

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.027

3D 打印聚乳酸材料加工技术与应用进展

杨锦, 贾仕奎, 郭香, 刘沙沙, 晋嘉琪

(陕西理工大学材料科学与工程学院, 陕西汉中 723000)

摘要: 分析了可用于聚乳酸 (PLA) 材料加工的熔融沉积成型、激光烧结成型、立体光固化成型、熔体微分 3D 打印以及分层实体制造等 3D 打印技术的优缺点, 详细介绍了不同 3D 打印技术下 PLA 材料的成型加工原理、产品质量的影响因素以及相应的 PLA 材料改性研究进展, 并对 3D 打印 PLA 材料的加工技术以及在生物医学、工业产品、食品加工、航空航天等领域的应用进行了展望。

关键词: 3D 打印; 聚乳酸; 熔融沉积; 激光烧结; 立体光固; 熔体微分 3D 打印; 分层实体制造

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0132-05

Progress on Process Technology and Application of 3D Printing Poly(lactic-acid) Materials

Yang Jin, Jia Shikui, Guo Xiang, Liu Shasha, Jin Jiaqi

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: The merits and demerits of 3D printing technologies such as fused deposition modeling, selective laser sintering, stereo lithography apparatus, melt differential 3D printing, laminated object manufacture and so on, which could be used in the processing of poly(lactic-acid) (PLA), were summarized. The processing principle, influence factors of PLA materials under different 3D printing technologies and the corresponding modification methods of 3D printing PLA were introduced in detail. The processing technology and the future applications of 3D printing PLA materials in the fields such as biomedical science, industrial products, food processing and aerospace were prospected.

Keywords: 3D printing; poly(lactic-acid); fused deposition modeling; selective laser sintering; stereo lithography apparatus; melt differential 3D printing; laminated object manufacture

3D 打印技术是一种以数字化模型为基础, 利用金属或高分子等可粘合材料, 采用逐层打印的方式打印出三维实物的技术。随着打印技术不断突破和新材料的日益改善, 使得 3D 打印成本大幅度降低, 3D 打印技术已经逐渐走向主流市场, 被称作“第三次工业革命”的代表性技术, 是大批量制造模式向个性化制造发展的引领技术^[1-3]。3D 打印技术不需要模具, 单个制作和批量生产制作成本相差不大, 产生废料少, 是真正的自由制造, 可以制出具有特殊形状的零件, 可节约成本, 还能提高制作精度, 对具有复杂内部结构的零件特别有效, 且在生产过程中没有任何污染物的排放, 是一种环保的制造技术。同时, 3D 打印技术已在生物医学、工业建筑、食品加工、航天军工等领域开展应用。

3D 打印用材料是 3D 打印的基础, 决定了成型工艺和

制品的性能。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 是目前 3D 打印技术中使用最为广泛的材料, 这是因为 ABS 具有强度高、韧性好、耐冲击性强等优点; 但 ABS 是一种难降解的材料, 对环境存在较大污染^[3]。聚乳酸 (PLA) 是一种可生物降解的全生物来源的聚合物材料, 使用 PLA 代替 ABS 材料可减少环境污染, 也是目前 3D 打印常用的材料之一。

PLA 还具有良好的力学性能、透明性、抗菌性, 易于加工, 目前 PLA 已在塑料包装、生物医学、生活日用品等行业广泛应用, 被视为 3D 打印的最佳选择之一。但是由于其结晶性、韧性、耐热性差, 易在加工过程中发生热降解且价格较高等因素限制了 PLA 更广阔的应用^[4-6]。众多学者对 PLA 进行了性能改性以致力于提高其可打印性, 特别是在 3D 打印的生物医学领域, PLA 材料可用于打印人骨支架, 且已经

基金项目: 2017 年国家级大学生创新创业训练计划项目 (201710720011), 陕西省自然科学基金研究计划项目 (2017JQ5071)

通讯作者: 贾仕奎, 博士, 讲师, 主要进行聚合物基复合材料先进成型、微观结构与性能研究 E-mail: shikuijiagd@163.com

收稿日期: 2017-12-03

引用格式: 杨锦, 贾仕奎, 郭香, 等. 3D 打印聚乳酸材料的加工技术与应用进展 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):132-136.

Yang Jin, Jia Shikui, Guo Xiang, et al. Progress on process technology and application of 3D printing poly(lactic-acid) materials [J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):132-136.

取得了不错的成绩;随着3D打印技术和PLA材料改进,这将会给未来的打印行业掀起热潮。笔者综述了熔融沉积成型(FDM)、激光烧结成型(SLS)、立体光固化成型(SLA)、熔体微分3D打印以及分层实体制造(LOM)等3D打印技术在PLA加工中的应用,并介绍了3D打印用PLA材料的相应改性以及展望了未来的应用领域。

1 PLA的3D打印成型工艺

1.1 FDM工艺

FDM技术的工作原理是通过CAD生成样品数据并导入到控制软件之中,经过系统处理之后,热喷头生成运动轨迹,之后热喷头会在计算机的控制下按照样品截面的轮廓线做平面运动,同时热塑性丝材由供料机构送至喷头,丝材在喷头中加热熔化直至熔融态通过挤压而出,喷涂材料经过快速冷却后,在平台上形成一层厚0.1 mm左右的轮廓薄片,并且按照之前已生成的运动轨迹一层层地熔融覆盖在打印的截面,经多层堆叠,最终得到所需的三维立体实物^[7]。

FDM技术的优点在于适用的材料较多、维修方便、易于操作、成型工艺简单以及不需要借助激光等外界复杂条件,且制作中产生废料较少、无污染、低成本等。其不足是成型制品表面较为粗糙、打印精度较低,制品可能因分层原因产生误差,成型过程中需要支撑材料,打印丝材强度要求较高,成型速度相对较慢,制件性能单一,导致FDM技术很难打印出有特殊要求的制品(如软体材料制品),从而限制了FDM成型技术的应用^[8-9]。

PLA材料采用FDM工艺成型时受到的影响因素^[10-12]主要包括:①材料本身的特性和成型工艺的影响,如PLA材料翘曲变形,这是由于温差引起的不均匀收缩在层间产生应力造成的,可以通过改变条件来减小翘曲变形,蜂窝状填充方式相比较于直线填充方式受应力影响较小,通过合理调节风扇的转速、控制热床的温度可以有效改善翘曲;打印速度降低会使样品材料的拉伸强度、冲击强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率增大,玻璃化转变温度及熔点相对升高。②打印温度的高低的影响,打印温度高时,材料黏度较低,会导致材料流涎发生,而且会导致PLA发生热分解;打印温度低有利于节能,可以减少分子之间的热应力,但会导致材料黏度过高从而堵塞打印机的喷嘴。③原料的干燥程度影响,水分会导致制品产生气泡,在粒料使用前应干燥。喷嘴流道直径和结构,丝材直径和填充密度等因素对PLA复合材料的性能也有影响。

姚禹国等^[4]提出在PLA基体中加入己二酸/对苯二甲酸/丁二酯共聚物(PBAT)和聚3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯(PHBV)等材料制备出三元共混复合材料。研究发现,PLA复合材料的脆性、耐冲击性、降解速率和熔融温度都有

所提高,与此同时可以有效提高线材圆度精度和稳定性,使打印过程中不产生气泡。许民等^[13]将不同质量分数的普通杨木粉和特殊杨木粉加入到PLA中导致材料弯曲强度、冲击强度、拉伸强度均减小,而弹性模量与损耗模量增加;木粉的添加量要在一定范围内,且选择特殊杨木木粉比普通杨木木粉相比较更好一些。李天才等^[14]通过研究滑石粉、聚合物弹性体、甘油、酞酸酯偶联剂的加入量对PLA复合材料各项性能的影响,发现3D打印PLA复合材料中加入一定比例的滑石粉和聚合物弹性体等物质,可以提高PLA复合材料的粘结性、防翘曲性、熔体流动速率和断裂伸长率,也解决了产品的翘曲、开裂、粘结等问题。李长恒等^[15]采用碳纤维(CF)来增强PLA复合材料的弯曲强度,研究发现,CF质量分数为20%时弯曲弹性模量最好,相比于纯PLA提高了94%,不易断丝,更适合于3D打印。陈卫等^[16]采用熔融共混法,以Joncryl ARD 4370 s为扩链剂改性PLA,发现PLA的力学性能有所提高。当ARD含量增加时,PLA的熔体强度与耐热性也增加;当ARD用量为0.4%时性能最好,适合打印成型。

1.2 SLS工艺

SLS成型原理是将材料粉末平铺在成型平台上,在粉末材料层上运用高强度激光扫出一个3D模型的截面,粉末在激光下有选择地烧结在一起,形成实物的截面,然后通过叠层铺粉,层层激光烧结,最终形成三维立体实物^[17-18]。

SLS打印技术的优点^[19-20]主要包括:①适用于多种材料,例如塑料、蜡和金属粉末等;②不需要支撑材料,打印便捷,材料利用率高,可直接打印金属制品,也可直接制造具有特殊复杂功能的制品,一次可成型多个模型;③采用激光烧结的制品在高温、持久、抗疲劳等方面的性能较为优异。其缺点在于:烧结的样品表面粗糙,呈现颗粒状,其未烧结部分的材料性能会有所下降,会产生轻微的粉尘和有害气体。SLS技术非常适用于以PLA为基体的医用植入体和组织工程支架,其加工过程无污染、结构性能可控、打印制件生物相容性好,因此在生物医学领域展示出极大的应用价值,并且我国在激光快速成型方面已经达到国际领先水平。

值得注意的是,利用SLS打印成型的PLA材料力学性能较低,无法满足和实现高强度制品的要求;同时,PLA材料本身的粉末尺度以及激光光斑尺寸的约束,SLS成型的孔径一般控制在300 μm 左右;PLA粉末在高的激光能量下会快速降解或分解,给打印带来一定挑战。因此,提高PLA材料的力学性能,优化烧结性能,控制其降解速率,保持其生物相容性是获得较好的SLS打印制品的基本出发点。

潘腾等^[21]研究了具有生物活性的乳酸-羟乙酸共聚物(PLAGA)/羟基磷灰石(HA)及PLAGA/ β -磷酸三钙

(β -TCP)复合材料的SLS工艺,并经过烧结得到用于骨骼移植的三维支架。Zhou Wenyong等^[22]通过乳液法研制出粒径范围在5~30 μm 的PLA粉末,再通过SLS技术获得孔隙率约为83%的组织工程支架,展示出PLA较好的烧结性;他们还通过自行改装的SLS成型设备制出具有水溶性可生物降解的PLA/碳化HA纳米复合材料的生物组织工程支架^[23]。

S. K. Sharma等^[24-25]利用SLS技术制备了 β -TCP骨组织支架,研究了PLA含量对 β -TCP支架力学性能的影响。与纯 β -TCP支架相比,在制备过程中适当引入PLA可以有效改善 β -TCP的加工性能,并对其相变结晶产生一定的抑制作用,这种抑制 β -TCP的相变结晶可以降低结晶过程的体积膨胀所产生的微裂纹,从而使 β -TCP支架的断裂韧性和拉伸强度得到改善。金光辉等^[26]利用SLS技术制备了PLA/CHAp支架材料,获得的制品具有高的孔隙率和高通性,与纯PLA相比,PLA/CHAp支架具有更高的压缩强度和模量;将这两种支架材料进行长时间的培养液浸泡及细胞培养,这两种支架的力学性能都发生下降。同时,细胞培养实验表明,利用SLS技术制备的这两种支架材料均具有良好的生物相容性,适用于组织工程。

1.3 SLA工艺

SLA技术是以光聚合原理为出发点,利用液态光敏树脂对光的敏感特性,在特定波长和紫外线照射下以引发聚合反应,使液体材料转变为固体制品。一般过程为:将复合光敏材料的液体树脂在控制系统作用下,使激光器发出紫外光束进行规则扫描,在光聚合作用下液体树脂不断固化形成薄膜,此时,工作台面向下移,未固化的液体再一次暴露接着光聚合固化,如此反复直至液体树脂聚合完毕,且每一层聚合薄膜间粘合紧密,获得一个制品^[27]。

SLA技术的优点^[28-29]主要包括:①打印精确度高,可以达到微米级,相比于其他打印成型分层精度更高;②制成的样品表面光滑,质量优良,原材料利用率高,成型过程自动化程度高,系统分辨率高;③可制作结构复杂的模型和零件,产品具有优良的力学强度,稳定的性能。不足之处在于:其成型产品中含有杂质,清洗杂质时容易使产品变形;固化后的零件较脆易断,适用材料少,只能选择光敏树脂材料,材料成本和设备运转及维护成本较高;制作时要注意避光,不易于物理性能方面的测试,只能用于零件的外形评估或者制造间接模具。

党莹等^[30]利用SLA工艺制造双管道PLA/ β -TCP生物陶瓷复合材料支架,研究发现双管道复合支架具有可控的多孔结构,力学性能显著提高;此外,除了PLA材料,SLA技术制备生物可降解高分子材料常用到光敏分子修饰的聚

富马酸二羟丙酯、聚(ϵ -己内酯)、聚碳酸酯,以及蛋白质、多糖等天然高分子。

1.4 熔体微分3D打印工艺

熔体微分3D打印是基于FDM工艺提出的一种新型3D打印技术,采用螺杆挤出塑化熔融方式,可以加工尺寸更大的制品,该设备可用粒状和粉末状材料制备出具有特殊要求的制品^[31]。该方法是基于目前的螺杆挤出或注射设备,并合理组装上电磁阀控制器、温控系统和三维移动平台等。利用螺杆的塑化运输将物料传递到电磁阀控制器内,当物料充分进入喷嘴处,喷嘴处的气动驱动阀不停地上下反复运动并实现流体在打印基板上层层堆叠,经过逐层物料堆叠,最终获得打印制品^[32]。

该打印成型方法具有的优点^[33]如下:①可以实现粉类的塑料打印成型,突破了FDM中只能基于丝状耗材的局限,有效拓宽了3D打印成型技术和材料要求;②采用微流控技术和针阀式结构相结合,防止了敞开式喷嘴容易流涎的缺点,通过调控气阀开合,提高熔体“微单元”的精度,能够精准控制熔体的挤出流量和挤出时间;③制备大型制品时,通过多喷头同时打印的方法,可以成倍提高3D打印效率,满足大型塑料制品快速打印的需求;④可应用于塑料加工业,能够制备大量复杂模具,满足小批量、个性化塑料制品的加工需求。

利用微分3D技术还可以制备出功能性的打印制品,刘丰丰等^[32]利用熔体微分3D打印出PLA/多壁碳纳米管(MWCNTs)复合材料,当MWCNTs含量增加到3%时其复合材料的导电率有明显增强,达到 $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,电阻率下降到 $4.76 \times 10^{-5} \Omega/\text{m}$,该复合材料的导电性能可与半导体相媲美,且具有防静电效果,该制品可以达到导电体的性能要求。

1.5 LOM工艺

LOM技术又名薄形材料选择性切割技术,通过激光束按照CAD分层模型的数据形成路径,将单面涂有热熔胶的薄膜材料的箔带切割成原型件某一层的内外轮廓,再通过设备加热熔化,使刚切好的一层与下面切好的进行层层粘接,通过逐层切割、粘合,最后去除多余材料得到所要制品^[34,35]。

该技术主要优点^[36]包括:①实现了片材到三维制品的快速成型,避免了点点打印或线面成型的缓慢过程;②成型过程中成型纸支撑性好;③成型前后成型纸无明显的物态变化,最终成型制品稳定性好,没有明显变形;④LOM工艺是唯一一个能用曲面片层成型的快速成型技术。

2 3D打印PLA的应用

目前3D打印PLA已经在生物医学、工业产品、食品加工行业、航天军工等领域取得明显成就。

2.1 生物医学

张海峰等^[37]利用3D打印制备了PLA/HA复合支架材料,并将骨髓基质细胞在PLA/HA复合支架材料上进行细胞培养,通过荧光显微镜发现骨髓基质细胞与支架材料的相容性良好,且细胞形态无显著变化,细胞生长状态较好,该复合支架材料能够为细胞生长、组织再生和血管化提供条件,可作为骨组织工程的支架材料。也有学者通过立体印刷技术,以甲基丙烯酸修饰的PLA/聚乙二醇(PEG)/PLA三嵌段共聚物为原料,制备出孔径分布均一和力学性能良好的水凝胶,并研究该水凝胶与人体间充质干细胞之间的粘附和生长特性,立体印刷技术水凝胶拥有良好的贯通性和生物相容性^[38]。K. V. Niaza等^[39]制作了PLA/纳米级 β -TCP可吸收颈椎器,研究发现具有良好的生物相容性和机械稳定性。T. Serra等^[40]将3D打印应用于腰椎椎间融合器的制造,但是由于缺乏长期稳定性动物实验,因此对实验还需进一步研究,但是其表现的性能优良,具有很好的临床应用前景。

2.2 工业产品

W. D. T. Yi等^[41]提出使用3D打印技术建造概念房屋,以单层住宅为设计单元,基于生物塑料,利用3D打印成型技术制备出仿骨架的纤维结构的若干个组件,再将这些组件进行有效地拼接,最终得到不同层数的建筑。该打印房屋所用材料轻质,拼接过程无需螺栓、焊接,组装房屋用时极短。颜景丹等^[42]提出了利用3D打印制作PLA绿色环保汽车内饰的构想并对其改性材料进行了分析和验证。研究发现,用长玻璃纤维改性后的PLA材料,韧性、弯曲弹性模量和冲击强度都得到了提高,并且可以达到工程塑料的性能要求,而且刚度没有受到影响,耐热性能也得到了提高,其清洗剂耐腐蚀性和燃烧性能等都符合要求。而且在车内饰中可以代替PP和ABS等难降解塑料,更能保证乘员的健康,突出了生物基材料的独特优势。

2.3 食品加工

人们相继开发了不同类型的3D食品打印机,如煎饼打印机、月饼打印机或其他类型食品打印机等,打印机在电脑控制系统的作用下可以成型出各种图案或形状的,具有极佳的可视性和可食性,并将中国传统食品加工工艺与3D打印技术有机兼容,利用了生物降解材料作为基板,将个性化的设计文档上传到云平台,通过层层打印制备出3D实体^[43]。相关学者也开展了大量的利用3D食物打印机,通过将食材和配料放入容器内,只需输入菜谱,通过CAD程序就可“打印”出美食;3D打印已经应用在生活中的各个领域^[44-45]。

2.4 航空航天

3D打印独特的成型技术与工艺在航空航天领域也具有潜在的应用价值,欧美各国已经加强了3D打印技术在航

空航天领域的应用,3D打印技术不仅可以满足快速生产,也可以进行及时在线复杂修复,抢修速度是传统成型技术的3倍,修复后的装备更加精细轻盈,且同样坚固。可见,未来3D打印技术将会成为极其重要的军工装备保障维修手段^[46]。也可以预见,伴随着PLA材料不断地突破工程化应用程度与3D打印技术发展,3D打印PLA将会在航空航天领域崭露头角。

3 展望

3D打印在成型技术上有绝对的优势,是一项具有跨越性的技术革命创新,三维立体的概念模型能够更全面传达构思者的想法,制作周期的缩短能够极大程度提高效率,在成型工艺方面具有明显的优势。而PLA材料则是一种前景广阔的生态环保材料,其本身拥有良好的生物相容性和力学性能,非常适用于3D打印成型。已有很多学者通过改性得到性能更好且适用于3D打印的PLA材料,并且在生物医学、工业建筑等领域获得应用。针对目前的3D打印PLA材料方面,研究者仍需开发更多功能性的PLA基打印材料,研究和改善PLA基复合材料的打印加工流变及其制品的物化特性;伴随着PLA复合材料的开发其相应的3D打印设备与技术也需不断更新;在3D打印设备与技术的基础上发展4D打印也将变得可能,这将为印刷行业带来新的革命。

参考文献

- [1] 邓启文,等. 国防科技,2014,35(4):63-66.
Deng Qiwen, et al. National Defense Science & Technology, 2014,35(4):63-66.
- [2] 王月圆,等. 印刷杂志,2013(4):10-12.
Wang Yueyuan, et al. Printing Field, 2013(4):10-12.
- [3] 肖苏华,等. 机电工程,2015,32(10):1344-1347.
Xiao Suhua, et al. Journal of Mechanical & Electrical Engineering, 2015,32(10):1344-1347.
- [4] 姚禹国,等. 浙江纺织服装职业技术学院学报,2017(3):15-18.
Yao Yuguo, et al. Journal of Zhejiang Fashion Institute of Technology, 2017(3):15-18.
- [5] 杨接来,等. 中国临床医学,2017,24(4):525-530.
Yang Jielai, et al. Chinese Journal of Clinical Medicine, 2017, 24(4):525-530.
- [6] 王莹,等. 塑料科技,2017,45(10):80-85.
Wang Ying, et al. Plastics Science & Technology, 2017,45(10):80-85.
- [7] 闫勇增,等. 现代塑料加工应用,2016,28(2):57-59.
Yan Yongzeng, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2016,28(2):57-59.
- [8] 肖苏华,等. 塑性工程报,2017,24(3):219-224.
Xiao Suhua, et al. Journal of Plasticity Engineering, 2017,

- 24(3):219-224.
- [9] Peng T. International Journal of Manufacturing Research, 2017, 12(1):1-11.
- [10] 李金华,等. 制造业自动化, 2014(21):94-96.
Li Jinhua, et al. Machine Building & Automation, 2014(21):94-96.
- [11] 唐鹿. 工程塑料应用, 2016, 44(11):113-117.
Tang Lu. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):113-117.
- [12] 舒友,等. 广东化工, 2015, 42(16):45-46.
Shu You, et al. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(16):45-46.
- [13] 许民,等. 科技导报, 2016, 34(19):132-137.
Xu Ming, et al. Science & Technology Review, 2016, 34(19):132-137.
- [14] 李天才. 铸造, 2017, 66(8):806-809.
Li Tiancai. Foundry, 2017, 66(8):806-809.
- [15] 李长恒,等. 工程塑料应用, 2017, 45(2):73-76.
Li Changheng, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2):73-76.
- [16] 陈卫,等. 工程塑料应用, 2015, 43(8):21-24.
Chen Wei, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):21-24.
- [17] Yang Fei, et al. Scientific Reports, 2017, 7:45 360.
- [18] 郭洪飞,等. 新技术新工艺, 2007(6):60-62.
Guo Hongfei, et al. New Technology & New Process, 2007(6):60-62.
- [19] 汪飞,等. 铸造技术, 2017(6):1 258-1 262.
Wang Fei, et al. Foundry Technology, 2017(6):1 258-1 262.
- [20] Ma Xueliang. Applied Mechanics & Materials, 2013, 401-403:938-941.
- [21] 潘腾,等. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(3):178-183.
Pan Teng, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(3):178-183.
- [22] Zhou Wenyong, et al. Key Engineering Materials, 2007, 334-335:1 225-1 228.
- [23] Zhou Wenyong, et al. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 2008, 19(7):2 535-2 540.
- [24] Sharma S K, et al. A handbook of applied biopolymer technology: Synthesis, degradation & applications[M]. Cambridge:Royal Society of Chemistry, 2011.
- [25] 臧晓龙,等. 中国组织工程研究, 2016, 20(16):2 405-2 411.
Zang Xiaolong, et al. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2016, 20(16):2 405-2 411.
- [26] 金光辉,等. 第二军医大学学报, 2015, 36(12):1 289-1 294.
Jin Guanghui, et al. Academic Journal of Second Military Medical University, 2015, 36(12):1 289-1 294.
- [27] 沈卫东,等. 汽车工程师, 2016(3):17-21.
Shen Weidong, et al. Auto Engineer, 2016(3):17-21.
- [28] 贺超良,等. 高分子学报, 2013, 52(6):722-732.
He Chaoliang, et al. Acta Polymerica Sinica, 2013, 52(6):722-732.
- [29] Nicholas, et al. Techniques in Orthopaedics, 2016, 31(3):153-163.
- [30] 党莹,等. 中国组织工程研究, 2017, 21(14):2 266-2 273.
Dang Ying, et al. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2017, 21(14):2 266-2 273.
- [31] 刘丰丰,等. 塑料, 2017(2):17-20.
Liu Fengfeng, et al. Plastics, 2017(2):17-20.
- [32] 刘丰丰,等. 塑料, 2016(6):1-4.
Liu Fengfeng, et al. Plastics, 2016(6):1-4.
- [33] 迟百宏. 聚合物熔体微分 3D 打印成形机理与实验研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2016.
Chi Baihong. Forming mechanism and experimental study of polymer melt differential 3D printing[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [34] 李会刚,等. 石油和化工设备, 2010, 13(3):22-25.
Li Huigang, et al. Petro & Chemical Equipment, 2010, 13(3):22-25.
- [35] 张健,等. 苏州大学学报:工科版, 2008, 28(4):38-40.
Zhang Jian, et al. Journal of Suzhou University: Engineering Science Edition, 2008, 28(4):38-40.
- [36] Ligon S C, et al. Chemical Reviews, 2017, 117(15):10 212.
- [37] 张海峰,等. 组织工程与重建外科, 2015, 11(6):349-353.
Zhang Haifeng, et al. Journal of Tissue Engineering and Reconstructive Surgery, 2015, 11(6):349-353.
- [38] Hager Izabela, et al. Procedia Engineering, 2016, 151:292-299.
- [39] Niaza K V, et al. Nano Hybrids & Composites, 2017, 13:15-20.
- [40] Serra T, et al. Biofabrication, 2016, 8(3):35 001.
- [41] Yi W D T, et al. Virtual & Physical Prototyping, 2017, 12(3):1-16.
- [42] 颜景丹,等. 汽车工艺与材料, 2017(10):65-68.
Yan Jingdan, et al. Automotive Technology and materials, 2017(10):65-68.
- [43] 陈妮. 农产品加工学刊, 2014(16):57-60.
Chen Ni. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2014(16):57-60.
- [44] Wang Xin, et al. Composites Part B Engineering, 2017, 110:442-458.
- [45] Sun Jie, et al. Food & Bioprocess Technology, 2015, 8(8):1 605-1 615.
- [46] 彭为. 电子机械工程, 2014, 30(3):49-52.
Peng Wei. Electro-Mechanical Engineering, 2014, 30(3):49-52.