

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.005

用于3D打印的改性聚乳酸丝材的制备与研究^{*}

陈卫^{1,2}, 汪艳^{1,2}, 傅轶²

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430074; 2. 广东银禧科技股份有限公司, 广东东莞 523187)

摘要:以聚乳酸(PLA)为基材, Joncryl ADR 4370S为扩链剂, 采用熔融共混工艺制备了改性PLA, 并通过熔融挤出制得用于3D打印的PLA丝材。研究了ADR扩链剂对PLA热性能、熔体强度、力学性能的影响。结果表明, ADR扩链剂提高了PLA的耐热性和熔体强度; 相比纯PLA, 改性PLA的力学性能有所提高, 当ADR用量为0.4%时, 改性PLA的力学性能最佳。采用熔融沉积成型桌面3D打印机测试了PLA丝材的打印效果, 结果表明, ADR用量为0.4%时, 改性PLA丝材的综合打印性能最好。

关键词:聚乳酸; 扩链剂; 3D打印

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0021-04

Preparation and Study of Modified Polylactic Acid Filament for 3D Printing

Chen Wei^{1,2}, Wang Yan^{1,2}, Fu Yi²

(1. College of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Guangdong Silver Age Sci & Tech. Co. Ltd., Dongguan 523187, China)

Abstract: Modified polylactic acid(PLA) which used PLA as resin matrix and Joncryl ADR 4370S as chain extender was prepared by melt blending, and after melt extrusion, PLA filament which used for 3D printing was prepared. The effects of ADR chain extender on thermal properties, melt strength and mechanical properties of PLA were studied. The results show that ADR chain extender improves the heat resistance and melt strength of PLA. The mechanical properties of modified PLA are somewhat increased compared with pure PLA, when the ratio of ADR achieves 0.4%, mechanical properties of modified PLA were the best. Printing results of PLA filament tested by FDM desktop-level 3D printer shows that when the ratio of ADR is 0.4%, the comprehensive printing performance of modified PLA filament is the best.

Keywords: polylactic acid; chain extender; 3D printing

3D打印是快速成型技术的一种, 也称增材制造^[1]。熔融沉积成型(FDM)是3D打印技术中的一种工艺^[2], 以热塑性丝材供料, 通过逐层叠加打印出成型件。聚乳酸(PLA)作为一种可生物降解材料^[3], 具有可再生性, 其原材料乳酸来源广泛, 可通过玉米、淀粉等农产品发酵获得^[4-6]。PLA强度高, 生物相容性好, 相比于FDM工艺中常用的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料, PLA材料环保、气味低, 适合室内使用, 同时较低的收缩率也使得在打印大尺寸模型时, 即使不加热热床也不会发生翘边现象。但是PLA也存在诸如韧性差、熔体强度低等缺点, 导致成型困难^[7-8]。未经改性的PLA丝材在打印过程中喷头处会因熔体强度下降产生漏料现象, 粘在成型件上形成毛边, 影响打印制件的表面质量。笔者针对上述问题, 以扩链剂作改性剂, 制备了扩链改性的PLA丝材, 提高了材料的熔体强度, 较好地减少了

漏料情况。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 4032D, 美国NatureWorks公司;

扩链剂: Joncryl ADR 4370S, 德国BASF公司。

1.2 主要设备与仪器

双螺杆挤出机: TSE-35B型, 螺杆长径比40, 南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

注塑机: JM88-MK111-C型, 震雄机械有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪: GT-7100-MI型, 高铁检测仪器(东莞)有限公司;

^{*} 广东省引进创新创业团队计划项目(2013C071)

联系人: 汪艳, 教授, 主要研究方向为高分子材料配方设计、成型加工、复合改性及快速成型材料

收稿日期: 2015-05-22

电子万能试验机: CMT6104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

悬臂梁冲击试验机: ZBC-4 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

热重 (TG) 分析仪: TG209F3 型, 德国 Netzsch 公司;

3D 打印耗材挤出机: SHSJ-35 型, 螺杆长径比 28, 东莞松湖塑料机械有限公司;

FDM 桌面 3D 打印机: EinStart-S 型, 杭州先临三维科技股份有限公司。

1.3 试样制备

(1) PLA 扩链改性料的造粒及注塑。

造粒前将 PLA 于 80℃ 下热风干燥 4 h, 然后将 PLA 与扩链剂 ADR 4370S 按表 1 配方共混后经双螺杆挤出机造粒, 从进料区至模头温度分别为 160, 190, 200, 200, 200, 200, 200, 200, 200, 200℃。将纯 PLA 与改性后的粒料于 80℃ 下热风干燥 2 h 后经注塑机注塑成力学性能测试样条, 注塑温度为 185 ~ 200℃。

表 1 试样配方

配方编号	PLA	ADR 4370S
1 [#]	100	0
2 [#]	99.8	0.2
3 [#]	99.6	0.4
4 [#]	99.4	0.6
5 [#]	99.2	0.8

(2) PLA 丝材的制备。

将纯 PLA 粒料和扩链改性后的粒料分别经 3D 打印耗材挤出机制得直径为 (1.75 ± 0.05) mm 的 PLA 丝材, 挤出温度为 175 ~ 190℃。

1.4 性能测试

TG 分析: 在 N₂ 气氛下, 将 PLA 以 20℃ / min 的升温速率从室温加热至 600℃, 记录 TG 曲线。

按 ASTM D1238-2004 测试 PLA 的 MFR, 测试条件为 210℃ / 2.16 kg。

按 ASTM D638-2003 测试 PLA 的拉伸强度, 拉伸速率为 50 mm / min; 按 ASTM D790-2003 测试 PLA 的弯曲性能, 应变速率为 5 mm / min; 按 ASTM D256-1997 测试 PLA 的缺口冲击强度, 摆锤能量为 2.75 J。

3D 打印测试: 以制得的 PLA 丝材为打印耗材, 以边长为 3 cm 的方盒模型为打印测试件, 从打印温度、基座与底板粘结力和成型件与基座粘结力三个方面评估打印效果, 其中粘结力因无合适仪器, 无

法提供准确值, 以方盒打印模型的实际情况为主。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

纯 PLA 和 ADR 扩链改性 PLA 的 TG 曲线非常相似, 表 2 给出了根据 TG 曲线得出的热分解温度, 其中 T_1 是质量损失 1% 时的温度, 即起始分解温度, T_5 是质量损失 5% 时的温度, T_{10} 是质量损失 10% 时的温度。可以看出, 纯 PLA 的 T_1 为 318.4℃, 加入 0.2% 的扩链剂 ADR 4370S 后, 改性 PLA 的 T_1 为 325.7℃, 提高了约 7℃, T_5 和 T_{10} 提高了约 2℃; 随着 ADR 4370S 含量的增加, T_1 , T_5 和 T_{10} 不再增大, 基本保持不变。由于 ADR 4370S 的环氧基活性基团与 PLA 在加工过程中产生的活性端基 (如羧基) 发生交联、支化、扩链反应, 从而增大了分子量, 提高了起始分解温度, 因而提高了热稳定性。而 ADR 4370S 的用量继续增加后, PLA 的交联程度可能已经很高了, 对热稳定性的提升不再有帮助, 因而 TG 数据基本不变。

表 2 纯 PLA 和 ADR 扩链改性 PLA 的 TG 数据

试样配方	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_5 / ^\circ\text{C}$	$T_{10} / ^\circ\text{C}$
1 [#]	318.4	339.5	347.5
2 [#]	325.7	341.8	349.0
3 [#]	325.4	342.2	349.4
4 [#]	326.7	342.6	349.6
5 [#]	327.5	342.4	349.3

2.2 MFR 测试

表 3、表 4 分别显示了纯 PLA 和改性 PLA 粒料及丝材的 MFR。从表 3 可以看出, 当扩链剂 ADR 4370S 的用量增加到 0.4% 时, 改性 PLA 的 MFR 有很大降低, 当 ADR 4370S 用量增加到 0.6% 后, MFR 变化很小。从表 4 可以看出, 经过挤出加工后, PLA 的 MFR 均增加了, 其中, 纯 PLA 的 MFR 从挤出前的 7.24 g / 10 min 增加到了挤出后的 12.06 g

表 3 纯 PLA 和改性 PLA 粒料的 MFR

试样配方	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]
1 [#]	7.24
2 [#]	5.28
3 [#]	2.88
4 [#]	1.44
5 [#]	1.20

表 4 纯 PLA 丝材和改性 PLA 丝材的 MFR

丝材配方	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]
1 [#]	12.06
2 [#]	6.96
3 [#]	3.42
4 [#]	1.50
5 [#]	1.44

/10 min,增幅达66%,可能是由于分子链的降解造成的;ADR 4370S的用量在0.4%以下时,材料的MFR增幅较小;ADR 4370S的用量在0.6%以上时,材料的MFR与挤出前基本在同一水平。对比表3和表4,可以看出ADR 4370S的加入在一定程度上降低了PLA在加工过程中的降解程度,提高了PLA的熔体强度,也说明了ADR扩链剂与PLA发生了扩链反应,而且在两次熔融加工后材料的MFR增幅较小。

2.3 力学性能测试

表5显示了纯PLA和改性PLA的力学性能。可以看出,随着ADR 4370S用量的增加,改性PLA的拉伸强度与纯PLA基本在同一水平,弯曲强度和弯曲弹性模量均在ADR 4370S用量为0.4%时达到最大值,分别为127.06 MPa和3 825.10 MPa,而缺口冲击强度均较纯PLA有了较大提高,在ADR 4370S的用量为0.8%时,缺口冲击强度值最大,为41.63 J/m,增幅达140%。这也进一步说明加入ADR 4370S后,PLA发生了扩链等反应,分子量增大了,部分力学性能也有所增加。

表5 纯PLA和改性PLA的力学性能

试样 配方	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性模 量/MPa	缺口冲击强度/ (J·m ⁻¹)
1 [#]	70.08	123.57	3725.33	17.35
2 [#]	69.53	125.72	3700.09	33.27
3 [#]	70.24	127.06	3825.10	34.38
4 [#]	69.52	121.26	3382.16	29.50
5 [#]	71.49	120.53	3361.14	41.63

2.4 打印测试

表6显示了打印温度对成型制件的影响,纯PLA的打印温度过高,会使分子链降解加剧,MFR增大,因而喷嘴易漏料,制件易形成毛边,ADR用量增加能有效改善漏料,但用量过高(大于0.6%时)又无法顺利打印,可能是由于扩链支化反应使得材料熔体黏度过大、MFR过低造成的。

表6 打印温度对不同丝材打印的成型制件的影响

丝材配方	打印测试温度/℃	成型件打印情况
1 [#]	195,200,210,220,230	在标定值均可出丝打印,200℃以上喷头易漏料,易粘在成型件上形成毛边
2 [#]	195,200,210,220,230	在标定值均可出丝打印,210℃以上喷头易漏料,易粘在成型件上形成毛边
3 [#]	195,200,210,220,230	在标定值均可出丝打印,230℃以上喷头易漏料,易粘在成型件上形成毛边
4 [#]	195,200,210,220,230	210℃以下出丝不畅,210℃以上均可出丝打印,喷头极少漏料
5 [#]	195,200,210,220,230	230℃以下均出丝不畅,升高温度也较难出丝,喷头基本不漏料

表7显示了ADR用量对基座与底板粘结力的影响。无基座时直接从底板上取下成型制件易损伤制件,粘结力好则能较好地固定成型件。当ADR用量在0.6%及以下时,基座与底板的粘结力较好。

表7 ADR用量对基座与底板粘结力的影响

丝材配方	打印温度/℃	基座与底板粘结情况
1 [#]	195~230	粘结非常牢固,很难拆下
2 [#]	195~230	粘结非常牢固,较难拆下
3 [#]	195~230	粘结很牢固,不易拆下
4 [#]	210~230	粘结较牢固,易拆下
5 [#]	≥230	粘结不够牢固,挤出的丝不易粘在底板上,易被喷头刮离

表8显示了ADR用量对成型件与基座粘结力的影响,粘结力过大,分离去除基座时一样会损伤成型件,粘结力过小又无法固定成型件。当ADR用量为0.4%~0.6%时,成型件与基座的粘结力较为合适。

表8 ADR用量对成型件与基座粘结力的影响

丝材配方	打印温度/℃	成型件与基座粘结情况
1 [#]	195~230	粘结非常牢固,很难分离基座与成型件,强制分离易损伤制件
2 [#]	195~230	粘结很牢固,较难分离基座与成型件,强制分离会损伤制件
3 [#]	195~230	粘结较牢固,可分离基座与成型件,不损伤制件
4 [#]	210~230	粘结不够牢固,易分离基座与成型件,不损伤制件
5 [#]	≥230	挤出的丝不易粘在底板上,易被喷头刮离,较难完成打印

综合表6、表7和表8,当ADR的用量为0.4%时,改性PLA丝材的综合打印效果最好。

3 结论

(1) 通过TG分析和MFR测试发现,加入ADR 4370S后,PLA的起始分解温度提高,耐热性增强,分子链降解程度降低,熔体强度增大。

(2) 改性PLA的力学性能较纯PLA有所提高,ADR 4370S用量为0.4%时,材料的力学性能最佳。

(3) 以边长为3 cm的方盒模型为打印测试件,当ADR的用量为0.4%时,改性PLA丝材的综合打印性能最好。

参考文献

- [1] 黄树槐,张祥林,马黎,等.快速原型制造技术的进展[J].中国机械工程,1997,8(5):8-12.
Huang Shuhuai, Zhang Xianglin, Ma Li, et al. Progress of rapid prototyping manufacturing technology[J]. China Mechanical Engineering, 1997, 8(5):8-12.
- [2] Zein I, Huttmacher D W, Tan K C, et al. Fused deposition modeling

- of novel scaffold architectures for tissue engineering applications[J]. Biomaterials, 2002, 23(4):1 169-1 185.
- [3] 汪朝阳,赵耀明. 乳酸直接缩合法合成聚乳酸类生物降解材料[J]. 化学世界, 2003, 44(6):323-326.
- Wang Zhaoyang, Zhao Yaoming. Synthesis of polylactic acid biodegradable material through direct polycondensation of lactic acid[J]. Chemical World, 2003, 44(6):323-326.
- [4] Jin Bo, Huang Liping, Lant Paul. Rhizopus arrhizus—A producer for simultaneous saccharification and fermentation of starch waste materials to L(+)-lactic acid[J]. Biotechnology Letters, 2003, 25:1 983-1 987.
- [5] Iyer P V, Lee Y Y. Product inhibition in simultaneous saccharification and fermentation of cellulose into lactic acid[J]. Biotechnology Letters, 1999, 21:371-373.
- [6] Madhavan NamPoothiri K, Nair N R, John R P. An overview of the recent developments in polylactide(PLA) research[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22):8 493-8 501.
- [7] 张玉霞,刘伟. 聚乳酸的性能及其加工技术[J]. 塑料包装, 2010, 20(1):53-60.
- Zhang Yuxia, Liu Wei. Performance and processing technologies of polylactic acid[J]. Plastics Packaging, 2010, 20(1):53-60.
- [8] 苏思玲,赵吉洁,柏大伟,等. 提高聚乳酸熔体强度的研究进展[J]. 中国塑料, 2007, 21(8):7-11.
- Su Siling, Zhao Jijie, Bai Dawei, et al. Progress in the improvement of melt strength of polylactic acid[J]. China Plastics, 2007, 21(8):7-11.

我国 PP 抗菌剂的发展技术与进程

PP 抗菌剂材料中的核心成分是抗菌剂。根据化学组成,抗菌剂大致可分为无机、有机和天然三大类。天然系抗菌剂,受到原料和加工条件的制约,目前尚不能实现大规模市场化。有机抗菌剂具有杀菌速度快、抗菌范围广等优点,但也存在耐热性差、易渗出、溶出物毒性问题、不耐洗涤、使用寿命短等问题,因此其使用有很大的局限性。无机系抗菌剂以银系抗菌剂为主,其特点是安全性、耐热性、耐久性较好,是目前纤维、塑料、建材等中使用较多的抗菌剂,不足之处在于价格较高和抗菌的迟效性,不能像有机系抗菌剂那样能迅速杀死细菌,而且对真菌、霉菌几乎没有抑制效果;同时,由于银的化学性质活泼,易氧化而成为棕色的氧化银,从而降低抗菌效力及影响制品外观;另外,无机抗菌粉体与高分子材料相容性差,在基体树脂中易于团聚,会给材料的纺丝、拉膜等加工带来很大困难。

现代 PP 抗菌剂材料的实用化始于防微生物纤维制品,20 世纪 60 年代以后,抗菌纤维开始出现;抗菌塑料的应用起始于 80 年代初,90 年代进入一个大发展时期,化工、纤维、食品、电机、水泥等行业均开发出抗菌产品,几乎覆盖涤纶、丙纶、腈纶及 PP, ABS, PE, PVC 等所有主要纤维和塑料品种。

抗菌塑料的抗菌性应当具有高效、广谱、持续性等特点,且无毒、无异味,对环境无影响。抗菌剂还应当与各种塑料配合性好,不与塑料中各种助剂发生化学反应,不受光和热的变色作用。抗菌塑料的加工方法一般是将抗菌粉体或抗菌母料与树脂混炼,在加工成型条件下制成各种制品。

国外在抗菌塑料的开发应用方面比较活跃,美国、日本、英国等国已大量使用抗菌性 PP, PE, PVC, ABS, PS 等生产冰箱、洗衣机、饮水机、洗碗机、卫生洁具、水管、玩具、电脑键盘、各类遥控器、食品器皿和医用卫生材料等,日本洗衣机洗涤桶用抗菌性 PP 制造的占 70%~80%。国内 1998 年海尔集团试制成功并上市带有抗菌功能的空调、波轮洗衣机、冷柜、冰箱、电话等,采用的抗菌剂是复合型无机抗菌剂。

PP 管材目前得到了广泛应用,但存在一个致命的缺陷,即管材易滋生真菌,由于 PP 是一种有机高分子材料,容易被微生物侵蚀,因此在使用一段时间后表面就会产生一层滑腻物,实际上是生长了真菌,且管道一旦安装便难以清理。华东理工大学的郑安呐等采用分子组装抗菌化新技术,将经过优选的有机抗菌功能团组装到 PP 基体树脂的分子链上得到抗菌母粒;由于抗菌功能团是以化学键连接到树脂上的,因此克服了普通有机抗菌剂不耐热、与 PP 基体相容性差、不耐浸泡洗涤的缺点。研究发现抗菌母粒在体系中可起到成核剂的作用,提高了结晶温度,加快了材料的结晶速率,在一定程度上改善了材料的力学性能;抗菌材料对革兰氏阴性、阳性菌以及真菌、霉菌均有很强的抑制效果,且耐久性优良,其抗菌性能优于进口无机银系抗菌母粒,具有极为优秀的使用安全性。(轻工网)

乐高拟用非石油塑料代替 ABS

乐高是著名的玩具生产商。乐高玩具打算最迟到 2030 年停止使用 ABS 作为原料,他们花费 1.5 亿美元建立一个新的可持续材料中心,研发非石油塑料等新材料。

目前流行在世界各地的乐高玩具,其实并不是很环保,它们采用石油基塑料 ABS。乐高目前每年生产 600 亿块彩色塑料积木,公司碳足迹当中大约 75% 来自石油开采和提炼。

目前,乐高的新举措还处于早期阶段,新材料研发中心将有大约 100 名员工,进行新材料研发,这些新材料将用于乐高积木和外包。

该公司表示,他们不会在产品安全性和质量上妥协,因此,乐高是邀请几个非营利组织和大学机构,以帮助确定新材料对环境的影响和对质量以及安全性的影响。其他公司也被要求加入材料研究中心,乐高希望的新型塑料研发可以对玩具业有帮助。

乐高粉丝不用担心,乐高承诺采用新材料的乐高积木外观和手感还是和现在的乐高积木一样,它们仍然会由塑料制成,只是原材料来自有机材料,而不是石油基材料。(环新网)