

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.025

应用于选择性激光烧结的结晶性 高分子材料粉末的工艺评述^{*}

杨旭生,汪艳,陈神星,严光旺,袁春霞

(武汉工程大学材料科学与工程学院,武汉 430073)

摘要:从 3 个方面对结晶性高分子材料粉末在选择性激光烧结 (SLS) 的工艺进行评述,分别为高分子材料粉末的制备工艺、高分子材料粉末的复合改性工艺和高分子材料粉末的 SLS 工艺。其中在高分子材料粉末的制备工艺中对高分子材料粉末的制备方法和基本要求,以及高分子材料粉末在 SLS 工艺中的性能表征及使用的仪器设备等进行了介绍;在高分子材料粉末复合工艺中对复合改性方法和改性目的进行了叙述;在高分子材料粉末的 SLS 工艺中对影响成型件精度的各种参数进行了阐述。

关键词:结晶性高分子材料粉末;复合改性;选择性激光烧结工艺

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0137-05

Review on Process of Crystalline Polymer Powder Materials Applied to SLS

Yang Xusheng, Wang Yan, Chen Shenxing, Yan Guangwang, Yuan Chunxia

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract : The process of selective laser sintering (SLS) of crystalline polymer material powder was reviewed in three aspects : the preparation process of polymer material powder, the compound modification process of polymer material powder and the SLS process for polymer material powder. In terms of the preparation process of the polymer material powder, the preparation method and basic requirements of polymer material powder were illustrated, the properties of the polymer material powder in SLS process were characterized, related equipments were introduced. In the polymer material powder composite process, the compound modification method and the purpose of the modification were described. In the SLS process of the polymer material powder, the influences of various parameters on the precision of the molded parts were expatiated.

Keywords : crystalline polymer material powder ; composite modification ; selective laser sintering process

选择性激光烧结 (SLS) 技术是 3D 打印 (也称增材制造) 的主要类型之一,其成型材料为粉末状材料,包括高分子粉末、金属粉末和陶瓷粉末,其中高分子粉末是应用最早、也是目前应用最广泛的 SLS 成型材料。激光烧结的原理已为大众所知^[1-3],即在加工平台通过铺粉辊均匀、密实地铺上一层粉末,形成厚度在微米级的粉床,然后激光根据扫描轨迹,在粉床上扫描出所加工零件的截面形状,热量使粉末材料熔化然后发生粘接,当一层扫描完成后,重新铺粉、烧结,这样逐层进行,最后去掉用于支撑的多余粉末得到所需零件。

自 1989 年美国 C. R. Dechard 提出 SLS 的原理以后^[4], SLS 技术开始了非常快速的发展。国外生产 SLS 打印机的公司主要分布在欧美等国家,如德国的 EOS 公司、美国的 3D Systems 公司等,这些企业掌握着绝大多数的核心技术与专利,在汽车、造船、航空航天等行业得到了广泛的应用,在世界上掀起了 SLS 的热潮。国内的 SLS 也有了非常迅速的发展^[5-9]。自 1993 年我国第一台商业化工业级 SLS 打印机

问世以来,众多生产 SLS 成型机的 3D 打印公司现世,例如,华曙高科、隆源成型、先临三维、华科三维等公司。近年来,国家提出振兴制造业计划,一些从事 SLS 领域的企业和科研机构得到了大力扶持,因此相关的论文以及专利出现爆发式的增长。目前,国内的高校和科研机构是 SLS 技术的主要掌控者,而企业的研发实力普遍不高,加强技术交流以及完成技术向商业的转化是当前需要解决的重要问题。

高分子材料粉末材料是 SLS 的主要成型材料,市场上以聚苯乙烯、聚酰胺 (尼龙) 两种高分子材料为代表,其中聚苯乙烯为非结晶性的高分子材料,制备的 SLS 成型件力学强度不高;而尼龙粉末则是一种非常优秀的 SLS 成型原料,可以与金属,如铜粉、铝粉等或者无机填料如玻璃微珠、碳纤

^{*} 广东省引进创新创业团队计划项目 (2013C071)

联系人:汪艳,教授,主要从事 3D 打印选择性激光烧结高分子材料粉末的研究

收稿日期:2017-07-12

维等复合,形成的尼龙复合粉末材料能够制备出不同性能的零件,以满足不同的用途。笔者针对结晶性的高分子材料粉末的制备方法、复合改性、成型工艺条件等进行评述。

1 高分子材料粉末的制备工艺

1.1 高分子材料粉末的制备方法

工艺较成熟的制备高分子材料粉末的方法主要有两种:深冷粉碎法和溶剂沉淀法。机械粉碎是最常用的粉体制造方法,高分子材料在常温下粉碎的过程时会因为摩擦、挤压、碰撞等因素导致温度剧烈升高而变软,甚至已经成为小颗粒的高分子材料重新粘合在一起,导致粉碎效率很低,一般利用高分子材料低温下变脆的原理,采用深冷粉碎法来制备高分子材料粉末,并且温度越低,粉碎效率越高,所制备的粉末越细。赵梦奇等^[10]考察了低温粉碎技术中温度对聚合物相对分子质量的影响,其重均分子量由5852320下降到4893092,分散系数由2.821167增加到3.637814;陈海焱等^[11]使用空气涡轮制冷机与流化床气流粉碎分级机组合的新型低温粉碎系统,不需要将物料冷却到使物料脆化的温度,就能很好地达到粉碎效果;贾如磊等^[12-13]在常温下使用湍流粉碎机对低密度聚乙烯和聚四氟乙烯进行粉碎,可将粉体颗粒破碎到10 μm以下;广东银禧科技股份有限公司^[14]在其专利中使用深冷粉碎法制备了粒径在100 μm以下,适用于SLS的聚丙烯粉末。这些通过机械粉碎的方式制备的粉末均面临相同的问题,其粒径分布非常分散,需要进行多次粉碎和筛分才能得到所需粒径的粉末材料,并且主要问题在于粉碎的颗粒形状不规则、流动性差,影响SLS工艺的铺粉效果以及成型件的强度。此外,马云鹏^[15]使用诱导成球法的方式增加了粉末的球形度。其原理为:将机械粉碎后不规则的高分子材料粉末置于一种分散液中,通过控制一定的温度变化,使高分子材料粉末自发调整内部结构,形成球形粉末,可以作为机械粉碎方法的后处理工艺。溶剂沉淀法是指在高温下将聚合物溶解在适当的溶剂中,然后采用改变温度等方法使聚合物以粉末状沉淀出来。通过溶剂法制备的高分子材料粉末一般在微米级,并且有着较好的球形度,需要反应釜等化工设备,市场上用于SLS的尼龙粉末主要是通过尼龙与乙醇在反应釜中加热溶解然后降温析出结晶为粉末的方式生产出来。该方面的研究较多,如张建斌等^[16]用溶剂沉淀法制备出75 μm以下的尼龙1212粉末,其粉末基本保持其树脂原有的物理、力学性能;崔秀兰等^[17]采用不同溶剂沉淀体系得到不同性能的尼龙粉末。然而,对于聚乙烯、聚丙烯这种非极性的结晶性高分子聚合物,必须溶于非极性的有机溶剂(如苯、二甲苯等)中,汪艳^[18]申请了使用溶剂沉淀法制备用于SLS聚丙烯粉末的专利,其粉末球形度高,粒径在10~100 μm;K. Shahzad等^[19]使用溶剂

沉淀法制备了聚丙烯/Al₂O₃复合粉末,其SLS成型件的密度比纯聚丙烯粉末的SLS成型件密度高38%~64%,然而,有关溶剂的使用、回收等问题则限制了该方法的使用,所以溶剂沉淀法不如深冷粉碎法的适用面广,只局限于少数几种高分子材料。

1.2 对高分子材料粉末的基本要求

SLS对高分子材料粉末的要求较高^[20-23]。微观的高分子材料粉末必须要有一定的规整度(即球形度),这是为了提高高分子材料粉末间的流动性、增加其在自由堆积下的密度;对高分子材料粉末的粒径大小也有一定的要求:粒径过小(10 μm以下),静电现象严重,出现粉末的团聚、烧结时粘辊等不良现象;粒径过大(150 μm以上),烧结的层间距要求较大,烧结效果不好,直接影响烧结的过程以及成型件的力学性能和表面的精度;此外,具有一定的粒径分布的高分子材料粉末比单一粒径的高分子材料粉末有更高的堆积密度。总的来说,高分子材料粉末的质量越好,成型件就会有相对较好的表现质量以及力学性能。

1.3 常用的高分子材料粉末检测方式

用于SLS的高分子材料粉末的粒径一般在微米级,在微观上,光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)等常被用于观察粉末的粒径、球形度,SEM也可用于观察粉末微粒表面的空隙、密实程度、平滑等情况;粉末粒度分析仪等一般用于测量高分子材料粉末的粒径分布。在宏观上,一般先使用多级的分样筛对高分子材料粉末进行筛分,得到大致的粒径及分布;堆积密度测定仪可测定高分子材料粉末在一定质量和体积下自由堆积的密度;粉末堆积角测定仪可测定高分子材料粉末在一定质量和体积下自由堆积的角度;塑料流动性测试仪可测定一定质量和体积下高分子材料粉末流出漏斗的时间等来测定其流动性。总的来说,通过各种仪器的表征,观察高分子材料粉末粒径、球形度、密实程度、表面平滑性等特性,最终保证高分子材料粉末有较好的流动性、较高的堆积密度,最终得到高性能的成型件。此外还可以用差示扫描量热仪等仪器测量结晶性高分子材料粉末的熔点区间,这对于加工温度区间很窄的SLS工艺来说,亦是十分有必要的。

2 高分子材料粉末的复合改性工艺

纯高分子材料粉末虽然能够完成激光烧结,但是在性能上一般不如其复合粉末,也不能满足不同场合、不同用途对塑料功能性性能的要求。因此通过添加微/纳米填料等方法制备复合材料,来提高SLS成型件的某些性能以及增加SLS材料种类,已经成为SLS领域材料研究的重要方向之一^[24-29]。

2.1 高分子材料粉末复合改性的方法

用填料填充高分子材料粉末制备复合粉末的方法主要

为机械混合法和覆膜法。以尼龙为例,机械混合法的原理为:将尼龙粉末和各种无机填料粉末在高速混合机等混合设备中进行机械混合,使无机填料粉末均匀地分散在高分子材料基体中。汪艳等^[30-31]分别使用滑石粉、硅灰石填充尼龙粉末,然后进行 SLS 成型的相关研究,通过改变无机填料的比例增加了 SLS 烧结件的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量;杨华锐等^[32-34]分别研究了聚醚醚酮/多壁碳纳米管、聚醚醚酮/碳纤维、聚醚醚酮/羟基磷灰石纳米复合粉末的性能,均提高了其拉伸强度、弯曲强度以及耐热性。一般而言,机械混合法工艺简单,但是分散效果没有覆膜法好,目前碳纤维及玻璃微珠等无机填料均可用两种工艺制备出尼龙复合粉末,而铝粉、铜粉与高分子材料粉末通过机械混合方式难以混合均匀,多用覆膜法。覆膜法原理为:将尼龙与填料颗粒同时置入反应容器中,使尼龙发生溶解和结晶过程,填料引发尼龙异相成核,最后填料粉末与结晶的尼龙结合在一起,形成覆膜尼龙粉末。闫春泽等^[35-36]通过覆膜法得到无裸露铝粉的尼龙 12 覆膜铝粉材料颗粒,尼龙 12 均匀包覆在铝粉表面,当铝粉含量由 0% 增加到 50% 时,烧结件的热变形温度、拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量及硬度比纯尼龙烧结件分别提高了 87℃, 10.4%, 62.1%, 122.3% 及 70.4%。

此外,插层复合法也是当前制备高性能聚合物基纳米复合材料的重要方法^[37]。聚合物插层复合材料主要是将聚合物熔体或者溶液与层状硅酸盐混合,通过力与热的作用,最终使聚合物分散在硅酸盐的片层中。杨开等^[38]为了制备良好耐温、耐盐与耐冲刷性能的聚合物纳米插层复合材料增剂,采用溶液插层法,制备出聚丙烯酰胺/有机膨润土插层复合材料,此种方法可在 SLS 用粉末改性中得到应用。彭梦飞等^[39]制备了尼龙 12/有机蒙脱土纳米复合粉末就是使用溶液插层法,为 SLS 提供了一种性能良好的粉末材料。通过该方法可以将无机填料的强度、热稳定性等性能与高分子材料的易加工等性能充分结合在一起,大大提高 SLS 成型件的强度、热稳定性。

2.2 高分子材料粉末复合改性的目的

在 SLS 中高分子材料粉末的流动性极为重要,流动性越好,铺粉就越容易并且每一层的粉末越平整,可减少成型件的缺陷问题。因此,在粉末复合过程中添加一定的流动助剂是需要考虑的重要因素。对于结晶性高分子材料,不可避免的问题就是其在降温过程中因为结晶导致的翘曲问题,掺杂在一定程度上破坏了其加工之后的结晶度,减轻收缩变形,并且填料添加较多时,可明显改善翘曲问题,也导致了添加较多填料的成型件性能变化很大。高分子材料粉末的老化常常也是需考虑的问题^[40-42]。尼龙的热老化和氧老化非常严重,选择合适的抗老化剂,保护尼龙的高分子链不断裂

分解,不仅仅是 SLS 中面临的问题,也是所有塑料成型加工都不容忽视的一个因素。高分子材料粉末的流动性、结晶收缩程度、耐老化性等因素对成型件有直接的影响,因此,在复合改性时应当首先考虑。

此外,高分子材料粉末复合改性的另一个目的就是通过添加微/纳米填料改变其性能,增加 SLS 材料种类,满足不同场合、不同用途对塑料功能件性能的要求。高强度、高韧性、耐候性、耐紫外光、阻燃性、隔音性等均为其复合改性的方向。SLS 仅仅是一种新型的加工方式,其特征是必须以粉末为原料,有着其它加工方式没有的优势,但是成型件的性能与材料的改性则与其它加工方式没有太大的差别,市场需要的是能够满足要求的复合改性高分子材料,目前用于 SLS 的高分子材料复合改性粉末材料的开发仍然十分不足。

3 高分子材料粉末的 SLS 工艺

影响原型成型性速度和精度的因素很多^[43-45]。例如,STL 文件是从 CAD 实体模型经过切片软件切出设定厚度的一系列片层必将产生误差,通过不同扫描路径生成算法得到的成型件的性能可能会有很大的差别,并且,系统本身的工作误差对成型件精度的影响很大,包括成型时 X-Y 平面扫描运动误差、工作台的 Z 向位置移动误差等等,这些均为不可抗拒的影响因素。然而针对系统工艺参数进行调控,对成型件的精度亦有非常重要的影响。

3.1 激光参数调控

在 SLS 成型中,扫描延时、扫描速度、激光的轮廓功率和填充功率等参数对成型件精度的影响也十分显著。扫描延时为高分子材料粉末铺到加工区域后到激光开始扫描烧结的一段时间,新铺高分子材料粉末温度较低,没有达到加工区域的温度,直接扫描带来的温度不均会直接影响成型件精度,但是扫描延时较高又会严重影响加工的效率等。扫描速度可以理解激光在某一个加工区域的停留时间,时间过短或过长均会严重影响成型件的精度。激光的功率代表加工时烧结高分子材料粉末的能量,对成型件的热力学性能会有影响,激光扫描轮廓能够有效避免成型件边缘产生的翘曲现象,提高成型件的表面精度,然而轮廓功率较高,也可能会引发翘曲。李小城等^[46]研究了激光功率、扫描速度、扫描间距等因素对成型件质量的影响,通过对扫描电子显微镜照片的分析,获得了不同工艺参数对成型件质量的影响规律。

3.2 温度参数调控

在 SLS 成型中,传热问题也是一个关键问题。在加工过程中热量的获取、保存和散失等一系列问题,对于保证成型件在成型过程中的均匀加热、减小不均匀收缩从而减小成型件的变形十分重要。李晓刚^[47]在设计铺粉系统的预热装置时,采用辐射传热方式,并应用 ANSYS 软件进行模拟,获

得了加热器形状以及安装高度对粉床热流分布的影响规律。

控制加工温度是一个十分关键的问题。一般需要将高分子材料粉末控制在将要融化还未融化的温度,通常选择在结晶的起始温度与熔融的起始温度之间,其区间也称为烧结窗口,一般比较窄。此外,高分子材料粉末在不同温度下进行烧结会有不同的力学性能,加工区域温度的均匀性会严重影响成型件的强度,甚至因为温度过高会发生结块现象或温度过低导致成型件产生变形。

在 SLS 成型中,最容易产生的问题为成型件在加工时或加工完成后发生翘曲。在完成烧结后控制降温的速度,可以减少因结晶产生的收缩变形。翘曲变形总是呈中凹边凸状,很大原因为烧结层上、下部分的不均匀收缩,而后续铺粉过程所造成的粉末钻到前一层烧结层下,形成恶性循环,最终发生明显的变形现象。温彤等^[48]提出激光在不同烧结路径上移动,热量的叠加会造成各点温度峰值的差异,形成温度分布不均。这是导致成型件翘曲变形的重要因素。对于不同几何形状的成型件,可以通过优化加热路径使温度场分布均匀,从而减小成型件的整体变形。

总的来说,由于烧结过程非常复杂且与之相关的模型研究相对不足,实践中对如何合理选择烧结参数缺乏有效的理论指导。激光的参数设置和温度的调节控制对成型件的强度和精度至关重要。此外,在实际操作中,粉缸的预热、铺粉辊来回铺粉的间隔时间以及保护气的填充等等因素都需要调控,以保证成型件的质量。

4 结语

目前,成型材料有限,成型件的物理性能较差、精度低、表面粗糙度高等问题仍然存在,这代表着各种工艺技术仍有巨大的提升空间。在高分子材料粉末的制备方面:开发更多类型的适合 SLS 工艺要求的高分子材料粉末是十分必要的,对于聚乙烯、聚丙烯、聚醚醚酮等结晶性高分子材料粉末都有相关的研究,但是仍难以做到规模化的产业应用,此外开发高分子材料粉末的其它制备方法也是很有必要的。在高分子材料粉末的复合方面:寻找更多的微/纳米填料进行复合,制备出能有实际应用价值的高分子复合粉末仍是主流思路,高分子材料粉末与高分子材料粉末的复合、高分子材料粉末与填料的复合、多种填料与多种高分子材料粉末的复合等等均可改变成型件的性能,有着很大的可能性。在烧结成型机方面:首先研发出更廉价的 SLS 成型机,对于普及应用是十分必要的;其次,对于减小 SLS 成型的系统误差,提高成型件的精度,仍然需要进行改进;最后,在成型加工时,各系统参数的选择需要进行不断比较才能得到精度最高、性能最好的成型件,因此针对某种高分子材料粉末给出确切的工艺参数将非常有助于 SLS 技术的快速发展。

SLS 技术是一项兴起不久的面向产业界的高新制造技术,原料来源广泛,工艺过程简单,加工周期短,能显著增强制造业的自主创新能力,在我国许多行业有着巨大的发展潜力,如可以广泛应用于传统制造方法难以完成的大型复杂零部件的快速开发,可以非常容易地制备出形状复杂的艺术文化品,可以量身打造出具有生物活性或相容性的生物组织工程支架等等。未来,SLS 技术必将大幅度推动制造业的发展,对很多行业甚至社会生活的很多领域都会产生很大的影响。

参考文献

- [1] 史玉升. 机械设计与制造工程, 2016, 45(2):11-16.
Shi Yusheng. Machine Design and Manufacturing Engineering, 2016, 45(2):11-16.
- [2] Kruth J-P, et al. Rapid Prototyping Journal, 2005, 11(1):26-36.
- [3] Olakanmi E O, et al. Progress in Materials Science, 2015, 74:401-477.
- [4] Shirazi S F S, et al. Sci Technol Adv Mater, 2015, 16(3):doi:https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/033502.
- [5] 吴琼, 等. 材料导报, 2015(S2):78-83.
Wu Qiong, et al. Materials Review, 2015(S2):78-83.
- [6] 袁梦. 中国发明与专利, 2016(6):50-54.
Yuan Meng. China Invention & Patent, 2016(6):50-54.
- [7] 闵玉勤, 等. 粘接, 2016(1):36-41.
Min Yuqin, et al. Adhesion, 2016(1):36-41.
- [8] 王小萍, 等. 合成材料老化与应用, 2016, 45(3):108-113.
Wang Xiaoping, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2016, 45(3):108-113.
- [9] 王昊. 中国科技博览, 2015(35):387-387.
Wang Hao. China Science and Technology Expo Journal, 2015(35):387-387.
- [10] 赵梦奇, 等. 精细石油化工, 2007, 24(5):5-7.
Zhao Mengqi, et al. Speciality Petrochemicals, 2007, 24(5):5-7.
- [11] 陈海焱, 等. 西南工学院学报, 2002, 17(1):42-45.
Chen Haiyan, et al. Journal of Southwest China Institute of Technology, 2002, 17(1):42-45.
- [12] 贾如磊, 等. 中国粉体技术, 2010, 16(6):53-55.
Jia Rulei, et al. China Powder Science and Technology, 2010, 16(6):53-55.
- [13] 龚俊, 等. 兰州理工大学学报, 2006, 32(6):79-81.
Gong Jun, et al. Journal of Lanzhou University of Technology, 2006, 32(6):79-81.
- [14] 广东银禧科技股份有限公司. 选择性激光烧结聚丙烯粉末材料的制备及应用方法: 中国, 104031319A[P]. 2014-06-30.
Guangdong Silver Age Sci & Tech Co., Ltd. Preparation and application method of selective laser sintering polypropylene powder material:CN, 104031319A[P]. 2014-06-30.
- [15] 马云鹏. 选择性激光烧结用聚丙烯粉末的制备研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2016.
Ma Yunpeng. Study on the preparation of polypropylene powder

- for selective laser sintering[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2016.
- [16] 张建斌,等. 工程塑料应用, 2004, 32(1):22-24.
Zhang Jianbin, et al. Engineering Plastics Application, 2004, 32(1):22-24.
- [17] 崔秀兰,等. 精细化工, 1996(4):41-45.
Cui Xiulan, et al. Fine Chemicals, 1996(4):41-45.
- [18] 汪艳. 一种用于选择性激光烧结的聚丙烯粉末材料及其制备方法: 中国, 105802012A[P]. 2016-04-18.
Wang Yan. Method for preparing polypropylene powder material for selective laser sintering:CN, 105802012[P]. 2016-04-18.
- [19] Shahzad K, et al. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(9):1484-1494.
- [20] 闫春泽,等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(7):170-174.
Yan Chunze, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(7):170-174.
- [21] 闫春泽,等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(8):145-149.
Yan Chunze, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(8):145-149.
- [22] Kruth J P, et al. Benchmarking of different SLS / SLM processes as Rapid Manufacturing techniques[C]// International Conference Polymers & Moulds Innovations (PMI). Gent Belgium[publisher unknown], 2005.
- [23] Zarringhalam H, et al. Materials Science & Engineering A, 2006, 435(4):172-180.
- [24] 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.
- [25] Campbell M, et al. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 2008, 19(2):683-693.
- [26] 汪艳,等. 塑料工业, 2011, 39(1):52-54.
Wang Yan, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(1):52-54.
- [27] 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.
- [28] Salmoria G V, et al. Polymer Testing, 2011, 30(6):611-615.
- [29] Wang Huanan, et al. Biomaterials, 2007, 28(22):3338-3348.
- [30] 汪艳,等. 现代塑料加工应用, 2009, 21(5):23-25.
Wang Yan, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2009, 21(5):23-25.
- [31] 汪艳,等. 塑料工业, 2006, 34(12):10-11.
Wang Yan, et al. China Plastics Industry, 2006, 34(12):10-11.
- [32] 杨华锐,等. 工程塑料应用, 2016, 44(10):27-31.
Yang Huarui, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10):27-31.
- [33] 汪艳,等. 一种用于选择性激光烧结技术的聚醚醚酮/多壁碳纳米管复合粉末材料及其制备方法: 中国, 105860431A[P]. 2016-04-13.
Wang Yan, et al. A method for preparing poly(ether ether ketone)/multi walled carbon nanotube composite powder material used for selective laser sintering:CN, 105860431A[P]. 2016-04-13.
- [34] 付华,等. 工程塑料应用, 2014, 42(3):30-33.
Fu Hua, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(3):30-33.
- [35] 闫春泽,等. 材料科学与工艺, 2009, 17(5):608-611.
Yan Chunze, et al. Materials Science and Technology, 2009, 17(5):608-611.
- [36] 徐林,等. 复合材料学报, 2008, 25(3):25-30.
Xu Lin, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3):25-30.
- [37] 姜俊青,等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(1):48-52.
Jiang Junqing, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2004, 20(1):48-52.
- [38] 杨开,等. 聚合物纳米插层复合材料堵剂及其制备方法与应用: 中国, 103409120A[P]. 2013-07-05.
Yang Kai, et al. Preparation method and application of polymer nano intercalation composite plugging agent:CN, 103409120A[P]. 2013-07-05.
- [39] 彭梦飞,等. 工程塑料应用, 2017, 45(3):50-53.
Peng Mengfei, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(3):50-53.
- [40] 徐旻,等. 合成材料老化与应用, 2016, 45(5):41-45.
Xu Yang, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2016, 45(5):41-45.
- [41] 郑立,等. 合成材料老化与应用, 2015, 44(3):20-22.
Zheng Li, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2015, 44(3):20-22.
- [42] 汪艳,等. 武汉工程大学学报, 2008, 30(4):82-84.
Wang Yan, et al. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2008, 30(4):82-84.
- [43] Salmoria G V, et al. Polymer Testing, 2009, 28(7):746-751.
- [44] 闫春泽. 聚合物及其复合粉末的制备与选择性激光烧结成形研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
Yan Chunze. Preparation and selective laser sintering of polymers and their composite powders[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2009.
- [45] Fateri M, et al. Physics Procedia, 2014, 56(56):357-364.
- [46] 李小城,等. 塑料, 2007, 36(1):66-71.
Li Xiaocheng, et al. Plastics, 2007, 36(1):66-71.
- [47] 李晓刚. 选择性激光烧结快速成型机铺粉系统的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
Li Xiaogang. The Study on powder spreading device of the molding device of selective laser sintering[D]. Xi'an:Shaanxi University of Science and Technology, 2015.
- [48] 温彤,等. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(10):174-178.
Wen Peng, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(10):174-178.