

SSA热分级技术在表征IPC各组分相互作用中的应用

王相¹, 刘小燕^{2*}, 赵新亮³, 闫功臣³, 王帆⁴, 张定军^{1*}

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃省兰州市 730050; 2. 中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心, 甘肃省兰州市 730060; 3. 中国石油天然气股份有限公司化工与销售华南分公司, 广东省广州市 510000; 4. 兰州交通大学 化学与生物工程学院, 甘肃省兰州市 730070)

摘要: 对典型抗冲共聚聚丙烯(IPC)进行了溶剂分级, 分级出三组分, 即乙烯-丙烯无规共聚物(EPR)、乙烯-丙烯嵌段共聚物(EbP)、聚丙烯均聚物(PPH)。通过连续自成核与退火(SSA)热分级技术分析了IPC, EbP/EPR, EbP/PPH二元非共混物和溶液共混物的结晶行为。采用扫描电子显微镜观察了PPH/EPR二元、PPH/EPR/EbP三元溶液共混物的冲击断面。结果表明: SSA热分级技术对分析IPC及其分级出的各级分的异质性具有较好的分辨效果; EbP和PPH组分易形成共晶, 而EPR对EbP的结晶起到了稀释和弱化作用, 从而证明EbP和PPH, EbP和EPR之间均存在相互作用; PPH/EPR溶液共混物中加入EbP后, 冲击断面出现韧性断裂, 说明EbP起到了增容PPH基体和分散相EPR的作用。

关键词: 抗冲共聚聚丙烯 连续自成核与退火热分级 相形貌

中图分类号: TQ 325.1⁴ **文献标志码:** B **文章编号:** 1002-1396(2020)02-0072-07

Application of SSA thermal fraction technology in characterization of interaction of components in IPC

Wang Xiang¹, Liu Xiaoyan², Zhao Xinliang³, Yan Gongchen³, Wang Fan⁴, Zhang Dingjun¹

(1. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China;

3. Chemical Industry and Sales South China Branch, PetroChina, Guangzhou 510000, China;

4. Institute of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Impact copolymerized polypropylene (IPC) was classified into three components by solvent fractionation: ethylene-polypropylene random copolymer (EPR), ethylene-polypropylene block copolymer (EbP) and polypropylene homopolymer (PPH). The crystallization behaviors of IPC, EbP/EPR, EbP/PPH binary non-blends and solution blends were analyzed by continuous self-nucleation and annealing (SSA) thermal fraction technology. Furthermore, the impact fracture surfaces of PPH/EPR binary and PPH/EPR/EbP ternary solution blends were observed by scanning electron microscope. The results show that SSA thermal classification technology performs well in determining the heterogeneity of IPC and its solvent fractions. EbP and PPH fractions are easy to form eutectic after solution blending, while EPR dilutes and weakens the crystallization of EbP, which proves that there is interaction between EbP and PPH, EbP and EPR. Ductility fracture occurs on the impact fracture surfaces when adding EbP into PPH/EPR solution blends, which further proves that EbP plays a role in compatibilizing PPH matrix and EPR.

Keywords: impact polypropylene copolymer; self-nucleation and annealing thermal fraction; phase morphology

热分级技术是基于差示扫描量热法(DSC)及精心设计的热循环程序, 对分析半结晶高分子材料链的异质性提供了一种快速、实用的方法。热分级技术同升温淋洗分级(TREF)一样, 对分析聚合物链的异质性较分析聚合物相对分子质量的差异更为灵敏, 由于聚合物链的本质是半结晶

的、异相的, 从而可以得到宽分布的结晶链段。热

收稿日期: 2019-10-10; 修回日期: 2019-12-29。

作者简介: 王相, 男, 1993年生, 在读研究生, 现主要从事抗冲共聚聚丙烯的研发工作。E-mail: 15214064831@163.com。

* 通信联系人。E-mail: liuxiaoyan3@petrochina.com.cn; zhangdingjun@lut.cn。

分级技术主要分为两种,一种是逐步结晶(SC)热分级,一种是连续自成核与退火(SSA)热分级。其中,SC技术是受TREF的启发,但无需溶剂,该分级方法是依赖链段在特定温度条件下的结晶能力,换句话说,是依赖立构规整序列分布来进行分子分离。在实际进行SC热分级操作中,试样在逐渐降低的温度条件下进行多阶段等温结晶,这个步骤与TREF冷却分级阶段类似。SSA技术可以理解为是对试样采取连续的自成核与退火步骤,热处理后收集试样最后一次熔融曲线,来揭示通过热处理后试样的熔融温度分布,多熔融温度的分布反映了聚合物链结构的异质性信息。与SC技术相比,SSA技术需要的时间更短且具有更好的分辨率^[1-2]。热分级技术在分析乙烯与 α -烯烃共聚物的短链支化及分布中应用较广泛^[3-6]。近年来,也开始应用于聚丙烯(PP)链结构的异质性分析,但由于PP的结晶能力较聚乙烯(PE)弱,SSA热分级技术在PP上的分辨率略低,从而选择合适的起始自成核温度非常关键^[7]。

抗冲共聚聚丙烯(IPC)是由丙烯均聚物(PPH)、乙烯-丙烯无规共聚物(EPR)和乙烯-丙烯嵌段共聚物(EbP)组成的微观尺度的混合物,为半结晶性质的高分子混合物,其链结构复杂。对于IPC来说,PPH是主要组分,充当材料基体,而EPR, EbP是材料中的分散相。对于IPC中的EbP组分,一些文献^[8-9]报道EbP在EPR和PPH中起到了增容作用。郑强课题组^[10]发现,当EbP含量较高时,分散相在基体中分散更加均匀,且抗冲击性能更优良。本工作通过对典型IPC进行溶剂分级,分级出PPH, EPR, EbP三组分,采用SSA技术研究了EPR/EbP和EbP/PPH溶液共混物和非共混物的结晶行为,从而分析组分之间的相互作用力,试图从结晶行为的角度解释EPR, EbP, PPH各组分之间的相互作用,并利用扫描电子显微镜(SEM)考察了EbP级分对IPC受到冲击时相结构的变化,来解释EbP级分在IPC中的作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

IPC EP548R, 中海壳牌石油化工有限公司惠州石化公司; 正辛烷, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 邻二甲苯, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司。

1.2 试样制备

IPC溶剂分级: 利用正辛烷将IPC分别在温度为50, 100, 125 °C抽提分级, 记作F50, F100, F125, 3个温度梯度下分级得到的组分可认为分别是EPR, EbP, PPH^[11-13]。实验步骤: 1) 将IPC粒料加入到研磨机凹槽内, 缓慢加入液氮使粒料冻结, 然后在高速转动下研磨15 min, 得到IPC粉末; 2) 称取30 g IPC粉末, 加入到1 L烧瓶内, 放入磁子搅拌; 3) 称取600 mL正辛烷加入到烧瓶内, 并于125 °C冷凝回流至完全溶解, 于50 °C恒温6 h, 抽滤, 得到的50 °C不溶物用滤纸和铜丝包裹, 继续在50 °C正辛烷中溶解48 h, 其间每12 h更换一次正辛烷溶剂, 使其分离更彻底, 然后将上述两部分50 °C正辛烷可溶物溶液合在一起进行减压蒸馏, 并于80 °C干燥, 得到EPR; 4) 将50 °C抽提后的不溶物继续在100 °C正辛烷中溶解48 h, 其间每12 h更换一次溶剂, 将上述4次得到的在50 °C正辛烷中不溶但100 °C正辛烷中可溶物溶液合在一起进行减压蒸馏, 于80 °C干燥, 得到EbP; 5) 经过50 °C和100 °C抽提后剩余的不溶物作为PPH; 6) 称量所得3种级分的质量。

IPC各级分溶液共混物的制备: EPR与EbP按质量比分别为30:70, 50:50, 70:30进行溶液共混。EbP与PPH按质量比分别为50:50, 70:30, 90:10进行溶液共混。溶液共混过程是在沸腾的邻二甲苯溶液中使共混物完全溶解, 然后减压蒸馏得到EPR/EbP共混物和EbP/PPH共混物, 烘干备用。

IPC各级分非共混物的制备: 在进行DSC分析和SSA操作时, IPC各级分不直接接触, 放在同一铝制坩埚中进行测试。EPR与EbP非共混物按质量比分别为30:70, 50:50, 70:30进行。EbP与PPH非共混物按质量比分别为50:50, 70:30, 90:10进行。

1.3 测试与表征

高温凝胶渗透色谱测试: IPC粒料, F50, F100, F125的相对分子质量及其分布采用美国Waters公司的GPCV2000型凝胶色谱仪测试, 溶剂为三氯苯, 测试温度为160 °C。

非等温结晶分析: 采用德国Netzsch公司的DSC 214 Polyma型差示扫描量热仪测试。称取6 mg试样, 氮气氛围, 以10 °C/min从25 °C升至200 °C, 并恒温10 min消除热历史, 以10 °C/min降至25 °C并恒温1 min, 再以10 °C/min升至200 °C, 记录第一次降温曲线和第二次升温曲线。

SSA热分级: 采用差示扫描量热仪进行测试。

称取6 mg试样,氮气氛围,从25 °C以10 °C/min升至200 °C,并恒温10 min消除热历史,再以10 °C/min降至25 °C并恒温1 min,以10 °C/min升至第一个自成核温度(t_{s1})并恒温10 min,然后再以10 °C/min降至25 °C并恒温1 min,完成第一个自成核循环(IPC粒料及F125级分的 t_{s1} 为170 °C, F100级分的为146 °C, F50级分的 t_{s1} 为105 °C);重复上述步骤,每重复一次,自成核温度降低5 °C,温度覆盖熔融温度区间(IPC粒料为80~170 °C, F125为135~170 °C, F100为88~146 °C, F50为39~105 °C);完成最后一个自成核循环后,以10 °C/min升至200 °C,记录最后一次升温曲线。

试样断面形貌分析: IPC粒料和各级分溶液共混物在平板硫化仪中于200 °C, 16 MPa条件下热压成60 mm × 10 mm × 2 mm的样条, 预压时间300 s, 加压时间240 s, IPC样条在液氮中低温脆断、溶液共混物样条在液氮中冲断, 断面在25 °C邻二甲苯中刻蚀48 h, 期间更换两次溶剂并超声两次, 样条于100 °C烘干后采用荷兰飞利浦公司的XL-20型扫描电子显微镜观察。

2 结果与讨论

经正辛烷温度梯度萃取分级后得到各级分质量分数: F50级分为11.86%, F100级分为5.87%, F125级分为82.27%。

2.1 相对分子质量及其分布

从表1可以看出: IPC中的EbP组分的相对分子质量分布最宽, 达19.30; 而EPR组分的相对分子质量分布最窄, 只有2.80。粒料及各组分的相对分子质量分布由大到小依次为EbP, IPC, PPH, EPR。

2.2 各级分间相容性研究

2.2.1 EPR/EbP共混物的熔融行为

EPR/EbP共混物中的EPR级分在特定的条件下

表1 各级分相对分子质量及其分布数据

Tab.1 Relative molecular weight and distribution of components

试 样	重均分子 量 × 10 ⁻⁵	数均分子 量 × 10 ⁻⁴	相对分子 质量分布
IPC	2.316	2.060	11.24
F50	4.027	14.205	2.80
F100	1.496	0.777	19.30
F125	1.017	2.489	4.10

具有结晶能力^[14-16], 而EbP级分具有较强的结晶能力, 通过研究EPR/EbP共混物结晶后的熔融行为来分析两组分之间的相互作用。EPR/EbP非共混物指EPR级分和EbP级分在铝制坩埚内是相互分离的, 在测定过程中二者不相互接触, 测定非共混物是为了与溶液共混物对比, 排除其他干扰条件, 以充分证明两者之间的相互作用。从图1a可以看出: EPR级分只表现出1个比较弱的熔融峰, 位于102.0 °C, 且与EbP级分位于112.5, 134.0 °C的2个熔融峰不重合。由于在测定非共混物过程中两组分未接触, 因此, EPR/EbP非共混物的熔融曲线应呈现3个熔融峰, 温度较高的2个熔融峰为EbP组分提供, 温度最低的熔融峰为EPR组分提供; 当 $m(\text{EPR}) : m(\text{EbP}) = 70 : 30$ 时观察到3个熔融峰, 继续降低EPR的比例, 由于EPR熔融峰比较微弱, 导致随着EPR含量的进一步降低, EPR的熔融峰很难观测到。从图1b可以看出: 当 $m(\text{EPR}) : m(\text{EbP})$ 由70:30降低到50:50再进一步降低到30:70, 与对应的非共混物相比, 溶液共混物表现出明显的不同, 溶液共混物都只观察到2个熔融峰, 与EbP组分相比, 熔融峰都发生了左移, 且没有出现对应EPR组分的熔融峰。从图1还可以看出: $m(\text{EPR}) : m(\text{EbP})$ 为70:30时, 溶液共混物有2个熔融峰, 非共混物有3个熔融峰, 溶液共混物中峰与峰之间离得更近, 说明EPR与EbP组分之间相互影响, 因而可以认为EPR组分减弱了EbP组分的结晶能力。

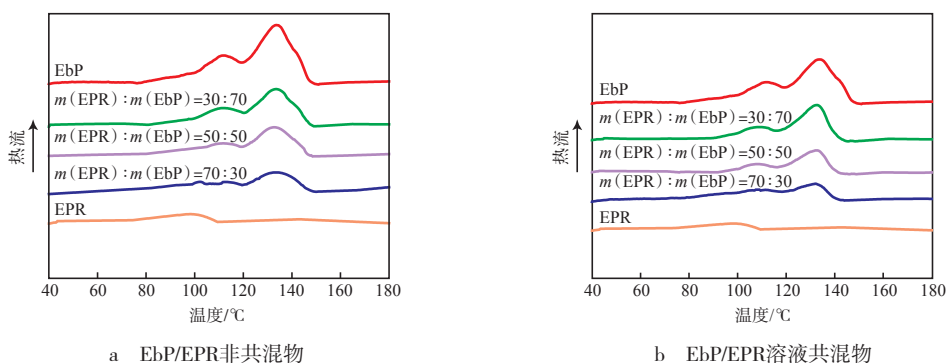


图1 试样的非等温结晶熔融曲线

Fig.1 Non isothermal crystallization melting curves of samples

为了进一步分析EPR对EbP结晶能力的影响,利用SSA技术对非共混物和溶液共混物进行了分析。图2为EPR级分、EbP级分和EPR/EbP非共混物及溶液共混物经历了22步SSA后再以10 °C/min升温的熔融曲线,SSA温度为39~146 °C,温度间隔为5 °C。从图2a可以看出:非共混物表现出一系列熔融峰,因此,通过选择合适的起始温度,SSA热分级技术对分析IPC及其溶剂分级出的各级分的异质性具有较好的分辨效果。以 $m(\text{EPR}) : m(\text{EbP}) = 30 : 70$ 为例,熔融峰在130 °C以上的峰为片晶厚度长短不一的PP熔融峰,熔融峰在130 °C以下的为片晶

厚度长短不一的PE熔融峰,与纯EbP相比,EPR/EbP非共混物中熔融峰发生右移,特别是可结晶PP链段部分的熔融峰右移明显。发生右移的可能原因是非共混物中EbP含量越少,EbP结晶受限越少,结晶越完善,导致熔融峰向右移,但低温段连续熔融峰变得不明显。从图2b可以看出:EPR与EbP经过溶液共混后,EPR,EbP和共混物的峰位置基本对应,但共混物峰强度明显较非共混物弱,熔融温度左移。可以认为,EPR减弱了EbP中PP链段的结晶能力,从而导致峰强度的减弱并发生峰位左移。

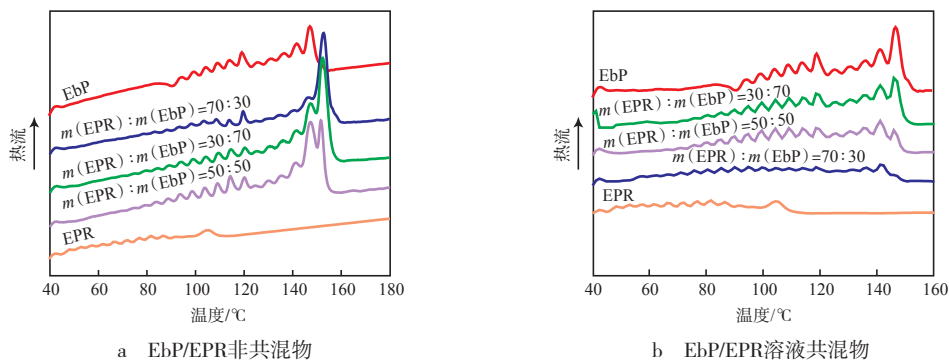


图2 经过SSA热分级后试样的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of samples after thermal fraction by SSA

2.2.2 EbP/PPH共混物的熔融行为研究

从图3a可以看出:PPH组分仅在166.5 °C处有1个熔融峰,EbP组分在112.5, 134.0 °C处有2个熔融峰,分别代表PE和PP的熔融峰。EbP/PPH非共混物中都有3个熔融峰,较高温度的熔融峰代表PPH组分的熔融峰,较低的2个熔融峰代表EbP组分的熔融峰,且各组分对应的熔融峰温度基本对应,说明虽然是在同一坩埚内,由于并未接触,二者之间互不影响。从图3b可以看出:经溶液共混后,试样熔融峰均发生了移动,属于PP的高温熔融热峰发生了左移,而属于PE的低温熔融热峰发生了右移。随

着EbP/PPH溶液共混物中PPH比例的增加,EbP组分中本应出现的双熔融峰变成了只有PE的单熔融峰,这表明EbP级分中的PP组分和PPH中的PP组分存在一定的作用,导致溶液共混物和非共混物存在明显的区别。 $m(\text{EbP}) : m(\text{PPH}) = 90 : 10$ 时,非共混物和溶液共混物虽然都呈现3个熔融峰,在溶液共混物中143.0 °C的熔融峰应归属于片晶厚度较薄的PP,但与同样比例的非共混物相比,134.0 °C熔融峰发生明显右移,表明EbP组分与PPH组分存在着相互作用,从而对各自可结晶链段的结晶能力产生影响。

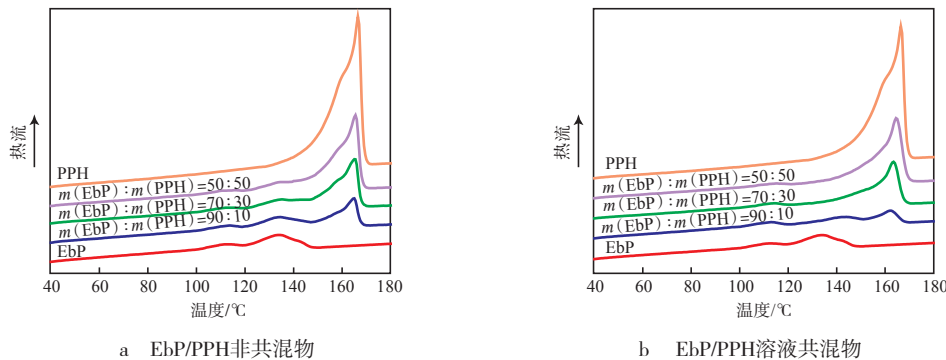


图3 EbP, PPH, EbP/PPH非共混物和溶液共混物的非等温结晶熔融曲线

Fig.3 Non isothermal crystallization melting curves of EbP, PPH, EbP/PPH non-blends and solution blends

从图4可以看出: 纯PPH级分只在129.5 °C有1个结晶峰; 而EbP级分呈现2个结晶峰, 其中, 在96.0 °C出现1个强结晶峰, 64.0 °C出现1个弱结晶峰, 根据前面的分析可知, 前者属于PP嵌段的结晶, 后者属于PE嵌段的结晶; 非共混物和溶液共混物呈现明显不同的结晶行为, 非共混物中64.0, 96.0, 127.5 °C处结晶峰基本与EbP, PPH结晶峰对应, 相当于EbP和PPH结晶曲线的叠加, 而溶液共混物虽也出现3个结晶峰, 但位于96.0 °C的结晶峰强度明显减弱, 反而在117.0 °C出现1个强结晶峰, 进一步说明两种级分中的PP组分存在着相互作用, 二者在降温过程中形成了共晶, 从而使2个独立的结晶峰相互靠近形成了不同于纯组分的结晶峰, 这与图3分析结果一致。

EbP级分、PPH级分 and EbP/PPH非共混物及溶液共混物经历了17步SSA热分级后再以10 °C/min升温熔融, SSA温度为88~170 °C, 温度间隔为5 °C。从图5a可以看出: 有一系列连续的峰, 80~125 °C的连续峰代表不同长度的PE嵌段的熔融峰, 130~160 °C的连续熔融峰代表EbP中不同长度的PP嵌段

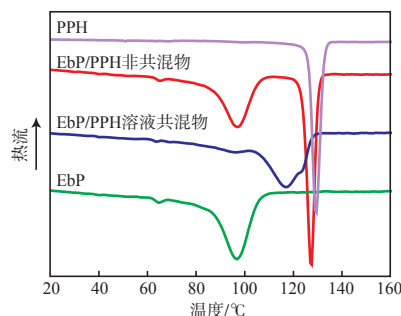
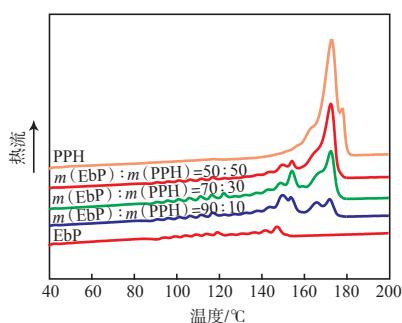


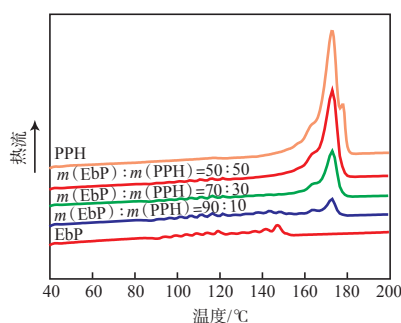
图4 $m(\text{EbP}) : m(\text{PPH}) = 90 : 10$ 时溶液共混物和非共混物非等温结晶曲线

Fig.4 Non isothermal crystallization curves of EPR and EbP non-blends and solution blends when the mass fraction of EbP and PPH is 90 : 10

的吸收, 而高于160 °C的熔融峰代表PPH的吸收, 非共混物的熔融曲线相当于EbP和PPH熔融曲线的叠加; 溶液共混物与非共混物最大的区别在130~160 °C的熔融峰, 溶液共混物在该区域并未观察到连续的熔融峰, 说明EbP组分中的PP嵌段和PPH组分中PP长链段之间存在着相互作用, 从而对EbP和PPH中可结晶PP的结晶行为产生了影响, 二者在结晶过程中可能形成了共晶。



a EbP/PPH非共混物



b EbP/PPH溶液共混物

图5 EbP/PPH非共混物和溶液共混物的SSA曲线

Fig.5 SSA curves of EbP/PPH non-blends and solution blends

2.3 IPC自组装形态

IPC的3种组分中, EPR作为分散相存在, 主要起增韧作用; EbP主要作为其他两组分的纽带, 起增容剂作用; 而PPH是材料的主体结构。文献报道, IPC分散相是以原位核壳粒子形式存在的^[17-18]。张春晖^[19]研究了在EPR与PPH比例不变的情况下, 不断增加EbP含量, 发现随着EbP含量的增加, 分散相孔洞变得均一且出现核壳包裹结构; 而Li Rongbo等^[20]发现, PP与EbP混合后, 随着EbP含量的增加, 分散相孔洞尺寸和分布并没有明显变化, 但出现了明显的“海-岛”结构, 类似于上面提到的核壳结构。为了考察作为相容剂作用的EbP级分对IPC受到冲击时试样相结构发生的变化, 本

工作首先将EPR与PPH按IPC组成中各自的比例混合, 制成二元溶液共混物, 其中, EbP的比例由EPR代替, 然后在二元溶液共混物的基础上开始逐渐增加EbP含量, 直到3种组分的比例与IPC中的相同为止, 制成不同EbP含量的三元溶液共混物, 热压成60 mm × 10 mm × 2 mm的样条, 低温冲断后经邻二甲苯刻蚀后用于SEM观察。

从图6可以看出: 当EbP含量为0时, 此时溶液共混物为PPH/EPR二元共混物, 表面为分布较均匀的孔洞, 与IPC试样相比, 这些孔洞较小, 且未观察到颗粒聚集结构。这主要是因为其中没有EbP组分, 使分散相只作为壳存在而没有EbP核, 孔洞尺寸因此变小。随着EbP含量的增加, 断裂

表面出现了拉丝现象且孔洞分布更加均匀,随着EbP含量增加,拉丝越来越多,这是由于随着EbP的加入对EPR和EbP起到了增容作用,在冲断过程中出现了韧性断裂,但与IPC试样淬断面形貌相比明显不同,这些拉丝状物质可认为是PE相受冲击

力被拉出来的形貌,也说明PE相与PP基体之间的界面相有很高的强度,冲击力能够通过界面相传递到结晶的PE相中,进一步说明IPC中存在长序列乙烯和长序列丙烯的嵌段共聚物,EbP组分确实发挥了相容剂的作用^[21]。

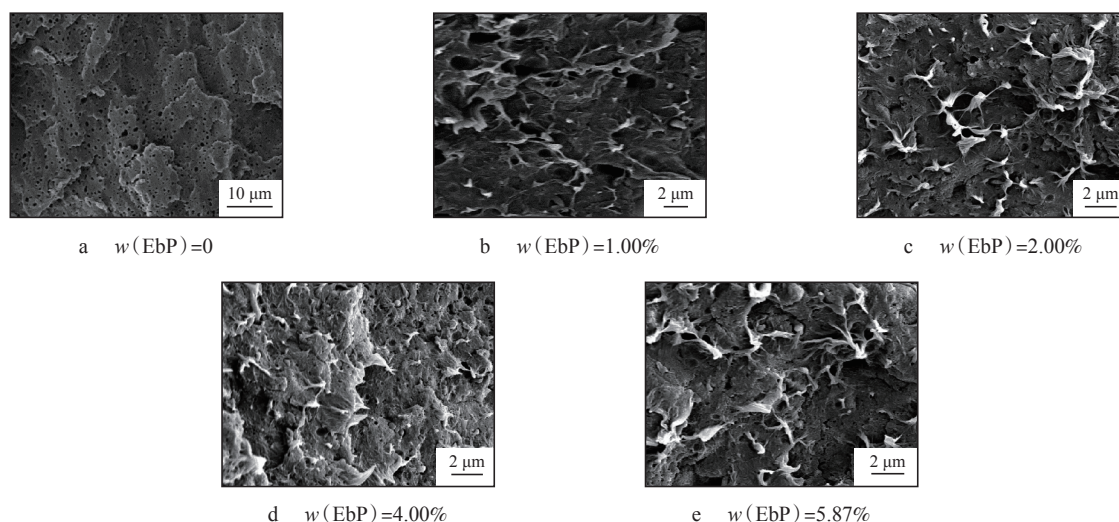


图6 不同EbP含量的EPR/EbP/PPH三元溶液共混物断裂面SEM照片($\times 3000$)

Fig. 6 SEM photos of fracture surface of EPR/EbP/PPH ternary solution blends with different percentage of EbP

通过上述自组装实验表明,IPC各组分可通过自组装形成复杂的核壳结构,各组分之间的相互作用是造成这种核壳结构的动力学因素,从而最终达到一种热力学稳态结构。

3 结论

a) SSA热分级技术对分析IPC及其溶剂分级出的各级分的异质性具有较好的分辨效果。EbP与PPH溶液共混后形成了共晶,而EPR与EbP溶液共混后,EPR对EbP的结晶起到了稀释和弱化的作用,这表明EPR/EbP和EbP/PPH都具有良好的相容性。

b) 加入EbP后,EPR/PPH溶液共混物冲断面出现拉丝现象,且EbP含量越增加,拉丝现象越明显,即所谓的韧性断裂,进一步证明了EbP起到了增容PPH基体和分散相EPR的作用。

4 参考文献

- [1] Muller A J, Arnal M L. Thermal fractionation of polymers [J]. Prog Polym Sci, 2005, 30(5): 559-603.
- [2] Wild L. Temperature rising elution fractionation [J]. Adv Polym Sci, 1991, 98: 1-47.
- [3] Monrabal B. Crystallization analysis fractionation: a new technique for the analysis of branching distribution in polyolefins [J]. J Appl Polym Sci, 1994, 52(4): 491-499.
- [4] Karoglanian S A, Harrison I R. A comparative study of ULDPE utilizing DSC and TREF [J]. Thermochim Acta, 1992, 212: 143-149.
- [5] Karbasheski E, Kale L, Rudin A, et al. Characterization of linear low density polyethylene by temperature rising elution fractionation and by differential scanning calorimetry [J]. J Appl Polym Sci, 1992, 44(3): 425-434.
- [6] Baltotin G, Camurati I, Dallico T, et al. Determination of 1-butene distribution in LLDPE by DSC analysis after thermal fractionated crystallization [J]. Angew Makromol Chem, 1994, 219(1): 139-160.
- [7] 亢健, 杨峰, 陈金耀, 等. 连续自成核剂热分级技术在分析聚丙烯缺陷结构的分布中的应用及优化 [J]. 高分子通报, 2013(9): 168-176.
- [8] Francis M, Mirabella Jr. Impact polypropylene copolymers: fractionation and structural characterization [J]. Polymer, 1993, 34(8): 1729-1735.
- [9] Tan Hongsheng, Li Li, Chen Zhineng, et al. Phase morphology and impact toughness of impact polypropylene copolymer [J]. Polymer, 2005, 46(10): 3522-3527.
- [10] Zhang Chunhui, Shangguan Yonggang, Chen Ruifen, et al. Study on thermal behavior of impact polypropylene copolymer and its fractions [J]. J Appl Polym Sci, 2010, 119(3): 1560-1566.
- [11] Shangguan Yonggang, Tao Liyang, Zheng Qiang. Effect of composition and component structure on thermal behavior and miscibility of polypropylene catalloys [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 106(1): 448-454.

(下转第 89 页)

- [10] Derek R, Eric C, Thomas S, et al. 3D-printed ABS and PLA scaffolds for cartilage and nucleus pulposus tissue regeneration [J]. *Int J Mol Sci*, 2015, 16 (12): 15118–15135.
- [11] Cai H, Azangwe G, Shepherd D E T. Skin cell culture on an ear-shaped scaffold created by fused deposition modelling [J]. *Bio-med Mater Eng*, 2005, 15 (5): 375.
- [12] 张向南, 何文滚. 聚乳酸增韧改性研究 [J]. *塑料科技*, 2013, 41 (6): 63–66.
- [13] 汤一文, 张世杰. 聚乳酸无机增韧改性的研究进展 [J]. *广州化工*, 2013, 41 (23): 35–36.
- [14] Williams J M, Adebisi A, Rachel M S, et al. Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering [J]. *Biomaterials*, 2005, 26 (23): 4817–4827.
- [15] Zopf D A, Hollister S J, Nelson M E, et al. Bioresorbable airway splint created with a three-dimensional printer [J]. *New Eng J Med*, 2013, 368 (21): 2043–2045.
- [16] 中国科学院化学研究所. 一种3D打印芳香族聚酯材料及其制备方法: 中国, 103980672A [P]. 2014–08–13.
- [17] 陈久波. 浅谈聚碳酸酯生产现状及国产化技术 [J]. *硅谷*, 2009 (1): 88–89.
- [18] 徐振发, 肖刚. 聚碳酸酯的技术与市场现状及发展趋势 [J]. *合成树脂及塑料*, 2011, 28 (2): 76–80.
- [19] Parthasarathy J. 3D modeling, custom implants and its future perspectives in craniofacial surgery [J]. *Ann Maxill Surg*, 2014, 4 (1): 9.
- [20] Schmidt M, Pohle D, Rechtenwald T. Selective laser sintering of PEEK [J]. *CIRP Ann–Manuf Technol*, 2007, 56 (1): 205–208.
- [21] Kurtz S M. PEEK biomaterials handbook [M]. *Sci Direct*, 2011.
- [22] 付华. 聚醚醚酮/羟基磷灰石复合粉末的制备及性能研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
- [23] Berhouma M, Sc M, Jacquesson T, et al. Endoscopic endonasal optic nerve and orbital apex decompression for nontraumatic optic neuropathy: surgical nuances and review of the literature [J]. *Neurosurg Focus*, 2014, 37 (4): E19.
- [24] 唐富兰, 莫健华, 薛邵玲. 纳米SiO₂改性光固化成型材料的研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23 (5): 210–213.
- [25] 刘甜, 胡晓玲, 方滢, 等. 用于3D打印光固化树脂的制备和性能测试 [J]. *工程塑料应用*, 2014 (10): 20–23.
- [26] 屈晨光, 张师军, 高达利, 等. 环境温度对3D打印成型精度的影响 [J]. *塑料工业*, 2015, 43 (8): 53–55.
- [27] 肖亮, 马训鸣, 要义勇, 等. 3D打印喷头的热力学分析与结构优化设计 [J]. *机械制造*, 2014, 52 (7): 15–18.
- [28] 吴振兴. 基于FDM快速成型中支撑工艺的研究 [D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2014.
- [29] 柴宇. 基于FDM的快速成型质量分析与研究 [D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2016.
- [30] 汪绍兴. 基于PLA丝材的FDM试件机械性能分析及优化 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [31] 徐佳. 大型FDM双喷头3D打印机设计及工艺参数研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
- [32] 范孝良, 李传帅, 代红川, 等. FDM快速成型工艺支撑结构参数的实验研究 [J]. *中国工程机械学报*, 2016, 14 (6): 520–524.
- [33] 范彩霞, 闫存富. 基于FDM的聚乳酸快速成型参数实验研究 [J]. *制造业自动化*, 2016, 38 (7): 73–75.
- [34] 林宇, 王剑彬, 李林升, 等. FDM技术3D打印机打印头结构优化设计 [J]. *机械工程师*, 2017 (2): 3–5.
- [35] 朱景峰. 基于FDM技术的快速成型机设计及工艺参数优化 [D]. 银川: 宁夏大学, 2016.
- [36] 李成. 基于FDM工艺的双喷头设备开发及工艺参数研究 [D]. 南京: 南京师范大学, 2014.

—————
 (上接第77页)

- [12] Liu Yiliao, Xu Junting, Dong Qi, et al. Crystallization behavior of the blends of isotactic polypropylene and ethylene-propylene blocky copolymers [J]. *Polym Plast Technol*, 2009, 48 (4): 333–341.
- [13] Paukkeri R, Lehtinen A. Fractionation of polypropylenes using soxhlet extraction methods [J]. *Polymer*, 1994, 35 (8): 1673–1679.
- [14] Silvestre C, Cimmino S, Triolo R. Structure, morphology, and crystallization of a random ethylene-propylene copolymer [J]. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2003, 41 (5): 493–500.
- [15] Zhang Mingzhen, Duhamel J. Study of the microcrystallization of ethylene-propylene random copolymers in solution by fluorescence [J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (3): 661–669.
- [16] Rungswang W, Saendee P, Thitisuk B, et al. Role of crystalline ethylene-propylene copolymer on mechanical properties of impact polypropylene copolymer [J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, 128 (5): 3131–3140.
- [17] Qiu Biwei, Cheng Feng, Yu Lin, et al. Control of multilayered core-shell dispersed particles in PPH/EPR/EbP blends and its influences on crystallization and dynamic mechanical behavior [J]. *Polymer*, 2014, 55 (23): 6176–6185.
- [18] 陈峰. 抗冲共聚聚丙烯结构-性能关系的考察及聚丙烯的抗冲改性 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [19] 张春晖. 抗冲共聚聚丙烯微结构、相形态及动态流变行为研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [20] Li Rongbo, Zhang Xiuqin, Zhao Ying, et al. New polypropylene blends toughened by polypropylene/poly (ethylene-co-propylene) in-reactor alloy: compositional and morphological influence on mechanical properties [J]. *Polymer*, 2009, 50 (21): 5124–5133.
- [21] 刘小燕, 陈旭, 姜明, 等. 具有长序列乙丙嵌段结构的聚丙烯釜内合金的制备 [J]. *合成树脂及塑料*, 2013, 30 (1): 10–13.