

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.03.010

水分散法制备 3D 打印用 PP 粉末的可行性

杨旭生¹, 汪艳^{1,2}, 冯丽¹

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073; 2. 广东银禧科技股份有限公司, 广东东莞 523000)

摘要: 采用水分散法制备选择性激光烧结用聚丙烯 (PP) 粉末, 使用普朗尼克 (F108) 作为表面活性剂, 成功验证了水分散法的可行性。对 PP 在水中分散效果的若干因素进行了研究, 包括表面活性剂的添加量、PP 的添加量、成核剂的添加量、PP 的熔体流动速率等原料配比因素以及温度、搅拌转速等反应条件的影响。表面活性剂添加量少于 10 g 则无法得到 PP 粉末, 在表面活性剂添加量为 10~60 g 范围内, 表面活性剂添加量与 PP 成粉率成正比, 表面活性剂添加量为 60 g 以上时, PP 的成粉率变化不大; PP 的添加量达到 10 g 以上时, PP 的成粉质量在 7 g 左右; 白炭黑作为成核剂对 PP 的分散效果影响很大, 并且 PP 的成粉率在白炭黑添加量为 0.15 g 时达到最大值, 为 57.6%; PP 的熔体流动速率 (MFR) 与其成粉率成正比, PP 的 MFR 由 20 g/(10 min) 增加到 41.3 g/(10 min) 时, PP 的成粉率由 48.6% 增加到 56.4%。改变加热温度、降温方式对 PP 成粉率的影响不大, 而搅拌转速对 PP 分散效果的影响显著, 搅拌转速与 PP 的成粉率成正比, 在搅拌转速为 1 500 r/min 时, PP 的成粉率达到最大值, 为 72.5%。水分散法制备的 PP 粉末球形度高、表面光滑、流动性好。

关键词: 水分散法; 高分子粉末; 聚丙烯; 选择性激光烧结; 制备

中图分类号: TQ316 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)03-0050-06

Feasibility on Preparing Polypropylene Powder for 3D Printing by Water Dispersion Method

Yang Xusheng¹, Wang Yan^{1,2}, Feng Li¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

2. Guangdong Silver Age Sci. & Tech. Co., Ltd., Dongguan 523000, China)

Abstract: Water dispersion method was used to prepare polypropylene (PP) powder for selective laser sintering, the use of Pluronic (F108) as a surfactant successfully verifies the feasibility of the water dispersion method. Several factors affecting the dispersion of PP in water were studied, the factors involve in the amount of raw materials include the amount of surfactant added, the amount of PP added, the amount of nucleating agent added, the melt flow rate (MFR) of PP and the reaction conditions including temperature, rotating speed. When the amount of surfactant is less than 10 g, the PP powder can not be obtained, and in the range of 10~60 g, it is directly proportional to the rate of PP powder formation. When the amount of surfactant is 60 g or more, the rate of PP powder formation changes little. When the amount of PP is more than 10 g, the quality of the PP powder is about 7 g. The effect of carbon-white as nucleating agent on dispersion is great, and the rate of PP powdering is the largest when the amount of carbon-white added is 0.15 g. The MFR of PP is proportional to the pulverized rate of PP. When the MFR of PP is increased from 20 g/(10 min) to 41.3 g/(10 min), the rate of pulverization of PP is from 48.6% to 56.4%. Changing the heating temperature and the cooling method has little effect on the rate of PP powder, and the stirring speed has a significant effect on the PP dispersion effect. The speed is proportional to the rate of PP powder formation, and the maximum rate of powder formation is 72.5% at the speed of 1 500 r/min. PP powder prepared by water dispersion method has high sphericity, smooth surface and good fluidity.

Keywords: water dispersive method; polymer powder; polypropylene; selective laser sintering; preparation

基金项目: 广东省引进创新创业团队计划资助项目 (2013C071)

通讯作者: 汪艳, 教授、研究生导师, 主要从事 3D 打印选择性激光烧结高分子粉末材料的研究 E-mail: wangyan.wict@163.com

收稿日期: 2018-01-12

引用格式: 杨旭生, 汪艳, 冯丽. 水分散法制备 3D 打印用 PP 粉末的可行性 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(3):50-55.

Yang Xusheng, Wang Yan, Feng Li. Feasibility on preparing polypropylene powder for 3D printing by water dispersion method[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):50-55.

选择性激光烧结(SLS)是发展最快、最为成功的3D打印技术之一,其突出优点是可以处理多种材料包括高分子、金属和陶瓷等,高分子材料具有成型温度低、激光功率小等优点,成为应用最早、最广泛的SLS成型材料^[1-3]。聚丙烯(PP)作为四大通用塑料之一,具有原料来源丰富、生产成本低、密度小、化学稳定性、电绝缘性和耐热性好、易加工等优点,然而其在SLS领域中的应用仍然处于研究阶段,其粉末的制备是需要解决的主要问题。

PP粉末常用的制备方法有机械粉碎法^[4-7]和溶剂沉淀法^[8-13]两种,机械粉碎法需用深冷设备,其加工能耗高,细粉收率低,需要进行多次粉碎,并且制得的PP粉末形貌不规则,流动性差;溶剂沉淀法需要使用大量苯、二甲苯等有机溶剂,PP粉末中亦存在有机溶剂的残留。两种方法都有一定局限性,限制了PP粉末在SLS上的应用,不少科研工作者^[14-15]采用其它方法探索研究PP粉末的制备工艺,但是均难以应用于市场。笔者使用一种鲜有提及的粉末制备方法——水分散法用于探索研究PP粉末的制备工艺,具有规模化生产PP粉末的可能性。

1 水分散法原理

在溶剂沉淀法的原理中,PP作为一种结晶性非极性高分子聚合物,在常温下很难发生熔融和溶解过程,在高温下能溶于苯等非极性有机溶剂中,进而发生溶解降温结晶等过程得到微米级PP粉末。笔者研究的初衷是使用水作为溶剂替代苯等非极性溶剂,然而水是一种极性的小分子,是非极性高分子PP的劣溶剂,PP在水中的吸水率仅在0.01%左右,因此使用水作为溶剂有着极大的挑战性。

水和油两种不溶流体通过添加乳化剂可以使得两个组分均匀存在,类比于此,水分散法的研究思路是在高温高压下成为黏流态的PP与水在某种乳化剂的作用下,使得PP在水中均匀存在,水在水分散法中的作用是作为分散介质并使PP形成球状粉末,然后通过降温等过程,使PP冷却结晶成为微米级粉末,进而用于SLS工艺。

2 实验部分

2.1 主要原料

PP粒料:HJ730,韩国三星达道尔公司;

十二烷基硫酸钠、羟乙基纤维素:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

普朗尼克(Pluronic):F108,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

白炭黑:M-5,卡博特公司;

钛白粉:R-818,山东杰晨化工有限公司。

2.2 主要仪器及设备

电子天平:J/2500型,上海精密科学仪器有限公司;

高压反应釜:CJ(k)-1型,威海新元化工机械有限公司;

循环水真空泵:SHB-ⅢS型,郑州恒岩仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9246A型,上海精宏实验设备有限公司;

陶瓷研钵:Ø80 mm,上海隆拓仪器设备有限公司;

分样筛:孔径为150 μm(100目),绍兴市上虞龙翔精密仪器厂;

转矩流变仪:RM-200A型,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪:YK-3650,东莞友科自动化设备有限公司。

2.3 PP粉末制备流程

将PP、表面活性剂、水、成核剂等主要原料加入容积为1 L的高压反应釜中,升温至一定温度,保温30 min,控制一定的搅拌转速,然后降至100℃以下,取出黏度很大的产物,用大量水洗涤产物,溶解表面活性剂,然后通过抽滤、烘干、研磨等步骤得到PP产物。PP粉末的制备流程如图1所示。

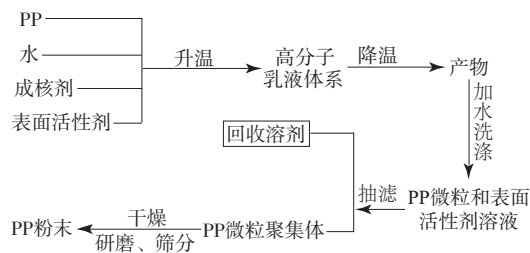


图1 PP粉末的制备流程

2.4 性能表征

在水分散法乳液体系中,分散效果的好坏决定了产物粒径的大小,分散效果越好其产物数量越多,其粒径越小。SLS工艺要求的粉末粒径基本在150 μm以下,因此将制备的PP产物使用100目(孔径为150 μm)分样筛进行筛分,记筛分产物的总质量为 m ,记过100目分样筛的产物质量为 m_1 ,定义过100目分样筛的产物为粉末,未过分样筛的产物为颗粒,那么,PP的成粉率(w)按式(1)计算:

$$w = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 水分散法的可行性验证

笔者使用3种表面活性剂对水分散法进行可行性研究,3种表面活性剂按照图1中PP粉末的制备流程进行实验,表面活性剂的添加量均为50 g,水的添加量为300 mL,PP的添加量为5 g,加热温度为210℃,搅拌转速为1000 r/min,降温方式为自然降温。表面活性剂对PP的分散效果列于表1。

表1 使用不同表面活性剂时PP的分散效果

表面活性剂	现象
十二烷基硫酸钠	无分散效果,在水面上方存在熔融后又冷却的PP团聚体
羟乙基纤维素	无分散效果,在水面上方存在熔融后又冷却的PP团聚体
Pluronic (F108)	有分散效果,PP以颗粒形态存在

由表1可以看出,使用Pluronic (F108)可成功地完成PP的分散,可以作为表面活性剂使用。为验证表面活性剂十二烷基硫酸钠和羟乙基纤维素添加量对PP的分散效果是否有影响,改变两者的添加量分别为5,20,80,120 g进行实验,结果表明,所有实验均证明该表面活性剂对PP无分散效果。

通过对3种表面活性剂的比较和分析发现,十二烷基硫酸钠对PP无法起到分散作用的原因主要在于其分子较小,其分散效果不如高分子表面活性剂;羟乙基纤维素无法起到分散作用的原因在于在高温下丧失表面活性剂的作用;Pluronic (F108)作为一种高分子表面活性剂在高温下仍有很强的增溶乳化能力,因此能够起到乳化分散的作用。

3.2 原料对比对PP分散效果的影响

(1) 表面活性剂添加量对成粉率的影响。

设置加热温度为210℃,搅拌转速为1000 r/min,降温方式为自然降温,反应釜容积为1 L,水的添加量为300 mL保持不变,成核剂白炭黑的添加量为0.15 g,改变表面活性剂Pluronic (F108)的添加量配置不同比例的分散液,在同等PP添加量(8 g)的情况下,表面活性剂添加量与PP成粉率的关系曲线如图2所示。

由图2可以看到,水分散法对表面活性剂的需求量很大,在添加量为10 g以下时,无法得到PP粉末,在实验中可观察到在水面上方存在熔融后又冷却的PP团聚体,说明表面活性剂未起到分散的作用;在一定范围(10~60 g)内,随着表面活性剂添加量的增加,PP的成粉率几乎呈线性增长,说明在该范围内,表面活性剂的增加量与其分散效果成正比,且在实验现象中可观察到大颗粒逐渐减少,细

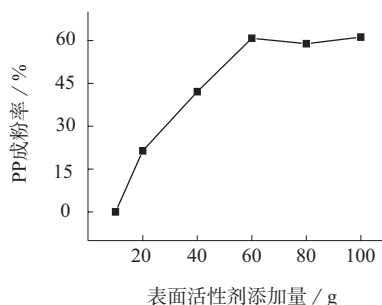


图2 表面活性剂添加量与PP成粉率的关系曲线

微粉末颗粒逐渐增多;然而在表面活性剂达到一定含量(60 g)后,成粉率随表面活性剂的增加变化不大,说明其分散能力趋于稳定。表面活性剂的添加量对PP分散效果的影响在于表面活性剂的添加量越大,整个反应体系的黏度越大,PP黏性流体在体系中均匀分散后,会有更好的乳化分散效果。

(2) PP添加量对PP成粉率的影响。

设置加热温度为210℃,搅拌转速为1000 r/min,降温方式为自然降温,水的添加量为300 mL,成核剂白炭黑的添加量为0.15 g,表面活性剂Pluronic (F108)的添加量为80 g,改变PP原料的添加量,测量PP的成粉质量并计算其成粉率,PP添加量与成粉率和成粉质量的关系曲线如图3所示。

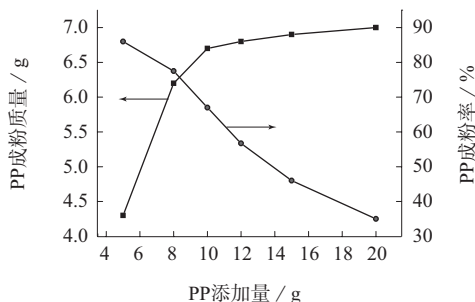


图3 PP添加量与成粉率和成粉质量关系曲线

从图3可以看出,当PP添加量在10 g以下时,随着PP添加量的增加,PP的成粉质量明显增大;当PP添加量超过10 g后,PP的成粉质量随着PP添加量的增加而变化不明显,PP的成粉质量在7 g左右,说明PP的成粉质量在加入PP原料后是先增加后趋于稳定,在水和表面活性剂等原料含量固定的情况下,能够得到的粉末质量的能力是一定的,此外,实验发现,在超出体系的分散能力后,未成粉末的PP最终多以颗粒存在。从图3还可以看出,PP的成粉率随着PP添加量的增加而降低,当PP添加量为5 g时,PP的成粉率能够达到86%,但是成粉质量相对较少,仅为4.3 g;随着PP添加量的增加,PP的成粉质量逐渐增大,但成粉率不断降低,PP添

加量与PP成粉率成反比。

(3) 成核剂添加量对PP成粉率的影响。

设置加热温度为210℃,搅拌转速为1000 r/min,降温方式为自然降温;水的添加量为300 mL,PP的添加量为10 g,表面活性剂Pluronic (F108)的添加量为80 g,不同成核剂添加量与PP成粉率的关系曲线如图4所示。

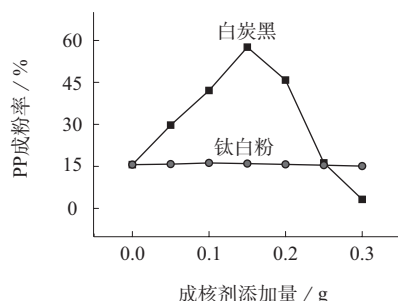


图4 成核剂添加量与PP成粉率的关系曲线

由图4可以发现,在未添加任何成核剂时,PP的成粉率为15.6%,非常低;添加白炭黑作为成核剂对PP成粉率的影响显著,在白炭黑添加量为0.15 g时,PP的成粉率达到最大值,为57.6%;在白炭黑添加量达到0.3 g时,PP成粉率反而比不加白炭黑时低,仅为3.2%。可能原因是PP在结晶过程中晶核较少,PP球晶的尺寸较大,导致制备出大型PP微粒,而添加成核剂能够诱导PP异相成核,增加结晶数量,并使PP在降温结晶时形成晶核的均匀分散,所以添加成核剂对PP的分散效果有着非常显著的效果。白炭黑与钛白粉在理论上均能起到异相成核的作用,然而在图4中却发现,钛白粉没有产生效果,而白炭黑明显起到了效果,可能因为钛白粉的密度较大,在体系中沉降到底部,因此没有起到成核剂的作用。

(4) PP的MFR对PP分散效果的影响。

将PP在转矩流变仪中进行密炼30 min,在不同密炼温度下得到不同MFR的PP,以不同MFR的PP(10 g)作为原材料,设置加热温度为210℃,搅拌转速为1000 r/min,降温方式为自然降温,水的添加量为400 mL,表面活性剂Pluronic (F108)的添加量为80 g,成核剂白炭黑的添加量为0.10 g,在230℃和砝码载重2.16 kg条件下,按照ASTM D1238-2013测定MFR,结果列于表2。使用不同MFR的PP,PP的MFR与其成粉率的关系曲线如图5所示。

由图5可以发现,PP的MFR与其成粉率成正比,未经过密炼的PP的MFR为20 g/(10 min),其

表2 PP的MFR测试结果

项目	密炼温度 / ℃							
	190	200	210	220	230	240	250	
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	20	23.2	25.9	29.1	32.0	34.8	38.5	41.3

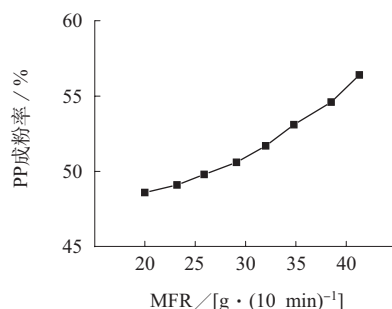


图5 PP的MFR与其成粉率的关系曲线

成粉率为48.6%;PP经过密炼后,其分子链断裂,导致PP的MFR逐渐增大,当密炼温度为250℃时,MFR达到41.3 g/(10 min),其成粉率达到56.4%。水分散法乳液体系中PP的MFR越大,其分散效果越好。原因是MFR越高,流动性越好,分子量越小,所以加入相同质量的PP原料,会含有更多数量的较短分子链,在乳液体系中的分散更为均匀,在冷却结晶时会形成更多更小的晶粒,有助于形成更多更小的PP粉末。

3.3 反应条件对PP的分散效果的影响

(1) 温度对PP成粉率的影响。

设置搅拌转速为1000 r/min,PP的添加量为10 g,水的添加量为400 mL,表面活性剂Pluronic (F108)的添加量为80 g,成核剂白炭黑的添加量为0.10 g,改变加热温度和降温方式,加热温度和降温方式与PP成粉率的关系曲线分别如图6、图7所示。

由图6可以看出,在加热温度为180℃时,PP的成粉率为0%,实验可发现,在水面上方存在熔融后又冷却的PP团聚体;在加热温度为185℃以上时,PP能够熔融并形成黏性流体,然后进入水和表面活性剂体系中发生分散。此外,在加热温度为185℃以上时,加热温度对PP成粉率的影响不大,说明温度因素仅为水分散法提供一种环境,提高加热温度并不能增加成粉率。调节降温速度能够控制PP结晶的速度,对最终产物PP粉末的粒径在理论上有着一定的影响,在实验中,反应釜通过水冷降温、自然降温、控温降温三种不同方式得到三种不同的降温速度,但是从图7可以发现,三种降温方式得到的PP成粉率变化不大,说明降温速度对分散效果的影响不大。

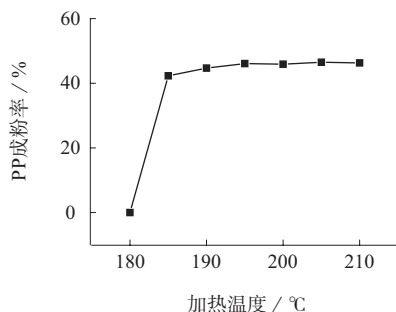


图6 加热温度与PP成粉率的关系曲线

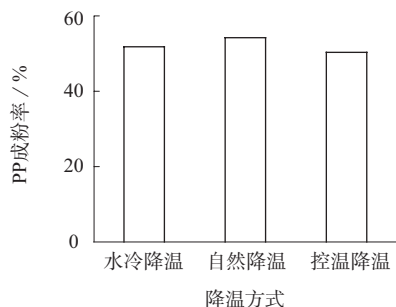


图7 降温方式与PP成粉率的关系曲线

(2) 搅拌速度对PP成粉率的影响。

设置加热温度为210℃,降温方式为自然降温,水的添加量为300 mL,PP的添加量为10 g,表面活性剂Pluronic (F108)的添加量为80 g,成核剂白炭黑的添加量0.10 g,搅拌速度与PP成粉率的关系曲线如图8所示。

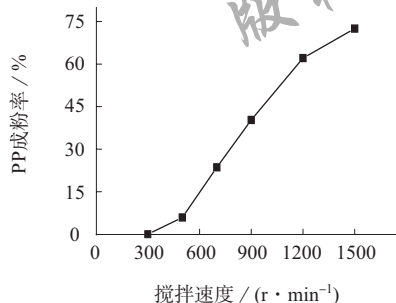


图8 搅拌速度与PP成粉率的关系曲线

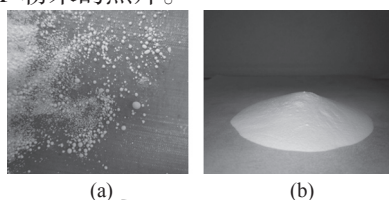
从图8可看到,搅拌速度对PP的分散效果有着重要的影响,搅拌速度与PP的成粉率成正比,当搅拌转速小于300 r/min时,无法得到PP粉末,实验可发现,PP全部为大粒径颗粒,说明表面活性剂对PP有分散效果但是分散效果很差;当搅拌转速在500 r/min以上时,其产物中有粉末出现,并且搅拌转速越大,PP的分散效果越好,成粉率越高,当搅拌转速为1500 r/min时,PP的成粉率达到最大值,为72.5%。提升搅拌速度可使PP更均匀地分散在体系中,降低大颗粒出现的可能性,大幅度增加成粉率。

此外,反应釜的容积为1 L,添加300,400,

500 mL的水对PP成粉率的影响很大,水越多PP的分散效果越差,成粉率越低。原因在于反应釜中搅拌桨仅为单层,且在釜内1/4高度的位置,搅拌引起的分散效果很难传递到离搅拌叶更远的地方,所以水的添加量相对反应釜容积来说较少。笔者认为,提高反应釜搅拌转速或者采用多层搅拌桨以及非匀速转动的搅拌桨将会有更好的分散效果。

3.4 PP粉末的表征

图9为未通过100目分样筛的PP颗粒和自由堆积的PP粉末的照片。



a—未通过100目分样筛的PP颗粒;

b—通过100目分样筛自由堆积的PP粉末

图9 未通过100目分样筛的PP颗粒和自由堆积的PP粉末的宏观形貌

从图9a可以看到,水分散法制备的PP颗粒有较宽的粒径分布,观察可以发现,PP颗粒的球形度都很高,颗粒的表面非常光滑;从图9b可以看到,通过100目分样筛的PP粉末具有高的球形度和光滑表面。PP粉末的触摸手感滑腻,通过玻璃仪器长颈漏斗能够自然流出,且粉末的堆积角小于30°。

4 结论

水分散法的原理具有可行性。选择Pluronic (F108)作为表面活性剂成功制备出PP粉末。各因素对PP的分散效果都有一定的影响,其中表面活性剂的添加量达到60 g时,水与表面活性剂体系的分散效果达到最好;PP的添加量超过10 g时,PP的成粉质量变化不明显;白炭黑添加量在0.15 g时对PP的分散效果最好;提高PP的MFR,PP的成粉率增大;温度对PP的成粉率没有影响;搅拌转速为1500 r/min时,PP的成粉率最高,达到72.5%。

通过水分散法制备的PP粉末粒径分布较为分散,成粉率较低,但粉末的球形度高、表面光滑、流动性好,是一种优质的PP粉末。

参考文献

- [1] 闫春泽,史玉升,杨劲松,等.高分子材料在选择性激光烧结中的应用——(I)材料研究的进展[J].高分子材料科学与工程,2010,26(7):170-174.
Yan Chunze, Shi Yusheng, Yang Jinsong, et al. Application of Polymeric materials in selective laser sintering——(I) Research development of the polymeric materials[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2010, 26(7): 170-174.

- [2] 闫春泽,史玉升,杨劲松,等. 高分子材料在选择性激光烧结中的应用——(II) 材料特性对成形的影响 [J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(8):145–149.
- Yan Chunze, Shi Yusheng, Yang Jinsong, et al. Application of Polymeric materials in selective laser sintering——(II) Effects of polymer characteristics on forming[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2010, 26(8):145–149.
- [3] 史玉升,闫春泽,魏青松,等. 选择性激光烧结 3D 打印用高分子复合材料 [J]. 中国科学: 信息科学,2015,45(2):204–211.
- Shi Yusheng, Yan Chunze, Wei Qingsong, et al. Polymer based composites for selective laser sintering 3D printing technology[J]. Scientia Sinica Informationis, 2015, 45(2):204–211.
- [4] 李正仁. 热塑性粉末涂料的生产方法 [J]. 现代涂料与涂装,2007,10(6):38–41.
- Li Zhengren. Manufacture of thermoplastic powder coatings[J]. Modern Paint and Finishing, 2007, 10(6):38–41.
- [5] 铁生年,李星,李昀珺. 超细粉体材料的制备技术及应用 [J]. 中国粉体技术,2009,15(3):68–72.
- Tie Shengnian, Li Xing, Li Yunjun. Preparation technology and application of ultrafine powder materials[J]. China Powder Science and Technology, 2009, 15(3):68–72.
- [6] 龚俊,贾如磊,侯运丰. 常温下低密聚乙烯的湍流超细粉碎研究 [J]. 兰州理工大学学报,2006,32(6):79–81.
- Gong Jun, Jia Rulei, Hou Yunfeng. Ultra-fine comminution of LDPE with turbulence milling at atmospheric temperature[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2006, 32(6):79–81.
- [7] 广东银禧科技股份有限公司. 选择性激光烧结聚丙烯粉末材料的制备及应用方法: 中国,104031319A[P]. 2014-09-10.
- Guangdong Silver Age Sci. & Tech. Co., Ltd.. Preparation and application of selective laser sintered polypropylene powder material:CN,104031319A[P]. 2014-09-10.
- [8] 马云鹏. 选择性激光烧结用聚丙烯粉末的制备研究 [D]. 广州: 广东工业大学,2016.
- Ma Yunpeng. Study on preparation and application in selective laser sintering of polypropylene powders[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2016.
- [9] 汪艳. 一种用于选择性激光烧结的聚丙烯粉末材料及其制备方法: 中国,105802012A[P]. 2016-04-18.
- Wang Yan. Polypropylene powder material for selective laser sintering and its preparation method:CN, 105802012A[P]. 2016-04-18.
- [10] 张建斌,张全福,徐春艳,等. 溶剂法制备尼龙 1212 粉末工艺研究 [J]. 工程塑料应用,2004,32(1):22–24.
- Zhang Jianbin, Zhang Quanfu, Xu Chunyan, et al. Technological research of nylon 1212 powder with solvent method[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(1):22–24.
- [11] 张永攀. SLS 用 T_g 可控的 PS 球形颗粒的制备研究 [D]. 广州: 广东工业大学,2015.
- Zhang Yongpan. A study on the preparation of polystyrene microspheres with controllable glass transition temperature for selective laser sintering[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2015.
- [12] 齐迪. 用于选择性激光烧结高分子材料的制备与成型研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学,2016.
- Qi Di. Study on preparation and molding of polymer materials used for selective laser sintering[D]. Qingdao University of Science & Technology, 2016.
- [13] Schmidt J, Sachs M, Blümel C, et al. A novel process route for the production of spherical LBM polymer powders with small size and good flowability[J]. Powder Technology, 2014, 261(261):78–86.
- [14] 郭宝华,陈曦,徐军,等. 一种平均粒径可控的制备高堆积密度聚酰胺粉体的方法: 中国,200410088820.7[P]. 2005-06-08.
- Guo Baohua, Chen Xi, Xu Jun, et al. A method for preparing high bulk density polyamide powder with controlled average particle size:CN,200410088820.7[P].2005-06-08.
- [15] McClain D M. Process for the preparation of finely divided thermoplastic resin:US,4329304[P].1982-05-11.

(上接第 43 页)

- 2-aminopyridine and 1,10-phenanthroline:Structural, optical, thermal and morphological studies[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2015,215(21):584–591.
- [11] Yoon M S, Santra M, Ahn K H. Preparation of luminescent lanthanide polymers by ring-opening metathesis polymerization[J]. Tetrahedron Letters, 2015, 56(41):5 573–5 577.
- [12] Zhang Jinli, Chen Bowei, Luo Xuan, et al. Eu(III) complex-doped PMMA having fast radiation rate and high emission quantum efficiency[J]. Chinese Chemical Letters, 2012, 23(8):945–948.
- [13] Gao Baojiao, Shi Nan, Qiao Zongwen. Structure and luminescent property of complexes of aryl carboxylic acid-functionalized polystyrene with Eu(III) and Tb(III) ions[J]. Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 150(21):565–574.
- [14] Gao Baojiao, Fang Li, Men Jiying. Studies on preparation, structure and fluorescence emission of polymer-rare earth complexes composed of aryl carboxylic acid-functionalized polystyrene and Tb(III) ion[J]. Polymer, 2012, 53(21):4 709–4 717.
- [15] 魏菁华,高丽君,刘欢,等. 丙烯酸酯类聚氨酯/衣康酸铕光致发光材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用,2017,45(1):12–16.
- Wei Jinghua, Gao Lijun, Liu Huan, et al. Preparation and properties of poly(urethane-methacrylate)/itaconic acid europium photoluminescence materials[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(1):12–16.
- [16] George T M, Sajan M J, Gopakumar N, et al. Bright red luminescence and triboluminescence from PMMA-doped polymer film materials supported by Eu^{3+} -triphenylphosphine based β -diketonate and 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 2016, 317(7):88–99.
- [17] Shunmugam R, Tew G N. Dialing in color with rare earth metals:facile photoluminescent production of true white light[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2007, 18:940–945.