

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.009

4D打印工艺参数对聚乳酸形状记忆特性的影响

刘少岗,李日中,王心悦,邱丹丹

(天津科技大学机械工程学院,天津 300222)

摘要: 4D打印的快速发展拓宽了形状记忆聚合物(SMPs)的应用领域。聚乳酸(PLA)作为一种形状记忆聚合物,凭借其显著的形状记忆特性广泛应用于4D打印。但目前对于PLA形状记忆聚合物打印时工艺参数与形状记忆特性之间的联系还没有很好地建立起来。通过4D打印技术分析顶层与底层数、填充率、模型厚度、模型弯曲程度、模型打印方向和赋形温度对PLA模型形状记忆特性的影响,为有效得到各参数对PLA模型形状记忆特性的影响规律,对4D打印完成后的模型进行形状弯曲恢复实验,模型的形状恢复率与形状恢复时间作为影响的评价标准。结果表明,顶层与底层数、填充率的增加均提升了PLA模型的形状恢复率,模型厚度的增加使得恢复率呈现先上升后下降的趋势,弯曲程度的增大会降低模型形状恢复率,侧式打印的模型恢复程度最好,赋形温度的改变也会影响模型形状记忆特性;从恢复时间来看,顶层与底层数、填充率的增加均会延长形状恢复时间,模型厚度与模型弯曲程度的增加也会延长形状恢复时间,平式打印的恢复时间最短,而赋形温度的变化对恢复时间影响不大。

关键词: 聚乳酸;4D打印;形状记忆聚合物;形状恢复率;形状恢复时间

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0051-06

Effect of 4D Printing Process Parameters on Shape Memory Properties of Polylactic Acid

Liu Shaogang, Li Rizhong, Wang Xinyue, Qiu Dandan

(School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract : The rapid development of 4D printing has broadened the application field of shape memory polymers (SMPs). As a shape memory polymer, polylactic acid (PLA) is widely used in 4D printing due to its remarkable shape memory properties. However, the relationship between process parameters and shape memory properties of PLA has not been well established. 4D printing technology was used to analyze the influence of some parameters on the shape memory characteristics of PLA models, including the number of top and bottom layers, filling rate, model thickness, model bending degree, model printing direction and deformation temperature. In order to effectively analyze the influence of each parameter on the shape memory characteristics of PLA model, the shape bending recovery experiment was carried out on the model after 4D printing. The shape recovery rate and shape recovery time of the model were used as the evaluation criteria. The results show that the shape recovery rate of PLA model is improved by increasing the number of top and bottom layers, and filling rate. With the increase of model thickness, the recovery rate increases firstly and then decreases. The increase of bending degree will reduce the recovery rate of the model. The recovery degree of side printing is the best. The shape memory of the model is also affected by the change of the deformation temperature. From the point of view of recovery time, the increase in the number of top and bottom layers, as well as the filling rate, will prolong the model recovery time. The increase of model thickness and model bending degree will also prolong the time of model shape recovery. Flat print model recovery time is the shortest. The change of the deformation temperature has little effect on the recovery time.

Keywords : polylactic acid ; 4D printing ; shape memory polymer ; shape recovery rate ; shape recovery time

基金项目: 天津市自然科学基金项目(18JCQNJC05200)

通信作者: 李日中,硕士研究生,主要研究方向为4D打印

收稿日期: 2023-07-03

引用格式: 刘少岗,李日中,王心悦,等.4D打印工艺参数对聚乳酸形状记忆特性的影响[J].工程塑料应用,2023,51(9):51-56,62.

Liu Shaogang, Li Rizhong, Wang Xinyue, et al. Effect of 4d printing process parameters on shape memory properties of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 51-56, 62.

4D打印的概念由斯凯拉·蒂比茨首次在2013年的TED大会上提出^[1]。4D打印是结合了3D打印技术和智能材料的一种智能结构增材制造技术^[2],其不需要模具就可以制造复杂几何结构^[3],与3D打印的最大区别是当给4D打印结构一个特定的刺激(如电、热、光、磁、力等)时,它的形状、性质或功能随时间发生变化^[4]。智能材料是4D打印的关键组成部分,通常具有自感知、决策、响应、形状记忆、自适应、多功能性、自修复等性能^[5]。借助智能材料本身的特性,当打印模型受到刺激时,其形状或体积可以发生改变,从而获得4D物体^[6]。例如,形状记忆聚合物可以通过暴露在不同刺激下动态改变其形状^[7]。可用于4D打印的形状记忆聚合物材料有:聚乳酸(PLA)^[8]、聚氨酯^[9]、热塑性聚氨酯弹性体橡胶^[10]、丙烯酸叔丁酯-脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯^[11]等,其中PLA材料最为常用。PLA形状记忆聚合物可以通过在其温度高于玻璃化转变温度时施加外部力来对临时形状进行赋形^[12],当变形材料温度降至玻璃化转变温度以下时,模型可以被固定在新的状态。模型的形状可以通过重新加热到高于玻璃化转变温度来恢复^[13]。

形状记忆聚合物通常由熔融沉积成型技术(FDM)进行3D打印^[14]。FDM是最流行的3D打印技术之一^[15],通常用于工业应用,用于生产零件、原型、工具和模具^[16]。

PLA形状记忆聚合物FDM打印时的工艺参数是影响PLA模型形状记忆特性的重要因素。国内外相关文章研究了某些工艺参数对PLA材料形状记忆特性的影响,且相关的研究主要以实验为主,例如:Abuzaid等^[17]研究了沉积方向与不同形状对4D打印模型特性的影响,其中对蜂窝结构的研究表明沉积方向的不同会导致力学性能与机械性能发生变化。Wang等^[18]研究了喷嘴温度对模型恢复时间的影响,结果显示喷嘴温度的增加会缩短模型的形状恢复时间。Pivar等^[19]研究了恢复温度对模型恢复特性的影响,结果表明恢复温度越低,形状恢复所需要的时间就越长,并且在较高的恢复温度下,热膨胀系数较高。综上,对于PLA形状记忆聚合物FDM打印时工艺参数与PLA模型形状记忆特性的规律性研究较为缺乏,二者之间并没有建立起很好的联系。针对于PLA材料工艺参数对形状恢复特性的影响规律还需进一步扩充和总结。

现有研究中针对顶层与底层数、模型厚度、模型弯曲程度、赋形温度等工艺参数对PLA形状记忆特性影响的研究较少。笔者使用FDM工艺对PLA模型进行打印,通过改变打印模型的顶层与底层数、填充率、模型厚度、模型弯曲程度、模型打印方向、赋形温度的参数值来研究各参数对PLA材料形状记忆特性的影响,分析模型形状恢复率与形状恢复时间的结果作为评价各项参数的影响依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA丝材:卷丝,直径1.75 mm,密度为 (1.25 ± 0.05) g/cm³,深圳市创想三维科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

FDM桌面级3D打印机:Ender-3型,深圳市创想三维科技有限公司;

镀铬游标量角器:可测量角度范围为0~360°,上海量具刀具厂;

计时秒表:833型,亚速旺(上海)商贸有限公司。

1.3 试样制备

使用Solid Works软件进行3D打印模型的三维构建。随后将STL格式的三维模型文件导入到Creality Slicer软件以完成对三维模型的切片分层,为每一层创建相应的喷头路径程序。打印机通过读取该程序移动打印喷头对三维模型进行层层堆积。模型件的制造使用了开放式3D打印机Ender-3。该3D打印机以熔融沉积成型技术为基础,配有打印机架、直径0.4 mm的打印喷嘴和内置加热板的打印平台。模型规格设计成长50 mm、宽10 mm、厚3 mm的长方体,以便观察模型各个方向上的变化。此外,模型厚度也是本研究进行探究的一个重要参数,故另对厚度为4,5,6,7 mm的模型进行了打印,以便探究模型厚度对形状记忆特性的影响。模型形状如图1所示。

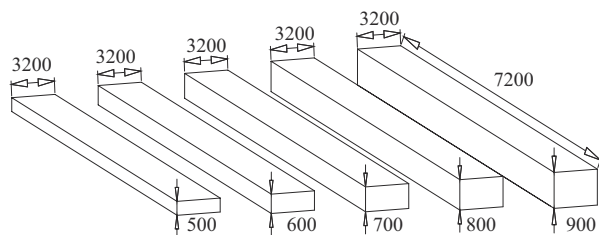


图1 实验模型

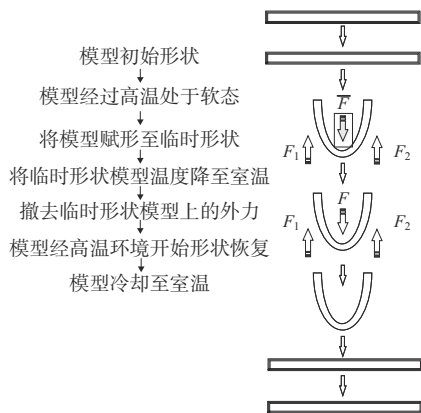
实验中通过改变各种工艺参数的数值可得到各项参数与模型形状恢复的关系,见表1。

表1 工艺参数取值

工艺参数	参数取值					
顶层与底层数/层	2	5		8		
填充率/%	20	50		80		
模型厚度/mm	3	4	5	6	7	
模型弯曲程度/(°)	90	130		180		
模型打印方向	平式	侧式		立式		
赋形温度/°C	65	75		85		

1.4 实验方案

通过实验研究了顶层与底层数、填充率、模型厚度、模型弯曲程度、模型打印方向、赋形温度对PLA模型形状记忆特性的影响,以模型形状恢复率与形状恢复时间作为评价依据,为支持4D打印工艺参数的研究提供依据、方法支撑和实验支持。实验所用模型均通过Ender-3打印机进行打印,对模型使用的刺激方式为水浴加热,通过将模型置于温度高于PLA玻璃化转变温度的热水中,刺激模型发生软化,此时,通过借助模具将模型弯曲指定角度以完成对模型的临时赋形;赋形维持1 min后去除模型热刺激以实现模型的冷却;模型冷却时间持续1 min,随后去除作用在模型上的各向力,维持模型在无外力状态下1 min;当再次将模型置于热环境时,模型开始进行形状恢复过程,当恢复完成后,通过测量模型恢复后的角度可得到模型的形状恢复率。实验过程如图2所示。为保证实验结果的可靠性,对每项工艺参数的研究均进行了3次弯曲恢复实验,根据每项工艺参数的形状恢复率与形状恢复时间结果进行形状记忆特性影响分析。



(图中: F, F_1, F_2 分别为模型在临时形状赋形过程中模型中间与两侧位置所受到的挤压作用力,其中 F_1 与 F_2 作用方向相同且与 F 作用方向相反,模型在三力的作用下可实现弯曲赋形。)

图2 实验过程

1.5 测试与表征

利用游标量角器测量PLA模型形状恢复完成

后的弯曲角度,对每次实验结果测量3次后取均值,通过计算恢复角度与赋形时角度的比值来确定模型的形状恢复率。模型的形状恢复率根据被赋形角度的恢复情况进行计算,即形状恢复过程中恢复的角度对赋形角度的占比:

$$R_r = \frac{\theta_s - \theta_f}{\theta_s} \times 100\%$$

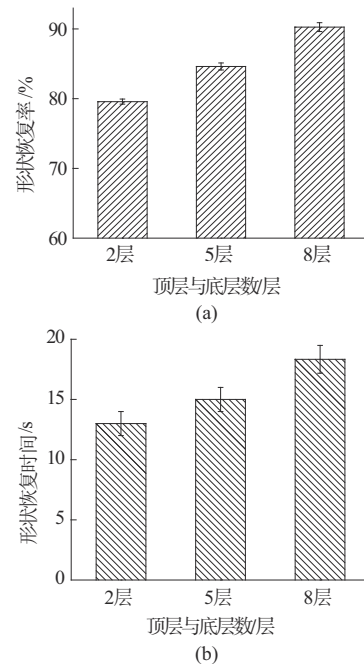
式中: θ_s 表示模型的赋形角度, θ_f 表示模型形状恢复完成后的角度。

利用计时秒表对PLA模型形状恢复过程的用时进行计时。

2 形状记忆结果与讨论

2.1 顶层与底层数的影响

顶层与底层数指的是相对于打印模型高度方向在模型顶层与底层所打印的层数,打印模型的顶层数与底层数相同。实验中在保证其他工艺参数不变的基础上(参数设置分别为:填充率设为30%、模型厚度为3 mm、模型弯曲程度为180°、模型打印方向为平式打印、赋形温度设置为85 °C)对打印模型顶层与底层数进行了选择,顶层与底层数分别设置为2层、5层、8层。根据实验结果,顶层与底层数对PLA模型形状记忆特性的影响如图3a、图3b所示,顶层与底层数的增加使得PLA模型形状恢复率升高(层数8层时相对于2层恢复率可提高11%,即恢复角度可提高20°),且保持一个稳定的增长趋势。



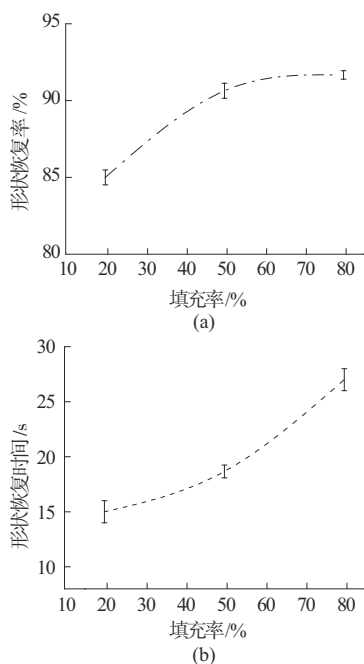
a—顶层与底层数-恢复率图;b—顶层与底层数-恢复时间图

图3 顶层与底层数恢复效果图

其原因可以理解为顶层与底层材料的增加使得模型顶部与底部储存的非弹性应变增加,该应变可在形状恢复的过程中实现自由应变恢复,从而保证了模型形状更好地恢复;同时,顶层与底层数的增加也延长了模型形状恢复所需要的时间。

2.2 填充率的影响

填充率指的是模型中间部分的打印密度,填充率越高,本层材料的附着密度越高。讨论了三种填充率(20%, 50%, 80%)对PLA模型形状记忆特性的影响。其余几项参数的设置分别为:顶层与底层数设为5层、模型厚度为3 mm、模型弯曲程度为180°、模型打印方向为平式打印、赋形温度设置为85 °C。根据实验结果,填充率的影响如图4a、图4b所示,填充率的增加促使了模型形状恢复率的增长,当填充率高于50%时增长趋势有所减缓,模型填充率为80%时恢复角度相对于20%填充时最大可提高13°。作为模型顶、底两层的中间部分,很大程度上决定了模型的形状恢复性能,填充率越高,填充部分材料的堆积密度越大,该部分所能储存的非弹性应变也会相应增加,模型的形状恢复也会更好。同样,填充率的增加也延长了模型形状恢复的时间,Villacres等^[20]在研究中也得到相同结论。



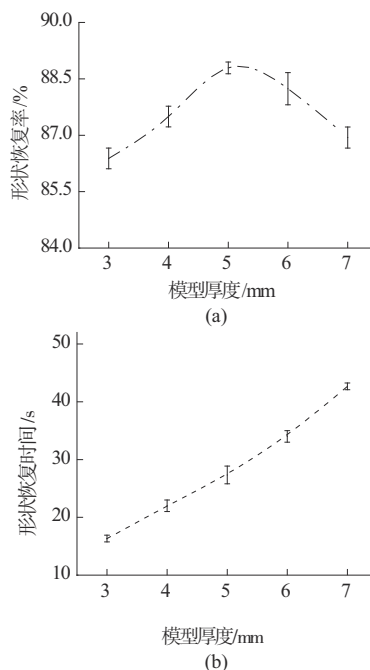
a—填充率-恢复率图;b—填充率-恢复时间图

图4 填充率恢复效果图

2.3 模型厚度的影响

模型厚度指的是模型相对于打印机打印平台的竖直高度。讨论了五种模型厚度(3, 4, 5, 6, 7

mm)对PLA模型形状记忆特性影响。其余几项参数设置分别为:顶层与底层数均设为5层、填充率为30%、模型弯曲程度为180°、模型打印方向为平式打印、赋形温度设置为85 °C。根据实验结果,模型厚度的影响如图5a、图5b所示,模型形状恢复率随厚度的增加呈现出先增长后下降的趋势,在模型厚度到达5 mm时达到最优的形状恢复率,为89.89%,在厚度为3 mm时形状恢复率最低。从模型厚度与形状恢复时间的关系来看,模型厚度的增加延长了形状恢复时间,且以一个较为稳定的趋势增长。

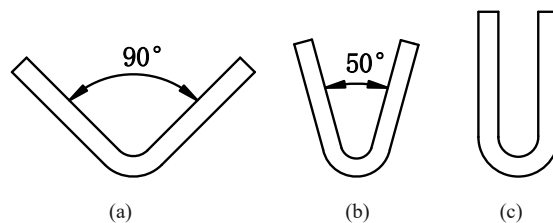


a—模型厚度-恢复率图;b—模型厚度-恢复时间图

图5 模型厚度恢复效果图

2.4 模型弯曲程度的影响

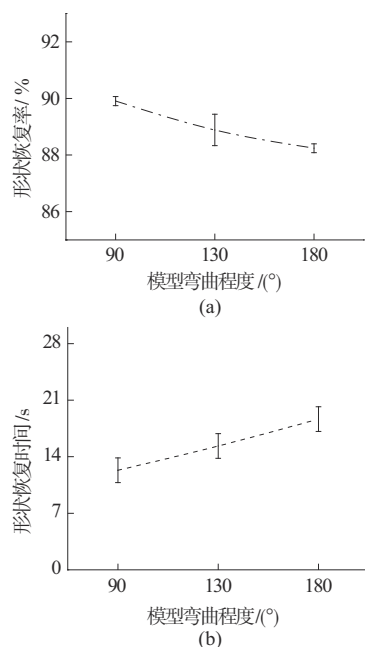
模型弯曲程度指的是模型弯曲赋形后相对于初始形状的弯曲角度。讨论了三种弯曲角度(90°, 130°, 180°)对PLA模型形状记忆特性影响,其余几项参数的设置分别为:顶层与底层数为5层、填充率为30%、模型厚度为3 mm、模型打印方向为平式打印、赋形温度设置为85 °C。三种模型弯曲角度如图6所示。模型弯曲程度对模型形状记忆特性的影响



a—模型弯曲90°;b—模型弯曲130°;c—模型弯曲180°

图6 三种模型弯曲角度

结果如图7a、图7b所示,模型弯曲程度的增大会降低模型恢复率,这可以理解模型的弯曲程度越大,对内部结构破坏就越大,致使形状记忆性能减弱,但影响效果并不明显(其中,弯曲90°时存在最高恢复率90%,弯曲180°时存在最低恢复率88.06%,二者相差不到2%,即回复角度相差不到4°)。从模型弯曲程度与形状恢复时间的关系来看,模型的弯曲程度越大,所需要的恢复时间也会相应地延长。当模型弯曲180°时恢复时间需比弯曲90°的恢复用时多6.3 s。



a—弯曲程度-恢复率图;b—弯曲程度-恢复时间图

图7 模型弯曲程度恢复效果图

2.5 模型打印方向的影响

模型打印方向指的是打印时根据模型不同摆放方式进行打印。笔者通过三种方式(平式打印、侧式打印、立式打印)对PLA模型进行打印,其余几项参数设置分别为:顶层与底层数为5层、填充率为30%、模型厚度为3 mm、模型弯曲程度为180°、赋形温度设置为85 °C,图8显示了模型三种打印方向。

模型打印方向对模型形状记忆特性的影响结

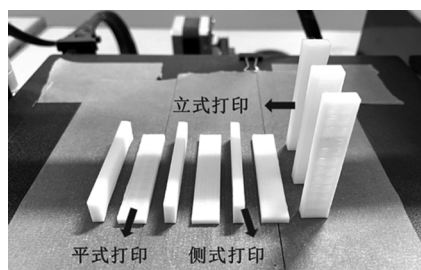
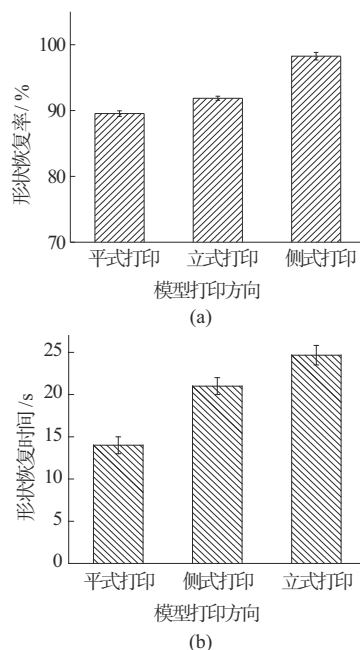


图8 三种打印方向

果如图9a、图9b所示,三种打印方向中,侧式打印所表现出的形状恢复效果最好,其次,立式打印比平式打印显示出稍好的形状恢复率。而从恢复时间来看,平式打印的模型恢复过程用时最少,立式打印的模型形状恢复时间最长。



a—打印方向-恢复率图;b—打印方向-恢复时间图

图9 模型打印方向恢复效果图

2.6 赋形温度的影响

赋形温度指的是模型在高温赋形过程中所处的热环境温度。讨论了三种赋形温度(65, 75, 85 °C)对PLA模型形状记忆特性的影响,其余几项参数的设置分别为:顶层与底层数为5层、填充率为30%、模型厚度为3 mm、模型弯曲程度为180°、模型打印方向为平式打印。图10显示了模型在不同赋形温度下的形状恢复过程。开始时,赋形温度越高,模型恢复越快。从模型整体恢复过程来看,开始时三种赋形温度下的模型均会以较高的速率进行角度的恢复,一段时间后趋于平缓,直至模型完成恢复过程。从图中可以看出,赋形温度的变化对模型的

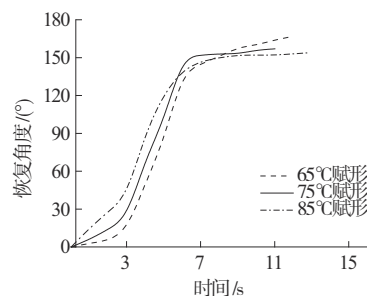


图10 不同赋形温度下模型的恢复

恢复时间影响不大;但是从模型的恢复程度来看,赋形温度的升高在一定程度上降低了PLA模型形状恢复率,这与Wu等^[21]的研究具有相似的结论。

3 结论

通过改变顶层与底层数、填充率、模型厚度、模型弯曲程度、模型打印方向、赋形温度的参数值来研究各项参数对PLA模型形状记忆特性的影响。模型形状恢复率与形状恢复时间作为影响的评价标准,通过对实验结果进行分析,可得出以下结论:

(1) 顶层与底层数、填充率的升高均会提高PLA模型的形状恢复率(层数8层时相对于2层恢复角度可提高20°;填充率80%时相对于20%恢复角度可提高13°),但是模型的形状恢复时间也会相应延长。

(2) 通过对不同厚度的模型进行弯曲赋形,结果表明模型厚度的增加使得PLA模型的形状恢复率表现出先增长后下降的趋势(厚度5 mm时恢复率最高,为89.89%),而形状恢复时间随模型厚度的增加会一直延长。

(3) 模型的弯曲程度对PLA模型的形状恢复率影响较小,但是模型恢复时间会随弯曲程度的增大而延长(弯曲180°的恢复时间需比弯曲90°的恢复用时多6.3 s)。

(4) 模型打印方向导致了形状恢复率的变化,侧式打印恢复率最高,平式打印最低;但在形状恢复时立式打印用时最长,而平式打印的用时最短。

(5) 赋形温度的升高会降低模型的形状恢复率,但是对形状恢复时间的影响不大。

参考文献

- [1] Kong Y L, Tamargo I A, Kim H, et al. 4D Printing: multi-material shape change[J]. Architectural Design, 2014, 84(1):116-121.
- [2] 高一聪,曾思远,冯毅雄,等.支持4D打印的可控变形结构设计研究进展[J].机械工程学报,2020,56(15):26-38.
Gao Yicong, Zeng Siyuan, Feng Yixiong, et al. Review of design of programmable morphing composite structures by 4D printing[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2020, 56(15):26-38.
- [3] Joshi S, Rawat K, Karunakaran C, et al. 4D printing of materials for the future: Opportunities and challenges[J]. Applied Materials Today, 2020, 18(3). DOI:10.1016/j.apmt.2019.100490.
- [4] 王林林,冷劲松,杜善义.4D打印形状记忆聚合物及其复合材料的研究现状和应用进展[J].哈尔滨工业大学学报,2020,52(6):227-244.
Wang Linlin, Leng Jinsong, Du Shanyi. 4D printing of shape memory polymers and their composites: research status and application progress[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2020, 52(6):227-244.
- [5] Khoo Z X, Teoh J E M, Liu Y, et al. 3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing[J]. Virtual and Physical Prototyping, 2015, 10(3):103-122.
- [6] Griffin J. The state of creativity: the future of 3D printing, 4D printing and augmented reality[M]. Northampton, Massachusetts, London: Edward Elgar Publishing, 2019.
- [7] Bodaghi M, Noroozi R, Zolfagharian A, et al. 4D printing self-morphing structures[J]. Materials, 2019, 12(8):1 353-1 364.
- [8] Álvarez-Blanco M, Arias-Blanco A, Infante-García D, et al. Influence of material extrusion parameters on fracture mechanisms of polylactic acid under three-point bending[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2023, 283. DOI: 10.1016/J. ENGFRACMECH. 2023. 109223.
- [9] 杨梦琪,全雅琦,曾子瑜,等.3D打印的聚氨酯支架复合软骨细胞聚集体以及富血小板纤维蛋白用于软骨再生的研究[J].实用口腔医学杂志,2023,39(4):57-64.
Yang Mengqi, Quan Yaqi, Zeng Ziyu, et al. 3D printed polyurethane scaffold composited with chondrocyte aggregates and platelet-rich fibrin for cartilage regeneration[J]. Journal of Practical Stomatology, 2023, 39(4):57-64.
- [10] 谢仁古丽·麦提图尔荪,李楠,乌日开西·艾依提.3D打印工艺参数对TPU试样力学性能的影响[J].机电工程技术,2023,52(3):30-33.
Xierenguli Maitituersun, Li Nan, Wurikaixi Aiyiti. Effect of 3D printing process parameters on mechanical properties of tpu samples[J]. Mechanical & Electrical Engineering Technology, 2023, 52(3):30-33.
- [11] Zhang Biao, Li Honggeng, Cheng Jianxiang, et al. Mechanically robust and UV-curable shape-memory polymers for digital light processing based 4D printing[J]. Advanced materials, 2021, 33(27). DOI:10.1002/ADMA.202101298.
- [12] Liu Y, Zhang W, Zhang F, et al. Shape memory behavior and recovery force of 4D printed laminated Miura-origami structures subjected to compressive loading[J]. Compos Part B, 2018, 153: 233-242.
- [13] Barletta M., Gisario A., Mehrpouya M. 4D printing of shape memory polylactic acid (PLA) components: Investigating the role of the operational parameters in fused deposition modelling (FDM)[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 61:473-480.
- [14] Liu Z, Wang Y, Wu B, et al. A critical review of fused deposition modeling 3D printing technology in manufacturing polylactic acid parts[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 102(9):2 877-2 899.
- [15] Wickramasinghe S, Do T, Tran P. FDM-based 3D printing of polymer and associated composite: A review on mechanical properties, defects and treatments[J]. Polymers, 2020, 12(7): 1 529-1 529.

(下转第62页)