBS/ZnO微孔纳米复合材料的SEM照片。图8所示为不同释压速率下PLA/PBS/ZnO微孔纳米复合材料的泡孔直径分布图。图7显示了PLA/PBS/ZnO微孔纳米复合材料分别在不同释压速率条件下得到的微孔纳米复合材料的脆断面。由图7和图8可

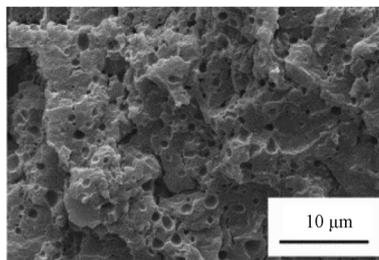
以得知, 在低释压速率 (80 MPa/s) 条件下, 泡孔尺寸分布呈现左右分段, 出现了明显的分层现象。当释压速率较高时 (为 160 MPa/s), 泡孔直径分布较窄且呈正态分布, 泡孔尺寸均匀。因此, 较高释压速率条件下得到的复合材料样品泡孔分布比低释压速率条件下的更均匀 [15]。



a) 80 MPa/s

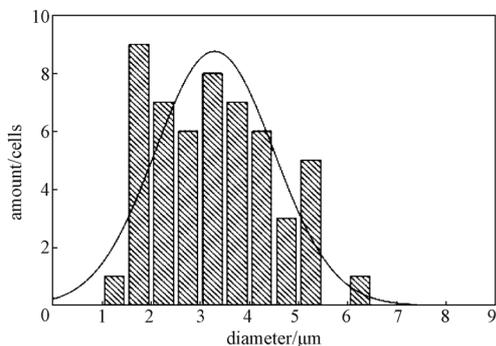


b) 120 MPa/s

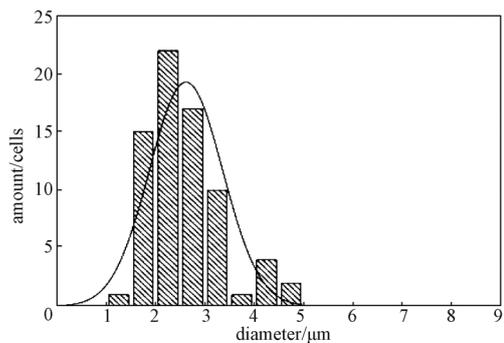


c) 160 MPa/s

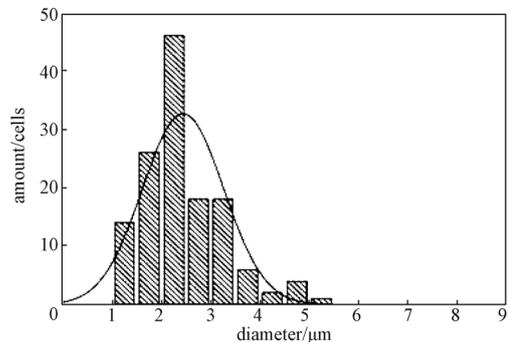
图 7 不同释压速率下复合材料的 SEM 照片
Fig. 7 The SEM pictures at the different depressurization rates



a) 80 MPa/s



b) 120 MPa/s



c) 160 MPa/s

图 8 不同释压速率下复合材料的泡孔直径分布
Fig. 8 Distribution of the microcellular diameter at different depressurization rates

图 9 为不同释压速率下 PLA/PBS/ZnO 微孔纳米复合材料的泡孔平均直径和密度变化曲线。从图 9 中可知, 随着释压速率的升高, 泡孔平均直径减小, 而泡孔密度增大。这是因为较高的释压速率导致了热力学极不稳定, 材料成核时所需克服的自由能垒降低, 成核速率成倍增加, 能快速引发更多的成核, 从而生成了更多的泡孔 [16]。

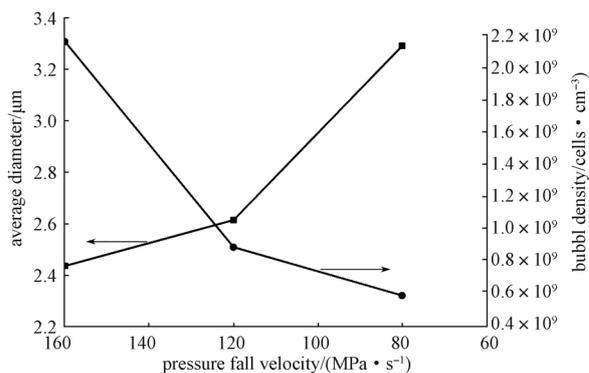


图 9 不同释压速率下复合材料的泡孔平均直径和密度变化曲线

Fig. 9 Curves of average microcellular diameter and density at different depressurization rate

3 结论

1) 发泡温度对泡孔结构影响显著。温度相对过高或者过低,都会引起聚合物熔体强度和表面张力的变化而导致无法得到均匀密集的泡孔。当体系的发泡温度为 90 °C 时, PLA/PBS/ZnO 微孔纳米复合材料的泡孔平均直径最小,泡孔密度最大,泡孔尺寸分布最集中。

2) 保压压力对泡孔结构的影响体现在超临界 CO₂ 的溶解度和发泡体系的黏度上。保压压力相对较低时,CO₂ 的溶解度较低,发泡不完全,得到的泡孔平均尺寸较大且分布不均匀。保压压力升高至 16 MPa 时能得到泡孔平均直径最小、泡孔密度最大、泡孔尺寸分布最集中的 PLA/PBS/ZnO 微孔纳米复合材料。

3) 释压速率决定着复合材料发泡初始阶段的成核效率。随着释压速率的升高,PLA/PBS/ZnO 微孔纳米复合材料的泡孔平均直径减小,泡孔密度显著增大,泡孔数量增多且尺寸分布更集中。

参考文献:

[1] DONG W, ZOU B, MA P, et al. Influence of Phthalic Anhydride and Bioxazoline on the Mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly [(Butylene Adipate)-co-Terephthalate] Blends [J]. *Polymer International*, 2013, 62(12): 1783-1790.

[2] 杨 斌. 绿色塑料聚乳酸[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 40.
YANG Bin. *Poly(lactic Acid)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017: 40.

[3] 任 杰. 生物可降解聚乳酸材料的制备、改性、加工与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011: 39.
REN Jie. *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011: 39.

[4] TOKORO R, VU D M, OKUBO K, et al. How to Improve Mechanical Properties of Poly(lactic Acid) with Bamboo Fibers[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(2): 775-787.

[5] LIU H, ZHANG J. Research Progress in Toughening Modification of Poly(Lactic Acid)[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, 49(15): 1051-1083.

[6] KELARAKIS A, GIANNELIS E P, YOON K. Structure-Properties Relationships in Clay Nanocomposites Based on PVDF/(Ethylene-Vinyl Acetate) Copolymer Blends[J].

Polymer, 2007, 48(26): 7567-7572.

[7] FUJIMOTO Y, RAY S S, OKAMOTO M, et al. Well-Controlled Biodegradable Nanocomposite Foams: From Microcellular to Nanocellular[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2003, 24(7): 457-461.

[8] DI Y, IANNACE S, MAIO E D, et al. Poly(Lactic Acid)/Organoclay Nanocomposites: Thermal, Rheological Properties and Foam Processing[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, 43(6): 689-698.

[9] 樊国栋, 刘荣利. 聚乳酸/无机纳米粒子复合材料研究进展[J]. *科技导报*, 2013, 31(26): 68-73.
FAN Guodong, LIU Rongli. Progress in the Modification of Poly(Lactic Acid) Inorganic Particles Nanocomposites[J]. *Science and Technology Review*, 2013, 31(26): 68-73.

[10] 晏梦雪. 超临界 CO₂ 制备聚乳酸发泡材料成型技术研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
YAN Mengxue. The Research on the Foaming Technology of Polylactide with Supercritical CO₂[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.

[11] 祁 冰, 许志美, 刘 涛, 等. 超临界二氧化碳发泡制备可控形貌的聚乳酸微孔材料[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(3): 138-141.
QI Bing, XU Zhimei, LIU Tao, et al. Preparation of Morphology-Controllable Microcellular Poly(lactic Acid) by Supercritical Carbon Dioxide[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2010, 26(3): 138-141.

[12] MUKE S, IVANOV I, KAO N, et al. The Melt Extensibility of Polypropylene[J]. *Polymer International*, 2001, 50(5): 515-523.

[13] TAKI K. Experimental and Numerical Studies on the Effects of Pressure Release Rate on Number Density of Bubbles and Bubble Growth in a Polymeric Foaming Process[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(14): 3643-3653.

[14] FENG J J, BERTELO C A. Prediction of Bubble Growth and Size Distribution in Polymer Foaming Based on a New Heterogeneous Nucleation Model[J]. *Journal of Rheology*, 2004, 48(2): 439-462.

[15] YUE P, FENG J J, BERTELO C A, et al. An Arbitrary Lagrangian-Eulerian Method for Simulating Bubble Growth in Polymer Foaming[J]. *Journal of Computational Physics*, 2007, 226(2): 2229-2249.

[16] TAKI K, KITANO D, OHSHIMA M. Effect of Growing Crystalline Phase on Bubble Nucleation in Poly (L-Lactide)/CO₂ Batch Foaming[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(6): 3247-3252.

Effects of Supercritical Carbon Dioxide Foaming Process on the Microcellular Morphology of Polylactic Acid Microcellular Nanocomposites

MAO Long^{1,2}, WEN Tao², LIU Yuejun^{1,2}, YAO Jin²

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Functional Materials and Applications, Xiamen University of Technology, Xiamen Fujian 361024, China; 2. Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Using supercritical carbon dioxide (CO₂) as the physical foaming agent, polylactic acid/poly(butylene succinate)/zinc oxide (PLA/PBS/ZnO) microcellular nanocomposites were prepared by batch foaming method. The effects of foaming temperature, holding pressure and depressurization rate on the microcellular morphology of PLA/PBS/ZnO microcellular nanocomposites during the supercritical CO₂ microcellular foaming process were investigated. The results showed that the influence of foaming temperature on the microcellular morphology was mainly reflected in the melt strength. With the foaming temperature being too high or too low, well-distributed and dense microcellular could not be formed due to the change of the melt viscosity and surface tension. With the foaming temperature at around 90 °C, the minimum average cell diameter, the maximum cell density, and the most concentrated distribution of microcellular were achieved. The effect of holding pressure on the microcellular morphology was confined to the solubility of the supercritical CO₂ and the viscosity of foaming system. When holding pressure was too low, the large size and uneven distribution in microcellular were resulted. With the holding pressure being around 16 MPa, the maximum cell density, and the most concentrated distribution in microcellular were achieved. Depressurization rate determined the nucleation efficiency at the initial stage of foaming process. With the increase in depressurization rate, the average cell diameter decreased, while the cell density increased, with the increase in the number of cells, and more concentrated size distribution.

Keywords: polylactic acid; supercritical carbon dioxide; microcellular foaming; nanocomposites; microcellular morphology