

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.09.025

选择性激光烧结用 PA66 / CuO 复合粉体制备及性能

张秀萍¹, 张志璟², 王卓³, 安彦飞³, 于翔³

(1. 西安文理学院, 陕西省表面工程与再制造重点实验室, 西安市智能增材制造重点实验室, 西安 710065;
2. 西安微电子技术研究所科研生产部, 西安 710067; 3. 河南工程学院材料与化学工程学院, 郑州 450007)

摘要: 采用溶液沉淀法制备选择性激光烧结 (SLS) 用聚酰胺 66 (PA66) / CuO 复合粉体, 通过差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、激光粒度分析仪和霍尔流速计等仪器对复合粉体的热性能、烧结温度窗口、微观形貌、粒度分布和流动性等性能进行测试与分析。研究发现, 通过溶剂沉淀法成功制备了 PA66 / CuO 复合粉体, 该工艺流程能促进 PA66 的 α 晶型的生长; PA66 / CuO 复合粉体的熔点与结晶温度随着纳米 CuO 用量的增加均呈现先增后减的趋势; 纳米 CuO 的加入能够降低复合粉体的粒径, 改善其流动性能, 当纳米 CuO 用量为 PA66 质量的 5% 时, 复合粉体的平均粒径最小 (37.10 μm), 流动性能最优; 纳米 CuO 的加入可将复合粉体的烧结温度窗口从 6.6 $^{\circ}\text{C}$ 提高至 10~11 $^{\circ}\text{C}$ 。加入纳米 CuO 的复合粉体更有利于 SLS 成型的应用。

关键词: 聚酰胺 66; 纳米 CuO; 复合粉体; 选择性激光烧结

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)09-0138-06

Preparation and Properties of PA66 / CuO Composite Powders for Selective Laser Sintering

Zhang Xiuping¹, Zhang Zhijing², Wang Zhuo³, An Yanfei³, Yu Xiang³

(1. Shaanxi Key Laboratory of Surface Engineering and Remanufacturing, Xi'an Key Laboratory of Intelligent Additive Manufacturing, Xi'an University, Xi'an 710065, China; 2. Research and Production Department, Xi'an Institute of Microelectronics Technology, Xi'an 710067, China; 3. Department of Material and Chemical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: PA66 / CuO composite powders for selective laser sintering (SLS) was prepared by the solution precipitation method. The thermal properties, sintering temperature window, micro-morphology, particle size distribution and flowability of powders were studied and analyzed by differential scanning calorimeter, electron scanning microscope, laser particle size analyzer, Hall flowmeter and so on. The results show that PA66 / CuO composite powders were successfully prepared by solvent precipitation method, and the process flow can promote the growth of PA66 α crystal form. The melting point and crystallization temperature of PA66 / CuO composite powders show a trend of first increasing and then decreasing as the content of nano-CuO increases. The addition of nano-CuO can reduce the average particle size of the composite powders, improve their flow performance. And when the nano-CuO content is 5% of the mass of PA66, the average particle size of the composite powders is the smallest (37.10 μm), and the flow performance is the best. Meanwhile, the addition of nano-CuO increases the sintering temperature window of the composite powders from 6.6 $^{\circ}\text{C}$ to 10~11 $^{\circ}\text{C}$, the addition of nano-CuO makes the composite powders more conducive to the use of SLS molding.

Keywords: polyamide 66; nano-CuO; composite powder; selective laser sintering

随着经济的发展、社会的进步,企业为了从市场的竞争中脱颖而出,需要以更快的速度将产品投放市场,因此快速成型技术受到广泛关注^[1]。快速成型技术是一种基于材料堆积的高新制造技术^[2],其主要包括熔融沉积成型法、立体光固化成型法与选

择性激光烧结 (SLS) 成型法等^[3-4]。SLS 成型是一种在计算机的控制下,通过激光束选择性地将粉体材料进行分层烧结的技术^[5-6]。由于其成型复杂结构的制品容易,具有高的自由度,操作方便且未使用的原料易回收利用,因此 SLS 成型技术具有其它快

基金项目: 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目 (18JS100)

通讯作者: 张秀萍, 博士, 讲师, 主要从事涂层表面防护的研究 E-mail: zhang_xp2017@126.com

收稿日期: 2020-06-17

引用格式: 张秀萍, 张志璟, 王卓, 等. 选择性激光烧结用 PA66 / CuO 复合粉体制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(9): 138-143.

Zhang Xiuping, Zhang Zhijing, Wang Zhuo, et al. Preparation and properties of PA66 / CuO composite powders for selective laser sintering[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9): 138-143.

速成型技术无法比拟的优势^[7]。

由于高分子材料具有可在较低的温度下进行加工成型、特殊的物理化学性能,成为金属、陶瓷等众多材料中最早应用于 SLS 成型技术的材料^[5]。早在 1995 年, K. Subramanian 等^[8]通过喷雾干燥的方法制备出有机包覆 Al_2O_3 的复合粉体,成功应用于 SLS 成型技术,并对其成型件的物理性能及结构特征进行了研究分析。但其在 SLS 成型的应用中存在流动性能较差、成型件内部易形成缺陷且力学性能明显低于传统加工制品等缺点。因此对 SLS 成型技术所使用的高分子材料进行改性已成为研究热点,如闫春泽等^[9]通过共混方法,将金属和氧化物粉体包覆在聚酰胺 (PA) 中,成功制备了 PA 复合粉体,并通过 SLS 技术成型;张正义等^[10]采用固相剪切研磨方法制备出 PA12/多壁碳纳米管复合粉体,并将其成功运用于 SLS 成型技术。

PA 在热稳定性、加工性能中表现优异,一直是 SLS 成型中主流的高分子材料。笔者通过溶剂沉淀法制备出具有不同纳米 CuO 用量的 PA66/CuO 复合粉体,对复合粉体的热性能、结构、堆积角、密实度和力学性能进行分析,旨在为 SLS 成型技术增添新型 PA 类粉体材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA66: A3X2G5, 德国巴斯夫公司;

十六烷基三甲基溴化铵: 分析纯, 天津市光复精细化工研究所;

抗氧剂: Hostanox O 310, 分析纯, 东莞和扬贸易有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司;

纳米 CuO: 平均粒径 50~80 nm, 河北清河恒盛贵金属公司。

1.2 主要设备与仪器

高压反应釜: TGYF-A 型, 巩义市予华仪器有限公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 Advance 型, 德国布鲁克公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

激光粒度分布仪: HYL-1076 型, 丹东市恒宇仪器有限公司;

霍尔流速计: SF-1002 型, 河北慧采科技有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Quanta 250 型, 捷克 FEI 公司。

1.3 PA66/CuO 复合粉体的制备

首先将 90 mL 乙醇和 30 mL 水加入反应釜中, 然后将一定量的 PA66、纳米 CuO、抗氧剂、抗静电剂十六烷基三甲基溴化铵加入其中, 在转速为 600 r/min、升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下, 升温至 240°C , 然后降至 120°C 并等温 4 h, 再降温至 60°C , 得到悬浮液, 最后将悬浮液经过抽滤、干燥、过筛得到 PA66/CuO 复合粉体。其中, PA66 的加入量为 15 g, 纳米 CuO 加入量为 PA66 质量的 0%, 0.5%, 1%, 2%, 5%, 10%, 抗氧剂的加入量为 0.075 g、抗静电剂十六烷基三甲基溴化铵的加入量为 0.075 g。

1.4 性能测试与结构表征

(1) 热性能测试

称取 5 mg 左右的 PA66/CuO 复合粉体放入坩埚中制样, 在氮气 (氮气流量约 50 mL/min) 气氛下, 以升降温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升温到 300°C , 再降温到室温, 然后再升温到 300°C , 记录 DSC 曲线和相关数据。根据 DSC 相关数据, 通过式 (1) 计算复合粉体的烧结温度窗口^[11]:

$$W = T_{\text{ms}} - T_{\text{cs}} \quad (1)$$

式中: W ——烧结温度窗口, $^\circ\text{C}$;

T_{ms} ——熔融起始温度, $^\circ\text{C}$;

T_{cs} ——结晶起始温度, $^\circ\text{C}$ 。

(2) 粒度测试

用针筒抽取少量复合粉体于蒸馏水中, 放入超声波水浴震荡 5~10 min, 使粉体颗粒均匀分散, 然后再将悬浊液倒入激光粒度分析仪的卡槽中进行测试。

(3) 晶体结构测试

用 XRD 仪测试, 扫描范围为 $7^\circ \sim 80^\circ$, 步长为 $0.2^\circ/\text{s}$ 。

(4) 流动性能测试

①压缩度: 称取 2 g 复合粉体倒入量筒中, 记录量筒刻度, 计算得到松装密度 (ρ_{bt}); 称取 2 g 复合粉体倒入量筒中, 放置于电磁振荡器上振荡 5 min, 记录量筒刻度, 计算得到振实密度 (ρ_{b})。 ρ_{bt} 和 ρ_{b} 均为测量三次的计算平均值。压缩度 (C) 根据式 (2) 求得:

$$C = \frac{\rho_{\text{bt}} - \rho_{\text{b}}}{\rho_{\text{bt}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C ——压缩度, %;

ρ_{bt} ——松装密度, g/cm^3 ;

ρ_b ——振实密度, g/cm^3 。

②休止角:取足量复合粉体置于漏斗中,复合粉体从漏斗中缓缓流落到距离漏斗下方 1 cm 的直径为 2 cm 圆玻璃片上,直到复合粉体的高度不再增加为止,其粉体堆积物的堆积角称为休止角。

③流动速率根据 GB/T 1482-2010 测试。

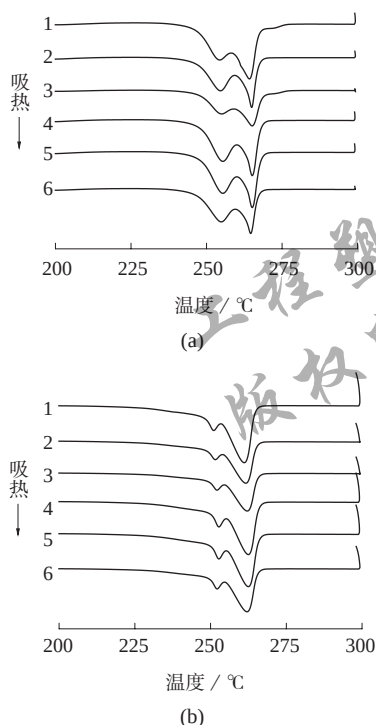
(5) 微观形貌测试。

将制备的样品喷金后,置于 SEM 下进行观察。测试电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 PA66/CuO 复合粉体的热性能分析

PA66/CuO 复合粉体的第一次和第二次升温的 DSC 曲线如图 1 所示,相应的熔点列于表 1。



纳米 CuO 用量: 1—0%; 2—0.5%; 3—1%; 4—2%; 5—5%; 6—10%

a—第一次升温; b—第二次升温

图 1 不同纳米 CuO 用量的 PA66/CuO 复合粉体的

第一次和第二次升温 DSC 曲线

表 1 不同纳米 CuO 用量的 PA66/CuO 复合粉体的熔点

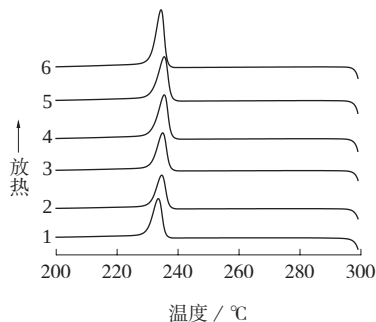
纳米 CuO 用量 / %	第一次升温		第二次升温	
	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$
0	254.33	262.86	250.93	260.45
0.5	254.66	263.21	251.52	261.98
1	254.77	264.53	252.04	263.22
2	255.36	264.71	252.74	264.51
5	255.53	265.25	252.79	265.31
10	255.03	264.01	252.16	263.43

注: T_{m1} 为低温熔点, T_{m2} 为高温熔点。

从图 1 可以看出, PA66 在两次熔融过程中均存在两个熔融峰。由文献 [12] 可知, 两个熔融峰分别属于 PA66 的 α 与 γ 晶型, 且两次熔融过程中的熔融行为并不完全一致, 两次熔融过程中低温熔融峰与高温熔融峰的面积存在较大差异。这主要是由于两次熔融行为前的结晶热历史不同导致的。在 PA66/CuO 复合粉体第一次升温 DSC 曲线中, 低温熔融峰 (α 晶型) 的峰值明显大于第二次升温 DSC 曲线中的低温熔融峰, 说明溶剂沉淀法条件下能够促进 PA66 的 α 晶型生成。

从表 1 可以看出, 随着纳米 CuO 用量的增加, PA66 的 T_{m1} 和 T_{m2} 均呈现先升高后降低的趋势, 且均在纳米 CuO 用量为 5% 时, PA66 的 T_{m1} 和 T_{m2} 达到最大值。这可能是由于纳米 CuO 在 PA66 结晶过程中作为成核剂, 能够促进 PA66 分子的结晶。即在纳米 CuO 用量较低 ($\leq 5\%$) 时, 纳米 CuO 作为成核剂使 PA66 分子链直接依附在其表面生长结晶, 从而能够提高 PA66 的结晶速率以及 PA66 晶体的完善程度, 导致 PA66 的 T_{m1} 和 T_{m2} 逐渐提高; 当纳米 CuO 用量较高 ($> 5\%$) 时, 较高用量的纳米 CuO 由于其表面能高、比表面积大, 极易出现团聚, 其团聚的纳米 CuO 粒子会阻碍 PA66 分子链的规则排列, 从而降低了 PA66 的结晶速率以及其晶体的完善程度, 导致 PA66 的 T_{m1} 和 T_{m2} 降低。

不同纳米 CuO 用量的 PA66/CuO 复合粉体的降温 DSC 曲线如图 2 所示, 相应的结晶温度列于表 2。



纳米 CuO 用量: 1—0%; 2—0.5%; 3—1%; 4—2%; 5—5%; 6—10%

图 2 不同纳米 CuO 用量的 PA66/CuO 复合粉体的降温 DSC 曲线

表 2 不同纳米 CuO 用量的 PA66/CuO 复合粉体的结晶温度

纳米 CuO 用量 / %	$T_c/^{\circ}\text{C}$
0	234.43
0.5	235.43
1	235.42
2	234.92
5	234.64
10	234.49

从图 2 和表 2 可以看出,随着纳米 CuO 用量的增加,PA66 / CuO 复合粉体的结晶温度呈现先升后降的趋势,且加入纳米 CuO 后复合粉体的结晶温度均高于纯 PA66 粉体的结晶温度。这是由于纳米 CuO 的加入促进了 PA66 的异相成核,使 PA66 结晶过程中无需经过自成核的阶段而直接进入晶体生长阶段,使其能够更快速地结晶,从而使 PA66 在更高的温度下能够结晶。

2.2 PA66 / CuO 复合粉体的粒度分布分析

不同纳米 CuO 用量的 PA66 / CuO 复合粉体的粒度分布曲线如图 3 所示,相应的平均粒径、跨度与粒度分布指数列于表 3。

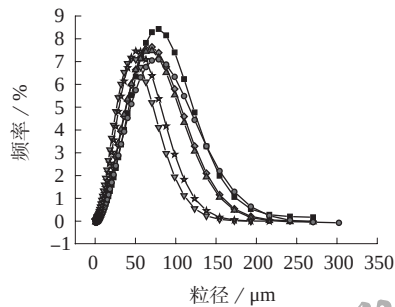


图 3 不同纳米 CuO 用量的 PA66 / CuO 复合粉体的粒度分布曲线

表 3 不同纳米 CuO 用量的 PA66 / CuO 复合粉体的平均粒径、跨度与粒径分布指数

纳米 CuO 用量 / %	平均粒径 / μm	跨度	粒径分布指数
0	65.18	1.694	0.38
0.5	62.23	1.678	0.45
1	56.92	1.654	0.48
2	55.59	1.630	0.49
5	37.10	1.534	0.51
10	43.56	1.566	0.47

由图 3 与表 3 可以看出,加入纳米 CuO 后,PA66 / CuO 复合粉体的平均粒径比纯 PA66 粉体的平均粒径小。随着纳米 CuO 用量的增加,复合粉体平均粒径与跨度呈现先减小后增大的趋势,粒径分布指数呈现先增大后减小的趋势。表明纳米 CuO 的加入能够明显降低 PA66 / CuO 复合粉体的粒径,但也会降低复合粉体粒径分布的均匀性。同时,复合粉体的平均粒径均在 30 ~ 70 μm 之间,跨度变化不大。这可能是由于在实验过程中恒温时间较长,导致 PA66 能够充分结晶,结晶相对均匀,平均粒径相差不大。当复合粉体粒径在 10 ~ 100 μm 的范围时,其能很好地进行粉体铺平,对烧结速度起促进作用,且粒径相对较小,烧结成品精度高,因此制备的 PA66 / CuO 复合粉体能够很好地适合于 SLS 成

型^[13]。

2.3 PA66 / CuO 复合粉体的晶体结构分析

不同纳米 CuO 用量的 PA66 / CuO 复合粉体的 XRD 曲线如图 4 所示。

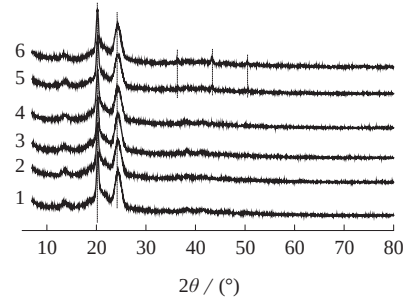


图 4 不同纳米 CuO 用量的 PA66 / CuO 复合粉体的 XRD 曲线

从图 4 可以看出,PA66 / CuO 复合粉体在 20.27° 和 24.40° 处都出现了 PA66 的特征峰,分别对应于 PA66 的 (100) 晶面与 (101 / 110) 晶面。同时,当纳米 CuO 用量高于 5% 时,在 36.26°, 43.50° 和 50.25° 处还存在三个特征衍射峰,这三个衍射峰归属于纳米 CuO^[14]。这是因为当纳米 CuO 用量较高时,由于纳米 CuO 的表面能较高而出现团聚现象,在降温结晶过程中,纳米 CuO 不能被完全包裹在 PA66 内,因此在纳米 CuO 用量高于 5% 时出现了纳米 CuO 的特征峰。

2.4 PA66 / CuO 复合粉体的流动性能分析

SLS 成型技术对使用粉体的流动性具有较高要求,粉体的流动性越好,在 SLS 成型设备工作腔中的粉体铺粉密度越大,SLS 成型件的孔隙率越低、力学性能越好、尺寸精度越高^[15]。而粉体的流动性常用休止角、压缩度等特征值表示。不同纳米 CuO 用量的 PA66 / CuO 复合粉体的流动性数据列于表 4。

表 4 不同纳米 CuO 用量的 PA66 / CuO 复合粉体的流动性数据

纳米 CuO 用量 / %	松装密度 / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	振实密度 / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	压缩度 / %	休止角 / (°)	流动速率 / $(\text{g} \cdot \text{s}^{-1})$
0	0.16	0.19	15.79	42.7	0.34
0.5	0.17	0.20	15.00	40.5	0.38
1	0.19	0.22	13.64	38.7	0.43
2	0.20	0.24	16.67	37.5	0.46
5	0.21	0.25	16.00	33.4	0.50
10	0.17	0.20	15.00	36.6	0.47

从表 4 可以看出,PA66 / CuO 复合粉体的松装密度和振实密度均随着纳米 CuO 用量的增加而呈现出先增加的趋势,当纳米 CuO 用量为 10% 时,复合粉体的振实密度与松装密度又出现了下降。一般来说,压缩度越小粉体的流动性越好,与纯 PA66 粉

体的压缩度相比,纳米 CuO 的加入改变了复合粉体的流动性能。复合粉体的休止角随着纳米 CuO 用量的增加呈现先减后增的趋势。通常来说,休止角的大小是由粉体的大小和形貌决定的,当休止角越小时其流动性越好。同时复合粉体的流动速率随着纳米 CuO 用量的增加先增大后减小。综上所述,当纳米 CuO 用量为 5% 时,PA66/CuO 复合粉体的整体流动性最优,更有利于 SLS 成型的应用。

2.5 PA66/CuO 复合粉体的烧结温度窗口分析

一般来说,烧结温度窗口越宽,SLS 成型的过程越容易控制,成型件越平整。不同纳米 CuO 用量的 PA66/CuO 复合粉体的烧结温度窗口如图 5 所示。

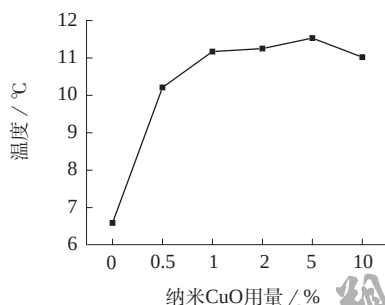
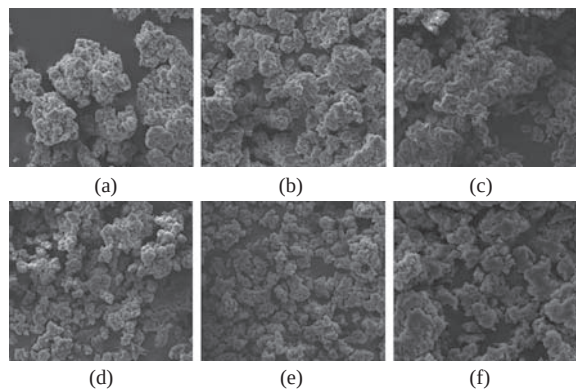


图5 不同纳米 CuO 用量的 PA66/CuO 复合粉体的烧结温度窗口

从图 5 可以发现,纯 PA66 粉体的烧结温度窗口为 6.6℃,而纳米 CuO 的加入使 PA66/CuO 复合粉体的烧结温度窗口提升到 10~11℃。表明纳米 CuO 的加入能够明显地拓宽 PA66/CuO 复合粉体的烧结温度窗口。这主要是由于纳米 CuO 的导热行为能够使热量均匀地分布于整个烧结层而导致的。因此制备的 PA66/CuO 复合粉体更有利于 SLS 成型的应用。

2.6 PA66/CuO 复合粉体的微观形貌分析

不同纳米 CuO 用量的 PA66/CuO 复合粉体的 SEM 照片如图 6 所示。



纳米 CuO 用量: a—0%; b—0.5%; c—1%; d—2%; e—5%; f—10%

图6 不同纳米 CuO 用量的 PA66/CuO 复合粉体的 SEM 照片

从图 6 可以发现,随着纳米 CuO 用量的增加,PA66/CuO 复合粉体规整程度逐渐优化、球形结构逐渐完善,这会提高粉体的流动性能,有利于 SLS 成型的铺粉过程。同时其复合粉体的粒径随着纳米 CuO 用量的增加呈现先逐渐减小后增大的趋势,该趋势与前述粒度分布的分析结果一致。

3 结论

(1) 通过溶剂沉淀法成功制备了 PA66/CuO 复合粉体,PA66 的晶型为 α 与 γ 晶型。

(2) 纳米 CuO 的加入能够降低 PA66/CuO 复合粉体的平均粒径,并改善其粉体的流动性能。当纳米 CuO 用量为 5% 时,复合粉体的平均粒径最小,为 37.10 μm ,且流动性能最优。

(3) 随着纳米 CuO 用量的增加,PA66/CuO 复合粉体的熔点与结晶温度均呈现先增后减的趋势。纳米 CuO 的加入可将复合粉体的烧结温度窗口从 6.6℃ 提高到 10~11℃,即纳米 CuO 的加入使复合粉体更有利于 SLS 成型应用。

参考文献

- [1] 万伟涛. 机械制造中金属材料快速成型技术探究 [J]. 中国设备工程, 2020(7):189-191.
Fang Weitao. Research on rapid prototyping technology of metal materials in mechanical manufacturing[J]. China Plant Engineering, 2020(7):189-191.
- [2] 吴家杰,李国伟. 快速成型技术在模具制造中的应用分析 [J]. 低碳生活, 2017(25):293-294.
Wu Jiajie, Li Guowei. Application analysis of rapid prototyping technology in mold manufacturing[J]. Low Carbon World, 2017(25):293-294.
- [3] 刘琰卿. 3D 打印技术的现状和关键技术分析 [J]. 数字技术与应用, 2019, 37(6):221, 223.
Liu Biqing. Present situation and key technology analysis of 3d printing technology[J]. Digital Technology and Application, 2019, 37(6):221, 223.
- [4] 陈硕平,易和平,罗志虹,等. 高分子 3D 打印材料和打印工艺 [J]. 材料导报, 2016, 30(7):54-59.
Chen Shuoping, Yi Heping, Luo Zhihong, et al. The 3D printing polymers and their printing technologies[J]. Materials Review, 2016, 30(7):54-59.
- [5] 李志超,甘鑫鹏,费国霞,等. 选择性激光烧结 3D 打印聚合物及其复合材料的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(10):170-174.
Li Zhichao, Gan Xinpeng, Fei Guoxia, et al. Progress on selective laser sintering of polymers and polymer composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(10):170-174.
- [6] 李晓茸,张武. 尼龙 6 的选择性激光烧结成型工艺实验研究 [J]. 塑料工业, 2020, 48(4):61-66.

- Li Xiaorong, Zhang Wu. Experimental study on selective laser sintering of nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(4):61–66.
- [7] 杨洁,王庆顺,关鹤. 选择性激光烧结技术原材料及技术发展研究 [J]. 黑龙江科学, 2017, 8(20):30–33.
- Yang Jie, Wang Qingshun, Guan He. Selective laser sintering technology of raw materials and technology development[J]. Heilongjiang Science, 2017, 8(20):30–33.
- [8] Subramanian K, Vail N, Barlow J, et al. Selective laser sintering of alumina with polymer binders[J]. Rapid Prototyping Journal, 1995, 1(2):24–35.
- [9] 闫春泽,史玉升,杨劲松,等. 选择性激光烧结用尼龙 12 覆膜 Cu 粉的制备 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 28(10):167–170.
- Yan Chunze, Shi Yusheng, Yang Jinsong, et al. Preparation of nylon 12 coated copper powders for selective laser sintering[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 28(10):167–170.
- [10] 张正义,陈英红,戚方伟,等. 固相剪切研磨制备尼龙 12 / 多壁碳纳米管复合粉体及选择性激光烧结 3D 打印 [J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(3):122–127.
- Zhang Zhengyi, Chen Yinghong, Qi Fangwei, et al. Preparation of nylon 12 / carbon nanotubes co-powders through solid state shear milling and their selective laser sintering 3D printing[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(3):122–127.
- [11] 刘晨. 石墨 / 聚醚砜树脂复合材料的激光烧结工艺和性能研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2018.
- Liu Chen. Processing and properties of graphite / polyethersulfone resin composites by selective laser[D]. Harbin:Northeast Forestry University, 2018.
- [12] 陈勇伟. 含磷阻燃共聚 PA66 的合成及性能研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.
- Chen Yongwei. Study on the synthesis of phosphorus-containing flame retardant copolyamide 66 and its properties[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015.
- [13] 于翔,赵俊杰,张朋飞,等. 3D 打印用 TiO_2 / PA6 复合粉体的制备与性能分析 [J]. 塑料, 2017, 46(3):9–13.
- Yu Xiang, Zhao Junjie, Zhang Pengfei, et al. Preparation and properties analysis of TiO_2 / PA6 composite powders for 3D printing[J]. Plastics, 2017, 46(3):9–13.
- [14] 任晓瀛. 纳米氧化铜材料的制备及其气敏特性研究 [D]. 西安: 西北大学, 2019.
- Ren Xiaoying. Preparation of nanometer copper oxide and study on its gas sensitivity[D]. Xi'an:Northwest University, 2019.
- [15] 龚小弟,王智,于宁,等. 用于选择性激光烧结的聚合物粉末材料研究进展 [J]. 功能材料, 2019, 50(10):10 027–10 039.
- Gong Xiaodi, Wang Zhi, Yu Ning, et al. Research progress of polymer powder materials for sls forming technology[J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(10):10 027–10 039.