

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.003

星型聚氨酯增韧改性聚乳酸 3D 打印线材

党海春¹, 雷春兴¹, 刘占洲¹, 许召赞²

(1. 太原工业学院材料工程系, 太原 030008; 2. 山西大学资源与环境工程研究所, 太原 030006)

摘要:以聚醚三元醇为星型结构单体,采用本体预聚法合成具有可加工性的星型聚氨酯(SPUR),将其用于聚乳酸(PLA)的增韧改性,制备高韧性 PLA/SPUR 共混材料的 3D 打印线材,并采用熔融沉积成型(FDM)技术制备高韧性 3D 打印制品。结构表征及性能测试结果表明,当聚醚三元醇含量为 3% 时,合成的 SPUR3 分子量最高、综合性能最佳,将其与 PLA 进行共混,可显著提升 PLA 的断裂伸长率和冲击强度。当 SPUR3 含量为 10% 时,断裂伸长率最大,达 336%,是 PLA 断裂伸长率的 37.7 倍;当 SPUR3 含量为 30% 时,共混物的冲击强度达到 52.368 kJ/m²,是 PLA 冲击强度的 31.8 倍。SPUR3 的混入还提高了 PLA 的结晶温度,降低了其储能模量和玻璃化转变温度,通过控制 SPUR3 的含量可以调控共混物的韧性和强度。所制备的打印线材表面均比较光滑,均能通过 FDM 工艺正常打印成产品。

关键词:聚乳酸;星型聚氨酯;增韧;3D 打印

中图分类号:TQ320.66 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)01-0013-07

Toughening Modification of Polylactic Acid Wire for 3D Printing by Star Polyurethane

Dang Haichun¹, Lei Chunxing¹, Liu Zhanzhou¹, Xu Zhaozan²

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. Institute of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract : Processable star polyurethane (SPUR) was synthesized by bulk prepolymerization with the addition of polypropylene glycerol (PPG-3) as the core and then it was blended with PLA to improve the toughness of wire. PLA/SPUR wire was used to print products through fused deposition modeling (FDM) technology. SPUR3 with 3% PPG-3 shows the highest molecular weight and the best comprehensive properties and its blending with PLA dramatically improves the elongation at break and impact strength. When the additive amount of SPUR3 is 10%, the elongation at break of PLA/SPUR3 is 336% (37.7 times higher than that of PLA). As the amount of SPUR3 is 30%, impact strength of PLA/SPUR3 is 52.368 kJ/m² (31.8 times higher than that of PLA). The addition of SPUR3 also increases the crystallization temperature of PLA and decreases its storage modulus and glass transition temperature. The toughness and strength of the blends can be controlled by the content of SPUR3. The prepared printing wires with smooth surface can be printed into products by FDM technology.

Keywords : polylactic acid ; star polyurethane ; toughening modification ; 3D printing

与减材制造技术相比,3D 打印增材制造技术具有高效、智能和精准等优点^[1-3]。其中,熔融沉积成型(FDM)是目前应用广泛的快速成型 3D 打印技术之一^[4]。作为绿色天然高分子材料,聚乳酸(PLA)因其良好的可加工性、透明性和生物降解性而成为

重要的 3D 打印材料^[5]。然而,PLA 因分子链刚性大、结晶困难而存在韧性较差、质地硬脆等缺陷,限制了其 3D 打印制品在诸多领域的应用^[6-7]。因此,增韧改性成为 PLA 应用研究的重要方向^[8-10]。

热塑性聚氨酯(PUR)具有优异的弹性,硬度范

基金项目:山西省应用基础研究计划-青年科技研究基金项目(201901D211456),山西省高校科技创新基金项目(2019L0927),山西省“1331 工程”重点学科和协同创新中心建设计划项目

通信作者:许召赞,博士,副教授,主要研究方向为高分子合成 E-mail: zhaozanxu@sxu.edu.cn

收稿日期:2020-10-16

引用格式:党海春,雷春兴,刘占洲,等.星型聚氨酯增韧改性聚乳酸 3D 打印线材[J].工程塑料应用,2021,49(1):13-19.

Dang Haichun, Lei Chunxing, Liu Zhanzhou, et al. Toughening modification of polylactic acid wire for 3D printing by star polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):13-19.

围宽^[11-12],成为 PLA 增韧改性的重要材料之一。但线型 PUR 存在强度、硬度和耐热性等方面的不足^[13-14]。支化和星型聚合物因独特的空间结构、较高的官能团密度、较小的流体动力学体积和较低的扩散系数等特点,引发广泛关注和研究^[15-16]。

笔者在 PUR 合成过程中加入少量活性中心聚醚三元醇,制备了星型 PUR (SPUR),用于增韧改性 PLA;采用 3D 打印线材专用单螺杆挤出机制备高韧性 PLA/SPUR 3D 打印线材,并采用 FDM 技术打印制品。

1 实验部分

1.1 原材料

聚醚二元醇(聚环氧丙烷二醇,PPG): $M_n=2\,000$,淄博华天橡塑科技有限公司;

聚醚三元醇(聚环氧丙烷三醇,PPG-3): $M_n=300$,淄博华天橡塑科技有限公司;

1,4-丁二醇(BDO):江阴市金海高分子材料有限公司;

4,4-二苯基甲烷-二异氰酸酯(MDI):烟台万华聚氨酯股份有限公司;

PLA:美国 Natureworks 公司。

1.2 仪器及设备

平板硫化机:BP-8170-A-20T XLB-400×480×1 型,东莞市宝品精密仪器有限公司;

3D 耗材单螺杆挤出机:EP-8176-3D 型,宝品精密仪器有限公司;

3D 高精度快速成型三维打印机:浙江闪铸三维科技有限公司;

拉伸试验机:TCS-2000 型,高铁检测仪器有限公司;

维卡软化点温度测试仪:HDT/V-2203 型,承德市金建检测仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Tensor 27 型,德国 Bruker 公司;

核磁共振仪:Avance III 型,德国 Bruker 公司;

凝胶渗透色谱仪:Viscotek GPC max 型,英国马尔文仪器有限公司;

邵 A 硬度仪:GS-701N 型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

转矩流变仪:XSS-300 303300GT-7045-MDL 型,上海科创有限公司;

冲击试验机:GT-7045-MDL 型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

微型注射机:SZS-15 型,武汉瑞鸣塑料机械有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20 型,美国 TA 公司;

动态力学热分析仪:Q800 型,美国 TA 公司;

扫描电子显微镜(SEM):KYKY-EM3800 型,北京中科科仪有限责任公司。

1.3 SPUR 的合成

采用本体预聚法制备 SPUR。将 PPG 和 PPG-3 按计量比加入三口烧瓶,加热至 60℃后加入 MDI,75℃搅拌 2 h,得到预聚物;然后加入 BDO 搅拌均匀后倒入模具,采用平板硫化机 120℃加压反应 40 min,将所得制品在 110℃烘箱中熟化 24 h。控制异氰酸酯指数为 1,PPG 和 PPG-3 的羟基与 BDO 的羟基物质的量比为 1:2,PPG-3 物质的量含量分别为 0.1%,3% 和 5%,制备得到 PUR,SPUR1,SPUR3 和 SPUR5。

1.4 PLA/SPUR 3D 打印线材及制品的制备

采用转矩流变仪将 SPUR3 和 PLA 共混,加入 1%MDI 作为增容剂。SPUR3 质量分数分别为 5%,10%,20%,30%,共混物依次命名为 PLA/5%SPUR3,PLA/10%SPUR3,PLA/20%SPUR3 和 PLA/30%SPUR3。采用微型注塑机制备冲击和拉伸测试样条。采用 3D 耗材单螺杆挤出机制备 PLA/SPUR 3D 打印线材,挤出温度为 180~190℃,机头温度为 60~70℃,螺杆转速为 10~12 r/min。采用 3D 高精度快速成型三维打印机,将所制备线材打印制品,喷头温度为 230℃,打印温度为 210℃,平台温度为 50℃。

1.5 材料结构表征与性能测试

采用 FTIR 仪和核磁共振仪对聚合物结构进行表征。

采用凝胶渗透色谱仪测试聚合物的分子量和分子量分布,以单分散聚苯乙烯作为标准,以二甲基甲酰胺(DMF)为洗脱剂,流速为 0.7 mL/min,样品浓度为 4.5 mg/mL。

用 DSC 仪测试材料热性能,以 10℃/min 的速率从 20℃升温至 200℃,保温 3 min 以消除热历史,以 10℃/min 的速率从 200℃降温至 20℃,再以 10℃/min 的速率从 20℃升温至 200℃。通过二次升温曲线计算样品的结晶度,计算公式见式(1)。

$$X_c = (\Delta H_m - \Delta H_c) / (w_f \Delta H_m^0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 是二次升温曲线中的熔融焓; ΔH_c 是二次升温曲线中的冷结晶焓; w_f 是共混物中 PLA 的

质量分数; ΔH_m^0 是假设 PLA 均聚物 100% 结晶的焓值, 93.7 J/g。

力学性能测试: PUR 和 SPUR 拉伸性能按照 GB/T 528-1998 测试, 拉伸速率为 500 mm/min。PLA 和 PLA/SPUR3 共混物拉伸性能按照 GB/T 1040.3-2006 测试, 拉伸速率为 10 mm/min; 缺口冲击强度按 ASTM D256 测试, 2 mm 深 V 型缺口; 硬度按照 GB/T 531-1999 进行测定; 动态热机械分析 (DMA) 测试模式为单悬臂梁, 振荡频率为 1 Hz, 升温速率为 3 °C/min, 温度范围 40 ~ 140 °C。

利用 SEM 观测拉伸样条和冲击样条断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 SPUR 结构与力学性能

图 1 为 PUR 和 SPUR 的 FTIR 谱图。3340 cm^{-1} 处为 N—H 伸缩振动吸收峰, 3000 ~ 2700 cm^{-1} 处为 —CH₃ 和 —CH₂— 的 C—H 伸缩振动吸收峰, 1701 cm^{-1} 处为羰基的伸缩振动吸收峰, 1076 cm^{-1} 处为醚键 (C—O—C) 伸缩振动吸收峰, 1223 cm^{-1} 处为 C—C 伸缩振动吸收峰, 1529 cm^{-1} 处为酰胺结构中 C—N 伸缩振动吸收峰。在 2260 cm^{-1} 处无吸收峰, 表明合成产物中无残留的异氰酸酯 (—NCO) 基团, MDI 已完全参与反应。

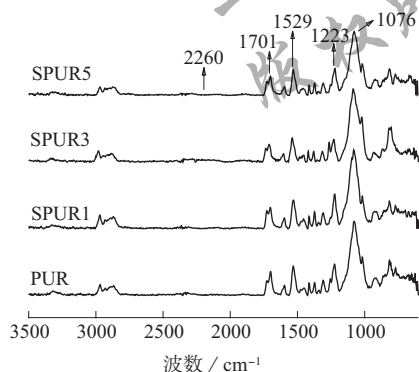


图 1 PUR 和 SPUR 的 FTIR 谱图

采用核磁共振氢谱 (¹H NMR) 进一步表征了 PUR 和 SPUR 的结构, 见图 2。在 $\delta = 7.35$ 和 $\delta = 7.07$ 处出现苯环质子峰, 氨酯键 N—H 质子峰出现在 $\delta = 9.52$, PPG 和 PPG-3 侧甲基质子峰位于 $\delta = 1.02$, 其主链碳上的质子峰位于 $\delta = 3.34 \sim 3.65$, 单体 BDO 亚甲基质子峰分别位于 $\delta = 1.70$ 和 $\delta = 4.10$, 主链中连接两个苯环亚甲基质子峰位于 $\delta = 3.77$ ^[15,24]。这证明成功合成了 PUR 和 SPUR。

用 GPC 仪对 PUR 和 SPUR 进行分析, 结果见图 3, 数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 和分子量分布 (M_w/M_n) 见表 1。测试时发现所得 SPUR 均

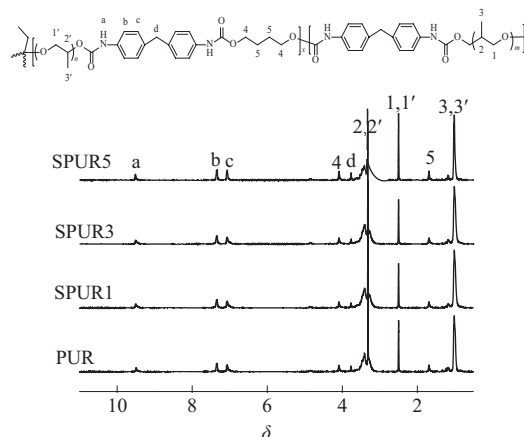


图 2 PUR 和 SPUR 的 ¹H NMR 谱图

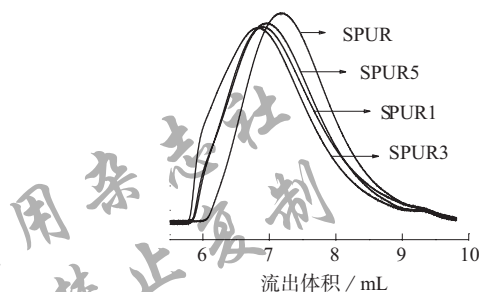


图 3 PUR 和 SPUR 的 GPC 曲线

表 1 PUR 和 SPUR 的 GPC 测试结果

样品	$M_n / (\times 10^4)$	$M_w / (\times 10^4)$	M_w / M_n	特性黏度 / (dL · g ⁻¹)	硬段含量 / %
PUR	1.41	2.53	1.80	0.40	31.8
SPUR1	3.96	7.66	1.94	0.53	32.3
SPUR3	4.15	9.08	2.18	0.64	32.7
SPUR5	2.52	5.31	2.11	0.53	33.3

能够溶于 DMF, 表明 PPG-3 并未导致交联, 这与 PPG-3 的位阻效应对交联反应的阻碍作用有关。

由图 3 可知, PUR 和 SPUR 的 GPC 曲线均为单峰, 表明聚合反应单体已完全参与反应; 其流出体积均较小, 表明聚合反应已充分进行, 无较低分子量的低聚物。由表 1 分子量和分子量分布数据可知, SPUR1, SPUR3 和 SPUR5 的 M_n 分别是线型 PUR 的 M_n 的 2.80, 2.94 和 1.79 倍, M_w 分别是线型 PUR 的 M_w 的 3.03, 3.59 和 2.10 倍。说明较低含量的 PPG-3 即可显著提高 PUR 分子量, 且随着 PPG-3 含量增加分子量逐渐增加, 分子量分布逐渐变宽; 但当其含量超过一定值, 所得 SPUR 分子量反而降低、分子量分布变窄。

表 2 为 PUR 和 SPUR 的力学性能。线型 PUR 拉伸强度和撕裂强度分别为 4.24 MPa 和 33.9 MPa。PPG-3 的加入可显著提高拉伸强度和

撕裂强度,其中 SPUR3 拉伸强度和撕裂强度最高,分别为线型 PUR 的 3.89 倍 (16.5 MPa) 和 2.36 倍 (80.0 MPa)。这是因为 PPG-3 的加入显著提高了 PUR 的分子量,同时星型结构发挥物理交联点和软硬段相容剂的作用,微相分离程度降低,使得拉伸强度和撕裂强度均获得提高。当 PPG-3 含量增至 5% 时,拉伸强度和撕裂强度反而略有降低,这是因为 PPG-3 含量增加导致聚合反应活性中心的增加,使分子量降低。PPG-3 的加入显著提高了 PUR 的断裂伸长率,而对邵 A 硬度影响较小。综合来看,PPG-3 添加量为 3% 时,所得 SPUR3 的力学性能最佳。因此,笔者通过转矩流变仪将 SPUR3 与 PLA 共混,制备 PLA/SPUR3 共混物。

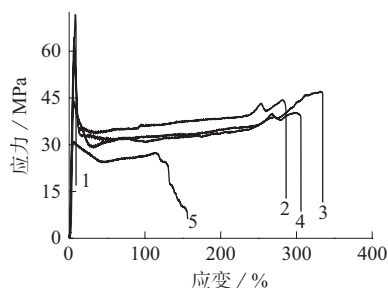
表 2 PUR 和 SPUR 的力学性能

样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	撕裂强度 / MPa	邵 A 硬度
PUR	4.24 ± 0.8	185 ± 9.6	33.9 ± 2.0	73.1 ± 0.6
SPUR1	12.9 ± 0.5	748 ± 7.0	71.3 ± 2.1	73.2 ± 0.4
SPUR3	16.5 ± 0.2	738 ± 8.1	80.0 ± 1.7	74.4 ± 0.4
SPUR5	14.0 ± 0.3	794 ± 13.1	78.7 ± 3.2	75.6 ± 0.4

2.2 PLA/SPUR3 共混物性能

(1) 力学性能。

图 4 和表 3 为 PLA 及 PLA/SPUR3 共混物的力学性能测试结果。分析可知,纯 PLA 发生脆性断裂,而 PLA/SPUR3 共混物拉伸曲线均呈现明显的韧性断裂行为。随着 SPUR3 含量增加,PLA/SPUR3 的拉伸强度逐渐降低,然而其断裂伸长率显著提升,当 SPUR3 含量为 10% 时,断裂伸长率可达



1—PLA ; 2—PLA / 5%SPUR3 ; 3—PLA / 10%SPUR3 ;
4—PLA / 20%SPUR3 ; 5—PLA / 30%SPUR3

图 4 PLA/SPUR3 共混物应力-应变曲线

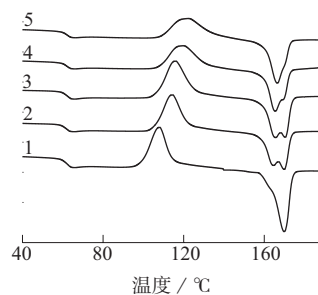
表 3 PLA 和 PLA/SPUR3 共混物的力学性能

样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
PLA	67.7 ± 0.4	8.9 ± 4.7	1.648 ± 0.103
PLA / 5%SPUR3	64.0 ± 0.6	286 ± 3.3	2.566 ± 0.158
PLA / 10%SPUR3	56.6 ± 0.2	336 ± 5.0	4.657 ± 0.221
PLA / 20%SPUR3	43.6 ± 0.1	304 ± 7.0	11.558 ± 0.663
PLA / 30%SPUR3	31.9 ± 0.5	155 ± 4.5	52.368 ± 2.758

336%, 是 PLA 断裂伸长率 (8.9%) 的 37.7 倍。PLA/SPUR3 共混物的冲击强度随 SPUR3 含量增加而逐渐增加,当 SPUR3 含量为 30% 时, PLA/SPUR3 共混物的冲击强度达到 52.368 kJ/m², 是纯 PLA 冲击强度 (1.648 kJ/m²) 的 31.8 倍,表明 SPUR3 的加入对 PLA 增韧改性效果显著。此外,值得注意的是当 SPUR3 含量增至 30% 时, PLA/SPUR3 共混物的断裂伸长率降至 155%,这可能是受到 SPUR3 在 PLA 中的分散性及其与 PLA 界面相容性的影响。

(2) 热性能。

图 5 为 PLA 和 PLA/SPUR3 共混物的二次升温 DSC 曲线,相应数据列于表 4。由图 5 可知,随着 SPUR3 含量增加,PLA/SPUR3 共混物的结晶峰逐渐变宽、强度逐渐降低,共混物的结晶温度 (T_c) 逐渐升高; PLA 出现一个熔融峰,而 PLA/SPUR3 共混物存在两个熔融峰,且随着 SPUR3 含量的增加,高温熔融峰逐渐减弱,低温熔融峰逐渐增强,这可能是因为 SPUR3 的加入使 PLA 结晶不完善,熔融过程再结晶导致。由表 4 数据分析可知,SPUR3 的加入提高了 PLA 的冷结晶温度 (T_c),降低了其熔融焓 (ΔH_m) 和结晶度 (X_c),说明 SPUR3 可抑制 PLA/SPUR3 共混物中 PLA 的结晶。



1—PLA ; 2—PLA / 5%SPUR3 ; 3—PLA / 10%SPUR3 ;
4—PLA / 20%SPUR3 ; 5—PLA / 30%SPUR3

图 5 PLA 和 PLA/SPUR3 共混物 DSC 升温曲线

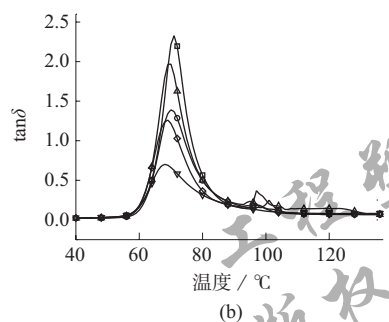
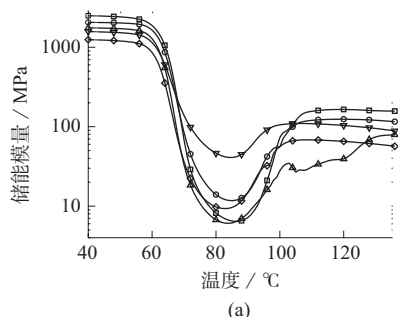
表 4 PLA 和 PLA/SPUR3 共混物 DSC 数据

样品	T_g / °C	T_c / °C	ΔH_c / (J · g ⁻¹)	T_m / °C	ΔH_m / (J · g ⁻¹)	X_c / %
PLA	62.3	107.9	25.7	170.1	32.6	7.4
PLA / 5%SPUR3	62.0	114.3	30.3	169.9	31.0	0.7
PLA / 10%SPUR3	62.6	115.8	28.8	170.4	30.5	1.8
PLA / 20%SPUR3	61.6	119.9	27.2	165.5	27.8	0.6
PLA / 30%SPUR3	62.1	122.4	23.1	166.5	24.5	1.5

(3) 动态热机械性能。

图 6 为 PLA 与 PLA/SPUR3 共混物的储能模量和损耗因子 ($\tan\delta$) 曲线。随着温度升高, PLA 的玻璃化转变引起储能模量迅速降低、 $\tan\delta$ 迅速增大。

随着温度进一步升高, PLA 的冷结晶引起储能模量缓慢升高, 105℃左右达到稳定值。随着 SPUR3 含量增加, PLA/SPUR3 共混物的储能模量在玻璃化转变温度处逐步下降,但仍保持在较高值,均高于纯 PLA 的储能模量,且 $\tan\delta$ 峰减弱,峰值降低,说明 SPUR3 能够改善 PLA/SPUR3 的耐热性。当温度高于 105℃, PLA/SPUR3 共混物的储能模量均低于纯 PLA,这是因为 SPUR3 抑制了 PLA 的冷结晶。



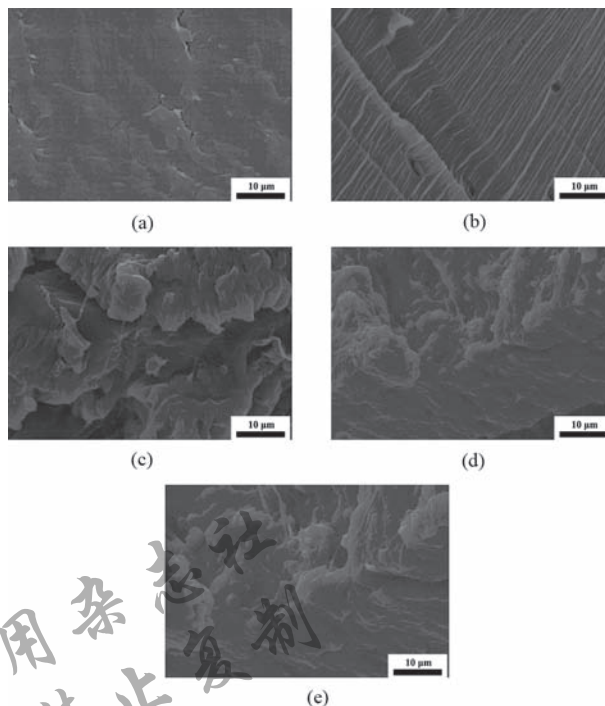
—□—PLA; —○—PLA / 5% SPUR3; —△—PLA / 10% SPUR3;
—▽—PLA / 20% SPUR3; —◇—PLA / 30% SPUR3
a—储能模量; b— $\tan\delta$

图6 PLA 和 PLA/SPUR3 共混物的储能模量和 $\tan\delta$ 曲线

(4) 微观相形态。

图 7 为 PLA 和 PLA/SPUR3 共混物拉伸样条断面的 SEM 照片。由图 7a 可知,纯 PLA 拉伸样条断面较为平整。由图 7b 可知, PLA/5%SPUR3 拉伸样条断面比 PLA 粗糙,出现条纹和凹陷现象。由图 7c 可知, PLA/10%SPUR3 拉伸样条断面粗糙度进一步增加。当 SPUR3 含量增至 20% (图 7d), 样条断面似乎有成连续结构的趋势, SPUR3 颗粒均匀分散在 PLA 基体中,且没有明显的界面,有拉丝现象,表明 SPUR3 与 PLA 具有良好的界面相容性。当 SPUR3 含量增至 30% (图 7e), 拉伸样条断面可见 SPUR3 颗粒均匀分散在 PLA 基体中,但因两者相容性降低, SPUR3 与 PLA 两相之间的界面较明显,导致 PLA/30%SPUR3 共混物断裂伸长率降低。综上所述, SPUR3 可均匀分散在 PLA 基体中并与

PLA 具有良好的界面相容性,从而实现对 PLA 的增韧。



a—PLA; b—PLA / 5%SPUR3; c—PLA / 10%SPUR3;
d—PLA / 20%SPUR3; e—PLA / 30%SPUR3

图7 拉伸样条断面 SEM 照片

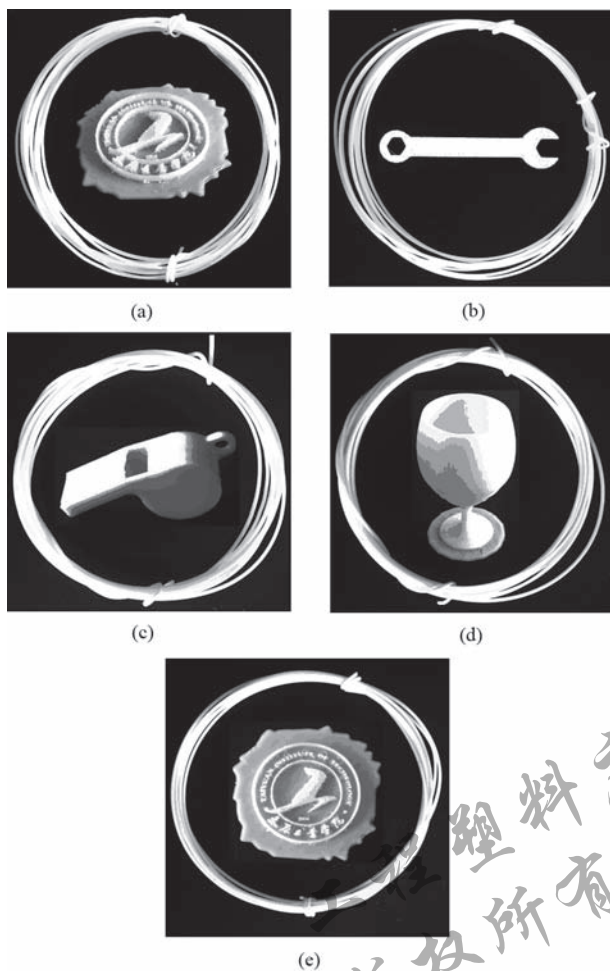
2.3 PLA/SPUR3 共混物 3D 打印线材及产品

图 8 是 PLA 及 PLA/SPUR3 共混物线材及 3D 打印产品。所有打印耗材表面均比较光滑,均能正常打印成产品。

3 结论

(1) 采用本体预聚法合成 SPUR, 当 PPG-3 含量为 3% 时,其分子量最高、综合性能最佳。因此,采用 PPG-3 含量为 3% 合成的 SPUR3 对 PLA 进行增韧改性。

(2) SPUR3 可显著提升 PLA 材料的断裂伸长率和冲击强度。随着 SPUR3 含量增加, PLA/SPUR3 共混物的断裂伸长率先增大后减小,当 SPUR3 含量为 10% 时,断裂伸长率可达 336%,是 PLA 断裂伸长率 (8.9%) 的 37.7 倍;冲击强度则一直呈增加趋势,当 SPUR3 含量为 30% 时, PLA/SPUR3 共混物的冲击强度达到 52.368 kJ/m²,是 PLA 冲击强度 (1.648 kJ/m²) 的 31.8 倍。SPUR3 的混入还提高了 PLA 的结晶温度,降低了其储能模量和玻璃化转变温度,说明 SPUR3 柔软段对 PLA 刚性的“稀释”作用。通过控制 SPUR3 的含量可以调控 PLA



a—PLA ; b—PLA / 5%SPUR3 ; c—PLA / 10%SPUR3 ;
d—PLA / 20%SPUR3 ; e—PLA / 30%SPUR3

图8 PLA和PLA/SPUR3线材及其3D打印产品

/SPUR3共混物的韧性和强度。

(3) PLA和SPUR3存在部分相容性,这与SPUR3软段对PLA的增塑作用和MDI对两相的增容作用有关。PLA与SPUR3分散相之间有着较强的相互作用。

参考文献

- [1] 陈硕平,易和平,罗志虹,等. 高分子3D打印材料和打印工艺[J]. 材料导报,2016,30(4):54-59.
Chen Shuoping, Yi Heping, Luo Zhihong, et al. The 3D printing polymers and their printing technologies[J]. Materials Reports, 2016,30(4):54-59.
- [2] 王新艳,沈芳. 3D打印技术综述[J]. 江西化工,2019(3):242-243.
Wang Xinyan, Shen Fang. Summary of 3D printing technology[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2019(3):242-243.
- [3] 王婧,仓怀兴. 生物医学领域3D打印技术的发展及展望[J]. 生命科学仪器,2018,16(2):14-20.
Wang Jing, Cang Huaixing. Development and prospect of 3D printing in biomedical field[J]. Live Science Instruments, 2018, 16(2):14-20.
- [4] 蔡云冰,刘志鹏,张子龙,等. 聚乳酸材料在3D打印中的研究与应用进展[J]. 应用化工,2019,48(6):1463-1468.
Cai Yunbing, Liu Zhipeng, Zhang Zilong, et al. Research and application of polylactic acid in 3D printing[J]. Applied Chemical Industry, 2019,48(6):1463-1468.
- [5] 施佳楠,雷文,顾海. 植物纤维及其提取物增强聚合物的3D打印成型研究[J]. 高分子通报,2020(1):17-23.
Shi Jianan, Lei Wen, Gu Hai. Research development of natural fiber sand their extractives reinforced polymer materials for 3D printing[J]. Polymer Bulletin, 2020(1):17-23.
- [6] 展宗瑞,李倩. 3D打印材料PLA改性研究及应用进展[J]. 辽宁化工,2019,48(7):678-679.
Zhan Zongrui, Li Qian. Modification research and application progress of PLA 3D printing materials[J]. Liaoning Chemical Industry, 2019,48(7):678-679.
- [7] 范彩霞,闫存富. 基于FDM的聚乳酸快速成型参数实验研究[J]. 制造业自动化,2016,38(7):73-75.
Fan Caixia, Yan Cunfu. Experimental study on rapid prototyping parameters of poly lactic acid based on fused deposition modeling [J]. Manufacturing Automation, 2016,38(7):73-75.
- [8] Aziz R, Ul Haq M I, Raina A. Effect of surface texturing on friction behaviour of 3D printed polylactic acid (PLA)[J]. Polymer Testing, 2020, 85.doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106434.
- [9] 梁晓静,于晓燕. 3D打印用高分子材料及其复合材料的研究进展[J]. 高分子通报,2018(4):27-35.
Liang Xiaojing, Yu Xiaoyan. Research progress of polymer and polymer composite materials for 3D printing[J]. Polymer Bulletin, 2018(4):27-35.
- [10] 陈卫,汪艳,傅轶. 用于3D打印的改性聚乳酸丝材的制备与研究[J]. 工程塑料应用,2015,43(8):21-24.
Chen Wei, Wang Yan, Fu Yi. Preparation and study of modiifed polylactic acid filament for 3D printing[J]. Engineering Plastics Application, 2015,43(8):21-24.
- [11] Engels H W, Pirkel H G, Albers R, et al. Polyurethanes:Versatile materials and sustainable Problem solvers for today's challenges[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 52:9422-9441.
- [12] 张聪聪,郑梦凯,李伯耿. 软段结构对聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 化工学报,2019,70(10):4043-4051.

- Zhang Congcong, Zheng Mengkai, Li Bogeng. Effect of soft segment structure on properties of polyurethane elastomers[J]. CIESC Journal, 2019, 70(10):4 043–4 051.
- [13] Hu J, Yang Z, Yeung L, et al. Crosslinked polyurethanes with shape memory properties[J]. Polymer International, 2005, 54:854–859.
- [14] Li M, Zhang R, Li X, et al. High-performance recyclable cross-linked polyurethane with orthogonal dynamic bonds: The molecular design, microstructures, and macroscopic properties[J]. Polymer, 2018, 148:127–137.
- [15] Cao X, Habibi Y, Lucia L A. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19:7 137–7 145.
- [16] Wang L, Ding W, Song K, et al. Synthesis of a branched star copolymer by aqueous SET-LRP and its thermo-stimuli response[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2019, 57:266–273.
-
- (上接第 12 页)
- [22] Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Graphene/polymer nanocomposites[J]. Macromolecules, 2010, 43:6 515–6 530.
- [23] Choi J, Shin H, Yang S, et al. The influence of nanoparticle size on the mechanical properties of polymer nanocomposites and the associated interphase region: A multiscale approach[J]. Compos Struct, 2015, 119:365–376.
- [24] Zeng C, Hossieny N, Zhang C, et al. Morphology and tensile properties of PMMA carbon nanotubes nanocomposites and nanocomposites foams[J]. Compos Sci Technol, 2013, 82:29–37.
- [25] Guo L, Xu X, Zhang Y, et al. Effect of functionalized nanosilica on properties of polyoxymethylene-matrix nanocomposites[J]. Polym Compos, 2014, 35:127–136.
- [26] Yousef S, Visco A M, Galtieri G, et al. Wear characterizations of polyoxymethylene (POM) reinforced with carbon nanotubes (POM / CNTs) using the paraffin oil dispersion technique[J]. JOM, 2016, 68:288–299.
- [27] Zhang Y, Song P A, Fu S, et al. Morphological structure and mechanical properties of epoxy / polysulfone / cellulose nanofiber ternary nanocomposites[J]. Compos Sci Technol, 2015, 115:66–71.
- [28] Guo X, Zhang J, Huang J. Poly(lactic acid) / polyoxymethylene blends: Morphology, crystallization, rheology, and thermal mechanical properties[J]. Polymer, 2015, 69:103–109.
- [29] He M, Zhang D, Guo J, et al. Mechanical, thermal, and dynamic mechanical properties of long glass fiber-reinforced thermoplastic polyurethane / polyoxymethylene composites[J]. Polym Compos, 2014, 35:2 067–2 073.
- [30] Kummara S, Tashiro K. Isotope effect on the structural evolution process in the isothermal crystallization phenomenon of polyoxymethylene[J]. Polymer, 2016, 90:76–88.
- [31] Guo X, Liu H, Zhang J, et al. Effects of polyoxymethylene as a polymeric nucleating agent on the isothermal crystallization and visible transmittance of poly (lactic acid)[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53:16 754–16 762.
- [32] Pielichowska K, Król K, Majka T M. Polyoxymethylene-copolymer based composites with PEG-grafted hydroxyapatite with improved thermal stability[J]. Thermochim Acta, 2016, 633:98–107.
- [33] Tao D, Higaki Y, Ma W, et al. Chain orientation in poly (glycolic acid) / halloysite nanotube hybrid electrospun fibers[J]. Polymer, 2015, 60:284–291.
- [34] Maksimkin A V, Kharitonov A P, Mostovaya K S, et al. Bulk oriented nanocomposites of ultrahigh molecular weight polyethylene reinforced with fluorinated multiwalled carbon nanotubes with nanofibrillar structure[J]. Compos B, 2016, 94:292–298.