基于熔融沉积 3D 打印聚乳酸基复合材料的研究进展

杨宏伟[1]，杜江华[1,2]，罗丹池[1]，杨婷婷[1,2]，王虎兰[1]，杨文霞[1]，张禺[1]，邓志军[1]
（北方民族大学 a.材料科学与工程学院 b.高分子材料及制造技术重点实验室，银川 750021）

摘要：目的 半结晶性聚乳酸（PLA）因透明性好、力学性能优异、能生物降解等优点，在加工领域表现出适用范围广等特性，因此对PLA基复合材料在3D打印技术中的研究应用及最新进展状况进行总结，以期提供借鉴与参考。**方法** 以熔融沉积成型（FDM）、PLA基体为主线，在查阅近年中外文献基础上，分别从PLA结构性能、3D打印成型工艺、PLA基复合材料改性等方面进行了探讨，着重分析工艺参数的技术优化，以及复合材料的结构改性最新研究进展。**结果** FDM制备PLA基复合材料的研究取得了丰硕的成果，在3D打印行业中表现优异，潜力巨大，商品化程度越来越高。**结论** 低廉、高效、可定制的3D打印受到国内外科研工作者广泛关注与青睐，随着新技术的不断探索和突破，以及纳米材质和新型聚合物材料等新型材质应用，使3D打印在成型加工技术上占据绝对优势。

关键词：聚乳酸；复合材料；3D打印技术；熔融沉积成型
中图分类号：TQ323；TP391 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2022)23-0159-08
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.23.019

Research Progress on 3D Printing of Polylactic Acid Matrix Composites based on Melt Deposition

YANG Hong-wei[1], *DU Jiang-hua*[1,2], *LUO Dan-chi*[1], *YANG Ting-ting*[1,2], *WANG Hu-lan*[1], *YANG Wen-xia*[1], *ZHANG Yu*[1], *DENG Zhi-jun*[1]

(a.School of Materials Science & Engineering b.Key Laboratory of Polymer Materials & Manufacturing Technology, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

ABSTRACT: Due to the advantages of good transparency, excellent mechanical properties, biodegradation,etc., semi-crystalline polylactic acid (PLA) shows a wide range of application and other characteristics during processing. Therefore, the work aims to summarize the research and application and latest progress of PLA-based composites in 3D printing technology to provide reference. Focusing on fused deposition molding (FDM) and PLA matrix and based on reviewing recent literature at home and broad, the structure property of PLA, 3D printing process, modification of PLA matrix composites and other aspects were discussed, with emphasis on the technical optimization of process parameters and the latest research progress of structural modification of composites. Research on preparation of PLA-based composites by FDM has achieved fruitful results, showing excellent performance in the 3D printing industry with great potential and increasing commercialization degree. Cheap, efficient and customizable 3D printing is widely concerned and favored by researchers at home and abroad. With the continuous exploration and breakthrough of new technologies, and the application of new materials such as nano-materials and new polymer materials, 3D printing will have absolute advantages in molding technology.

收稿日期：2022–06–25
基金项目：宁夏自然科学基金项目（2022AAC03273）
作者简介：杨宏伟（1989—），男，硕士生，主攻高分子复合材料改性及加工。
通信作者：杜江华（1979—），男，博士，副教授，主要研究方向为生物可降解高分子材料改性及成型加工。

KEY WORDS: polylactic acid; composites; 3D printing; fused deposition molding

3D 打印即增材制造，是近年新兴的快速成型技术，全球 AM 市场规模发展迅猛，从 2013 年的 30 亿美元到 2019 年就已突破 118 亿美元[1]。通过 CAD 或类似程序辅助，由数字 3D 模型创建对象，逐层打印 2D 图层，形成目标制品，基于离散–堆积原理的 FDM 是 3D 打印成型中最受关注的技术之一[2-3]。

聚乳酸具有原材料来源广、生物相容性好且可完全降解等诸多优异性，在许多行业已被大量应用，但纯 PLA 结晶速率慢、脆性高等缺点限制了其在工业领域的应用前景[4-6]。为扩展其在 3D 打印领域的应用，国内外科研工作者做了大量研究，其中主要集中于 2 个方面：一是关键工艺参数的技术优化研究，目的旨在提高界面结合、精准度和力学性能[7-9]；二是 PLA 基复合材料结构改性研究，涉及分子链的交联状态、结晶结构和结晶相等，填充高强度增强相以提高力学性能，以及导电、电磁屏蔽等功能性复合改性[10-12]，因此，提高聚合物材料整体性能，赋予 PLA 基复合材料制品功能化，丰富和扩大 FDM 技术广泛应用范围，具有十分重要的意义。

笔者综述了以 PLA 为基体的 3D 打印复合材料研究进展，阐述了聚乳酸结构性能、改性研究和工艺参数的影响，以及重点从工艺参数的技术优化、复合材料的结构改性 2 个方面分析探讨了 PLA 基复合材料的应用进展情况，最后对 3D 打印技术的最新研究进行了展望。

1 聚乳酸结构性能

1.1 聚乳酸结构特性

PLA 是一种由可再生资源转化成淀粉葡萄糖类，经乳酸菌发酵成乳酸分子，最后聚合成高分子聚合物，形成聚乳酸。因乳酸具有手性不对称碳原子，导致聚乳酸具有 3 种旋光异构体：左旋聚乳酸、右旋聚乳酸和消旋聚乳酸（包含内消旋聚乳酸和外消旋聚乳酸）[13-15]。经微生物发酵所得乳酸多数为左旋，故实际产物多以左旋聚乳酸为主[13]。基本物性参数：熔融温度为 150~170 ℃，密度为 1.24~1.28 g/cm^3，玻璃化转变温度为 55~65 ℃，拉伸强度为 20~60 MPa，拉伸模量为 0.35~3.5 GPa，断裂伸长率为 2.5%~6%[14-16]。

1.2 聚乳酸合成方法

目前合成聚乳酸主要有 2 种方式（见图 1）[13-15]：直接缩合聚合法，即乳酸分子中羟基和羧基在脱水剂作用下合成低聚物，再经高温及催化剂缩合聚合成高聚物，该方法具有一定反应活性，一般生成低分子量聚合物；开环聚合法，即经脱水剂、高温及低压作用下，乳酸生成环状丙交酯，经催化剂开环聚合形成聚乳酸。同时可通过催化剂类型、浓度以及聚合时间、温度等控制分子量，形成 D–乳酸和 L–乳酸不同比例组合的聚乳酸[14]。

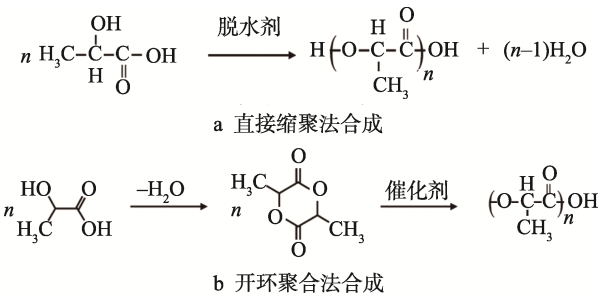


图 1 合成 PLA 的 2 种不同方法[13]

Fig.1 Two different methods for synthesizing PLA[13]

因开环聚合不使用溶剂，水分在聚合过程中被逐渐蒸馏，利用有机锡（$SnCl_2$、$SnCl_4$ 等）[17-19]催化可得到高分子量聚合物，既满足实际使用要求，又具有很好的使用性能，因此合成聚乳酸常采用第 2 种方法[13]。

1.3 聚合物基体材料

材料科学作为一门基础性学科，不同类型材料在生活中的方方面面都已大量应用。3D 打印材料目前主要包括高分子聚合物、复合材料、金属材料和陶瓷材料等四大主体材料[20]。对高分子聚合物而言，根据热熔性能分为热塑性和热固性聚合物，高分子材料种类繁多，但适用于 3D 打印条件、满足性能要求的热塑性高分子种类则非常有限，常见主要有聚乳酸（PLA）、丙烯腈–丁二烯–苯乙烯聚合物（ABS）、聚碳酸酯（PC）和热塑性聚氨酯（TPU）等[2, 21]。PLA 较其他热塑性聚合物的突显优势如下[15, 22]。

1）来源广泛、环保安全。PLA 由农产品（玉米、秸秆等）制成，无毒、无刺激性，在熔融打印过程中无有害气体产生，具有非常好的生物相容性，后期热分解、生物降解产物为二氧化碳和水，对环境十分友好。

2）熔点低、更节能。低熔点意味所需要熔融的热量更少，减少能量消耗，对设备要求降低。

3）收缩率小、不易变形。较低的收缩率使得在 FDM 打印过程中试件能够保持良好的塑型，不发生翘曲变形现象，较小的内应力保证了打印制备过程中具有较好的精准度和成型率，以及更好的力学性能。

4）分子结构链接简单。大多为简单的线性分子链结构，避免了分子结构发生铰链，机械强度得到提高，但同时也应注意到，PLA 具有韧性低、脆性高、热稳定性差等缺点。

既符合 3D 打印条件，又满足性能要求的常见热塑性高分子聚合物中，最可能成为石油基塑料替代品属环境友好型材料的 PLA，表现出良好生物降解性和生物相容性，可谓理想型 3D 打印线材，商业价值非常高，逐渐成为常用的 3D 打印材料之一，这也是科研工作者对 PLA 研究较多的原因所在[6]。

2　3D 打印成型工艺及参数优化

随着科学技术的不断发展，新材料的研发以及新技术的不断探索和突破，3D 打印技术商品化程度越来越高。增材制造技术种类较多，根据成型材料和工艺主要分为熔融沉积成型（FDM）、选择性激光烧结成型（SLS）、立体光固化成型（SLA）和数字光处理成型（DLP）等[2, 21, 23-24]。与其他 3D 打印技术相比，FDM 成型技术具有以下突出优势[2, 4-5, 25]。

1）设备简易、成本低。易于操作使用，便捷且高效。

2）原材料广、绿色环保。原材基本为热塑性高分子聚合物，无需高温高压，且无粉尘排放，清洁无污染，非常适合小型企业及家庭个人定制设计。

3）后处理简单。对复杂构件可经化学溶解或机械去除支撑结构。

4）应用领域多、范围广。小到零件设计，大到航空工业，可满足不同层次需求，受到广泛关注和青睐。

FDM 成型工艺可分为 3 个流程[21, 24, 26]。

1）建立数据模型。利用计算机辅助设计技术如 CAD 或 ProE，获取制品的三维设计模型和逐层打印相关数据信息，再转化为 STL 格式文件，导入控制 FDM 系统的计算机。

2）FDM 打印成型。熔融态的热塑性丝材均匀地沿模型规划的路径逐层挤出，根据水平数据做 x–y 平面运动，打印平台做 z 平面方向运动，随着熔体在打印平台上逐层堆积，迅速冷却固化，以此往复操作，完成三维构件成型制备。

3）试件后处理。依据三维构件的材质属性差异，采用去除支撑结构、抛光、烘干或打磨等后处理工艺，使目标产品达到性能及美观要求。

由于 PLA 属半结晶高分子聚合物，在熔融过程中存在玻璃态、高弹态和黏流态[25]。PLA 分子的物理状态决定了材料界面的黏结强度和扩散性，而温度为控制整个打印环节分子链交联程度的关键因素[25, 27]。为避免发生翘曲变形、尺寸收缩、蜷曲等现象，以确保良好的表面光洁度，获取高精度制品，除了材料的正确选择外，对成型工艺参数的优化显得至关重要[25]。FDM 打印参数主要有喷嘴温度、平台温度、打印速度、填充密度及光栅宽度等，参数的正确选择是进行 3D 打印并成功制备试件的关键，不同材料参数设置取决于材料本身的流动属性，合适的参数可大大提高制品的各项性能并赋予其特定的功能[21, 27-28]。

Travieso-Rodriguez 等[29]通过四点弯曲实验分析了不同工艺参数对 PLA 试样抗弯能力的影响。研究发现层方向是影响该试件最大的参数，其次是层高、线宽和打印速度，而填充密度和填充方式影响不显著。Nugroho 等[30]研究了固定加载速率下三点弯曲实验中层厚对试样弯曲性能的影响。结果表明，在层厚为 0.5 mm 处弯曲强度最大（59.6 MPa），在层厚为 0.1 mm 处强度最小（43.6 MPa）；打印方向为±45°时，较厚层倾向于呈 90°断裂分层，而较薄层倾向呈 45°断裂分层。Kovan 等[31]分析得出层厚和打印方向对影响试件的黏接强度作用效果较大，层厚为 125 μm 的试件的间隙最小，而层厚为 500 μm 的试件的间隙最为明显。层厚的减少会使试件的弹性模量得到提高，即层厚为 125 μm 试件的弹性模量最高，而 500 μm 试件的弹性模量为最低；沿边缘方向打印试样的黏接强度随层厚的增加或减少而变化，但水平方向或垂直方向打印的试样黏接强度跟层厚的关联性并不十分显著。Wu 等[9]通过正交试验研究了层厚、光栅角度和变形及恢复温度对试件形状记忆效应的影响。结果表明，恢复温度对形状恢复率的影响最大，光栅角度的影响最小；随着层厚的增加，试件精度降低，表面粗糙度增大，外轮廓出现台阶效应；在不同参数下，形状恢复率最高可达 98%，最大形状恢复速率为 2.036 mm/s。

FDM 制备聚合物试件成型时，复合线材从熔融温度 t_m 冷却到玻璃化转变温度 t_g，基体周围常发生收缩，再从 t_g 冷却到室温过程中，易出现内应力累积现象，因此，Jayanth 等[32]研究了退火温度和时间对 3D 打印 PLA 长丝力学性能的影响。与未退火处理相比，在 90 ℃退火 1 h 试样拉伸强度提高了约 32%；退火 2 h 和 4 h 平均拉伸强度则分别提高了 35.5%、40%；在 100 ℃时，最大拉伸强度为 82.54 MPa，提高了 75.3%。Hsueh 等[33]通过固定打印速度、平台温度和光栅角度等参数，研究了以不同填充率和喷嘴温度进行直线打印对试样的影响。结果表明，提高填充率和喷嘴温度使弹性模量、肖氏硬度和伸长率均得到增强，较低的打印温度而造成的不完全熔化会导致层间黏结较差，孔隙率变大，易发生层间断裂，而高温下打印的材料表现出较强的黏结性，试样的断裂方向与拉伸方向垂直，出现了层内失效，同时提高喷嘴温度可使试样外表光滑、结构更加紧密。

在研究工艺参数对材料性能影响的同时，科研人员还对打印设备进行了优化和升级。Lee 等[34]设计了一种可连接到打印头的独立强制空气冷却系统，通过控制气流速度达到对挤出丝材冷却的目的，增强了调控喷头周围空气冷却的能力。对比发现，在冷却气流最高与最低条件下制得试件的拉伸强度值相差 4 倍。设备改造的同时也对喷头进行了优化，由单一喷头到多喷头，甚至到“Y”字型喷头，Guduru 等[35]采用 TiC 材质喷头，研究了后处理（化学处理和热处理）对碳

增强 PLA 复合材料力学性能的影响，处理后的试样拉伸强度分别提高了 80 MPa 和 74 MPa。

3 聚乳酸基复合材料改性及应用

材料是 3D 打印的基础，决定了制品性能及成型工艺，与软件设计、设备研发相比，材料的研发难度显得更艰巨。为获得性能更加优异的打印线材，满足设备及制件要求，国内外学者在材料改性方面上做了较多研究[36-41]。材料改性方法主要存在 2 种方式：物理改性和化学改性。物理改性通常包括共混改性和复合改性，工艺简单便捷，是 PLA 改性的主流方法；化学改性则分为共聚改性和接枝改性，因成本较高、收率低、工艺流程复杂，较少使用该方法[13, 42]，因此目前研究主要集中于 2 个方向：共混改性和新的复合树脂基体材料。

结晶是影响成型收缩率的主要因素，制品的力学性能在很大程度上取决于相邻层之间的界面附着力，PLA 基复合材料在 FDM 制备过程中界面附着力往往相对较弱，由结晶行为引起的残余应力进一步影响了制品尺寸的稳定性，因此，通过提高聚合物结晶度、调节分子链扩散能力等方式以求改善复合材料的综合性能，不失为一种非常适用的改性策略[25, 43]。

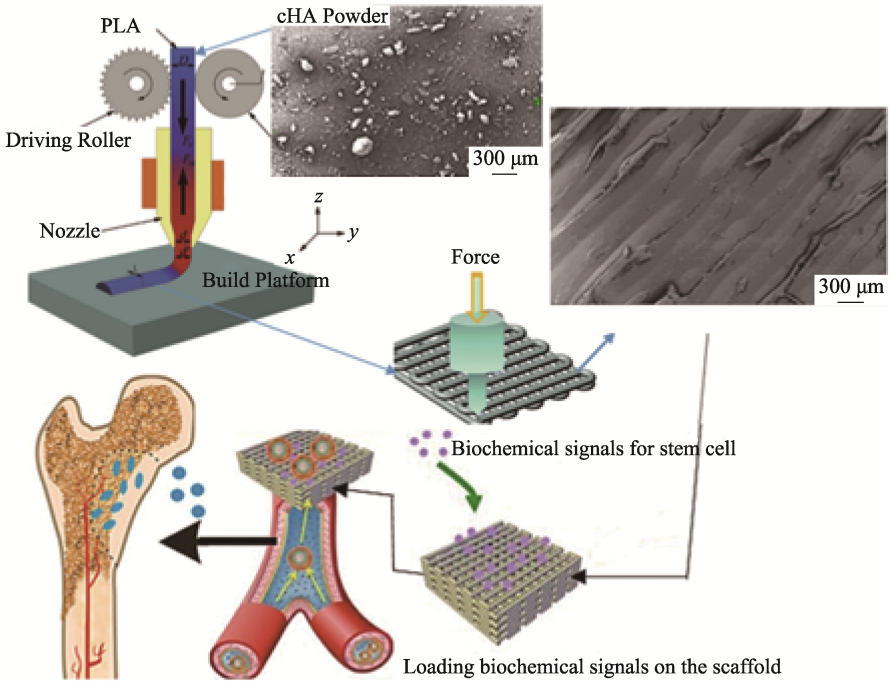
Li 等[44]通过皮克林乳化法制备了用于 3D 打印的 TEMPO–氧化细菌纤维素（TOBC）/PLA 纳米复合材料，TOBC 在 PLA 基体中均匀分散有助于形成三维网络和交联结构，作为成核剂而促进了 PLA 结晶；加入质量分数为 1.5%的 TOBC 后，复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、最大抗弯强度和弹性模量分别提高了 9.2%、202%、45%和 49%，力学性能和结晶性能均得到了改善。Frone 等[45]以 PLA、聚 β–羟基丁酸酯（PHB）和纤维素纳米晶（NC）为原料，以过氧化二异丙苯（DCP）为交联剂，采用单步反应共混法制备了生物可降解复合材料。研究表明，DCP 既提高了 NC 在纳米复合材料中的分散性，又改善了 PLA 与 PHB 组分之间的界面黏结性，经 DCP 处理的复合材料具有最佳的热稳定性和最高的降解温度，在 PHB/NC/PLA 纳米复合材料中结晶度达到了 43%。羟基磷灰石（HA）具有生物相容性和生物活性，并可协助受损组织的再生作用，用 PLA 制造的骨再生框架材料可应用于骨组织再生，据此 Oladapo 等[46]通过 FDM 制备了不同质量比的碳酸羟基磷灰石/PLA(cHA/PLA)支架，研究其热性能、微观结构和几何形状，见图 2a。实验发现，质量分数为 5%和 10%的 cHA 体系显示了较良好的分散性，与聚合物基相互作用强，起到了降低结晶温度和提高结晶度的作用，增强了热稳定性和力学性能。Prasong 等[47]研究了聚己二酸–对苯二甲酸丁二醇酯（PBAT）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）和纳米滑石粉与聚乳酸共混复合材料的层间黏附、力学性能和尺寸精度等，发现添加 PBS 改善了聚合物的结晶度，高结晶度影响了熔融聚合物在逐层沉积过程中的收缩，减少了空隙面积，提高了层间黏附，增强了复合材料的耐热性、拉伸及弯曲性能。

利用可降解天然纤维如树叶、木材或其他植物副产品中提取的纤维素作为增强相，扩大了天然纤维增强 PLA 基复合材料的应用前景。Hong 等[36]采用简单酯化反应使原始木质素转化为带有终端羧基的新木质素（COOH–木质素），当原始木质素质量分数为 20%时，拉伸强度随原始木质素含量的增加而线性下降，但加入酯化处理的新木质素后拉伸强度趋于停滞，受新木质素表面和 PLA 基体之间的氢键作用而改善了界面黏结性的影响，从而与 PLA 基质之间的界面黏接性能比原始木质素的更好、更强，综合性能及分散性均得到了提高。Liu 等[48]通过双螺杆挤出机制备了从甘蔗渣 RSCB 提取的甘蔗渣纤维 SCBF 与 PLA 复合长丝，经 FDM 技术分别打印了 RSCB/PLA 和 SCBF/PLA 2 种试件，对其力学性能、结晶性能和热稳定性进行了对比分析。结果表明，试件拉伸强度和弯曲强度出现了下降，但弯曲模量得到了提高，2 种生物复合材料均能满足加工条件而不发生热降解，同时发现 SCBF 的加入对 PLA 的结晶有很好的促进作用。

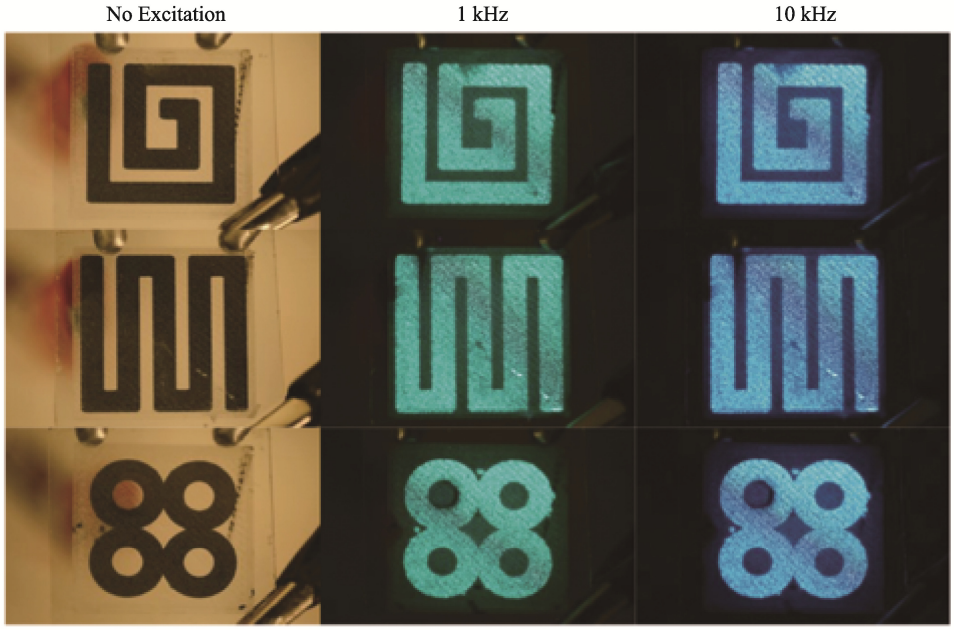
聚己内酯（PCL）为另一种可生物降解的聚酯材料，同样也具有十分优异的熔融打印性能。Wei 等[49]通过分子动力学模拟结合实验的方法，研究了不同质量比 PCL/PLA 混合物的混溶性、力学性能和可打印性。通过熔融挤出方式制造了用于 FDM 打印的复合材料线材，并构建了 PLA 及其混合物的分子模型。模拟结果表明，混合物的混溶性随着 PCL 的加入而变差，只有 1PCL/9PLA 混合体系是混溶性的；同时受 PCL 的流动性影响，混合物的模量随着 PCL 含量增加而降低，意味着硬度和刚度逐渐减小；柯西压力和体积模量/剪切模量(K/G)值均表现出随 PCL 的加入呈先增大后减小趋势，1PCL/9PLA 共混体系达到最大值，说明此体系具有较好的延展性和韧性，模拟结果与实际拉伸试验数据相吻合。

添加微纳米填料赋予 PLA 基复合材料功能化，实现产品个性化设计和功能性定制，正逐渐成为 3D 打印发展趋势。Vu 等[37]采用双螺杆挤出机制备出不同含量 Cu 颗粒和聚甲基丙烯酸甲酯微球 PMMA 颗粒填充的 PLA 基复合材料，研究了填料对 FDM 制备的复合材料试样导热性能和力学性能的影响。结果表明，Cu 颗粒质量分数低于 20%时，PLA 基复合材料的热导率略有提高，而 Cu 颗粒含量越高表现出其导热性能提高越加显著。PLA 基体中 Cu 质量分数为 20%时，材料的热导率为 0.19 W/(m·K)，较纯 PLA 的提高了 58%；当加入质量分数为 40%的 Cu 颗粒时，热导率为 0.35 W/(m·K)；而混合添加质量分数为 40%的 Cu 颗粒和质量分数为 20%的 PMMA 时，热导率最高可达到 0.49 W/(m·K)，较纯 PLA 和 Cu40/PLA 复

合材料高了 37%和 43%。交流电致发光器件（ACEL）由荧光粉/电介质复合黏合剂及导电电极构成，在电激励下根据嵌入荧光粉的特定类型和施加的电压产生强烈明亮的光，常被用于与照明相关部件，但传统制作步骤复杂且耗时较长，为此 Brubaker 等[50]利用 FDM 制备了 ACEL 器件，通过施加电压使 ACEL 装置显示出可调节发光强弱的行为，随着激励频率的增加，颜色从绿色转向蓝色，见图 2b；当频率保持不变，亮度和最大发光强度与应用电压呈现出线性关系，这为发光组件及应用提供了新思路。Prakash 等[51]在 PLA 部件上抹了铜涂层材料作为微带贴片天线的基底，对增益、辐射模式和回波损耗等性能指标进行了分析。研究发现，FDM 制备的贴片天线具有 5.24 GHz 和 6.27 GHz 等 2 个频率及良好的回波损耗值，同时产生了高于 2 dB 的增益效果，可用作微带贴片天线的基板。同时 Carkaci 等[52]也对 PLA 基复合材料天线增益性能情况进行了研究，发现镀镍和镀银组合结构的 FDM 成型介电材料的回波损耗超过了 10 dB，增益性能高达 12～17 dB，可用于 Ku 波段系统中反射天线的馈电结构，使成本大大降低。



a FDM建模过程及在骨支架上生化信号



b FDM制备不同ACEL器件图案及在245 V的颜色变化

图 2　FDM 制备 PLA 基复合材料应用于不同领域[46, 50]

Fig.2 FDM preparation of PLA-based composites used in different fields[46, 50]

4 结语

基于 3D 打印高性能、高模量的复合材料线材，实现 FDM 制备试件的功能化、性能化是 3D 打印研究的热点。文中介绍了纯 PLA 的结构特性、合成方法及其作为基于 FDM 的 3D 打印原材料优缺点，讨论了 FDM 成型技术较其他 3D 打印技术的突出优势、工艺流程以及材料改性研究。从建立数据模型、打印成型到试件后处理，复合材料线材基于 FDM 打印成型制件，其中工艺参数的技术优化和复合材料的结构改性成为解决 FDM 成型制备 PLA 基复合材料的 2 个关注重点。逐步确立光栅角度、层厚度、打印速度及喷嘴温度等工艺参数与层间黏附强度、力学性能、精准度之间的关联，只有正确的参数选择，才是进行 3D 打印并成功制备试件的关键。基于 FDM–3D 打印的 PLA 基复合材料成型应用，实现了个人定制设计优势，突破了材料应用原有局限性。立足材料本身，融入特异功能性填料，赋予 3D 打印试件功能化，进一步丰富和扩大 FDM 技术应用领域。随着打印设备性能和分辨率的不断提高，打印出具有多用途、多功能、更微小、更复杂的试件成为可能，智能材料、功能材料及 4D 打印等新材料、新技术的不断探索，3D 打印智能制造技术必将大放光彩，释放出更大的发展空间与应用潜力，为人们美好生活和优越服务提供强有力的保障。

参考文献：

[1] TAN Chao-lin, WENG Fei, SUI Shang, et al. Progress and Perspectives in Laser Additive Manufacturing of Key Aeroengine Materials[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2021, 170: 103804.

[2] 冯东, 王博, 刘琦, 等. 高分子基功能复合材料的熔融沉积成型研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(5): 1371-1386.
FENG Dong, WANG Bo, LIU Qi, et al. Research Progress in Manufacturing Multifunctional Polymer CompositesBased on Fused Deposition Modeling Technology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(5): 1371-1386.

[3] 杨兆哲, 孔振武, 吴国民, 等. 3D 打印聚合物纳米复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(13): 13177-13185.
YANG Zhao-zhe, KONG Zhen-wu, WU Guo-min, et al. Recent Advances in 3D Printed Polymer Nanocomposites[J]. MaterialsReports, 2021, 35(13): 13177-13185.

[4] 杨锦, 贾仕奎, 郭香, 等. 3D 打印聚乳酸材料加工技术与应用进展[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2): 132-136.
YANG Jin, JIA Shi-kui, 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.

[5] 贾仕奎, 李云云, 张向阳, 等. 3D 打印成型工艺及 PLA 材料在打印中的应用最新进展[J]. 应用化工, 2020, 49(12): 3185-3190.
JIA Shi-kui, LI Yun-yun, ZHANG Xiang-yang, et al. Recent Progress on 3D Processing Methods and Applications of 3D Printing PLA[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(12): 3185-3190.

[6] 陈彩珠, 潘汉军. 3D 打印高分子材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(9): 137-140.
CHEN Cai-zhu, PAN Han-jun. Research Progress of 3D Printing Polymer Materials[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9): 137-140.

[7] KAMAAL M, ANAS M, RASTOGI H, et al. Effect of FDM Process Parameters on Mechanical Properties of 3D-Printed Carbon Fibre-PLA Composite[J]. Progress in Additive Manufacturing, 2021, 6(1): 63-69.

[8] CHEN Ke, YULi-guo, CUI Yong-hui, et al. Optimization of Printing Parameters of 3D- Printed Continuous Glass Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites[J]. Thin-Walled Structures, 2021, 164: 107717.

[9] WU Wen-zheng, YE Wen-li, WU Zi-chao, 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 (Basel, Switzerland), 2017, 10(8): 970.

[10] ZHOU Xing, DENG Jing-rui, FANG Chang-qing, et al. Additive Manufacturing of CNTS/PLA Composites and the Correlation between Microstructure and Functional Properties[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 60: 27-34.

[11] BUSTILLOS J, MONTERO D, NAUTIYAL P, et al. Integration of Graphene in Poly(Lactic) Acid by 3D Printing to Develop Creep and Wear-Resistant Hierarchical Nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2018, 39(11): 3877-3888.

[12] JING Huai-shuai, HE Hui, LIU Hao, et al. Study on Properties of Polylactic Acid/Lemongrass Fiber Biocomposites Prepared by Fused Deposition Modeling[J]. Polymer Composites, 2021, 42(2): 973-986.

[13] 蔡云冰, 刘志鹏, 张子龙, 等. 聚乳酸材料在 3D 打印中的研究与应用进展[J]. 应用化工, 2019, 48(6): 1463-1468.
CAI Yun-bing, LIU Zhi-peng, ZHANG Zi-long, et al. Research and Application of PolylacticAcid in 3D Printing[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(6):

1463-1468.

[14] TÜMER E H, ERBIL H Y. Extrusion-Based 3D Printing Applications of PLA Composites: A Review[J]. Coatings, 2021, 11(4): 390.

[15] 唐鹿. 3D打印聚乳酸热塑挤压成型材料的研究及应用[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(11): 113-117.
TANG Lu. Research and Application of 3D Printing PLA Thermoplastic Extrusion Molding Material[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11): 113-117.

[16] 唐多，翁云宣，刁晓倩，等. 环境友好型材料增韧改性聚乳酸研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2020, 50(12): 1769-1780.
TANG Duo, WENG Yun-xuan, DIAO Xiao-qian, et al. Research Progress on Toughening and Modification of Polylactic Acid with Environmentally Friendly Materials[J]. Scientia Sinica Chimica), 2020, 50(12): 1769-1780.

[17] THURBER C M, XU Yue-wen, MYERS J C, et al. Accelerating Reactive Compatibilization of PE/PLA Blends by an Interfacially Localized Catalyst[J]. ACS Macro Letters, 2015, 4(1): 30-33.

[18] KUMAR SINGH S, ANTHONY P, CHOWDHURY A. High Molecular Weight Poly(lactic acid) Synthesized with Apposite Catalytic Combination and Longer Time[J]. Oriental Journal of Chemistry, 2018, 34(4): 1984-1990.

[19] UPARE P P, CHANG J S, HWANG I T, et al. Integrated Production of Polymer-Grade Lactide from Aqueous Lactic Acid by Combination of Heterogeneous Catalysis and Solvent Crystallization with Ethanol[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36(2): 203-209.

[20] 鲁浩，李楠，王海波，等. 碳纳米管复合材料的 3D 打印技术研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(11): 19-31.
LU Hao, LI Nan, WANG Hai-bo, et al. Research Progress in 3D Printing Technology for Carbon Nanotubes Composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(11): 19-31.

[21] MOHAN N, SENTHIL P, VINODH S, et al. A Review on Composites and Process Parameters Optimisation for the Fused Deposition Modelling Process[J]. Virtual and Physical Prototyping, 2017, 12(1): 47-59.

[22] 刘梦梦，朱晓冬. 3D 打印成型工艺及材料应用研究进展[J]. 机械研究与应用, 2021, 34(4): 197-202.
LIU Meng-meng, ZHU Xiao-dong. Recent Research Progress on 3D Printing Molding Technology and Materials[J]. Mechanical Research & Application, 2021, 34(4): 197-202.

[23] MAROUFKHANI M, KATBAB A, LIU Wang-cheng, et al. Polylactide (PLA) and Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBR) Blends: The Effect of ACN Content on Morphology, Compatibility and Mechanical Properties[J]. Polymer, 2017, 115: 37-44.

[24] WICKRAMASINGHE S, DO T, TRAN P. FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments[J]. Polymers, 2020, 12(7): 1529-1570.

[25] LIU Zeng-guang, WANG Yan-qing, WU Bei-cheng, et al. A Critical Review of Fused Deposition Modeling 3D Printing Technology in Manufacturing Polylactic Acid Parts[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 102: 2877-2889.

[26] 王智，于宁，黎静. 熔融沉积纤维增强复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(15): 15197-15204.
WANG Zhi, YU Ning, LI Jing. Research Progress in Fused Deposition Modeling of Fiber-Reinforced Composites[J]. Materials Reports, 2021, 35(15): 15197-15204.

[27] RAHIM T N A T, ABDULLAH A M,AKIL H. Recent Developments in Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing of Polymers and Their Composites[J]. Polymer Reviews, 2019, 59(4): 589-624.

[28] 陈宁，夏和生，张杰，等. 聚合物基微纳米功能复合材料 3D 打印加工的研究[J]. 高分子通报, 2017(10): 41-51.
CHEN Ning, XIA He-sheng, ZHANG Jie, et al. Studies on 3DPrinting of Polymer-Based Micro/Nano Functional Composites[J]. Polymer Bulletin, 2017(10): 41-51.

[29] TRAVIESO-RODRIGUEZJA, JEREZ-MESAR, LLUMÀ J, et al. Mechanical Properties of 3D-Printing Polylactic Acid Parts Subjected to Bending Stress and Fatigue Testing[J]. Materials, 2019, 12(23): 3859.

[30] NUGROHO A, ARDIANSYAH R, RUSITA L, et al. Effect of Layer Thickness on Flexural Properties of PLA (PolyLactid Acid) by 3D Printing[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2018, 1130: 012017.

[31] KOVANV, ALTAN G, TOPALE S. Effect of Layer Thickness and Print Orientation on Strength of 3D Printed and Adhesively Bonded Single Lap Joints[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2017, 31(5): 2197-2201.

[32] JAYANTH N, JASWANTHRAJ K, SANDEEP S, et al. Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties of 3D Printed PLA[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2021, 123: 104764.

[33] HSUEH M H, LAI C J, LIU Kuan-yin, et al. Effects of Printing Temperature and Filling Percentage on the Mechanical Behavior of Fused Deposition Molding Technology Components for 3D Printing[J]. Polymers, 2021, 13(17): 2910.

[34] LEE Chun-ying, LIU C Y. The Influence of Forced-Air Cooling on a 3D Printed PLA Part Manufactured by

Fused Filament Fabrication[J]. Additive Manufacturing, 2019, 25: 196-203.

[35] GUDURU K K, SRINIVASU G. Effect of Post Treatment on Tensile Properties of Carbon Reinforced PLA Composite by 3D Printing[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 33: 5403-5407.

[36] HONG S H, PARK J H, KIM O Y, et al. Preparation of Chemically Modified Lignin- Reinforced PLA Biocomposites and Their 3D Printing Performance[J]. Polymers, 2021, 13(4): 667.

[37] VU M C, JEONG T, KIM J, et al. 3D Printing of Copper Particles and Poly(methyl methacrylate) Beads Containing Poly(lactic acid) Composites for Enhancing Thermomechanical Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(5): 49776.

[38] CHEN Qi-yi, 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.

[39] PATANWALA H S, HONG Dan-ting, VORA S R, et al. The Microstructure and Mechanical Properties of 3D Printed Carbon Nanotube- Polylactic Acid Composites[J]. Polymer Composites, 2018, 39(S2): 1060-1071.

[40] YU Wang-wang, DONG Li-li, LEIWen, et al. Effects of Rice Straw Powder (RSP) Size and Pretreatment on Properties of FDM 3D-Printed RSP/Poly(lactic acid) Biocomposites[J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2021, 26(11): 3234.

[41] JAMADI A H, RAZALI N, PETRŮ M, et al. Effect of Chemically Treated Kenaf Fibre on Mechanical and Thermal Properties of PLA Composites Prepared through Fused Deposition Modeling (FDM)[J]. Polymers, 2021, 13(19): 3299.

[42] 黄斌, 刘军, 范启东. 3D 打印改性聚乳酸性能研究进展[J]. 塑料科技, 2021, 49(8): 101-104.
HUANG Bin, LIU Jun, FAN Qi-dong. Research Progress on the Properties of 3D Printing Modified Polylactic Acid[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(8): 101-104.

[43] QIU Shou-tian, SU Zhi-qiang, QIU Zhao-bin. Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Novel Biobased Poly(ethylene succinate-co-ethylene sebacate) Copolymers from the Amorphous State[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 129(2): 801-808.

[44] LI Lu-yao, CHEN Ye, YU Tian-xin, et al. Preparation of Polylactic Acid/TEMPO-Oxidized Bacterial Cellulose Nanocomposites for 3D Printing via Pickering Emulsion Approach[J]. Composites Communications, 2019, 16: 162-167.

[45] FRONE A N, BATALU D, CHIULAN I, et al. Morpho-Structural, Thermal and Mechanical Properties of PLA/PHB/Cellulose Biodegradable Nanocomposites Obtained by Compression Molding, Extrusion, and 3D Printing[J]. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2019, 10(1): 51.

[46] OLADAPO B I, ISMAIL S O, ZAHEDI M, et al. 3D Printing and Morphological Characterisation of Polymeric Composite Scaffolds[J]. Engineering Structures, 2020, 216: 110752.

[47] PRASONG W, ISHIGAMI A, THUMSORN S, et al. Improvement of Interlayer Adhesion and Heat Resistance of Biodegradable Ternary Blend Composite 3D Printing[J]. Polymers, 2021, 13(5): 740.

[48] LIU Hao, HE Hui, PENG Xiao-dong, et al. Three-Dimensional Printing of Poly(lactic acid) Bio-Based Composites with Sugarcane Bagasse Fiber: Effect of Printing Orientation on Tensile Performance[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(4): 910-922.

[49] WEI Qing-hua, SUN Dao-cen, ZHANG Kun, et al. Research on the Miscibility, Mechanical Properties and Printability of Polylactic Acid/Poly (ε-Caprolactone) Blends: Insights from Molecular Dynamics Simulation and Experiments[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(16): 9754-9768.

[50] BRUBAKER C D, NEWCOME K N, JENNINGS G K, et al. 3D-Printed Alternating Current Electroluminescent Devices[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(19): 5573-5578.

[51] PRAKASH C, SENTHIL P, SATHIES T. Fused Deposition Modeling Fabricated PLA Dielectric Substrate for Microstrip Patch Antenna[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 39: 533-537.

[52] CARKACI M E, SECMEN M. Design and Prototype Manufacturing of a Feed System for Ku-Band Satellite Communication by Using 3D FDM/PLA Printing and Conductive Paint Technology[J]. International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering, 2020, 30(4): 22062-22076.

责任编辑：曾钰婵