

聚乳酸材料在3D打印中的研究与应用进展

蔡云冰, 刘志鹏, 张子龙, 柯俊沐, 刘金玲, 陈登龙

(福建师范大学 泉港石化研究院,福建泉州 362801)

摘要:综述了最近PLA材料在3D打印中的研究和应用进展。介绍了PLA的结构性质和合成方法,以及熔融沉积成型3D打印PLA材料的特性。重点介绍了最近3D打印PLA材料的改性和成型工艺研究。最后详细描述了3D打印PLA材料在生物医学领域中的应用进展,并对未来的发展方向和应用前景进行了展望。

关键词:聚乳酸;3D打印;熔融沉积成型(FDM)

中图分类号:TQ 31;TQ 32;TB 324;TP 304 文献标识码:A 文章编号:1671-3206(2019)06-1463-06

Research and application of polylactic acid in 3D printing

CAI Yun-bing, LIU Zhi-peng, ZHANG Zi-long,

KE Jun-mu, LIU Jin-ling, CHEN Deng-long

(Quangang Petrochemical Research Institute of Fujian Normal University, Quanzhou 362801, China)

Abstract: The recent research and application of 3D printing PLA materials are reviewed. The structure and synthesis of PLA, and the characteristic of 3D printing PLA materials through fused deposition modeling (FDM) are introduced. The recent investigations of modification and process of 3D printing PLA materials are emphatically discussed. The application of 3D printing PLA materials in biomedicine is briefly described. The future development and application prospect are analyzed and forecasted.

Key words: polylactic acid; 3D printing; fused deposition modeling (FDM)

3D打印技术发展迅速,经过30多年的发展,3D打印技术已广泛应用于工业制造、建筑工程、航空航天、国防军事、文化艺术、教育培训、生物医学等领域^[1]。其中熔融沉积成型(FDM)技术因其具有打印设备价格低、操作简便、打印原材料利用率高、安全无毒等优点,成为应用最广泛的3D打印技术^[2]。

在FDM工艺中,聚乳酸(PLA)是应用最广泛的材料。然而,PLA也具有明显的缺点,如耐热性差,韧性差,打印制品脆性较大等问题。因此,为了提高PLA材料的性能和应用范围,国内外学者在PLA的改性以及3D打印参数对PLA性能的影响方面进行了大量的研究,取得了不少成果。

本文在查阅了近年来国内外有关聚乳酸资料的基础上,首先简单介绍了PLA材料的结构性质、合成和用于3D打印中的特性,然后重点综述了最近

3D打印PLA材料的改性和工艺研究以及应用进展,最后对PLA材料在3D打印中未来的发展前景进行了展望。

1 聚乳酸简介

1.1 聚乳酸的结构与性质

聚乳酸(PLA)是由农业经济作物比如玉米、马铃薯等为原料,经过发酵过程制成乳酸,再通过聚合反应得到的高分子材料^[3]。由于乳酸分子具有旋光性,因此PLA有三种旋光异构体,分别为左旋聚乳酸(PLLA)、右旋聚乳酸(PDLA)和消旋聚乳酸(PDLLA)。其中,PLLA和PDLA为热塑性半结晶性聚合物,它们的玻璃化转变温度(T_g)约为57℃,熔点约为175℃,拉伸强度在50~70 MPa,拉伸模量约为3 GPa,断裂伸长率约为4%,弯曲模量约为5 GPa,弯曲强度约为100 MPa^[3,4]。而PDLLA是非结晶性无定形的聚合物,其在55℃左右开始软化,

收稿日期:2018-11-07 修改稿日期:2018-12-03

基金项目:福建省教育厅中青年教师教育科研项目(JAT170146);福建省合成树脂功能化技术重大研发平台(2014H2003);先进高分子材料重大研发平台的构建(2016G003);2018年中央引导地方科技发展专项(2018L3015);泉港区石化专项(2016YJY04,2016YJY17,2017YJY17);泉港区科技计划项目(2016G24)

作者简介:蔡云冰(1989-),女,福建泉州人,助理工程师,主要从事3D打印材料的研究。电话:18259065971, E-mail:531232842@qq.com

通讯联系人:陈登龙(1967-),男,博士,教授级高级工程师,主要从事高分子材料,生物能源等产品的研究与开发。E-mail:chendenglong@163.com

这不利于应用。根据研究报道,微生物发酵产生的乳酸大多是左旋乳酸,很少有右旋乳酸^[5]。因此工业上用于 3D 打印的 PLA 材料大多是 PLLA。

1.2 聚乳酸的合成

聚乳酸(PLA)的合成主要有两种方法^[6-7]:一种是乳酸之间的直接缩聚法,另一种是先由乳酸合成丙交酯,再经开环聚合得到 PLA,即开环聚合法。

直接缩聚法的原理见图 1。在脱水剂的存在下,乳酸分子中的羟基和羧基受热脱水,直接缩合成为低聚物。加入催化剂并升高温度,从而使低分子量的 PLA 聚合成更高分子量的 PLA。通过该方法获得的聚合物的分子量一般较低,且聚合温度也较高,通常导致所制备的 PLA 带色。

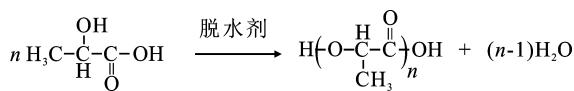


图 1 直接缩聚法合成 PLA

Fig. 1 The synthesis of PLA using direct condensation method

开环聚合法是制备 PLA 的主要方法,其原理见图 2。开环聚合法通常分为两步:首先,在脱水剂的作用下,乳酸脱水环化生成环状二聚体丙交酯;接下来,在催化剂的作用下,丙交酯进行开环聚合得到 PLA。反应的催化剂主要包括四氯化锡、辛酸亚锡或四苯基锡等。该方法可以得到相对分子量为 70 ~ 100 万的 PLA,因此是目前 3D 打印 PLA 材料的主要合成方法。

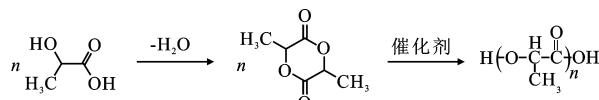


图 2 开环聚合法合成 PLA

Fig. 2 The synthesis of PLA using open-loop polymerization method

1.3 熔融沉积成型 3D 打印聚乳酸材料的特性

熔融沉积成型(FDM)是目前应用最广泛的 3D 打印技术,它的工艺过程为:首先加热熔化 PLA 丝材,然后用合适的压力将熔融的材料从微细喷嘴(直径一般为 0.2 ~ 0.6 mm)中挤出,熔体流出后迅速冷却凝固,逐层堆积,最终形成所需的打印制品^[8]。

根据 FDM 工艺的原理和特点,所用的 PLA 材料需要满足以下性能要求:

(1) PLA 材料在使用前,首先需要加工成直径为 1.75 mm 或 3 mm 的丝材,因此要求 PLA 材料必须能够挤出成型。丝材要求表面光泽、直径均匀、无塌陷、在常温下具有良好的柔韧性。

(2) PLA 材料在熔融状态下应具有适宜的流动性。流动性差的材料需要很大的压力才能从喷嘴挤出,容易造成喷嘴堵塞;而流动性太好的材料挤出后

容易发生流涎,造成挤出的物料不均匀。

(3) 因 FDM 采用丝状进料的方式,所以为了避免在摩擦轮的牵引力和驱动力的作用下发生断丝和弯曲现象,PLA 材料应具有良好的力学性能:包括良好的压缩强度、拉伸强度、弯曲强度和韧性。

(4) PLA 丝材经熔融挤出后快速冷却固化,若材料收缩率大会造成打印制品翘曲变形甚至开裂。因此 FDM 工艺要求 PLA 材料的收缩率越小越好。

2 3D 打印聚乳酸材料的改性和工艺研究

近年来,PLA 材料已经在 FDM 成型 3D 打印领域具有了广阔的应用空间,但未经改性的 PLA 丝材自身也存在较为明显的缺陷,比如强度低、韧性差、加工过程中丝线易折断、打印制品较脆等^[9]。为此,国内外研究人员做了很多工作来改善 PLA 材料的性能^[10]。目前,3D 打印用 PLA 材料的改性方法主要分为物理改性和化学改性。

2.1 物理改性

用于 PLA 材料物理改性的方法主要有共混改性和复合改性,因其工艺相对简单和经济,是目前 PLA 改性应用最广泛的方法。

2.1.1 共混改性 PLA 的共混改性是指在保留 PLA 原有结构和性能的前提下,将 PLA 与一种或多种物质混合,从而改进 PLA 原有性能缺陷的方法。

福建师范大学泉港石化研究院陈登龙团队通过引入相容剂将 70% ~ 99% (wt) 的 PLA 均聚物和 1% ~ 30% (wt) 的聚酯型 TPU 共混,并利用双螺杆挤出机将混合物在温度为 190 ~ 220 °C 条件下熔融共混后挤出成型,制得了高韧性的 PLA/TPU 3D 打印线材。用该线材制得的 3D 打印制品具有良好的综合力学性能,可以应用于生物医学等很多领域。Appuhamillage 等^[11]通过将呋喃马来酸亚胺类聚合物与 PLA 熔融共混,制备出了适合于 FDM 工艺的 3D 打印丝材。与纯 PLA 材料相比,该材料的韧性、冲击强度和拉伸强度都得到了较大的提高。日本 JSR 公司开发出的“FABRIAL”系列产品,是一种共混的高韧性的 PLA 类树脂材料,此系列材料很好的解决了在 FDM 工艺中 PLA 类材料普遍存在的比如打印制品脆性大、强度低等问题,扩展了制品的用途^[12]。何军亮等^[13]通过将 PLA 与酰胺成核剂(NT-C)和聚乙二醇(PEG2000)熔融共混制备了用于 3D 打印的 PLA/NT-C/PEG2000 共混物。研究表明:添加 PEG2000 可进一步提高打印制品的结晶性能,当 NT-C 和 PEG2000 的质量分数分别为 2% 和 5% 时,打印制品的结晶度比纯 PLA 提高了 12 倍;此外,PEG2000 的添加提高了共混物的熔体流动速率,降低了共混物储能模量和损耗模量对温度的依

赖性,扩宽了PLA在FDM工艺中的成型温度;当PEG2000质量分数为5%时,打印制品的弯曲强度和拉伸强度分别达到了注塑件的80%和70%以上,拓宽了PLA在FDM中的应用范围。范东风等^[14]采用溶剂共混的方法制备了PLA、聚乙二醇(PEG)和聚己内酯(PCL)共混物,研究了不同配比的PLA、PEG和PCL共混物的亲水性、热性能和降解性。结果表明,PEG的添加改善了共混物的加工性能;PCL的添加可以延长共混物的降解时间;此外,还可以通过改变共混物中各组分的比例来调节共混物的降解时间。姚禹国等^[15]成功制备出了聚乳酸/己二酸-对苯二甲酸-丁二酯共聚物/聚3-羟基丁酸酯-co-3羟基戊酸酯(PLA/PBAT/PHBV)三元共混的3D打印材料。该材料具有降解速率快、力学性能优良、熔融温度较低等优点,具有很好的推广应用前景。陈卫等^[16]以PLA和扩链剂Joncryl ADR 4370S共混制备出了改性PLA材料,耐热性、熔体强度和力学性能都有所提高,当扩链剂的用量为0.4%时改性PLA的力学性能最佳。

2.1.2 复合改性

复合材料是指两种或两种以上的材料重新组成的具有新性能的材料。PLA的复合改性是指基于PLA材料本身的一些弱点与其他材料的一些优势进行复合,使复合后的PLA材料的性能得到改善。

Xu^[17]以PLA材料为基质,掺杂了不同比例的云杉木半纤维素(半乳糖甘露聚糖),用FDM工艺制备出了天然纤维增强的PLA复合材料。当纤维素的含量为25%时,制成的PLA复合材料3D打印支架具有优良的机械性能,可以应用于生物医学领域。Esposito Corcione等^[18]将PLA与15%的纳米羟基磷灰石(nanoHA)在220℃下加工成低成本的3D打印PLA/nanoHA复合丝材,通过一系列性能表征表明PLA/nanoHA复合材料具有更好的力学性能且并没有改变PLA材料的玻璃化转变温度和结晶度。Chen等^[19]采用溶剂共混工艺成功制备了3D打印热塑性聚氨酯/聚乳酸/氧化石墨烯(TPU/PLA/GO)纳米复合材料,并通过FDM工艺制成丝材。该材料可以很容易地打印出高质量的制品。添加的氧化石墨烯大大增强了聚合物基体的力学性能(弯曲模量增加了167%;拉伸模量增加了75.5%),热稳定性也得到了改善。Wang等^[20]研制出了一种含有30%微纳米纤维素的聚乳酸复合材料并用于3D打印。该材料的机械强度很高,断裂伸长率达到12%,重量较轻并且防水效果好,用其打印的制品具有很好的木质效果。李天才^[21]通过正交实验研究了滑石粉、复合聚合物弹性体、甘油和钛酸酯偶联剂

的加入量对PLA复合材料性能的影响,确定了3D打印用PLA复合材料的最佳配方。结果表明:该PLA复合材料环保无毒,性能优异,打印流畅,很好地解决了打印制品的翘曲、开裂、粘结性差等问题。王莹等^[22]以PLA和杨木木粉为原料,甘油为增塑剂,采用熔融挤出方法制备了PLA/木粉3D打印复合材料,并研究了增塑剂用量对复合材料性能的影响。结果表明:甘油的添加改善了复合材料两相间的界面相容性,流动性得到了显著改善。肖苏华等^[23]以四氯化钛为钛源采用水热法制备纳米二氧化钛,再将纳米二氧化钛与PLA熔融混合挤出制备PLA/纳米二氧化钛复合材料。该复合材料的力学性能测试结果表明,在相同条件下,混合结构(棱面结构和球状结构)的纳米TiO₂比单一球状结构的纳米TiO₂能更好的提高PLA/纳米二氧化钛复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。当纳米TiO₂掺入量为1.5%时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都达到最大值。所制备的复合材料均能满足3D打印的性能要求。毕永豹等^[24]将PLA作为底物,麦秸粉作为增强剂,通过挤出成型工艺制备了熔融沉积成型3D打印复合材料。通过对复合材料的力学性能测试表明:当麦秸粉平均粒径为120 μm时,弯曲强度和冲击强度可分别达到60.51 MPa和12.84 kJ/m²;当麦秸粉的含量为1%时,复合材料的弯曲强度和冲击强度达到最大值(62.87 MPa和12.72 kJ/m²)。德国的FKuR Kunststoff公司和荷兰的Helian公司联合开发出了用FDM工艺制备的天然纤维增强PLA3D打印复合材料。与传统材料相比,新型纤维增强的PLA复合材料打印出的制品具有独特的外观,没有设计限制^[25]。

2.2 化学改性

2.2.1 共聚改性

PLA的共聚改性是指通过改变乳酸或丙交酯与其它单体的比例来调节共聚物的性质。共聚改性可在PLA大分子链中引入具有其他功能的分子链段或基团,从而有效改善PLA的多种性能。

Gao等^[26]采用熔融缩合共聚法合成出了聚乳酸-聚(1,4-丁二醇/2,3-丁二醇/琥珀酸/衣康酸)共聚物,通过核磁、傅里叶变换红外光谱和热重分析仪等进行结构性能表征。结果表明,该共聚物具有好的熔体流动性和较高的韧性,在打印过程中不易断丝,已成功制得了3D打印制品。

2.2.2 接枝改性

PLA的接枝改性是指在PLA主链上引入活性基团,然后与其它单体或聚合物进行接枝聚合,生成具有特殊功能的共聚物,从而达到改善PLA性能的目的。

Gramlich 等^[27]利用聚异戊二烯(PI)与 PLA 接枝共聚制备了 PI-g-PLA 共聚物,这种共聚物能形成纳米级别的相分离,从而提高了材料的韧性,可以更好地应用于 3D 打印中。黄凯兵等^[28]制备了二乙酸纤维素酯(CDA)与 PLA 接枝共聚物,该共聚物的拉伸强度随着接枝率的增加而不断增大,最高达到了 68 MPa,展示了优良的力学性能,可以作为 3D 打印材料。

2.3 3D 打印聚乳酸材料工艺研究

打印工艺也是影响 3D 打印制品质量的主要因素之一。FDM 作为 PLA 材料的主要 3D 打印技术手段,近年来关于 FDM 工艺参数对 PLA 材料打印制品力学性能影响的研究越来越受到关注。

Wu 等^[29]采用正交实验设计方法研究了厚度、光栅角、变形温度和恢复温度等 FDM 工艺参数对 3D 打印 PLA 材料制品的影响,分析了这些因素对打印制品形状恢复的影响程度。结果表明,3D 打印制品的形状记忆更多的取决于恢复温度。Chacón 等^[30]分析了打印方向、厚度及进料速率等工艺参数对低成本的 PLA 3D 打印制品机械性能的影响。结果表明:3D 打印制品呈现各向异性的行为,垂直方向的机械性能最低,边缘和平面方向具有最高的强度和硬度。此外,随着进料速度的增加,制品的机械性能也会随着层厚度的增加而增加。蔡冯杰等^[31]将玻璃纤维和 PLA 复合,研究了填充密度和切片层厚对于复合材料力学性能的影响。结果表明:当试样切片层厚为 0.1 mm,填充密度为 90% 时,所制备的复合材料的弯曲强度和拉伸强度有最为显著的增强。闫丽静等^[32]研究了打印速度、打印温度、填充密度、层厚等 3D 打印工艺参数对制备的 PLA 制品的力学性能的影响。结果表明,打印所用材料会随着填充密度和层厚的增加而增加;制品的拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率、拉伸模量会随着打印速度的增加而降低;打印温度的升高会使拉伸强度和拉伸模量增大,冲击强度减小,断裂伸长率先增大后减小;填充密度的增加会使拉伸强度和冲击强度增大,使断裂伸长率和拉伸模量先增大后减小。徐运祺等^[33]研究了打印温度、速度、方向和热床温度等打印参数对 PLA 拉伸和弯曲性能的影响。结果表明,当打印温度、速度、方向和热床温度分别为 210 ~ 215 °C、80 mm/s、纵向和 50 °C 时,PLA 试样的综合力学性能最佳。

3 3D 打印 PLA 材料的应用进展

由于具有良好的生物相容性、加工性及降解性,聚乳酸及其复合材料被认为是应用前景最好的新型生物高分子材料。用 PLA 材料 3D 打印的制品外观

表面较光滑及不翘边,已经被广泛地应用于包括医学模型、骨组织修复支架及药物输送系统等生物医学领域。

Wurm 等^[34]成功地运用 FDM 3D 打印技术制造了 PLA 磁盘,并且在体外使用人类胎儿成骨细胞进行了试验,结果显示 PLA 磁盘没有细胞毒性作用。从而证明 FDM 工艺对 PLA 材料的生物相容性没有负面影响,可以进一步用于重建手术和生产各种形状的支架。Wang 等^[35]采用低温等离子体(CAP)处理用 FDM 打印机制作的 3D 打印 PLA 支架。该支架的亲水性显著增加,可以对成骨细胞的增殖产生积极的影响。Tao 等^[36]研究了 FDM 3D 打印 PLA 假肢的设计过程,利用拓扑优化的方法对模型进行优化,优化后的模型可以直接从 3D 打印机打出来,简化了制作过程,提高了生产效率。用 PLA 材料制作的假肢,重量减小了 62%,有助于提高患者的生活质量。Flores 等^[37]基于成本效益、制造简单和高精度,成功用 3D 打印技术制备了 PLA 材料的假耳,它可以复制患者的肤色和肌理,从而进一步得到应用。张登央等^[38]采用 3D 打印技术制造了乙醇酸-聚乳酸共聚物/羟基磷灰石(PLGA/HA)多孔支架,该材料的拉伸强度和弯曲强度是正常人软骨的 5.35 倍和 5.25 倍,并且可支持人骨髓间充质干细胞(HMSC)的增殖和分化。张海峰等^[39]在动物体内生物反应器中进行了 3D 打印聚乳酸-羟基磷灰石(HA)复合材料的成骨实验研究,结果表明 PLA-HA 支架具有良好的细胞相容性,可作为骨组织工程支架进行骨修复。Water 等^[40]研究了采用 3D 打印技术制备新型聚乳酸基材个性化药物缓释系统的可能性,他们将呋喃妥因与羟基磷灰石材料混合并加入聚乳酸基材中,应用 3D 打印技术成功制备出可有效抑制金黄色葡萄球菌生长的缓释片剂,在个性化定制药物缓释系统中有很好的应用前景。Weisman 等^[41]采用 3D 打印技术制备了不同形状的聚乳酸基药物载体,将庆大霉素及化疗用药物甲氨蝶呤负载于片状、球状或管状等不同形状的支架中,该药物输送系统既可以抗感染,又可以抑制颌骨肿瘤细胞的增殖,还可以负载其他的药物或者活性因子,满足了不同个体对不同药物的需求。黄从云等^[42]以 PLA 作为材料利用 3D 打印技术打印人的肝脏模型,再对打印出的肝脏模型进行后期处理,然后解剖分析肝脏的结构,确定最优的手术实施方法,为手术成功提供了保障。郑峰等^[43]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。医生可以利用这些实体模型进行胫骨近端骨折内固定的手术模拟,从而使实际手术的操作更

加精确。经过手术后的CT扫描结果显示,螺钉的进钉点、走向、长度以及直径都和术前模拟的一致,接骨板和骨骼贴合紧密。

4 总结与展望

PLA材料在3D打印中的研究不仅改善了纯PLA材料的性能,而且使得PLA材料获得了更多的功能性和应用性,加快了3D打印技术的发展。但目前3D打印PLA材料还存在价格高、材料的性能还难以满足实际工业上大规模的生产等问题。今后,进一步探索成本更低、性能更好、实用性更强的3D打印PLA材料仍是国内外科研人员共同的研究方向。此外,对3D打印PLA材料的成型工艺条件的开发也亟待完善。相信在不久的将来,随着对3D打印PLA材料研究的不断深入和3D打印技术的不断改进,PLA材料将在3D打印中发展地更为丰富,打印制品应用地更为广泛。

参考文献:

- [1] 王雪莹.3D打印技术与产业的发展及前景分析[J].中国高新技术企业,2012(26):3-5.
- [2] 李小丽,马剑雄,李萍,等.3D打印技术及应用趋势[J].自动化仪表,2014,35(1):1-5.
- [3] 闵玉勤,王浩仁,黄伟,等.适应3D打印技术的聚合物材料研究进展[J].粘接,2016(1):36-41.
- [4] 刘洋子健,夏春蕾,张均,等.熔融沉积成型3D打印技术应用进展及展望[J].工程塑料应用,2017,45(3):130-133.
- [5] 姜辉.无卤阻燃增韧聚乳酸3D打印材料的制备及性能研究[D].沈阳:沈阳工业大学,2016.
- [6] 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.
- [7] 李鹏,刘磊力,路庆辉,等.聚乳酸合成工艺研究[J].应用化工,2008,37(4):352-354.
- [8] Zhao Y, Wang Z, Wang J, et al. Direct synthesis of poly (D,L-lactic acid) by melt polycondensation and its application in drug delivery [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91 (4): 2143-2150.
- [9] 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.
- [10] Ling X, Spruiell J E. Analysis of the complex thermal behavior of poly (L-lactic acid) film. I. Samples crystallized from the glassy state [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006, 44 (22): 3200-3214.
- [11] Appuhamillage G, Reagan J, Khorsandi S, et al. 3D printed remarkable polylactic acid blends with uniform mechanical strength enabled by a dynamic Diels-Alder reaction [J]. Polymer Chemistry, 2017, 8 (13): 2087-2092.
- [12] 燕丰.JSR推出3D打印用高韧聚乳酸[J].橡塑技术与装备,2015(10):43.
- [13] 何军亮,孙东成,曹艳霞,等.用于FDM的PLA共混改性[J].工程塑料应用,2017,45(6):7-11.
- [14] 范东风,费旭,徐龙权.3D打印聚乳酸材料的改性[J].大连工业大学学报,2017,36(3):198-200.
- [15] 姚禹国,徐美娜,周刚明.可生物降解PLA/PBAT/PHBV共混3D打印复合材料开发[J].浙江纺织服装职业技术学院学报,2017,9(3):15-18.
- [16] 陈卫,汪艳,傅轶.用于3D打印的改性聚乳酸丝材的制备与研究[J].工程塑料应用,2015,43(8):21-24.
- [17] Xu W, Pranovich A, Uppstu P, et al. Novel biorenewable composite of wood polysaccharide and polylactic acid for three dimensional printing [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 187:51-58.
- [18] Esposito Corcione C, Gervaso F, Scalera F, et al. The feasibility of printing polylactic acid&ash-nanohydroxyapatite composites using a low-cost fused deposition modeling 3D printer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(13):44656.
- [19] Chen Q, Mangadlao J D, Wallat J, et al. 3D Printing biocompatible polyurethane/poly (lactic acid)/graphene oxide nanocomposites: Anisotropic properties [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(4):4015-4023.
- [20] Wang Z, Xu J, Lu Y, et al. Preparation of 3D printable micro/nanocellulose-polylactic acid (MNC/PLA) composite wire rods with high MNC constitution[J]. Industrial Crops & Products, 2017, 109:889-896.
- [21] 李天才.3D打印用聚乳酸复合材料的研究[J].铸造,2017,66(8):806-809.
- [22] 王莹,梁硕,孙百威,等.聚乳酸/木粉3D打印复合材料的制备与性能研究[J].塑料科技,2017,45(10):80-85.
- [23] 肖苏华,张静娴,张文华.应用于3D打印的聚乳酸/纳米TiO₂复合材料制备及力学性能研究[J].塑料工程学报,2017,24(3):219-224.
- [24] 毕永豹,杨兆哲,许民.3D打印PLA/麦桔粉复合材料的力学性能优化[J].工程塑料应用,2017,45(4):24-28.
- [25] Kao C T, Lin C C, Chen Y W, et al. Poly (dopamine) coating of 3D printed poly (lactic acid) scaffolds for bone tissue engineering [J]. Materials Science & Engineering C, 2015, 56:165-173.
- [26] Gao Y, Yan L, Xiaoran H, et al. Preparation and properties of novel thermoplastic vulcanizate based on bio-based polyester/polylactic acid, and its application in 3D printing [J]. Polymers, 2017, 9:694.
- [27] Gramlich, William M. Toughening polylactide with phase-separating complex copolymer architectures[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2015, 216(2):145-155.
- [28] 黄凯兵,姚异渊,杨秀文.二醋酸纤维素酯接枝聚乳酸的制备及性能研究[J].湖南大学学报:自然科学版,

2016,43(12):104-109.

- [29] Wu W, Ye W, Wu Z, et al. Influence of layer thickness, raster angle, deformation temperature and recovery temperature on the shape-memory effect of 3D-Printed polylactic acid samples [J]. Materials, 2017, 10(8):970.
- [30] Chacón J M, Caminero M A, García-Plaza E, et al. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection [J]. Materials & Design, 2017, 124:143-157.
- [31] 蔡冯杰, 祝成炎, 田伟, 等. 3D 打印成型的玻璃纤维增强聚乳酸基复合材料 [J]. 纺织学报, 2017, 38(10): 13-18.
- [32] 闫丽静, 李真真, 冯婧, 等. 聚乳酸(PLA) 3D 打印工艺研究 [J]. 塑料工业, 2017, 45(2):71-74.
- [33] 徐运祺, 潘永红, 王万卷, 等. 3D 打印参数对聚乳酸力学性能的影响 [J]. 塑料工业, 2017, 45(12):67-69.
- [34] Wurm M C, Möst T, Bergauer B, et al. In-vitro evaluation of polylactic acid (PLA) manufactured by fused deposition modeling [J]. Journal of Biological Engineering, 2017, 11(29):1-9.
- [35] Wang M, Favi P, Cheng X, et al. Cold atmospheric plasma (CAP) surface nanomodified 3D printed polylactic acid (PLA) scaffolds for bone regeneration [J]. Acta Biomater, 2016, 46:256-265.
- [36] Tao Z, Ahn H J, Lian C, et al. Design and optimization of prosthetic foot by using polylactic acid 3D printing [J]. Journal of Mechanical Science & Technology, 2017, 31(5):2393-2398.
- [37] Flores R L, Liss H, Raffaelli S, et al. The technique for 3D printing patient-specific models for auricular reconstruction [J]. J Craniomaxillofac Surg, 2017, 45(6):937-943.
- [38] 张登央, 张英, 张丽君, 等. 3D 技术制备骨修复生物材料的功能和安全性评价 [J]. 中国生物工程杂志, 2015, 35(7):55-61.
- [39] 张海峰, 杜子婧, 毛曦媛, 等. 3D 打印 PLA-HA 复合材料构建组织工程骨的实验研究 [J]. 国际骨科学杂志, 2016, 37(1):57-63.
- [40] Water J J, Bohr A, Boetker J, et al. Three-dimensional printing of drug-eluting implants: preparation of an antimicrobial polylactide feedstock material [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2015, 104(3):1099-1107.
- [41] Weisman J A, Nicholson J C, Tappa K, et al. Antibiotic and chemotherapeutic enhanced three-dimensional printer filaments and constructs for biomedical applications [J]. International Journal of Nanomedicine, 2015, 10: 357-370.
- [42] 黄从云, 朱剑华, 刘欣, 等. 3D 打印技术在肝脏切除术中的应用 [J]. 中国普外基础与临床杂志, 2015, 11: 1351-1353.
- [43] 郑峰, 余正希, 陈宣煌, 等. 基于数字化设计和 3D 打印胫骨近端骨折内固定的关键技术 [J]. 中国组织工程研究, 2016, 20(26):3837-3842.

(上接第 1450 页)

- [25] 史军歌, 杨德凤. 高含氯馏分油中有机氯的酸洗法脱除研究 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2018, 35(1):13-15.
- [26] 赵宗锋, 刘志英, 徐炎华, 等. 萃取法分离回收不锈钢酸洗污泥硫酸浸出液中的重金属 [J]. 化工环保, 2018, 38(3):353-357.
- [27] 李晶莹, 黄璐. 石硫合剂法浸取废弃电路板中金的试验研究 [J]. 黄金, 2009, 30(10):48-51.
- [28] 徐秀丽, 李晶莹. 硫脲法从废旧电路板中浸取金、银的研究 [J]. 青岛大学学报: 工程技术版, 2011, 26(2): 69-73.
- [29] 李桂春, 赵登起, 康华, 等. 用废旧电路板酸浸-电沉积法回收金属铜 [J]. 黑龙江科技学院学报, 2013, 23(2):135-139.
- [30] 葛忠英, 李晶莹, 安妮, 等. 紫色色杆菌从废旧电子线路板中浸出金的研究 [J]. 贵金属, 2017, 38(1):48-52.
- [31] 张婷, 朱能武, 程丹, 等. 嗜酸性细菌浸出废旧线路板过程中微生物群落的聚合酶链式反应-变性梯度凝胶电泳分析 [J]. 过程工程学报, 2012, 12(3):466-471.
- [32] 童汉清, 于湘. 废弃线路板回收处理技术的研究进展及其应用 [J]. 电子测试, 2013(9):252-254.
- [33] 刘志峰, 章王生, 张洪潮, 等. 超临界 CO₂ 流体环境中线路板分层实验分析 [J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1617-1622.
- [34] Calgaro C, Schlemmer D, Silva M, et al. Fast copper extraction from printed circuit boards using super critical carbon dioxide [J]. Waste Management, 2015, 17(5): 46-49.