

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.027

3D 打印高分子材料研究进展

韩淑芬¹, 陈伟伟², 于洁¹

(1. 内蒙古机电职业技术学院, 呼和浩特 010070; 2. 内蒙古工业大学, 呼和浩特 010051)

摘要: 主要介绍了聚乳酸 (PLA), 聚己内酯 (PCL), 聚醚醚酮 (PEEK), 聚碳酸酯 (PC) 和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 等在 3D 打印技术中的应用, 并且综述了这些材料相应的改性方法以及改性材料的应用性能。通过对已有 3D 打印材料的改性和扩充, 3D 打印产品将可以广泛应用到医疗、生物组织工程、工业、军事、航空航天等领域, 3D 打印技术也将成为一种主流的塑料加工技术。

关键词: 3D 打印; 高分子材料; 改性

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0146-05

Research Process of Polymer Materials for 3D Printing

Han Shufen¹, Chen Weiwei², Yu Jie¹

(1. Inner Mongolia Technical College of Mechanics and Electrics, Hohhot 010070, China;

2. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: The application of polylactic acid (PLA), polycaprolactone (PCL), poly(ether-ether-ketone)(PEEK), polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS) in 3D printing technology, and the modification method of these polymer materials and the corresponding application performances of the modified materials were reviewed. Through the modification and expansion of the existing 3D printing materials, 3D printing products would be widely applied in medical, biological tissue engineering, industrial, military, aerospace and other fields, 3D printing technology would also become a mainstream technology in plastics processing.

Keywords: 3D printing; polymer material; modification

3D 打印是一种新兴的加工技术, 近年来发展迅速, 除了在工业生产和民用领域外, 同样也广泛应用于航空航天、军事、医疗等领域。用于 3D 打印的材料通常需要具备有较为突出的粘附性能, 用以保证多层材料之间具有较强的粘结力, 从而支撑产品的三维成型。通常来说, 高分子材料丝材、光敏树脂和高分子材料粉末均可用于 3D 打印^[1]。

与世界先进水平相比, 我国在 3D 打印技术方面还处于发展初级阶段。为了进一步提高我国的科技竞争力, 研发新型 3D 打印材料基材是较为重要的一个环节。根据不同 3D 打印技术的机理, 所选取的高分子材料的性能标准也不尽相同, 一般除了需要材料具有较为优异的加工性能及可打印性能外, 还需要材料具有一定的功能性, 从而实现产品在各个领域的应用。例如, 在组织工程方面应用的产品则需要所选用的高分子材料基材无毒, 并具有优异的组织仿生性和生物相容性^[2]。对高分子材料进行改性, 赋予所制备的高分子材料某些特殊的功能性, 是拓展 3D 打印应用前景的先决条件。笔者介绍了目前应用于 3D 打印的高分子材料制备及改性的进展, 并分析和总结了不同材料的优势及弊端。

1 聚乳酸 (PLA)

丙交酯是生产 PLA 的原料, 是一种生物来源的化学品。而 PLA 是一种半结晶型聚合物, 具有优异的可加工性能, 可用于熔融沉积 3D 打印技术。另外, PLA 具有优异的可降解性能和生物相容性, 并且 PLA 的生物毒性较低, 能够用于组织工程、医疗器械等 3D 打印产品的生产。唐通鸣等^[3]制备了一种 PLA 材料, 并对其性能进行了测试, 测试结果表明, PLA 材料的熔点为 130.65℃, 熔体流动速率为 9.58 g/(10 min), 拉伸强度为 63.2 MPa。由于该 PLA 材料的流动性能和力学性能均较为优异, 所以将其应用于熔融沉积 3D 打印技术时, 材料易成丝并且打印过程中不易发生断丝现象。

不过由于 PLA 的机械脆性较大且易降解, 在很大程度上限制了其应用^[4-5]。现阶段, 改善 PLA 机械脆性的方法主要是通过无机、有机或高分子材料共混, 从而达到材料增韧的目的。例如, 张向南等^[6]利用熔融共混法在 PLA 基

联系人: 韩淑芬, 讲师

收稿日期: 2017-07-12

体中添加了一系列的刚性粒子以及增韧剂,并辅以协同增韧剂来提高材料的韧性。实验结果表明,制备的 PLA 的韧性大大提高,其中单独添加 5 份的刚性粒子和增韧剂,可以将 PLA 的冲击强度由 3.58 kJ/m^2 提高至 6.35 kJ/m^2 和 5.06 kJ/m^2 。相比之下,协同增韧剂的增韧效果更佳,仅添加质量分数为 8% 的协同增韧剂,PLA 的冲击强度便可以提高 15 kJ/m^2 。张海峰等^[7]制备了 PLA-羟基磷灰石 (PLA-HA) 复合材料,并将其用于组织工程骨支架的 3D 打印。通过体外培养将骨髓基质细胞与通过 3D 打印所制备的 PLA-HA 支架进行复合,回植于成年新西兰兔的胫骨骨髓腔内后,观测到了新的组织工程骨生成。所制备的 PLA-HA 材料可用于骨组织支架的 3D 打印材料。陈卫等^[8]将 PLA 与扩链剂 Joncryl ADR 4370S 共混后,熔融挤出造粒,制备出改性的 PLA 粒料。当扩链剂的质量分数为 0.4% 时,改性 PLA 的力学性能最为优异,拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度分别为 70.24 MPa, 127.06 MPa, 3 825.10 MPa 和 34.3 J/m 。由于扩链剂质量分数为 0.4% 的改性 PLA 丝材的综合性能最好,作者将其应用于边长为 3 cm 的方盒 3D 打印实验中。金泽枫^[9]以聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 对 PLA 进行增韧,当 PBAT 的质量分数为 30% 时,改性 PLA 的断裂伸长率由纯 PLA 的 3.3% 增加至 56.4%,冲击强度由 17.4 J/m 提高至 395.5 J/m 。在 220°C 下,利用熔融沉积法进行 3D 打印,可制备出力学性能和表观性能均较好的制品;当在 PBAT 增韧的 PLA 基体中添加 20% 的碳纤维后,材料的刚性得到有效的改善,拉伸弹性模量和弯曲弹性模量分别达到 5 600 MPa 和 6 200 MPa,在 240°C 进行 3D 打印,打印制品的综合性能可达到注塑制品的 60% 以上。汤一文等^[10]也通过添加增韧剂实现 PLA 的增韧,并且研究了无机增韧剂和有机增韧剂的增韧作用,研究发现,无机增韧剂的增韧效果更加明显,不仅改善了所制备的改性 PLA 的机械脆性,还大大提高材料的刚性。其中添加质量分数为 5% 的蒙脱土、碳纳米管及碳酸钙,可使 PLA 的冲击强度、拉伸强度和拉伸弹性模量提高 1.2 ~ 1.4 倍,而质量分数仅为 1% 的纳米二氧化钛便能大幅提升 PLA 的韧性,断裂伸长率甚至可提高 27 倍。作者所制备的改性 PLA 材料不仅具有较低的生物毒性、较高的生物相容性及优异的加工性能,还具有一定的韧性和刚度,且材料的尺寸稳定性也得到提高,所制备的产品不易发生翘曲变形和尺寸收缩,完全满足 3D 打印材料的使用标准。

2 聚己内酯 (PCL) 材料

除 PLA 之外, PCL 也是一种可生物降解的聚酯材料。在熔融加工条件下, PCL 的黏弹性和流变性能十分突出,可通过熔融沉积 3D 打印技术进行加工。除此之外, PCL 具有

一定的稳定性,相应的 3D 打印产品用于组织工程,在生物体内的使用寿命可高达 6 个月。另外, PCL 降解产物被生物体吸收后, 3 a 内无生物毒性。杨鹏等^[11]以 PCL 为基材,通过 3D 打印技术制备了细胞支架,并在体外与小鼠骨髓细胞进行复合。结果发现,所制备的 PCL 支架在生物体内能够有效诱导骨组织生长。韩永杰等^[12]通过熔融沉积 3D 打印技术制备了无孔径,孔径为 0.3 mm、孔隙率为 81.2%,孔径为 0.5 mm、孔隙率为 84.5% 的三种 PCL 材质的细胞支架。通过测试发现,这三种细胞支架均无明显细胞毒性;细胞增殖率随孔径增大而略有降低,孔径为 0.3 mm 的细胞支架 3 d 内的细胞增殖率达 95% 以上;孔径为 0.3 mm 的细胞支架的细胞粘附性最好。这种 3D 打印制备的 PCL 细胞支架可用于骨损伤修复领域。D. A. Zopf 等^[13]利用 PCL 作为高分子材料丝材,通过 3D 打印技术制备呼吸道夹板,将其运用到患者呼吸道中,可帮助患者脱离食物和药物管理。改性的 PCL 具有较为优异的力学性能,例如,鲍小刚等^[14]利用 HA 增强 PCL,并将所制备的改性 PCL 用于兔胫骨解剖型支架的 3D 打印中,所制备的支架在生物体内稳定性较好,能够有效指导新骨组织的重建与再生。张瑞雪^[15]也以 HA 作为增强材料,制备了一种改性 PCL 复合材料,并用于 3D 制备骨骼生物支架。制备的 PCL 复合材料的密度为 1.18 g/cm^3 ,拉伸强度为 10.30 MPa,并且在拉伸过程中出现屈服,呈塑性断裂,屈服强度为 7.56 MPa,拉伸弹性模量为 251.94 MPa,泊松比为 0.38。作者还对 3D 打印所制备的骨骼生物支架模型进行了压缩性能的测试,实验结果表明,当制件的孔隙率为 60% 时,改性 PCL 骨骼生物支架的最大负荷可高达 220 N。

除熔融沉积 3D 打印技术外,还可以利用选择性激光烧结 3D 打印技术生产 PCL 产品。例如, J. M. Williams 等^[16]在 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 的激光束下使 PCL 熔融,制备了 PCL 头骨仿真骨架,通过对产品性能测试发现,所制备仿真头骨具有较为优异的表面粗糙度、力学性能、透气性等,并且在该头骨仿真产品中植入 BMP7 传感纤维细胞后,还明显观测到了骨增长和组织生长现象。

3 其它 3D 打印高分子材料

聚醚醚酮 (PEEK) 是一种半结晶聚合物,具有十分优异的力学性能,并且在熔融加工条件下具有突出的熔体流动性能,是一种理想的 3D 打印材料^[17]。不过 PEEK 的熔点较高^[18],以往其产品通常采用选择性激光烧结 3D 打印技术进行制备和加工。付华^[19]利用硬脂酸改性的纳米 HA 对 PEEK 进行改性,当改性纳米 HA 的质量分数为 2.5% 时,所制备的改性 PEEK 的耐热性得到明显提高,且材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均达到最大值,分别为 94 MPa,

140 MPa 和 170 kJ/m², 约为纯 PEEK 的 1.2 倍、1.1 倍和 1.4 倍; 700℃ 时改性 PEEK 的残炭率约为 54.69%, 是纯 PEEK 的 2.3 倍。作者进一步在 PEEK 基体中添加聚酰亚胺 (PI), 制备的 PEEK/HA/PI 材料的结晶度、耐热性以及力学性能均得到改善。PI 的加入, 使得 PEEK 的结晶度可由 18% 增加至 26%, 热分解初始温度提高 33℃, 维卡软化温度提高 2~12℃, 拉伸强度和弯曲强度分别提高了 2%~23% 和 4%~16%。当 PEEK/HA/PI 的质量配比为 87/3/10 时, 所制备材料的综合性能最好, 拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度和维卡软化温度分别为 11.4 MPa, 145.5 MPa, 3.8 GPa, 84.2 kJ/m² 和 340.1℃。作者所制备的改性 PEEK 具有较为优异的耐热性和力学性能, 适用于激光烧结 3D 打印技术。近年来, 随着 3D 打印技术的成熟和设备的更替, 部分 PEEK 产品也可以通过熔融沉积 3D 打印技术进行制备和加工^[20]。与常见的工程塑料相比, PEEK 兼具了优异的刚性和韧性, 而且其良好的生物相容性、生物惰性和射线可透过性能使其可用于组织工程领域。另外, PEEK 优异的高温稳定性也使其产品可用于高温作业环境中^[21]。

聚碳酸酯 (PC) 具有优异的尺寸稳定性、光学性能、阻燃性能和力学性能, 可通过熔融沉积 3D 打印技术进行加工。例如, 管国虎等^[22] 制备了 PC 和芳香族聚酯的共混材料, 通过辐照交联后提高了材料的力学性能, 冲击强度可由 158 J/m 提高至 180 J/m, 拉伸强度由 49 MPa 提高至 72 MPa, 并通过 3D 打印技术进行了加工。林湖彬等^[23] 利用聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 与 PC 进行共混, 所制备的 PC/PBT 合金的力学性能较高, 尺寸收缩率低, 其中拉伸强度和弯曲强度可分别高达 61 MPa 和 89 MPa, 冲击强度高达 69 kJ/m², 成型收缩率仅为 0.5%~0.6%, 通过熔融沉积 3D 打印技术所制备的产品可用于运动器件、汽车零部件及医疗器械中。王伟等^[24] 利用芳香族聚酯对 PC 进行增韧, 所制备的复合材料的密度、拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度分别为 1.23~1.24 g/cm³, 57.5~62.2 MPa, 75.3~80.3 MPa, 2.15~2.23 GPa 和 33.1~49.8 kJ/m², 通过 3D 打印技术制备的塑料制品的成型横向及纵向收缩率仅为 0.23%~0.37% 和 0.40%~0.49%, 翘边角度仅为 0.4°~1.1°, 几乎无翘曲变形现象, 且物理性能和外观性能均较为优异, 无开裂现象。不过, PC 虽然具有较低的生物毒性, 但在高温下材料分解所释放的双酚 A 则会对生物体造成较为严重的毒害, 因此限制了其 3D 打印材料在食品和医疗领域的应用^[25-26]。为了解决这一问题, 德国拜耳公司制备了食品级的 PC, 这种 PC 不含有双酚 A。广州市傲趣电子科技有限公司于 2014 年利用这种食品级的 PC 原料, 通过熔融压

延进行 3D 打印, 最终获得尺寸稳定性高、可用于医疗和视频行业的 3D 打印产品。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 是一种最为常见的热塑性弹性体, 其聚合物链中具有刚性和柔性的链段, 并且柔性链段的运动受到刚性链段的限制, 这一特性赋予了 ABS 良好的力学强度、韧性等性能。另外, ABS 的熔点较低, 不仅可以通过熔融沉积 3D 打印技术进行加工, 还可以采用立体光固化 3D 打印技术进行加工。例如, 唐通鸣等^[27] 利用聚丁二烯橡胶、苯乙烯和丙烯腈为原料, 通过连续本体法制备了 ABS, 其熔体流动速率为 0.76 g/(10 min), 热变形温度为 76.9℃, 拉伸强度和简支梁缺口冲击强度分别为 39 MPa 和 41.03 kJ/m², 热分解温度在 300℃ 以上, 可以通过熔融沉积 3D 打印技术制备出力学性能和耐热性良好的 ABS 制品。李志扬等^[28] 也采用连续本体聚合法制备出了一种 ABS, 并利用熔融沉积 3D 打印技术在 230~270℃ 下成功制备了相应的 3D 打印产品。然而, 与其它材料相比, ABS 的尺寸稳定性较差, 相应的产品常出现翘曲变形等缺陷。针对这一问题, 方禄辉等^[29] 选用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段聚合物 (SBS) 作为第二组分与 ABS 进行共混, 研究发现, 随着 SBS 含量的增加, 共混材料的力学性能和尺寸稳定性均得到提高。当 SBS 添加量为 10% 时, 利用所制备的共混材料进行熔融沉积打印, 所得到的产品没有出现明显的翘曲变形现象, 并且材料的力学性能得到了较大程度的保持。通过加入共混增容剂和增塑剂, 改性 ABS 的韧性也得到了明显的改善。另外, 作者还研究了其它苯乙烯嵌段共聚物对 ABS 性能的影响, 例如, 除 SBS 外的苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SEBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SIS) 及 K 树脂等。研究结果表明, SBS, SEBS, SIS 和 K 树脂均能够提高 ABS 材料的熔体流动速率, 改善其加工性能, 使其可以通过熔融沉积 3D 打印技术进行加工。而 SBS 和 SEBS 能够改善 ABS 的韧性, 有效避免打印过程中断丝现象的出现; SIS 和 K 树脂对 ABS 的熔体流动性改善程度较为明显, 其中 SIS 的加入不会造成 ABS 材料力学性能的下降^[30]。不过, ABS 无法生物降解, 因此不能够应用到生物医疗和组织工程等领域^[31-32]。

除上述常见的高分子材料丝材外, 光敏树脂、高分子材料水凝胶及高分子材料粉末等也可以用于 3D 打印^[33-37]。例如, 刘甜等^[38] 制备了丙烯酸/二缩水甘油醚预聚物, 并通过立体光固化 3D 打印技术制备了尺寸误差在 5% 以内的塑料制品。唐富兰等^[39] 制备了纳米二氧化硅改性的光敏树脂, 当添加纳米二氧化硅粒子的质量分数仅为 1% 时, 制备的改性树脂的拉伸强度、拉伸弹性模量、冲击强度分别为 110 MPa, 7.8 GPa 和 4.02 kJ/m², 与未改性的树脂相比, 分

别提高了1.2倍、2.9倍和1.1倍。高分子材料粉末通常利用激光烧结3D打印技术进行成型和加工^[40]。例如,余振新^[41]和杨桂生等^[42]分别制备了改性的聚丙烯和聚乙烯粉末材料,通过激光烧结3D打印技术制备出了尺寸精度较高的3D打印产品。

4 结语

PLA、PCL和PEEK均具有良好的生物相容性,可用于组织工程领域。其中PLA和PCL通常需要利用无机材料进行增强和增韧,然后通过熔融沉积法进行3D打印;PEEK的熔点较高,通常利用激光烧结法进行3D打印,并且通过添加无机材料或其它聚合物,可以有效提高PEEK的力学性能和耐热性能。食品级的PC可以有效避免双酚A对生物体的毒害,可以用于生物医疗领域,并且与其它芳香族聚酯进行共混可以有效提高制品的尺寸稳定性和力学性能;非食品级的PC和ABS通常不能用于生物医疗和组织工程领域,且ABS的尺寸稳定性较差,不过通过与苯乙烯嵌段共聚物进行共混可以有效改善材料的尺寸稳定性,并提高制品的力学性能。3D打印技术是一种新型的塑料加工技术。通过对脂肪族聚酯PLA和PCL的改性并用于3D打印技术,可以广泛应用于医疗和生物领域;其它具有较差生物相容性的材料也可以通过改性来提高其力学性能,从而利用3D打印来制备出用于工业、军事、航空航天等领域的塑料制品。随着材料种类的拓宽和改性,3D打印将逐渐成为主流的塑料加工技术。

参考文献

- [1] 张云波,等.上海塑料,2015(1):1-5.
Zhang Yunbo, et al. Shanghai Plastic, 2015(1):1-5.
- [2] Guvendiren M., et al. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2016, 2(10):1 679-1 693.
- [3] 唐通鸣,等.合成树脂及塑料,2015, 32(6):21-23.
Tang Tongming, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(6):21-23.
- [4] Madhavan N K, et al. Bioresource Technology, 2010, 101(22):8 493-8 501.
- [5] Tokiwa Y, et al. Environmental Conservation Engineering, 2016, 34:399-405.
- [6] 张向南,等.塑料科技,2013, 41(6):63-66.
Zhang Xiangnan, et al. Plastics Science and Technology, 2013, 41(6):63-66.
- [7] 张海峰,等.国际骨科学杂志,2016, 37(1):57-63.
Zhang Haifeng, et al. International Journal of Orthopaedics, 2016, 37(1):57-63.
- [8] 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.
- [9] 金泽枫.增韧增强聚乳酸3D打印材料的制备及打印工艺研究[D].杭州:浙江工业大学,2016.
Jin Zefeng. Study on the toughening and reinforcing polylactic acid used in 3D printing and its printing process[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.
- [10] 汤一文,等.广州化工,2013, 41(23):35-36.
Tang Yiwen, et al. Guangzhou Chemical Engineering, 2013, 41(23):35-36.
- [11] 杨鹏,等.中国组织工程研究,2016, 20(52):7 773-7 780.
Yang Peng, et al. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2016, 20(52):7 773-7 780.
- [12] 韩永杰,等.口腔医学研究,2014(8):713-716.
Han Yongjie, et al. Journal of Oral Science Research, 2014(8):713-716.
- [13] Zopf D A, et al. The New England Journal of Medicine, 2013, 368(21):2 043-2 045.
- [14] 鲍小刚,等.中国组织工程研究,2016, 20(24):3 508-3 515.
Bao Xiaogang, et al. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2016, 20(24):3 508-3 515.
- [15] 张瑞雪.骨骼生物支架的3D打印和纤维缠绕成型及性能分析[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
Zhang Ruixue. The fabrication technology and performance analysis of bone scaffolds manufactured by 3D printing and filament winding [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [16] Williams J M, et al. Biomaterials, 2005, 26(23):4 817-4 827.
- [17] Parthasarathy J. Annals of Maxillofacial Surgery, 2014, 4(1):9-18.
- [18] Schmidt M, et al. CIRP Annals, 2007, 56(1):205-208.
- [19] 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.
Fu Hua. Preparation and properties of hydroxyapatite/polyetheretherketone composite powder[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015.
- [20] Shah A M, et al. Neurosurgical Focus, 2014, 36(4):E19.
doi:10.3171/2014.FOCUS13561.
- [21] Kurtz S M, et al. PEEK Biomaterials Handbook[M]. Amsterdam: Elsevier, 2012:75-79.
- [22] 管国虎,等.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.
Guan Guohu, et al. A 3D printing aromatic polyester material and its preparation method: CN, 103980672A[P]. 2014-08-13.
- [23] 林湖彬,等.一种用于3D打印的低收缩高强度PBT/PC合金材料及其制备方法和应用:中国, 104559105A[P]. 2015-04-29.
Lin Hubin, et al. A low shrinkage and high strength PBT/PC alloy material for 3D printing and its preparation method and application: CN, 104559105A[P]. 2015-04-29.
- [24] 王伟,等.一种PC/PETG合金材料及其制备方法:中国, 104672880 A[P]. 2015-06-03.

- 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.