

纳米纤维素基 3D 打印材料的研究进展



作者简介：周柯宇女士，在读本科生；研究方向：生物质资源利用。

周柯宇 刘 坤 刘星彤 司传领*
(天津科技大学天津市制浆造纸重点实验室, 天津, 300457)

摘 要：3D 打印是一种以数字模型文件作为基础的快速成型技术，采用可粘合材料，通过逐层打印的方式可构建物体。本文介绍了纳米纤维素的特点与纳米纤维素基 3D 打印材料的现状，重点总结了纳米纤维素基 3D 打印材料在不同领域的应用，如生物医药、食品包装、柔性导电材料等，并对纳米纤维素基 3D 打印材料的发展进行了展望。

关键词：3D 打印；纳米纤维素；生物医药；食品包装；柔性导电材料

中图分类号：TS72 **文献标识码：**A **DOI:** 10.11980/j.issn.0254-508X.2023.05.009

Research Progress of Nanocellulose-based 3D Printing Materials

ZHOU Keyu LIU Kun LIU Xingtong SI Chuanling*

(Tianjin Key Lab of Pulp and Paper, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin, 300457)

(*E-mail: sichli@tust.edu.cn)

Abstract: 3D printing is a rapid prototyping technology based on digital model files, using adhesive materials to construct objects layer by layer. Herein, the characteristics of nanocellulose and the current status of nanocellulose-based 3D printing materials were introduced, the applications of nanocellulose-based 3D printing materials in different fields were summarized, such as biomedicine, food packaging, flexible conductive materials, etc. Finally, an outlook on the development of nanocellulose-based 3D printing materials was provided.

Key words: 3D printing; nanocellulose; biomedicine; food packaging; flexible conductive materials

随着生产力的不断发展和生产要求的逐渐严苛，现代化生产的不断提升使得传统工艺生产很难满足其不断严苛的要求，3D 打印技术的提出不仅能满足现代化生产的要求，也为现代化生产提供了新方向。3D 打印技术作为一种新兴的技术，具有生产周期短、产品精度准确、自动化程度高、生产成本低、原料易获取等优点^[1]，成为了研究人员的关注重点。目前，3D 打印技术已经逐步替代许多高新技术产业的传统技术，已在生物医学^[2-4]、柔性电极^[5-7]、食品包装^[8-10]等领域被广泛应用。

现已被应用的 3D 打印技术主要包括熔融沉积成形 (FDM)、三维喷绘技术 (3DP)、光固化立体成形 (SLA)、分层实体制造 (LOM)、电子束选区熔化 (EBM)、激光选区熔化 (SLM)、选择性激光烧结 (SLS)、电子束熔丝沉积成形 (EBF) 等^[11-12]。其中 FDM 技术是最常见且普遍用于工业生产中的技术，其主要原理是加热成形材料和支撑材料至熔融状态，

在建立的数学模型和轮廓信息的基础上，通过喷嘴在设定好的填充轨迹上做平面运动，从而达到层层堆积的效果，在得到完整产品后对支撑材料进行剔除，形成最终的产品。针对不同的 3D 打印技术，需要采用不同的 3D 打印材料，这些材料主要包括液态光敏树脂材料、热塑性材料、粉末材料和陶瓷材料。其中液态光敏树脂材料具有固化速度快、制备简单、能耗低的特点，可用于 SLA 技术，是一种具有发展潜力的新兴 3D 打印材料，但由于其会挥发强烈的刺鼻气味，在工业生产中具有一定的操作难度^[11]。此外，粉末材料是 SLS 技术和 3DP 技术所需的主要 3D 打印材料，包括陶瓷粉末和金属粉末，其中陶瓷材料具有硬而脆

收稿日期：2022-03-08（修改稿）

基金项目：天津科技大学市级大学生创新创业训练计划项目 (202210057076)。

*通信作者：司传领，教授，博士生导师；研究方向：制浆造纸、木材化学、生物质精炼、天然产物化学。

的特点,具有一定的加工难度,且由于陶瓷加工工艺并不成熟,因此还未实现工业化生产,金属粉末作为传统的3D打印材料具有良好的导电性能和成形性能,逐步成为3D打印材料领域的研究重点并得到迅速发展,但也因其制备条件要求严苛,如粉末纯净度高、粉末颗粒球形度好、氧含量低等要求,原料的不可再生,制作成本高昂^[13],也限制了其在3D打印领域的发展和工业化生产的实现。由此可以看出,虽然3D打印技术作为新兴技术备受人们的关注和学术界的研究,但由于其原料的限制性,使其很难突破现有技术壁垒,这促使相关研究者去探寻一种新的材料,使其不仅可以克服3D打印原料存在的不可再生性、难以工业化生产、成本高的问题,同时也能最大程度保留3D打印材料的优质性能。

纤维素是一种天然高分子材料,广泛存在于植物纤维中,而纳米纤维素则是由纤维素制备的具有纳米尺度的材料。纳米纤维素具有稳定的椅式构型,表现出良好的力学性能、出色的流变性能和良好的生物相容性^[14-16]。现已提出的制备纳米纤维素的方法包括酸水解法(包括强酸、有机酸等)、机械法、生物法(酶水解法)、溶剂法、离子液体法和静电纺丝法等^[17]。相较于传统的3D打印材料,纳米纤维素的原料易得且价格更低廉、对环境友好,同时也满足了原料可再生的可持续发展政策要求。此外,纳米纤维素具有良好的力学性能,可以作为增强材料与传统3D打印材料复合,从而改善3D打印材料的相关性能。因此,纳米纤维素有望作为3D打印增强材料,使3D打印技术得到进一步发展。

综上所述,纳米纤维素作为一种环境友好,且具有良好的力学性能及生物相容性的材料,在生物医药、组织工程、柔性电极和食品包装等领域具有巨大的发展潜力,为3D打印材料领域的发展提供了新的思路 and 方向,因此,本文主要对纳米纤维素基3D打印材料进行综合论述。

1 纳米纤维素

纤维素是以 β -D-吡喃式葡萄糖作为基本单元,并通过 β -1,4-糖苷键连接形成的线形高分子化合物,是自然界中可提取的最丰富的可再生高分子化合物,具有无毒、可降解、绿色环保的特性,满足了当下可持续发展的国家政策^[18]。

纳米纤维素保留了天然纤维素的特性,同时也具有纳米材料的诸多特性,如密度低(低至 1.6 g/cm^3)、高拉伸强度和弹性模量($130\sim 150\text{ GPa}$)、比表面积大

(可达数百 m^2/g)等^[19]。根据纤维素的原料、加工条件、尺寸、功能和制备方法等的不同,纳米纤维素主要分为3类:纤维素纳米晶体(CNC)、纤维素纳米纤丝(CNF)和细菌纤维素(BC),本文主要介绍以CNC和CNF作为增强材料的纳米纤维素基3D打印材料。

1.1 纤维素纳米晶体

纤维素纳米晶体(CNC)通常具有棒状或须状结构,直径为 $2\sim 20\text{ nm}$,长度达 $100\sim 500\text{ nm}$,CNC所具有的特殊纳米结构,使其展现出出色的机械性能,即高轴向刚度和高拉伸强度^[20]。因此,CNC通常作为一种增强材料用于制备复合材料,在保证原有材料的特殊性能下,提高材料整体的机械性能。

1.2 纤维素纳米纤丝

纤维素纳米纤丝(CNF)即直径为几十纳米,长度为十几微米的高长径比的纳米纤维素纤维。CNF表面存在大量的一OH,其纤维与纤维之间可发生氢键联接,形成稳定的立体网状结构,所以CNF具有良好的机械性能,可以作为一种增强材料^[14-16],用于强化产品的机械性能。

2 纳米纤维素基3D打印材料的制备方法

近年来,关于纳米纤维素基材料的研究逐渐增多^[21-22],纳米纤维素具有优异的力学性能、良好的生物相容性、表面基团可调性、低细胞毒性、可降解性和可再生性,在3D打印材料中得到广泛的应用,而根据纳米纤维素可以制备水凝胶的特点及上述的特性,纳米纤维素基3D打印材料的制备方法主要分为生物打印和熔融沉积成形(FDM技术)。

纳米纤维素基水凝胶具有可以交联、良好生物相容的特性,故多被用于3D打印中生物兼容墨水(即生物墨水)的制备。通常生物墨水3D打印(即生物打印技术)遵循以下3个步骤:①模型的设计和创建;②使用生物墨水进行打印;③原位和(或)后期印刷进行交联,用以稳定打印结构。生物打印的关键是:①保证油墨流动的同时保持其打印形状流变性能稳定,防止单丝变形;②生物墨水在室温下可以短时间内在低浓度光引发剂或低强度紫外线的条件下发生交联,如利用生物打印技术打印2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)氧化CNF水凝胶支架^[23]。值得关注的是,生物打印技术使用的生物墨水可以直接搭载活细胞,并通过3D打印技术直接进行支架构建,而不需要活细胞在支架制成后再进行种植,以此可以精确控制支架中的细胞及其他生物活性成分的空间分布。因此,纳米纤维素基水凝胶3D打印材料在生物

医药领域存在着巨大的应用潜力。

FDM技术是一种典型的3D打印技术,其主要原理是熔融态的3D打印材料通过喷嘴挤出,层层堆叠在打印平台,从而打印出所需的产品。FDM打印材料大部分为热塑性材料,如聚酰胺、聚乳酸、聚乙烯醇和金属等^[24],而纳米纤维素则在大多数情况下作为增强材料,以此来制备FDM打印的复合材料。如通过改善界面相容性制备纳米纤维素/聚乳酸复合材料^[17]。

3 纳米纤维素基3D打印材料的应用

3.1 生物医药

由于纳米纤维素具有良好的力学性能和生物相容性,故在近期的纳米纤维素研究中被广泛应用于生物医药领域,包括组织工程、创伤敷料等方面。同时,近年来3D打印技术得到了快速的发展,纳米纤维素也逐渐被应用于研发新型3D打印材料并用于生物医药领域。

3.1.1 创伤敷料

由于医学上对伤口包扎的要求苛刻,需要创伤敷料具有吸收渗出液、保持水分、无致敏因子和抑制细菌生长的特性。同时由于不同的伤口对创伤敷料的要求不尽相同,故现在需要探索出满足不同需求的创伤敷料^[25]。

Fourmann等人^[26]提出了一种具有抗菌性能的聚(N-异丙基丙烯酰胺)(NIPAM)纳米纤维素增强水凝胶,即纳米纤维素-NIPAM水凝胶,并利用直接墨水书写(DIW)技术进行3D打印,可制备出微观结构具有高度各向异性的材料,加入甲基丙烯酸酯基团修饰的 ϵ -聚赖氨酸纳米纤维素基水凝胶,通过DIW从而达到45°倾角的自支撑复杂结构的材料。选择适当直径的打印针和纳米纤维素(质量分数20%)含量进行组合,

即可以在打印的长丝中获得高度对齐的CNC,以此来达到高度的各向异性,如图1所示,纳米纤维素-NIPAM水凝胶展现出较高的各向异性。与纯水凝胶材料相比,添加20% CNC的水凝胶样品,杨氏模量从70 Pa增加至13~16.6 kPa,后者的杨氏模量增加了约236倍,力学性能得到了质的提升,若CNC添加量提升至25%,则CNC基水凝胶力学性能增强更为显著,高出纯水凝胶杨氏模量近3个数量级。结果表明,纳米纤维素含量高达35%时,纳米纤维素-NIPAM水凝胶中CNC或CNF的形态可以发生改变,从而可沿特定方向调整打印结构的机械性能。由于这种新型油墨具有高度的纳米纤维素排列性,因此,可以制备具有复杂结构(角度和纹理)和可编程自形状驱动的水凝胶结构,从而应用于伤口愈合领域,并可以根据伤口的特性对油墨的组分进行调整以此来辅助伤口愈合,在复合水凝胶生物医学领域中具有发展潜力。

Xu等人^[27]首次提出两步交联的纳米纤维素水凝胶支架的3D打印方法。图2为CNF基水凝胶3D打印示意图,加入纳米纤维素后,水凝胶支架的机械强度达3~8 kPa,并可以根据1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDDE)来进行调整。由于纳米纤维素具有较强的机械强度,且与天然组织中的细胞外基质(EMC)结构相似,纳米纤维素更适用于作为辅助伤口愈合的创伤敷料。实验利用分离出的人真皮成纤维细胞(HDF)来测试支架是否能辅助伤口愈合(即细胞的生存、黏附和增殖),与2D对照样品相比,3D打印的支架在较长的潜伏期中支持细胞的增殖,培养细胞3天后,3D支架中HDF的数量是2D对照组的2~4倍,同时影响细胞增殖的因素还有支架的空间结构,15层(3 mm)的支架比11层(2 mm)的支架更能支持细胞增殖。故纳米纤维素基3D打印材料在伤口愈



图1 (a) 3D打印纳米纤维素-NIPAM水凝胶双层条带组合^[26]; (b) 打印的图案(方法为45°/135°填充)发生各向异性驱动的演变图^[26]

Fig. 1 (a) 3D printed nanocellulose-NIPAM hydrogel double-layer strip combination^[26]; (b) pictures of the evolution of the anisotropic actuation of the printing pattern (45°/135° filling)^[26]

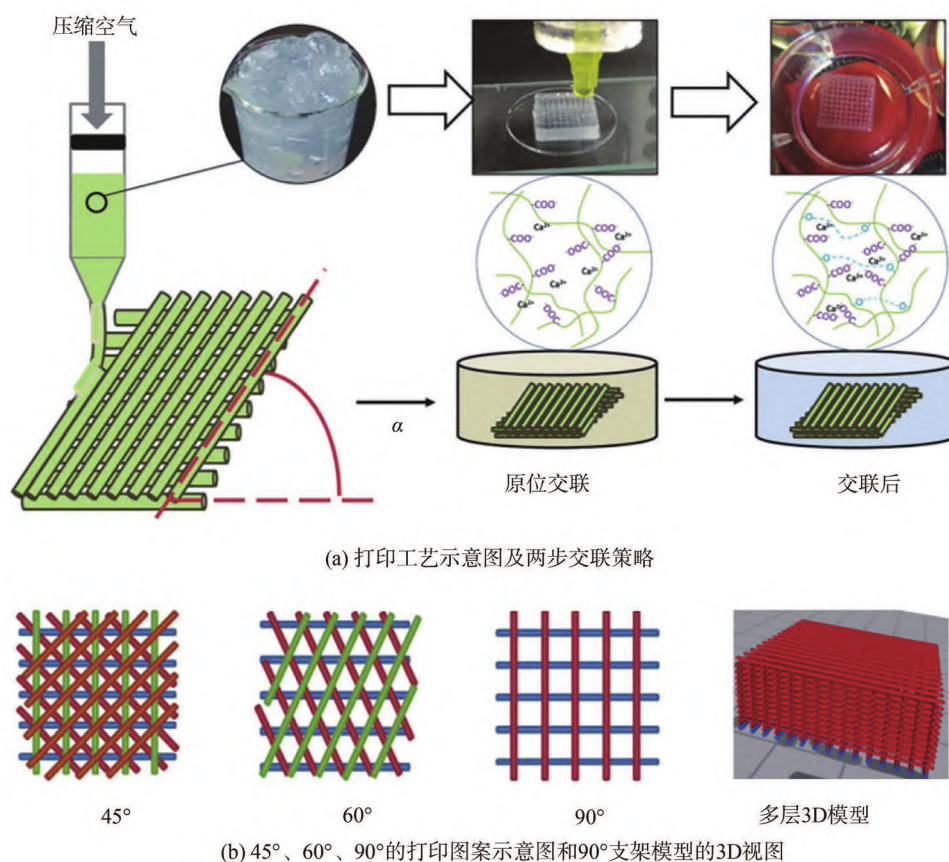

 图2 CNF基水凝胶3D打印示意图^[27]

 Fig. 2 Schematic diagram of CNF-based hydrogel 3D printing^[27]

合、再生和组织修复方面具有巨大的潜力。

Rees 等人^[28]提出2种制备纳米纤维素基水凝胶的方法，分别是采取TEMPO介导氧化与羧甲基化和高碘酸盐氧化相结合的方法。后者制备的水凝胶中所含的纳米纤维素短且均匀（宽度<20 nm，长度<200 nm），较短的纳米纤维素在一定程度上可以降低纳米纤维素间的黏度，从而具有较好的流变性能，更适合作为生物墨水进行生物打印。实验提出将纳米纤维素材料质量分数稀释至0.4%后除菌，将悬浮液置于600 nm (OD₆₀₀)的样品上，并接种20 μL的铜铝假单胞菌（常见伤口病原体），在37℃下培育，并测定样品中细菌的数量，结果表明，细菌的数量并没有显著增加，从而证明纳米纤维素悬浮液对细菌的生长增殖具有一定的抑制作用。

Xu 等人^[29]提出了一种低浓度生物墨水，即TEMPO-CNF和甲基丙烯酸明胶（GelMA）混合所制备的墨水。由于2种聚合物之间存在较强的相互作用，故在较低的浓度下也可以发生交联，从而形成结构稳定的支架，支架的机械强度在2.5~5 kPa内调

整。实验提出恰当的GelMA质量浓度可以增强小鼠胚胎成纤维细胞（3T3成纤维细胞）的细胞增殖活性，如图3(a)所示。对于CNF单组分油墨打印的支架3T3成纤维细胞的增殖能力则根据支架的机械强度来进行调节，从图3(b)可以更直观地观察到细胞在不同机械强度支架下的增殖情况。

3.1.2 组织工程

组织工程作为细胞生物学和材料科学相结合的新兴学科，其基本原理为用特殊的培育方法将从组织中分离的种子细胞在体外进行培养扩增，并与支架材料按一定比例混合，形成可以使细胞黏附在支架上的细胞-材料复合物，最后在机体中的受损部位上植入复合物，最终形成相应的组织或器官。

工程中所需的支架需要具有以下特性：①良好的生物相容性；②无毒性；③可吸收或可降解。而以水凝胶形式存在的纳米纤维素具有低细胞毒性、良好的生物相容性和与天然组织中的细胞外基质（ECM）结构的相似性，使得纳米纤维素作为组织工程的支架成为可能。

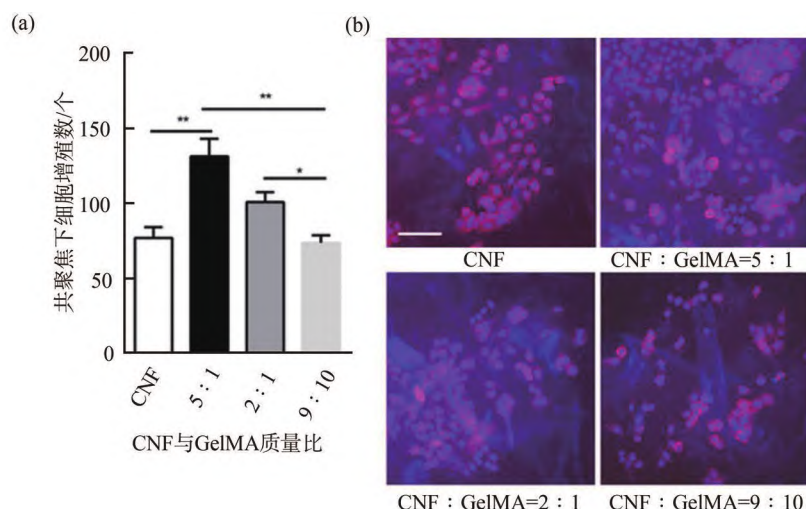


图3 (a) 小鼠胚胎成纤维细胞(3T3成纤维细胞)在支架中培养3天后测量的细胞增殖情况^[29];
(b) 代表性共聚焦图像^[29]

Fig. 3 (a) Cell proliferation measured after 3 days of culture of 3T3 fibroblasts in scaffolds^[29];
(b) representative confocal images^[29]

Patel 等人^[30]提出了利用物理交联工艺制备海藻酸盐/明胶/CNC水凝胶(图4(a)),作为3D打印的生物墨水(图4(b))来制备组织工程的支架,3D打印示意图如图4(c)所示。实验中测定了支架的机械强度,并利用人骨髓间充质干细胞(hBMSCs)来测定支架的生物相容性。结果表明,加入CNC的复合水凝胶相较于纯聚合物水凝胶,机械强度得到了较大的提升。同时,随着CNC含量增加,杨氏模量值也会增大,表明CNC的加入可以增强水凝胶内界面的相互作用,从而达到较高的机械强度。而相比于纯聚合物支架,复合支架

作为介质时,hBMSCs显现出更强的细胞活力,因为复合支架的表面形貌比纯聚合物支架更为粗糙,从而改善营养物质和代谢产物的交换达到促进细胞活性的作用。同时支架的矿化潜力也是实验的关键,支架可以起到促进矿化的作用,从而促使干细胞的分化达到骨再生的目的,与纯聚合物支架相比,CNC复合支架的矿化潜力得到提高,从而促进了矿化,使得CNC复合支架作为骨组织工程的生物材料成为可能。

Markstedt 等人^[31]提出利用CNF和海藻酸盐制备生物打印墨水应用于细胞活体软组织3D生物打印

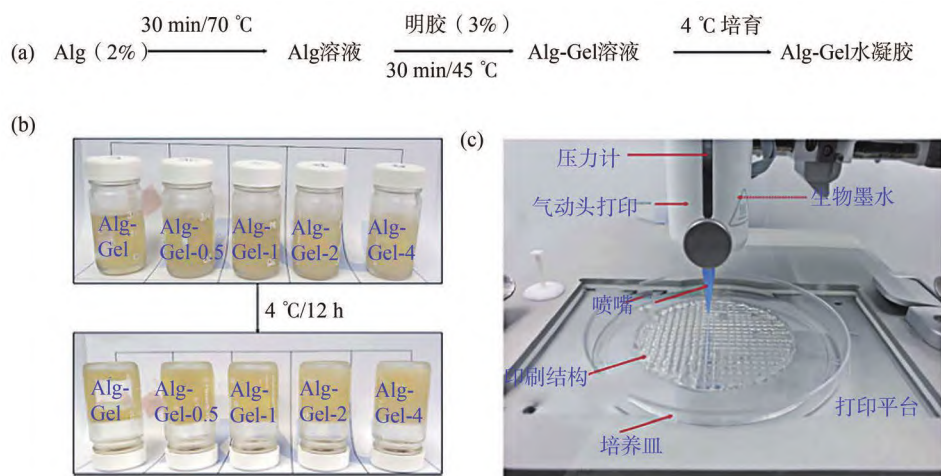


图4 (a) 水凝胶制备示意图^[30]; (b) 4 °C放置12 h前后制备的水凝胶^[30]; (c) 使用3D打印结构的打印机不同部分的演示^[30]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of hydrogel preparation^[30]; (b) hydrogel prepared before and after 12 h incubation at 4 °C^[30];
(c) demonstration of different parts of the printer using 3D printed structures^[30]

的研究, 不仅研究了不同 3D 打印材料所打印的模型网格, 并参考解剖学中的软骨结构, 如人耳和羊半月板, 进行 3D 打印, 如图 5 所示, 从而测定人类软骨细胞在打印结构中的细胞活性。结果表明, 人类软骨细胞在打印结构中分别培养 1 天和 7 天后的细胞活性分别为 73% 和 86%。从而也表明, 纳米纤维素基生物墨水所打印的结构具有良好的生物相容性和低细胞毒性, 可以促使细胞的增殖, 从而达到组织的修复和愈合。

雒文彬^[32]通过加入 CNF 对明胶-海藻酸钠水凝胶进行改良, 制备了生物墨水, 用于韧带-股骨界面细胞成分的生物打印。改良后的生物墨水具有较好的自支撑性, 可实现复杂的仿生结构打印, 同时在流变性能和机械性能上也得到显著的提升。对打印样品中成活和死亡的成骨细胞与纤维软骨细胞进行染色, 并对其代谢速率进行测定, 结果表明, 上述 2 种细胞在打印样品时均保持了良好的细胞活性, 同时免疫组化染

色证明打印样品在体外培养时分泌和积累了与界面结构相关的细胞外基质, 展现了韧带-股骨界面细胞成分良好的生物相容性。

3.2 柔性导电材料

随着可穿戴电子产品以及高新电子产品的不断兴起, 市场对可拉伸电池的需求不断增加, 但因为电池组件本身的特性, 导致可拉伸电池的研究仍存在巨大的挑战^[19], 而纳米纤维素具有一定的可拉伸性且可以与导电的活性材料进行复合而不影响其本身的性能, 从而为可拉伸电池的研究提供了新的发展方向。

Qian 等人^[33]提出了一种简单制备可拉伸电池的方法, 将活性材料与 CNF 进行复合, 通过 3D 打印技术制备了可拉伸的锂离子电池电极和分离器, 如图 6(a) 所示。结果表明, 制备的电极和分离器达 50% 的可逆拉伸, 同时经过 50 次拉伸循环后, 拉伸 50% 的电极电阻仅增加了 3%。值得注意的是, 3D 打印技术可以任意调整组件的结构, 设定 3D 打印为蛇形结构可

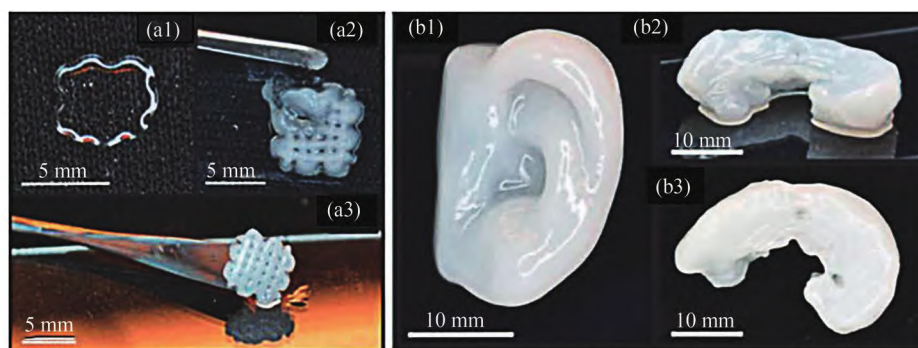


图 5 CNF/海藻酸盐生物墨水打印的特定结构和生物软组织^[31]

Fig. 5 Specific structures and biosoft tissues printed with nanocellulose-based bio-inks^[31]

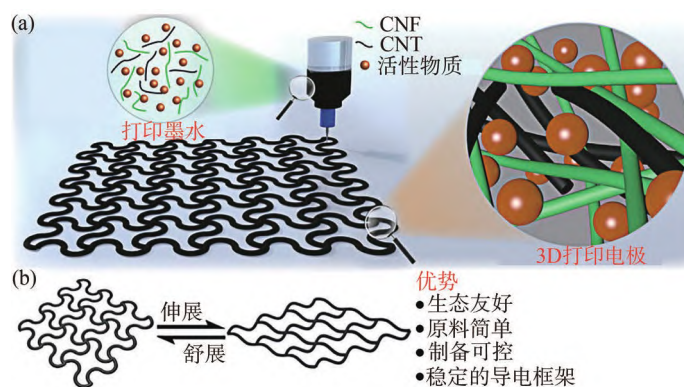


图 6 (a) 用于 3D 打印可拉伸电池组件的墨水组成和形态特征^[33]; (b) 可拉伸电池的优点^[33]

Fig. 6 (a) Composition and morphological characteristics of the ink used to 3D print stretchable battery components^[33]; (b) advantages of the resulting stretchable battery^[33]

以使组件具有优异的可变形性,如图6(b)所示。从而展现出纳米纤维素基可拉伸电池在可穿戴电子产品和精密电子产品领域具有巨大的应用潜力。

Kuzmenko 等人^[34]制备了一种可用于3D打印神经网络且具有导电纳米结构的生物墨水,并将其用于生物打印,其可打印出一定结构并将神经细胞植入结构中,用以探究导电材料对神经细胞生长的影响。实验提出将CNF与碳纳米管(CNT)混合制备墨水,并打印出直径<1 mm的指引线,指引线的电导率达0.38 S/cm。将人神经母细胞瘤细胞(SH-SY5Y细胞)作为研究对象,用于神经细胞的生长研究。结果表明,如图7(a)所示,细胞在CNF/CNT指引线上表现出较强的附着、增殖和分化能力。同时也存在较高的细胞活性和细胞存

活率,如图7(b)所示。

3.3 食品包装

可缓冲抑菌的包装是保证果蔬储运保持新鲜的关键,近年来使用纳米纤维素作为食品包装的研究逐渐增多,而3D打印技术的加入也为果蔬包装提供了新方向。

Zhou 等人^[35]利用3D打印技术将羧甲基纳米纤维素、甘油和丙烯酰胺衍生物作为外壳,壳聚糖/AgNPs固定在核心,制备具有壳结构的缓冲抑菌双功能包装气凝胶(CNGA/C-AgNPs)。结果表明,该气凝胶具有良好的缓冲和回弹性能,其平均压缩回弹率在90%以上。图8(a)为AgNPs释放实验的示意图,图8(b)~图8(d)为AgNPs在不同pH值条件下的累积释放速率,以此探

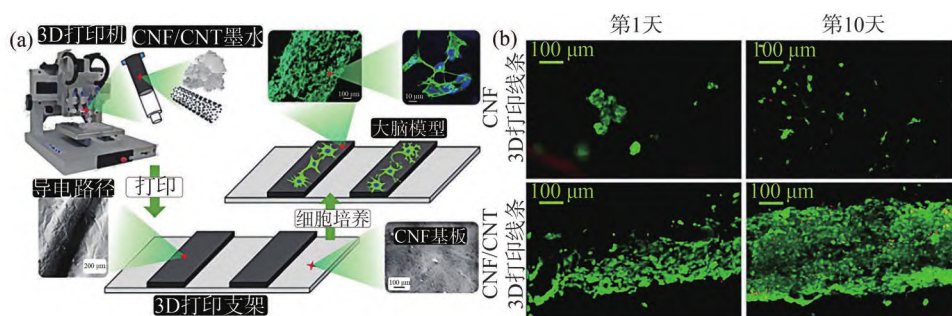


图7 (a)神经网络支架制造的示意图^[34]; (b) SH-SY5Y细胞分别在CNF和CNF/CNT支架上培养1天和10天的成活细胞与死亡细胞染色^[34]

Fig. 7 (a) Schematic diagram of cellulose nanofiber-based scaffold manufacturing^[34]; (b) SH-SY5Y cells cultured on CNF and CNF/CNT scaffolds for 1 and 10 days, respectively^[34]

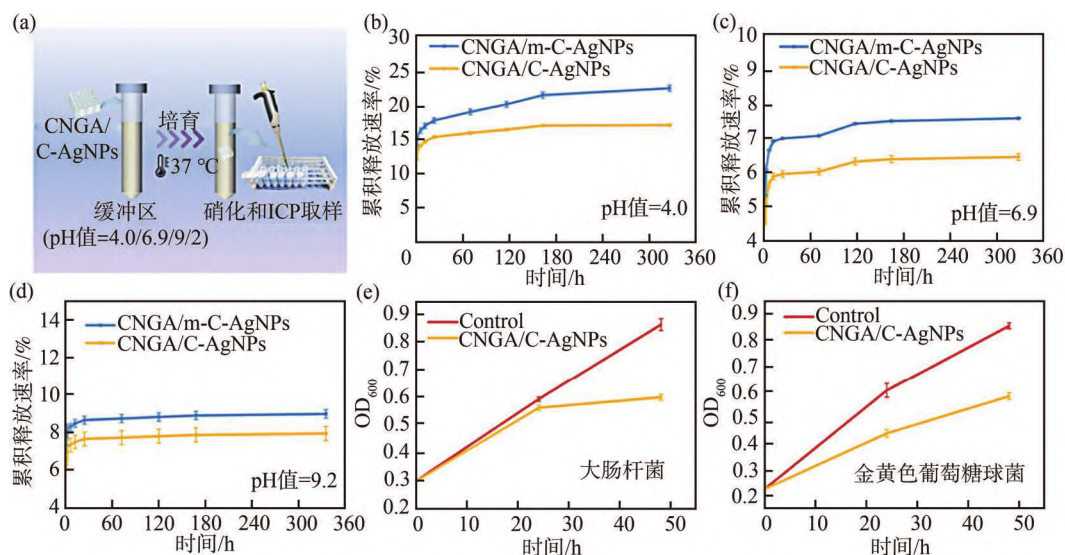


图8 (a) Ag释放实验示意图^[35]; (b)~(d)不同pH值条件下AgNPs的累积释放速率^[35]; (e)和(f)分别为大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的OD₆₀₀曲线^[35]

Fig. 8 (a) Ag release experiment schematic^[35]; (b)~(d) cumulative release rates of silver nanoparticles under different pH value conditions^[35]; (e)~(f) OD₆₀₀ curves of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*^[35]

究不同环境下气凝胶的抑菌效果。如图8(e)和图8(f)所示,气凝胶中的AgNPs对大肠杆菌和金色葡萄糖菌有明显的抑菌效果,同时因为纳米纤维素作为外壳,使得气凝胶包装具有可生物降解性,而3D打印的可调节性,使气凝胶包装的制备更具有灵活性,可以根据果蔬设计不同的空间结构来满足果蔬的保鲜要求。

4 结 语

纳米纤维素作为自然界最丰富的天然高分子聚合物,具有可降解性和可再生性,符合当下社会可持续发展的政策。3D打印技术的出现和应用也为纳米纤维素更高质量的利用提供了一个新的窗口,其对纳米纤维素的发展提供了强大推力,使得纳米纤维素在今后应用于功能性材料和高新技术产业成为可能。纳米纤维素作为生物质基3D打印材料在生物医学、导电材料和食品包装等领域的发展中有巨大的应用可能性,同时,纳米纤维素在3D打印材料上的应用也为3D新型材料的开发提供了新的思路。

纳米纤维素在3D打印材料中的研究正处于起步阶段,如何发挥纳米纤维素生物相容性、低细胞毒性、优异的机械性能等特点;如何将纳米纤维素与其他特性材料复合;如何设计3D打印的方法以发挥材料的特性,仍是研究者需要关注和攻克的难题。

参 考 文 献

- [1] 孟 伟. 3D打印技术及应用趋势分析[J]. 科技创新与应用, 2021, 339(11): 146-148.
MENG W. Analysis of 3D printing technology and application trends[J]. Technology Innovation and Application, 2021, 339(11): 146-148.
- [2] 郑 坤, 许苑晶, 于文强, 等. 3D打印医工结合门诊在数字医学临床实践教学中的应用[J]. 中国组织工程研究, 2022, 26(15): 2317-2322.
ZHEN K, XU Y J, YU W Q, et al. Application of 3D printing medical-engineering outpatient clinic in digital medicine clinical practice teaching [J]. Chinese Tissue Engineering Research, 2022, 26(15): 2317-2322.
- [3] Xu C, Dai G, Hong Y. Recent advances in high-strength and elastic hydrogels for 3D printing in biomedical applications [J]. Acta Biomaterialia, 2019, 95: 50-59.
- [4] Seoane-Viaño I, Januskaite P, Alvarez-Lorenzo C, et al. Semi-solid extrusion 3D printing in drug delivery and biomedicine: Personalised solutions for healthcare challenges [J]. Journal of Controlled Release, 2021, 332: 367-389.
- [5] 齐习猛. 基于电场驱动微3D打印的嵌入式银网格柔性透明电极制造[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2021.
QI X M. Fabrication of embedded silver grid flexible transparent electrode based on electric field-driven micro-3D printing [D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2021.
- [6] Zhang M, Mei H, Chang P, et al. 3D printing of structured electrodes for rechargeable batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(21): 10670-10694.
- [7] Yang J, Cao Q, Tang X, et al. 3D-printed highly stretchable conducting polymer electrodes for flexible supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(35): 19649-19658.
- [8] 肖 婕. 基于3D打印技术的中空包装容器的设计与研制——以冷冻饮品为例[J]. 上海包装, 2020, 301(2): 62-67.
XIAO J. Design and development of hollow packaging containers based on 3D printing technology—Take frozen drinks as an example [J]. Shanghai Packaging, 2020, 301(2): 62-67.
- [9] Nida S, Moses J A, Anandharamakrishnan C. 3D printed food package casings from sugarcane bagasse: a waste valorization study [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, DOI: 10. 1007/s13399-021-01982-0.
- [10] Nachal N, Moses J A, Karthik P, et al. Applications of 3D printing in food processing [J]. Food Engineering Reviews, 2019, 11(3): 123-141.
- [11] 王延庆, 沈竞兴, 吴海全. 3D打印材料应用和研究现状[J]. 航空材料学报, 2016, 36(4): 89-98.
WANG Y Q, SHEN J X, WU H Q. Application and research status of 3D printing materials [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(4): 89-98.
- [12] 张学军, 唐思熠, 肇恒跃, 等. 3D打印技术研究现状和关键技术[J]. 材料工程, 2016, 44(2): 122-128.
ZHANG X J, TANG S Y, ZHAO H Y, et al. Research Status and Key Technologies of 3D Printing [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(2): 122-128.
- [13] 杜宇雷, 孙菲菲, 原 光, 等. 3D打印材料的发展现状[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2014, 29(1): 20-24.
DU Y L, SUN F F, YUAN G, et al. The development status of 3D printing materials [J]. Journal of Xuzhou Institute of Technology (Natural Science Edition), 2014, 29(1): 20-24.
- [14] 张艳玲, 段 超, 董凤霞, 等. 纳米纤维素制备及产业化研究进展[J]. 中国造纸, 2021, 40(11): 79-89.
ZHANG Y L, DUAN C, DONG F X, et al. Research Progress in the Preparation and Industrialization of Nanocellulose [J]. China Pulp & Paper, 2021, 40(11): 79-89.
- [15] 杨 丹, 方 芳, 杨建安, 等. 纳米纤维素的制备及应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(12): 275-278.
YANG D, FANG F, YANG J A, et al. Research progress in the preparation and application of nanocellulose [J]. New Chemical Materials, 2022, 50(12): 275-278.
- [16] 李鑫琪, 陈京环, 刘金刚. 纳米纤维素及其在水性涂料中的应用研究进展[J]. 中国造纸, 2022, 41(8): 105-116.
LI X Q, CHEN J H, LIU J G. Progress in Nanocellulose and Its Application in Waterborne Coatings [J]. China Pulp & Paper, 2022, 41(8): 105-116.
- [17] 吴 寅, 李 岩. 3D打印纳米纤维素复合材料工艺与性能研究[C]//中国力学大会论文集(CCTAM 2019). 杭州: 中国力学学会, 2019: 13.
WU Y, LI Y. Research on the process and performance of 3D printing nanocellulose composites [C]. China Academic Journal Electronic Publishing House (CCTAM 2019). Hangzhou: Chinese Society of Mechanics, 2019: 13.
- [18] 朱亚崇, 吴朝军, 于冬梅, 等. 纳米纤维素制备方法的研究现状[J]. 中国造纸, 2020, 39(9): 74-83.
ZHU Y C, WU C J, YU D M, et al. Research Status of Nanocellulose

- Preparation Methods[J]. *China Pulp & Paper*, 2020, 39(9):74-83.
- [19] 刘 慰, 司传领, 杜海顺, 等. 纳米纤维素基水凝胶的制备及其在生物医学领域的应用进展[J]. *林业工程学报*, 2019, 4(5): 11-19.
- LIU W, SI C L, DU H S, et al. Advance in preparation of nanocellulose-based hydrogels and their biomedical applications[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(5): 11-19.
- [20] He X, Lu Q. Design and fabrication strategies of cellulose nanocrystal-based hydrogel and its highlighted application using 3D printing: A review [J]. *Carbohydrate Polymers*, DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.120351.
- [21] 罗嘉倩, 苏艳群, 刘金刚, 等. 纳米纤维素材料氧气与水蒸气阻隔性能的研究现状[J]. *中国造纸学报*, 2019, 34(3):61-70.
- LUO J Q, SU Y Q, LIU J G, et al. Research Status of Oxygen and Water Vapor Barrier Properties of Nanocellulose Materials [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2019, 34(3):61-70.
- [22] 李媛媛, 陈 晨, 焦 丽, 等. 纳米纤维素基材料在电子器件领域的应用研究进展[J]. *纤维素科学与技术*, 2015, 23(3): 69-76.
- LI Y Y, CHEN C, JIAO L, et al. Research progress on the application of nanocellulose-based materials in the field of electronic devices [J]. *Cellulose Science and Technology*, 2015, 23(3):69-76.
- [23] Kuzmenko V, Karabulut E, Pernevik E, et al. Tailormade conductive inks from cellulose nanofibrils for 3D printing of neural guidelines [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189: 22-30.
- [24] 赵晨飞, 张卓清, 王 军, 等. 植物纤维基3D打印线材的研究进展[J]. *纤维素科学与技术*, 2021, 29(2): 55-67.
- ZHAO C F, ZHANG Z Q, WANG J, et al. Research progress of plant fiber-based 3D printing filament[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2021, 29(2): 55-67.
- [25] 唐世钰, 杨 健, 杜 宏, 等. 纤维素纳米纤丝在生物质基3D打印材料中的应用研究[J]. *中国造纸*, 2021, 40(1): 95-105.
- TANG S Y, YANG J, DU H, et al. Study on the Application Progress of Cellulose Nanofibril in Bio-based 3D Printing Feedstocks[J]. *China Pulp & Paper*, 2021, 40(1): 95-105.
- [26] Fourmann O, Hausmann M K, Neels A, et al. 3D printing of shape-morphing and antibacterial anisotropic nanocellulose hydrogels [J]. *Carbohydrate Polymers*, DOI:10.1016/j.carbpol.2021.117716.
- [27] Xu C, Molino B Z, Wang X, et al. 3D printing of nanocellulose hydrogel scaffolds with tunable mechanical strength towards wound healing application [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(43): 7066-7075.
- [28] Rees A, Powell L C, Chinga-Carrasco G, et al. 3D bioprinting of carboxymethylated-periodate oxidized nanocellulose constructs for wound dressing applications [J]. *BioMed Research International*, DOI: 10.1155/2015/925757.
- [29] Xu W, Molino B Z, Cheng F, et al. On low-concentration inks formulated by nanocellulose assisted with gelatin methacrylate (GelMA) for 3D printing toward wound healing application [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9): 8838-8848.
- [30] Patel D K, Dutta S D, Shin W C, et al. Fabrication and characterization of 3D printable nanocellulose-based hydrogels for tissue engineering[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(13): 7466-7478.
- [31] Markstedt K, Mantas A, Tournier I, et al. 3D bioprinting human chondrocytes with nanocellulose-alginate bioink for cartilage tissue engineering applications [J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16(5): 1489-1496.
- [32] 锥文彬. 纤维素纳米纤维修饰的海藻酸钠-明胶生物墨水用于韧带-骨界面细胞成分的生物3D打印[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- LUO W B. Cellulose nanofiber-modified sodium alginate-gelatin bioink for bio-3D printing of ligament-bone interface cellular components[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [33] Qian J, Chen Q, Hong M, et al. Toward stretchable batteries: 3D-printed deformable electrodes and separator enabled by nanocellulose[J]. *Materials Today*, 2022, 54: 18-26.
- [34] Kuzmenko V, Karabulut E, Pernevik E, et al. Tailor-made conductive inks from cellulose nanofibrils for 3D printing of neural guidelines[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189: 22-30.
- [35] Zhou W, Fang J, Tang S, et al. 3D-printed nanocellulose-based cushioning-antibacterial dual-function food packaging aerogel [J]. *Molecules*, DOI:10.3390/molecules26123543. [CPP]

(责任编辑:董凤霞)