

# SLS 공정을 이용한 산업용 SFF 시스템용 신소재 고분자분말 개발

방영길<sup>†</sup>, 최기섭, 박창현, 김형일\*, 임병석\*, 김동수\*\*

## Development of New Polymer Powders for the Industrial SFF system by using SLS Process

Young-Kil Bang, Ki-Seop Choi, Chang Hyun Park, Hyung-Il Kim, Byung-Seok Lim,  
Dong-Soo Kim

**Key Words:** Selective Laser Sintering (SLS, 선택적 레이저 소결), Solid Freeform Fabrication(SFF, 임의형상 제작), Polymer powder(고분자 분말), Polyamide-6, 11, 12, 6/12(폴리아미드-6, 11, 12, 6/12), Spherical particle(구형입자), Size stability(치수 안정성), Thermal stability(열안정성), Fluidity(유동성), Smoothness(평활성)

### Abstract

Polymers for laser sintering were needed in order to fabricate the articles with the three-dimensional duplication equipment of SLS (selective laser sintering) process. The thermal properties, particle size, distribution, and shape of polymer powder had a close relation with the processibility of laser sintering. In this study, we prepared new polymer powders with uniform size and higher bulk density by wet process. Wet process consists of several finely-controlled steps such as dissolution, nucleation, propagation and crystallization. Several additives were added to improve the thermal, rheological, and flow properties.

### 1. 서론

표준물질을 신속하게 제조하는 쾌속 조형 기술 (RP : Rapid Prototyping)이 종종 제기되는 과제이다. 신속한 표준물질 제조의 목적에 특히 적합한 방법으로는 선택적 레이저 소결 방법이다. 이러한 방법에는 합성수지 분말이 챔버 내에 선택적으로 단시간 레이저광으로 조사되어, 레이저 광에 노출된 분말 입자는 용융된다. 용융된 입자들은 서로 융합 유동하고, 다시 고체 괴상으로 신속히 응고한다. 자꾸 새롭게 형성되는 층을 반복하여 조사함으로써, 당해 방법으로 복잡한 형상의 3차원 물체도 간단하고 신속히 제조할 수 있다<sup>(1)</sup>.

분말상의 중합체로부터 성형품을 제조하기 위한 레이저 소결 재료는 광범위하게 다양한 고분자 재료가 개발되어지고 있다. 예로서, 폴리아세테이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 이오노머 및폴리아미드 등을 사용할 수 있다<sup>(2)</sup>.

특히, 나이론-12 분말은 레이저 소결 연구 분야에서 성형품 제조, 엔지니어링 부재를 제조하는 데 많은 이점이 있는 것으로 판명되었다. 나이론-12 분말로부터 제조된 부품은 기계적 부하 측면에서 요구되는 물성들을 충족시키는 물질이며, 압출성형 또는 사출성형에 의해 후속적으로 제조되는 대량 생산 부품의 특성과 매우 유사한 특성을 갖는다<sup>(3)</sup>.

우수한 적합성(suitability)을 갖는 나이론 분말은 입자크기가 50~150 $\mu\text{m}$ 이며, 용점이 185~189 °C 이고 융합 엔탈피가 127 $\pm$ 17J/g이며 열변형온도가 138~143°C인 나이론-12 분말이 사용하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다<sup>(4-6)</sup>.

현재까지 알려진 고분자 분말의 특성이 실제로 우

<sup>†</sup> 방영길, 최기섭, 박창현, (주)라이온켄텍  
E-mail : chelator@naver.com  
TEL : (042)930-3351 FAX : (042)930-3333

\* 김형일, 임병석, 충남대학교 공업화학과

\*\* 김동수, 한국기계연구원

수하나, 이들 분말에 의하여 제조된 성형품은 여전히 몇 가지 단점이 있다. 최근 가장 많이 사용되어지고 있는 나이론-12분말이 갖는 특유의 단점은 성형품의 표면이 거칠다는 것인데, 이는 용융 입자와 주변 입자간의 경계면에서 소결 분말로부터의 성형품 냉각 시 팽창된 미결정질의 구조물이 형성되는 것으로 수축증가 또는 부품의 비틀림 일어나는 원인이 된다<sup>(7)</sup>.

비교적 큰 부품의 성형품, 수축에 대한 불안정한 구조물에 대해서는 비틀어지기 쉽다는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로는 표면이 매우 거친 피막이 필요하며, 표면의 조도는 작은 구조물을 결합시켜 이들의 분해능을 불만족스럽게 만든다<sup>(8)</sup>.

따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 고분자 분말재료의 성형 시 발생하는 부피변화를 최소화하기 위하여 무기산화물을 첨가하여 치수안정성을 현저히 높일 수 있는 방안을 연구하였다. 또한, 분말 입자의 표면에 전하의 발생에 의한 입자 유동성을 조절하기 위하여 소량의 대전방지제를 첨가하여 이를 조절 하고자 하였고, 레이저 소결 과정에서 분말입자의 용융과정에서 분자간의 유동성을 높여 성형물의 내부 충전 밀도를 높이기 위하여 활제를 첨가하여 성형품의 물리적 강도를 향상시키는 방법<sup>(9)</sup>을 조사 연구 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 재료

고분자 분말 재료의 제조를 위하여 펠릿(Pellet) 형태의 PA-6, 12를 EMS-Grivory사에서 구입 사용하였다. 또한, 고분자수지 분말의 물성 조절 및 제조를 용이성을 위한 각종 첨가제는 다음과 같다. 핵제 및 치수안정제로 사용되어진 무기산화물(TiO<sub>2</sub>)은 일본의 이시하라사에서 구입 사용하였으며, 분말입자의 적층(layer-by-layer) 과정에서 평화성을 높이기 위한 첨가제로 미세 실리카분말(AEROSIL 300)을 독일의 테구사 제품을 사용하였다. 또한, 분말입자의 제조에 있어 형상 제어 및 분말특성을 조절하기 위하여 분산/안정화제로 Ethyl cellulose(EC, 40cps)를 Alerich사의 제품을 사용하였고, 분말입자간의 정전기에 의한 뭉침 현상을 방지하기 위하여 대전방지제로 국내 중일유화사에서 제조 시판되는 인산에스테르계혼합물 (상품명: AB-100)을 구입 사용하였으며, 반응용매로는 에탄올(EtOH)을 국내 삼진화학 제품을 별도의 정제 없이 사용하였다.

### 2.2 분석기기

고분자 분말의 형상 및 표면구조 분석 확인을 위하

여 전자현미경 SEM을 이용하였다. 그리고, 분말의 입도크기와 분포를 레이저 회절 입도 분석기를 이용 분석하였으며, 열적 특성은TGA(TA Instrumene 2950)로 질소 기류 하에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였고, 기타 물성은 실험실적 방법을 통하여 확인 하였다.

### 2.3 고분자 분말 재료의 선택

본 연구에서는 나이론 분말 재료의 소재 적합성을 알아보기 위하여 나이론 고분자 원료의 물리적 특성을 Table 1)에서 보는 바와 같이 비교 하였다.

Table 1) Physical property of Polyamides

| Item (unit)                                  | PA-6 | PA-11 | PA-12 | PA-6/12 |
|--|------|-------|-------|---------|
| Elastic modulus (MPa)                        | 1100 | 1100  | 1100  | 1800    |
| Impact strength (20 °C, KJ/m <sup>2</sup> )  | 20   | 14    | 7     | 6       |
| Impact strength (-30 °C, KJ/m <sup>2</sup> ) | 3    | 11    | 6     | 4       |
| Melting point ( °C )                         | 222  | 189   | 179   | 218     |
| Heat deflection temp. (0.45MPa, °C)          | 170  | 145   | 115   | 180     |
| Absorptance (20 °C, 50 %)                    | 3.0  | 0.8   | 0.7   | 1.3     |
| Density (drying, g/cm <sup>3</sup> )         | 1.14 | 1.03  | 1.01  | 1.06    |

상기 표에서 보는 바와 같이 나이론 소재의 고분자들은 분자 구조상 아미드 구조 사이에 존재하는 탄소수에 따라서 용융온도, 친수성, 충격강도 등의 물성에 차이를 보이게 된다. 특히, 레이저 소결 분말에서 중요시 되는 용융온도의 차이는 단위 분자 격자에 포함되는 수소결합력에 기인하는 것으로 이는 Fig. 1)의 구조내에 단위격자에 포함되는 아미드기의 빈도수가 크게 작용 되어 진다.

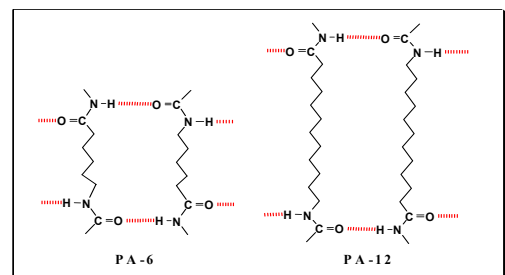


Fig. 1 Hydrogen bonding arrangement in PA-(6, 12) crystal lattice.

또한, 이러한 극성기의 함유량은 Fig. 2) 그래프에서 보여 지는 바와 같이 수분에 대한 친화력을 나타내는 역할을 하게 된다.

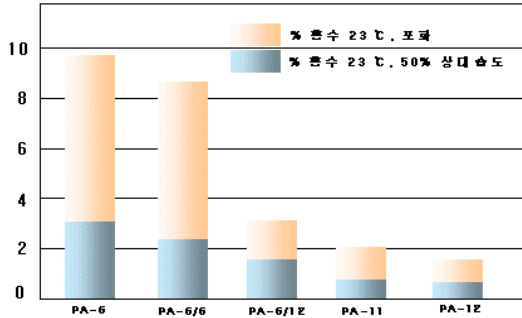


Fig. 2. Moisture sensitivity of Polyamides.

용융온도가 낮고 소재의 물성이 좋은 나이론-12의 경우가 대표적인 레이저 소결용 분말로 상용되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 PA-6, 12 수지를 기본으로 하여 각종 첨가제를 적절히 혼합하고 제조방법을 개선하여 SLS 장비에 적합한 분말을 개발하는 것으로 연구를 진행 하였다.

## 2. 4 고분자 분말 제조 실험

### 2. 4. 1 고압법에 의한 고분자 분말 제조

혼합용매 1.5리터(에탄올;80~100% + 증류수; 0~20%)와 분산제로 EC(Ethyl cellulose) 1.0g을 미리 용해시킨 후 2리터 고압용기에 투입하였다. 여기에 축합중합에 의해 제조된 m-크레졸 5%용액의 상대점도 1.60인 펠렛 형태의 PA-12 200g을 기준, 핵제 및 치수 안정제(TiO<sub>2</sub>, 0~20 g)을 투입 후, 반응기 내부에 상/하단 2개의 임펠러(임펠러: 패들형, d=7cm, h=1.5cm, 150rpm)를 부착하여 교반력을 최대한 균일하게 유지되도록 하였다. 원료 투입완료 후 2시간에 걸쳐 150℃까지 이르게 하고 내부의 수지가 완전히 용해되도록 1시간 이상 유지하였다. 다음 반응기 내부온도를 123℃까지 낮추고 1시간동안 동일 교반 속도로 유지하면서 핵형성 단계를 진행하였다. 다음으로 118℃까지 온도를 내리고 1시간동안 입자 성장단계를 진행하였고, 재차 110℃로 낮추어 1시간 동안 유지 하여 고분자수지의 결정화를 완료 하였다. 온도의 조절은 반응기 내/외부 온도가 ±3℃ 넘지 않도록 하였다. 이러한 반응 진행 단계는 Fig. 3)에 보여 지는 바와 같다. 또한, 반응 용제의 조성에 따른 내부압력 변화 비교는 Fig. 4)와 같다.

침전 형성이 종료된 반응물을 70℃로 냉각한 후 슬러리 용액을 가열장치와 진공펌프가 연결된 별도의 반응용기에 옮겼다. 이후 30분 정도 방치 하고 침강된 고분자 결정의 상층부인 반응 여액을 분리하고, 첨가제로 대전방지제 1g, 유동조절제 0.5 ~ 1.0g을 투입

후 150 rpm으로 85℃에서 3시간 용제를 증류하여 회수하고, 90℃/200 mbar에서 2시간 건조하여 고분자복합수지 분말의 제조를 완료하였다.

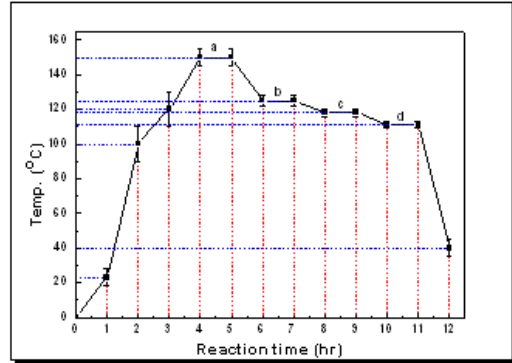


Fig. 3 Temperature control of in reaction time  
a: dissolution step, b: nucleation step  
c: growth step, d: crystallization step

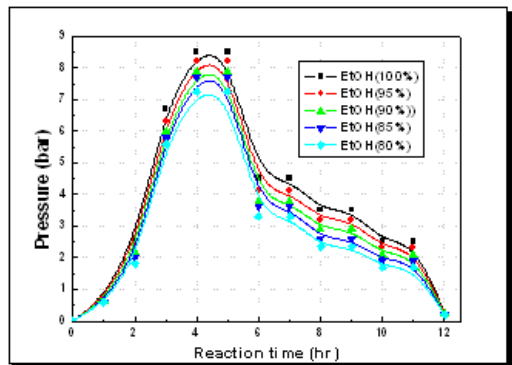


Fig. 4 Pressure coefficient of in reaction time

### 2. 4. 2 건식 분쇄에 의한 제조 방법

Nylon소재의 경우 비교적 낮은 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)의 물성과 강한 연성을 가지고 있기 때문에 일반적인 기계적 분쇄에 의해서는 분쇄과정에서 발생하는 열에 의한 뭉침 형상에 의하여 분말화 되지 않는다. 따라서, 분쇄전의 고분자 물질을 초저온 상태(-100℃) 이하로 유지 시키고 이를 Fig. 5)에 보여 지는 장치를 이용하여 분쇄하였다.

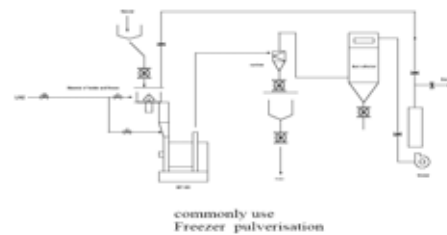


Fig. 3. Dry process of powder production.

그리고, 분쇄된 분말의 크기가 불규칙 하므로 체분리(sieve)를 통하여 적절한 입도 분포를 갖는 분말을 선별하였다. 다음으로 분말에 각종 첨가제를 첨가하고 기계적인 혼합에 의하여 열을 가하면서 구형의 형상제어와 첨가제 혼합을 통하여 분말을 제조 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 고압법에 의해 제조된 PA-12 분말의 특성

Table 2. PA-12 powder obtained from high pressure crystallization of PA-12, TiO<sub>2</sub> etc.

| 구분    | Feed                        |           |        | Product              |            |                             |               |          |         |
|-------|-----------------------------|-----------|--------|----------------------|------------|-----------------------------|---------------|----------|---------|
|       | 용매의 조성 (%)<br>EtOH DI-water | PA-12 (g) | EC (g) | TiO <sub>2</sub> (g) | 벌크밀도 (g/D) | 입도분포 (%)<br>O32/56/100 (μm) | 평균입경 (μm)     | 형상 (완구율) |         |
| 실험 1  | 95                          | 5         | 200.0  | 1.0                  | 0          | 442                         | 4.5/51.7/100  | 49.3     | 0.7~0.9 |
| 실험 2  | 90                          | 10        | 200.0  | 1.0                  | 0          | 517                         | 2.6/55.4/100  | 52.0     | 0.7~0.9 |
| 실험 3  | 85                          | 15        | 200.0  | 1.0                  | 0          | 536                         | 2.5/56.7/100  | 57.0     | 0.7~0.9 |
| 실험 4  | 80                          | 20        | 200.0  | 1.0                  | 0          | 567                         | 2.3/51.6/97.8 | 62.3     | 0.7~0.9 |
| 실험 5  | 90                          | 10        | 200.0  | 1.0                  | 5          | 546                         | 2.2/56.2/100  | 53.2     | 0.7~0.9 |
| 실험 6  | 90                          | 10        | 200.0  | 1.0                  | 10         | 578                         | 2.1/57.4/100  | 54.6     | 0.7~0.9 |
| 실험 7  | 90                          | 10        | 200.0  | 1.0                  | 15         | 627                         | 2.4/57.9/100  | 55.8     | 0.8~0.9 |
| 실험 8  | 90                          | 10        | 200.0  | 1.0                  | 20         | 683                         | 3.2/57.6/100  | 58.7     | 0.8~0.9 |
| 실험 9  | 100                         | 0         | 200    | 0                    | 0          | 420                         | 2.6/13.4/47.5 | 96.7     | 0.3~0.5 |
| 실험 10 | 100                         | 0         | 200    | 0                    | 10         | 474                         | 1.7/18.2/53.7 | 65.4     | 0.4~0.5 |

본 연구를 통하여 제조된 고분자 복합수지 분말은 원형물질 또는 새로 디자인된 물질의 신속한 성형품을 레이저를 선택적으로 주사하여 제조함으로써 치수안정성, 기계적 강도 및 성형체의 치수 안정성이 우수한 제품의 모델 제조가 빠르게 이루어지는 것이 가능하게 된다.

Fig. 3)에 나타난 바와 같이 밀폐된 고압용기에 고분자수지에 대하여 선택적으로 핵제를 추가하여 혼합용매와 분산안정제와 함께 가온하여 용해 시킨다. 이후, 단계적으로 온도를 내리면서, 핵형성단계, 성장단계, 결정화단계를 일정 시간 동안 진행 후 70℃ 이하로 냉각하여 반응을 완료시킨다. 다음으로 교반기가 장착된 별도의 용기에 옮기고 일정시간 동안 정체시킨 후 앞에서 언급한 첨가제들을 적정량 투입하고 교반하면서 감압(200~400 mmHg)하에서 2시간 이상 건조하여 용제의 함량이 0.5%이하인 고분자복합수지 분말을 제조한다.

Table 2)에서 나타난 바와 같이 제조된 분말 입자의 크기는 최대 100μm를 넘지 않았고, 평균입경이 40~70μm이었으며, 입도분포가 32μm이하가 2~5%, 50μm이하가 50~60%, 100μm 이하가 95~100%이며, 벌크밀도가 480~700g/l 으로 조절이 가능하여 고밀도 고분자복합수지 분말을 얻을 수 있었다. 또한, 입자의 형상은 SEM을 통하여 분석하였으며, Fig. 7)에서와 같이 거의 구형(완구율이 0.6~0.9)에 근접한 형상의 분말 제조가 가능 하였다.

이러한, 입자를 얻기 위해서는 앞에서 언급한 침전형성단계의 온도조절이 매우 중요하지만, 이외에도 용제에 대한 수지비율(고형분총량), 첨가제 물질의 특성 및 양, 교반속도 등에 의하여 조절이 가능함을 알 수 있었다. 이들 변수간의 상관관계는 Fig. 8)를 보면 알 수 있으며 적절한 조절을 통하여 원하는 입자를 얻는 것이 가능 하였다.

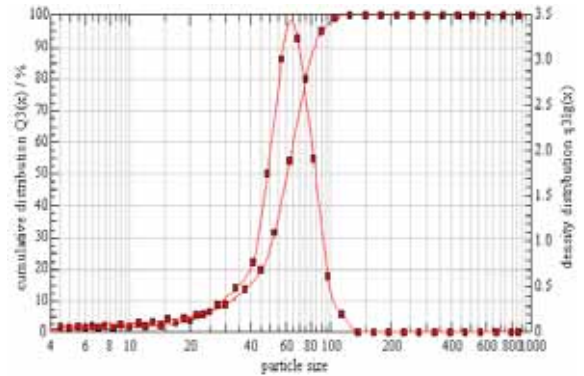


Fig. 6 The particle size distribution of PA-12 powders

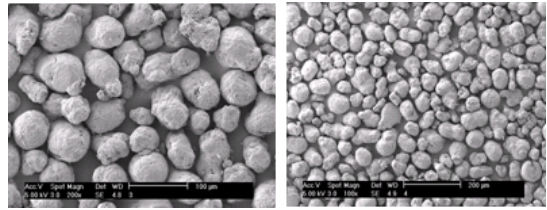


Fig. 7 Morphology of PA-12 powders

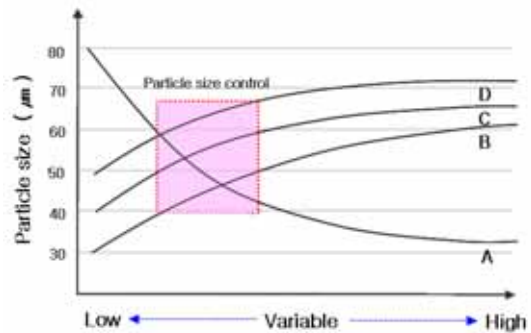


Fig. 8 Dependence of particle size upon reaction control

#### 3.2 건식 냉동분쇄 의해 제조된 분말의 특성

건식법에 의한 제조방법으로 냉동 분쇄 장치를 이용한 레이저 소결용 분말(PA-6, 12)를 제조하였다. PA-6 경우는 Fig. 9)에서 보여 지는 바와 같이 소재의 강도(Hardness)가 강하고 연성이 상대적으로 약하여 어느 정도 냉동 분쇄가 이루어짐을 알 수 있다.

그러나 PA-12의 경우는 이와 반대로 연성이 강하여 분말 Fig. 10)와 같이 분쇄가 제대로 이루어 지지 않고 입자의 분포가 크게 벌어지는 결과를 보였다. 따라서



분말제조 설비의 효율성을 높여야 하는 문제를 내포하고 있으며, 아울러 별도의 입도 분리 장치(sieve analysis machine)의 활용이 필수 요건 이었다.

건식 제조법에 의한 분말은 첨가제가 입자 외부에 불균일하게 분포됨을 알 수 있다. 또한, Fig. 11)에서 보여 지는 바와 같이 형상이 매우 불규칙하여 레이저 소결용 고분자분말 소재로 만족할 만한 수준의 형상을 얻지 못하였으며 방법의 고찰이 필요할 것으로 사료된다.

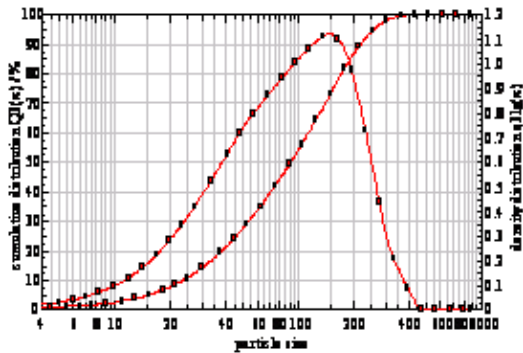


Fig. 9 The particle size distribution of PA-6

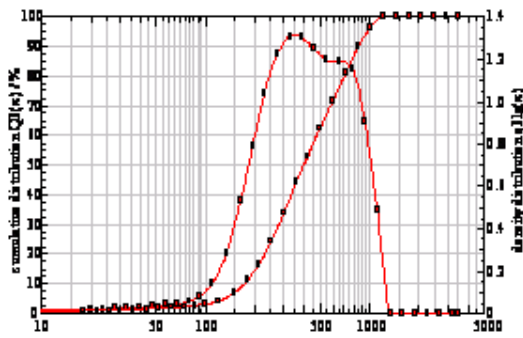


Fig. 10 The particle size distribution of PA-12

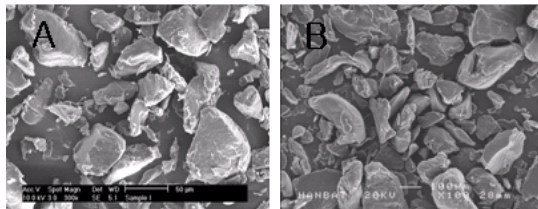


Fig. 11 Morphology of PA-6(A) & 12(B) powders

### 3.3 고압/냉동분쇄 의해 제조된 분말의 레이저 소결 결과 비교

고압법과 건식 냉동 분쇄 실험을 통하여 얻어진 고분자 분말을 SLS공정의 3차원 실물복제기 장비를 통해 소결 실험을 실시하였다. 고분자 수지의 열적 특성과 형상 및 첨가제의 조건에 따라서 쾌속조형에 의하여 얻어지는 성형품의 조건이 크게 차이가 있음을 알

수 있었다. 그 결과에 대해서는 Fig. 12)에 나타내었다. 소결 실험을 통하여 확인 되어진 바에 의하면 실험에 사용한 반결정질(semi-crystalline)의 특성을 갖는 수지 (PA-6,12) 중에서도 용융온도가 상대적으로 낮은 PA-12 수지(Tm, 185°C) 분말이 안정된 성형 특성을 보이게 되는데 Fig. 12) 이는 고분자수지 분말의 형상이 구형으로 소결장치의 원료공급 과정에서 롤의 유동에 의한 분말의 적층간의 평활성이 좋고 성형물질의 치수안정성 유지를 위하여 첨가된 무기필러(TiO<sub>2</sub>)가 분말내부에 골고루 분포가 이루어져 소결 성형과정에서 조형품의 형상이 원형물질과 거의 동일하게 이루어짐을 알 수 있었다. 또한, 분말간의 뭉침 현상을 방지하는 대전방지제 및 유동조절제 등의 각종 첨가제들의 물성 보강 효과도 매우 중요함을 알 수 있었다. 이와 비교하여 냉동분쇄를 통하여 제조되어진 PA-6 분말의 경우는 용융점(Tm, 222°C)이 너무 높으면 레이저에 의한 성형 조건에서 충분한 열응력을 받지 못하게 되어 소결 성형이 제대로 이루어 지지 못하고 됨을 알 수 있으며 Fig. 12-B), 또한 입자형상이 불규칙하고 크기 분포가 고르지 못한 상태의 고분자 분말 역시도 조형물의 제조에는 바람직 하지 못하였다. 이는 분말의 형상이 불규칙하여 적층(layer by layer)에 의한 레이저 소결 과정에서 평활성이 원활히 이루어 지지 않기 때문에 조형물의 형상이 원형물질과 차이가 심하게 나타남을 알 수 있었다(Fig. 12-C).

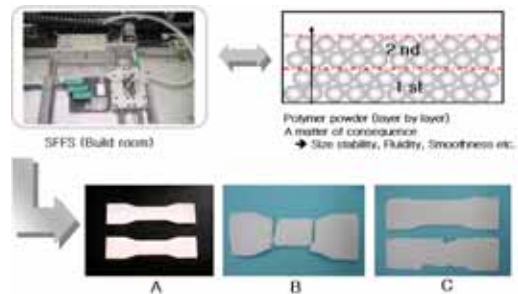


Fig. 12 The fabricated articles prepared by laser sintering of PA powders.

A: PA-12 (crystallization)

B: PA-6 (crushing), C: PA-12 (crushing)

## 4. 결론

본 연구에서는 SLS 공정을 이용하는 3차원 실물 복제기의 성형재료로 소결 특성과 기계적 물성이 우수한 고분자 분말 소재의 개발에 중점을 두고 진행하였다. 이러한, 재료의 연구에 중점 사항으로는 먼저 SFPS의 특성에 맞는 소재 적합성을 고려해야 하며, 레이저 소결 시 가능한 낮은 성형온도를 갖는 재료가 장점이 있다. 또한, 현재 시판되고 있는 소재의 가격이 고가품이기에 경제적으로 저렴한 재료의 개발이 시급하다고 사

료되어 진다. 이러한 사안을 기본으로 하여 본 실험을 통하여 제조되어진 PA-6, 12재료의 특징을 다음과 같이 비교 분석 하였다.

가. 동일 소재의 고분자 분말 재료들도 열적성질은 입자의 크기와 분포, 입자의 형상에서 상이한 특성을 보였다.

나. 고분자 소재내의 무정형과 결정성을 보이는 분자구조의 비율에 따라 쾌속조형의 성형성의 조절이 가능하다는 것과 입자의 형상이 구형과 같은 aspect ratio에 근접한 소재의 중요성을 확인하였다.

다. 레이저 소결을 이용한 성형품의 제조에 있어 물성이 우수한 고분자 분말을 제조하기 위해서는 입자크기의 분포가 좁을수록, 또한 입자크기가 가장 적당한 크기는 50~70 $\mu\text{m}$ 이며 10 $\mu\text{m}$ 이하의 입자와 100 $\mu\text{m}$ 이상 크기의 분말은 적게 포함하는 것이 바람직하였다.

라. 고분자 분말 수지의 레이저 소결 특성을 높이기 위하여 치수안정제, 대전방지제, 유동 조절제 등의 첨가 및 양의 조절에 의하여 재료의 단점을 보완할 수 있다는 것을 실험 결과를 통하여 얻었다.

향후 지속적으로 연구되어야 할 사항은 소결 장비를 이용한 성형품의 제조에 있어 소결 조건 즉, 레이저의 세기, 분말의 공급 및 성형실의 온도 조건, 레이저의 간극 거리 등 설비의 운전 조건에 따라서도 성형되는 물질의 특성이 크게 달라질 수 있을 것으로 판단되는 바 각 소재에 적합한 성형법을 발현하는 것이 과제로 남아 있다고 사료된다.

## 후 기

본 연구 논문은 2006 ~ 2007년 산업자원 부 중기거점 기술개발사업 지원의 디지털 3차원 실물 복제기개발 연구과제로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. "Laser sinter powder with metal soaps, process for it's production, and moldings produced from this laser sinter powder" *Patent US 0,106,691 A1* (2004).
2. "Laser-sintering powder with PMMI, PMMA, and/or PMMI-PMMA copolymers, process for its preparation, and moldings produced from this laser-sintering powder" *Patent US 0,180,980 A1* (2004)
3. "Use of nylon-12 for selective laser sintering" *Patent US 6,245,281 B1* (2001)
4. " Orientation of the lamellar crystals in polyamide-12"

M. Dosiere, *Polymer*, **34**, 3610 (1993)

5. " Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon-12" S. Y. Liu, Y. N. YU, H. F. Zhang, Z. S. Mo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2321 (1998)
6. "A high-pressure x-ray study of Nylon-11" B. A. Newman, T. P. Sham, and K. D. Pae, *J. Appl. Phys.*, **48**, 4092 (1977)
7. "Sinterable semi-crystalline powder and near-fully dense article formed therewith" *Patent US 6,136, 948* (2000)
8. "Methode of recovering recyclable unsintered powder from the part bed of a selective laser-sintering machine" *Patent US 5,304,329* (1994)
9. "Nylon-11/Silica nano-composite coatings applied by the HVOF process. I. Microstructure and morphology" E. Petrovicova, R. Knight, L. S. Schadler, T. E. Twardwski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77.**, 1684 (2000)