

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.026

PVAL与常用天然高分子材料复合工艺的研究进展^{*}

邹倩,邱宝伟,王毅豪,刘耀文

(四川农业大学食品学院,四川雅安 625014)

摘要:根据近几年国内外的公开文献,综述了聚乙烯醇(PVAL)与几种常用天然高分子材料(壳聚糖、淀粉、木质素、纤维素、海藻酸钠、大豆蛋白)复合的制备工艺,对PVAL/天然高分子材料的性能及研究应用现状进行了简要阐述,并指出了上述复合材料今后发展的方向,最后对PVAL/天然高分子材料的发展和应用进行了展望。

关键词:聚乙烯醇;天然高分子材料;复合工艺

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0142-04

Research Progress in Composite Technology of Poly(vinyl alcohol) and Common Natural Polymer Materials

Zou Qian, Qiu Baowei, Wang Yihao, Liu Yaowen

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014, China)

Abstract : According to the published documents at home and abroad in recent years, the poly(vinyl alcohol) (PVAL) and several commonly used natural polymers (chitosan, starch, lignin, cellulose, sodium alginate, soy protein) composite preparation technology were reviewed. The properties and research and application status of PVAL / natural polymer material were briefly described. The future development direction of PVAL / natural polymer material was pointed out. Finally, the development and application of PVA / natural polymer material were prospected.

Keywords : poly(vinyl alcohol) ; natural polymer material ; composite technology

随着资源、环境与可持续发展的要求,以及石油能源的日趋紧缺,近年来可生物降解材料、环境友好型天然高分子材料和可再生动、植物资源的研究与开发引起了广泛的关注和重视。天然高分子材料是指来源于自然界中的动、植物及微生物资源,如壳聚糖、淀粉、木质素、纤维素、海藻酸钠、大豆蛋白等,其来源丰富且具有良好的生物降解性、相容性、安全性和经济性^[1-2]。利用它们制备的高分子材料在使用废弃后易被微生物降解,对环境无污染,属于环境友好型材料^[3],但因其自身结构和性质的特点,纯天然高分子材料存在力学性能和热稳定性较差,且熔体强度低及不耐水等缺陷,使其应用受到了很大的限制,促使人们对其进行改性研究。开发和利用天然高分子材料已成为当下研究的热点^[4-6]。

聚乙烯醇(PVAL)为白色粉末状、絮状或片状固体,由聚乙酸乙烯酯水解而得到,属于典型的水溶性聚合物,无毒、无腐蚀性,具有良好的生物相容性和安全性,同时其还具有很好的成膜性,能制备成透明、耐磨、强韧的薄膜,广泛应用于包装、医疗、化工等领域^[7]。其分子链中含有大量羟基和氢键,可与天然高分子材料发生交联形成致密的网络结构,从而增强复合材料的力学性能^[8-9]。因此通过物理和化学手段改性,将PVAL与天然高分子材料复合,对改善天然高分子材料性能和拓宽其应用领域有着相当重要的意义。国内

外已有大量研究者对PVAL与壳聚糖(CS)、淀粉、木质素、纤维素、海藻酸钠(SA)、大豆蛋白等天然高分子材料的复合改性进行了研究。

1 PVAL与CS

CS是甲壳质经过脱乙酰反应后的产物,其成膜性好且无毒,具有良好的生物相容性和可降解性能,容易修饰和改性^[10-11],在可食性保鲜涂膜包装领域的研究进展很快^[12]。李硕等^[13]称取一定量PVAL颗粒置于去离子水中,加热搅拌至溶解均匀,然后加入适量的乙酸溶液和不同质量的CS,并在室温下搅拌均匀,制得不同配比的混合纺丝液。通过改变纺丝电压、纺丝接收距离、纺丝液流量三个参数,探究其对PVAL/CS纳米纤维膜形态结构的影响,研究发现,复合纳米纤维具有一定的抗菌效果,且其直径与纺丝距离和纺丝液流量成正比,与纺丝电压成反比,优化的纺丝工艺条件为:纺丝电压21 kV,纺丝液流量0.2 mL/h,纺丝距离14 cm。

魏端雨等^[14]配置了质量分数为15%的PVAL溶液,按

^{*} 国家自然科学基金项目(51703147),四川省教育厅项目(16ZB0044),四川省大学生创新训练计划项目(201710626014)

联系人:刘耀文,博士,硕士生导师,研究方向为生物可降解包装材料

收稿日期:2017-08-24

所取 PVAL 质量的 0%,5%,10%,15% 及 20% 分别称取 CS, 加入到溶液中充分搅拌,然后加入一定量的硫酸、甲醛和曲拉通 X-405(发泡剂),继续搅拌一段时间后在 50~70℃ 的条件下烘烤成型,得到不同 CS 含量的 PVAL/CS 复合海绵。研究发现,PVAL/CS 复合海绵具有蜂窝状三维立体多孔网状结构,其吸水率高达 858%,且其抗菌性优于传统的 PVAL 缩甲醛海绵。刘文霞等^[15]将一定量的 CS 和 PVAL 分别加入到乙酸溶液和蒸馏水中,于 60℃ 下搅拌至溶解完全,然后将两者的混合溶液按不同的体积比进行混合,接着加入一定量的甘油,继续搅拌均匀并冷却至室温,置于 50℃ 烘箱中烘干,得到 PVAL/CS 共混膜,因 CS 与 PVAL 分子具有良好的相容性,且两者能够形成氢键,所以能较好地改善膜的力学性能和透气性能。王丹等^[16]分别将 CS 和 PVAL 溶于不同浓度的乙酸溶液中,并使两者按照不同的质量比进行混合,然后磁力搅拌 2 h,静置脱泡后得到纺丝液,采用静电纺丝装置进行纺丝,制得 PVAL/CS 混合纳米纤维膜,研究发现,纤维膜的平均直径随 CS 含量的降低而增大,可由 64 nm 增加到 216 nm,且吸水率随着 CS 含量的减小而增大,可从 80% 增加到 165.2%。张晓红等^[17]先将卤胺改性 CS 溶于 1% 的乙酸溶液中,PVAL 溶于去离子水中,然后将两者按不同的体积比混合,最后将混合溶液倒入聚四氟乙烯模具中,于 60℃ 真空干燥后得到卤胺改性 PVAL/CS 抗菌复合膜,抗菌性能测试表明,在接触该复合膜(CS:PVAL=1:4) 5 min 后,98.92% 的金黄色葡萄球菌和 100% 的大肠杆菌均已死亡,具有明显的抗菌效果,其在食品、医疗和生物领域具有广阔的前景。刘艳等^[18]将丙三醇作为增塑剂,与 CS 和 PVAL 溶液按一定比例混合搅拌均匀,加入少量氯化钡溶液,然后用该混合溶液对涤纶织物进行处理,并进行化学镀镍,研究发现,处理后的织物具有良好的耐腐蚀性能和电磁屏蔽效果,且其屏蔽效能在 40~80 dB 之间。目前 CS 与 PVAL 共混改性已有许多报道,其复合加工工艺也相对较完善,有效解决了 CS 单独作膜材料使用时存在的力学性能较差的缺陷,极大拓展了 CS 的应用范围。

2 PVAL 与淀粉

淀粉是以葡萄糖为单位构成的多聚体,分为直链淀粉和支链淀粉^[19],其来源极其广泛且具有可生物降解性,是制备可生物降解塑料的理想原料^[20-21],同时其在传统医学领域应用十分广泛。曾广胜等^[22]将淀粉在 60℃ 的条件下干燥 24 h,接着将其与甘油和氢氧化钠水溶液按一定配比混合搅拌 10 min,将 PVAL 与一定比例水混合,然后将上述两种溶液与碳酸钙、硬脂酸混合搅拌 5 min,最后将混合液置于挤出机中熔融挤出发泡,再通过四辊压延机制得 PVAL/淀粉复合发泡材料,研究发现,随着淀粉含量的增加,发泡材料

的密度呈先减小后增大的趋势,最小为 0.49 g/cm³,而回弹率的变化则与之相反,最大值为 86.6%。张蓉佳等^[23]将一定量的 PVAL 完全溶于蒸馏水中,然后将其与玉米淀粉按照 2:1,3:1,4:1 的比例在 90℃ 的条件下搅拌 1 h,待二者完全混合均匀后,将混合物冷却至室温,并采用流延法在有机玻璃板上成膜,最后烘干制得 PVAL/淀粉复合薄膜,研究发现,该复合薄膜的热稳定性较纯 PVAL 薄膜有所提高,且淀粉的加入能有效提高复合薄膜的刚性和储能模量。卞其波等^[24]将玉米淀粉颗粒加入到硫酸溶液中制备淀粉纳米晶(SN)分散液,然后称取一定量 PVAL、去离子水和丙三醇制备 PVAL 溶液,接着加入一定量的 SN 分散液,将二者混合搅拌均匀并进行超声处理,最后采用溶液流延法制得 PVAL/SN 复合膜。研究发现,复合膜的拉伸强度随着 SN 含量的增加呈先增加后降低的趋势,且当 SN 含量为 10% 时,其力学性能最好,此时拉伸强度为 54 MPa,高于纯 PVAL 膜的 47 MPa。淀粉与 PVAL 复合利用的研究热点主要集中在共混膜的制备上,制备方法主要为熔融共混法和溶液共混法,制得的共混膜具有较好的力学性能和生物降解性,且价格极具优势,具有相当广阔的市场应用前景。

3 PVAL 与木质素

木质素是一种可生物降解的天然多酚聚合物,广泛存在于木材、竹、草等造纸原材料中,是生物资源的重要来源之一^[25-26],其与高分子材料共混能提升优化材料性能,同时降低生产成本,具有极其广阔的应用前景^[27]。陈禾木等^[28]将 5 g PVAL 置于蒸馏水中溶解,并调节 pH 值为 10,接着将碱木质素溶解后倒入 PVAL 溶液中,滴加 1 mL 二甲基硅油和甲醛溶液搅拌反应 1 h,加入发泡剂后继续搅拌 5 min,最后置于 120℃ 烘箱中交联,固化得到 PVAL/碱木质素发泡材料,研究发现,其泡沫均匀、孔隙规则,且具有较好的生物相容性和热降解性。苏玲等^[29]以工业碱木质素和 PVAL 为原料,甲醛为交联剂,采用流延法制备 PVAL/碱木质素交联反应膜,实验结果显示,复合薄膜的氧气和二氧化碳透过量相较纯 PVAL 薄膜都明显增大,且交联提高了其耐水性,同时随甲醛含量的增加,其可见光区的透光率也逐渐增大,当甲醛含量为 2 mL 时,透光率达到最大值,为 15%。罗华超等^[30]对碱木质素进行胺化改性,然后将其引入到 PVAL 缩甲醛溶液中,制备 PVAL/胺化碱木质素发泡材料,研究发现,其具有较强的吸附性能,同时不会对环境造成污染,是一种性能良好的吸附剂和絮凝剂,在酸性条件下其絮凝效果更好,且当胺化碱木质素含量为 3 g/L 时,脱色率达到 73.52%。木质素价廉且资源丰富,但加工较困难,可对其进行改性后利用,目前针对木质素和 PVAL 的复合利用,主要是将碱木质素胺化或者加入甲醛作为交联剂制备发泡材料,今后二者的

研究应主要集中在解决加工工艺方面的问题上。

4 PVAL与纤维素

纤维素是自然界中分布最广且含量最多的一种多糖,其不溶于水 and 一般有机溶剂^[31]。随着纳米技术研究的不断深入,纳米级纤维素具有高拉伸弹性模量、高长径比、高弯曲强度和高结晶度等纳米特性,其除了用于传统工业外,还广泛用于化工和医药领域^[32-33]。徐德根等^[34]将稀释浓硫酸和微晶纤维素按一定比例混合搅拌反应,并进行干燥处理,制得纳米纤维素粉末,接着用复合塑化剂改性 PVAL,通过熔融加工成型法制备 PVAL/纳米纤维素纳米复合材料,研究表明,纳米纤维素在 PVAL 基体中有较好的分散性,其加入可提高 PVAL 的热稳定性和拉伸强度,但同时降低了断裂伸长率,当纳米纤维素含量为 5% 时,复合材料的拉伸强度可达 62.9 MPa,比纯的 PVAL 提高了 70.5%。谭真等^[35]采用反相悬浮法,先称取一定量的 PVAL,在 90℃ 的条件下搅拌至完全溶解,配置成质量分数为 10% 的 PVAL 溶液,接着加入羧甲基纤维素钠粉末和盐酸,搅拌均匀制得混合液,最后将其缓慢滴入装有戊二醛和食用油的三口瓶中,干燥后制得 PVAL/羧甲基纤维素钠交联微球,实验结果表明,微球球形度和分散性优良,粒径分布均匀,且鉴于微球的 pH 值敏感性,其有望作为结肠靶向药物载体材料。白盼星等^[36]通过硫酸水解法将粘胶纤维制备成纳米纤维素晶体,然后通过共混溶液浇铸法制备 PVAL/纳米纤维素晶体复合膜,研究发现,其拉伸强度较纯 PVAL 膜有明显提升,当纳米纤维素含量为 2% 时,拉伸强度较纯 PVA 膜增大了 87.6%,且复合膜的热稳定性随着纳米纤维素晶体含量的增加而逐渐增强。王宝霞等^[37]先对纳米纤维素悬浮液进行高速分散,真空抽滤成膜,干燥 48 h 后取出备用,接着将纤维素纳米纤维膜浸渍在 PVAL 溶液中,室温保持 12 h 后取出,真空干燥一段时间后,制备得 PVAL/纤维素纳米纤维复合膜,实验结果表明,该复合膜的拉伸强度高达 90.45 MPa,较纯 PVAL 膜提高了 201%。纤维素因耐水性较差、性脆等缺点,很少单独作为包装材料,通过将其与 PVAL 进行共混改性是目前的研究热点,二者复合的主要制备工艺为水溶液共混法,关于 PVAL/纤维素复合膜应用的研究报道较少。

5 PVAL与SA

SA 是从藻类中提取的天然多糖共聚物,具有良好的生物相容性、可降解性和离子交联凝胶性能,广泛应用于生物医学领域^[38-40]。王胜等^[41]称取一定量的 SA 和 PVAL 分别溶于蒸馏水中配置成溶液,接着按一定质量比将两者混合搅拌均匀,静置脱泡,置于氯化钙溶液中,充分反应成膜,清水冲洗,室温晾干后得到 PVAL/SA 共混膜,实验结果表明,PVAL 的加入能提高薄膜的透湿能力,且二者结合较稳固,

复合膜在水中未发生分离和溶解现象。王春红等^[42]将 SA 和 PVAL 分别溶于去离子水中配成溶液,然后将两者按不同比例混合,制得不同配比的静电纺丝溶液,最后通过静电纺丝手段制备得到 PVAL/SA 纳米纤维膜,实验结果表明,该复合纳米纤维膜性能优良,在医用领域具有较好的应用前景,且当 SA 溶液与 PVAL 溶液的配比为 3:7 时,其拉伸强度最优,高达 11.36 MPa。SA 中的羧基可与重金属离子作用,具有一定的吸附作用, PVAL/SA 共混膜具有生物相容性和降解性,以及较好的力学性能,可作为医药材料和食品包装材料。

6 PVAL与大豆蛋白

大豆蛋白是一种来源丰富的植物蛋白,具有溶解性、成膜性等特性^[43-44],其组成和结构相当复杂,为紧密的聚集态结构,十分稳定,其基因结构最接近人体氨基酸,同时其可完全降解,在使用过程中可以减少对环境造成的污染^[45]。尹国平等^[46]将一定量 PVAL 于恒温水浴中搅拌,过滤后加入大豆蛋白,置于恒温水浴中继续搅拌,接着加入含有纳米 SiO₂ 的助剂后得到共混液,将其定容后调节 pH 值为 8.0,在 90℃ 条件下继续搅拌一段时间,置于干燥箱中恒温干燥,最后将其放入盛有饱和溴化钠溶液的干燥器中平衡 24 h 成型,通过在室温条件下对圣女果进行裸包处理,结果发现, PVAL/纳米 SiO₂ 改性大豆蛋白薄膜在一定程度上能够抑制圣女果的失重、腐烂变质,且其保鲜效果优于 PVAL 薄膜。何玲玲等^[47]通过溶液共混法,在 90℃ 恒温水浴加热完全溶解后的 PVAL 中加入大豆分离蛋白溶液,接着加入具有塑化作用的丙三醇,升温搅拌一段时间,冷却除泡后经热压机模压成型,制备 PVAL/大豆蛋白共混材料,结果表明, PVAL 的加入有效增强了材料的热稳定性,拉伸强度提高 237%,且吸水率降低到 54%。周剑敏等^[48]首先利用大豆蛋白对天然蒙脱土进行改性,通过挤压熔融法在双螺杆挤出机中挤出造粒,然后使用热压机制备 PVAL/淀粉/大豆蛋白改性蒙脱土复合薄膜,研究表明,蒙脱土经过大豆蛋白改性后,降低了粘土层之间的分子间力,使得淀粉、PVAL、黏土层三者的相容性增加,从而形成剥离程度较高的纳米结构。目前研究者大都选择大豆分离蛋白为成膜物质进行研究,以普通大豆蛋白为主要原料,制备大豆蛋白复合膜的研究报道较少,拓展并结合 PVAL 类可降解材料与大豆蛋白的研究和应用十分必要。

7 结语

近年来,随着环保要求的加强,国内外对可生物降解塑料的研究进展很快, PVAL 因其优良的可降解性和生物相容性,被广泛应用于医疗、纺织、食品、化工等领域,同时其与天然高分子材料的复合改性也是目前的研究热点。但与传统塑料相比, PVAL/天然高分子材料的工艺制备技术多以溶

液共混、流延成型法为主,其存在产能低且难以精准控制膜厚等缺点,实际应用不够广泛,存在一定局限性。目前国内外已有研究者通过物理改性、化学改性,或将天然高分子材料作为基体材料与其它合成高分子材料或无机纳米粒子进行复合制备,以此提高天然高分子材料的物理性能和加工操作性能。同时加强 PVAL 与天然高分子材料的复合研究,通过新工艺将材料的优、劣势进行互补,从而拓展其应用领域十分必要。

参考文献

- [1] 崔西华,等. 化工新型材料,2014,42(7):3-5.
Cui Xihua, et al. New Chemical Materials, 2014, 42(7):3-5.
- [2] Gyarmati B, et al. European Polymer Journal, 2017, 93:612-617.
- [3] 冯星龙,等. 中国骨科临床与基础研究杂志,2017,9(1):45-49.
Feng Xinglong, et al. Chinese Journal of Clinical and Basic Orthopaedic Research, 2017, 9(1):45-49.
- [4] Malujda I, et al. Procedia Engineering, 2016, 136:263-268.
- [5] 吴婷婷,等. 化工新型材料,2017,45(2):10-12.
Wu Tingting, et al. New Chemical Materials, 2017, 45(2):10-12.
- [6] 相丽英,等. 化工新型材料,2016,44(8):26-28.
Xiang Liying, et al. New Chemical Materials, 2016, 44(8):26-28.
- [7] 杨帅龙,等. 山东化工,2016,45(12):46-48.
Yang Shuailong, et al. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(12):46-48.
- [8] Rafique A, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 87:141-154.
- [9] 高喜平,等. 包装工程,2016,37(9):74-79.
Gao Xiping, et al. Packaging Engineering, 2016, 37(9):74-79.
- [10] 陈诗琪,等. 应用化工,2016,45(1):152-155.
Chen Shiqi, et al. Applied Chemical Industry, 2016, 45(1):152-155.
- [11] 叶光辉. 广州化工,2015,43(2):21-22.
Ye Guanghui. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(2):21-22.
- [12] Wang Junhua, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 88:333-344.
- [13] 李硕,等. 现代丝绸科学与技术,2016,31(2):46-48.
Li Shuo, et al. Modern Silk Science & Technology, 2016, 31(2):46-48.
- [14] 魏端丽,等. 武汉工程大学学报,2016,38(6):549-553.
Wei Duanli, et al. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2016, 38(6):549-553.
- [15] 刘文霞,等. 包装工程,2016,37(7):40-44.
Liu Wenxia, et al. Packaging Engineering, 2016, 37(7):40-44.
- [16] 王丹,等. 上海纺织科技,2016,44(9):47-50.
Wang Dan, et al. Shanghai Textile Science & Technology, 2016, 44(9):47-50.
- [17] 张晓红,等. 功能材料,2015,46(12):12 110-12 115.
- Zhang Xiaohong, et al. Journal of Functional Materials, 2015, 46(12):12 110-12 115.
- [18] 刘艳,等. 应用化学,2015,32(2):200-206.
Liu Yan, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2015, 32(2):200-206.
- [19] 郑譞,等. 材料导报,2016(S2):389-395.
Zheng Xuan, et al. Materials Review, 2016(S2):389-395.
- [20] 何乐,等. 化工新型材料,2015,43(4):4-5.
He Le, et al. New Chemical Materials, 2015, 43(4):4-5.
- [21] Charles A L, et al. Food Hydrocolloids, 2016, 53:187-191.
- [22] 曾广胜,等. 塑料,2016,45(2):37-39.
Zeng Guangsheng, et al. Plastics, 2016, 45(2):37-39.
- [23] 张蓉佳,等. 塑料科技,2016,44(8):61-64.
Zhang Rongjia, et al. Plastics Science and Technology, 2016, 44(8):61-64.
- [24] 卞其波,等. 中国塑料,2015,29(3):95-99.
Bian Qibo, et al. China Plastics, 2015, 29(3):95-99.
- [25] 杨军艳,等. 上海应用技术学院学报:自然科学版,2015,15(1):29-39.
Yang Junyan, et al. Journal of Shanghai Institute of Technology: Natural Science, 2015, 15(1):29-39.
- [26] 舒日洋,等. 化工学报,2016,67(11):4 523-4 532.
Shu Riyang, et al. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2016, 67(11):4 523-4 532.
- [27] Wang Yunpu, et al. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2016, 119:104-113.
- [28] 陈禾木,等. 北京林业大学学报,2015,37(7):109-116.
Chen Hemu, et al. Journal of Beijing Forestry University, 2015, 37(7):109-116.
- [29] 苏玲,等. 农业工程学报,2014,30(4):239-246.
Su Ling, et al. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(4):239-246.
- [30] 罗华超,等. 高分子材料科学与工程,2016,32(1):158-163.
Luo Huachao, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(1):158-163.
- [31] 董立琴,等. 纺织科技进展,2017(2):6-11.
Dong Liqin, et al. Progress in Textile Science & Technology, 2017(2):6-11.
- [32] 罗成成,等. 化工进展,2015,34(3):767-773.
Luo Chengcheng, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(3):767-773.
- [33] Ardanuy M, et al. Construction & Building Materials, 2015, 79:115-128.
- [34] 徐德根,等. 广州化工,2015,43(24):69-71.
Xu Degen, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(24):69-71.

- Wang Wei, et al. A PC / PETG alloy material and its preparation method:CN, 104672880 A[P]. 2015-06-03.
- [25] 陈久波. 硅谷, 2009(1):88-89.
Chen Jiubo. Silicon Valley, 2009(1):88-89.
- [26] 徐振发, 等. 合成树脂及塑料, 2011, 28(2):76-80.
Xu Zhenfa, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(2):76-80.
- [27] 唐通鸣, 等. 现代化工, 2015(7):50-52.
Tang Tongming, et al. Modern Chemical Industry, 2015(7):50-52.
- [28] 李志扬, 等. 一种基于 3D 打印新型 ABS 材料的制备方法: 中国, 103626927A[P]. 2014-03-12.
Li Zhiyang, et al. A method for preparing new ABS material based on 3D printing:CN, 103626927A[P]. 2014-03-12.
- [29] 方禄辉, 等. 工程塑料应用, 2015, 43(9):54-59.
Fang Luhui, et al. Engineering Plastics Application, 2015(9):54-59.
- [30] 方禄辉, 等. 塑料工业, 2015, 43(10):75-80.
Fang Luhui, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(10):75-80.
- [31] Rosenzweig D H, et al. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16 (7):15 118-15 135.
- [32] 方禄辉. 基于 FDM 的 ABS 类 3D 打印材料的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
Fang Luhui. Research on 3D-printed materials of ABS based on FDM[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2016.
- [33] 刘利, 等. 材料导报, 2005, 19(S1):229-231.
Liu Li, et al. Materials Review, 2005, 19(S1):229-231.
- [34] 谢彪, 等. 山东化工, 2014(11):70-72.
Xie Biao, et al. Shandong Chemical Engineering, 2014(11):70-72.
- [35] 张恒, 等. 合成树脂及塑料, 2015, 32(4):81-84.
- Zhang Heng, et al. China Synthetic Resin And Plastics, 2015, 32(4):81-84.
- [36] 魏青松, 等. 一种 3D 打印用高分子聚合物粉末材料的制备方法: 中国, 104191615A[P]. 2014-12-10.
Wei Qingsong, et al. A method for preparing polymer powder for 3D printing:CN, 104191615A[P]. 2014-12-10.
- [37] 史玉升, 等. 中国科学: 信息科学, 2015, 45(2):204-211.
Shi Yusheng, et al. Scientia Sinica:Informationis, 2015, 45(2):204-211.
- [38] 刘甜, 等. 工程塑料应用, 2014, 42(10):20-23.
Liu Tian, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):20-23.
- [39] 唐富兰, 等. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5):210-213.
Tang Fulan, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(5):210-213.
- [40] 汪艳. 选择性激光烧结高分子材料及其制件性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
Wang Yan. Study on the polymer materials of selective laser sintering and the properties of sintered parts[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2005.
- [41] 余振新. 一种选择性激光烧结成型方法: 中国, 103192080A[P]. 2013-07-10.
Yu Zhenxin. A selective laser sintering prototyping method:CN, 103192080A[P]. 2013-07-10.
- [42] 杨桂生, 等. 选择性激光烧结用尼龙共混聚乙烯粉末材料及其制备方法: 中国, 104164080A[P]. 2014-11-26.
Yang Guisheng, et al. Nylon blended polyethylene powder for selective laser sintering and its preparation method:CN, 104164080A[P]. 2014-11-26.
-
- (上接第 145 页)
- [35] 谭真, 等. 塑料工业, 2015, 43(3):41-44.
Tan Zhen, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(3):41-44.
- [36] 白盼星, 等. 塑料工业, 2015, 43(12):37-40.
Bai Panxing, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(12):37-40.
- [37] 王宝霞, 等. 包装工程, 2015, 36(1):61-64.
Wang Baoxia, et al. Packaging Engineering, 2015, 36(1):61-64.
- [38] 吴叶, 等. 材料导报, 2016, 30(5):7-11.
Wu Ye, et al. Materials Review, 2016, 30(5):7-11.
- [39] 胡永利, 等. 化工进展, 2016, 35(4):1 126-1 131.
Hu Yongli, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(4):1126-1131.
- [40] Sato K, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 91:724-729.
- [41] 王胜, 等. 山东纺织科技, 2015, 56(5):54-56.
Wang Sheng, et al. Shandong Textile Science & Technology, 2015, 56(5):54-56.
- [42] 王春红, 等. 化工新型材料, 2016, 44(7):182-184.
Wang Chunhong, et al. New Chemical Materials, 2016, 44(7):182-184.
- [43] 陈夫山, 等. 造纸科学与技术, 2016, 35(1):54-56.
Chen Fushan, et al. Paper Science & Technology, 2016, 35(1):54-56.
- [44] 陈敏智, 等. 林业工程学报, 2015, 29(6):2-6.
Chen Minzhi, et al. Journal of Forestry Engineering, 2015, 29(6):2-6.
- [45] Florencio C, et al. Bioresour Technol, 2016, 221:172-180.
- [46] 尹国平, 等. 包装学报, 2014, 6(1):31-35.
Yin Guoping, et al. Packaging Journal, 2014, 6(1):31-35.
- [47] 何玲玲, 等. 中国塑料, 2013, 27(4):34-37.
He Lingling, et al. China Plastics, 2013, 27(4):34-37.
- [48] 周剑敏, 等. 中国粮油学报, 2015, 30(5):29-33.
Zhou Jianmin, et al. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(5):29-33.