

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.012

3D 打印碱基纤维素凝胶材料

冯韬, 陈继飞, 王超, 陈文刚

(西南林业大学机械与交通学院, 昆明 650224)

摘要: 在低温条件下使用环氧氯丙烷为交联剂, 将纤维素溶解于氢氧化钠 / 硫脲 / 尿素 / 水碱基体系并制备了纤维素凝胶, 探究了搅拌速度、试验温度和纤维素质量分数等因素对纤维素凝胶的制备及其黏度的影响。结果表明, 质量分数为 4.5% 的纤维素以 1500 r/min 的搅拌速率在 -10℃ 条件下制备的纤维素凝胶最佳, 该纤维素凝胶具有特殊的亲水性聚合物的三维网络结构, 并具有抗菌性可作为药物的载体, 在生物医学等诸多领域有着广阔的发展空间。使用移动激光扫描纤维素凝胶, 可诱导其固化实现纤维素凝胶材料的 3D 打印。将纤维素凝胶材料与 3D 打印技术结合, 具有材料来源广泛、成本低廉和可快速成型制造等优势, 在未来诸多领域发展中将发挥重大作用。

关键词: 纤维素凝胶; 3D 打印; 激光诱导; 生物医学

中图分类号: TQ320 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)08-0066-05

3D Printing Alkaline Cellulose Gel Material

Feng Tao, Chen Jifei, Wang Chao, Chen Wengang

(College of Machinery and Transportation, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract : Using epichlorohydrin as cross-linking agent under low temperature conditions, cellulose was dissolved in sodium hydroxide / thiourea / urea / water base system to prepare cellulose gel, and the effects of factors such as the stirring speed, test temperature and cellulose mass fraction on the preparation of cellulose gel and its viscosity were explored. The results show that the cellulose gel with the mass fraction of 4.5% is best prepared at the stirring rate of 1500 r/min at -10℃. The cellulose gel has a special hydrophilic polymer three-dimensional network structure, and has antibacterial property and can be used as drug carrier, so it has a broad development space in many fields such as biomedicine. The 3D printing of cellulose gel materials can be realized by using mobile laser scanning. The combination of cellulose gel materials and 3D printing technology has the advantages of wide material sources, low cost and rapid prototyping and manufacturing, which will play an important role in the development of many fields in the future.

Keywords : cellulose gel ; 3D printing ; laser induction ; biomedicine

近年来随着化石资源的枯竭, 发展绿色可再生资源愈发重要。纤维素材料来源广泛且可再生, 是已知自然界中储量最大的天然高分子聚合物, 并且纤维素具有生物降解性, 是理想的环境友好型材料。但由于纤维素的化学结构是由 D-吡喃葡萄糖环彼此以 β -1,4-糖苷键及 C-1 椅式构相联结而成的线形高分子^[1-2], 分子内和分子之间存在大量的氢键, 使纤维素不溶于水和普通溶剂^[3-5], 导致纤维素材料不能直接溶解加工利用, 限制了其在工业生产

中的快速发展。

在低温条件下, 氢氧化钠 / 硫脲 / 尿素 / 水碱基体系是低成本的纤维素溶剂^[6]。当温度预冷至 -5 ~ -12℃ 时, 低温下产生的小分子和大分子间新的氢键网络结构, 导致纤维素分子内和分子间氢键的破坏而溶解, 同时尿素或硫脲作为包合物客体阻止纤维素分子自聚集使纤维素溶液较稳定^[7]。在低温下冷藏后形成纤维素凝胶, 纤维素凝胶独特亲水性聚合物的三维网络结构, 具有药物控释、抗菌活性以

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51865053), 西南林业大学“新境杯”科研基金项目 (201928)

通讯作者: 陈继飞, 博士, 高级实验师, 主要研究方向为木材 3D 打印、先进制造技术 E-mail: cjf100cjf@163.com

收稿日期: 2020-05-13

引用格式: 冯韬, 陈继飞, 王超, 等. 3D 打印碱基纤维素凝胶材料 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(8):66-70.

Feng Tao, Chen Jifei, Wang Chao, et al. 3D printing alkaline cellulose gel material[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):66-70.

及吸附过滤的作用,可作为药物载体、伤口敷料以及具有过滤工业废水吸附重金属等特点^[8],在临床医学、生物化学以及工业生产等诸多领域有着广阔的发展空间^[9]。该稳态结构是在低温条件下形成,且随温度变化凝胶的固化程度会发生明显变化^[10-12]。

3D打印技术近年来飞速发展,应用广泛^[13-14]。不同波长的激光可以传递不同的能量,使用激光为能量源诱导局部凝胶固化实现纤维素凝胶的3D打印^[15]。将纤维素材料与3D打印技术相结合,满足了绿色友好型材料快成型制造的需求,推动了不可再生资源向绿色友好型资源的转化^[16-18],符合绿色发展的要求。

笔者基于纤维素在低温下溶解于氢氧化钠/硫脲/尿素/水碱基体系后随温度变化固化程度发生改变的特性,结合不同波长的激光可以传递不同能量的原理,完成了纤维素凝胶的3D打印成型。同时深入研究了搅拌速度、实验温度以及纤维素质量分数等因素对凝胶固化成型的影响,得出了以上因素对纤维素凝胶固化成型的影响因子,使纤维素凝胶材料3D打印的效果最佳化。

1 实验部分

1.1 原材料

微晶纤维素:粉末颗粒粒径 $\leq 0.2\text{ mm}$,聚合度为500,上海源叶生物科技有限公司;

氢氧化钠:分析纯,成都金山化学试剂有限公司;

硫脲:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

尿素:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

环氧氯丙烷:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

去离子水:自制;

染色剂:食品级,绿色,广东添之彩食品色素科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱:DZF型,北京科伟永兴仪器有限公司;

电子天平:UTP-313型,上海花潮电器有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,河南省予华仪器有限公司;

流变仪:MARS III型,德国HAAKE公司;

液体黏滞系数测定仪:TW-VM-II型,上海天威教学实验设备有限公司;

激光实验平台:自行搭建;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7500F型,日本Jeol公司。

1.3 纤维素凝胶试样制备

将纤维素粉末在真空干燥箱干燥12 h后,加入到预冷至 -10°C 的氢氧化钠/硫脲/尿素/水溶液中,随即放置在集热式恒温加热磁力搅拌器上搅拌迅速溶解纤维素,待纤维素粉末全部溶解后得到无悬浮物的乳白色浊液,加入环氧氯丙烷作为化学交联剂后,将纤维素浊液放入 -5°C 冰箱冷藏4 h即可得到透明的纤维素凝胶。通过改变搅拌速度、实验温度以及溶液纤维素质量分数来探求影响纤维素凝胶凝胶固化的因素。

1.4 纤维素凝胶流变分析

使用流变仪测量纤维素凝胶的凝胶行为和凝胶温度。温度范围 $10\sim 85^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。用软件分析数据测定凝胶和固化点,凝胶点被定义为黏度增加斜率的最陡点。

1.5 激光诱导纤维素凝胶材料固化的3D打印

3D打印技术是使用计算机将工件的三维模型“切片化”后,逐层制造印刷,最后层层叠加堆积成为三维实体工件,激光发射平台模型如图1所示。在低温环境下使用水基绿色染色剂将纤维素凝胶染色后,使用计算机控制激光发射平台逐层扫描凝胶,激光扫描路径下的凝胶将会实现固化印刷,待一个层面的印刷完成后,将染色完成的纤维素凝胶加注到实验平台中,使用刮板控制加入凝胶的厚度刚好为一个印刷层的厚度。由此层层叠加完成实物的三维印刷。打印完成后使用SEM分析其凝胶路径。

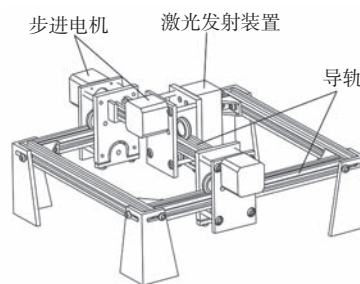


图1 激光发射实验平台

2 结果与讨论

实验首先要将纤维素溶解,使用不同的搅拌速度对纤维素在氢氧化钠/硫脲/尿素/水碱基体系中的溶解有较大影响。纤维素材料溶解后,当前其应用主要是进行下一步加工,如纺丝、制作薄膜等。

因此纤维素溶液的流变性能决定了纤维素溶解后的进一步加工与利用,而形成纤维素溶液的实验温度和纤维素质量分数又决定了纤维素溶液的流变性能。

2.1 搅拌速度对纤维素溶解性的影响

采用控制变量法将实验温度 (0℃的冰盐水浴) 和搅拌时间 (15 min) 固定,探究不同质量分数的纤维素溶解所需要的最低转速,实验设置参数及结果见表 1。结果表明当体系中纤维素的质量分数较低时 (3%),不需要较高转速纤维素就可以全部溶解;当体系中纤维素的质量分数较高时 ($\geq 7\%$),即使提高搅拌速度,仍有部分纤维素未溶解,证明该氢氧化钠 / 硫脲 / 尿素 / 水碱基体系所能溶解纤维素的能力有限。此外,由表 1 可知,搅拌速度可以加快氢氧化钠 / 硫脲 / 尿素 / 水碱基体系向纤维素扩散速率,从而加快纤维素溶胀 - 溶解速率,达到纤维素材料在溶剂体系中快速溶解的目的。实验过程中选择 1 500 r/min 转速制备纤维素的氢氧化钠 / 硫脲 / 尿素 / 水溶液。

表 1 不同搅拌速度及纤维素质量分数的溶解情况

搅拌速度 / (r · min ⁻¹)	纤维素质量分数 / %				
	3	4	5	6	7
500	溶解	未溶解	未溶解	未溶解	未溶解
1 000	溶解	溶解	未溶解	未溶解	未溶解
1 500	溶解	溶解	溶解	未溶解	未溶解
2 000	溶解	溶解	溶解	溶解	未溶解

2.2 温度及纤维素含量对溶液流变性能的影响

纤维素溶液的流变性能决定了其进一步的加工与利用,而其流变特性取决于实验温度和纤维素的质量分数等因素。分别进行控制纤维素的质量分数探究温度对其流变特性的影响;控制温度探究纤维素质量分数对其流变特性的影响。

图 2 为不同纤维素质量分数的纤维素溶液的黏度与温度之间的关系曲线。由图 2 可以看出,纤维素溶液的黏度在 10 ~ 25℃ 温度区间内随着温度升

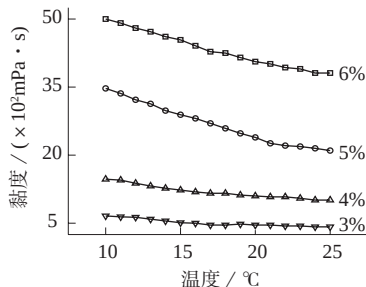


图 2 纤维素溶液黏度 - 温度关系

高而下降;纤维素质量分数越高,其黏度受温度影响越大。因此在日常纺丝固化实验或生产过程中,需要注意溶液中纤维素质量分数与环境温度对其黏度的影响。

图 3 为在常温下 (20℃) 纤维素溶液黏度与纤维素质量分数的关系曲线。由图 3 可知,常温下溶液中纤维素质量分数越高,其溶液黏度越大,而且其黏度在纤维素质量分数 5% 后上升加快。黏度对其溶液流变性能有较大影响,因此工业纺丝生产制备纤维素凝胶与其 3D 打印实验中尽量选择质量分数较大的纤维素溶液。

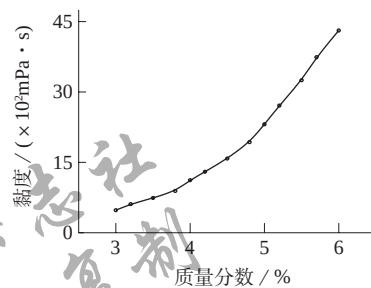


图 3 常温下纤维素溶液黏度 - 纤维素质量分数关系

2.3 温度及纤维素含量对溶液凝胶化的影响

通过以上流变分析,发现了纤维素在氢氧化钠 / 硫脲 / 尿素 / 水碱基体系中溶解形成溶液的黏度易随着温度和其质量分数的变化而改变。当温度过高或过低都可能导致黏度的变化而使溶液凝胶化。为探究纤维素溶液凝胶化的特点,实验采用落球法测量液体的黏滞系数来确定不同纤维素质量分数的溶液凝胶点温度,实验过程中设定 2℃ / min 的速度升高温度,结果见图 4。由图 4 可看出,纤维素溶液凝胶温度与其质量分数联系密切,当纤维素质量分数较低时,其凝胶化所需要的温度较高,反之纤维素质量分数较高时,其凝胶化所需温度较低。

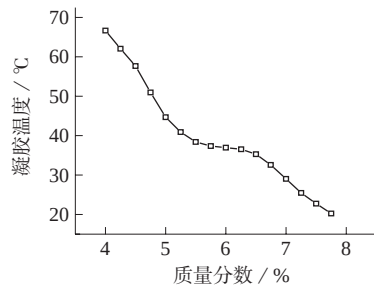


图 4 纤维素溶液凝胶温度 - 质量分数关系

2.4 激光诱导纤维素凝胶固化的 3D 打印

根据以上分析,考虑实验室条件下氢氧化钠 /

硫脲/尿素/水碱基体系所能溶解纤维素的能力,采用纤维素质量分数为4.5%的纤维素溶液制备纤维素凝胶备用,其黏度与温度关系曲线见图5,定义其黏度陡增处为凝胶点,其凝胶点所对应的温度为其凝胶所需的最小温度。

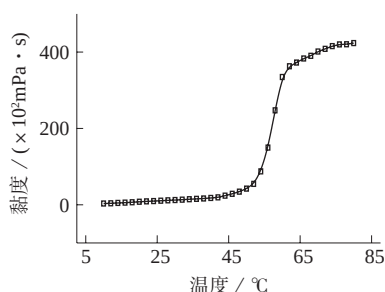


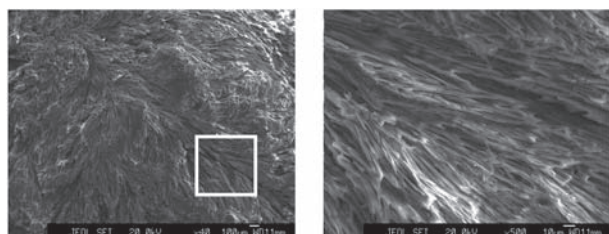
图5 纤维素凝胶的黏度-温度关系

在低温下使用水基绿色染色剂将其表面染色,放置实验平台使用激光扫描诱导纤维素凝胶二维层面的固化,随即向实验台上加入染色的凝胶,并用刮板刮平厚度为激光固化的一个层面厚度,如此反复,层层叠加实现纤维素凝胶的3D打印。打印简单的几何形状结果见图6。使用激光诱导固化纤维素凝胶实现3D打印,将纤维素凝胶材料无需模具即可制作成理想形状。纤维素凝胶具有较强吸收和保持水的能力,可以作为药物的载体;其具有稳定的三维网状结构可以制作医用模型,应用前景广泛。



图6 纤维素凝胶3D打印成品

将打印的样品冷冻干燥后使用SEM进行分析,结果见图7。激光路径在样品中清晰可见,由于在通过激光的凝胶化过程中热量通过溶液分布,这些



(a) (b)
a—放大40倍; b—放大500倍

图7 打印成品SEM照片

间隙仍然被固体凝胶填充。放大后的区域显示激光路径和通过余热凝胶的材料部分交叉点。这两个区域都显示了大块样品观察到的典型杂乱多孔结构。在未来研究过程中需要重点针对热量在凝胶中传递不均导致打印成品精度不高问题的研究。

3 结语

将纤维素使用低成本的氢氧化钠碱基溶液溶解并制备纤维素凝胶材料,解决了纤维素材料由于其自身性质难以开发利用的现状,纤维素凝胶材料具有的强大吸收和保持水或者其它液体的能力,并具有无毒无害,可降解等优点。将其与3D打印技术相结合,极大地促进了纤维素材料在生物医学等相关产业的推广与应用,促进了纤维素材料的开发与利用,符合绿色环保型社会发展理念,有着光明而又广阔的发展空间。

参考文献

- [1] 叶代勇,黄洪,傅和青,等.纤维素化学研究进展[J].化工学报,2006,57(8):1782-1791.
Ye Daiyong, Huang Hong, Fu Heqing, et al. Advances in cellulose chemistry[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2006, 57(8):1782-1791.
- [2] Tim H, Don C, Mathieu V, et al. 3D printing cellulose hydrogels using laser induced thermal gelation[J]. Journal of Manufacturing and Materials Processing, 2018, 2(3).doi:10.3390/jmmp2030042.
- [3] 王岩,程婷,卢万里,等.3D打印植物纤维素研究进展[J].纤维素科学与技术,2019,27(2):74-84.
Wang Yan, Cheng Ting, Lu Wanli, et al. Progress in 3D printing of plants-derived cellulose[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2019, 27(2):74-84.
- [4] 段博,涂虎,张俐娜.可持续高分子——纤维素新材料研究进展[J].高分子学报,2020,51(1):66-86.
Duan Bo, Tu Hu, Zhang Lina. Material research progress of the sustainable polymer——Cellulose[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(1):66-86.
- [5] 季琛铖.纤维素纳米纤维/聚乳酸复合材料的制备及其在3D打印上的应用[D].镇江:江苏大学,2018.
Ji Chencheng. Preparation of cellulose nanofiber / polylactic acid composite and its application on 3D printing[D]. Zhengjiang: Jiangsu University, 2018.
- [6] Li R, Wang S, Lu A, et al. Dissolution of cellulose from different sources in an NaOH / urea aqueous system at low temperature[J]. Cellulose, 2015, 22(1):339-349.
- [7] 吕昂,张俐娜.纤维素溶剂研究进展[J].高分子学报,

- 2007(10):937-944.
- Lyu Ang, Zhang Lina. Advance in solvents of cellulose[J]. Acta Polymerica Sinica, 2007(10):937-944.
- [8] 温敬运,邱晓宇,李明飞,等. 半纤维素基水凝胶制备及应用研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(2):1-10.
- Wen Jingyun, Qiu Xiaoyu, Li Mingfei, et al. Research progress in preparation and application of hemicellulose-based hydrogels[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(2):1-10.
- [9] 许杜亮,莫秀梅. 3D 打印技术制备明胶纳米微球基复合凝胶支架[J]. 东华大学学报:自然科学版, 2014, 40(6):718-722.
- Xu Duliang, Mo Xiumei. Scaffolds made of composite gels based on gelatin nanoparticles by 3D printing technology[J]. Journal of Donghua University: Natural Science, 2014, 40(6):718-722.
- [10] Qin X, Lu A, Zhang L. Gelation behavior of cellulose in NaOH / urea aqueous system via cross-linking[J]. Cellulose, 2013, 20(4):1669-1677.
- [11] Jin H, Zha C, Gu L. Direct dissolution of cellulose in NaOH / thiourea / urea aqueous solution[J]. Carbohydrate Research, 2007, 342(6):851-858.
- [12] Cai J, Zhang L. Unique gelation behavior of cellulose in NaOH / urea aqueous solution[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(1):183-189.
- [13] 毕永豹,杨兆哲,许民. 3D 打印 PLA / 麦秸粉复合材料的力学性能优化[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(4):24-28.
- Bi Yongbao, Yang Zhaozhe, Xu Min. Optimization for mechanical properties of PLA / wheat straw flour composites applied in 3D printing[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(4):24-28.
- [14] 刘洋子健,夏春蕾,张均,等. 熔融沉积成型 3D 打印技术应用进展及展望[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(3):130-133.
- Liu Yangzajian, Xia Chunlei, Zhang Jun, et al. Application progress and prospect of fused deposition molding 3D-printing[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(3):130-133.
- [15] 冯韬,陈继飞,王超,等. 激光固化纤维素凝胶的 3D 打印研究[J]. 纤维素科学与技术, 2020, 28(1):42-47.
- Feng Tao, Chen Jifei, Wang Chao, et al. 3D printing study of laser-cured cellulose gel[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2020, 28(1):42-47.
- [16] 刘晓军,苗剑飞,向声焱,等. 醋酸纤维素试样 3D 打印成型性能分析[J]. 塑料, 2017, 46(5):62-65.
- Liu Xiaojun, Miao Jianfei, Xiang Shengyi, et al. Performance analysis of cellulose acetate samples formed by 3D printing[J]. Plastics, 2017, 46(5):62-65.
- [17] 李昆, Yoann De Rancourt De Mim, 郭嘉. 软物质材料 3D 打印技术及应用进展[J]. 塑料, 2019, 48(5):101-106.
- Li Kun, Yoann De Rancourt De Mim, Guo Jia. 3D printing technology and application progress of soft material[J]. Plastics, 2019, 48(5):101-106.
- [18] 邓斌,黄文艺,邓鑫. 3D 打印用聚合物材料的进展[J]. 塑料, 2019, 48(4):127-131.
- Deng Bin, Huang Wenyi, Deng Xin. Research progress of polymer materials for 3D printing[J]. Plastics, 2019, 48(4):127-131.

(上接第 65 页)

- [10] 扈昕瞳,张玉井,孟焯,等. 编织锭子放线速度对纱线张力调控的建模与影响[J]. 纺织学报, 2017, 38(6):111-117.
- Hu Xintong, Zhang Yujing, Meng Chuo, et al. Modeling and influence about speed of released-yarn in braiding spindles on yarn tension[J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(6):111-117.
- [11] Zhang Y J, Meng Z, Hu X, et al. Modeling and analysis of friction in end-face / inner-face circular braiding processes[J]. Journal of the Textile Institute, 2018:1-9.
- [12] 王晗,孟焯,孙以泽,等. 碳纤维编织机携纱锭子编织过程纱线张力分析[J]. 毛纺科技, 2017, 45(12):61-65.
- Wang Han, Meng Chuo, Sun Yize, et al. Analysis of yarn tension in the braiding process of yarn carrier of carbon fiber braiding machine[J]. Wool Textile Journal, 2017, 45(12):61-65.
- [13] Xu Q, Mei S Q, Zhang Z M. Measurement method of yarn tension based on CCD technology[J]. Advanced Materials Research, 2011, 230-232:89-93.
- [14] 陈海波. 复合材料柔性导向三维织造成形机送丝系统研究[D]. 北京:机械科学研究总院, 2013.
- Chen Haibo. Research on fibers feeder system for 3D flexible oriented composite forming machine[D]. Beijing:China Academy of Machinery Science and Technology Group Co. Ltd., 2013.
- [15] 单忠德,刘丰. 复合材料预制体数字化三维织造成形[M]. 北京:机械工业出版社, 2019.
- Shan Zhongde, Liu Feng. Composites preforms digital 3-dimensional woven forming[M]. Beijing:china Machine Press, 2019.