

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.08.023

硫酸钡的表面改性及其在 ABS 中的应用

邓鹏¹, 刘新平¹, 李永安¹, 彭鹤松¹, 冯才敏²

(1. 江西广源化工有限责任公司, 江西吉安 331500; 2. 顺德职业技术学院应用化工技术学院, 广东佛山 528333)

摘要: 分析了五种偶联剂对硫酸钡 (BaSO_4) 粉体的改性效果, 将改性 BaSO_4 粉体添加到丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 中, 研究了它们对 ABS/ BaSO_4 复合材料的熔体流动速率 (MFR)、密度及力学性能的影响, 并分析了断裂面形貌。结果表明: 改性 BaSO_4 粉体的表面接触角显著增大, 沉降体积变小, 其中钛酸酯偶联剂 (ZJ-131) 和铝酸酯偶联剂 (DL-411) 的改性效果最佳, 接触角分别为 111.4°C 和 108.1°C , 沉降体积均为 1.15 mL/g 。相对于添加未改性 BaSO_4 粉体的 ABS/ BaSO_4 复合材料, 添加改性 BaSO_4 粉体的 ABS/ BaSO_4 复合材料的密度和简支梁缺口冲击强度变化不大, MFR、弯曲强度和拉伸强度均有所提高, 其中, 铝酸酯偶联剂 (DL-411) 的综合改性效果最佳, ABS/ BaSO_4 复合材料的弯曲强度、拉伸强度、简支梁缺口冲击强度和 MFR 分别达到 68.86 MPa , 37.43 MPa , 17.41 kJ/m^2 和 8.73 g/(10 min) 。扫描电子显微镜观测结果表明, 改性 BaSO_4 粉体在 ABS 中的分散性变好。

关键词: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料; 硫酸钡; 偶联剂; 表面改性; 力学性能

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)08-0126-05

Surface Modification of BaSO_4 and Its Application in ABS Composites

Deng Peng¹, Liu Xinping¹, Li Yong'an¹, Peng Hesong¹, Feng Caimin²

(1. Jiangxi Guangyuan Chemical Co., Ltd., Jian 331500, China; 2. School of Applied Chemical Engineering, Shunde Polytechnic, Foshan 528333, China)

Abstract: The modification effect of barium sulfate (BaSO_4) powders modified by five kinds of coupling agents were analyzed. BaSO_4 powders were added into acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS) matrix as inorganic fillers to prepare ABS/ BaSO_4 composites. The effects of BaSO_4 on the melt flowrate (MFR), density and mechanical properties of ABS/ BaSO_4 composites were studied, and the fracture surface morphologies of composites were observed by SEM. The results show that contact angle of BaSO_4 significantly increases, and the settling volume decreases. The modification effects of titanate coupling agent (ZJ-131) and aluminate coupling agent (DL-411) on BaSO_4 powders are the best, the contact angle are 111.4°C and 108.1°C respectively and the settlement volume is all 1.15 mL/g . The density and Charpy notched impact strength of ABS/ BaSO_4 composite adding modified BaSO_4 powders do not change much, the MFR, bending strength and tensile strength are improved, compared to the ABS/ BaSO_4 composite adding unmodified BaSO_4 powders. Among them, the comprehensive modification effect of aluminate coupling agent (DL-411) on BaSO_4 powders is the best. The bending strength, tensile strength, Charpy notch impact strength of and MFR of ABS/ BaSO_4 composite are 68.86 MPa , 37.43 MPa , 17.41 kJ/m^2 and 8.73 g/(10 min) . The dispersivity of modified BaSO_4 powders in ABS is better by SEM observation.

Keywords: acrylonitrile-butadiene-styrene plastic; barium sulfate; coupling agent; surface modification; mechanical property

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 具有综合力学性能优异、易加工、制品尺寸稳定性及表面光泽性好等优点, 广泛应用于机械工业、电气工业和日常用品等领域^[1-5]。但是 ABS 价格较高, 在满足应用的情况下, 可以适当对 ABS 进行填充改性, 以便

降低其使用成本^[4-9]。硫酸钡 (BaSO_4) 作为填料能改善塑料制品的表面光泽度, 是一种功能性的填充剂, 广泛应用于塑料、涂料和橡胶等行业。 BaSO_4 的加入对 ABS 综合力学性能会产生一定的影响, 通常使用改性剂对 BaSO_4 进行处理, 以提高与基材之间

通讯作者: 邓鹏, 助理工程师, 主要从事非金属材料填充加工与应用研究 E-mail: 376999230@qq.com

收稿日期: 2018-06-26

引用格式: 邓鹏, 刘新平, 李永安, 等. 硫酸钡的表面改性及其在 ABS 中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(8): 126-130.

Deng Peng, Liu Xinping, Li Yong'an, et al. Surface modification of BaSO_4 and its application in ABS composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8): 126-130.

的粘结,但不同改性剂的改性效果不一^[10-16],刘玉敏等^[11]采用高剪切混合乳化机对纳米BaSO₄进行湿法改性,取得了较好的效果,但改性剂的添加量大,且湿法改性后的干燥过程容易发生二次团聚。笔者采用工业化的干法改性,避免了二次团聚的问题,考察了五种不同偶联剂对BaSO₄表面改性效果,分析了它们的物理化学性质,并将它们应用在ABS中,制备出一系列ABS/BaSO₄复合材料,测试了ABS/BaSO₄复合材料的力学性能和熔体流动速率等指标,为BaSO₄的表面改性及其在ABS工程塑料中的实际应用提供实验依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS:PA-757,台湾奇美公司;

研磨硫酸钡粉体:GY-6000,江西广源化工有限责任公司;

硅烷偶联剂:KH-550,江西晨光新材料有限公司;

钛酸酯偶联剂:ZJ-105,ZJ-131,广州市中杰化工科技有限公司;

铝酸酯偶联剂:DL-411,佛山市圣亿塑料化工有限公司;

硅烷偶联剂:KH-560,佛山市圣亿塑料化工有限公司;

N,N'-亚乙基双硬脂酰胺(EBS):B50,市售;

硬脂酸:SA-1818,市售;

硬脂酸锌:AV-320,市售;

复合抗氧剂:抗氧剂1010和168按质量比1:1混合,北京极易化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM):SU8010型,日本日立公司;

高速搅拌机:GRH-10D型,阜新鑫克机械制造有限公司;

注塑机:ZX-80型,震雄集团公司;

双螺杆挤出机:SHJ-36型,南京杰恩特机电有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:ZRZ1452型,美斯特工业系统(中国)有限公司;

冲击试验机:ZBC1400-B型,美斯特工业系统(中国)有限公司;

电子万能力学试验机:CMT6104型,美斯特工业系统(中国)有限公司;

直读式电子比重计:DH-300型,北京仪特诺电子科技有限公司。

1.3 BaSO₄粉体的改性工艺

在高速加热混合机中,用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂作为改性剂对BaSO₄粉体进行改性,具体配料质量比、改性温度和改性时间设计列于表1。

表1 BaSO₄粉体改性工艺表

BaSO ₄ 粉体/g	偶联剂牌号	偶联剂用量/g	温度/℃	改性时间/min	备注
1000	-	-	-	-	-
1000	KH-550	15	120	30	偶联剂用30 g乙醇稀释
1000	ZJ-105	15	120	30	偶联剂用30 g乙醇稀释
1000	ZJ-131	15	120	30	将偶联剂加热熔融成液体
1000	DL-411	15	120	30	将偶联剂加热熔融成液体
1000	KH-560	15	120	30	偶联剂用30 g乙醇稀释

1.4 试样制备

按表2配方称量原料,在高速搅拌机中混合均匀,然后在挤出机上混炼,挤出造粒,挤出加工温度为210~230℃;粒子干燥后用注塑机加工成标准测试试样,注塑温度为210~220℃,静置24 h后进行测试。所有测试数据取5个试样测试结果的平均值。加入未改性BaSO₄粉体的ABS/BaSO₄复合材料命名为1[#]试样,加入分别用硅烷偶联剂(KH-550)、钛酸酯偶联剂(ZJ-105)、钛酸酯偶联剂(ZJ-131)、铝酸酯偶联剂(DL-411)和硅烷偶联剂(KH-560)改性BaSO₄粉体的ABS/BaSO₄复合材料依次命名为2[#],3[#],4[#],5[#],6[#]试样。

表2 ABS/BaSO₄复合材料配方

组分	配比/份
ABS	100
硬脂酸锌	5
硬脂酸	0.6
EBS	4
复合抗氧剂	0.3
BaSO ₄ 粉体	10

1.5 性能测试与表征

吸油值参照GB/T 19281-2014测试,整个测试过程要求在5 min内完成;

接触角参照GB/T 18396-2001测试;

沉降体积参照GB/T 19281-2014测试;

密度参照GB/T 1033.1-2008测试;

MFR参照GB/T 3682-2000测试,压力为2.16 kg,温度为230℃;

拉伸强度参照 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲强度参照 GB/T 9341-2008 测试,弯曲速率为 20 mm/min;

简支梁缺口冲击强度参照 GB/T 1043.1-2008 测试,冲锤能量为 2 J,跨度为 40 mm;

断面形貌分析:将试样经液氮脆断后,断面经喷金处理,采用 SEM 观察其形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 不同偶联剂改性 BaSO₄ 粉体的性能

不同偶联剂改性 BaSO₄ 粉体的性能列于表 3。

表 3 不同偶联剂改性 BaSO₄ 粉体的性能

项目	偶联剂牌号					
	未加	KH-550	ZJ-105	ZJ-131	DL-411	KH-560
吸油值 / [mL · (100 g) ⁻¹]	22	18	12	13	14	15
接触角 / (°)	0	42.3	51.9	111.4	108.1	48.7
沉降体积 / (mL · g ⁻¹) (30 min)	3.3	2.3	0.9	1.15	1.15	1.35
沉降体积 / (mL · g ⁻¹) (60 min)	2.3	1.4	0.9	1.15	1.15	1.1

由表 3 可以看出,采用偶联剂处理后, BaSO₄ 粉体的表面接触角显著增加,其中用 ZJ-131 铝酸酯偶联剂、DL-411 钛酸酯偶联剂改性的 BaSO₄ 粉体接触角最大,分别达到 111.4 °C 和 108.1 °C。用偶联剂处理后, BaSO₄ 粉体的沉降体积变小,其中用 ZJ-105 钛酸酯偶联剂、ZJ-131 钛酸酯偶联剂和 DL-411 铝酸酯偶联剂改性的 BaSO₄ 粉体的沉降体积较小,分别达到 0.9, 1.15 和 1.15 mL/g。由此可见,铝酸酯偶联剂和钛酸酯偶联剂的综合改性效果较好。用偶联剂改性后,除了 ZJ-105 钛酸酯偶联剂改性的 BaSO₄ 粉体黄变较为明显外,其它改性 BaSO₄ 粉体变化不大。BaSO₄ 粉体在改性前后,形貌未发生明显变化。硅烷偶联剂对含硅化合物中的 Si—OH 反应效率较高,结合较好,对其它类型的粉体结合相对较差;铝酸酯偶联剂和钛酸酯偶联剂是相对通用型的偶联剂,与 BaSO₄ 粉体表面的羟基都有较好的结合作用,从而提高了 BaSO₄ 粉体的表面接触角^[11-12]。

2.2 复合材料的密度

纯 ABS 及 ABS/BaSO₄ 复合材料的密度如图 1 所示。

由图 1 可以看出,相对于纯 ABS 的密度,添加 BaSO₄ 粉体后, ABS/BaSO₄ 复合材料的密度均有所增加;添加 10 份未改性 BaSO₄ 粉体的复合材料 (1[#] 试样) 的密度为 1.100 g/cm³,使用偶联剂改性

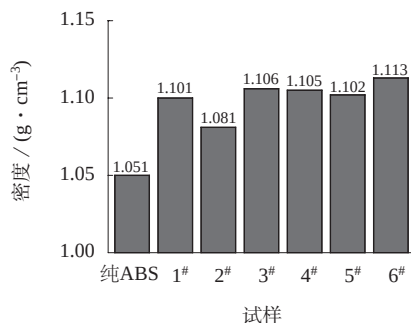


图 1 纯 ABS 及 ABS/BaSO₄ 复合材料的密度

BaSO₄ 粉体后,复合材料的密度变化不大,但大部分都稍有增大,而采用硅烷偶联剂 (KH-550) 改性 BaSO₄ 粉体制备的复合材料 (2[#] 试样) 的密度较低,为 1.081 g/cm³。

2.3 复合材料的熔体流动速率

纯 ABS 及 ABS/BaSO₄ 复合材料的 MFR 如图 2 所示。

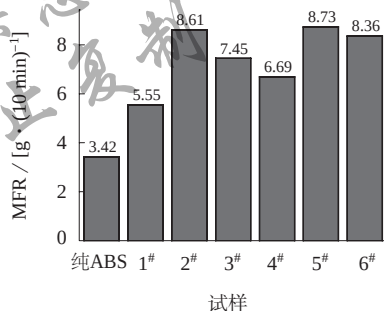


图 2 纯 ABS 及 ABS/BaSO₄ 复合材料的 MFR

由图 2 可以看出,相对于纯 ABS,添加 BaSO₄ 粉体后, ABS/BaSO₄ 复合材料的 MFR 都得到明显提高。原因是 BaSO₄ 粉体的加入导致复合材料密度增加,从而提高了复合材料的 MFR。不同偶联剂对 BaSO₄ 粉体进行表面改性后,其复合材料的 MFR 较未改性前都有所增加,其中,铝酸酯偶联剂 (DL-411) 改性的效果最佳,其复合材料的 MFR 最大,达到 8.73 g/(10 min)。原因是铝酸酯偶联剂具有较好的偶联作用和润滑性。

2.4 复合材料的力学性能

纯 ABS 及 ABS/BaSO₄ 复合材料力学性能测试结果列于表 4。

由表 4 可以看出,相对于纯 ABS,添加未改性 BaSO₄ 粉体后, ABS/BaSO₄ 复合材料的弯曲强度、拉伸强度和简支梁缺口冲击强度都下降,可见加入未改性 BaSO₄ 粉体对 ABS 力学性能损害明显;相对于加入未改性 BaSO₄ 粉体的 ABS/BaSO₄ 复合材料,加入改性 BaSO₄ 粉体的 ABS/BaSO₄ 复合材

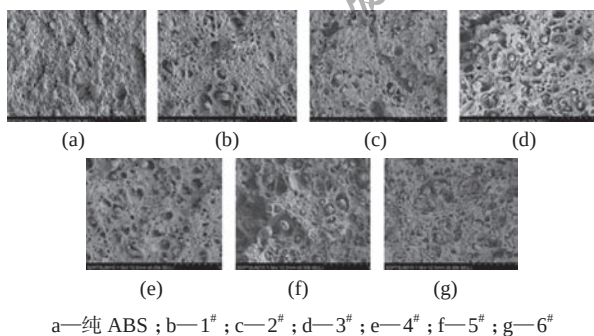
表4 ABS及ABS/BaSO₄复合材料的力学性能测试结果

试样 编号	弯曲强度 / MPa	拉伸强度 / MPa	简支梁缺口冲击 强度 / (kJ·m ⁻²)
纯 ABS	78.93	47.95	21.58
1 [#]	64.83	34.75	17.24
2 [#]	67.38	39.41	15.68
3 [#]	66.40	38.53	16.00
4 [#]	66.32	39.07	16.02
5 [#]	68.86	37.43	17.41
6 [#]	66.53	39.25	15.83

料的弯曲强度和拉伸强度都有所提高,其中,铝酸酯偶联剂(DL-411)改性BaSO₄粉体对复合材料弯曲强度提高效果最佳,从改性前的64.83 MPa提高到68.86 MPa;硅烷偶联剂(KH-550)改性BaSO₄粉体对复合材料拉伸强度提高效果最佳,从改性前的34.75 MPa提高到39.41 MPa。说明用偶联剂改性BaSO₄粉体,提高了与基材的结合力,提高了弯曲强度和拉伸强度。然而,相对于加入未改性BaSO₄粉体的ABS/BaSO₄复合材料,除加入铝酸酯偶联剂(DL-411)改性BaSO₄粉体的复合材料的简支梁缺口冲击强度略微提高外,其它复合材料的简支梁缺口冲击强度均有所降低,但变化不大。综合分析,加入铝酸酯(DL-411)改性BaSO₄粉体的ABS/BaSO₄复合材料的综合力学性能最好。

2.5 复合材料冲击断面的SEM分析

纯ABS及ABS/BaSO₄复合材料断面形貌的SEM照片(×5000)如图3所示。

a—纯ABS; b—1[#]; c—2[#]; d—3[#]; e—4[#]; f—5[#]; g—6[#]图3 纯ABS及ABS/BaSO₄复合材料断面形貌的SEM照片(×5000倍)

从图3可以看出,纯ABS断面有众多均匀的细孔,断面较为平整(见图3a)。添加未改性BaSO₄粉体的ABS/BaSO₄复合材料的断面呈现蜂窝状,孔洞变大(见图3b),说明BaSO₄与基体的相容性不佳。添加改性BaSO₄粉体的ABS/BaSO₄复合材料,BaSO₄在ABS基体中分散均匀性提高,但空洞变大(见图3c~图3g),说明BaSO₄表面改性对其与基材粘结性能的改善作用不大^[10-13]。

3 结论

(1) 改性BaSO₄粉体的表面接触角显著增大,

沉降体积下降,其中钛酸酯偶联剂(ZJ-131)和铝酸酯偶联剂(DL-411)的改性效果最佳,接触角分别增大到111.4℃和108.1℃,沉降体积均下降为1.15 mL/g。

(2) 相对于加入未改性BaSO₄粉体的ABS/BaSO₄复合材料,加入改性BaSO₄粉体的ABS/BaSO₄复合材料的弯曲强度、拉伸强度和MFR都得到提高,其中铝酸酯偶联剂(DL-411)改性的效果最佳,复合材料的弯曲强度、拉伸强度、简支梁缺口冲击强度和MFR分别达到68.86 MPa,37.43 MPa,17.41 kJ/m²和8.73 g/(10 min)。

(3) 从SEM照片看出,加入的改性BaSO₄粉体在ABS中的分散性变好。

参考文献

- [1] 朱凌波,李新功,杨凯,等.几种不同改性剂对稻草/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯复合材料性能的影响[J].复合材料学报,2018,35(7):1791-1799.
Zhu Lingbo, Li Xingong, Yang Kai, et al. Performance enhancement of straw/acrylonitrile-butadiene-styrene composites by several different kinds of modifiers [J]. Acta Materialiae, 2018, 35(7):1791-1799.
- [2] 李虹昆,王翠娜,吴琼,等.马来酸酐接枝ABS对木粉/ABS复合材料性能的影响[J].高分子通报,2018(2):53-58.
Li Hongkun, Wang Cuina, Wu Qiong, et al. Effect of maleic anhydride grafted ABS on the properties of wood flour/ABS composites[J]. Polymer Bulletin, 2018(2):53-58.
- [3] 朱凌波,唐钱,李佩琦,等.稻草纤维填充ABS复合材料的制备及性能研究[J].中国塑料,2017,31(9):73-80.
Zhu Lingbo, Tang Qian, Li Peiqi, et al. Preparation and properties of ABS/straw fiber composites[J]. China Plastics, 2017, 31(9):73-80.
- [4] 龙雪彬,薛斌,胡智,等.硫酸钡填充改性ABS塑料的性能研究[J].现代机械,2011(3):87-89.
Long Xuebin, Xue Bin, Hu Zhi, et al. Study on barium sulphate modified ABS[J]. Modern Machinery, 2011(3):87-89.
- [5] 张翔,彭鹤松,王光硕,等.CaCO₃的晶型对ABS/CaCO₃复合材料性能的影响[J].广东化工,2017,7(44):108-110.
Zhang Xiang, Peng Hesong, Wang Guangshuo, et al. The influence of CaCO₃ with different initial types on the properties of ABS/CaCO₃ composites[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(7):108-110.
- [6] 金诚,蔡梦军,吴秋芳.纳米CaCO₃高填充ABS复合材料的制备[J].合成树脂及塑料,2016,33(2):1-4.
Jin Cheng, Cai Mengjun, Wu Qiufang. Preparation of ABS/CaCO₃ composite filled with high content of nano-CaCO₃[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(2):1-4.
- [7] 彭鹤松,宋建强,李永安,等.超细滑石粉填充改性ABS的性能

- 研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9):130-133.
- Peng Hesong, Song Jianqiang, Li Yongan, et al. Study on properties of ABS filled with ultrafine talc[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9):130-133.
- [8] 余声平, 宋海峰, 石阳阳, 等. ABS / 改性高岭土复合材料的制备与表征[J]. 中国塑料, 2015, 29(11):55-60.
- Yu shengping, Song Haifeng, Shi Yangyang, et al. Synthesis and characterization of ABS / modified kaolin composite materials[J]. China Plastics, 2015, 29(11):55-60.
- [9] 赵薇, 汪瑾, 朱花竹, 等. Al_2O_3 对 ABS 复合材料导热性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2015, 27(1):46-48.
- Zhao Wei, Wang Jin, Zhu Huazhu, et al. Effect of alumina on the thermal conductivity of ABS composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(1):46-48.
- [10] 马晓坤, 王绍江, 张彦林, 等. 高抗冲钛白粉 / ABS 复合材料的制备[J]. 弹性体, 2015, 25(6):62-65.
- Ma Xiaokun, Wang Shaojiang, Zhang Yanlin, et al. Preparation of high-impact titanium dioxide / ABS composites[J]. China Elastomers, 2015, 25(6):62-65.
- [11] 刘玉敏, 刘悦. 偶联剂对纳米硫酸钡表面的改性研究[J]. 日用化学工业, 2015, 45(2):85-89.
- Liu Yumin, Liu Yue. Modification research of the effect of coupling agent on surface of nano barium sulfate[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2015, 45(2):85-89.
- [12] 刘运锦, 黄永峰, 黄海, 等. 不同改性剂对 ABS 复合材料力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2017(2):85-89.
- Liu Yunjin, Huang Yongfeng, Huang Hai, et al. Influence of different modifiers on the mechanical properties of ABS composites[J]. Plastics Science and Technology, 2017(2):85-89.
- [13] 彭鹤松, 宋世坤, 王光硕, 等. 不同改性剂对 ABS / $CaCO_3$ 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(10):126-130.
- Peng Hesong, Song Shikun, Wang Guangshuo, et al. Effects of different modifiers on properties of ABS / $CaCO_3$ composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(10):126-130.
- [14] 李永安, 彭鹤松, 宋世坤, 等. 钛酸酯偶联剂改性超细重碳酸钙填充的 ABS 复合材料性能研究[J]. 塑料助剂, 2017(4):33-37.
- Li Yongan, Peng Hesong, Song Shikun, et al. Study on properties of ABS composite filled with ultrafine heavy calcium carbonate modified by titanate coupling agent[J]. Plastics Additives, 2017(4):33-37.
- [15] 宋世坤, 彭鹤松, 李永安, 等. 硅烷改性剂对硅灰石填充 ABS 复合材料的性能影响[J]. 山东工业技术, 2017(21):244-245.
- Song Shikun, Peng Hesong, Li Yongan, et al. Effect of silane modifiers on the properties of ABS filled by wollastonite[J]. Shandong Industrial Technology, 2017(21):244-245.
- [16] 陈辉林, 付海, 何颖, 等. ABS 复合材料结构与力学性能研究[J]. 塑料科技, 2015, 42(10):51-54.
- Chen Huilin, Fu Hai, He Ying, et al. Study on structure and mechanical performances of ABS composites[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 42(10):51-54.
-
- (上接第 125 页)
- dition of ATBC on the preparation and properties of PLA / PCL filaments for FDM 3D printing[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(11):11168-11173.
- [8] 郭凌云, 袁建兵, 夏琰, 等. 选择性激光烧结技术构建 HA / PCL 骨组织工程支架的研究[J]. 口腔材料器械杂志, 2015, 24(2):64-68, 87.
- Guo Lingyun, Yuan Jianbing, Xia Yan, et al. Study on the fabrication of HA/PCL composite scaffolds using a selective laser sintering technique for bone tissue engineering[J]. Chinese Journal of Dental Materials and Devices, 2015, 24(2):64-68, 87.
- [9] Zein I, Hutmacher D W, Tan K C, et al. Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications[J]. Biomaterials, 2002, 23(4):1169-1185.
- [10] Cao Tong, Ho K H, Teoh S H. Scaffold design and in vitro study of osteochondral coculture in a three-dimensional porous polycaprolactone scaffold fabricated by fused deposition modeling[J]. Tissue Engineering, 2003, 9:103-112.
- [11] Zhao J, Guo L Y, Yang X B, et al. Preparation of bioactive porous HA / PCL composite scaffolds[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5):2942-2946.
- [12] 杨卫民, 迟百宏, 丁玉梅. 熔体微分三维打印机: 中国, 103692653B[P]. 2015-08-26.
- Yang Weimin, Chi Baihong, Ding Yumei. Melt differential 3D printer:CN, 103692653B[P]. 2015-08-26.
- [13] 迟百宏, 马昊鹏, 刘晓军, 等. 3D 打印参数对 TPU 制品力学性能的影响[J]. 塑料, 2017(2):9-12.
- Chi Baihong, Ma Haopeng, Liu Xiaojun, et al. The influence of 3D printing process parameters on the mechanical behavior of TPU products[J]. Plastics, 2017(2):9-12.
- [14] 于守武, 肖淑娟, 侯桂香, 等. 熔融共混法制备 PP / EVA / PP-g-MAH 复合材料的性能研究[J]. 塑料科技, 2014, 42(12):49-52.
- Yu Shouwu, Xiao Shujuan, Hou Guixiang, et al. Study on properties of PP / EVA / PP-g-MAH composites prepared through melt blending method[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(12):49-52.
- [15] Xiao Xiufeng, Huang Qiongyu, Liu Rongfang, et al. Nano-hydroxyapatite / polymer composite porous scaffold materials[J]. Acta Materialia Composita Sinica, 2008, 25(6):39-46.
- [16] 刘晓荣, 曹阳, 陈蕾, 等. 纳米 HA-PCL 复合生物材料的结晶行为研究[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2007, 30(11):1462-1466, 1474.
- Liu Xiaorong, Cao Yang, Chen Lei, et al. Crystallization behavior of nanosized hydroxyapatite- poly(ϵ -caprolactone) composite biomaterials[J]. Journal of Hefei University of Technology: Natural Science, 2007, 30(11):1462-1466, 1474.