

3D打印可拉伸、自愈合型水凝胶的制备及应用研究

郭秋艳, 刘牛, 张凡, 秦海利*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥230000)

摘要:协同金属配位作用将含巯基线型聚合物链与一维导电无机银纳米线(Ag NWs)进行均匀复合,制备得到优异导电性纳米复合水凝胶,并对水凝胶微观结构及流变性能进行测试研究。结果表明,该复合水凝胶网络结构均匀,且有明显的剪切稀变行为,可以作为直接书写(DIW)打印的油墨。对3D打印凝胶构件的机械性能、自修复性能、电学性能进行了系统性研究,打印后的凝胶构件可实现优异的拉伸性(474%)和高断裂强度(0.96 MPa),且具有良好的室温自修复性能(修复效率为74.8%)。通过打印路径的设计,获得具有导电各向异性的凝胶构件。将打印构件应用于皮肤传感器,能够实时监测人体手指的运动状态。

关键词:3D打印;水凝胶;银纳米线;拉伸应力;自修复;各向异性

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)03-0177-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.032

Preparation and application of stretchable self-healing hydrogel based on 3D printing

GUO Qiu-yan, LIU Niu, ZHANG Fan, QIN Hai-li*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230000, China)

Abstract:Conductive nano composite hydrogel is prepared by homogeneous combination of thiol-terminated linear polymers and one-dimensional conductive silver nanowires (Ag NWs) through metal coordination. It is shown through microstructure and rheological properties measurements that the obtained hydrogel has a uniform network structure and an obvious shear-thinning behavior, suggesting its great potential as ink for the direct-ink-writing (DIW) printing. The mechanical, self-healing and electrical properties of 3D printed architectures are characterized. It is indicated that the tensile stress and fracture strength of 3D printed architectures are 0.96 MPa and 474%, respectively, and its self-healing efficiency is 74.8%. Additionally, the printed architectures can be employed as flexible electronic skin to monitor the movement of human fingers in a real-time way.

Key words:3D printing; hydrogel; silver nanowires; tensile stress; self-healing; anisotropic

3D打印技术又称增材制造(AM),通过将材料逐层叠加快速成型^[1-3],广泛应用在建筑、航空航天、食品工业和生物组织工程^[4-10]等领域。目前3D打印方法主要分为4类:粉末床熔融、光固化、喷墨打印和挤出式打印^[11-15]。挤出式打印中直接墨水书写(DIW)打印方法因其打印材料可选择范围广、设备简单而被普遍研究^[16-18]。DIW打印性能受打印油墨的流变性能限制^[19-21],为了实现水凝胶油墨DIW打印^[22],目前主要通过添加流变改性剂改变体系黏度或者对低黏度油墨进行二次固化固定打印结构^[23-27]。这2种方法存在各自不同的缺陷,如流变改性剂的引入会污染聚合物体系,二次固化增加了操作难度^[28]。因此,开发一种成分确定、制备简单的DIW打印水凝胶油墨仍然是一项重大挑战。

笔者以含巯基的2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯

基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(MP)为光引发剂、丙烯酸胺(AM)为单体,合成了以链末端含巯基的线性聚合物为结构单元的水凝胶。协同金属配位作用,引入导电功能性填料银纳米线(Ag NWs),成功制备可DIW打印的Ag NWs/PAM水凝胶。对不同打印构件机械性能、自修复性能以及电化学性能进行表征。通过对打印路径的设计,实现了导电的各向异性。将其应用于皮肤传感器,能够实现电学信号的传输,实时反应手指运动状态的变化。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

丙三醇、氯化钠、硝酸银,分析纯,聚乙烯吡咯烷酮(PVP),优级纯,国药集团化学试剂有限公司生产;丙烯酸胺(AM),质量分数为99%,阿拉丁试剂生产;2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-(4-吗

收稿日期:2022-03-07;修回日期:2023-01-05

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(JZ2021HGPA0064)

作者简介:郭秋艳(1996-),女,硕士研究生,研究方向为柔性可拉伸材料与器件,374300090@qq.com;秦海利(1987-),男,理学博士,副教授,硕士生导师,研究方向为柔性可拉伸材料与器件,通讯联系人,qinhaili@hfut.edu.cn。

啉基)-1-丙酮(MP)、(2-羟基-2-甲基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-丙酮)(I 2959),均分析纯,梯希爱(上海)化工工业发展有限公司生产。

1.2 仪器

3D 打印机,Ender-3S 型,深圳市创想三维科技股份有限公司生产;场发射透射电子显微镜,HT-7000 型,日本日立生产;场发射扫描电子显微镜,SU8020 型,日本日立生产;冷冻干燥机,FD-1A 型,照生有限公司生产;紫外光固化箱,GGZ-300 型,上海季光特种照明电器厂生产;电子万能材料试验机,Instron 5965 型,英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司生产;电化学工作站,CHI-760D 型,上海辰光仪器有限公司生产。

2 实验方法

2.1 银纳米线(Ag NWs)的制备

取 5.86 g PVP(相对分子质量为 40 000)加入 190 mL 丙三醇中,搅拌均匀后置于微波炉中加热 5 min 至完全溶解。取出后降温至 50℃,依次向其中加入 1.58 g 硝酸银和 10 mL 丙三醇的混合溶液、0.5 mL 去离子水和 59 mg 氯化钠的混合溶液。搅拌均匀后升温至 210℃,向其中缓慢加入 200 mL 去离子水,静置沉淀 7d。倒出上层液体,底层沉淀物用去离子水洗涤得到 Ag NWs 分散液。

2.2 Ag NWs/PAM 水凝胶的合成

室温条件下,在去离子水中加入 1 mg 光引发剂 MP,超声溶解后加入质量分数为 12%的单体 AM,混合均匀后置于 UV 光固化箱中固化 30 min,得到由末端巯基化 PAM 单分子链缠结形成的水凝胶。在 PAM 水凝胶体系中引入一定体积分数的 Ag NWs,制成均匀的 Ag NWs/PAM 水凝胶。

2.3 Ag NWs/PAM 水凝胶流变性能测试

利用流变仪对水凝胶样品进行流变性能测试。

首先是在 0.1~1 000 s⁻¹的剪切速率下对凝胶样品黏度的变化进行测试,然后对凝胶样品进行振荡应力扫描测试,剪切应变测试范围在 0.01~100%之间,振幅为 1 Hz。

2.4 3D 打印 Ag NWs/PAM 水凝胶油墨

将 Ag NWs/PAM 凝胶油墨装入自行改装的 3D 打印机料筒中,根据油墨的黏弹性对打印参数进行调节,如打印压力、打印速度等,然后选择需要的 3D 打印切片程序进行打印,打印过程在室温下进行。

2.5 机械性能测试

利用电子万能材料试验机对打印样品进行拉伸测试,将未打印的原始凝胶作为对比样品。选择测试模式为拉伸模式,拉伸速度设置为 1 mm/s。将待测样品用夹具固定,输入其长、宽、厚尺寸后进行拉伸测试。测试结束后对应力-应变曲线进行处理,获得样品断裂应变及断裂强度。

2.6 电化学性能测试

将电子万能材料试验机与电化学工作站相连,利用电子万能材料试验机控制打印样品不同的拉伸应变,电化学工作站对其电阻变化进行记录,获得不同应变下电阻变化数据。

3 结果与讨论

3.1 Ag NWs/PAM 水凝胶设计及 3D 打印流程

Ag NWs/PAM 水凝胶设计原理如图 1 所示。在 UV 下原位聚合合成末端带巯基的一维线性 PAM 链,利用 PAM 链间酰胺基团的氢键作用缠结形成三维网络。将该体系与一维无机 Ag NWs 相复合制备 Ag NWs/PAM 水凝胶,将合成的水凝胶作为打印油墨进行打印。协同打印过程中针头内部的剪切力与动态 Ag-S 配位作用力,实现复合网络结构的界面增强,成功打印了具有可拉伸、自愈合的导电 Ag NWs/PAM 水凝胶构件。

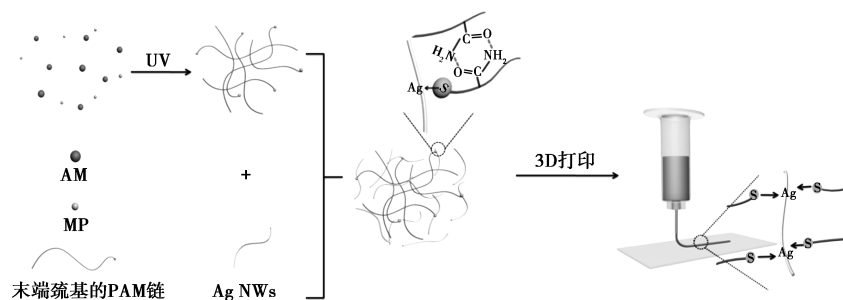


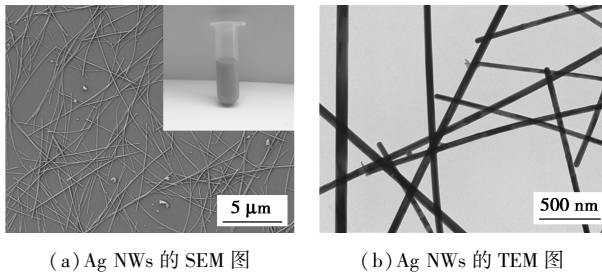
图 1 DIW 打印 Ag NWs/PAM 凝胶油墨的设计流程

3.2 银纳米线(Ag NWs)的表征

利用多元醇法合成的 Ag NWs 的形貌表征图如

图 2 所示^[29]。从图 2 中可以看出,合成的 Ag NWs 长度在 6~14 μm 左右,直径在 50~80 nm 左右。

Ag NWs 表面光滑、粗细均匀,在水中分散性良好。

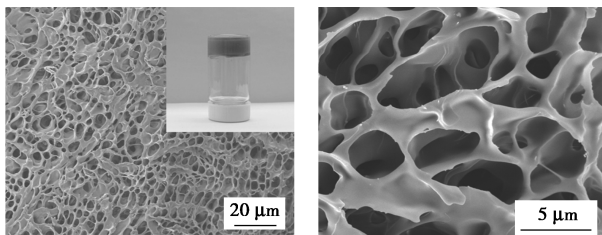


(a) Ag NWs 的 SEM 图 (b) Ag NWs 的 TEM 图

图2 Ag NWs 的形貌表征图

3.3 Ag NWs/PAM 水凝胶的结构表征

Ag NWs/PAM 水凝胶的结构表征图如图3所示。从图3中可以看出,体系为均匀的银灰色,重力作用下不发生明显流动变形,为固体状态。将获得的凝胶进行冻干处理,获得不含水的水凝胶聚合物网络,水凝胶内部网络致密、结构均匀。

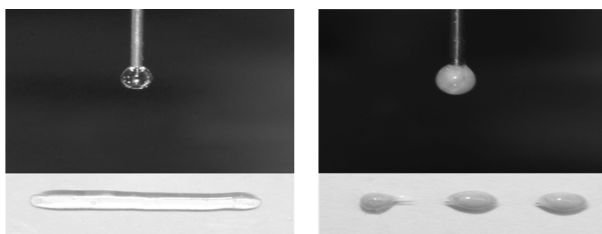


(a) Ag NWs/PAM(20 μm) (b) Ag NWs/PAM(5 μm)

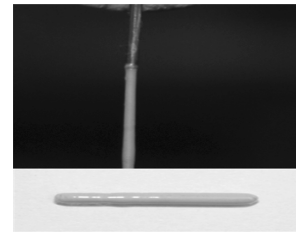
图3 Ag NWs/PAM 水凝胶的结构表征图

3.4 Ag NWs/PAM 水凝胶可打印性能表征

利用凝胶挤出和沉积时的状态对材料打印性能进行表征,分别合成了不含 Ag NWs 的 PAM 水凝胶、含 Ag NWs 光引发剂为 2959 (不含硫) 的 Ag NWs-PAM 水凝胶以及 Ag NWs/PAM 水凝胶,如图4所示。从图4中可以看出,从针头挤出后仅 Ag NWs/PAM 水凝胶呈现细丝状并在针头下悬空保持,且沉积在平台上不发生变形坍塌现象,这是由于挤出过程中受剪切力的作用,PAM 链与 Ag NWs 界面间 Ag-S 配位作用增强,提高了挤出后凝胶的机械性能,由此证明,Ag NWs/PAM 水凝胶具有可打印性能。



(a) 不含 Ag NWs 的 PAM 水凝胶挤出和沉积状态 (b) 不含硫的光引发剂合成的 Ag NWs-PAM 水凝胶挤出和沉积状态

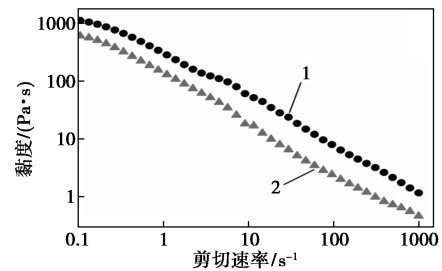


(c) Ag NWs/PAM 水凝胶挤出和沉积状态

图4 Ag NWs/PAM 水凝胶可打印性光学照片

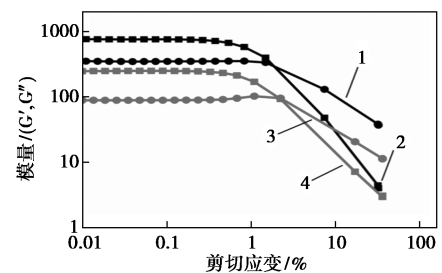
3.5 不同 Ag NWs/PAM 水凝胶流变性能

对 Ag NWs 体积分数分别为 10% 和 25% 的 PAM 水凝胶进行流变性能测试,结果如图5所示。从图5(a)中可以看出,随着剪切速率的增加所有测试水凝胶均表现出明显的剪切稀变行为。用幂律方程对曲线进行拟合获得黏度指数 k 和流动行为 n ^[21],如表1所示,其中 n 值小于且偏离 1 的程度越高,其剪切稀变行为越明显。 k 值越大,表示油墨的黏度越大,挤出时成形度越高,同时所需的挤出外力越大。因此 Ag NWs 质量分数的增加提高了水凝胶的剪切稀变行为,有利于打印的挤出过程。



1—Ag NWs/PAM-10 水凝胶;2—Ag NWs/PAM-25 水凝胶

(a) 不同 Ag NWs/PAM 水凝胶剪切速率-黏度曲线



1—Ag NWs/PAM-10 水凝胶的 G' ;2—Ag NWs/PAM-10

水凝胶的 G'' ;3—Ag NWs/PAM-25 水凝胶的 G' ;

4—Ag NWs/PAM-25 水凝胶的 G''

(b) 不同 Ag NWs/PAM 水凝胶剪切应变- G' 和 G'' 曲线

图5 不同 Ag NWs/PAM 水凝胶流变性能

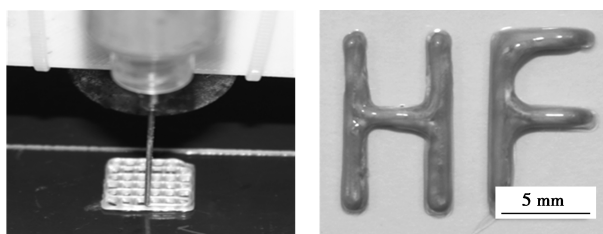
表1 不同 Ag NWs/PAM 凝胶流变指数和屈服应力数据

凝胶	k	n	屈服应力/Pa
Ag NWs/PAM-10	405.09	0.73±0.03063	788.19
Ag NWs/PAM-25	204.41	0.73±0.03521	308.55

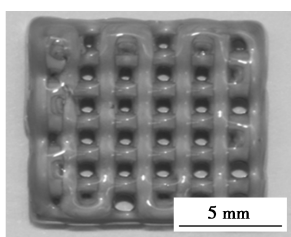
用不同剪切应变下水凝胶储存模量 (G') 和损失模量 (G'') 的变化表征材料黏弹性, 结果如图 5 (b) 所示。从图 5 (b) 中可以看出, 在低剪切应变 ($<1\%$) 下, 所有测试水凝胶的 $G' > G''$, 证明体系中形成了渗透网络^[20], 表现为弹性固体。随着剪切应变的增加, 屈服点 ($G' = G''$) 出现, 继续增加剪切应变, 水凝胶的 $G' < G''$, 表现为黏性流体, 能够从针头中顺利挤出。流变性能测试结果表明, Ag NWs/PAM 水凝胶具有足够高的黏度和屈服应力, 能够作为 DIW 油墨。

3.6 Ag NWs/PAM 凝胶油墨复杂结构的 3D 打印

用 DIW 对 Ag NWs/PAM 水凝胶进行 3D 打印实验, 通过精确调控打印过程中的各项打印参数, 实现稳定连续打印, 结果如图 6 所示。从图 6 (b)、图 6 (c) 中可以看出, 打印出的“H”“F”字母图形结构完整、分辨率高。多层网格支架成型度良好, 网格细丝均匀光滑, 孔隙大小一致, 表明 Ag NWs/PAM 凝胶油墨打印性能良好。



(a) DIW 打印示意图 (b) 字母“H”“F”照片



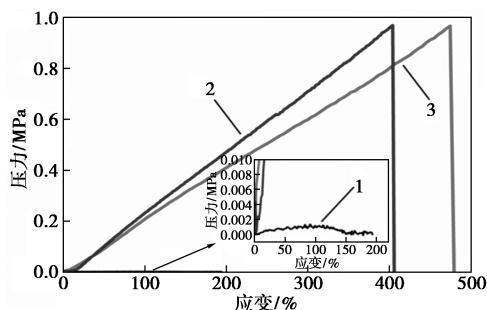
(c) 多层网格支架照片

图 6 DIW 3D 打印多种构件的光学照片

3.7 3D 打印 Ag NWs/PAM 骨头状样条机械性能

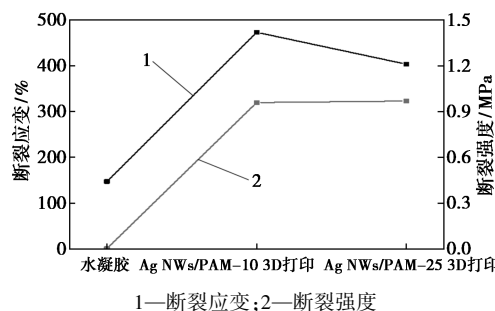
柔性材料的力学性能决定其应用范围, 对 3D 打印 Ag NWs/PAM 骨头状样条进行拉伸性能测试, 结果如图 7 所示。从图 7 (a)、图 7 (b) 中可以看出, Ag NWs/PAM-10 骨头状样条的断裂应变为 474%, 断裂强度为 0.96 MPa。当 Ag NWs 质量分数增加到 25% 时, 其机械性能基本不变。与未打印的凝胶拉伸性能相比, 其断裂强度提升了 850 倍。增强机制主要源于引入的 Ag NWs 与聚合物链末端巯基中的硫形成了 Ag—S 配位, 增强了凝胶内部分子间的作用力, 打印过程中剪切力增强了 2 种线型结构单元

间的作用力, 即 Ag—S 界面作用, 聚合物分子链沿着打印路径进行取向^[30], 从而提高了打印样条抗拉强度。



1—未打印的 Ag NWs/PAM-10 凝胶; 2—Ag NWs/PAM-10 骨头状样条; 3—Ag NWs/PAM-25 骨头状样条

(a) Ag NWs/PAM-10 未打印凝胶和骨头状样条拉伸的应力-应变



1—断裂应变; 2—断裂强度
(b) Ag NWs/PAM-10 未打印凝胶和骨头状样条拉伸的断裂应变、断裂强度



(c) Ag NWs/PAM-10 骨头状样条拉伸过程

图 7 3D 打印骨头状样条拉伸性能的表现

3.8 3D 打印骨头状样条自修复性能

将自修复性能引入材料体系有利于增强其应用过程中的使用安全性和使用寿命。Ag NWs/PAM 水凝胶氢键自修复原理如图 8 所示, 线型 PAM 链可以提供大量的胺基和羰基官能团, 有利于断裂面氢键的形成, 从而达到结构修复。为验证上述原理, 将刀片切开的打印构件进行重新接触, 骨头状样条自修复过程的光学照片如图 9 所示, 室温条件下放置 12 h 后, 在一定拉伸应变下修复处不发生断裂。为进一步研究修复效率, 利用电子万能材料试验机对修复前后样品进行力学分析, 并定义修复前后拉伸

断裂应变之比为自修复效率。基于上述方法,通过力学曲线测试和计算,该样品氢键自修复效率为 74.8%。

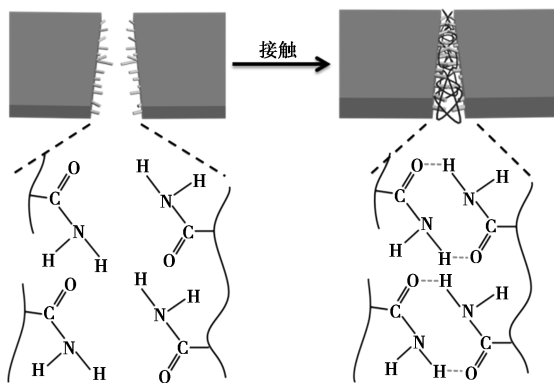
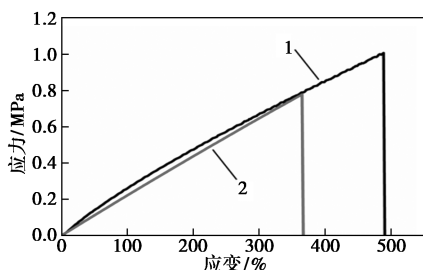


图 8 Ag NWs/PAM 凝胶氢键自修复示意图



1—修复前;2—修复后

(a) 修复前后拉伸的应力-应变曲线



(b) 3D 打印骨头状样条自修复过程

图 9 3D 打印骨头状样条自修复表征图

3.9 3D 打印各向异性方形样条导电性能

利用 3D 软件分别设计了各向同性和各向异性打印路径,依次对平行方向和垂直方向进行点亮灯泡实验,结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出,3D 打印各向同性方形样条中 Ag NWs 的存在使得凝胶体系形成通路电路,因此在平行方向与垂直方向上均能点亮灯泡。各向异性方形样条在垂直方向上由于不导电的凝胶存在阻断了内部电路,无法形成通路,因此无法点亮灯泡。实验表明,Ag NWs/PAM 凝胶具有良好的导电性能,通过控制打印路径实现导电性能的各向异性。

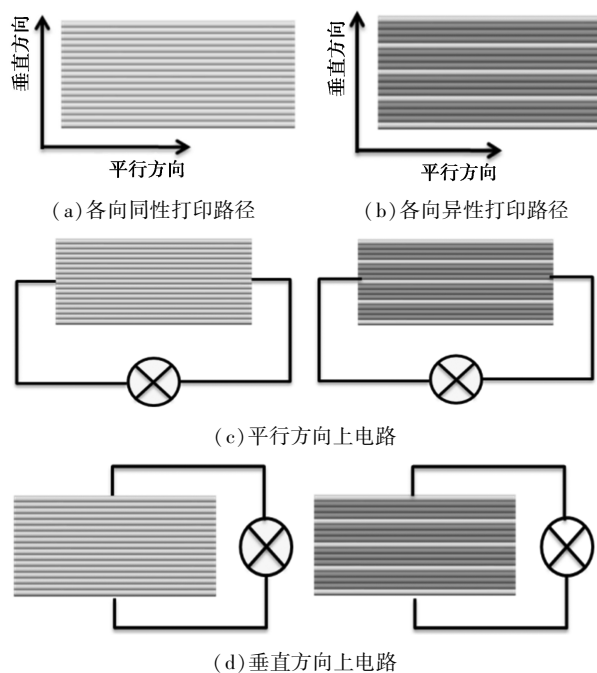
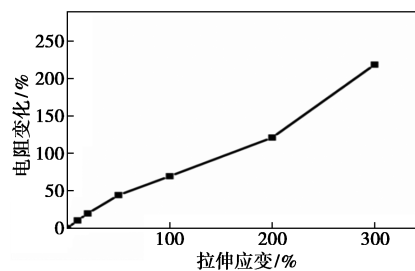


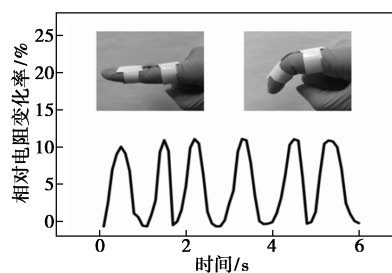
图 10 3D 打印方形样条路径设计示意图

3.10 3D 打印导电样条电学性能表征

对 Ag NWs/PAM 凝胶打印构件进行电学性能测试,观察不同拉伸应变下电阻的变化,结果如图 11 所示。从图 11(a)可以看出,随着拉伸倍数的增加,电阻变化越大。当拉伸应变为 300%时,电阻变化为 218.4%,这是由于较大的拉伸应变使得凝胶体系内部 Ag NWs 间距增加,线与线间连接点减少,因此电阻增加。将该导电构件作为应变传感器佩戴在手指上,如图 11(b)所示,进行 6 次手指弯曲运动后得到与运动频率一致的电信号曲线。将导电凝胶



(a) 打印构件在不同拉伸应变下电阻变化



(b) 3D 打印应变传感器对手指弯曲运动的监测

图 11 3D 打印构件电学性能

与 3D 打印技术结合,为实现定制化精准监测提供了新的思路。

4 结论

将末端含巯基的线型 PAM 与一维无机 Ag NWs 结合制备具有良好打印性能的 Ag NWs/PAM 水凝胶。利用 DIW 打印的凝胶构件较未打印的凝胶具有更高的机械性能,其断裂应变高达 474%,断裂强度高达 0.96 MPa。由于聚合物中大量动态氢键的存在,使其在不接受外界任何刺激的情况下实现自修复,自修复效率为 74.8%。通过各向异性打印路径的设计,证明了 Ag NWs/PAM 水凝胶的导电性能。将该油墨与 3D 打印技术结合用作应变传感器,可以更加精准便捷的监测人体手指运动,该研究设计为智能服装、柔性传感器应用提供了一种新的策略。

参考文献

- [1] Zhou L Y, Fu J, He Y. A Review of 3D printing technologies for soft polymer materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30 (28): 2000187.
- [2] Valot L, Martinez J, Mehdi A, et al. Chemical insights into bioinks for 3D printing [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48 (15): 4049–4086.
- [3] Ge G, Wang Q, Zhang Y Z, et al. 3D Printing of hydrogels for stretchable ionotronic devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (52): 2107437.
- [4] Wangler T, Roussel N, Bos F P, et al. Digital concrete: A review [J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 123: 105780.
- [5] Zhang C, Nerella V N, Krishna A, et al. Mix design concepts for 3D printable concrete: A review [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 122: 104155.
- [6] Fisch P, Broguiere N, Finkielstein S, et al. Bioprinting of cartilaginous auricular constructs utilizing an enzymatically crosslinkable bioink [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (16): 2008261.
- [7] De Melo B A G, Jodat Y A, Cruz E M, et al. Strategies to use fibrinogen as bioink for 3D bioprinting fibrin-based soft and hard tissues [J]. *Acta Biomaterialia*, 2020, 117: 60–76.
- [8] Park Y G, Yun I, Chung W G, et al. High-resolution 3D printing for electronics [J]. *Advanced Science*, 2022, 9 (8): e2104623.
- [9] 师平, 白亚琼. 3D 打印技术在食品加工领域中的应用 [J]. *食品工业*, 2021, 42 (10): 231–235.
- [10] 中良. 3D 打印在航空制造中的应用与创新 [J]. *世界制造技术与装备市场*, 2019, (2): 90–94.
- [11] Ngo T D, Kashani A, Imbalzano G, et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 143: 172–196.
- [12] Bom S, Martins A M, Ribeiro H M, et al. Diving into 3D (bio) printing: A revolutionary tool to customize the production of drug and cell-based systems for skin delivery [J]. *International Journal Pharmaceutics*, 2021, 605: 120794.
- [13] Lewis J A. Direct ink writing of 3D functional materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16 (17): 2193–2204.
- [14] Rafiee M, Farahani R D, Therriault D. Multi-material 3D and 4D printing: A survey [J]. *Advanced Science*, 2020, 7 (12): 1902307.
- [15] Yuan S, Shen F, Chua C K, et al. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 91: 141–168.
- [16] Placone J K, Engler A J. Recent advances in extrusion-based 3D printing for biomedical applications [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2018, 7 (8): e1701161.
- [17] Azad M A, Olawuni D, Kimbell G, et al. Polymers for extrusion-based 3D printing of pharmaceuticals: A holistic materials-process perspective [J]. *Pharmaceutics*, 2020, 12 (2): 124.
- [18] Malda J, Visser J, Melchels F P, et al. 25th anniversary article: Engineering hydrogels for biofabrication [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (36): 5011–5028.
- [19] Cooke M E, Rosenzweig D H. The rheology of direct and suspended extrusion bioprinting [J]. *APL Bioengineering*, 2021, 5 (1): 011502.
- [20] Hazur J, Detsch R, Karakaya E, et al. Improving alginate printability for biofabrication: Establishment of a universal and homogeneous pre-crosslinking technique [J]. *Biofabrication*, 2020, 12 (4): 045004.
- [21] Bom S, Ribeiro R, Ribeiro H M, et al. On the progress of hydrogel-based 3D printing: Correlating rheological properties with printing behaviour [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2022, 615: 121506.
- [22] Chimene D, Kaunas R, Gaharwar A K. Hydrogel bioink reinforcement for additive manufacturing: A focused review of emerging strategies [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32 (1): e1902026.
- [23] Ding A, Jeon O, Cleveland D, et al. Jammed micro-flake hydrogel for four-dimensional living cell bioprinting [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34 (15): e2109394.
- [24] Rastin H, Ormsby R T, Atkins G J, et al. 3D bioprinting of methylcellulose/gelatin-methacryloyl (MC/GelMA) bioink with high shape integrity [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3 (3): 1815–1826.
- [25] Chan C L C, Lei I M, Van De Kerkhof G T, et al. 3D printing of liquid crystalline hydroxypropyl cellulose—toward tunable and sustainable volumetric photonic structures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32 (15): 2108566.
- [26] Chen K, Kuang X, Li V, et al. Fabrication of tough epoxy with shape memory effects by UV-assisted direct-ink write printing [J]. *Soft Matter*, 2018, 14 (10): 1879–1886.
- [27] Layani M, Wang X, Magdassi S. Novel materials for 3D printing by photopolymerization [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (41): e1706344.
- [28] Elder B, Neupane R, Tokita E, et al. Nanomaterial patterning in 3D printing [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32 (17): e1907142.
- [29] Jiu J, Araki T, Wang J, et al. Facile synthesis of very-long silver nanowires for transparent electrodes [J]. *Journal Materials Chemistry A*, 2014, 2 (18): 6326–6330.
- [30] Sood A K, Ohdar R K, Mahapatra S S. Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts [J]. *Materials & Design*, 2010, 31 (1): 287–295. ■