

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.002

用于 FDM 的 PLA 共混改性

何军亮¹, 孙东成¹, 曹艳霞², 赖华林²

(1. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640; 2. 深圳华力兴新材料股份有限公司, 广东深圳 518100)

摘要: 采用酰胺成核剂 (NT-C) 和聚乙二醇 (PEG2000) 对聚乳酸 (PLA) 进行熔融共混改性, 制备了用于 3D 打印的 PLA/NT-C/PEG2000 共混物, 并在 200℃ 的温度下通过熔融沉积成型 (FDM) 工艺制备了共混物 FDM 打印件。研究了 NT-C 的用量对 PLA/NT-C 打印件结晶性能的影响, 并在此基础上研究了 PEG2000 用量对共混物流变性能、共混物打印件的结晶性能和力学性能的影响。差示扫描量热分析表明 NT-C 可在一定程度上提高 PLA/NT-C 打印件的结晶度, 一定用量的 PEG2000 的添加进一步提高了共混物打印件的结晶性能, 当 NT-C 和 PEG2000 的质量分数分别为 2% 和 5% 时, 打印件的结晶度达到 17.1%, 相比 PLA 提高了 12 倍; 流变性能测试表明 PEG2000 提高了共混物的熔体流动速率, 降低了共混物储能模量和损耗模量对温度的依赖性, 拓宽了 PLA 在 FDM 工艺中的成型温度; 力学性能测试表明 PEG2000 显著提高了 PLA/NT-C/PEG2000 共混物的缺口冲击强度, 降低了打印中断丝的几率, FDM 打印件弯曲和拉伸强度相比于 PLA 也有显著提高, 当 NT-C 和 PEG2000 的质量分数分别为 2% 和 5% 时, 打印件的弯曲和拉伸强度分别达到了注塑件的 80% 和 70% 以上, 拓宽了 PLA 在 FDM 中应用。

关键词: 聚乳酸; 改性; 共混物; 熔融沉积成型

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)06-0007-05

Blending Modification of PLA Used for Fused Deposition Modeling

He Junliang¹, Sun Dongcheng¹, Cao Yanxia², Lai Hualin²

(1. School of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Shenzhen Halcyon New Materials Co. Ltd., Shenzhen 518100, China)

Abstract : Amide nucleating agent (NT-C) and polyethylene glycol 2000 (PEG2000) were used for modification of polylactic acid (PLA) by melt blending, then the PLA/NT-C/PEG2000 blends used for 3D printing were prepared. Print parts of the blends were prepared through fused deposition modeling (FDM) under 200 °C. The effects of NT-C contents on the crystallization properties of PLA / NT-C print parts were studied, on this basis, the influences of PEG2000 contents on rheological properties of the blends, crystallization properties and mechanical properties of the blend print parts were studied. DSC analysis shows that NT-C can improve the crystallinity of PLA / NT-C print parts to some extent and the addition of PEG2000 with a certain contents can further improve the crystallinity, when the mass fraction of NT-C and PEG2000 is 2% and 5% respectively, the crystallinity reaches 17.1% and is improved by 12 times higher than PLA. The rheological properties tests show that PEG2000 improves the melt flow rate of the blend, the temperature dependency of the blend's storage modulus and loss modulus decreases, which broadens PLA's molding temperature in the FDM processing. Mechanical properties tests show that the notched impact strength of the blend is significantly improved with addition of PEG2000, which reduces the risk of the interrupt silk when printing process, flexural and tensile strength of the blend print parts are also significantly improved compared with PLA, when adding 2% NT-C and 5% PEG2000, the flexural and tensile strength can reach more than 80% and 70% of those of injection parts separately, which broadens PLA's application in the FDM.

Keywords : polylactic acid ; modification ; blend ; fused deposition modeling

熔融沉积成型 (FDM) 是常用的 3D 打印技术之一^[1-2], FDM 技术无需模具就可实现从三维 CAD 模型设计到实体成型的一体化制造, 可提高生产效率, 降低生产成本^[3]。可生物降解的聚乳酸 (PLA) 是 FDM 工艺中的常用材料之一, 但 PLA 存在结晶

速率慢、结晶度低、韧性差^[4], 以及材料对温度的依赖性高等问题^[5], 导致 FDM 打印件强度低、易断丝、成型温度区间窄。

联系人: 孙东成, 副教授, 主要从事高分子合成与改性研究

收稿日期: 2017-03-27

用于注射成型的 PLA 改性已经得到了广泛的研究,但目前针对 3D 打印的 PLA 改性研究则较少。研究提高 PLA 打印件的力学性能,有利于促进 PLA 在 FDM 工艺中的应用。于晓东等^[6]研究对比了 3D 打印件和注塑件 PLA 材料在结晶性和拉伸强度上的差异,表明打印件材料的结晶度远低于注塑件材料,其拉伸强度仅为注塑件的 55.6%。Tian 等^[7]采用连续碳纤维增强 PLA,提高了打印件的强度,但采用双进料方式,对设备要求较高。金泽枫等^[8]采用聚己二酸对苯二甲酸丁二酯改性 PLA 制备了可用于 FDM 的打印材料,打印件的弯曲强度和拉伸强度得到提高,但材料流动性不好,需在较高温度下成型。T. Serra 等^[9]采用聚乙二醇 (PEG)400 与 PLA 共混制备了用于组织工程支架的 3D 打印材料,PEG400 提高了 3D 打印 PLA 材料的结晶度和支架的表面拉伸弹性模量,但材料的结晶度仍然较低。

添加成核剂是一种有效提高 PLA 结晶成核的方式,而以低分子聚合物作为成核助剂,可增强 PLA 分子的运动能力,降低分子间的作用力,提高 PLA 的结晶速率及加工流动性等^[10],考虑到有机成核剂与有机高分子的相容性问题,笔者采用酰胺成核剂二苯基己二酰二胺^[11]和 PEG2000 协同改性 PLA,研究了两者的 PLA 共混物的流变性能和 FDM 打印件的结晶性能、力学性能的影响,以便为 FDM 打印 PLA 的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 4032D, 美国 Natureworks 公司;

二苯基己二酰二胺: NT-C, 南京诚宽贸易有限公司;

PEG2000: 乳白色固状物, 分子量 1800~2200, 上海倍科化工有限公司;

抗氧化剂 168 和 300: 南京米兰化工有限公司;

润滑剂季戊四醇硬脂酸酯 (PETS): 欧原化工有限公司;

E 蜡: 科莱恩化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: SHJ-65 型, 南京海思挤出设备有限公司;

3D 打印线材单螺杆挤出机: HX-45 型, 东莞市华希塑料机械有限公司;

FDM 成型设备: Makerpi M2030 型, 深圳森工科技有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC200F3 型, 德国耐驰公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: XNR-100AM 型, 承德市世鹏检测设备有限公司;

Anton Paar 流变仪: MCR-52 型, 德国 Anton Paar 公司;

悬臂梁冲击试验机: ZBC1000 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司。

1.3 试样制备

将 PLA、成核剂 NT-C 在 90℃ 鼓风干燥机内干燥 2 h, PEG2000 在 70℃ 下干燥 1 h 后, 按照表 1 的配方, 将 PLA, NT-C, PEG2000 以及抗氧化剂和润滑剂混合均匀, 通过双螺杆挤出机挤出造粒, 挤出机温度为 140~185℃, 螺杆转速为 100 r/min。颗粒在 90℃ 鼓风干燥机内干燥 2 h 后, 一部分通过单螺杆挤出机制备用于 3D 打印的线材, 挤出温度为 150~190℃, 螺杆挤出速率 6.0 r/min, 牵引速率 120 r/min; 另一部分则通过注塑机制成相关标准试样, 注塑温度为 170~190℃, 注射压力为 0.7~0.9 MPa (表压)。利用 FDM 成型机将线材打印成用于弯曲和拉伸测试的标准试样, 打印温度为 200℃。

表 1 PLA/NT-C/PEG2000 共混物各组分质量分数 %

原料	配方编号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
PLA	100	99.9	99.5	99	98	97	97	96	95	93
NT-C		0.1	0.5	1	2	3	2	2	2	2
PEG2000							1	2	3	5

注: 以总原料 (PLA+NT-C+PEG2000) 为 100 份, 向每个配方中添加 0.3 份的抗氧化剂 168 和 0.2 份的抗氧化剂 300 以及 0.3 份的 PETS 和 0.2 份的 E 蜡。

1.4 测试与表征

(1) DSC 测试: 为了更好地表征材料的结晶对打印件性能的影响, 实验中采取直接从弯曲试样打印件上切取 6~10 mg 样品进行 DSC 测试, 用 DSC 仪对样品做一次升温处理, 以升温速率 10℃/min 升至 200℃, 得到样品的升温曲线, 按式 (1) 计算样品结晶度。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0 \cdot w} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——结晶度, %;

ΔH_m ——PLA 的熔融热焓, J/g;

ΔH_c ——PLA 的冷结晶焓, J/g;

ΔH_m^0 ——完全结晶 PLA 的熔融热焓,取 93.6 J/g^[12];

w ——PLA 的质量分数值。

(2) MFR 测试:MFR 按 GB/T 3682-2000 测试,测试温度 210℃,载荷为 2.16 kg。

(3) 动态流变性能测试:利用流变仪测试剪切模量与温度的关系,动态温度扫描应变为 1%,频率 1 Hz,扫描温度范围为 170~210℃。

(4) 力学性能测试:弯曲强度按 ASTM D790-2007 测试,测试速率为 1.3 mm/min;拉伸强度按 ASTM D638-2003 测试,拉伸速率为 10 mm/min;缺口冲击强度按 ASTM D256-2010 测试。

2 结果与讨论

2.1 结晶性能分析

(1) NT-C 用量对 PLA FDM 打印件结晶性能的影响。

不同 NT-C 用量的 PLA/NT-C 共混物 FDM 打印件的一次升温 DSC 曲线和相应的数据如图 1 和表 2 所示。由图 1 和表 2 可见,添加酰胺成核剂 NT-C 提高了 PLA 的结晶度。相比于 PLA,添加质量分数为 2% 的 NT-C 时,PLA 的结晶度虽提高了 5 倍,但其结晶度也仅有 7.8%。这是由于在 FDM 成型过程中材料在空气中冷却速率较快,PLA 分子链迅速“凝固”所致。

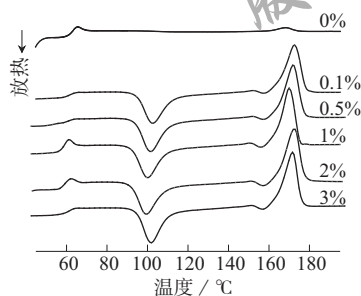


图 1 不同 NT-C 质量分数的 PLA/NT-C 共混物 FDM 打印件的 DSC 曲线

表 2 PLA/NT-C 共混物 FDM 打印件的 DSC 数据

NT-C 质量 分数/%	玻璃化转变温度 (T_g)/℃	ΔH_c / (J·g ⁻¹)	ΔH_m / (J·g ⁻¹)	X_c /%
0	62.8		1.18	1.3
0.1	61.7	-25.62	29.27	4.4
0.5	60.7	-26.00	30.90	5.2
1	58.1	-25.68	30.88	5.6
2	58.3	-24.52	31.83	7.8
3	61.1	-25.83	30.03	3.0

(2) PEG2000 用量对 PLA/NT-C 共混物 FDM 打印件结晶性能的影响。

由上述分析可知,当 NT-C 质量分数为 2%

时,PLA 的结晶度最高,故固定 NT-C 质量分数为 2%,测试了不同 PEG2000 用量的 PLA/NT-C/PEG2000 共混物 FDM 打印件的一次升温 DSC 曲线和相应的数据,如图 2 和表 3 所示。

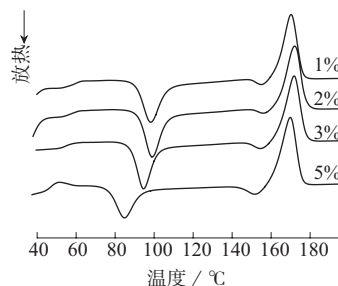


图 2 不同 PEG2000 质量分数的 PLA/NT-C/PEG2000 共混物 FDM 打印件的 DSC 曲线

表 3 PLA/NT-C/PEG2000 共混物 FDM 打印件的 DSC 数据

PEG2000 质量 分数/%	T_g /℃	ΔH_c / (J·g ⁻¹)	ΔH_m / (J·g ⁻¹)	X_c /%
1	59.6	-24.09	32.82	7.3
2	57.5	-25.48	34.16	8.1
3	55.7	-24.07	35.66	9.9
5	47.8	-18.32	37.15	17.1

由图 2 和表 3 可见,当 PEG2000 质量分数为 1% 时,其结晶度与只添加 NT-C 的共混物相差很小,但继续增加 PEG2000 用量,PLA 的结晶度提高明显。当 PEG2000 质量分数为 5% 时,结晶度达到了 17.1%,相比 PLA 提高了 12 倍,和 NT-C 质量分数为 2% 的 PLA/NT-C 共混物相比也提高了 1 倍多。这是由于 PEG2000 分子链具有良好的柔性,有利于 PLA 分子链段的运动。在 FDM 成型中,打印材料在空气中冷却到比较低的温度时,PLA 仍然具有一定的结晶性,从而扩宽了 PLA 的结晶温度,提高了 PLA 的结晶性能。

2.2 流变性能分析

(1) PLA/NT-C/PEG2000 共混物的 MFR 分析。

PLA 及不同 PEG2000 用量下 PLA/NT-C/PEG2000 共混物的 MFR 如表 4 所示,共混物中 NT-C 的质量分数为 2%。

表 4 PLA 及不同 PEG2000 用量下 PLA/NT-C/

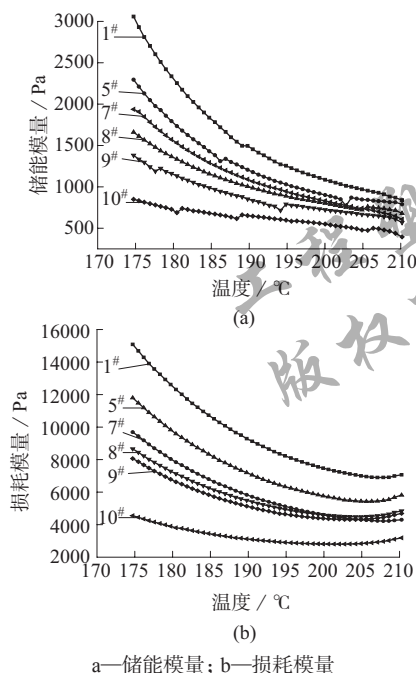
项 目	PEG2000 共混物的 MFR g/10 min					
	配 方 编 号					
	1 [#]	5 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
MFR	7.0	10.1	13.1	14.4	16.5	17.8

由表 4 可见,添加了 NT-C 和 PEG2000 后材料的 MFR 均显著增大,当 NT-C 质量分数为 2% 时,随着 PEG2000 用量的增加,MFR 逐渐增大。这是由于 PEG2000 低聚物能促进 PLA 分子链的运动,有利于提高 PLA/NT-C/PEG2000 共混物的熔融

流动性。高熔融流动性有利于提高 FDM 成型过程中层间熔体的融合。

(2) PLA/NT-C/PEG2000 共混物的动态流变性能。

不同配方下 PLA/NT-C/PEG2000 共混物的储能模量和损耗模量随温度变化曲线如图 3 所示。由图 3 可见,加入 NT-C 和 PEG2000 降低了 PLA 储能模量和损耗模量对温度的依赖性;随着 PEG2000 用量增加 PLA 储能和损耗模量对温度的依赖性逐渐降低。这是因为添加 PEG2000 可降低 PLA 分子链间的作用力,在相同温度下,分子链运动更剧烈,材料的黏性和弹性更低。而共混物储能模量和损耗模量较低的温度依赖性,使材料在 FDM 成型中具有较宽的成型温度,拓宽了 PLA 在 3D 打印中的应用。



a—储能模量; b—损耗模量

图 3 不同配方下 PLA/NT-C/PEG2000 共混物的储能模量和损耗模量随温度的变化曲线

2.3 力学性能分析

(1) PLA/NT-C/PEG2000 共混物注塑件的缺口冲击强度。

表 5 为 PLA 及不同 PEG2000 用量下 PLA/NT-C/PEG2000 共混物注塑件的缺口冲击强度。

表 5 PLA 及不同 PEG2000 用量下 PLA/NT-C/PEG2000 共混物注塑件的缺口冲击强度 kJ/m^2

项 目	配 方 编 号					
	1 [#]	5 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
缺口冲击强度	3.25	3.9	4.03	4.16	4.34	4.09

由表 5 可见,PEG2000 的加入明显提高了材

料的缺口冲击强度。这是由于成核剂 NT-C 和 PEG2000 提高了分子链的移动能力,从而也增强了材料对冲击能量的吸收,提高了材料的韧性,降低了其在 FDM 成型过程中发生断丝的几率。

(2) PLA/NT-C/PEG2000 共混物 FDM 打印件和注塑件的弯曲和拉伸强度。

图 4 为 PLA 及不同 PEG2000 用量下 PLA/NT-C/PEG2000 共混物 FDM 打印件和注塑件的弯曲和拉伸强度。由图 4 可见,共混物打印件的弯曲和拉伸强度相比于 PLA 有明显提高,并随着 PEG2000 用量的增加而逐渐增大;注塑件的弯曲和拉伸强度则随着 PEG2000 用量的增加而降低。这是因为在 FDM 成型中,丝材的粘接分为接触、扩散和粘接 3 个过程^[13],PEG2000 的添加提高了 PLA/NT-C/PEG2000 共混物的熔融流动性,促进了成型过程中层间 PLA 材料之间的接触和扩散,提高层间熔体的融合强度,从而使打印件弯曲和拉伸强度得到提高。但 PEG2000 降低了 PLA 分子间的相互作用力,从而使注塑件强度下降。此外,由图 4 可以看出,当 PEG2000 质量分数为 5% 时,PLA/NT-C/PEG2000 共混物 FDM 打印件弯曲和拉伸强度分别达到了注塑件的 80% 和 70% 以上。

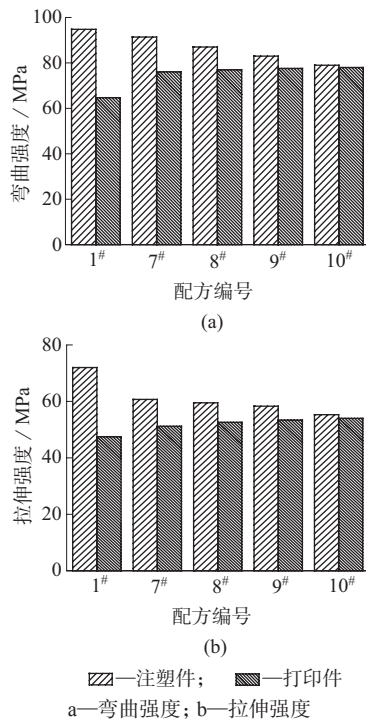


图 4 PLA 及不同 PEG2000 用量下 PLA/NT-C/PEG2000 共混物 FDM 打印件和注塑件的弯曲和拉伸强度

3 结论

(1) PEG2000 显著提高了 PLA/NT-C/

PEG2000 共混物的结晶度,当 NT-C 质量分数为 2%,PEG2000 质量分数为 5% 时,结晶度达到了 17.1%,相比 PLA 提高了 12 倍。

(2) 随着 PEG2000 用量的增加,PLA/NT-C/PEG2000 共混物的 MFR 逐渐增大,储能模量和损耗模量对温度的依赖性逐渐降低,这有利于提高熔丝间的融合,拓宽 PLA 在 FDM 工艺中的成型温度。

(3) PEG2000 的添加,提高了共混物缺口冲击强度,降低了 FDM 成型时发生断丝的几率。打印件弯曲和拉伸强度随着 PEG2000 用量增加而增大,当 PEG2000 质量分数为 5% 时,两者分别达到了注塑件的 80% 和 70% 以上,拓宽了 PLA 在 FDM 中应用。

参考文献

- [1] Zaldivar R J, Witkin D B, McLouth T, et al. Influence of processing and orientation print effects on the mechanical and thermal behavior of 3D-printed ULTEM®9085 material[J]. Additive Manufacturing, 2017, 13:71-80.
- [2] Galantucci L M, Lavecchia F, Percoco G. Experimental study aiming to enhance the surface finish of fused deposition modeled parts[J]. CIRP Annals -Manufacturing Technology, 2009, 58(1):189-192.
- [3] Novak-Marcincin J, Novakova-Marcincinova L, Barna J, et al. Application of FDM rapid prototyping technology in experimental gearbox development process[J]. Tehnicki Vjesnik, 2012, 19(3):689-694.
- [4] Yokohara T, Yamaguchi M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(3):677-685.
- [5] 包宽亮.生物降解材料流变性能的研究[D].北京:北京化工大学, 2013.
Bao Kuanliang. The research of rheological properties of biodegradable materials[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [6] 于晓东,陈涛,贾茹.聚乳酸 3D 打印件材料性能表征[J].现代塑料加工应用, 2016, 28(2):51-53.
- Yu Xiaodong, Chen Tao, Jia Ru. Property characterization of polylactic acid product formed by 3D printing[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2016, 28(2):51-53.
- [7] Tian X, Liu T, Yang C, et al. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2016, 88:198-205.
- [8] 金泽枫,金杨福,周密,等.基于 FDM 聚乳酸 3D 打印材料的工艺性能研究[J].塑料工业, 2016, 44(2):67-70.
Jin Zefeng, Jin Yangfu, Zhou Mi, et al. Research of processing property of PLA materials for 3D printing based on FDM[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(2):67-70.
- [9] Serra T, Ortiz-Hernandez M, Engel E, et al. Relevance of PEG in PLA-based blends for tissue engineering 3D-printed scaffolds[J]. Materials Science & Engineering C, 2014, 38(1):55-62.
- [10] 迟长龙,王延伟,杨秀琴,等. PLA/PEG 复合材料结晶行为研究[J].塑料科技, 2015, 43(2):38-41.
Chi Changlong, Wang Yanwei, Yan Xiuqin, et al. Study on crystallization behavior of PLA/PEG composite system[J]. Plastic Science and Technology, 2015, 43(2):38-41.
- [11] 窦强.β 晶型聚丙烯复合材料研究进展[J].合成树脂及塑料, 2006, 23(2):72-76.
Dou Qiang. Progress in research on β crystalline form PP composites[J]. China Synthetic Resin And Plastics, 2006, 23(2):72-76.
- [12] 王伟超. L-乳酸熔融缩聚及聚乳酸的结晶和熔融行为[D].杭州:浙江大学, 2006.
Wang Weichao. Melt polycondensation of L-lactic acid and the crystallization and melting behavior of PLLA[D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2006.
- [13] 王天明,金烨,习俊通. FDM 工艺过程中丝材的粘结机理与热学分析[J].上海交通大学学报, 2006, 40(7):1230-1233.
Wang Tianming, Jin Ye, Xi Juntong. The adhesive mechanism and thermal analysis of fibers in the FDM process[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2006, 40(7):1 230-1 233.
- Chemistry, 2017, 132:71-81.
- [11] Saffar A, Carreau P J, Ajji A, et al. Development of polypropylene microporous hydrophilic membranes by blending with PP-g-MAH and PP-g-AA[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 462:50-61.
- [12] Dias C M R, Savastano H J, John V M. Exploring the potential of functionally graded materials concept for the development of fiber cement[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24:140-146.
- [13] 吴维新,任璞,李宾,等.玻纤形态对长玻纤增强聚丙烯性能的影响[J].工程塑料应用, 2013, 41(1):23-26.
Wu Weixin, Ren Pu, Li Bin, et al. Effect of glass fiber morphology on properties of long glass fiber reinforced polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(1):23-26.

(上接第 6 页)

- Tang Ke, Xin Chunling, Zhang Cong, et al. Influence of PP-g-MAH on properties of continuous fiber reinforced polypropylene composites[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(12):84-85.
- [9] 刘太闯,靳玲,徐冬梅,等.固相接枝法制备高熔体强度聚丙烯的研究[J].工程塑料应用, 2015, 43(12):35-38.
Liu Taichuang, Jin Ling, Xu Dongmei, et al. Study on high melt strength polypropylene prepared by solid phase grafting method[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(12):35-38.
- [10] Mandala D K, Bhunia H, Bajpai P K, et al. Optimization of acrylic acid grafting onto polypropylene using response surface methodology and its biodegradability[J]. Radiation Physics and