

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.015

PVC/竹粉复合材料制备

玉澜¹, 陈燕萌¹, 黄祖强², 胡华宇², 张燕娟²

(1. 广西科技师范学院, 广西来宾 546199; 2. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘要:在固相反应器中对竹粉进行机械活化乙酰化改性,将改性竹粉与聚氯乙烯(PVC)混合均匀,热压成型制备PVC/竹粉复合材料。考察催化剂浓硫酸用量、乙酸酐用量、机械活化时间和温度对复合材料力学性能的影响,并对改性前后的竹粉及其复合材料断面进行表征。结果表明,当乙酸酐与改性竹粉的物质的量之比为3.5:1、机械活化温度为80℃、机械活化时间为60 min、催化剂浓硫酸用量为乙酸酐质量的0.5%时,复合材料的弯曲强度为41.29 MPa,拉伸强度为20.87 MPa;傅立叶变换红外光谱分析表明,竹粉被成功进行乙酰化改性。X射线衍射分析表明,机械活化降低了竹粉结晶度,无定形区增加,提高了反应活性;扫描电子显微镜分析表明,在机械力作用下,竹粉纤维束被打断,比表面积增加;改性竹粉复合材料的断面形貌分析表明,竹粉在PVC中分散较均匀,无团聚现象,复合材料断面上没有空隙,改性竹粉与PVC粘结性较好。

关键词:机械活化;竹粉;聚氯乙烯;复合材料

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)02-0086-06

Preparation of PVC/Bamboo Powder Composites

Yu Lan¹, Chen Yanmeng¹, Huang Zuqiang², Hu Huayu², Zhang Yanjuan²

(1. Guangxi Science & Technology Normal University, Laibin 546199, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Bamboo powders were modified by mechanical activation and acetylation in a solid state reactor. Then the modified bamboo powder and polyvinyl chloride (PVC) were mixed to prepare PVC/bamboo composites. The effects of catalyst concentrated sulfuric acid dosage, acetic anhydride dosage, mechanical activation time and mechanical activation temperature on the mechanical properties of composites were investigated. The products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that the flexural strength of the PVC/bamboo powder composite is 41.29 MPa and the tensile strength is 20.87 MPa when the amount of substance ratio of acetic anhydride to bamboo powder is 3.5:1, mechanical activation temperature is 80℃ and activation time is 60 min. The results of FTIR analysis show that the bamboo powder is successfully acetylated. XRD analysis results show that mechanical activation decreases crystallinity, increases amorphous region, and improves reactivity. SEM analysis results show that the bamboo fiber bundles are broken and the specific surface area increases under the action of mechanical force. The analysis of the section morphology of the composites show that the bamboo powder in PVC is uniformly distributed without agglomeration and there are no voids in the composite section, and the adhesion between modified bamboo powder and PVC is good.

Keywords: mechanical activation; bamboo powder; polyvinyl chloride; composite

竹子在我国种植区域非常广泛,资源丰富,竹林面积超过6300万亩,竹材在我国的经济建设中发挥着重要作用^[1]。竹子具有许多优点,生长速

度快、可再生、产量高、材质轻便、强度高、成本低等特点,被广泛用于各个行业。由于竹纤维具有良好的力学性能,可用于复合材料的增强材料,目前竹塑

基金项目: 广西来宾市科技局(来科转193212),广西糖资源工程技术研究中心培育建设项目(桂科AD16450040)

通信作者: 胡华宇,硕士,教授,主要从事天然高分子改性及深加工研究 E-mail: 404631785@qq.com

收稿日期: 2020-11-18

引用格式: 玉澜,陈燕萌,黄祖强,等. PVC/竹粉复合材料制备[J]. 工程塑料应用,2021,49(2): 86-91.

Yu Lan, Chen Yanmeng, Huang Zuqiang, et al. Preparation of PVC/bamboo powder composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 86-91.

复合材料已成为研究的热点之一^[2]。竹纤维主要成分是纤维素、半纤维素和木质素,其表面含有大量的羟基基团,具有较强的亲水性和极性,结晶度较高,反应活性低,而聚氯乙烯(PVC)表现为非极性和疏水性^[3-4]。因此,这两种物质制备复合材料时其力学性能往往很不理想,主要是因为竹纤维和PVC的界面相容性差^[5-7]。目前,需要解决的关键问题是如何提高增强材料和基体材料的界面相容性,从而制备出性能优良的复合材料^[8]。郭红军^[9]用NaOH溶液对竹粉进行预处理,降低竹纤维的表面极性,提高了复合材料的力学性能和吸水性能。范武略等^[10]利用丙酮溶液对竹粉进行预处理,改善竹塑复合材料的界面相容性,复合材料的综合性能得到提高。黄慧等^[11]利用乙酸酐对竹粉进行酯化改性,研究表明,经过改性的竹粉与基体间的界面黏合性得到明显改善。以上对竹纤维的改性研究都是在液相中进行,需要消耗大量的溶剂,工艺也比较复杂,成本高,而且产生的废液容易污染环境,所以寻找一种工艺简单、绿色环保、溶剂消耗小的改性方法有重要意义。笔者所在课题组^[12-13]对纤维质固体废物进行机械活化效果的研究结果表明,机械力破坏了植物纤维的晶体结构、增加不定型区、自由羟基含量提高,化学反应活性明显增大。笔者^[14]利用机械活化对竹粉进行硅烷偶联改性,研究表明,材料的界面相容性和力学性能得到明显改善。在此研究基础上,对竹粉进行机械活化乙酰化表面改性,将改性竹粉与PVC共混制备竹塑复合材料,研究了复合材料的力学性能及界面相容性,探讨了机械活化改性机理,为竹子的高附加值利用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

竹粉:广西柳州融安县丰园竹木加工有限公司;
乙酸酐、98%浓硫酸、无水乙醇:分析纯;西陇化工股份有限公司;

PVC:工业级,南宁化工股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N型;日本日立公司;

平板硫化机:XLB25-D型,江双力集团湖州星力橡胶机械制造公司;

机械活化固相反应器、球磨机:自制;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪;Nicolet IS10型,美国Thermo Fisher Scientific公司;

X射线衍射仪(XRD):Ultima IV型,日本理光公司;

电子万能试验机:DNS-100型,长春试验机研究所有限公司。

1.3 样品制备

(1) 竹粉的机械活化乙酰化改性。

将竹粉粉碎、过60目(0.25 mm)筛,于105℃的烘箱中烘干至恒重,备用。

在机械活化固相反应器中加入500 cm³研磨球介质,并将竹粉、乙酸酐及催化剂浓硫酸按一定比例混合好后加入其中,在球磨机上研磨,按实验设计要求,进行机械活化强化乙酰化改性,将样品烘干、密封、保存、备用。

(2) PVC/竹粉复合材料的制备。

将改性竹粉和PVC按一定比例混合均匀,装入自制模具并置于平板硫化机中热压成型。模压工艺为:模压时间12 min,模压压力8 MPa,模压温度180℃。

1.4 性能测试

弯曲强度按GB/T 9341-2008测试,弯曲速度为2.0 mm/min。

拉伸强度按GB/T 1040-2006测试,拉伸速度为5.0 mm/min。

FTIR分析:用FTIR仪对样品的分子基团进行表征,扫描波数范围为500~4000 cm⁻¹。

SEM分析:对样品表面及断面进行喷金处理,用SEM观察其形貌。

XRD分析:用XRD仪对样品的结晶结构表征分析,测量范围为2 θ =10°~40°。

2 结果与讨论

2.1 机械活化温度对复合材料力学性能的影响

固定机械活化时间为60 min,乙酸酐与改性竹粉物质的量之比为3:1,浓硫酸用量为乙酸酐质量的0.5%,不同机械活化温度时复合材料的力学性能如图1所示。

由图1可知。随着机械活化温度上升,复合材料的力学性能明显提高。原因是随着活化温度升高,反应物分子间的碰撞次数增加,有利于竹粉的乙酰化改性,而且温度的升高破坏了竹纤维分子内氢键,提高了竹纤维的反应活性,进而提高了乙酰化改性效率。当温度上升到80℃时,复合材料的力学性能最高,此时的乙酰化反应趋于平衡,竹纤维的乙酰化率最高,所以复合材料力学性能最好,竹纤维与

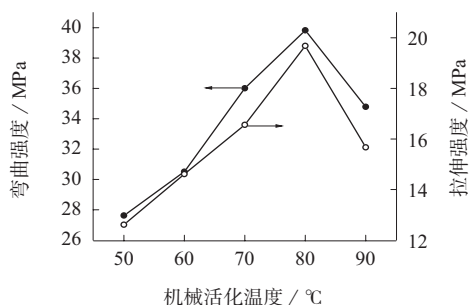


图1 不同机械活化温度时复合材料的力学性能

PVC 的界面相容性处于最佳状态^[14];当温度升高到 90℃时,复合材料力学性能下降。这是因为温度过高竹纤维易降解,乙酸酐也容易挥发,导致竹纤维乙酰化率下降。因此机械活化温度以 80℃为宜。

2.2 机械活化时间对复合材料力学性能的影响

固定机械活化温度为 80℃,乙酸酐与改性竹粉物质的量之比为 3:1,浓硫酸用量为乙酸酐质量的 0.5%,不同机械活化时间时复合材料的力学性能如图 2 所示。

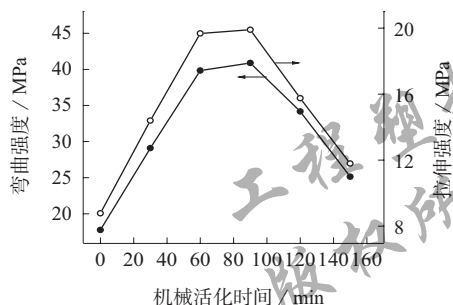


图2 不同机械活化时间时复合材料的力学性能

由图 2 可知,复合材料的力学性能随机械反应时间的延长呈现先增大后减小的趋势,在 0~60 min,随着机械反应时间延长,复合材料的力学性能增长明显。原因是在机械力作用下,随着机械反应时间延长,竹粉颗粒更加细化,增加了其比表面积,提高竹粉的化学改性效率。而且机械活化破坏了竹纤维分子间的氢键作用,使氢键稳定性下降^[15],提高了竹纤维的乙酰化改性效率。在 60~90 min 时,复合材料的力学性能趋于平稳。说明竹粉改性过程中,在 60~90 min 时反应基本达到平衡,竹粉的表面改性接近完成,所以该阶段竹粉与 PVC 的界面相容性最好,复合材料的力学性能达到最大。超过 90 min 后,复合材料力学性能开始下降,原因是球磨时间过长,会使竹粉颗粒过小,易发生团聚现象,减弱竹粉与 PVC 的界面相容性,故复合材料的力学性能下降。综合考虑,机械活化时间为 60 min 为宜。

2.3 乙酸酐用量对复合材料力学性能的影响

固定浓硫酸用量为乙酸酐质量的 0.5%,机械活化时间为 60 min,机械活化温度为 80℃,不同乙酸酐用量时复合材料的力学性能如图 3 所示。

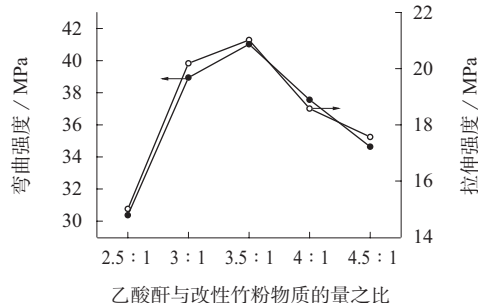


图3 不同乙酸酐用量时复合材料的力学性能

竹粉乙酰化过程,其实就是竹纤维素分子链上的羟基发生乙酰化反应生成纤维素酯,但由于乙酰化反应是可逆反应且反应体系中存在副反应以及酸对纤维的降解作用等因素的影响,所以竹纤维素分子链上的羟基不可能完全被乙酰化。从图 3 可知,当乙酸酐与改性竹粉物质的量之比由 2.5:1 增加到 3:1 时,复合材料的力学性能增加明显。主要原因是增加乙酸酐用量,乙酰化反应是向正反应方向进行,竹粉的乙酰化率得到提高;当乙酸酐与改性竹粉物质的量之比为 3.5:1 时,复合材料的力学性能最好。说明此时经过乙酰化改性的竹粉与 PVC 的界面相容性达到最佳。继续增加乙酸酐用量,复合材料的力学性能反而下降。原因是副反应加剧,过多的乙酸酐容易水解产生乙酸会对竹粉的降解也加大,致使力学性能下降。因此选择乙酸酐与改性竹粉物质的量之比为 3.5:1。

2.4 催化剂用量对复合材料力学性能的影响

固定机械活化时间为 60 min,机械活化温度为 80℃,乙酸酐与改性竹粉物质的量之比为 3.5:1,不同催化剂浓硫酸用量(为乙酸酐质量的百分数)时复合材料的力学性能如图 4 所示。

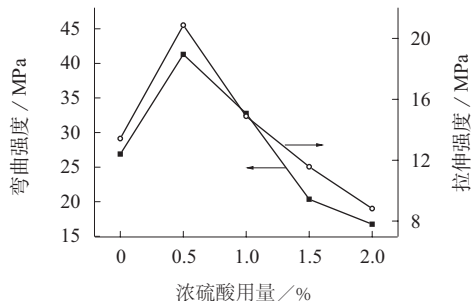


图4 不同浓硫酸用量(为乙酸酐质量的百分数)时复合材料的力学性能

由图4可知,当催化剂浓硫酸的用量从0%增加到0.5%时,复合材料的力学性能增加较快,表明浓硫酸对竹粉的乙酰化改性有显著影响。原因可能是因为浓硫酸使竹粉中的羟基活化,从而提高竹粉的反应活性。但继续增加浓硫酸用量,复合材料的力学性能下降明显。主要原因是作为催化剂的浓硫酸具有强氧化性和强腐蚀性,酸过多会使竹纤维素降解,并且反应过程中会有副产物纤维素硫酸酯或纤维素磺/乙酸酯混合酯产生,从而影响乙酰化的进行^[16],乙酰化过程中浓硫酸用量越高,这些过程就会越剧烈,并且过多的酸会使产物变黄甚至变黑。因此,反应过程中需严格控制催化剂浓硫酸用量,以0.5%为宜。

2.5 最佳工艺条件试验

在单因素基础上,得出竹粉改性的最佳工艺条件为:机械活化温度为80℃、机械活化时间为60 min、乙酸酐与改性竹粉物质的量之比为3.5:1、催化剂浓硫酸用量为乙酸酐质量的0.5%。在最佳工艺条件下进行三次平行试验,得出改性竹粉复合材料的弯曲强度平均值为41.29 MPa,拉伸强度平均值为20.87 MPa。

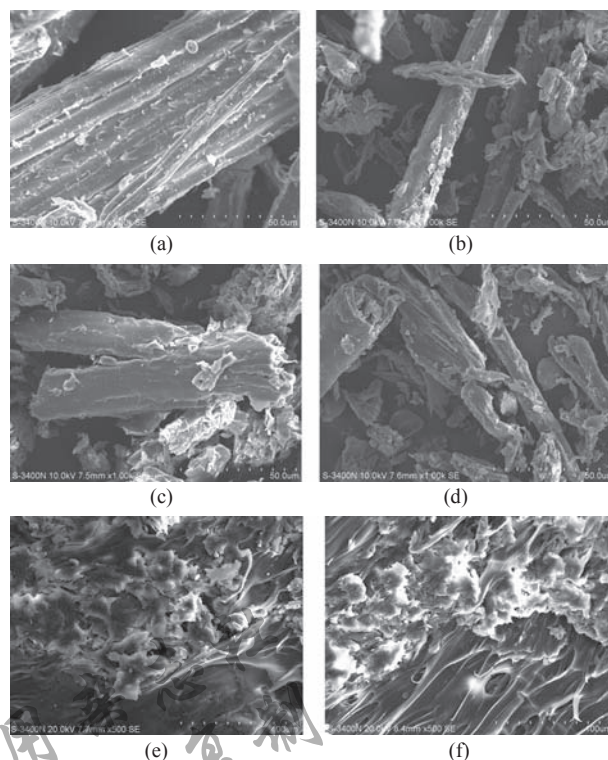
2.6 SEM分析

竹粉改性前后及其复合材料断面的SEM照片如图5所示,其中,图5a为原竹粉的SEM照片,图5b~图5d为在机械活化温度为80℃、乙酸酐与改性竹粉物质的量之比为3.5:1、催化剂浓硫酸用量为乙酸酐质量的0.5%条件下,机械活化时间分别为60、90、120 min时改性竹粉的SEM照片,图5e为未改性竹粉复合材料断面的SEM照片,图5f为最佳工艺条件改性竹粉复合材料断面的SEM照片。

由图5a可知,未改性竹粉颗粒呈纤维束状结构,表面光滑,这都是天然植物纤维具有的特征^[17];由图5b可知,在机械力作用下,竹粉颗粒的纤维束发生分裂、崩解,比表面积增大;由图5c可知,随着机械活化时间延长,竹纤维束分裂、崩解程度更严重;由图5d可知,竹纤维的束状结构逐步消失,变成碎片状,竹粉颗粒更细小;由图5e可知,竹粉在PVC中有团聚现象,分散不均匀,复合材料断面上有空隙,竹粉与PVC粘结性不好;由图5f可知,竹粉在PVC中分散较均匀,没有团聚现象出现,复合材料断面上没有空隙,竹粉与PVC的粘结性较好。

2.7 XRD分析

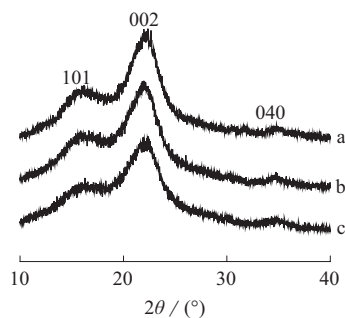
在机械活化温度为80℃、乙酸酐与改性竹粉物



a—原竹粉;b—机械活化60 min竹粉;
c—机械活化90 min竹粉;d—机械活化120 min竹粉;
e—未改性竹粉复合材料断面;f—最佳条件改性竹粉复合材料断面

图5 竹粉改性前后及其复合材料断面的SEM照片

质的量之比为3.5:1、催化剂浓硫酸用量为乙酸酐质量的0.5%条件下,机械活化时间分别为0、60、90 min时竹粉的XRD谱图如图6所示。由图6可以看出,竹粉机械活化改性前后的XRD曲线的晶面都有101,002和040三个晶面,其中002晶面的衍射峰最明显,040晶面的衍射峰最不明显,说明机械力的作用没有改变纤维素I的晶型,仍为单斜晶系。随着机械活化的进行,相对于没有进行机械活化的曲线a,曲线b和c的002晶面的衍射峰逐渐消弱,峰形变宽,说明竹粉的结晶区在机械力的作用下被破坏,结晶度降低,无定形区增加,反应活性得到提高^[18]。

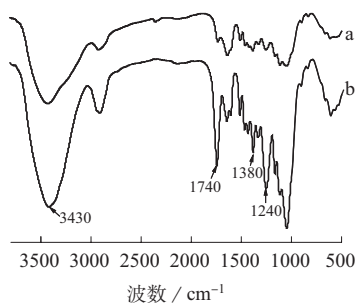


机械活化时间 a—0 min;b—60 min;c—90 min

图6 不同乙酰化时间时竹粉的XRD谱图

2.8 FTIR 分析

原竹粉和最佳工艺条件改性竹粉的 FTIR 谱图如图 7 所示。



a—原竹粉; b—最佳工艺条件改性竹粉

图 7 竹粉改性前后的 FTIR 谱图

由图 7 可以看出,经过乙酰化改性的竹粉在 1740 cm^{-1} 处出现羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,在 1380 cm^{-1} 处出现 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰,在 1240 cm^{-1} 处出现乙酰基的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,以上特征峰表明,竹粉被成功进行乙酰化改性^[19]。

3 结论

(1) 竹粉改性的最佳工艺条件为:机械活化温度为 80°C 、机械活化时间为 60 min 、乙酸酐与改性竹粉物质的量之比为 $3.5:1$ 、催化剂浓硫酸用量为乙酸酐质量的 0.5% 。在此条件下制备的改性竹粉复合材料的弯曲强度为 41.29 MPa ,拉伸强度为 20.87 MPa 。

(2) SEM 分析表明,竹粉在机械力的作用下,其颗粒的形貌发生了明显变化,纤维束被打断,比表面积增加。XRD 分析表明,机械活化降低了竹粉的结晶度,无定形区增加,反应活性得到提高。FTIR 图谱分析表明,竹粉成功进行乙酰化改性。

参考文献

- [1] 李岚,朱霖,朱平.中国竹资源及竹产业发展现状分析[J].南方农业,2017,11(1):6-9.
Li Lan, Zhu Lin, Zhu Ping. Analysis on the development status of bamboo resources and bamboo industry in China[J]. Southern Agriculture, 2017, 11(1):6-9.
- [2] 胡玉安,何梅,宋伟,等.竹塑复合材料界面改性研究现状及展望[J].江西农业大学学报,2019,41(1):114-123.
Hu Yuan, He Mei, Song Wei, et al. Research status and development trend of interfacial modification of bamboo-plastic composite[J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2019, 41(1):114-123.
- [3] 李文豪,吴义强,李萍,等.竹纤维/聚乳酸可降解复合材料相容界面构建进展[J].材料导报,2018,32(17):3 076-3 082.
Li WenHao, Wu Yiqiang, Li Ping, et al. Construction of compatible interfaces for bf/pla biodegradable composites:a review[J]. Materials Review, 2018, 32(17):3 076-3 082.
- [4] 唐梦菲,王明杰,陈瑶,等.酸酐改性硫酸盐木质素增强 HDPE 复合材料的物理力学性能[J].西北林学院学报,2020,35(2):202-207.
Tang Mengfei, Wang Mingjie, Chen Yao, et al. Physical and mechanical properties of HDPE-based composites reinforced with anhydrides modified industrial waste lignin[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2020, 35(2):202-207.
- [5] 刘玉星,王进,邓卫萍,等.PVC/竹片木塑复合材料制备工艺[J].工程塑料应用,2017,45(7):65-68.
Liu Yuxing, Wang Jin, Deng Weiping, et al. Preparation of wood plastic composite with PVC film / bamboo[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(7):65-68.
- [6] 韩宁宁,王训道,陈琦,等.植物纤维改性方法及其增强复合材料研究进展[J].化工新型材料,2020,48(3):9-13.
Han Ningning, Wang Xunqiu, Chen Qi, et al. Research progress in modification of plant fiber and its application as reinforcing material in composite[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(3):9-13.
- [7] 王春,徐欣蕾,杨彪.聚乙醇醇缩丁醛作为界面改性剂制备聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯/竹粉复合材料[J].中国塑料,2018,32(6):119-123.
Wang Chun, Xu Xinqiang, Yang Biao. Preparation and properties of poly(butyleneadipate-co-terephthalate) / bamboo powder composites with polyvinyl butyral as interfacial modifier[J]. China Plastics, 2008, 32(6):119-123.
- [8] 赵泊祺,路琴,张薇,等.不同增韧剂对 PLA/稻壳木塑复合材料力学性能影响[J].工程塑料应用,2020,48(1):24-29.
Zhao Boqi, Lu Qin, Zhang Wei, et al. Effects of different toughening agents on mechanical properties of PLA / rice husk wood-plastic composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2020, 48(1):24-29.
- [9] 郭红军.聚乙烯基竹塑复合材料的制备及性能研究[J].塑料工业,2019,47(8):43-46.
Guo Hongjun. Preparation and properties of polyethylene-based bamboo-plastic composites[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(8):43-46.
- [10] 范武略,罗婷,唐琨卓.溶液处理竹纤维对聚乳酸基体的性能影响[J].塑料科技,2020,48(9):86-89.
Fan Wulue, Luo Ting, Tang Kunzhuo. Effect of solution-treated bamboo fiber on the properties of polylactic acid matrix[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(9):86-89.
- [11] 黄慧,贺磊,余能富,等.酯化处理对竹材结构及热性能的影响[J].林业科技开发,2014,28(4):105-108.
Huang Hui, He Lei, Yu Nengfu, et al. Esterification influences on structure and thermal properties of bamboo[J]. China Forestry Science and Technology, 2014, 28(4):105-108.
- [12] 李庆华,朱云鹏,计静琦,等.机械活化法制备 PVC/MgO 复合板材导热性能研究[J].塑料科技,2019,47(7):6-11.

- Li Qinghua, Zhu Yunpeng, Ji Jingqi, et al. Study on thermal conductivity of PVC/MgO composite sheets prepared by mechanical activation[J]. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47(7):6–11.
- [13] 沈芳,余聪,李庆华,等. 基于机械球磨法的茂金属 PE/石墨/碳纳米管导电复合材料的制备及性能研究[J]. *应用化工*, 2019, 48(05):1 106–1 109.
- Shen Fang, Yu Cong, Li Qinghua, et al. Preparation and properties of metallocene PE/graphite/carbon nanotube conductive composites based on mechanical ball milling[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(5):1 106–1 109.
- [14] 玉澜,黄祖强,胡华宇,等. 机械活化强化硅烷改性竹粉/PVC 复合材料制备[J]. *应用化工*, 2018, 47(3):460–463.
- Yu Lan, Huang Zuqiang, Hu Huayu, et al. Study on mechanical activation strengthened silane modified bamboo/PVC composites[J]. *Applied Chemical Engineering*, 2018, 47(3):460–463.
- [15] 黄祖强,梁兴唐,高利,等. 机械活化甘蔗渣与丙烯酸(钠)的接枝共聚反应[J]. *化工学报*, 2009, 60(6):1 573–1 580.
- Huang Zuqiang, Liang Xingtang, Gao Li, et al. Graft co-polymerization of mechanically activated sugarcane bagasse and acrylic acid(sodium acrylate)[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2009, 60(6):1 573–1 580.
- [16] 陈渊,黄祖强,杨家添,等. 机械活化预处理甘蔗渣制备醋酸纤维素的工艺[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(9):374–380.
- Chen Yuan, Huang Zuqiang, Yang Jiatian, et al. Preparation technology of cellulose acetate from sugarcane bagasse by mechanical activation[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2010, 26(9):374–380.
- [17] 杨梅,丁琳,张燕娟,等. 机械活化/氢氧化钙协同作用对甘蔗渣的影响[J]. *广西大学学报:自然科学版*, 2016, 41(6):1 976–1 981.
- Yang Mei, Ding Lin, Zhang Yanjuan, et al. Synergistic effect of mechanical activation and calcium hydroxide on sugarcane bagasse[J]. *Journal of Guangxi University:Natural Science Edition*, 2016, 41(6):1 976–1 981.
- [18] 黄祖强,高利,梁兴唐,等. 机械活化甘蔗渣的结构与表征[J]. *华南理工大学学报:自然科学版*, 2009, 37(12):75–80.
- Huang Zuqiang, Gao Li, Liang Xingtang, et al. Structure and characterization of mechanically activated bagasse[J]. *Journal of South China University of Technology:Natural Science Edition*, 2009, 37(12):75–80.
- [19] 郭洪武,刘毅,付展,等. 乙酰化处理对樟子松木材耐光性和热稳定性的影响[J]. *林业科学*, 2015, 51(6):135–140.
- Guo Hongwu, Liu Yi, Fu Zhan, et al. Effect of acetylation treatment on light fastness and thermal stability of pinus sylvestris var. mongolica wood[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2015, 51(6):135–140.
- ~~~~~
- (上接第 85 页)
- merica Sinica, 2004(4):478–482.
- [9] 袁绍彦. 聚苯乙烯基复合材料形态、结构与性能的研究[D]. 成都:四川大学, 2004.
- Yuan Shaoyan. Study on morphologies, structures and properties of polystyrene composites[D]. Chengdu:Sichuan University, 2004.
- [10] 刘旭. 基于选取激光烧结的聚苯乙烯成型工艺及改性研究[D]. 西安:西安科技大学, 2016.
- Liu Xu. Research on molding process and modification of polystyrene based on Selective Laser Sintering[D]. Xi'an:Xi'an University of Science and Technology, 2016.
- [11] 杨来侠,陈梦瑶,宋娟. GF/碳酸钙复合改性 PS 选择性激光烧结实验[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(8):44–49.
- Yang Laixia, Chen Mengyao, Song Juan. Selective laser sintering experiment of polystyrene modified by calcium carbonate and glass fibre[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(8):44–49.
- [12] 杨来侠,周文明. 选择性激光烧结 PS/ABS 复合粉末成型件精度的实验研究[J]. *塑料工业*, 2017, 45(8):35–38.
- Yang Laixia, Zhou Wenming. Study on precision of PS/ABS composite powders formed parts based on selective laser sintering[J]. *China Plastics Industry*, 2017, 45(8):35–38.
- [13] 杨来侠,周文明,王勃,等. PS/ABS 复合粉末选择性激光烧结工艺参数的实验研究[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(5):57–62.
- Yang Laixia, Zhou Wenming, Wang Bo, et al. Experimental study on process parameters of PS/ABS composite powders based on selective laser sintering[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(5):57–62.
- [14] 齐迪. 用于选择性激光烧结高分子材料的制备与成形研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2016.
- Qi Di. Research on the preparation of selective laser sintering polymer materials and its forming process[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2016.
- [15] 徐超,王勃,杨来侠. 选区激光烧结工艺参数对 PS/PE 混合粉末成型精度的影响[J]. *塑料工业*, 2018, 46(8):64–68, 127.
- Xu Chao, Wang Bo, Yang Laixia. Effect of selective laser sintering process parameters on the forming precision of PS/PE hybrid powder[J]. *China Plastics Industry* 2018, 46(8):64–68, 127.
- [16] 杨来侠,杜康,桂玉莲,等. PS/PMMA 复合粉末选择性激光烧结成型精度工艺参数的研究[J]. *塑料工业*, 2019(8):47–50.
- Yang Laixia, Du Kang, Gui Yulian, et al. Study on process parameters of forming precision of PS/PMMA composite powder by selective laser sintering[J]. *China Plastics Industry*, 2019(8):47–50.