

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.006

PCL 抑菌改性及其在肿瘤放疗体位固定器 3D 打印中的应用

陈海莲¹, 梁宇熙¹, 阳范文¹, 陈锦龙¹, 宋佳奇¹, 李荣荣¹, 魏悦姿¹, 章喜明¹, 田秀梅¹, 周苗²

(1. 广州医科大学基础医学院生物医学工程系, 广州 511436; 2. 广州医科大学附属口腔医院, 广州 510500)

摘要: 选择聚己内酯 (PCL) 为基材, 添加滑石粉和纳米氧化锌进行改性, 采用双螺杆挤出机在温度 150℃、转速 250 r/min 条件下制备 PCL 抑菌改性材料, 研究了滑石粉用量对材料拉伸性能和流变性能的影响以及纳米氧化锌种类对材料抑菌性能的影响。结果表明, 随着滑石粉含量增加, 材料的拉伸强度逐渐增大, 熔体流动速率 (MFR) 和断裂伸长率呈现先增大然后减小的变化趋势; 当滑石粉含量 (质量分数) 为 10% 时, MFR 和断裂伸长率到达最大值, 分别为 2.69 g/10 min 和 813%; 平衡扭矩随之呈现先降低后增加的变化趋势, 当滑石粉含量为 10% 时到达最小值 3.2 N·m。在此基础上添加 4 种纳米氧化锌制备 PCL 抑菌 3D 打印材料, 发现粒径为 20~30 nm 的纳米氧化锌对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌效果最佳。得到的最佳配方为: PCL 85%、纳米氧化锌 4%、偶联增容改性剂 YY-5021 1% 和滑石粉 10%, 材料的 MFR 为 2.5 g/10 min、拉伸强度为 19.3 MPa、断裂伸长率为 803%。将制备的 PCL 抑菌改性材料用于体位固定器的 3D 打印, 在打印温度 220℃、填充度 100%、填充打印速度 40 mm/s、底板温度 30℃ 的条件下打印出外观良好、尺寸精准的体位固定器, 其在肿瘤放疗体位固定领域具有良好的应用前景。

关键词: 聚己内酯; 抑菌改性; 肿瘤放疗; 体位固定; 3D 打印

中图分类号: TB34, TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)05-0029-05

Antibacterial Modification of PCL and Its Application on 3D Printing for Tumor Radiotherapy Fixator

Chen Hailian¹, Liang Yuxi¹, Yang Fanwen¹, Chen Jinlong¹, Song Jiaqi¹, Li Rongrong¹, Wei Yuezi¹, Zhang Ximing¹, Tian Xiumei¹, Zhou Miao²

(1. Department of Biomedical Engineering, School of Basic Medical Sciences, Guangzhou Medical University, Guangzhou 511436, China;

2. Affiliated Stomatology Hospital of Guangzhou Medical University, Guangzhou 510500, China)

Abstract: Polycaprolactone (PCL) was selected as the base material, talcum powder (talc) and nano zinc oxide were added to modify, and the PCL antibacterial modified materials were prepared by twin-screw extruder at 150℃ and 250 r/min. The effects of talc contents on the tensile and rheological properties of the materials and the influences of nano zinc oxide sorts on the antibacterial properties were studied. The results show that, with the increase of talc content, the tensile strength of the material increases gradually, the melt flow rate (MFR) and elongation at break increase first and then decrease. When the content of talc is 10wt%, the MFR and elongation at break reach the maximum values, which are 2.69 g/10 min and 813%, respectively. The equilibrium torque decreases first and then increases, when the content of talc is 10wt%, the minimum value of 3.2 N·m is reached. On this basis, four kinds of nano zinc oxide were added to prepare PCL antibacterial 3D printing materials. Among them, nano zinc oxide with particle size of 20~30 nm has the best antibacterial effect on Staphylococcus aureus and Escherichia coli. The best formulation of the material is PCL 85wt%, nano zinc oxide 4wt%, coupling compatibilizer YY-5021 1wt% and talc 10wt%, the MFR is 2.5 g/10 min, tensile strength is 19.3 MPa, elongation at break is 803%. The 3D printing of body position fixator was made of the PCL bacteriostatic modified material. Under the conditions of printing temperature of 220℃, filling degree of 100%, filling printing speed of 40 mm/s, and floor temperature of 30℃, the body position fixator with good appearance and accurate size is printed, which has a good application prospect in the field of body position fixation of tumor radiotherapy.

Keywords: PCL; antibacterial modification; tumor radiotherapy; body position fixation; 3D printing

基金项目: 2020 年度广东省攀登计划项目 (pdjh2020a0479)

通讯作者: 阳范文, 博士, 教授, 主要从事生物医学高分子材料和 3D 打印研究 E-mail: yangfanwen@163.com

收稿日期: 2020-03-15

引用格式: 陈海莲, 梁宇熙, 阳范文, 等. PCL 抑菌改性及其在肿瘤放疗体位固定器 3D 打印中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5): 29-33, 45.

Chen Hailian, Liang Yuxi, Yang Fanwen, et al. Antibacterial modification of PCL and its application on 3D printing for tumor radiotherapy fixator[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5): 29-33, 45.

目前,临床治疗肿瘤主要有化疗、放疗和手术切除等方法^[1-2]。其中,放疗具有适应症宽、疗效较好等优点,在临床应用日益增多。近年来,随着三维立体定向放疗技术的发展,普通放疗逐步被三维立体高精度定向放疗取代,肿瘤放疗步入“精确定位、精确计划、精确放疗”的“三精时代”^[3-4]。“三精”放疗要求采用立体定向系统,对患者在放疗过程中的摆位要求精准度高、可重复性好^[5-6]。因此,对患者放疗体位附加约束装置——体位固定器^[7-8],是获得精准放疗的前提。临床上采用热塑膜、简易腹板、乳腺托架等^[9-10]进行体位固定时,由于定位装置与体型匹配度差,定位时存在精准性不佳、重复性不好和舒适性差等不足。

采用3D打印技术,根据患者体型特征和放疗部位的定位需求,研发定位精准和重复性好的体位固定器可满足“三精”放疗的要求^[11-12]。聚己内酯(PCL)具有良好的柔韧性和可降解性能,是目前用于放疗体位固定热塑膜的主要原材料,对其进行改性可获得收缩率低、固定效果好的3D打印材料^[13-14]。肿瘤放疗过程因患者病情不同,可能需要2~30次不等的放疗。体位固定器在医院长期存放,存在交叉感染风险。因此,有必要开展体位固定器的抗菌研究。一些研究者采用聚吡咯包覆层状双基金属氧化物^[15]、银离子^[16]和纳米氧化锌^[17]对PCL进行抑菌改性^[15-17],获得了较好的抑菌效果。也有一些研究者对PCL复合材料进行3D打印研究^[18],以期用于制备骨科用组织工程支架材料。但将PCL进行抑菌改性并通过3D打印用于制备肿瘤放疗防护器具的研究尚未见诸报导。

笔者选用PCL为基材,以价廉易得的滑石粉和纳米氧化锌分别为填充剂和抑菌剂,通过双螺杆挤出机进行熔融共混,制备具有抑菌功能、高性价比的3D打印PCL改性材料。在此基础上,根据患者体型构建3D模型,采用3D打印技术制备定位精准、重复性好的腿腹部放疗体位固定器,为肿瘤放疗提供一种定位精准、操作方便的新型体位固定器,在肿瘤放疗领域具有广泛的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCL:3D打印级,深圳光华伟业股份有限公司;

滑石粉:83-15-98GB,广西龙胜华美滑石粉开发有限公司;

偶联增容改性剂:YY-5021,广州源泰合成材

料有限公司;

纳米氧化锌:LT-95,粒径5~10 nm,株洲泽湘实业有限公司;

纳米氧化锌:LT-95-1,粒径10~20 nm,株洲泽湘实业有限公司;

纳米氧化锌:LT-95-2,粒径20~30 nm,株洲泽湘实业有限公司;

纳米氧化锌:LT-95-4,粒径40~100 nm,株洲泽湘实业有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:MEDI-22/40型,广州普同实验分析仪器有限公司;

热压成型机:BL-6170-A型,东莞宝轮精密检测仪器有限公司;

冲片机:CP-25型,上海化工机械四厂;

万能试验机:CMT40204型,深圳新三思材料检测有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:MTM1000型,深圳新三思材料检测有限公司;

转矩流变仪:RT0I-55/20型,广州市普同实验分析仪器有限公司;

3D线材挤出成型机:单螺杆直径20 mm,广州普同实验分析仪器有限公司;

3D精密扫描仪:EinScan Pro 2X型,杭州先临三维公司;

3D打印机:TT1型,广州畅德科技有限公司;

超净工作台:BCL-1360A/B型,京北亚泰科隆仪器技术有限公司;

生物安全柜:BCG601型,美国BAKER公司;

酶标分析仪:TOM-3MK型,上海托莫斯科学仪器有限公司。

1.3 PCL改性材料及试样制备

将PCL、滑石粉、YY-5021和纳米氧化锌按照配方设计称量,采用双螺杆挤出机进行熔融共混并造粒,设置挤出温度150℃、转速250 r/min。

采用热压成型机将上述制备的粒料热压成厚度为1 mm的薄片,设置热压温度160℃、预热时间5 min、热压时间1 min、冷却时间2 min。用冲片机制备标准试样。

1.4 PCL 3D打印线材制备

采用3D线材挤出成型机制备PCL 3D打印线材,设置温度150℃、主机转速50 r/min、牵引速度20 mm/s、收卷张力10%,控制直径为

(1.75 ± 0.05) mm。

1.5 3D 建模和打印

首先,采用高精度 3D 精密扫描仪对患者肿瘤放疗体位进行扫描,获得患者待固定体位的 3D 扫描图像。然后,采用 3D 软件进行模型的切割、修饰和融化等操作,根据患者体位特征开展体位固定器的个性化设计,构建体位固定器的 3D 打印模型。

将设计好的 3D 模型转化为切片文件的 stl 格式,然后导入 3D 打印机,设置温度、打印速度和填充度等打印参数,执行打印命令并打印出体位固定器样品。

1.6 性能测试

(1) PCL 改性材料性能测试。

拉伸性能按 GB/T 1040.3-2006 测试,试样放置 24 h 后,拉伸速率为 500 mm/min。

MFR 按 GB/T 3682.1-2018 测试,测试温度 160℃、载荷 2.16 kg。

平衡扭矩通过转矩流变仪测试,称量 48 g 材料加入转矩流变仪中,设定温度 150℃、转速 50 r/min,待扭矩达到平衡后获得平衡扭矩值。

抑菌性能按 GB/T 31402-2015 测试,测试材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌效果。

(2) PCL 3D 打印体位固定器性能测试。

耐曲挠性能测试:将固定器弯折 90° 后复原,如此反复直到出现裂痕,以出现裂痕的弯折次数评价其耐曲挠性能。

2 结果与讨论

2.1 滑石粉对 PCL 改性材料性能的影响

固定 YY-5021 含量 (均为质量分数,下同) 为 1%,滑石粉含量分别为 0%,10%,20%,30%,40%,研究滑石粉含量对 PCL 改性材料流变性能和力学性能的影响。

(1) 流变性能。

滑石粉含量对 PCL 改性材料 MFR 的影响见图 1。由图 1 可见,随着滑石粉含量增加,改性材料的 MFR 呈先增加后下降的变化趋势。当滑石粉含量为 10% 时达到最大值 2.69 g/10 min,随后滑石粉含量增加,MFR 不断降低。可以发现,滑石粉含量从 10% 增加至 40%,MFR 下降明显,这可能是由于 YY-5021 是一种偶联增容改性剂,熔融共混过程中能与滑石粉产生偶联效应,增加滑石粉与 PCL 大分子之间的相互缠绕,对大分子运动产生阻碍效应,滑石粉含量越多,阻碍效应增强,故 MFR 降低明显。

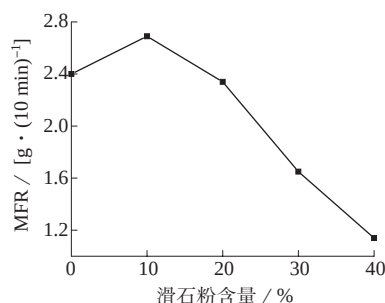


图 1 不同滑石粉含量 PCL 改性材料的 MFR

滑石粉含量对 PCL 改性材料平衡扭矩的影响见图 2。由图 2 可见,随着滑石粉含量增加,平衡扭矩呈先下降后增加的变化趋势,与 MFR 的变化规律正好相反。当滑石粉含量为 10% 时,平衡扭矩最小,为 3.2 N·m。同样可以发现,当滑石粉含量超过 10% 时,平衡扭矩不断增加,这也可能是 YY-5021 产生的增容偶联效应阻碍大分子运动的结果。滑石粉添加量越大,阻碍效应越明显,流动阻力越大,故平衡扭矩不断增加。

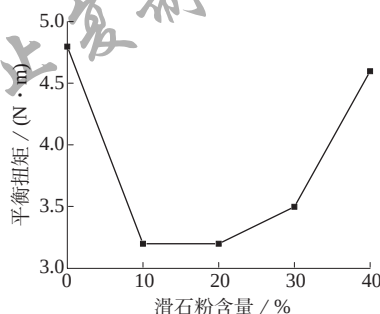


图 2 不同滑石粉含量 PCL 改性材料的平衡扭矩

(2) 力学性能。

滑石粉含量对材料的拉伸性能影响见图 3 和图 4。由图 3 可见,随着滑石粉含量增加,材料的拉伸强度逐步增大,当滑石粉含量为 40% 时达到最大值 23.4 MPa。产生这种现象的原因是 YY-5021 在滑石粉和 PCL 基体之间产生了良好的偶联增容效应,且片状的滑石粉产生补强效应所致。滑石粉含量越高,补强效应越明显,故拉伸强度不断提高。由图 4 可见,随着滑石粉含量增加,材料的断裂伸长率呈现先增加后降低的变化趋势。当滑石粉含量为 10% 时,断裂伸长率达到最大值 813%。随着滑石粉含量继续增加,断裂伸长率逐步降低。可能与配方中滑石粉含量增加导致的 PCL 基体和滑石粉的界面增加从而使产生微裂纹的概率增加有关,故断裂伸长率逐步降低。

综合考虑加工性能和力学性能,当配方中滑石粉含量为 10% 时为最佳配方。材料的 MFR 为

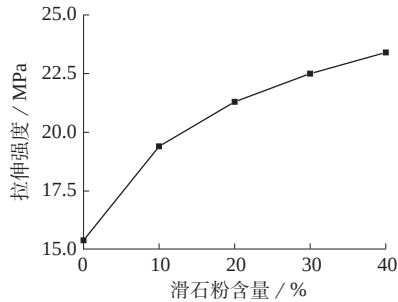


图3 不同滑石粉含量 PCL 改性材料的拉伸强度

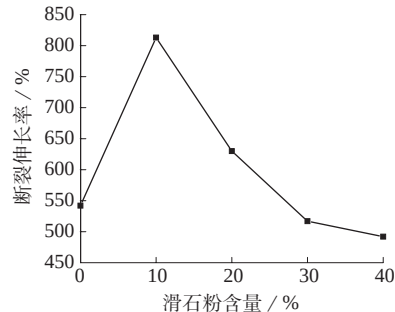


图4 不同滑石粉含量 PCL 改性材料的断裂伸长率

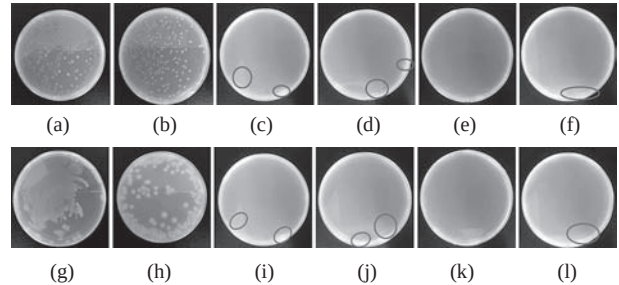
2.69 g/10 min、拉伸强度达到 19.4 MPa、断裂伸长率为 813%，完全可以满足 3D 打印体位固定器的要求。

2.2 纳米氧化锌对 PCL 改性材料抑菌性能的影响

为了解决体位固定器在医院长期存放存在交叉感染风险,在上述滑石粉填充 PCL 改性材料最佳配方基础上,添加纳米氧化锌为抑菌剂,研究四种不同纳米氧化锌对材料抑菌性能的影响,具体配方如表 1 所示,抑菌实验结果见图 5。从图 5 可知,未添加纳米氧化锌的材料 A,在接种金黄色葡萄球菌和大肠杆菌后,从 0 h 到 48 h,菌落数量有明显增加,说明该配方没有抑菌效果。而材料 B, C, D, E 接种 48 h 后,菌落数量明显减少,其中在 B, C 和 E 中观察到少量的菌落,而在 D 中基本没有看到菌落的存在,说明添加 4% 的纳米氧化锌 (LT-95-2) 具有良好的抑菌效果,且经流变和力学性能测试发现 4% 的纳米氧化锌 (LT-95-2) 对材料的流变和拉伸性能影响很小。

表 1 PCL 抑菌改性材料各组分含量

原 料	改性材料编号					%
	A	B	C	D	E	
PCL	89	85	85	85	85	
YY-5021	1	1	1	1	1	
滑石粉	10	10	10	10	10	
氧化锌 LT-95	0	4	0	0	0	
氧化锌 LT-95-1	0	0	4	0	0	
氧化锌 LT-95-2	0	0	0	4	0	
氧化锌 LT-95-4	0	0	0	0	4	



a—材料 A,金黄色葡萄球菌,0 h; g—材料 A,大肠杆菌,0 h

b~f—材料 A~材料 E,金黄色葡萄球菌,48 h

h~l—材料 A~材料 E,大肠杆菌,48 h

图5 PCL 抑菌改性材料的抑菌实验结果

综上所述, PCL 抑菌改性材料的最佳配方为: PCL 85%, YY-5021 1%, 纳米氧化锌 (LT-95-2) 4%, 滑石粉 10%。材料的 MFR 为 2.5 g/10 min、拉伸强度为 19.3 MPa、断裂伸长率为 803%。

2.3 体位固定器的 3D 打印研究

采用熔融沉积方法打印体位固定器,固定填充度 100%、底层打印速度 15 mm/s 和底板温度 30℃ 保持不变,改变打印温度 (200~240℃) 和填充打印速度 (20~40 mm/s),考察了不同打印工艺参数下体位固定器的打印过程以及打印件的外观、尺寸偏差和曲绕 90° 不开裂次数,筛选最佳打印工艺参数。打印工艺参数设置和结果见表 2。

表 2 3D 打印工艺参数与结果

项 目	参数设置值 / 结果				
打印温度 / °C	200	220	240	220	220
填充打印速度 / (mm · s ⁻¹)	20	20	20	30	40
是否卡料	否	否	是	否	否
外观	不良	一般		良好	良好
长度尺寸偏差 / %	0.13	0.14		0.14	0.11
宽度尺寸偏差 / %	0.11	0.12		0.12	0.11
高度尺寸偏差 / %	0.12	0.15		0.14	0.10
曲绕 90° 不开裂次数	5	52		63	81

注: 打印温度 240℃ 下容易卡料,中途中断,导致无法顺利完成 3D 打印,无法获得相应结果。

从表 2 可知,打印温度 200℃、填充打印速度 20 mm/s 时,3D 打印产品的外观不良,表现为粗糙和裂纹 (见图 6),曲绕 90° 不开裂次数仅为 5 次;打印温度 240℃ 时,容易出现卡料,无法顺利打印。在打印温度 220℃ 条件下,随着填充打印速度增加,产品的外观变好,尺寸偏差减小,曲绕 90° 不开裂次数增加;当填充打印速度为 40 mm/s 时,制备了外观良好 (见图 7)、尺寸偏差 ≤ 0.11% 和曲绕 90° 不开裂次数达到 81 次的体位固定器。

综上所述,体位固定器 3D 打印的最佳工艺条件为: 打印温度 220℃、填充打印速度 40 mm/s、填充

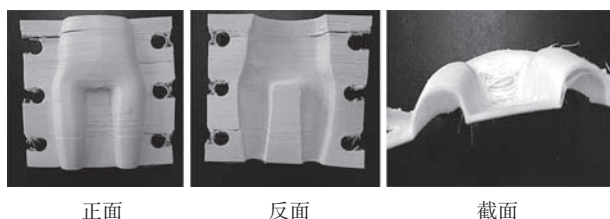


图 6 温度 200℃时 3D 打印体位固定器照片

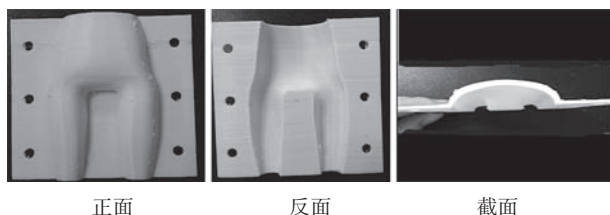


图 7 温度 220℃时 3D 打印体位固定器照片

度 100%、底层打印速度 15 mm/s 和底板温度 30℃。

3 结论

(1) 随着滑石粉含量增加, PCL 改性材料的拉伸强度逐渐增大, MFR 和断裂伸长率呈现先增大后减小的变化趋势, 当滑石粉含量为 10% 时 MFR 和断裂伸长率到达最大值, 分别为 2.69 g/10 min 和 813%; 平衡扭矩随之呈现先降低后增加的趋势, 当滑石粉含量为 10% 时到达最小值 3.2 N·m。

(2) 添加纳米氧化锌 (LT-95-2) 的 PCL 抑菌改性材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌效果最佳, PCL 抑菌改性材料最佳配方为 PCL 85%, 纳米氧化锌 (LT-95-2) 4%, YY-5021 1%, 滑石粉 10%, 其 MFR 为 2.5 g/10 min、拉伸强度 19.3 MPa、断裂伸长率 803%。

(3) 在打印温度 220℃、填充打印速度 40 mm/s 条件下打印出外观良好、尺寸偏差 $\leq 0.11\%$ 和曲挠 90° 不开裂次数达到 81 次的体位固定器。

参考文献

- [1] 祝效鹏, 刘百龙, 历程, 等. 恶性肿瘤立体定向放疗联合免疫治疗研究进展 [J]. 中华放射肿瘤学杂志, 2019, 28(5):389-393.
Zhu Xiaopeng, Liu Bailong, Li Cheng, et al. Research progress of stereotactic radiotherapy combined with immunotherapy for malignant tumors[J]. Chinese Journal of Radiation Oncology, 2019, 28(5):389-393.
- [2] 温雅静, 张灿, 鞠曹云. 辐射响应的化疗药物递送系统用于肿瘤治疗的研究进展 [J]. 药学进展, 2018, 42(5):375-379.
Wen Yajing, Zhang Can, Ju Caoyun. Research progress of radiation response chemotherapy drug delivery system for cancer treatment[J]. Progress in Pharmaceutical Sciences, 2018, 42(5):375-379.
- [3] 何叶, 许青, 胡晓钰, 等. 基于 CBCT 影像研究胸部肿瘤放疗中手臂位置对于摆位及治疗的影响 [J]. 中国癌症杂志, 2019, 29(12):961-964.

He Ye, Xu Qing, Hu Xiaoyu, et al. The effect of arm position on placement and treatment in chest tumor radiotherapy based on CBCT imaging[J]. China Oncology, 2019, 29(12):961-964.

- [4] 中国盛, 李强. 普通摄像机图像引导的放射治疗技术 [J]. 光学精密工程, 2019, 27(6):1405-1415.
Shen Guosheng, Li Qiang. Image guided radiotherapy with ordinary cameras[J]. Optics and Precision Engineering, 2019, 27(6):1405-1415.
- [5] 程鹏, 杨红杰, 赵阳, 等. 锥形束 CT 快速扫描在胸腹部肿瘤精确放疗中的应用 [J]. 深圳中西医结合杂志, 2019(9):78-79.
Cheng Peng, Yang Hongjie, Zhao Yang, et al. Application of cone beam CT fast scan in precise radiotherapy of thoracoabdominal tumor[J]. Shenzhen Journal of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine, 2019(9):78-79.
- [6] Gong Guanzhong, Kong Xudong, Wang Xiuying, et al. Finding of dose evaluation for organs at risk in intensity-modulated radiation therapy for nasopharyngeal carcinoma using magnetic resonance imaging[J]. Precision Radiation Oncology, 2017, 1(1):7-12.
- [7] 应惟良, 李平英, 黄玉玲, 等. 塑形垫联合头颈肩膜在头颈部肿瘤放疗体位固定中的应用 [J]. 实用癌症杂志, 2019(9):1533-1549.
Ying Weiliang, Li Pingying, Huang Yuling, et al. The application of plastic pad combined with head neck shoulder membrane in the position fixation of head and neck tumor radiotherapy[J]. The Practical Journal of Cancer, 2019(9):1533-1549.
- [8] 刘美月, 刘建平, 胡万宁, 等. 联合体位固定技术在肺癌放疗治疗中的应用研究 [J]. 中华放射医学与防护杂志, 2018, 38(11):830-835.
Liu Meiyue, Liu Jianping, Hu Wanning, et al. Application of combined body position fixation in radiation therapy of lung cancer[J]. Chinese Journal of Radiological Medicine and Protection, 2018, 38(11):830-835.
- [9] Inui S, Ueda Y, Ohira S, et al. Comparison of interfractional setup reproducibility between two types of patient immobilization devices in image-guided radiation therapy for prostate cancer[J]. Journal of Medical Physics, 2018, 43(4):230-235.
- [10] 赖德星, 李燕红, 王建好, 等. 头颈肩面罩固定体位在胸部肿瘤放疗中的应用 [J]. 临床医学工程, 2018, 25(7):837-838.
Lai Dexing, Li Yanhong, Wang Jianhao, et al. Application of head neck and shoulder mask fixed body position in radiotherapy of chest tumor[J]. Clinical Medical & Engineering, 2018, 25(7):837-838.
- [11] 代莹, 姜媛媛, 彭震, 等. 3D 打印口腔个性化牙托对头颈部恶性肿瘤调强放疗危及器官的剂量学价值体会 [J]. 中国社区医师, 2019(18):14-15.
Dai Ying, Jiang Yuanyuan, Peng Zhen, et al. The dosimetric value of 3D printing oral personalized denture holder for the organs of head and neck malignant tumor IMRT[J]. Chinese Community Doctors, 2019(18):14-15.

- and compatibiliser[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(8):1 345–1 354.
- [12] 杨力, 卢翔, 何光建, 等. 拉伸力场主导作用下硫酸钙晶须(CSW)/PBS复合材料的制备与性能研究[J]. *高分子通报*, 2014(2):111–116.
- Yang Li, Lu Xiang, He Guangjian, et al. Effect of calcium sulfate whisker on the properties of polybutylene puccinate blended by vane extruder[J]. *Polymer Bulletin*, 2014(2):111–116.
- [13] Castro-Aguirre E, Iniguez-Franco F, Samsudin H, et al. Poly(lactic acid)-mass production, processing, industrial applications, and end of life[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107:333–366.
- [14] 晋慧斌. 聚乳酸改性及在包装领域的应用[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(12):135–138.
- Jin HuiBin. Modification of polylactic acid and its application in packaging[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(12):135–138.
- [15] 王毅豪, 王淑瑶, 兰文婷, 等. 聚乳酸与常用纳米材料复合工艺的研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(6):141–144.
- Wang Yihao, Wang Shuyao, Lan Wenting, et al. Research progress in composite technology of poly(lactic acid) and common nano materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(6):141–144.
- [16] Homklin R, Hongsriphan N. Mechanical and thermal properties of PLA / PBS co-continuous blends adding nucleating agent[J]. *Energy Procedia*, 2013, 34:871–879.
- [17] Zhou J T, Yao Z J, Zhou G, et al. Mechanical properties of PLA / PBS foamed composites reinforced by organophilic montmorillonite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(18).doi:10.1002/app.40773.
- [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):1 573–1 582.
- [19] 唐义祥, 楼白杨, 梁多平. 聚丁二酸丁二酯 / 纳米高岭土共混体系结晶及力学性能研究[J]. *高分子学报*, 2011(5):84–89.
- Tang Yixiang, Lou Baiyang, Liang Duoping. Investigation on crystallization and mechanical properties of poly(butylene succinate) / nano kaolin blends[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2011(5):84–89.
- [20] Lau H C, Bhattacharya S N, Field G J. Melt strength of polypropylene: Its relevance to thermoforming[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1998, 38(11):1 915–1 923.
- [21] Song D, Wang K, Shen J N, et al. Effects of organic montmorillonite (OMMT) and pre-orientation on property of poly(l-lactic acid)(PLLA) / ethylene propylene diene monomer (EPDM) blends[J]. *Polymers*, 2020, 12.doi:10.3390/polym12010106.
- [22] Wu D F, Wu L, Wu L F, et al. Nonisothermal cold crystallization behavior and kinetics of polylactide / clay nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science, Part B*, 2007, 45(9):1 100–1 113.
- [23] Song Z J, Huang X L, Lu X L, et al. Improvement of microstructures and properties of poly(lactic acid) / poly(ϵ -caprolactone) blends compatibilized with polyoxymethylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(31).doi:10.1002/app.46536.
- [24] Papageorgiou G Z, Papageorgiou D G, Chrissafis K, et al. Crystallization and melting behavior of poly(butylene succinate) nanocomposites containing silica-nanotubes and strontium hydroxyapatite nanorods[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(2):678–692.
-
- (上接第 33 页)
- [12] 崔嘉明, 杨大志. 脊柱转移瘤治疗策略: 3D 打印技术与精准治疗带来的优势[J]. *中国组织工程研究*, 2019, 23(36):5 875–5 881.
- Cui Jiaming, Yang Dazhi. Treatment strategy of spinal metastasis: Advantages brought by 3D printing technology and precision treatment[J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, 2019, 23(36):5 875–5 881.
- [13] 阳范文, 尹朝辉, 冼彩虹, 等. PCL / 528 / 碳纳米管三元共混体系的结构与性能[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(10):40–45.
- Yang Fanwen, Yin Zhaohui, Xian Caihong, et al. Structure and properties of PCL / 528 / carbon nanotube ternary blends[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(10):40–45.
- [14] 阳范文, 陈海莲, 赵珊, 等. 一种纤维增强 PCL 复合材料及其制备方法: CN110804292A[P]. 2020-02-18.
- Yang Fanwen, Chen Hailian, Zhao Shan, et al. A fiber reinforced PCL composite and its preparation method: CN110804292A[P]. 2020-02-18.
- [15] 毛龙, 刘跃军, 范淑红. 聚吡咯改性层状黏土 / 聚己内酯抗菌纳米复合材料的制备与性能[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(8):1 726–1 732.
- Mao Long, Liu Yuejun, Fan Shuhong. Preparation and properties of polypyrrole modified layered clay / poly(ϵ -caprolactone) antibacterial nanocomposites[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2019, 40(8):1 726–1 732.
- [16] 柳蔚洲, 欧阳阅翰. PCL / 硫酸钡抗菌复合材料的制备与性能[J]. *合成材料老化与应用*, 2019, 48(3):88–91.
- Liu Weizhou, Ouyang Yuehan. The preparation and properties of PCL / BaSO₄ antibacterial composite[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2019, 48(3):88–91.
- [17] 李玥, 张恒飞, 孟静静, 等. 聚己内酯 / 纳米氧化锌抗菌静电纺丝膜的制备及性能表征[J]. *中国塑料*, 2018, 32(8):65–71.
- Li Yue, Zhang Hengfei, Meng Jingjing, et al. Preparation and characterization of polycaprolactone / nano zinc oxide antibacterial electrospinning film[J]. *China Plastics*, 2018, 32(8):65–71.
- [18] 向声焱, 焦志伟, 马昊鹏, 等. 聚己内酯 / 纳米羟基磷灰石复合材料的 3D 打印及性能[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(8):122–125, 130.
- Xiang Shengyi, Jiao Zhiwei, Ma Haopeng, et al. 3D printing and properties of PCL / nano-HA composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(8):122–125, 130.