

植物纤维及其提取物增强聚合物的 3D 打印成型研究

施佳楠¹,雷 文^{1*},顾 海²

(1. 南京林业大学,南京 210037; 2. 江苏省 3D 打印装备及应用技术重点建设实验室,南通 226003)

摘要:3D 打印技术作为新型成型技术,近年来受到了巨大的关注,但常见的 PLA、ABS 等单体打印耗材由于其自身的不同缺点,限制了其进一步的应用。本文综述了植物纤维及其提取物增强聚合物复合材料在 3D 打印领域的应用研究进展,重点阐述了木纤维、竹纤维、秸秆纤维等常见植物纤维用于 3D 打印的研究现状,还介绍了纤维素、木质素、半纤维素等植物纤维提取物增强聚合物用于 3D 打印的研究情况。同时对植物纤维/聚合物材料存在的一些问题及改性方法进行了分析与展望。

关键词:植物纤维; 提取物; 聚合物; 3D 打印

3D 打印也叫做增材制造,是基于三维数学模型,通过物理层的叠加逐层增加材料来实现三维实体打印的技术。3D 打印技术在医疗、食品、建筑、航空航天等多个领域正被越来越多地得以应用^[1,2]。但这一技术的发展很大程度上受到了打印材料的限制,因而,研发可用于 3D 打印的新型材料成为这一行业的研究热点和重点之一。

目前市面上用于 3D 打印的常见的高分子材料主要有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚丙烯(PP)等^[3,4],但使用单一高分子材料作为打印原料存在一定的局限性,例如工程塑料代表 ABS,有着强度高、韧性好、抗腐蚀等优点,但也有着遇冷收缩明显、产品易开裂等缺点;作为生物塑料代表的 PLA 易降解,对环境友好,但同时机械性能不佳。复合材料的运用大大拓宽了 3D 打印材料的范围,而生物降解性好、重量轻、价格便宜且有较好物理和力学性能的天然植物纤维,作为常见的增强相用来增强聚合物基材料受到了众多学者的关注^[5]。本文就应用于 3D 打印的植物纤维及纤维素等植物纤维提取物增强聚合物复合材料的研究进展进行了综述,以期对该领域的发展起到借鉴作用。

1 植物纤维/聚合物复合材料

1.1 木纤维/聚合物

木纤维是聚合物基物质复合材料(PMBC)中最常用的一种天然纤维,最具代表性的木纤维/聚合物复合材料是塑木材料(WPC),WPC 既具有木材的质感和可加工性,又具有比塑料高的硬度和耐变形能力,因而,此类材料已大量得以市场应用。WPC 常用的成型方法是挤出、注塑或模压,随着 3D 打印这一新型成型技术的出现,3D 打印 WPC 自然而然成为研究的热点之一。

Tao 等^[6]制备了木粉(WF)质量分数为 5% 的 WF/PLA,利用熔融沉积 3D 打印(FDM)技术打印成型 WPC,对其进行了包括 TGA、DSC 和 XRD 等测试研究,并与纯 PLA 打印制品进行了对比,发现加入 WF 后,材料的断面微观形貌由光滑变得粗糙,初始抗形变能力及结晶性能较纯 PLA 增强,PLA 的玻璃化转变温度(T_g)由 67℃ 降至 60℃,冷结晶温度由 101℃ 降至 97℃,但对 PLA 的熔点无影响,对热稳定性影响较小。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.01.002

收稿:2019-03-07;修回:2019-06-22;

基金项目:江苏省 3D 打印装备及应用技术重点建设实验室开放基金项目(2018KFKT06),南通市科技计划项目(CP12016002),江苏省重点建设学科资助项目(苏教研[2016]9 号);

作者简介:施佳楠(1996-),男,硕士生,主要研究方向为 3D 打印材料;

* 通讯联系人:雷文(1967-),男,教授,博士,主要研究方向为树脂基复合材料、增材制造。E-mail: njfuleiwen@163.com.

王莹等^[7]以甘油作为增塑剂、3D 打印成型 WF/PLA,研究了甘油用量对 WPC 各项性能的影响。结果表明:甘油的加入起到了物理增塑的作用,破坏了 PLA 和 WF 的结晶结构,使得材料的加工流动性和界面相容性有了较大的改善,但随着甘油添加量的逐步提高,WF/PLA 的热稳定性、拉伸强度、储能模量和耐水性都有所降低。

Filgueira 等^[8]采用漆酶辅助,在热机械云杉木浆纤维(TMP)表面接枝了没食子酸十二酯(LG)或没食子酸辛酯(OG),然后与 PLA 复合并加工成直径 $\Phi 2.2\text{mm}$ 的线材,TMP 的含量分别为 10%和 20%,最后采用带 0.4mm 喷嘴的 3D 打印机打印成型样条,对比研究了纯 PLA、未改性 TMP/PLA(P10T、P20T)、LG 改性 TMP/PLA(P10LGT、P20LGT)及 OG 改性 TMP/PLA(P10OGT、P20OGT)线材和打印样条的拉伸性能及断面形貌。发现:OG 接枝有效促进了 TMP 和 PLA 之间界面粘结,其线材的拉伸强度高于未改性 TMP/PLA 和 LG 改性 TMP/PLA。由于拉伸强度的大小受线材内有无气孔等因素的影响,而拉伸断裂力的大小却可克服此不足,为此,作者还对不同线材的断裂力进行对比,发现未改性 TMP/PLA 和 LG 改性 TMP/PLA 的最大拉伸断裂力均小于纯 PLA,但 OG 改性 TMP/PLA 线材却高于纯 PLA。断面形貌分析发现,未改性 TMP/PLA 断面上有均匀分布的大小孔洞,LG 改性 TMP/PLA 的断面上孔洞大小明显小于未改性 TMP/PLA,但数量仍然较多。而 OG 改性 TMP/PLA 断面光滑,其上仅有些许微孔。3D 打印样条的拉伸强度测试表明,OG 改性 TMP/PLA 拉伸强度高于纯 PLA,进一步验证了 OG 改性可有效改善 TMP 与 PLA 之间的界面结合,是提高 WPC 拉伸性能一种有效的方法。

木纤维/PLA 材料与众多植物纤维相似,主要存在的问题也是界面相容性问题,木纤维表面大量的羟基导致其一般具有较强的吸水性,PLA 等聚合物则表现为疏水,而木纤维吸水之后会产生纤维絮聚导致应力点集中,因此两者相容性较差。这也是目前木纤维添加量普遍不高的原因之一,常规如添加增塑剂、相容剂等有一定的改善效果,但效果不明显,且会影响材料的如热稳定性等部分其它性能。尝试降低木纤维吸水性或可从根本上解决木纤维/PLA 材料的相容性差问题,从而使木纤维添加量可以得到提高,更好地将木纤维/PLA 材料用于 3D 打印。

1.2 竹纤维/聚合物

在 PMBC 所用的增强材料中,竹纤维可认为是尚未被充分利用、但资源却十分丰富且可持续发展的植物纤维^[9],因而,竹纤维/聚合物复合材料在 3D 打印中的应用研究同样受到高度关注。

Zhao 等^[10]研究了一种用于 3D 打印的竹粉(BF)/PLA 复合材料,BF 粒径约为 50 目(0.27mm),PLA 与 BF 的配比为 5:2,同时加入了 2%的增塑剂(植物油脂)和 2%的润滑剂(PEG)。丝材直径在 1.8mm 左右,挤出工艺可以平稳流畅进行;打印厚度在 0.2~0.4mm 之间时,印刷过程平稳无堵塞现象。采用该竹塑材料打印了 300 多米,印刷产品表面纹理均匀、无毒无味。

蔡羨^[11]同样进行了上述研究,并根据打印效果结合模型对工艺参数进行调整,得到了质量上乘的竹塑打印件,从“Google earth”上抓取地图模型,通过 Sketch up、Geomagic 等三维软件生成打印机支持的格式,打印了竹塑山地模型,具有较好的可操作性。

刘晓帅等^[12]在 Zhao^[10]及蔡羨^[11]的研究基础上对原材料配方进一步改进,在配方中另外添加了相容剂 PCL 和增韧剂乙烯马来酸酐共聚物。测试结果显示,改进后,材料韧性明显改善,冲击强度提高了 38.95%,断裂伸长率提高了 7.18%,打印过程流畅,卷绕时不断丝。

竹纤维/PLA 材料主要的问题在于界面之间的相容性不好;竹纤维容易絮聚而导致不能顺利从喷头喷出;高含量的竹纤维导致机械性能下降等。添加相容剂、润滑剂,优化试验方案等方法有助于改善这些现象。

1.3 秸秆纤维/聚合物

农作物秸秆来源丰富,其回收再利用是一直困扰科学界和工业界的难题,在 PMBC 所用的增强材料中,农作物秸秆是常见的一个研究对象^[13~15]。随着 3D 打印技术的普及,农作物秸秆增强聚合物的 3D 打印工艺及制品性能研究自然被重视。

为了改善秸秆与塑料基体间的界面相容性,提高材料的综合性能,包括改进打印参数、添加偶联剂、碱处理等多种方法被尝试并应用于秸秆/聚合物复合材料的 3D 打印。

覃杨华等^[16]利用 NaOH 溶液预处理玉米秸秆粉(MS),然后使用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)进行表面改性,3D 打印成型 MS/PLA 复合材料。研究发现:20~100 目 MS/PLA 低温脆断面出现明显的纤维断层和孔隙,100~140 目 MS/PLA 断面中纤维与基体结合紧密,无明显断层和孔隙,但当粒径细于 140 目之后,材料的断面却又出现了分层和孔隙。力学性能测试结果同样表明,100~140 目 MS/PLA 具有最佳的拉伸和弯曲性能。

Osman 等^[17]研究了一种具有成本效益的稻草(RS)/ABS 复合长丝用于 FDM 打印,并探究了 RS 添加量(0~20%,以 5%的梯度递增)及打印角度对 RS/ABS 材料性能的影响。研究发现,RS 添加量达到 20%时,线材相当脆,操作困难,同时容易断裂,因而,RS 的最大添加量为 15%。打印角度为 45°的样条,RS 的加入量为 5%时,其最大拉伸应力急剧下降,之后缓慢降低,拉伸模量同样急剧下降,但当 RS 添加量达到 10%之后,却几乎保持不变;打印角度为 0°的样条,随着 RS 添加量的增加,其最大拉伸应力下降幅度明显小于 45°的样条,且 RS 用量对最大拉伸应力影响不大,拉伸模量也只是略有下降。总体而言,0°打印样条的拉伸性能优于 45°的样条;随着 RS 添加量的增加,RS/ABS 的弯曲应力和弯曲模量先逐渐下降,当 RS 添加量达 15%时,却又都增加。

毕永豹^[18]在麦秸粉(WS)/PLA 复合材料中加入了不同含量的偶联剂 KH550(2%、5%、8%)和相容剂 MAPP(0.5%、1%、1.5%),探讨了打印方式对 WS/PLA 性能的影响。研究表明:随着填充密度从 20%升至 100%,WS/PLA 的弯曲强度由 46.35MPa 升至 87.35MPa,弯曲模量由 2.24GPa 升至 3.23GPa,冲击强度由 10.72kJ/m² 升至 18.86kJ/m², T_g 由 59.7℃升至 63.4℃,储能模量 E' 和损耗模量 E'' 均升高;关于层高对性能的影响,发现层高从 0.2mm 逐渐升至 0.6mm 时,弯曲强度、模量及冲击强度均小幅逐渐下降,但当层高达 0.7mm 时,上述性能急剧下降,较 0.2mm 层高的降幅分别是 42.01%、39.94%和 44.27%,层高增加, E' 、 E'' 及 T_g 均呈现下降趋势;打印速度的提高同样会导致 WS/PLA 力学性能及 E' 、 E'' 下降,当打印速度从 20mm/s 提高到 60mm/s,弯曲强度、模量及冲击强度分别降低了 33.52%、39.71%和 37.14%;打印温度的升高,有利于材料的充分熔融,可以使材料的力学性能更好。

秸秆粉的目数和添加量等是影响秸秆/聚合物材料性能的重要因素,处理不同秸秆时应对其进行摸索探究,确定最佳的点。在材料成型过程中,改变 3D 打印机的工艺参数,如填充密度、沉积角度等可以对秸秆/聚合物复合材料力学性能起到一定的改善效果。秸秆纤维作为植物纤维的一种,因其来源更加广泛、价格更低廉等优点,有极大的利用价值,如果能在添加量上取得大的突破的同时,保证其一定的力学性能,将使其具有更好的前景。

1.4 其它植物纤维/聚合物

植物纤维种类繁多,与聚合物复合后用于 3D 打印的除了前面介绍的木纤维、竹纤维和农作物秸秆外,包括果壳纤维在内的其它植物纤维也可用于增强聚合物,3D 打印的 PMBC 同样具有良好的可降解性和无毒等特性,因而,更多的植物纤维被研究用于 3D 打印。

可可(可可树)作为世界上最受欢迎的食物之一,每年的生产加工过程中都会丢弃大量可可豆壳,正确处理这些废料,可以创造出有用的、环保的新材料。Tran 等^[19]将可可壳废料研磨至微细化(50 μ m),以 0~50%不同比例加入至 PCL 内,将材料制成可用于 FDM 打印的丝状材料。结果表明:复合材料的弹性模量接近于纯 PCL;3D 打印物品显示出清晰的结构,沉积层之间有良好的附着力和良好的分辨率;扫描电镜显示,微粉化的可可壳废料均匀分散在 PCL 内,且制成的生物丝的热性能和机械性能完全满足用于 3D 打印的需要。

咖啡与可可类似,每年都有大量的废料产生,造成了极大的浪费,对咖啡废料进行回收再利用十分必要。Kim 等^[20]将咖啡废料收集之后制成小颗粒状与 PLA 进行混合,然后通过挤出拉丝制成咖啡壳/PLA 丝材,经过 SGS 实验室检测,发现该丝材无毒无害。随后将丝材制成花盆用于栽种薄荷,通过后期

观察发现用该材料制成的花盆中薄荷苗生长的较为旺盛,可能是因为咖啡废料中含有各种营养元素,有利于树苗生长,且其含有的咖啡因和咖啡酸等有助于防止鼻涕虫及蜗牛等害虫的侵蚀;用该咖啡废料制作的商品较常规塑料丝材制作的商品可以被更好的回收利用。

椰壳纤维较其它天然物纤维具有较低的纤维素(36%~43%)和半纤维(0.2%)含量,但有较高的木质素含量(41%~45%)及微纤角度(30~45°),和其它常见的天然纤维相比表现出最高的断裂伸长率,同时,椰壳纤维热导率低,密度小,因而是绿色复合材料领域一种重要的增强纤维^[21]。吕月林^[22]将椰壳纤维进行碱处理后与聚乳酸进行混合得到了改性的聚乳酸,再加入硅橡胶、碳化硅、分散剂、增塑剂等多种物质之后,得到了一种环保领域用高硬度耐磨 3D 打印材料,材料的韧性、耐磨性和硬度都有很大的提高。

近些年来关于连续纤维的打印技术也日趋成熟,这种技术有着可以控制纤维单一取向、可以增加纤维填充量等众多优点^[23],给了我们一种将植物纤维/聚合物材料运用于 3D 打印的新思路。Matsuzaki 等^[24]的一项研究值得我们借鉴,他们利用改进的 FDM 3D 打印机,利用在喷嘴内连续纤维和聚合物树脂相互浸渍原理,采用双捻纱线中提取的几股单丝组成的单一取向的黄麻纤维束与 PLA 长丝在打印喷头内浸渍,制作了黄麻/PLA 连续纤维增强复合材料(JFRTP),相比与纯 PLA,此材料的机械性能和柔韧性等方面都有一定程度的提高。

除木纤维、秸秆纤维等常见植物纤维外,探索不同植物纤维如可可壳、咖啡废渣等与聚合物复合,既是对社会资源的充分利用,同时也拓宽了适用于 3D 打印的植物纤维/聚合物材料种类。但此类研究通常只是尝试较低添加量后,进行后续的打印及测试,缺乏系统、完整的实验。今后,需要更多的相关研究人员尝试更多的植物纤维种类,并增加研究的深度和系统性。

2 植物纤维提取物/聚合物复合材料

前述各种天然纤维中含有木质纤维素,木质纤维素由纤维素、木质素及半纤维素等混合组成,在 3D 打印中存在着诸多的问题,包括原材料组成及质量的变化、木质纤维素不规则膨胀或收缩引起组分的偏差问题等^[25]。为了克服上述不足,采用纯纤维素或木质素增强聚合物用于 3D 打印引起了人们高度关注。

纤维素作为植物纤维的一个重要组成部分,是多数植物纤维内含量最高的部分,大多数植物纤维里纤维素的含量约为 65%~70%,起到了赋予复合材料强度的作用^[26]。同时,经过近几十年的研究和探索,微/纳米尺寸的纤维素如微晶纤维素(MCC)、纳米结晶纤维素(NCC)等具有定制特性的纤维素被陆续分离生产出来^[27~28],更是让纤维素/聚合物材料进一步走进了人们的视野。

Hong^[29]研究了 3D 打印 NCC 增强 PCL 材料在骨组织工程应用的性能,结果表明:亲水性 NCC 的加入,使得 PCL 的力学性能及生物活性均有很大的提高,NCC/PCL 的表面疏水性略有下降,且 NCC 自身及 3D 打印过程对前成骨细胞均没有毒性,说明 NCC 可以作为一种潜在的提高 PCL 力学性能和生物矿化作用速率的多功能添加剂,确保 PCL 在骨组织工程中得到更好的应用。

Murphy 等^[30]利用 THF 作溶剂,将 MCC 与 PLA 在溶液中分散均匀,干燥、粉碎后,再与部分 PLA 混合,然后挤出加工制备了纤维素含量 1%、3%、5%的 MCC/PLA 复合材料,研究了 MCC 的添加量对 MCC/PLA 形貌及各项性能的影响。结果表明:MCC 在 PLA 中起到了成核剂的作用,添加 MCC 可以改善聚合物的流动性能,添加 3%的 MCC 可大幅度地提高聚乳酸的结晶度,冷结晶峰向低温移动,同时也大幅度地提高了材料的 E',35℃时的 E'由纯 PLA 的 2.31GPa 升至 2.48GPa。

Wang 等^[31]采用多元醇膨化漂白软木浆制备微纳米纤维素混合物(MNC),并用 KH-550 对其改性,然后与 PLA 混合用于 FDM 打印。研究发现,偶联剂改善了 MNC 与 PLA 之间的界面相容性,虽然 MNC 的存在降低了 PLA 的流动性,但使用 PEG 可改善 MNC/PLA 流动性从而可满足 3D 打印要求,

3D 打印 MNC/PLA 的最佳配比为:MNC30%,PEG5%,PLA65%,在此条件下,3D 打印制品的机械性能与纯 PLA 接近;断裂伸长率 12%,拉伸强度 59.7MPa,弯曲强度 50.7MPa,3D 打印 MNC/PLA 有着以下明显优点:重量轻,防水性能好、具有类似木材的加工性能,可锯,可抛光等。

木质素(MZS)广泛存在于植物纤维中,是造纸工业中盛产的副产物,但目前仅有 2%左右被合理利用,其它基本上都被作为燃料进行燃烧或作为组分添加到动物性饲料中,因而,将 MZS 开发成高价值的产品是一个十分活跃的研究领域。其中,MZS 与聚合物复合是一种便捷而又低成本的方法,所得材料具有良好的综合性能。3D 打印 MZS/聚合物的研究可为 3D 打印提供一种新型的、来源丰富、价格低廉的打印材料。

Gkartzou 等^[32]制备了不同 MZS 含量的 MZS/PLA 样品,并对其相态、力学性能和热性能等进行了测试,发现 PLA 中引入 MZS,脆性增加,应力-应变曲线上的屈服点消失,弹性变形区面积大幅度减小,同时影响 PLA 的结晶性能,在冷结晶过程中会出现再结晶或形成厚的晶体结构。过高的木质素含量会导致严重的木质素聚集、增加材料的脆性、降低熔体的流动性等问题,因此作者选取了 5%(wt)木质素来生产 3D 打印长丝用于样条的打印,长丝直径 (1.78 ± 0.04) mm,打印喷嘴直径分别选 0.2mm、0.3mm 和 0.4mm,发现最佳喷嘴挤压温度为 205℃、打印速度 20mm/s,喷嘴直径 0.4mm 所打印的拉伸样条具有最佳的断裂伸长率,该断裂伸长率与基体材料基本一致;不同喷嘴直径打印样条的最大拉伸强度和杨氏模量基本相同,但与纯 PLA 相比分别降低了 18%和 6%;另外,在相同条件下制作的试样却可表现出不同的断裂行为,不同的 CAM 程序,即使所输入的行走路径及工艺参数相同,所得到的样条仍会具有不同的断裂面形貌。

纤维素、半纤维素、木质素等均属于多糖,其中,纤维素、木质素等作为 3D 打印原料的研究较多,虽然半纤维素是仅次于纤维素的第二大多糖,但使用半纤维素作为 3D 打印原料的研究相对而言还比较匮乏。Xu 等^[33]从云杉木热法磨木浆中提取半纤维素组分半乳糖甘露聚糖(GGM),采用二甲亚砜和二氯甲烷混合溶剂将 GGM 与 PLA 混合均匀,然后通过热熔挤压成丝状后再进行 FDM 打印,成功用这种复合材料打印出三维支架。结果表明,3D 打印支架模型中,木材半纤维素的用量可达 25%,但考虑到粘度因素,且从 SEM 可观察到,GGM 添加量超过 20%后,打印线材断面形状由连续状变成了海绵状,从而导致材料弯曲强度下降,因而,复合材料中半纤维素的用量应控制在 20%,此时形成的 GGM/PLA 仍能保持其力学性能。这一研究在有助于降低 PLA 成本的同时,由于云杉木半纤维素本身的生物相容性和可降解特性,也促进了这种新型复合材料在组织工程等生物医学领域普遍的应用。

纤维素、半纤维素等植物纤维提取物与 PLA、PCL 等复合后,降低了单体生物打印材料的成本,且复合材料有良好的生物相容性和可降解性,常被应用于骨组织工程等生物领域,是目前植物纤维/聚合物材料比较前沿的研究。但作为骨关节等人体植入物的材料时,复合材料的弯曲性能等力学性能有待进一步提高。

3 总结与展望

植物纤维/聚合物复合材料作为当今的研究热点,已有众多学者对其进行了探索改进,而如何将其广泛应用于 3D 打印是我们 3D 打印研究人员所关注的,就目前来看,植物纤维/聚合物复合材料大部分是由 FDM 型打印机所打印,因为存在着界面相容性差、某些纤维熔融状态下的流动性差、产品机械性能较差和纤维添加量的增加会影响产品质量等问题,所以应用的植物纤维种类也较为有限。

近年来,随着纤维素、半纤维素、木质素等植物纤维提取物的提取技术的成熟,这些提取物正在被越来越广泛地与聚合物复合应用于 3D 打印领域。不同种类提取物的添加也可以使复合材料不同方面的性能得到改善,但也存在着和植物纤维聚合物材料相似的一些问题。

国内外学者正在探索各种不同类型的植物纤维/聚合物材料去应用于 3D 打印,尝试了不同的改进

方法去解决遇到的问题。对植物纤维表面进行各种改性、添加相容剂等是当今主流的改善工作;改善打印的工艺参数及工艺方法似乎也是行之有效的,例如连续纤维的打印,也是一个新的改进方向。相信越来越多的探索会使得更多的植物纤维/聚合物材料被应用于 3D 打印。

参考文献:

- [1] David H. Layer by Layer, 2012, 115(1):50.
- [2] Nguyen N A, Bowland C C, Naskar A K. Appl Mater Today, 2018, 12:138~152.
- [3] Rosenzweig D H, Carelli E, Steffen T, Jarzem P, Haglund L. Int J Mol Sci, 2015, 16(7): 15118~15135.
- [4] Park Y O, Myung S W, Kook M S, Jung S C, Kim B H. J Nanosci Nanotechnol, 2016, 16(2):1415~1419.
- [5] 杜德焰,钟培金,杨艳,张锐,王亚琴,陈泳,雷蕾. 广州化学,2019, 44(4):69~73.
- [6] Tao Y B, Wang H L, Li Z L, Li P, Shi S Q. Materials, 2017, 10(4):339.
- [7] 王莹,梁硕,孙百威,孙浩然,雷霆,姜洋,张彦华. 塑料科技, 2017,45(10):80~85.
- [8] Filgueira D, Holmen S, Melbo J K, Moldes D, Echtermeyer A T, Chinga-Carrasco G. Acs Sustain Chem Eng, 2017, 5(10): 9338~9346.
- [9] Ryoko T, Duc M V, Kazuya O, Tanaka T, Fujii T, Fujiura T. J Mater Sci, 2008, 43:775~787.
- [10] Zhao D X, Cai X, Shou G Z, Gu Y Q, Wang P X. Key Eng Mater, 2016, 667:250~258.
- [11] 蔡羨. 面向熔融沉积的竹塑材料及工艺的关键技术研究. 浙江:浙江农林大学,2015.
- [12] 刘晓帅,赵大旭,吴强,王佩欣,寿国忠. 竹子学报,2017, 36(3):19~24.
- [13] Da Silva V, Batista K C, Zattera A J, Silva D A K, Pezzin A P T. J Reinforced Plastics Compos, 2014, 33(8):741~748.
- [14] Hu L, Li Z, Wu Z, Lin L, Zhou S Y. Ind Crops Prod, 2016, 84:408~417.
- [15] Wang R B, Yang R D, Yang F. J Wuhan Univ Technol, 2015, 30(2):429~432.
- [16] 覃杨华. 玉米秸秆作为 3D 打印材料的研究. 南宁:广西大学, 2017.
- [17] Osman M A, Atia M R A. Rapid Prototyping J, 2018, 24(6):1067~1075.
- [18] 毕永豹. 熔融沉积成型用 PLA/麦秸粉复合材料的研制及打印参数研究. 哈尔滨:东北林业大学,2017.
- [19] Tran T N, Bayer I S, Heredia-Guerrero J A, Frugone M, Lagomarsino M, Maggio F, Athanassiou A. Macromol Mater Eng, 2017, 302(11):10.
- [20] Kim H. J Integrated Design Res, 2017, 16(3):61~70.
- [21] Dong Y, Ghataura A, Takagi H, Haroosh H J, Nakagaito A N, Lau K T. Compos Part A Appl Sci Manufact, 2014, 63(18):76~84.
- [22] 吕月林. 一种环保领域用高硬度耐磨 3D 打印材料:中国,107189380. 2017—9—25.
- [23] Paolo B, Gianluca A, Giuseppe S, Luca D L. J Mater Eng Perform, 2017, 26(2):843~848.
- [24] Matsuzaki R, Ueda M, Namiki M, Jeong T K, Asahara H, Horiguchi K, Nakamura T, Todoroki A, Hirano Y. Sci Rep, 2016, 6: 7.
- [25] Wang Q Q, Sun J Z, Yao Q, Ji C C, Liu J, Zhu Q Q. Cellulose, 2018, 25(8):4275~4301.
- [26] Chawla K K. Fibrous materials. England: Cambridge University Press, 1998.
- [27] Isogai A, Bergström L. Curr Opin Green Sustain Chem, 2018,12(1):15~21.
- [28] Moon R J, Martini A, Nairn J, Simonsen J, Youngblood J. Chem Soc Rev, 2011, 40(7):3941~3994.
- [29] Hong J K. Bioactive Cellulose Nanocrystal Reinforced 3D Printable Poly(epsilon-caprolactone) Nanocomposite for Bone Tissue Engineering. Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University,2015.
- [30] Murphy C A, Collins M N. Polym Compos, 2018, 39(4):1311~1320.
- [31] Wang Z G, Xu J F, Lu Y Z, Hu L J, Fan Y M, Ma J X, Zhou X F. Ind Crops Prod, 2017, 109:889~896.
- [32] Gkartzou E, Koumoulos E P, Charitidis C A. Manufact Rev, 2017, 4:1~14
- [33] Xu W Y, Pranovich A, Uppstu P, Wang X J, Kronlund D, Hemming J, Oblom H, Moritz N, Preis M, Sandler N, Willfor S, Xu C L. Carbohydr Polym, 2018, 187:51~58.

Research Development of Natural Fibers and Their Extractives Reinforced Polymer Materials for 3D Printing

SHI Jia-nan¹, LEI Wen^{1*}, GU Hai²

(1. College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of 3D Printing Equipment and Application Technology, Nantong Institute of Technology, Nantong 226003, China)

Abstract: As a new forming technology, 3D printing technology has attracted great attention in recent years. However, the common monomer printing consumables such as PLA and ABS have limited their further application due to their own shortcomings. In this paper, the application and research progress of plant fiber and its extracts reinforced polymer composites in the field of 3D printing were reviewed, with emphasis on the research status of wood fiber, bamboo fiber, straw fiber and other common plant fibers used in 3D printing. The research on 3D printing and the application of polymer reinforced with cellulose, lignin, hemicellulose and other plant fiber extracts are also introduced. At the same time, some problems and modification methods of plant fiber/polymer materials were analyzed and prospected.

Key words: Natural fiber; Extractive; Polymer; 3D printing