

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.025

3D 打印聚乳酸热塑挤压成型材料的研究及应用*

唐鹿

(江西科技学院协同创新中心,南昌 330098)

摘要:对3D打印聚乳酸(PLA)热塑挤压成型材料的研究进展做了全面的综述。分析了PLA材料在3D打印材料中的优势,介绍了PLA材料的合成方法、结构与性能,以及3D打印PLA材料的改性方法、成型工艺与性能要求,并对3D打印PLA材料在生物医学中的应用做了详细描述;最后讨论了3D打印PLA材料未来的发展前景。

关键词:3D打印;聚乳酸;热塑挤压成型材料

中图分类号:TQ323.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)11-0113-05

Research and Application of 3D Printing PLA Thermoplastic Extrusion Molding Material

Tang Lu

(The Center of Collaboration and Innovation, Jiangxi University of Technology, Nanchang 330098, China)

Abstract : The research progress of 3D printing Polylactic acid (PLA) thermoplastic extrusion molding material is comprehensively reviewed. The advantages of PLA material in 3D printing materials are analyzed, and the synthesis methods, structure and performance of PLA material are introduced. The modification methods, molding process and performance requirements of 3D printing PLA material are also introduced. Besides, the application of 3D printing PLA material in biomedical are described in detail. Finally, the future development prospects of 3D printing PLA material are discussed.

Keywords : 3D Printing ; polylactic acid ; thermoplastic extrusion molding material

3D打印技术又称增材制造技术或快速成型技术^[1],最早起源于20世纪80年代,是一种由计算机辅助设计数据通过成型设备以材料逐层叠加的方式来实现实体制造的技术^[2]。3D打印技术是一种新兴的、很有发展前途的制造技术^[3],实现了材料从减材制造到增材制造的重大改变,其材料的利用率在90%以上。与传统工业的减材制造相比,3D打印技术将生产制造从大型、复杂的传统工业制造过程中分离出来,改变了传统工业的制造理念、生产加工方式和管理模式,将撼动全球的制造业^[4],被称为是“第三次工业革命”的技术代表^[5]。3D打印技术已被广泛应用于航天航空^[6-7]、汽车制造^[8-9]、教学研究^[10]、生物医学^[11-12]等领域。

目前,市面上销量最大且应用最广的3D打印机是能够打印工程塑料的熔融沉积成型3D打印机,采用的技术为热塑挤压技术,其工作原理如图1所示。在熔融沉积成型3D打印材料方面,最受欢迎的是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)和聚乳酸(PLA)热塑性塑料丝^[13]。PLA材料作为一种绿色环保材料,在3D打印材料方面受到国内外研究人员的广泛青睐^[14-16]。因此,笔者主要研究3D打印PLA热塑挤压成型材料,综述了PLA材料在3D打印材料中的优势,PLA材料的合成方法、结构与性能,3D打印PLA材料的改性方法、成型工艺与性能要求以及3D打印PLA材料在生物

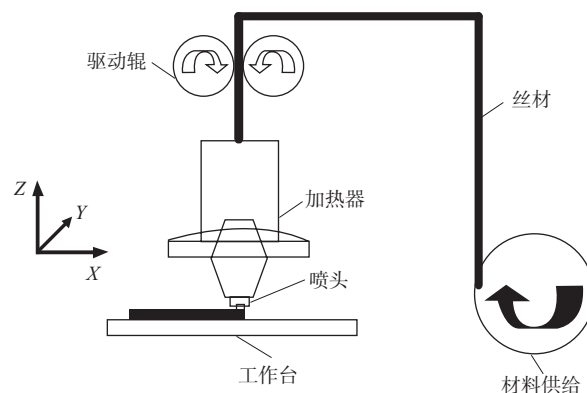


图1 熔融沉积成型3D打印机的工作原理图

医学中的应用等方面的研究进展。

1 PLA在3D打印材料中的优势

PLA是一种具有良好生物降解性和生物相容性的热塑性脂肪族聚酯^[17],与同样受欢迎的ABS材料相比,PLA材料在熔融沉积成型3D打印中具有如下应用优势:

(1)更加安全与环保。PLA材料是由玉米淀粉或甘蔗

* 江西省科技厅项目(20161BBE50068),江西省教育厅项目(GJJ151152),南昌市3D打印重点实验室项目(2014ZDSY005)

联系人:唐鹿,博士,主要从事材料研究

收稿日期:2016-08-19

等农产品制成的生物塑料^[18],本身无毒,且在3D打印加热过程中也不会产生有毒气体。而ABS材料是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物^[19],本身虽无毒,但在3D打印加热过程中将会发生热分解,产生丙烯腈、苯乙烯和丁二烯等有毒气体,对环境和人体产生危害。因此,与ABS材料相比,PLA材料是一种更加环保,更加安全的3D打印热塑挤压成型材料。

(2) 更加节能。ABS材料熔点高,需要加热到230℃左右才能从3D打印机的加热头挤出,且ABS材料的原料来源于石油。而PLA材料在180℃就可以从3D打印机的加热头中挤出,其熔融温度比ABS低^[20],且PLA是一种生物塑料,其以有机原料(如玉米、甘蔗等)替代石油化工制品。因此,PLA材料作为3D打印热塑挤压成型材料更加节能。

(3) 收缩率小。ABS材料的收缩率较大,当用ABS材料打印时,需要将打印底板加热到110℃,否则当ABS材料冷却后,其边缘的地方会向上卷,即出现翘曲现象。而PLA材料的收缩率比ABS材料的收缩率要小很多,在用PLA材料打印时,打印底板可以不必加热而直接打印,且PLA材料冷却后非常坚硬,不会出现翘曲现象。

(4) 可生物降解。PLA材料具有良好的生物可降解性,使用后能被自然界中微生物完全降解,最终生成二氧化碳和水,不污染环境,是公认的环境友好材料^[21]。

综上,与熔融沉积成型3D打印常用的ABS材料相比,PLA材料具有很多明显的优势,因此,PLA材料在熔融沉积成型3D打印中得到越来越多的青睐与使用。

2 PLA材料的研究

2.1 PLA的合成方法

PLA的分子式为 $(C_3H_4O_2)_n$ 。在实际生产中,PLA主要是通过乳酸($C_3H_6O_2$)的直接缩聚和丙交酯($C_6H_8O_4$)的开环聚合这两种方法来合成^[22-23]。

乳酸的直接缩聚是制备PLA的简单方法,其合成过程如图2所述。乳酸分子中含有一个羟基和一个羧基的官能团,具有一定的反应活性,在适宜的条件下容易缩聚成PLA。但此方法一般只能得到低聚物,且聚合温度要高于180℃,常使制得的PLA产物带色^[24]。

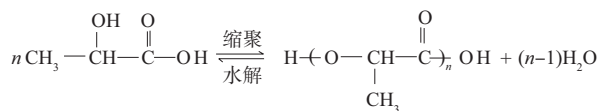


图2 直接聚合法合成PLA

丙交酯的开环聚合是制备PLA的主要方法,其合成过程如图3所述。丙交酯的开环聚合是先将乳酸加热脱水得到低聚物,然后在高温、低压下裂解为丙交酯。丙交酯在催

化剂(如辛酸亚锡、氯化亚锡或四氯化锡等)的作用下发生开环聚合反应,合成出分子量高的PLA^[25-26]。因此,用于熔融沉积成型3D打印中的PLA材料主要采用丙交酯的开环聚合来合成。

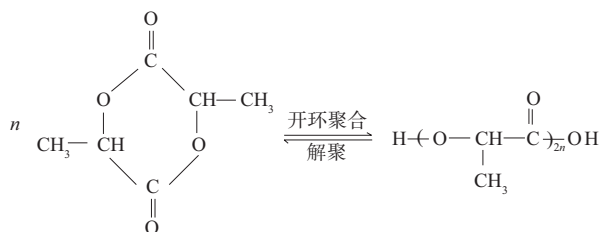


图3 开环聚合法合成PLA

2.2 PLA的结构与性能

从PLA的合成方法可知,制备PLA的原材料为乳酸。研究表明,乳酸分子中有一个手性不对称的碳原子,因而乳酸有左旋和右旋两种结构^[27-28]。丙交酯是乳酸的环状二聚体,有左旋、右旋和内消旋三种结构^[29]。因此,由丙交酯的开环聚合可得到四种不同结构的PLA,分别为全规立体结构的左旋聚乳酸(PLLA)、全规立体结构的右旋聚乳酸(PDLA)、间规的内消旋聚乳酸(meso-PLA)和无规的外消旋聚乳酸(PDLLA)^[30]。PLLA和PDLA为热塑性半结晶聚合物;meso-PLA可通过内消旋丙交酯的立构选择性聚合制得,但其性能不稳定,工业生产时很难得到;PDLLA是无定形的,不能够结晶,其在55℃左右就开始软化,不利于工业应用。且据研究发现,由微生物发酵得到的乳酸绝大多数为左旋乳酸,极少为右旋乳酸^[31]。因此,工业生产上用于熔融沉积成型3D打印的PLA原材料大多数为PLLA(制备原料为左旋乳酸)。PLLA的基本性能如表1所示,PLLA具有很好的加工流动性,且能通过3D打印成型^[32],但由于提纯上的困难,PLLA中可能含有极少量的PDLA(制备原料为右旋乳酸)。

表1 PLLA材料的基本性能

项目	数值
熔点/℃	170~180
结晶度	半结晶性
玻璃转变温度/℃	50~60
热分解温度/℃	200
断裂伸长率/%	20~30
断裂强度/MPa	50~60
拉伸弹性模量/GPa	3~5
拉伸强度/MPa	50~60

2.3 3D打印PLA材料的成型工艺

熔融沉积成型3D打印PLA材料通常为直径1.75 mm或3 mm的特殊PLA丝材^[20],因此,PLA原材料需要经过一系列的工艺处理,才可供3D打印机使用。图4显示的是3D打印PLA材料的成型工艺图,其包括以下四个步骤:

(1) 将PLA原料先进行干燥处理。PLA是一种易吸水

的热塑性材料,水气的存在会导致 PLA 在加热过程中发生水解反应,从而改变 PLA 的熔体流动性和结晶速率,降低其力学性能。因此,3D 打印 PLA 材料成型工艺的第一步是将 PLA 原料进行干燥处理,以防止 PLA 水解^[33]。

(2) 将干燥的 PLA 原料进行改性。PLA 具有强度高、生物相容性好^[34]、绿色环保等优点,适合室内使用,从而有利于熔融沉积成型 3D 打印机的家用化。然而,PLA 也存在诸如熔体强度低、韧性差等缺点,从而导致成型困难^[35]。未经改性的 PLA 塑料丝在打印过程中会因熔体强度下降而产生漏料现象,从而影响打印制件的表面质量。因此,干燥的 PLA 原料通常需要进行改性处理,以得到性能良好的改性 PLA 料粒。

(3) 将改性后的 PLA 料粒进行干燥处理,避免水气对材料的影响。

(4) 将干燥的改性 PLA 料粒通过 3D 打印耗材挤出机挤出成直径为 1.75 mm 或 3 mm 的 PLA 丝材,并用塑料线盆卷绕收取,最终得到熔融沉积成型 3D 打印 PLA 丝材。

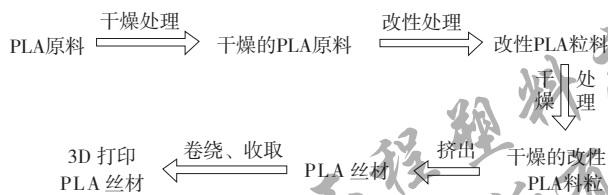


图4 3D打印PLA材料的成型工艺图

2.4 3D 打印 PLA 材料的改性

目前,用于 PLA 材料改性的方法主要有共聚改性、表面改性、共混改性以及复合改性^[36],其中,共聚改性和表面改性属于化学方法,方法较复杂;共混改性和复合改性属于物理方法,其方法相对简单。因此,3D 打印 PLA 材料改性常用的方法为共混改性和复合改性。

(1) 共混改性。共混改性是指将两种或两种以上的聚合物按适当的比例共混,通过共混物各组分散性能的互补以期得到性能优异的新材料。陈卫等^[37]采用共混改性工艺以 Joncryl ADR 4370S 聚合物为扩链剂对 PLA 进行改性并造粒,改性后 PLA 的耐热性增强,熔体强度增大。通过熔融挤出得到的 PLA 丝材的力学性能也有所提高。当 ADR 扩链剂用量为 0.4% 时,改性后的 3D 打印 PLA 丝材的综合打印性能最好。金泽枫等^[38]通过将 PLA 和聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)熔融共混制备出了 3D 打印材料,并深入地研究了打印工艺对打印制品力学性能的影响。实验结果表明,该 3D 打印材料在 220℃、打印精度 0.1 mm、填充度 100% 的条件下,其力学性能最佳。

(2) 复合改性。3D 打印 PLA 材料的复合改性是指将 PLA 与其他材料进行复合,通过改性来改善 PLA 的力学性

能。F. S. Senatov 等^[39]将 PLA 聚合物颗粒与 15% 的羟基磷灰石(HA)粉体在微型混合器中 180℃ 下进行复合改性并挤压成直径为 (1.7 ± 0.2) mm 的 PLA/HA 复合丝材,最终通过 3D 打印熔丝制造成 PLA/HA 多孔支架。实验表明,PLA/HA 多孔支架具有更大的抗裂性,能够在 21 MPa 循环荷载的作用下长时间使用而不变形,可以用作人体骨小梁置换的植入物。Tian X Y 等^[40]以连续碳纤维为增强材料,以 PLA 塑料为基质,通过复合改性得到了 3D 打印连续碳纤维增强 PLA 复合材料。通过优化工艺参数,当碳纤维的含量为 27% 时,3D 打印碳纤维增强 PLA 复合材料的最大弯曲强度可达 335 MPa,最大弯曲弹性模量可达 30 GPa。具有优异力学性能的 3D 打印碳纤维增强 PLA 复合材料将有望应用于航空航天领域中。

2.5 3D 打印 PLA 材料的性能要求

PLA 材料作为 3D 打印热塑挤压成型材料,其本身需要满足成型材料的性能要求。

(1) 黏度适中。材料的黏度低,有利于材料的挤出,但黏度太低则容易导致流涎的发生;材料的黏度大,则流动性差,材料需要很大的送丝压力才能挤出,容易堵塞或损坏打印机的喷嘴。因此,3D 打印 PLA 材料需要具有适中的黏度。

(2) 力学性能好。熔融沉积成型 3D 打印机采用的是丝状进料方式,为了避免材料在驱动摩擦轮的牵引力和驱动力的作用下发生断丝或弯折,要求 3D 打印 PLA 材料应有较好的压缩强度、拉伸强度和弯曲强度以及较好的韧性等力学性能。

(3) 熔融温度低。材料的熔融温度低即材料可以在较低的温度下挤出成型,从而减少热应力,提高打印产品的精度;且材料的熔融温度低有利于延长 3D 打印加热机构与挤出机构的寿命。因此,3D 打印 PLA 材料的熔融温度要低。

(4) 收缩率小。材料在高温熔化成型与冷却过程中会热胀冷缩,收缩率大会造成打印的产品模型翘曲或开裂。因此,3D 打印 PLA 材料的收缩率应越小越好^[41],一般要求其线性收缩率要低于 1%^[42]。

(5) 粘结性好。分层制造是熔融沉积成型 3D 打印的基本制造原理,打印出的产品模型的强度取决于材料的粘结性。因此,3D 打印 PLA 材料的粘结性要好,否则打印出的产品模型容易开裂。

3 3D 打印 PLA 材料在生物医学中的应用

由于具有良好的生物相容性和可调节的生物降解性能,PLA 材料被公认为是全球最有发展前景的生物医用材料^[43-44]。而 3D 打印技术具有高度仿生性、制造灵活性与精确性等优势^[45]。因此,3D 打印 PLA 材料打印出的产品模型被广泛地应用于生物医学领域。

(1) 组织工程支架。组织工程是近年来生物医学发展的重点^[46],其包括细胞、支架以及生长信息三大要素。PLA具有良好的生物相容性和生物降解性以及较高的力学强度,但其生物活性较弱^[47];而HA是人体骨骼的基本成分,具有良好的生物活性和骨传导性,有助于新骨的形成和生长,但其力学强度很弱,不适合作为结构材料^[48]。因此,结合PLA和HA两种材料优点的3D打印PLA/HA复合材料常被用作组织工程中的生物支架材料。例如,F. S. Senatov等^[49]以PLA聚合物颗粒为原料,以平均粒径为1 μm 的HA粉体为生物活性填充材料制备了PLA/HA复合材料,通过软件建模和3D打印技术制造出了平均孔隙尺寸和孔隙率分别为700 μm 和30%体积分数的3D打印PLA/HA多孔支架模型。实验表明,HA颗粒可以有效地抑制材料在挤压或加热过程中裂缝的增长,使得3D打印PLA/HA多孔支架能够承受三个周期的挤压-加热-挤压的循环过程而不分层,其最后一个周期循环的形变恢复是98%。具有PLA材料的生物可吸收性和形状记忆效应以及HA材料增强骨整合等优点的3D打印PLA/HA多孔支架可以用作小骨缺陷替代的自拟植入物。张海峰等^[50]进行了3D打印PLA/HA复合材料在动物体内生物反应器中的成骨实验研究。他们利用3D打印技术构建出了孔径500 μm 、孔隙率60%的PLA/HA复合材料,并以骨髓基质细胞为种子细胞,3D打印PLA/HA复合材料为支架进行体外复合培养,再将其植入新西兰大白兔的骨膜囊内。实验结果显示,大白兔均存活且切口无分泌物,采用复合隐动、静脉血管束以及自体骨膜,3D打印PLA/HA复合材料在体内能够构建出功能较完善的组织工程骨,可作为骨组织工程中的支架材料。除HA材料外,PLA与其他材料复合得到的3D打印PLA基复合材料也可被用作组织工程支架材料。例如,T. Serra等^[51]在PLA基混合物中加入聚乙二醇(PEG)增塑剂,制造出了可用于组织工程中的PLA基3D打印支架,并研究了PEG在PLA基混合物中的影响。结果显示,PEG的加入有利于低温制造出高分辨率的PLA基3D打印支架。除了改善支架的加工过程,PEG的加入也是一种控制支架表面属性和结构属性以及调节支架降解速率的有效方法。在PLA中加入5%的PEG,能够制造出结构、力学性能和降解速率三者间相对平衡的3D打印支架。

(2) 药物输送载体。3D打印PLA材料可根据要求打印出不同孔径的三维药物输送载体,用于负载药物以达到抗炎或促进组织再生的作用^[52]。Dong J等^[53]提出了两种将来有潜力治疗脊柱结核的策略,其中的一种策略是以可降解的PDLLA和纳米级的HA为原材料,利用3D打印技术制造出新型的PDLLA/HA三维多孔支架作为药物输送载体,来负

载抗结核治疗药物并将其缓慢释放,可用于脊柱结核骨缺损的修复与重建。

(3) 体外医疗模型。3D打印PLA材料打印出的体外医疗模型可为诊断和治疗提供直观、能触摸的信息,便于手术者、医生和病人之间的术前交流和手术策划,从而有效地提高医生的诊断和手术水平。郑峰等^[54]采集20例临床胫骨近端骨折连续薄层CT扫描的Dicom格式图像,重建了胫骨近端骨折的三维模型,利用3D打印技术以PLA为材料打印出了骨骼、导航模块和接骨板的实体模型。医生在此实体模型上进行胫骨近端骨折内固定的手术模拟,术后CT扫描结果显示,接骨板和骨骼贴合紧密,螺钉的进钉点、走向、长度以及直径都和Mimics软件中模拟的最佳参数一致。3D打印模型模拟胫骨近端骨折标准件库接骨板内固定的手术效果良好,为实际手术的成功提供了保障。

4 3D打印PLA材料的展望

3D打印材料是3D打印技术发展的基础,其材料的性能、种类等因素决定着3D打印产品的质量和功能。由于具有良好生物降解性和生物相容性,3D打印PLA材料被广泛地应用于生物医学领域中。但目前,3D打印PLA材料还存在着一些问题,如3D打印PLA材料的价格还比较高、材料的结构与性能还难以满足实际生产的需求等。这些问题在很大程度上限制了3D打印PLA材料的发展。但随着技术的不断进步和科研人员的不断努力,相信在不久的将来,诸多问题将会被逐渐解决,3D打印PLA材料将会有更加广阔的发展前景。

参考文献

- [1] Lee J Y, et al. *Journal of Membrane Science*, 2016, 499:480-490.
- [2] 卢秉恒,等. *机械制造与自动化*, 2013, 42(4):1-4.
Lu Bingheng, et al. *Machine Building and Automation*, 2013, 42(4):1-4.
- [3] Chua C K, et al. *3D printing and additive manufacturing: principles and applications[M]*. Singapore: World Scientific Publishing Company Pte Limited, 2014.
- [4] 包国光,等. *东北大学学报: 社会科学版*, 2016, 18(2):111-117.
Bao Guoguang, et al. *Journal of Northeastern University: Social Science*, 2016, 18(2):111-117.
- [5] 李坚,等. *东北林业大学学报*, 2015, 43(6):1-9.
Li Jian, et al. *Journal of Northeast Forestry University*, 2015, 43(6):1-9.
- [6] Yadroitsev I, et al. *Virtual and Physical Prototyping*, 2015, 10(2):67-76.
- [7] 鲁中良,等. *航空学报*, 2015, 36(2):651-660.

- Lu Zhongliang, et al. *Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica*, 2015, 36(2):651–660.
- [8] 王菊霞. 3D 打印技术在汽车制造与维修领域应用研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- Wang Juxia. Research on application of 3D printing technology in automobile manufacturing and maintenance[D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [9] Rahim S L, et al. *Advanced Materials Research*, 2014, 903:450–454.
- [10] 成思源, 等. 实验室研究与探索, 2015, 34(8):158–161.
- Cheng Siyuan, et al. *Research and Exploration in Laboratory*, 2015, 34(8):158–161.
- [11] 贺超良, 等. 高分子学报, 2013(6):722–732.
- He Chaoliang, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2013(6):722–732.
- [12] Bhuthalingam R, et al. *International Journal of Bioprinting*, 2015(1):57–65.
- [13] 赖月梅. 科技通报, 2015, 31(8):235–239.
- Lai Yuemei. *Bulletin of Science and Technology*, 2015, 31(8):235–239.
- [14] Kao C T, et al. *Materials Science and Engineering C*, 2015, 56:165–173.
- [15] 于晓东, 等. 现代塑料加工应用, 2016, 28(2):51–53.
- Yu Xiaodong, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2016, 28(2):51–53.
- [16] 陈军, 等. 塑料工业, 2016, 44(4):47–50.
- Chen Jun, et al. *China Plastics Industry*, 2016, 44(4):47–50.
- [17] 丁正, 等. 塑料, 2016, 45(2):95–97.
- Ding Zheng, et al. *Plastics*, 2016, 45(2):95–97.
- [18] Nampoothiri K M, et al. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22):8493–8501.
- [19] 易静, 等. 新型碳材料, 2015, 30(1):63–69.
- Yi Jing, et al. *New Carbon Materials*, 2015, 30(1):63–69.
- [20] 潘鑫龙. 基于聚乳酸的熔融沉积成型系统研究 [D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2014.
- Pan Xinlong. The study of polylactic acid fused deposition modeling system[D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2014.
- [21] 唐通鸣, 等. 合成树脂及塑料, 2015, 32(6):21–23.
- Tang Tongming. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2015, 32(6):21–23.
- [22] 余飞. 丙交酯开环聚合及改性研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2013.
- Yu Fei. Research on the ring-opening polymerization and modification of lactide[D]. Nanchang: Nanchang University, 2013.
- [23] Inkinen S, et al. *Biomacromolecules*, 2011, 12(3):523–532.
- [24] 胡建军. 化工进展, 2012, 31(12):2724–2728.
- Hu Jianjun. *Progress in Chemistry*, 2012, 31(12):2724–2728.
- [25] 张科, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3):46–48.
- Zhang Ke, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2004, 20(3):46–48.
- [26] 王丹, 等. 应用化工, 2010, 39(8):1244–1247.
- Wang Dan, et al. *Applied Chemical Industry*, 2010, 39(8):1244–1247.
- [27] 贾玉亮. 聚乳酸及聚乳酸合金的合成、结构与性能 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2013.
- Jia Yuliang. Synthesis, structure and performance of polylactic and polylactic acid alloy[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2013.
- [28] 于翠萍, 等. 化工进展, 2007, 19(1):136–144.
- Yu Cui ping, et al. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(1):136–144.
- [29] 李永飞, 等. 高分子通报, 2012(8):118–124.
- Li Yongfei, et al. *Polymer Bulletin*, 2012(8):118–124.
- [30] Nomura N, et al. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13(16):4433–4451.
- [31] 杨波. 聚乳酸 / 改性微原纤纤维素复合材料制备及性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- Yang Bo. Preparation and performance study of poly(lactic acid) (PLA) / modified microfibrillated cellulose(MFC) composite material [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [32] 舒友, 等. 中国塑料, 2015, 29(3):91–94.
- Shu You, et al. *China Plastics*, 2015, 29(3):91–94.
- [33] Lai S M, et al. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(5):1–8.
- [34] Rocca-Smith J R, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 132:109–116.
- [35] 苏思玲, 等. 中国塑料, 2007, 21(8):7–11.
- Su Siling, et al. *China Plastics*, 2007, 21(8):7–11.
- [36] 颜克福, 等. 塑料科技, 2014, 42(10):130–134.
- Yan Kefu, et al. *Plastics Science and Technology*, 2014, 42(10):130–134.
- [37] 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.
- [38] 金泽枫, 等. 塑料工业, 2016, 44(2):67–70.
- Jin Zefeng, et al. *China Plastics Industry*, 2016, 44(2):67–70.

- [29] Jin T, et al. Journal of Food Science, 2008, 73(3):127-134.
- [30] 马靓. 包装工程, 2010, 31(3):119-123.
Ma Liang. Packaging Engineering, 2010, 31(3):119-123.
- [31] 张新林, 等. 中国印刷与包装研究, 2010, 2(5):61-64.
Zhang Xinlin, et al. China Printing and Packaging Study, 2010, 2(5):61-64.
- [32] 钱伯章. 橡塑资源利用, 2012(4):32-36.
Qian Bozhang. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2012(4):32-36.
- [33] 胡晶. 广东化工, 2016, 43(8):81-82.
Hu Jing. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(8):81-82.
- [34] 梁宁宁. 合成纤维工业, 2016, 39(1):42.
Liang Ningning. China Synthetic Fiber Industry, 2016, 39(1):42.
- [35] 张琳. 人造纤维, 2015, 45(5):28-31.
Zhang Lin. Artificial Fibre, 2015, 45(5):28-31.
- [36] 寇士军, 等. 天津工业大学学报, 2004(4):54-57.
Kou Shijun, et al. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2004(4):54-57.
- [37] 沈富强. 聚酯工业, 2013, 26(4):8-10.
Shen Fuqiang. Polyester Industry, 2013, 26(4):8-10.
- [38] 李汝珍. 化工新型材料, 2015, 43(2):18-20.
Li Ruzhen. New Chemical Materials, 2015, 43(2):18-20.
- [39] 沈富强. 江苏商论, 2010(36):257.
Shen Fuqiang. Jiangsu Commercial Forum, 2010(36):257.
- [40] Benicewicz B C, et al. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 1990(5):453-472.
- [41] Kim B S, et al. Biomech Eng, 2000, 122:210-215.
- [42] 殷敬华, 等. 中国, 200610045597.7[P]. 2006-07-19.
Yin Jinghua, et al. China:200610045597.7[P]. 2006-07-19.
- [43] 尹静波, 等. 高等学校化学学报, 2005, 26(6):1174.
Yin Jingbo, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, 26(6):1174.
- [44] 朱宁. 聚乳酸材料改性在泌尿外科中的应用 [D]. 北京:清华大学, 2006.
Zhu Ning. The application of polylactic acid material modification in urology[D]. Beijing:Tsinghua University, 2006.
- [45] 薛丽, 等. 高等学校化学学报, 2015, 36(7):1409-1415.
Xue Li, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2015, 36(7):1409-1415.
- [46] 陈艳春, 等. 东华大学学报:自然科学版, 2014, 40(6):687-691.
Chen Yanchun, et al. Journal of Donghua University: Natural Science edition, 2014, 40(6):687-691.
- [47] 郑宁来. 合成纤维工业, 2014, 37(5):26.
Zheng Ninglai. China Synthetic Fiber Industry, 2014, 37(5):26.

(上接第 117 页)

- [39] Senatov F S, et al. Composites:Part B, 2016, 97:193-200.
- [40] Tian X Y, et al. Composites:Part A, 2016, 88:198-205.
- [41] 汪洋, 等. 塑料工业, 2005, 33(11):4-6.
Wang Yang, et al. China Plastics Industry, 2005, 33(11):4-6.
- [42] 余梦. 熔融沉积成型材料与支撑材料的研究 [D]. 武汉:华中科技大学, 2007.
Yu Meng. Research on forming materials and supporting materials of fused deposition modeling[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2007.
- [43] 王昉, 等. 物理化学学报, 2013, 29(12):2505-2512.
Wang Fang, et al. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(12):2505-2512.
- [44] Yang Y F, et al. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(10):982-986.
- [45] 王璐, 等. 中国组织工程研究, 2015, 19(43):7029-7034.
Wang Lu, et al. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2015, 19(43):7029-7034.
- [46] 王庆大, 等. 重庆医学, 2016, 45(1):126-128.
- Wang Qingda, et al. Chongqing Medicine, 2016, 45(1):126-128.
- [47] Rasal R M, et al. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338-356.
- [48] Dorozhkin S R. Biomaterials, 2010, 31(7):1465-1485.
- [49] Senatov F S, et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 57:139-148.
- [50] 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.
- [51] Serra T, et al. Materials Science and Engineering C, 2014, 38(38):55-62.
- [52] Li K, et al. Journal of Materials Science:Materials in Medicine, 2015, 26(2):102.
- [53] Dong J, et al. Expert Opin Drug Deliv, 2014, 11(3):299-305.
- [54] 郑峰, 等. 中国组织工程研究, 2016, 20(26):3837-3842.
Zheng Feng, et al. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2016, 20(26):3837-3842.