



选择性激光烧结 3D 打印用高分子复合材料

史玉升*, 闫春泽*, 魏青松, 文世峰, 朱伟

华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074

* 通信作者. E-mail: shiyusheng@hust.edu.cn, c_yan@hust.edu.cn

收稿日期: 2014-08-06; 接受日期: 2014-10-22; 网络出版日期: 2015-01-21

广东省引进创新创业团队计划 (批准号: 2013C071) 和华中科技大学自主创新研究基金 (批准号: 2013TS065) 资助项目

摘要 选择性激光烧结 (selective laser sintering, SLS) 是基于粉末床的激光 3D 打印技术. 材料对成形件的精度和物理机械性能起着决定性作用, 其中高分子基粉末是应用最早, 也是目前应用最多、最成功的 SLS 材料, 但是 SLS 高分子仍存在可用种类少和成形件性能较低等难题. 通过添加微/纳米填料或者后处理浸渗等方法制备复合材料, 来提高 SLS 成形件的某些性能以及增加 SLS 材料种类, 已经成为 SLS 领域材料研究的热点和重点. 本文将介绍 SLS 高分子复合材料的制备方法, 综述国内外的研究现状, 并对其研究趋势进行展望.

关键词 3D 打印技术 激光烧结 高分子 复合材料 制备方法

1 引言

选择性激光烧结 (selective laser sintering, SLS) 是一种 3D 打印 (也称为增材制造、快速成形) 技术. 如图 1 所示, SLS 技术基于离散堆积制造原理, 将零件三维实体模型文件沿 Z 向分层切片, 并生成 STL 文件, 文件中保存着零件实体的截面信息. 然后利用激光的热作用, 根据零件的切片信息, 将固体粉末材料层层粘结堆积, 最终成形出零件原型或功能零件^[1~3].

材料是 SLS 技术发展的关键, 对成形件的精度和物理机械性能起着决定性作用, 成为本领域的研究和开发热点. 目前已研发出多种 SLS 材料, 包括以下几类: 金属基粉末、陶瓷基粉末、覆膜砂、高分子基粉末. 高分子与金属、陶瓷材料相比, 具有成形温度低、烧结所需的激光功率小等优点, 而且由于其表面能低, 熔融粘度较高, 没有金属粉末烧结时较难克服的“球化”效应, 因此, 高分子基粉末最早在 SLS 工艺中得到应用, 也是目前应用最多、最成功的 SLS 材料. 目前, 已用于 SLS 的高分子材料主要是热塑性高分子及其复合材料, 热塑性高分子又可分为非结晶性和结晶性两种, 其中非结晶性高分子包括聚碳酸酯 (PC)、聚苯乙烯 (PS)、高抗冲聚乙烯 (HIPS) 等, 结晶性高分子有尼龙 (PA)、聚丙烯 (PP)、高密度聚乙烯 (HDPE)、聚醚醚酮 (PEEK) 等.

由于 SLS 过程是在无外界驱动力的条件下完成的, 因此高分子 SLS 成形件中或多或少会存在一定数量的孔隙, 这就造成其性能尤其是力学性能可能会低于传统的模塑件. 另一方面, SLS 工艺对材料的性能 (如粒径、粒径分布、颗粒形状、结晶速率、粘度) 有特殊要求, 因此目前能用于 SLS 的高分子材料的种类较少, 无法满足各种不同应用的需求. 因此, 通过添加微/纳米填料或者后处理浸渗等方法

引用格式: 史玉升, 闫春泽, 魏青松, 等. 选择性激光烧结 3D 打印用高分子复合材料. 中国科学: 信息科学, 2015, 45: 204–211, doi: 10.1360/N112014-00222

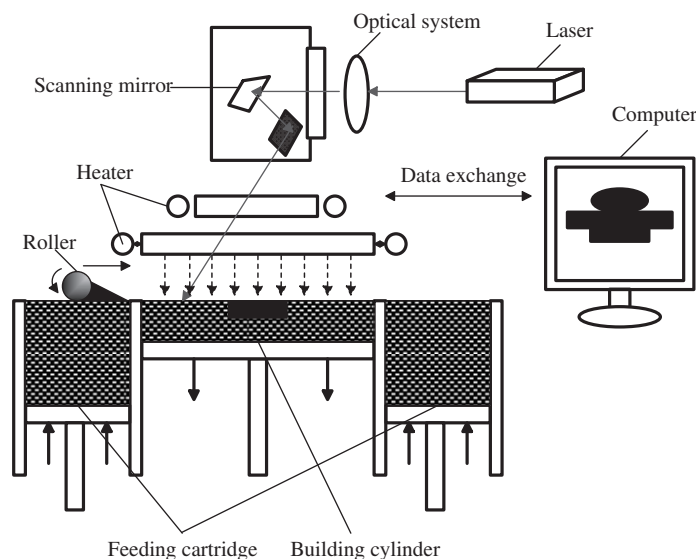


图 1 SLS 成形原理图

Figure 1 Schematic of the selective laser sintering process

制备复合材料, 来提高 SLS 成形件的某些性能以及增加 SLS 材料种类, 已经成为 SLS 领域材料研究的热点和重点. 本文将首先介绍 SLS 高分子复合材料的制备方法, 然后综述国内外的研究现状, 最后对其研究趋势进行展望.

2 SLS 高分子复合材料的制备方法

目前, 常用于制备 SLS 复合材料的制备方法主要有 4 种, 包括机械混合法、覆膜法、双螺杆挤出粉碎法以及后处理浸渗法, 下面将分别进行论述.

2.1 机械混合法

SLS 用无机填料填充尼龙复合粉末的制备方法主要为机械混合法^[4~12], 其基本工艺过程为: 将高分子粉末与各种填料粉末在三维运动混合机、高速捏合机或其他混合设备中进行机械混合. 机械混合法工艺简单、对设备要求低, 然而当填料粉末的粒径非常小 (如粉末粒径小于 10 μm) 时, 或者当填料 (如金属粉末) 的比重比高分子大得多时, 机械混合法很难将无机填料颗粒均匀地分散在分子基体中, 而且在运输及 SLS 铺粉过程中粉末颗粒容易产生偏聚现象, 使得 SLS 成形件中存在非均匀分布的填料颗粒团聚体, 反而会造成成形件的性能下降.

2.2 覆膜法

覆膜法采用某种工艺将高分子包覆在填料颗粒的外表面, 形成高分子覆膜的复合粉末. 在覆膜复合粉末中, 填料和高分子基体混合比较均匀, 而且在运输和铺粉过程中也不会产生偏聚现象. 高分子覆膜金属或陶瓷复合粉末广泛用于间接法 SLS 制备金属或陶瓷零件^[13~16], 其制备工艺多为喷雾干燥法制备, 所用的聚合物为乳液状的 PMMA 及其衍生物. 另一种覆膜工艺为溶剂沉淀法. 该法是在制

备尼龙粉末的同时, 将填料颗粒也加入反应容器中, 这样在尼龙溶解和结晶过程中, 将尼龙均匀包裹在填料颗粒表面, 形成覆膜粉末^[17~23].

2.3 双螺杆挤出粉碎法

该方法是先将各种助剂与高分子材料经过双螺杆挤出机共混挤出造粒, 制得粒料, 再经低温粉碎制得粉料, 这种方法制备的粉末材料分散均匀性好, 但是由于粉末是通过深冷粉末制备的, 因此形状极其不规则, 不利于铺粉和成形件精度的提高^[24].

2.4 后处理浸渗法

高分子尤其是非结晶性高分子的 SLS 成形件中存在一定孔隙, 造成其力学性能较低. 因此, 后处理浸渗法在 SLS 初始形坯中渗入另外一种材料, 形成复合材料, 固化后成形件致密度和力学性能得到提高^[25~27].

3 非结晶性高分子复合材料

非结晶性高分子材料没有固定的熔点, 只有玻璃化转变温度. 当非结晶性高分子粉末材料被加热到玻璃化温度 (T_g) 时, 大分子链段运动开始活跃, 粉末颗粒之间开始因互相粘接而结块, 导致流动性下降. 因而, 在 SLS 成形过程中, 其预热温度不能超过 T_g . 同时为了减小 SLS 成形件因温度场不均匀而发生的翘曲变形, 粉末床预热温度通常略低于 T_g . 当粉末材料吸收激光能量后, 温度上升到 T_g 以上而发生烧结. 非结晶性高分子粉末材料在 T_g 时的粘度较大, 而烧结速率与材料的粘度成反比, 造成 SLS 烧结速率很低, 成形件的致密度、强度较低, 呈多孔状^[28].

提高成形件致密度和强度是 SLS 非结晶性高分子材料研究的主要方向, 而制备复合材料是最主要的途径. 郑海忠等^[29~31] 和张坚等^[32] 利用乳液聚合方法制备核—壳式纳米聚苯乙烯 (PS)/ Al_2O_3 复合颗粒, 然后用这种复合颗粒来增强 PS 的 SLS 成形件, 研究结果表明纳米粒子能够较好地分散在聚合物基体中, 成形件的致密度、强度得到明显提高. 华中科技大学的史玉升等^[25~27] 提出使用后处理浸渗法制备复合材料来提高非结晶性高分子 SLS 成形件的力学性能. 首先制造 PS 或聚碳酸酯 (PC) 的 SLS 初始形坯, 然后浸渗环氧树脂, 加热固化后形成复合材料, 结果表明成形件致密度、强度得到大幅提升, 可以满足一般功能件的要求.

4 结晶性高分子复合材料

与上述非结晶性高分子材料不同, 结晶性高分子材料不是随着温度的升高而缓慢软化, 而是当温度升高到其熔点以后迅速由固体状态变为粘流体状态.

由于结晶性高分子材料在温度达到在 T_m 以上时熔融粘度非常低, 因而其 SLS 烧结速率较高, 成形件已接近完全致密, 因而致密度不再是影响其性能的主要因素, 添加无机填料确实可以提高其某些方面的性能, 如力学性能、耐热性等^[28].

经过多年的发展, 能够用于 SLS 的高分子材料种类在逐渐增加. 然而结晶性高分子尼龙 (polyamide, PA) 目前仍然是 SLS 技术直接制备塑料功能件的最好材料, 并且占据了现阶段 SLS 材料市场的 95% 以上^[33]. 而通过先制备尼龙复合粉末, 再烧结得到的尼龙复合材料成形件具有某些比纯尼龙成形件更

加突出的性能,从而可以满足不同场合、用途对塑料功能件性能的需求.一方面,工业界于近几年推出多种 SLS 用尼龙复合粉末材料,成为美国 3D System 公司¹⁾、德国 EOS 公司²⁾及意大利 CRP 公司³⁾重点开发的烧结材料,新产品层出不穷.3D System 公司推出了系列尼龙复合粉末材料 DuraForm GF, Copper PA, DuraForm AF, DuraForm HST 等,其中 DuraForm GF 是用玻璃微珠做填料的尼龙粉末,该材料具有良好的成形精度和外观质量;Copper PA 是铜粉和尼龙粉末的混合物,具有较高的耐热性和导热性,可直接烧结注塑模具,用于聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚丙烯 (polypropylene, PP)、PS 等通用塑料制品的小批量生产,生产批量可达数百件;DuraForm AF 是铝粉和尼龙粉末的混合粉末材料,其烧结件具有金属外观和较高的硬度、模量等. EOS 公司也有玻璃微珠/尼龙复合粉末 PA3200GF、铝粉/尼龙复合粉末 Alumide,以及 2008 年最新推出的碳纤维/尼龙复合粉末 CarbonMide. CRP 公司也推出了玻璃微珠/尼龙复合粉末 WindForm GF、铝粉/玻璃微珠/尼龙复合粉末 WindForm Pro,以及碳纤维/尼龙复合粉末 WindForm XT.

另一方面, SLS 用尼龙复合粉末材料的制备和成形也成为该领域学者研究的热点课题之一. 英国 Liverpool 大学的 Gill 和 Hon^[5]研究了碳化硅粉末对尼龙材料 SLS 工艺参数及成形件性能的影响. 华中科技大学汪艳等^[4,10~12]研究了玻璃微珠、硅灰石、滑石粉等无机填料改性尼龙 12 粉末材料的激光烧结特性. 美国密西根大学的 Chung 和 Das^[6]研究了由 SLS 制备的玻璃微珠填充尼龙 11 功能梯度材料的成形工艺及性能. 美国的 Baumann 等^[7]使用二氧化钛粉末改性的尼龙制备了 SLS 成形件. 意大利 Technical University of Marche 的 Mazzoli 等^[8]研究用于 SLS 的铝粉填充尼龙粉末材料的特性. 英国 Loughborough 大学的 Savalani 等^[9]由羟基磷灰石/尼龙复合粉末通过 SLS 工艺得到具有生物活性的复杂骨骼移植结构. 英国 Queen Mary University of London 的 Zhang 等^[34]也对具有生物活性的羟基磷灰石/尼龙复合材料 SLS 成形件的特性及动态力学性能进行了研究. 华中科技大学杨劲松^[23]通过钛酸钾晶须来增强尼龙 12 的 SLS 成形件. 上述学者使用的无机填料包括玻璃微珠、碳化硅、铝粉、硅灰石等都是微米级填料,这些微米级填料一般会使尼龙 SLS 成形件的强度、模量和硬度等得到提高,然而却使制件的韧性大幅下降.

目前,高分子纳米复合材料得到学术界和工业界的广泛关注,这是因为添加少量的纳米填料就可以使高分子基体的力学性能、热性能及耐磨性能等大幅提升,而冲击韧性不下降^[35~38]. 近年来,一些研究者制备了用于 SLS 的纳米材料增强的尼龙 12 基复合材料,并取得了一定进展. 汪艳等^[10~12]将累托石与尼龙 12 的机械混合粉末进行 SLS 成形,在烧结过程中尼龙 12 分子链插入累托石层间结构中,从而形成插层型纳米复合材料,使得 SLS 成形件的拉伸强度、冲击强度等得到提高; Chung 等^[39,40]研究了纳米二氧化硅与尼龙 11 混合粉末的烧结参数及烧结性能,但他发现通过机械混合的方法无法将纳米二氧化硅均匀分散于基体中,团聚效应对基体的性能造成了一定的影响; Koo 等^[41,42]通过双螺杆挤出机将纳米相 (包括表面有机化的蒙脱土、纳米二氧化硅、碳纳米管) 引入到尼龙 11 中,制备得到聚合物纳米复合材料,再将这些尼龙 11 纳米复合材料通过深冷冲击粉碎法制备成适用于 SLS 的粉末,最后研究了这些尼龙 11 纳米复合粉末 SLS 成形件的阻燃性能、力学性能及热性能.

SLS 技术的突出优点是可用于制造结构复杂、个性化的产品,这与生物医学领域的需求非常契合. 因此,最近一些具有生物活性或生物相容性的高分子复合材料成为学术界研究的前沿. 这些复合材料通常是由具有生物活性的生物陶瓷如羟基磷灰石 (HA) 和具有生物相容性的热塑性高分子材料,如聚乙烯醇 (PVA)、聚丙交酯—乙交酯 (PLGA)、左旋聚乳酸 (PLLA)、聚醚醚酮 (PEEK)、聚乙烯 (PE)

1) 3D System Corporation. <http://www.3dsystems.com/>.

2) EOS Company. <http://www.eos.info/>.

3) Windform composite SLS materials. <http://www.windform.it>.

等组成. Chua 等^[43,44]运用 SLS 技术成形了 PVA/HA 生物复合材料的生物组织工程支架. Simpson 等^[45]研究了具有生物活性的 PLGA/HA 及 PLGA/ β -磷酸三钙复合材料的 SLS 工艺, 并烧结得到用于骨骼移植的三维支架. Zhou 等^[46]利用改装的 SLS 设备成形了 PLA/碳化 HA 纳米复合材料的生物组织工程支架. 以上这几种高分子基体都是水溶性的, 是可生物降解的. 另外, 英国 Loughborough 大学的 Savalani 等^[47]研究了一种羟基磷灰石 (HA) 增强高密度聚乙烯 (HDPE) 生物活性材料 (商品名为 HAPLEX®) 的 SLS 工艺, 对比了 CO₂ 激光器和 Nd: YAG 激光器对材料烧结性能的影响. 英国 Loughborough 大学的 Hao 等^[48]也研究了 HA/HDPE 复合材料的 SLS 工艺, 最后他们得出结论: SLS 非常适合用来成形具有生物活性的、结构复杂的 HA/HDPE 人造骨骼及组织工程支架. Tan^[49]等通过机械混合的方法制备了不同 HA 含量的 PEEK/HA 纳米复合材料, 并且利用 SLS 技术成形了具有可控结构的多孔生物支架. 上述的几种半结晶性高分子材料虽然不是水溶性的, 但都具有良好的生物相容性. 其中生物陶瓷具有以下两个作用, 一是使生物支架具有骨诱导性, 另一个就是增强支架的强度.

5 SLS 高分子复合材料的未来研究趋势

(1) 生物医学应用. 生物组织工程支架、人造骨骼等都具有非常复杂的个性化结构, 这些复杂的个性化生物结构往往很难通过传统的制造方法来获得. 利用 SLS 技术制备生物医用材料, 不仅能够实现各种复杂结构的快速制造, 而且能够通过选择材料、调节工艺参数和后处理方法灵活控制医用材料的微观结构和力学性能. 与金属及陶瓷材料相比, 高分子复合材料在 SLS 生物制造上具有以下两个方面的优势:

- 高分子复合材料与生物硬组织的相容性更高, 其强度与生物硬组织的强度在同一个数量级上. 通过将高分子与其他材料复合来获得与生物硬组织力学及生物学性能相似的高分子复合材料是一个非常具有前景的研究方向.
- 可以更加灵活地设计、合成各种具有生物可降解性、生物可吸收性及生物相容性的高分子复合材料.

因此, 制备既能适用于 SLS 工艺, 又具有生物活性的高分子复合材料成为未来 SLS 领域研究的焦点之一.

(2) 高分子基纳米复合材料. 使用微量纳米级填料来增强高分子的 SLS 成形件, 可以使其冲击强度保持不变或略有上升的同时, 其他性能如拉伸强度、硬度、模量、耐热性等得到大幅提升. 因而, 研究适用于 SLS 的纳米高分子复合材料成为未来该领域的研究热点之一. 而在制备 SLS 用纳米填料/高分子复合粉末材料时, 如何将极易团聚的纳米填料以纳米尺度分散在聚合物基体中, 以及提高纳米填料和高分子基体的界面粘接成为研究中的难点.

参考文献

- 1 Kumar S. Selective laser sintering: a qualitative and objective approach. JOM, 2003, 55: 43-47
- 2 Pham D T, Dimov S, Lacan F. Selective laser sintering: applications and technological capabilities. P Inst Mech Eng B-J Eng, 1999, 213: 435-449
- 3 Kruth J P, Wang X, Laoui T, et al. Lasers and materials in selective laser sintering. Rapid Prototyp J, 2003, 23: 357-371
- 4 Wang Y. Study on the polymer materials of selective laser sintering and the properties of sintered parts. Dissertation for Ph.D. Degree. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2005 [汪艳. 选择性激光烧结高分子材料

- 及其制件性能研究. 博士学位论文. 武汉: 华中科技大学, 2005]
- 5 Gill T J, Hon K K B. Experimental investigation into the selective laser sintering of silicon carbide polyamide composites. *P Inst Mech Eng*, 2004, 218: 1249–1255
 - 6 Chung H, Das S. Processing and properties of glass bead particulate-filled functionally graded Nylon-11 composites produced by selective laser sintering. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2006, 437: 226–234
 - 7 Baumann F E, Christoph W, Grebe M, et al. Laser-sintering powder containing Titanium dioxide particles, process for its preparation, and moldings produced therefrom. US Patent, 7148286 B2, 2006–12–12
 - 8 Mazzoli A, Moriconi G, Pauri M G. Characterization of an aluminum-filled polyamide powder for applications in selective laser sintering. *Mater Design*, 2007, 28: 993–1000
 - 9 Savalani M M, Hao L, Zhang Y, et al. Fabrication of porous bioactive structures using the selective laser sintering technique. *P Inst Mech Eng H*, 2007, 221: 873–886
 - 10 Wang Y, Shi Y S, Huang S H. Structure and properties of PA12/rectorite composite prepared by selective laser sintering. *Acta Mater Compositae Sin*, 2005, 22: 52–56 [汪艳, 史玉升, 黄树槐. 激光烧结尼龙 12/累托石复合材料的结构与性能. *复合材料学报*, 2005, 22: 52–56]
 - 11 Wang Y, Shi Y S, Huang S H. Preparation of PA12/rectorite nanocomposite by selective laser sintering. *Acta Polym Sin*, 2005, 1: 683–686 [汪艳, 史玉升, 黄树槐. 激光烧结制备尼龙 12/累托石纳米复合材料. *高分子学报*, 2005, 1: 683–686]
 - 12 Wang Y, Shi Y S, Huang S H. Selective laser sintering of polyamide-rectorite composite. *P Inst Mech Eng L*, 2005, 219: 11–15
 - 13 Beaman J J, Barlow J W, Bourell D L, et al. *Solid Freeform Fabrication: a New Direction in Manufacturing*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1997. 25–49
 - 14 Balasubramanian B. Study of the selective laser sintering of metal-polymer powders. Ph.D. Dissertation. Austin: The University of Texas at Austin, 1995
 - 15 Balasubramanian B, Barlow J W. Metal parts from selective laser sintering of metal-polymer powders. In: *Proceedings of Solid Freeform Fabrication Symposium Processings*, Austin, 1992. 141–146
 - 16 Joel W B, Vail N K. Binder compositions for laser sintering process. US Patent, 6048954, 2000–4–11
 - 17 Yan C Z, Hao L, Xu L, et al. Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering. *Compos Sci Technol*, 2011, 71: 1834–1841
 - 18 Yan C Z, Shi Y S, Yang J S, et al. An organically modified montmorillonites/nylon-12 composite powder for selective laser sintering. *Rapid Prototyp J*, 2011, 17: 28–36
 - 19 Yan C Z, Shi Y S, Yang J S, et al. A nanosilica/nylon-12 composite powder for selective laser sintering. *J Reinf Plast Comp*, 2009, 28: 2889–2902
 - 20 Yan C Z, Shi Y S, Yang J S, et al. Preparation and selective laser sintering of nylon-12 coated aluminum powders. *J Comp Mater*, 2009, 43: 1835–1851
 - 21 Yan C Z, Shi Y S, Yang J S, et al. Preparation and selective laser sintering of nylon-12 coated carbon steel powder. *Rapid Prototyp J*, 2009, 15: 355–360
 - 22 Yan C Z, Shi Y S, Yang J S, et al. Preparation and selective laser sintering of nylon-12 coated metal powders and post processing. *J Mater Process Technol*, 2009, 209: 5785–5792
 - 23 Yang J S, Shi Y S, Yan C Z, et al. Selective laser sintering of nylon-12/PTW composites. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117: 2196–2204
 - 24 Goodridge R D, Shofner M L, Hague R J M, et al. Processing of a polyamide-12/carbon nanofibre composite by laser sintering. *Polym Test*, 2011, 30: 94–100
 - 25 Shi Y S, Chen J B, Wang Y, et al. Study of the selective laser sintering of polycarbonate and postprocess for parts reinforcement. *P Inst Mech Eng L*, 2007, 221: 37–42
 - 26 Shi Y S, Yang J S, Shen Q W, et al. Selective laser sintering of HIPS and investment casting technology. *J Mater Process Technol*, 2009, 209: 1901–1908
 - 27 Shi Y S, Wang Y, Chen J B, et al. Experimental investigation into the selective laser sintering of high-impact polystyrene. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108: 535–540
 - 28 Yan C Z, Shi Y S, Hao L. Investigation into the differences in the selective laser sintering between amorphous and semi-crystalline polymers. *Int Polym Process*, 2011, 4: 416–423

- 29 Zheng H Z, Zhang J, Lu S Q, et al. Effect of core-shell composite particles on the sintering behavior and properties of Nano- Al_2O_3 /polystyrene composite prepared by SLS. *Mater Lett*, 2006, 60: 1219–1223
- 30 Zheng H Z, Zhang J, Xu Z F. Shaping parametric region and mechanical properties of selective laser sintering of Nano- Al_2O_3 /polystyrene composite. *Chin J Mech Eng*, 2007, 43: 194–198 [郑海忠, 张坚, 徐志锋. 纳米 Al_2O_3 /PS 复合材料选区激光烧结成形域及力学性能. *机械工程学报*, 2007, 43: 194–198]
- 31 Zheng H Z, Zhang J, Lu S Q, et al. Selective laser sintering of polystyrene modified by Al_2O_3 /PS composite particles with core-shell structure. *Acta Mater Compos Sin*, 2006, 23: 63–68 [郑海忠, 张坚, 鲁世强, 等. 核—壳式纳米 Al_2O_3 /PS 复合粒子改性聚苯乙烯的选区激光烧结实验研究. *复合材料学报*, 2006, 23: 63–68]
- 32 Zhang J, Zheng H Z, Xu Z F, et al. Study on characterization of core-shell Nano- Al_2O_3 /PS composite particles and toughening polystyrene prepared by SLS. *J Mater Eng*, 2007, 24–27 [张坚, 郑海忠, 徐志锋, 等. 核壳式纳米 Al_2O_3 /PS 复合粒子的表征及增韧选区激光烧结聚苯乙烯的研究. *材料工程*, 2007, 24–27]
- 33 Goodridge R D, Tuck C J, Hague R J M. Laser sintering of polyamides and other polymers. *Prog Mater Sci*, 2012, 57: 229–267
- 34 Zhang Y, Hao L, Savalani M M, et al. Characterization and dynamic mechanical analysis of selective laser sintered hydroxyapatite-filled polymeric composites. *J Biomed Mater Res A*, 2008, 86: 607–616
- 35 Zheng K, Chen L, Li Y, et al. Preparation and thermal properties of silica-graft acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites. *Polym Eng Sci*, 2004, 44: 1077–1082
- 36 Du M H, Zheng Y. Modification of silica nanoparticles and their application in UDMA dental polymeric composites. *Polym Comp*, 2007, 28: 198–207
- 37 Wang Z, Du X H, Song R J, et al. Chemical effects of cationic surfactant and anionic surfactant used in organically modified montmorillonites on degradation and fire retardancy of polyamide 12 nanocomposites. *Polym*, 2007, 48: 7301–7308
- 38 McNally T, Murphy W R, Lew C Y, et al. Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt blending. *Polym*, 2003, 44: 2761–2772
- 39 Chung H. Processing and Properties of Functionally Graded Polymer Composites Produced by Selective Laser Sintering. Ph.D. Dissertation. Ann Arbor: The University of Michigan, 2005
- 40 Chung H, Das S. Functionally graded nylon-11/silica nanocomposites produced by selective laser sintering. *Mater Sci Eng A*, 2008, 487: 251–257
- 41 Koo J H, Pilato L, Wissler G, et al. Innovative selective laser sintering rapid manufacturing using nanotechnology. In: *Proceedings of Solid Freeform Fabrication*, Austin, 2005. 98–108
- 42 Koo J H, Lao S, Ho W, et al. Polyamide nanocomposites for selective laser sintering. In: *Proceedings of Solid Freeform Fabrication*, Austin, 2006. 392–409
- 43 Chua C K, Wiria F E, Leong K F, et al. Improved biocomposite development of poly(vinyl alcohol) and hydroxyapatite for tissue engineering scaffold fabrication using selective laser sintering. *J Mater Sci Mater Med*, 2008, 19: 989–996
- 44 Chua C K, Leong K F, Tan K H, et al. Development of tissue scaffolds using selective laser sintering of polyvinyl alcohol/hydroxyapatite biocomposite for craniofacial and joint defects. *J Mater Sci Mater Med*, 2004, 15: 1113–1121
- 45 Simpson R L, Wiria F E, Amis A A, et al. Development of a 95/5 poly(L-lactide-co-glycolide)/hydroxylapatite and b-tricalcium phosphate scaffold as bone replacement material via selective laser sintering. *J Biomed Mater Res B*, 2008, 84: 17–25
- 46 Zhou W Y, Lee S H, Wang M, et al. Selective laser sintering of porous tissue engineering scaffolds from poly(L-lactide)/carbonated hydroxyapatite nanocomposites microspheres. *J Mater Sci Mater Med*, 2008, 19: 2535–2540
- 47 Savalani M M, Hao L, Harris R A. Evaluation of CO₂ and Nd: YAG lasers for the selective laser sintering of HAPEX?. *P Inst Mech Eng B*, 2006, 220: 171–182
- 48 Hao L, Savalani M M, Zhang Y, et al. Selective laser sintering of hydroxyapatite reinforced polyethylene composites for bioactive implants and tissue scaffold development. *P Inst Mech Eng H*, 2006, 220: 521–531
- 49 Tan K H, Chua C K, Leong K F, et al. Fabrication and characterization of three-dimensional poly (ether-ether-ketone)/-hydroxyapatite biocomposite scaffolds using laser sintering. *P Inst Mech Eng H*, 2005, 219: 183–194

Polymer based composites for selective laser sintering 3D printing technology

SHI YuSheng*, YAN ChunZe*, WEI QingSong, WEN ShiFeng & ZHU Wei

State key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

*E-mail: shiyusheng@hust.edu.cn, c-yan@hust.edu.cn

Abstract Selective laser sintering (SLS) is a powder-based laser fusion 3D printing process. Materials play a decisive role in the dimensional accuracy and mechanical properties of SLS parts. Among the applied materials, polymers are the first, and still the most widely and successfully used, SLS materials; however, the limited variety and lower performance of SLS polymeric materials continue to be a challenge. Attempts have been made to enhance certain performance or increase the variety of SLS materials by reinforcing them with micro-sized/nano-sized fillers or with the post-processing method of infiltrating, which is currently a focus of materials research in the SLS field. This article introduces the preparation methods of polymer-based composites for SLS, reviews the current research situation at home and abroad, and discusses future development trends in this field.

Keywords 3D printing, laser sintering, polymer, composites, preparation methods



SHI YuSheng was born in 1962. Currently, he is a professor and doctoral supervisor at Huazhong University of Science and Technology, as well as the Party branch secretary of school of Material Science and Engineering and director of Rapid Manufacturing Center. He has been engaging in development and application of Additive Manufacturing technologies for many years.



YAN ChunZe was born in 1975. He received his Ph.D. degree in materials processing engineering from Huazhong University of Science and Technology in 2009. Currently, he is an associate professor at Huazhong University of Science and Technology. His research interests include new material preparation and characterization, and additive manufacturing technologies in particular selective laser sintering and selective laser melting.