

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.11.024

## 3D 打印聚乳酸复合材料的改性研究进展

黄飞鸿<sup>1</sup>, 李凤红<sup>1</sup>, 笪伟<sup>1</sup>, 王哲<sup>1</sup>, 吕维思<sup>1</sup>, 郭柯赞<sup>1</sup>, 魏如振<sup>2</sup>

(1. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁辽阳 111003; 2. 沈阳工业大学辽阳分校工程实践中心, 辽宁辽阳 111003)

**摘要:** 综述了 3D 打印聚乳酸(PLA)复合材料的改性研究进展。简要介绍了 3D 打印的工艺流程以及适用于 PLA 复合材料 3D 打印的工艺方法, 以及不同工艺参数对 PLA 复合材料性能的影响, 包括打印速度、打印温度等。同时根据 PLA 的性质, 介绍了增韧改性、增强改性、阻燃改性及结晶改性等几种改性方式对 3D 打印 PLA 制品的力学性能、热稳定性等的影响。概括了 PLA 3D 打印制品在多个领域的应用, 如生物医学、包装工业、环境应用等。最后对 3D 打印 PLA 复合材料在改性方面的发展方向作出展望。

**关键词:** 聚乳酸; 3D 打印; 增韧; 改性; 工艺参数

**中图分类号:** TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)11-0151-06

### Research Progress on Modification of 3D Printed Polylactic Acid Composites

Huang Feihong<sup>1</sup>, Li Fenghong<sup>1</sup>, Da Wei<sup>1</sup>, Wang Zhe<sup>1</sup>, Lyu Weisi<sup>1</sup>, Guo Keyun<sup>1</sup>, Wei Ruzhen<sup>2</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;

2. Engineering Training Center of Liaoyang Campus, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

**Abstract :** The research progress on the modification of 3D printed polylactic acid (PLA) composites was reviewed. The process flow of 3D printing, the process methods suitable for 3D printing of PLA composites, and the influences of different process parameters on the properties of PLA composites, including printing speed, printing temperature and so on, were briefly introduced. At the same time, according to the properties of PLA, the effects of toughening modification, reinforcement modification, flame retardant modification and crystallization modification on the mechanical properties and thermal stability of 3D printing PLA products were introduced. The applications of PLA 3D printing products in many fields, such as biomedicine, packaging industry, environmental applications, were summarized. Finally, the development direction of 3D printing PLA composites in modification was prospected.

**Keywords :** polylactic acid ; 3D printing ; toughening ; modification ; process parameter

3D 打印技术<sup>[1-2]</sup>是一种由几何模型转换到实体的数字制造技术, 包括选择性激光烧结(SLS)、材料喷射、立体光刻和熔融沉积成型(FDM)等, 由于其生产便利、周期短并可加工各种复杂性能结构产品等特点, 可用于不同的材料和领域。

3D 打印中, 软件、设备、材料等因素决定着产品的性能优劣。陶瓷、金属、高分子等均可作为 3D 打印的材料, 其中高分子材料作为该技术的基础材料而被广为应用。其中聚乳酸(PLA)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)和尼龙(PA)等是 3D 打印较普遍采用的热塑性高分子材料<sup>[3]</sup>。

PLA 具有熔化温度低、加热无刺鼻气味等优点, 是适合 3D 打印的原料。PLA 本身的力学、抗菌等性能较好, 使其在 3D 打印中可应用于许多领域, 如生物医学、包装工业等。但

PLA 材料本身存在玻璃化转变温度低、脆性大、热稳定性差、加工温度范围窄等缺点, 在加工过程中易出现断丝等问题, 对 3D 打印产品有一定影响<sup>[4-5]</sup>。因而需提高 PLA 材料综合性能来更好运用到 3D 打印中。

### 1 PLA 的 3D 打印工艺简介

#### 1.1 打印成型工艺过程

3D 打印技术<sup>[6-7]</sup>, 又称快速成型技术, 是集 CAD 设计、数控技术、机械和材料学等于一起, 通过离散堆积原理, 将 CAD 设计的零件或模型等转换到三维实体的一种原型制造技术。

对于 3D 打印成型工艺<sup>[8-11]</sup>, 需要计算机负责设计工作, 采用 CAD 和 3Dmax 等, 经各软件平台衔接, 可建立 3Dmax 三维模型。然后进行数据转换生成 STL 文件格式, 再通过切

**通信作者:** 李凤红, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事可降解功能材料的研究

**收稿日期:** 2022-08-24

**引用格式:** 黄飞鸿, 李凤红, 笪伟, 等. 3D 打印聚乳酸复合材料的改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(11): 151-156.

Huang Feihong, Li Fenghong, Da Wei, et al. Research progress on modification of 3D printed polylactic acid composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11): 151-156.

片软件进行切片处理,保存为G-code格式,随后连接3D打印机读取文件,并利用热熔喷嘴或激光束将材料进行粘接、烧结、焊接或化学反应等,最终完成所设计的三维产品。

鉴于选材、材料利用率、表面质量等因素<sup>[12-13]</sup>,PLA复合材料的应用主要以FDM法、SLS法、立体光固化成型法(SLA)等工艺为主。其中,FDM法操作便利、绿色环保且市场占有率高,成为了PLA复合材料在3D打印技术中的首选。

### 1.2 打印工艺参数对PLA性能的影响

打印工艺参数<sup>[14-16]</sup>是除了材料本身特性的又一重要因素,影响着打印产品质量。通过改变工艺参数,如温度、印刷速度或层厚度,可获得最佳打印产品力学性能,因此在制品的应用方面还需研究合适的工艺参数。

#### (1)打印速度。

Ansari等<sup>[17]</sup>研究打印速度和挤压温度对打印零件尺寸质量和拉伸性能的影响。在FDM 3D打印机的帮助下制作3D打印PLA试样。结果表明,打印速度对3D打印PLA的拉伸强度有显著影响。当打印速度为50 mm/s时,拉伸强度较高,这归因于连续层界面之间的快速粘合。

为提高FDM技术打印PLA制品的力学性能,于小健等<sup>[18]</sup>用不同打印速度测得最优制品表面质量。当3D打印外壳速度、填充速度分别达40 mm/s和110 mm/s时,制品表面光滑、出丝顺畅,得到了优异的粗糙度与尺寸精度。

舒友等<sup>[19]</sup>制备了左旋PLA(PLLA) 3D打印材料,测试结果表明,试件的综合性能在打印速度为80 mm/s时达到最高值:拉伸强度40.14 MPa、断裂伸长率5.37%、玻璃化转变温度62.93℃。

#### (2)打印温度。

温度参数主要包括喷嘴加热温度、热床温度和环境温度等。Elhattab等<sup>[20]</sup>通过使用单螺杆挤出机的一步式工艺方法,在内部开发了具有高再现性的3D打印 $\beta$ -磷酸三钙(TCP)-PLA复合长丝。PLA和TCP-PLA的力学性能随着喷嘴温度的升高而增加,在喷嘴温度为220℃下打印的部件力学性能达到最高。较高的喷嘴温度也增加了PLA和TCP-PLA印刷部件的结晶度,这是力学性能增强的主要原因。

Antoniac等<sup>[21]</sup>以镁(Mg)填充PLA生物复合材料作为基材,在低成本3D打印机上制造测试样品和前交叉韧带螺钉。打印温度200℃、构建平台温度50℃被认为是最佳设置,这在增材制造过程中保证和保持了种植体螺钉的结构完整性。

施佳楠等<sup>[22]</sup>制备了PLA/黄芪药渣(APS)复合材料3D打印线材,并探究了打印温度对试样的影响,发现在设定温度为220℃时,力学性能、热性能为最佳,且表面质量良好,适用于工业化生产。

#### (3)其它打印参数。

Lokesh等<sup>[23]</sup>研究了光栅角度、构建方向和层厚对3D打印PLA试件拉伸强度的影响。实验结果表明,层厚的影响最大,当层厚为0.1 mm、光栅角为30°、构建方向为45°时,测得的最大压缩强度为46.65 MPa。

Aihemaiti等<sup>[24]</sup>优化了不同打印参数对3D打印PLA/羟基磷灰石(HA)复合骨板的影响。当HA含量为10%,层厚、印刷速度、长丝进给速度分别为0.1 mm,30 mm/s和0.8 mm/s时,弯曲强度为(103.1±5.24) MPa。大高温区域和高挤出压力的工艺参数可以更好地促进材料融合。

Vinoth等<sup>[25]</sup>研究了FDM技术对3D打印PLA/碳纤维(PLA/CF)复合材料的力学性能。在填充密度为60%、层厚为0.64 mm时,制备的矩形图案和六边形图案的力学性能均较好。表面粗糙度也对力学性能起重要作用,因此改善制品粗糙度有助于提高制造结构的强度。

## 2 3D打印PLA的改性方法

PLA作为3D打印材料有成型快速、低收缩率流动性好等特点,被广泛应用于医学领域、农业和包装领域等。虽然PLA可以在标准加工设备上加工作,但必须考虑PLA的材料性能,以优化PLA从生物医学应用到模塑制品、薄膜、泡沫和其它应用的转换。PLA断裂伸长率小于10%、结晶速率慢和熔体强度低,这些缺点限制了其应用<sup>[26-28]</sup>。大量学者采用多种改性方法来改善其韧性、强度、阻燃性及结晶性等,以提高PLA复合材料的综合性能,使其更好运用在3D打印中。

### 2.1 增韧改性

PLA作为一种完全可生物降解材料,在3D打印方面,固有的脆性在很大程度上阻碍了其在该领域的应用。为了克服PLA的局限性,需要增强其韧性。PLA的增韧改性以化学共聚和物理共混两种为主<sup>[29-30]</sup>。

Yang等<sup>[31]</sup>研究了PLA/聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)/甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝PLA(PLA-g-GMA)可生物降解的高性能共混物,并通过3D打印成功打印出力学性能优良的试样。随着增容剂PLA-g-GMA用量的增加,共混物的结晶速率和冷结晶速率逐渐降低,其熔体强度和黏度明显提高。而且PLA/PBA T/10的力学性能优异:拉伸强度达42.6 MPa,断裂伸长率达200%以上。

Geng等<sup>[32]</sup>为了开发可用于FDM的新材料,通过共混制备了PLA/聚碳酸酯(PC)共混材料。将乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(PTW)引入PLA/PC共混体系当中,实验结果表明,PTW不仅起到翘曲改性剂的作用,而且对PLA/PC共混物具有良好的增韧效果,使共混物具有良好的综合力学性能。因此,可使用PLA/PC/PTW共混材料制备出综合性能优良的FDM用长丝。

王森等<sup>[33]</sup>为处理PLA在3D打印中韧性差、熔融强度低等问题,采用聚丁二酸丁二酯(PBS)和PBAT对其改性,两者含量分别达10%,20%时,打印线材符合塑料线材标准。可根据制品的不同韧性要求来选择相应比例的材料,从而丰富了PLA在3D打印方面的应用。

Yu等<sup>[34]</sup>为了改善PLA/木粉(WF)3D打印复合材料的性能,研究了WF预处理和丙烯酸酯树脂(ACR)添加对PLA/WF复合材料性能的影响。研究表明,ACR的加入明显改善了复合材料的力学性能,拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性

模量和冲击强度分别比未改性 PLA/WF 复合材料提高了 13.83%, 22.11%, 27.56% 和 35.17%。

Fekete 等<sup>[35]</sup>研究了天然橡胶(NR)增韧 PLA 共混物,并制备 NR 质量分数为 0%~20% 的 FDM 用丝。实验结果表明, NR 是 PLA 基打印长丝的有效增韧剂。随着 NR 含量的增加,断裂伸长率和冲击强度都有所提高,但以强度和刚度的下降为代价。

党海春等<sup>[36]</sup>利用活性中心聚醚三元醇制备出星形聚氨酯(SPUR),并制得了高韧性 PLA/SPUR3 打印线材。SPUR3 的加入不仅提高了线材的结晶温度,且当其填充量为 30% 时,冲击强度达到 52.368 kJ/m<sup>2</sup>,增韧效果显著。

田伟等<sup>[37]</sup>制备了 PBS 增韧 PLA/多壁碳纳米管(MWCNTs)导电 3D 打印复合材料。PBS 明显提高了该复合材料的断裂伸长率和冲击强度,在添加量为 10% 时效果最佳,这为制备导电功能的 3D 打印耗材提供了良好的方案。

## 2.2 增强改性

PLA 材料的力学性能较差,打印制品强度满足不了某些场合的使用要求,限制了其在工程塑料及 3D 打印方面的应用,需对 PLA 进行增强改性<sup>[38-39]</sup>。PLA 增强改性目前可通过天然纤维、合成纤维及纳米复合等来完成。

天然植物纤维优异的相容性和柔韧性可用来改善 PLA 的拉伸强度、弯曲强度及弹性模量等。Zhang 等<sup>[40]</sup>将木制纤维素纳米纤维(LCNF)与 PLA 结合作为 3D 打印复合材料。10% 的 CNF (不含木质素)加入 PLA 后,复合材料的弯曲强度由 92.7 MPa 提高到 151.2 MPa。木质素含量为 3.7% 的 PLA/LCNF 复合材料的弯曲强度从 151.2 MPa 提高到 234.5 MPa,比纯 PLA 提高了 153.0%。

De Bortoli 等<sup>[41]</sup>研究了 3D 打印 PLA/碳纳米管(CNT)复合材料的热性能和力学性能。发现只需加入质量分数 0.5% 的功能化碳纳米管(f-CNT),就能显著提高 3D 打印零件的强度[PLA/f-CNT 的拉伸强度为(41.6±1.4) MPa],通过微酸处理(HNO<sub>3</sub> 5mol/L)对 CNT 表面进行改性,可以显著提高 3D 打印 PLA/CNT 纳米复合材料的热力学性能。

Wang 等<sup>[42]</sup>通过 FDM 制备了 3D 打印 PLA/L-精氨酸(L-Arg)/石墨纳米片(GNPs)复合材料。L-Arg/GNPs 的添加显著提高了 PLA 基体的力学性能,在 L-Arg/GNPs 的最佳质量分数为 2% 时,拉伸强度提高了 43.6%,弯曲强度提高了 28.5%。良好的力学性能、热稳定性和细胞活力显示了此复合材料作为组织工程生物材料的前景。

复合材料的力学性能可通过碳纤维增强进一步提升。刘畅<sup>[43]</sup>制备了连续型碳纤维增强 PLA 3D 打印复合材料。其中,与水平排列长碳纤维相比,仿羽毛排列结构使复合材料弯曲强度提升 3.8%、冲击韧性提升 58.8%。该结构的良好的冲击韧性可抑制裂纹的出现。

Wu 等<sup>[44]</sup>用丙烯酸接枝 PLA,以油茶果皮粉(COFHP)为添加剂,制备丙烯酸接枝 PLA (PLA-g-AA)/COFHP 复合材料。研究结果表明,当 COFHP 填充量达 10%,复合材料拉伸

强度达 47.5 MPa。且 PLA-g-AA/COFHP 的抗菌性能优于 PLA/COFHP,具有良好的加工性和抗菌性。

Hong 等<sup>[45]</sup>将原始木质素成功转化为末端羧基修饰的新木质素(COOH-木质素),在熔融混合条件下制备了 PLA/COOH-木质素生物复合材料。研究结果表明,在 PLA 基体中 COOH-木质素质量分数为 20% 的情况下拉伸弹性模量约为 5.0 GPa,COOH-木质素质量分数为 10% 是 FDM 长丝最具成本效益的含量。可将该复合材料开发为一种新型的高分子材料,专门用于工业应用中的 FDM 3D 打印。

Filgueira 等<sup>[46]</sup>对热机械纸浆(TMP)纤维进行酶促改性以减少吸水量,并研究了其在 3D 打印的生物基长丝中的应用。亲水性 TMP 纤维通过漆酶辅助接枝没食子酸辛酯(OG)进行表面处理,OG 处理的纤维和 PLA 之间具有更高的化学相容性,能够更好地将应力从基体转移到纤维上,从而得到了用于 3D 打印的高强度长丝。

Han 等<sup>[47]</sup>制备了高纤维素负载量的 PLA/PLA-g-GMA/蔗渣纤维素(BC)复合材料,充分利用 GMA 的双功能特性,实现了增强改性。与市售 3D 打印产品相比,40% BC/25% PLA-g-GMA 改性 PLA 复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 73.25%, 121.50% 和 42.25%,最高分解速率下的温度为 355.44℃,热稳定性提高,扩大了 FDM 3D 打印材料的选择范围。

Long 等<sup>[48]</sup>制备了乙酸乙酯处理的木质素纳米球(EALNSs)增强 PLA 复合材料。结果表明,仅添加质量分数 0.50% 的 EALNSs,增强 PLA 复合材料就具有优异的力学性能。与纯 PLA 相比,复合材料的弯曲强度、拉伸强度和冲击强度分别提高了 130.8%, 56.1% 和 14.2%, PLA/EALNSs 复合材料可用作 FDM 的理想生物材料。

## 2.3 阻燃改性

PLA 的阻燃性能仅为 UL 94 HB 级(材料燃烧性能的最低水平),极易燃。因此,对 3D 打印 PLA 进行阻燃改性也是一项重要主题<sup>[49-50]</sup>。添加阻燃剂是阻燃改性较多采用的一种物理方法,不同的阻燃剂皆可提高 3D 打印 PLA 复合材料的阻燃性能,以拓展应用。

董倩倩<sup>[51]</sup>制作了 PLA/松木粉末塑复合材料并用作 FDM 打印线材,通过蒙脱土的加入提高了线材的阻燃性,加入质量分数为 6% 的蒙脱土可使复合材料获得最佳综合力学性能,当蒙脱土质量分数为 10% 时,复合材料极限氧指数(LOI)达 33.5%。

姜辉<sup>[52]</sup>通过熔融共混制备 PLA/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)/聚磷酸铵(APP)复合材料用于 3D 打印,旨在提高其阻燃性、热稳定性等。结果表明,当 APP 含量至 20% 时,复合材料初始分解温度提高了 10℃, LOI 达 31.5%,阻燃等级达到 UL 94 V-0 等级,拓宽了 PLA 打印线材使用范围。

Xue 等<sup>[53]</sup>开发了一种阻燃 PLA 复合材料并将其用于 FDM 打印长丝,发现仅添加了质量分数为 2% 的 APP 和质量分数为 0.12% 的间苯二酚双(磷酸二苯酯)(RDP),复合材料

达到了UL 94 V-0等级。其中RDP作为增容剂,改善了APP颗粒在PLA基体内的分散性,从而提高了阻燃效率。

Jin等<sup>[54]</sup>基于对氨基苯磺酸与APP离子交换制备了膨胀型阻燃剂(A-A),将其与PLA熔融复合,以提高其阻燃性。结果表明,15% A-A的存在可以将纯PLA的LOI值从20.0%提高到30.5%,使PLA阻燃等级达到UL 94 V-0等级,并限制了锥形量热仪测试过程中的热量释放。

Xu等<sup>[55]</sup>通过一种多功能添加剂[4,40-(苯基磷酰基)双(哌嗪-4,1-二酰基)]双(二苯基氧化膦)(PDPO)制备阻燃PLA生物复合材料,结果表明,PDPO显著提高了PLA生物复合材料的结晶速率。当加入质量分数4%的PDPO时,PLA/PDPO生物复合材料成功达到UL-94 V-0等级,其LOI值从纯PLA的19.0%提高到29.4%。该PLA生物复合材料在3D打印领域显示出广阔的应用前景。

Wu等<sup>[56]</sup>成功合成了一种新型希夫碱衍生物(CP),并结合APP作为增效阻燃剂。实验结果表明,PLA/5%CP/10%APP在UL 94试验中表现出最高的预期值,并达到V-0等级和自熄灭效果。

#### 2.4 结晶改性

PLA材料晶体结构及结晶能力均对其力学、热学及降解等性能存在重大影响<sup>[57]</sup>,结晶效率低直接影响着打印制品的性能、耐热性及加工过程,因而为实现工业化发展有必要提升其结晶效率和结晶度。

Li等<sup>[58]</sup>制备了一种新型的氧化细菌纤维素(TOBC)增强PLA并用于FDM。研究发现,TOBC在PLA基体中的均匀分散有助于形成三维网络和交联结构,作为成核剂促进PLA结晶,TOBC质量分数达1.5%时优化了复合材料的力学性能和结晶性能,这为生产用于生物医学、食品包装等领域的完全可生物降解的3D打印产品提供了可行方案。

通过简单的酯化反应将乳酸(LA)单体或二聚体接枝到纤维素纳米晶(CNC)上,CNC表面87%以上的可用—OH基团会被LA取代,Wu等<sup>[59]</sup>制备完全生物基PLLA/CNC-g-LA纳米复合材料。差示扫描量热(DSC)法结果表明,加入CNC-g-LA后,PLLA的结晶速率明显提高,与纯PLLA相比,PLLA纳米复合材料的冷结晶也可以在较低的温度下发生。

赵鲲鹏等<sup>[60]</sup>制备PLA/WF 3D打印复合材料,考察其非等温结晶行为。实验结果表明,WF可有效促进异相成核,提高结晶温度,但结晶速率有所下降,当WF含量为20%时,结晶速率、结晶温度达最高值。

不同成型方法,材料结晶性能也存在差异性。于晓东等<sup>[61]</sup>采用FDM和注射成型两种方式,对PLA制品作性能分析。经DSC分析,前者成型方式制备的材料的玻璃化转变温度为59.79℃、结晶度9.83%,后者分别为64.44℃和17.24%,但FDM技术下的材料韧性较优,两种成型方式为PLA基材料的应用提供了一定参考价值。

Frone等<sup>[62]</sup>以过氧化二异丙苯(DCP)为交联剂,采用单步反应性共混工艺,从PLA、聚(3-羟基丁酸)(PHB)和CNC中制

备了可生物降解的共混物和纳米复合材料。CNC和DCP显示出成核活性,有利于PLA的结晶,其结晶度从PLA/PHB的16%增加到DCP交联共混物的38%,交联PLA/PHB/CNC纳米复合材料的结晶度提高到43%。DCP的添加也影响了熔融-重结晶过程,因为产生了具有更高迁移率的低分子量产物。

Liu等<sup>[63]</sup>制备了CNC-有机蒙脱石(OMMT)杂化纳米填料。在结晶性能方面,多维杂化纳米填料起到了高效非均相成核剂的作用,提高了PLA的结晶速率。此外,当印刷平台温度调节到PLA结晶温度范围内的温度时,混合纳米填料的加入提高了PLA纳米复合材料的耐热性。

### 3 3D打印改性PLA的应用

改性PLA具有优良的光学性能和较高的拉伸强度,同时也具有优异的生物相容性和生物降解性,是一种理想的3D打印应用材料<sup>[64-65]</sup>。制造便利、精确度高及仿生等优点使PLA 3D打印成型产品广泛应用于生物医学、包装工业、食品加工及环境等领域。

#### 3.1 生物医学

PLA及其复合材料提供了较好的力学性能且易加工,成为了全球公认的有良好应用前景的新型生物应用材料<sup>[66]</sup>。PLA在临床应用中已经被证明是安全的。除了可控制的降解时间和几乎可以按照想象的任何形状进行制造外,PLA还提供了优良生物相容性。

Liu等<sup>[67]</sup>采用3D打印技术制备了HA改性PLA(PCL-HA)支架,并加载不同量的负载硫酸肝素(HS),由此制备的支架具有良好的孔隙率和优异的生物相容性。与单独使用PCL-HA支架相比,负载HS的PCL-HA支架具有更高的成骨诱导活性,有效恢复生物骨缺损,具有良好的临床应用前景。

Pascual-González等<sup>[68]</sup>首次证明了通过熔融长丝制造Zn颗粒增强PLA支架的可行性。在170℃下用质量分数为10.5%的Zn制造PLA/Zn复合材料,然后挤出熔融长丝并制造多孔支架,发现其具有优异的尺寸精度和力学性能。

Olam等<sup>[69]</sup>研究了含二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)、合成HA及天然HA(NHA)的PLA基复合长丝,用于FDM打印机的医学应用。HA/NHA/TiO<sub>2</sub>的加入提高了材料的玻璃化转变温度,熔融温度没有明显差异,这种复合材料可以很容易地用于人类/动物组织。

#### 3.2 包装工业

3D打印PLA材料在包装工业应用也相当广泛<sup>[70]</sup>:从材料的制备、到包装制品成型以及最终生产领域。PLA打印产品具有光泽度高、热稳定性好及加工方式多等特点。

3D打印食品领域中工具、容器等易促进细菌的黏附和生物膜的形成。为解决这问题,Muro-Fragua等<sup>[71]</sup>利用等离子聚合技术将丙烯酸和正硅酸四乙酯涂敷在3D打印PLA材料上,有效降低了不同细菌在容器上的繁殖,解决了日常食品安全相关问题。

肖婕<sup>[72]</sup>以冰激凌保温杯为目标,采用FDM技术制成PLA材料保温杯。测试了不同温度及厚度下的保温效果,在厚度为30 mm、限定时间60 min内,以较低成本做到了极好保温效果。设计此类低成本、大容量的容器结构及其良好的隔热性能将是PLA打印产品的一种未来研究方向。

### 3.3 环境应用

3D打印PLA材料在环境方面也有高效率的产品应用,Yan等<sup>[73]</sup>采用FDM制备PLA/Fe复合材料,通过Fe(II)介导的氧化还原反应进行表面聚合,制备具有水凝胶涂层的超亲水和水下超疏油网状材料(S-USM)。含盐的S-USM对十二烷、柴油、植物油和原油等多种油-水混合物均有效,分离效率高达85%。

Zhou等<sup>[74]</sup>借助3D打印和双冷冻干燥技术,制备了一种新型深度型杂化PLA@氧化石墨烯(GO)/壳聚糖(CS)仿生鱼口结构海绵过滤器,为水中有效分离染料提供选择,这种先进、功能强大的3D打印PLA@GO/CS仿生过滤器可用于高效结晶紫的吸附,在绿色净化等方面具有广阔的应用前景。

## 4 结语

PLA作为一种可持续发展绿色材料,在3D打印中经改性后,可获得更好的功能性与实用性,可实现众多领域所需的3D产品。但目前PLA仍存在价格高、性能低等问题,在涉及许多对材料性能要求较高的领域方面,仍无法满足需求,所以采用新型材料、多种综合方法包括开发更高性能改性剂等将是未来发展趋向,同时也包括3D打印PLA复合材料的加工特性、打印设备等的更新。在未来的实际应用中,通过合适的改性方法完成成本低廉、综合性能更好的3D打印PLA材料,是未来3D打印用PLA复合材料的发展趋势。

### 参考文献

- [1] Hansen C J, et al. 3D printing, 2022, 23:1 021–1 043.
- [2] Bozkurt Y, et al. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 14(7):1 430–1 450.
- [3] 徐冬梅,等.工程塑料应用,2021,49(11):68–70.  
Xu Dongmei, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 68–70.
- [4] Park S, et al. Matter, 2022, 5(1):43–76.
- [5] Jadhav A, et al. Materials Today: Proceedings, 2022, 62: 2 094–2 099.
- [6] 周意诚,等.化工新型材料,2021,49(3):216–220.  
Zhou Yicheng, et al. New Chemical Materials, 2021, 49(3):216–220.
- [7] Shahrubudin N, et al. Procedia Manufacturing, 2019, 35: 1 286–1 296.
- [8] 孔祥忠.中国设备工程,2021(11):207–208.  
Kong Xiangzhong. China Plant Engineering, 2021(11):207–208.
- [9] 刘卫东.轻工科技,2017(6):90–91.  
Liu Weidong. Light Industry Technology, 2017(6):90–91.
- [10] 周艳丽.造纸装备及材料,2020(5):88–91.  
Zhou Yanli. Papermaking Equipment & Materials, 2020(5):88–91.
- [11] Chen Q Y, et al. ACS applied Materials & Interfaces, 2017, 9(4): 4 015–4 023.
- [12] Tang C, et al. Composites Part C: Open Access, 2020, 3. DOI: 10.1016/j.jcomc.2020.100076.
- [13] 马晓坤,等.吉林化工学院学报,2022,39(1):10–14.  
Ma Xiaokun, et al. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2022, 39(1):10–14.
- [14] 黄斌,等.塑料科技,2021,49(8):101–104.  
Huang Bin, et al. Plastics Science and Technology, 2021, 49(8): 101–104.
- [15] Kołodziej A, et al. European Journal of Engineering Science and Technology, 2019, 2(1):65–70.
- [16] 陈威,等.材料科学与工艺,2022,30(1):21–34.  
Chen Wei, et al. Materials Science and Technology, 2022, 30(1): 21–34.
- [17] Ansari A A, et al. Materials Today: Proceedings, 2021, 45:5 462–5 468.
- [18] 于小健,等.工程塑料应用,2022,50(6):61–66.  
Yu Xiaojian, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6): 61–66.
- [19] 舒友,等.广东化工,2015,42(16):45–46.  
Shu You, et al. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(16):45–46.
- [20] Elhattab K, et al. Polymers, 2022, 14(6). DOI: 10.3390/polym14061222.
- [21] Antoniac I, et al. Materials, 2019, 12(5). DOI: 10.3390/ma12050719.
- [22] 施佳楠,等.塑料工业,2021,49(3):69–73.  
Shi Jianan, et al. China Plastics Industry, 2021, 49(3):69–73.
- [23] Lokesh N, et al. Materials Today: Proceedings, 2022, 52: 1 288–1 293.
- [24] Aihemaiti P, et al. International Journal of Bioprinting, 2022, 8(1). DOI:10.18063/ijb.v8i1.490.
- [25] Vinoth Babu N, et al. Materials Technology, 2022, 37(9): 1 008–1 025.
- [26] 胡楠.用于3D打印的PLA改性材料性能研究[D].北京:北京化工大学,2021.  
Hu Nan. Study on properties of PLA modified materials for 3D printing[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [27] Zhao X P, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193:874–892.
- [28] Borkowski D. Polymers, 13(21). DOI:10.3390/polym13213651.
- [29] 孙明超,等.棉纺织技术,2021,49(5):75–80.  
Sun Mingchao, et al. Cotton Textile Technology, 2021, 49(5): 75–80.
- [30] 笪伟,等.工程塑料应用,2022,50(2):155–159.  
Da Wei, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2): 155–159.
- [31] Yang L Y, et al. Composite Science and Technology, 2020, 200. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108399.
- [32] Geng Y, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(11):

- 2 848–2 862.
- [33] 王森. 3D打印用抗菌ABS线材及高韧PLA线材制备与性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2020.
- Wang Sen. Preparation and properties of antibacterial ABS wire and high toughness PLA wire for 3D printing[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [34] Yu W W, et al. *Molecules*, 2022, 27(9). DOI:10.3390/molecules27092985.
- [35] Fekete I, et al. *Polymer Testing*, 2021, 99. DOI:10.1016/j.polymer-testing.2021.107205.
- [36] 党海春,等. 工程塑料应用, 2021, 49(1):13–19.
- Dang Haichun, et al. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49 (1):13–19.
- [37] 田伟,等. 材料导报, 2018, 32(S1):274–277.
- Tian Wei, et al. *Materials Reports*, 2018, 32(S1):274–277.
- [38] Zou W, et al. *ES Food & Agroforestry*, 2021, 6:3–11.
- [39] Krishnan S, et al. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, 55(15):1 623–1 652.
- [40] Zhang Q, et al. *Industrial Crops and Products*, 2022, 178. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114590.
- [41] DeBortoli L S, et al. *Materials Today Communications*, 2022, 31. DOI:10.3390/polym13213651.
- [42] Wang Y E, et al. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(12):5 064–5 078.
- [43] 刘畅. 连续型碳纤维增强PLA基复合材料仿生设计与3D打印制备研究[D]. 长春:吉林大学, 2022.
- Liu Chang. Study on bionic design and 3D printing preparation of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid matrix composites[D]. Changchun:Jilin University, 2022.
- [44] Wu C S, et al. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(6):2 277–2 295.
- [45] Hong S H, et al. *Polymers*, 2021, 13(4). DOI: 10.3390/polym13040667.
- [46] Filgueira D, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(10):9 338–9 346.
- [47] Han X X, et al. *Industrial Crops and Products*, 2021, 172. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114065.
- [48] Long H B, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 239. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.109968.
- [49] 陈超. 聚磷酸酯阻燃剂对PLA的阻燃改性研究[D]. 贵阳:贵州师范大学, 2019.
- Chen Chao. The study on the modification of polylactic acid by polyphosphate flame retardant[D]. Guiyang:Guizhou Normal University, 2019.
- [50] Vahabi H, et al. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2021, 144. DOI:10.1016/j.msre.2020.100604.
- [51] 董倩倩. 木粉/PLA 3D打印复合材料制备与性能研究[D]. 广州:华南农业大学, 2017.
- Dong Qianqian. Preparation and properties of wood flour /polylactic acid 3D printing composites[D]. Guangzhou:South China Agricultural University, 2017.
- [52] 姜辉. 无卤阻燃增韧PLA 3D打印材料的制备及性能研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学, 2017.
- Jiang Hui. Preparation and properties of halogen-free flame retardant toughened polylactic acid 3D printing materials[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2017.
- [53] Xue Y, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 196. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108124.
- [54] Jin X D, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(4): 755–764.
- [55] Xu Y, et al. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(11):4 210–4 221.
- [56] Wu J X, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 222:305–324.
- [57] 杨岳文,等. 南宁师范大学学报:自然科学版, 2020, 37(4):92–101.
- Yang Yuewen, et al. *Journal of Nanning Normal University: Natural Science Edition*, 2020, 37(4):92–101.
- [58] Li L Y, et al. *Composites Communications*, 2019, 16:162–167.
- [59] Wu H, et al. *Carbohydrate polymers*, 2018, 197:204–214.
- [60] 赵鲲鹏,等. 塑料科技, 2017, 45(12):76–80.
- Zhao Kunpeng, et al. *Plastics Science and Technology*, 2017, 45 (12):76–80.
- [61] 于晓东,等. 现代塑料加工应用, 2016, 28(2):51–53.
- Yu Xiaodong, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2016, 28(2):51–53.
- [62] Frone A N, et al. *Nanomaterials*, 2019, 10(1). DOI: 10.3390/nano10010051.
- [63] Liu H, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2021, 61(12): 2 985–3 000.
- [64] 潘刚伟,等. 塑料, 2019, 48(3):31–35.
- Pan Gangwei, et al. *Plastics*, 2019, 48(3):31–35.
- [65] 蔡云冰,等. 应用化工, 2019, 48(6):1 463–1 468.
- Cai Yunbing, et al. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(6):1 463–1 468.
- [66] Wurm M C, et al. *Journal of Biological Engineering*, 2017, 11(1). DOI:10.1186/s13036-017-0073-4.
- [67] Liu Y, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 148:153–162.
- [68] Pascual-González C, et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2022, 132. DOI: 10.1016/j.jmbbm. 2022.105290.
- [69] Olam M, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 276. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125267.
- [70] 芮正佳. 塑料科技, 2021, 49(4):111–114.
- Rui Zhengjia. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(4): 111–114.
- [71] Muro-Fraguas I, et al. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2020, 64. DOI:10.1016/j.ifset.2020.102404.
- [72] 肖婕. 包装学报, 2019, 11(2):37–44.
- Xiao Jie. *Packaging Journal*, 2019, 11(2):37–44.
- [73] Yan C Y, et al. *Polymers*, 2019, 11(5). DOI:10.3390/polym11050774.
- [74] Zhou G, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 113:792–803.