

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.003

3D 打印 PLA/PCL 复合材料的力学性能

苗剑飞,何雪涛,李飞,向声燧,刘晓军,杨卫民,焦志伟

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:以聚己内酯(PCL)和聚乳酸(PLA)为实验原料,分别配比PCL质量分数在10%,20%和30%的PLA/PCL混合料,再经双螺杆挤出机挤出造粒后得到PLA/PCL复合材料。分别以纯PLA和3种不同配比的PLA/PCL复合材料为实验原料,使用粒料3D打印机制备拉伸、弯曲和冲击试件,并进行力学性能测试。结果表明,纯PLA试件的拉伸强度最大,为50.64 MPa,随着PCL含量的增加,试件的拉伸强度逐渐下降;试件的断裂伸长率随着PCL含量的增加先增高后降低,当PCL质量分数为20%时,断裂伸长率达到最大值为25%;试件的弯曲强度随PCL含量的增加逐渐下降;试件的冲击强度随PCL含量的增加逐渐增大,当PCL质量分数为30%时,试件的冲击强度达到最大值,为15.80 kJ/m²。

关键词:聚乳酸;聚己内酯;复合材料;3D打印;力学性能

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0012-04

Mechanical Properties of 3D Printing PLA/PCL Composites

Miao Jianfei, He Xuetao, Li Fei, Xiang Shengyue, Liu Xiaojun, Yang Weimin, Jiao Zhiwei

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Using polycaprolactone (PCL) and polylactide (PLA) as experimental materials, the PLA / PCL mixtures whose PCL mass fraction were 10%, 20%, 30% were made respectively and then blended furtherly by double-screws extruder and extruded into pellets respectively. With pure PLA and three kinds of PLA / PCL pellets with different PLA fraction as experimental materials, the tensile, bending and impact specimens were made on the pellets 3D printer and the mechanical properties of which were tested. The experimental results showed that with the increase of PCL content, the tensile strength of the materials decreased gradually, the tensile strength of the pure PLA specimens had the maximum value of 50.64 MPa ; with the increase of PCL content, the elongation at break increased firstly and then decreased , when the fraction of PCL was 20%, the elongation at break of the materials reached the maximum value of 25% ; with the increase of PCL content, the bending strength decreased gradually ; the impact strength increased with the increase of PCL content, when the content of PCL was 30%, the impact strength of the materials reached the maximum value of 15.80 kJ / m².

Keywords : polylactide ; polycaprolactone ; composite ; 3D printing ; mechanical property

3D 打印技术又称增材制造或增量制造,它是一种以数字模型文件为基础,运用粉末颗粒或线材塑料等材料,通过连续的物理层叠加,逐层增加材料来生成三维实体的技术^[1-2]。

3D 打印技术在永久植入体等方面有广泛的应用前景。3D 打印技术能根据患者的自身骨骼特征对骨骼植入体进行个性化外形定制,而且 3D 打印

技术能根据生物个体自身骨骼内部结构特征精确控制骨骼植入体的孔隙率和微孔的大小,从而构造出外形和结构都与生物体相匹配的植入体^[3]。

聚乳酸(PLA)是一种合成高分子材料,具有良好的生物相容性和可生物降解性,加之其优良的物理力学性能,现已广泛应用于生物医药领域,如一次性输液工具、免拆型手术缝合线、可降解骨螺

基金项目: 广东省省级科技计划项目(2016B090915001)

通讯作者: 焦志伟,副教授,主要研究方向为聚合物成型加工原理及设备 E-mail: jiaozw@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2017-11-27

引用格式: 苗剑飞,何雪涛,李飞,等. 3D 打印 PLA/PCL 复合材料的力学性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(2):12-15.

Miao Jianfei, He Xuetao, Li Fei, et al. Mechanical properties of 3D printing PLA/PCL composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018,46(2):12-15.

钉、接骨板和组织工程支架等^[4-8]。但是,PLA硬而脆、冲击强度低的特性限制了它的应用。为了拓展PLA的应用领域,国内外学者尝试用不同的方法对其进行改性以提高性能,共混改性是其增韧增强改性的常用方法^[9]。聚己内酯(PCL)是一种具有形状记忆特性的生物可降解聚酯,具有较低的熔点(约60℃)和极好的生物相容性,其玻璃化转变温度约为-60℃,室温下呈橡胶态,常被用来与PLA共混以改善其脆性^[10]。肖森等^[11]在PLA基体中加入PCL、柠檬酸三丁酯,通过熔融共混制备了PLA/PCL共混材料,并对其相容性、力学性能、热性能等进行了研究。实验结果表明,PCL能够起到很好的增韧效果。杨静泽等^[12]采用熔融共混的方法制备了PLA/PCL共混材料,研究了共混材料的动态力学性能、力学性能、热性能和微观形貌。实验结果表明,PLA/PCL共混材料为部分相容体系,PCL的加入能够提升PLA的力学性能。刘欣等^[13]采用熔融共混法制备了PLA和PCL共混物,研究了其热性能、结晶性能、相容性、微观形态以及力学性能。结果表明,PCL的加入提高了材料的热稳定性等性能,PCL与PLA在力学性能上达到互补。刘训堃等^[14]采用原位聚合法制备了PLA-PCL/苧麻复合材料。研究了硅烷偶联剂KH550预处理、纤维含量以及成型工艺对PLA-PCL/苧麻复合材料力学性能的影响。结果表明,经KH550处理后,复合材料的力学性能提高。孟兵等^[15]采用两种不同分子量的PCL(分子量为60 000和3 000)与PLA在175℃下共混10 min制备PLA/PCL共混物。通过动态流变、扫描电子显微镜和力学性能等研究了PLA/PCL共混物的结构和性能。目前国内外对3D打印PLA/PCL复合材料的研究较少,由于良好的生物相容性等性能,该复合材料在3D打印医疗领域上具有良好的应用前景。

笔者以PCL和PLA为原料,经双螺杆挤出机挤出造粒得到PLA/PCL复合材料颗粒,并在粒料打印机上打印制得3D打印力学测试试件,分析不同配比PLA/PCL复合材料试件的综合力学性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PLA:3052D,熔体流动速率(MFR)为10~25 g/10 min (210℃,2.16 kg),美国Nature Works公司;

PCL:6800,MFR为3 g/10 min (160℃),美

国苏威公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出造粒机:Werner & Pfleiderer zgk 25型,科倍隆机械设备系统(上海)有限公司;

聚合物熔体微分粒料3D打印机:自制;

真空干燥箱:202-0S型,北京市永光明医疗器械有限公司;

电子万能材料试验机:5567型,美国Instron公司;

韧性冲击机:P/N 6957.000型,意大利Ceast公司。

1.3 试件制备

(1)分别以质量分数为10%,20%,30%的PCL与PLA简单共混,经双螺杆挤出机熔融共混,挤出造粒后得到PLA/PCL复合材料颗粒,双螺杆各段温度分别设定为140,170,185,170,140℃。打印前将材料在真空干燥箱中80℃干燥2 h。

(2)分别以纯PLA和3种不同配比的PLA/PCL复合材料为实验原料,使用粒料3D打印机打印拉伸、弯曲和冲击测试的试件,3种配比的PLA/PCL复合材料每种试件分别打印5个。打印工艺参数为:打印速度1 500 mm/min,层高0.30 mm,打印间距0.4 mm,螺杆转速0.7 r/min,熔融温度175℃,热床温度60℃。

1.4 性能测试

将上述拉伸和弯曲试件在电子万能材料试验机上进行拉伸、弯曲性能测试,并将冲击试件在韧性冲击机上进行冲击强度测试。其中,拉伸试验按GB/T 1040.2-2006进行,标距25 mm,加载速度2 mm/min,当试件断裂时试验结束;弯曲试验按GB/T 9341-2008进行,跨距64 mm,加载速度10 mm/min,当应力达到峰值后减小到其95%时试验结束;冲击试验按GB/T 1043-2008进行,无缺口冲击。记录每组测试数据并取平均值,绘制PCL含量与力学性能的关系曲线。

2 结果与讨论

2.1 PCL含量对试件拉伸性能的影响

PCL含量与试件拉伸性能的关系如图1所示。由图1可看出,纯PLA试件的拉伸强度最大为50.64 MPa,随着PCL含量的增加,试件的拉伸强度逐渐下降,这是因为一方面加入PCL降低了PLA/PCL复合材料的结晶度,从而影响了试件的强度,另一方面PCL含量的升高使其与PLA共混效果变

差,产生微观孔隙,造成试件缺陷。从图1还可以看出,随着PCL含量的增加,试件的断裂伸长率先增高后降低,当PCL质量分数达到20%时,试件的断裂伸长率达到最大值,为25%,相比纯PLA试件提高约177%,此时PCL均匀分布在PLA基体中,试件抗撕裂能力增高。但分散相尺寸随着PCL含量的增加而增大,尺寸过大易导致应力集中效应,由小裂纹引起大裂纹的可能性增加,共混物容易出现破坏,所以断裂伸长率降低^[8]。断裂伸长率虽有所降低,但相比纯PLA还是有所提高,说明PCL有效增加了PLA的韧性。

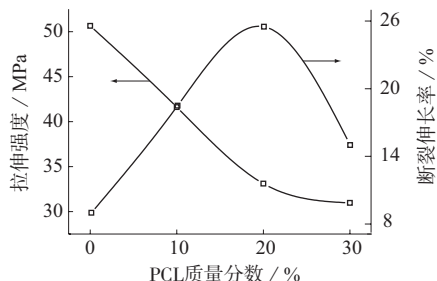


图1 PCL含量与试件拉伸性能的关系

2.2 PCL含量对试件弯曲强度的影响

PCL含量与试件弯曲强度的关系如图2所示。PLA/PCL试件弯曲强度随PCL含量的增大逐渐减小,纯PLA的弯曲强度最大,约为62.64 MPa。当PCL质量分数低于20%时,其弯曲强度与纯PLA试件相比无太大变化;当PCL含量高于20%时,其弯曲强度明显降低。其原因可能是PCL本身质地较软,不利于PLA弯曲强度的增加,且当PCL质量分数较大时,PCL与PLA呈不均匀分布,增加内部缺陷,使弯曲强度迅速降低。

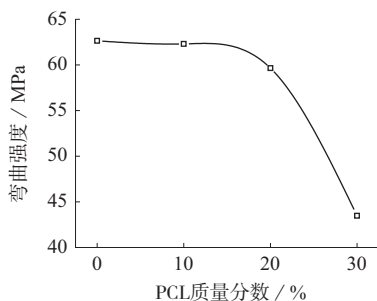
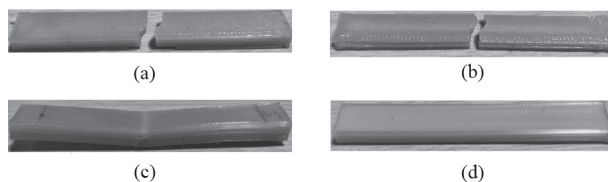


图2 PCL含量与试件弯曲强度的关系

弯曲试验的停止点为应力达到峰值后减小到其95%时的点,在实验中发现,纯PLA试件在达到峰值应力时恰好断裂,如图3a所示;而PCL质量分数为20%时试件在峰值应力处不断裂;PCL质量分数为30%时试件只发生微小弯曲变形而后自动恢

复,如图3d所示。以上分析说明,虽然纯PLA试件的弯曲强度相对较高,但其脆性较大,当PCL含量增加,PLA/PCL试件的弯曲强度有较大降低,但试件并未断裂,说明其韧性有较大提高。



PCL含量: a—0; b—10%; c—20%; d—30%

图3 经测试后的弯曲试件

2.3 PCL含量对试件冲击强度的影响

PCL含量与试件冲击强度的关系如图4所示。PLA/PCL试件冲击强度随PCL含量的增加逐渐增大,试验中,当PCL质量分数为30%时,试件的冲击强度最大,为15.80 kJ/m²,相对纯PLA试件提高了53.5%。原因是加入韧性较好的PCL使复合材料试件的韧性得到很大程度的提高,PCL增韧效果明显,达到弹性体增韧效果,与前述PCL质量分数为30%时PLA/PCL弯曲试件在峰值应力处只产生微小变形的原因相一致。

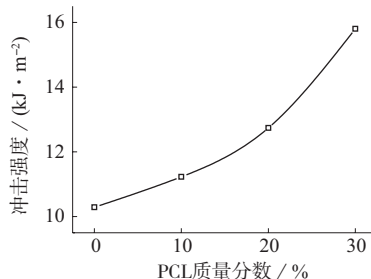


图4 PCL含量与试件冲击强度的关系

3 结论

(1) 试件的拉伸强度随着PCL含量的增加逐渐下降,纯PLA试件的拉伸强度最大,为50.64 MPa;断裂伸长率随着PCL含量增加先增高后降低,PCL质量分数为20%时,试件断裂伸长率达到最大值,比纯PLA试件提高约177%。

(2) 试件的弯曲强度随着PCL含量的增加而逐渐下降,这是由于PCL本身质地较软,不利于PLA弯曲强度的增加。

(3) 试件的冲击强度随着PCL含量的增加逐渐增大,当PCL质量分数为30%时,试件冲击强度达到15.80 kJ/m²,相对纯PLA试件提高了约53.5%。

(4) 综合来看,PCL含量在10%~20%之间PLA/PCL试件综合力学性能较佳。但由于PLA

与PCL的相容性较差,试件的拉伸强度与弯曲强度有所下降,下一步将研究添加相容剂来增强PLA/PCL的相容性,以进一步提高3D打印PLA/PCL试件的综合力学性能。

参考文献

- [1] Kodama H. Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer[J]. Rev Scientific Instruments, 1981, 52(11):1 770
- [2] David H. Layer by layer [J]. Technol Rev, 2012, 115(1):50.
- [3] 李客楼,李宗安,朱莉娅,等. 3D打印技术在医疗领域的应用进展[J]. 机械设计与制造工程, 2016, 45(9):11-16.
Li Kelou, Li Zongan, Zhu Liya, et al. Application of 3D printing technology in medical field[J]. Machine Design and Manufacturing Engineering, 2016, 45(9):11-16.
- [4] Luckachan G E, Pillai C K S. Biodegradable polymers——A review on recent trends and emerging perspectives[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19:637-676.
- [5] 阳范文,陈晓明. 两种医用聚乳酸的流变性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(6):6-8.
Yang Fanwen, Chen Xiaoming. Study on rheological properties of medical grade PLLA and PDLA[J]. Aging and Application of Synthetic Materials, 2012, 41(6):6-8.
- [6] 葛骏,李志兵,高楠功. 可生物降解高分子 PLLA/PHB 混合薄膜结晶性的研究[J]. 中山大学学报:自然科学版, 2011, 50(5):44-49.
Ge Jun, Li Zhibing, Takahashi Isao. The study of crystallinity of biodegradable polymer poly(l-lactide)and polyhydroxybutyrate blend film[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni:Natural Science Edition, 2011, 50(5):44-49.
- [7] 阳范文,陈晓明,朱继翔,等. 一种自增强仿生材料及其制备方法:中国, 201310059977.6[P]. 2013-07-17.
Yang Fanwen, Chen Xiaoming, Zhu Jixiang, et al. Selfreinforced and biomimetic materials and it's preparation:CN, 20130059977.6[P]. 2013-07-17.
- [8] 阳范文,林永亮,田秀梅,等. PLA/PCL 共混物的制备及其在医用材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2014(2):1-5.
Yang Fanwen, Lin Yongliang, Tian Xiumei, et al. Preparation of PLA / PCL blend and its application on medical materials[J]. Engineering Plastics Application, 2014(2):1-5.
- [9] 张闻,张文娟,孙文华. 后过渡金属配合物催化乙烯齐聚与聚合的研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(2):310-319.
Zhang Wen, Zhang Wenjuan, Sun Wenhua. Progress of late transition metal complexes for ethylene oligomerization and polymerization[J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(2):310-319.
- [10] Heinicke J, Köhler M, Peulecke N, et al. The impact of P substituents on the oligomerization of ethylene withnickel 2-diphenyl and 2-dicyclohexylphosphinophenolate phosphinecatalysts[J]. Journal of Catalysis, 2004, 225(1):16-23.
- [11] 肖森,杨其,蔡盛梅,等. PCL 增韧 PLA 共混材料的制备与性能研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(6):15-18.
Xiao Miao, Yang Qi, Cai Shengmei, et al. Preparation and property study of PCL toughening PLA materials[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(6):15-18.
- [12] 杨静泽,胡珊,高虎亮. 聚乳酸/聚己内酯共混材料的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2013(5):26-28.
Yang Jingze, Hu Shan, Gao Huliang. Properties of polylactic acid / polycaprolactone blends[J]. Engineering Plastics Application, 2013(5):26-28.
- [13] 刘欣,徐志翠,赵丽芬,等. 聚己内酯/聚乳酸共混物的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(8):64-68.
Liu Xin, Xu Zhicui, Zhao Lifen, et al. Study on preparation and properties of PCL / PLA blends[J]. Plastic Science and Technology, 2015, 43(8):64-68.
- [14] 刘训堃,滕翠青,余木火. 苎麻织物增强 PLA-PCL 复合材料的制备及其性能研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(1):22-24.
Liu Xunkun, Teng Cuiqing, Yu Muhuo. Preparation and property of PLA-PCL copolymer composite reinforced by ramie fabric[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(1):22-24.
- [15] 孟兵,郑金辉,孙建丽. 不同分子量 PCL 增韧 PLA 的结构与性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(5):107-111.
Meng Bing, Zheng Jinhui, Sun Jianli. Property and structure of PLA toughened by different molecular weight PCL[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):107-111.

(上接第 11 页)

- [11] Arruda L C, Magaton M, Bretas R E S, et al. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA / PBAT blends[J]. Polymer Testing, 2015, 43:27-37.
- [12] 陈小英,徐翥,庞素娟,等. PLA 增强改性 PBAT 共混物的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(6):122-125.
Chen Xiaoying, Xu Nai, Pang Sujuan, et al. Preparation and property of PLA-reinforced PBAT blend[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(6):122-125.
- [13] 王贵恒. 高分子材料加工成型原理[M]. 北京:化学工业出版社, 1991:59-63.
Wang Guiheng. Processing and forming principle of polymer materials[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 1991:59-63.
- [14] 史铁钧,吴德峰. 高分子流变学基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2009:75-79.
Shi Tiejun, Wu Defeng. Polymer rheology foundation[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2009:75-79.
- [15] Wang Sisi, Pang Sujuan, Xu Nai, et al. In situ compatibilization of polylactide / thermoplastic polyester elastomer blends using a multifunctional epoxide compound as a processing agent[J]. J Appl Polym Sci, 2016, 133:43 424-43 438.