

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.015

3D 打印具有形状记忆效应的 TPU/PCL 复合材料研究

曾娇,汪艳,何峻涛,郑银松,陶永祥

(武汉工程大学材料科学与工程学院,武汉 430073)

摘要:将聚己内酯(PCL)和热塑性聚氨酯弹性体(TPU)熔融共混,制备具有形状记忆效应的TPU/PCL复合材料,研究了PCL含量对TPU/PCL复合材料力学性能和形状记忆性能的影响。结果表明,TPU/PCL复合材料的拉伸强度和硬度随PCL含量的增加而增加;随着PCL含量的增加,复合材料的形状固定率增加,而形状恢复率略有下降,当PCL含量为30%时,形状固定率达到67.36%,形状恢复率仍保持为95.46%。将TPU/PCL复合材料用单螺杆挤出机拉成直径为 (1.75 ± 0.05) mm的丝材并进行熔融沉积(FDM)3D打印,研究不同打印速度对成型试样力学性能和形状记忆效应的影响。结果发现,材料力学性能随打印速度的增加而下降,但打印速度对材料的形状记忆效应没有明显影响,且打印试样的形状恢复率高于注塑试样。

关键词:热塑性聚氨酯弹性体;聚己内酯;熔融沉积成型;形状记忆效应;力学性能;复合材料

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0077-05

Research on 3D Printing TPU/PCL Composite Material with Shape Memory Effect

Zeng Jiao, Wang Yan, He Juntao, Zheng Yinsong, Tao Yongxiang

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract : Polycaprolactone (PCL) and thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) were melt blended to prepare TPU/PCL composites with shape memory effect. The influence of PCL content on the mechanical properties and shape memory properties of TPU/PCL composites was studied. The results show that the tensile strength and hardness of TPU/PCL composites increase with the increase of PCL content. With the increase of PCL content, the shape fixation rate of the composite material increases, while the shape recovery rate decreases slightly. When the PCL content is 30 %, the shape fixation rate reach 67.36%, and the shape recovery rate remained at 95.46%. TPU/PCL composite material was drawn into a wire with a diameter of (1.75 ± 0.05) mm using a single-screw extruder and subjected to fused deposition (FDM)3D printing to study the effects of different printing speeds on the mechanical properties and shape memory effects of the molded samples influences. It was found that the mechanical properties of the material decreased with the increase of printing speed, but the printing speed had no obvious influence on the shape memory effect of the material, and the shape recovery rate of the printed samples was higher than that of the injection molded samples.

Keywords : thermoplastic polyurethane elastomer ; polycaprolactone ; fused deposition molding ; shape memory effect ; mechanical property ; composite

熔融沉积成型(FDM)技术的原理是丝材的逐层堆积,在打印平台上成型制品,和传统注塑工艺相比,FDM不需要模具,且FDM桌面打印机价格低廉,操作简单,广受欢迎^[1-2]。目前FDM的主要打印材料为:聚乳酸、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料、聚碳酸酯等热塑性材料^[3],这些材料都具有一定的

刚性,有助于丝材在驱动轮的牵引下顺利进入喷头从喷嘴挤出,而软材料应用于FDM打印有较大的难度。

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是可以用于FDM打印的软材料^[4-5],TPU主链通常由软链段和硬链段组成,硬链段的存在提供了力学强度,使其能够记

基金项目: 广东省企业重点实验室项目(2018B030323001)

通信作者: 汪艳,博士,教授,主要从事3D打印高分子材料研究

收稿日期: 2021-07-05

引用格式: 曾娇,汪艳,何峻涛,等. 3D打印具有形状记忆效应的TPU/PCL复合材料研究[J]. 工程塑料应用,2021,49(9):77-81.

Zeng Jiao, Wang Yan, He Juntao, et al. Research on 3D printing TPU/PCL composite material with shape memory effect[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):77-81.

住变形后的初始形状^[6-7],而耗散的能量由软链段储存,软链段向 TPU 提供所需的力,以便通过外部刺激的作用使其恢复到初始形状^[3],因此 TPU 具有形状记忆效应。

形状记忆聚合物 (SMPs) 可通过热、电、磁场和光的激发变形后恢复成初始形状^[8-11]。温度响应聚合物是最常见 SMPs,当温度升高到其玻璃化转变温度以上时,可从临时形状变为永久形状^[12]。TPU 的形状记忆能力使其在自紧缝合线、传感器、植入物等应用领域成为有力候选材料^[13-14]。将具有形状记忆效应的 TPU 用于 3D 打印可进一步扩展其应用范围,但纯 TPU 难以满足预期应用所需的性能,在 TPU 基体中添加聚合物或填料熔融共混,可以调整 TPU 的形变转变温度和力学性能^[15]。

形状记忆复合材料的结构主要由两部分组成:网络点和开关段。网点需要在较高温度下足够稳定以保持整个系统形状稳定,开关段是该系统中的柔性部件,提供了形成临时形状的可能性。笔者将聚己内酯 (PCL) 和 TPU 熔融共混制备复合材料,由于 TPU 比 PCL 具有更高的 T_m ,因此 PCL 扮演开关段的角色,而 TPU 充当网络点,因此, PCL 的 T_m 被认为是共混物的开关温度。当温度高于 PCL 的 T_m 时, PCL 的晶相被破坏,复合材料在外力作用下会产生较大变形。此时,如果将温度冷却到低于 PCL 的 T_m ,则 PCL 组分将再次结晶,并且即使去除外力,复合材料也可以长时间保持固定形状^[16]。选择合适的混合比例获得合适的形状记忆效应和力学性能,通过 FDM 可以设计形状,获得具有形状记忆效应的试样,应用前景广泛。改变打印速度,研究不同的打印速度对 TPU/PCL 复合材料力学性能和形状记忆效应的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TPU: Elastollan S85A, 密度 1.12 g/cm^3 , 德国 BASF 公司;

PCL: CAPA6500, 英国 Perstorp Corp 公司。

1.2 主要仪器及设备

微型注塑机: M1200 型, 武汉启恩科技发展有限公司;

橡胶硬度计: LX-A 型, 中国扬州市天发试验机械有限公司;

万能试验机: TCS-2000 型, 高铁检测仪器 (东莞) 有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: PZ1720 型, 上海品重检测设备有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 南京杰恩特机电有限公司;

单螺杆挤出机: TP-07 型, 东莞市松湖塑料机械股份有限公司;

FDM 打印机: DF-A300S 型, 岳阳巅峰电子科技有限公司。

1.3 TPU/PCL 复合丝材的制备

(1) TPU/PCL 复合材料的制备。

将 TPU 放入电热鼓风干燥箱中在 80°C 下干燥 8 h, PCL 在 40°C 下干燥 8 h, 然后按一定的比例在高速混合机中混合 10 min。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机中熔融共混 (共混温度为 $145 \sim 180^\circ\text{C}$), 挤出造粒得到 TPU/PCL 复合材料。所得共混粒料放入 80°C 烘箱中烘 8 h, 备用。

(2) TPU/PCL 复合丝材的制备。

将烘干好粒料加入单螺杆挤出机中, 在一定温度下挤出拉丝、收卷, 得到直径 $1.75 \pm (0.05) \text{ mm}$ 的丝材, 用于 FDM 打印。挤出条件为: 挤出温度 $120, 165, 180^\circ\text{C}$; 冷却水温: 38°C ; 主机转速: 850 r/min ; 牵引机转速: 545 r/min 。

(3) 注塑工艺制备试样。

利用微型注塑机对 TPU, TPU/PCL 复合粒料进行注射成型, TPU 和 TPU/PCL 合金的注塑温度为 $165 \sim 175^\circ\text{C}$, 合模时间 10 s, 注射时间 5 s, 冷却时间 20 s。按照国家标准制备测试试样。

(4) FDM 工艺制备试样。

FDM 成型原理是丝材的熔融与沉积, TPU/30% PCL 的复合丝材在喷嘴中熔融后, 通过喷嘴挤出, 按照电脑设置好的路径沉积在打印机平台上, 层层叠加, 从而成型。按照相应的国家标准打印试样, 打印方式为水平向。打印速度: $20 \sim 60 \text{ mm/s}$; 喷嘴温度: 220°C ; 平台温度: 55°C ; 打印流量: 100%。

1.4 性能测试

拉伸性能测试按照 GB/T528-2009 测试, 拉伸速率为 50 mm/min 。

形状记忆效应应用万能试验机测试, 形状固定率按照式 (1) 计算, 形状恢复率按照式 (2) 计算。

$$R_f = \varepsilon_2 / \varepsilon_1 \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r = (\varepsilon_1 - \varepsilon_3) / \varepsilon_1 \times 100\% \quad (2)$$

ε_1 为测试试样受热拉伸后产生的形变; ε_2 为将试样降温后试样回缩然后形状固定后的形变; ε_3 为

将试样再次升温,试样形变恢复后的形变。

硬度测试参照 GB/T531-2008。将注塑成的直样条以及打印成尺寸为 20 mm×20 mm×6 mm 的方块试样分别进行硬度测试。

2 结果与讨论

2.1 PCL 含量对 TPU/PCL 复合材料力学性能的影响

图 1 为不同 PCL 含量下 TPU/PCL 复合材料拉伸强度和断裂伸长率的结果。

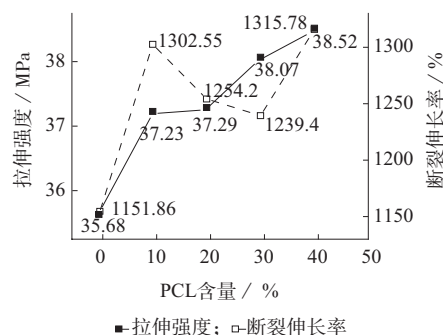


图 1 不同 PCL 含量时 TPU/PCL 复合材料拉伸强度和断裂伸长率

由图 1 可知,随着 PCL 含量的增加,TPU/PCL 复合材料的拉伸强度随之增加,当 PCL 含量为 10% 时,拉伸强度的增加速率最大,当 PCL 含量为 40% 时,复合材料的拉伸强度达到最大,为 38.52 MPa,和纯 TPU 材料相比,提升了 8.0%。纯 TPU 材料的断裂伸长率测得为 1151.86%,PCL 含量为 40% 时,断裂伸长率达到最大,为 1315.78%,提升了 14.2%,当 PCL 含量为 10% 时,TPU/PCL 复合材料的断裂伸长率迅速提升,随后随着 PCL 含量的增加缓慢下降,当 PCL 含量增加到 40% 时,断裂伸长率又增加到最大,断裂伸长率随 PCL 含量的变化,一直在波动,总体上 PCL 含量为 10%~40% 时,TPU/PCL 复合材料的断裂伸长率都比纯 TPU 材料的要高,整体上提高了材料的韧性。

TPU 和 PCL 是两种韧性极好的材料,将两者以不同的比例熔融共混,获得的复合材料将两者的优势结合,韧性提高。添加 PCL 材料后,TPU 材料得以增强增韧。

2.2 PCL 含量对 TPU/PCL 复合材料的形状记忆效应的影响

图 2 为不同 PCL 含量对 TPU/PCL 复合材料形状记忆效应的影响。由图 2 可知,随着 PCL 含量 (10%~40%) 的增加,TPU/PCL 复合材料的形状固定率随之增加,形状固定率由 56.28% 增加到

71.22%,提升了 26.5%,形状恢复率逐渐降低,由 95.97% 降至 94.72%,仅降低了 1.3%。TPU/PCL 复合材料的形状固定率的提升速率,比形状恢复率降低的速率高得多,选择 30% PCL 含量的复合材料,有着合适的形状恢复率和较高的形状固定率,分别为 95.46% 和 67.36%。材料 PCL 的形状固定率很高,但形状恢复率较低,TPU 的形状恢复率很高,其形状固定率较低,将少量 PCL 加入到 TPU 中,熔融共混,得到的 TPU/PCL 复合材料既有 TPU 较高的形状恢复率,又有 PCL 较高的形状固定率,有优异的形状记忆效应。

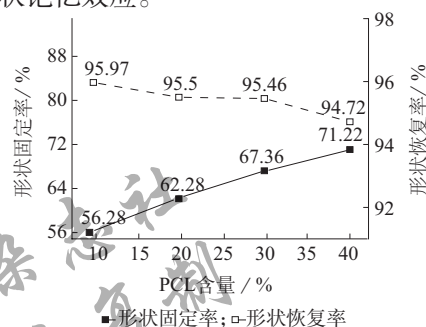


图 2 不同 PCL 含量时 TPU/PCL 复合材料形状记忆测试结果

2.3 PCL 含量对 TPU/PCL 复合材料硬度的影响

图 3 为不同 PCL 含量对 TPU/PCL 复合材料硬度的影响。添加少量的 PCL,含量为 10% 时,硬度的提升速率最大,TPU/PCL 复合材料的硬度明显提高,由 76 提高到 87,提升了 14.5%。添加 40% 含量的 PCL 时,TPU/PCL 复合材料的硬度达到最高,为 96。

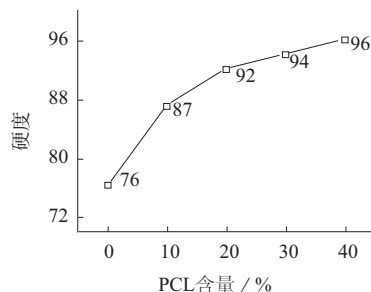


图 3 不同 PCL 含量时 TPU/PCL 复合材料硬度

2.4 打印速度对 TPU/30% PCL 复合材料打印样条力学性能的影响

图 4 为不同打印速度对 TPU/30%PCL 复合丝材的成型试样的力学性能的影响。由图 4 可以很直观地看出,随着打印速度的提高,成型试样的拉伸强度和断裂伸长率随之减小,且打印速度对拉伸强度的影响较大,打印速度为 20 mm/s 时,拉伸强度值最大,打印速度为 60 mm/s 时,拉伸强度值最小,

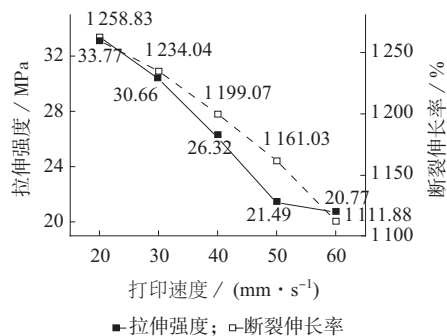


图4 不同打印速度下 TPU/30% PCL 复合材料力学性能

最高值与最低值相差了 13 MPa,材料仍保持着很高的断裂伸长率,韧性极好。在 FDM 过程中,试样是逐层打印的,若打印速度过快,挤出细丝的尺寸不稳定,前一层还未完全冷却,后一层立即铺上,会造成打印件坍塌和拉丝等现象。打印速度减慢,材料能够在喷头充分受热,且层与层之前黏结会更紧密。

2.5 打印速度对 TPU/30% PCL 复合丝材的成型试样形状记忆效应的影响

图 5 为不同打印速度下打印 TPU/30% PCL 复合丝材的成型试样的形状记忆结果。

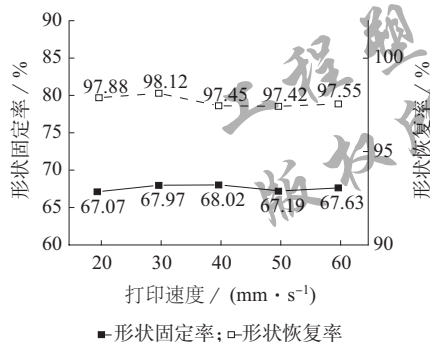


图5 不同打印速度下 TPU/30%PCL 复合材料力学性能

由图 5 可知,以不同打印速度 (20~60 mm/s) 打印 TPU/30% PCL 丝材,打印出哑铃型样条,测试样条的形状固定率和形状恢复率,形状固定率的变化范围为 67.07%~68.02%,形状恢复率的变化范围为 97.42%~98.12%。两者的变化都在 1% 左右,并不会随打印速度的改变而变化,说明 TPU/30% PCL 复合丝材的形状记忆效应很稳定。

2.6 打印速度对 TPU/30% PCL 复合材料打印样条硬度的影响

图 6 为不同打印速度下,TPU/30%PCL 复合丝材的成型试样的硬度。由图 6 可知,打印速度较低时,硬度较高且稳定,提高打印速度为 40% 时,样条的硬度大幅度降低。因打印速度快,打印精度变差,打印出来的样条孔隙增多,硬度变低。

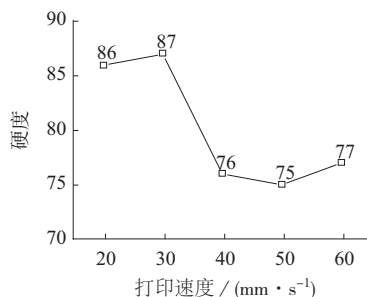


图6 不同打印速度下 TPU/30% PCL 复合丝材硬度

3 结论

(1) PCL 的添加增加了 TPU/PCL 复合材料的拉伸强度和硬度,方便了 TPU/PCL 复合丝材的打印,还有效地提升了形状记忆效应。当 PCL 含量为 40% 时,复合材料的拉伸强度为 38.52 MPa,断裂伸长率为 1315.78%,硬度为 96,力学性能较好。当 PCL 含量为 30% 时,材料的形状固定率为 67.36%,材料形状恢复率为 95.46%,在这个比例下,既保持着高的形状恢复率,复合材料的形状固定率又大幅度地提高了,有着较优异的形状记忆效应。

(2) 将 TPU/30% PCL 复合丝材用 FDM 方式打印试样,改变打印速度,则成型试样的性能不同。打印速度为 20 mm/s 时,成型试样的拉伸强度为 33.77 MPa,断裂伸长率为 1258.83%,与 TPU/30% PCL 的注塑试样的拉伸强度 (38.07 MPa) 和断裂伸长率 (1239.40%) 接近,有着优异的拉伸强度。改变打印速度,成型试样的形状固定率均约为 67%,形状恢复率约为 97% 附近,和 TPU/30% PCL 注塑试样的形状固定率 (67.36%) 接近,形状恢复率甚至还比传统的成型方式 (95.46%) 高,进一步说明 FDM 是一种较好的成型方式。但是由于打印是层层堆积的,打印速度太快,打印精度降低,打印试样的硬度很低。

参考文献

- [1] Stansbury J W, Idacavage M J. 3D printing with polymers:Challenges among expanding options and opportunities[J]. Dental Materials, 2016,32(1):54-64.
- [2] Jing Huaishuai, He Hui, Liu Hao, et al. Study on properties of polylactic acid / lemongrass fiber biocomposites prepared by fused deposition modeling[J]. Polymer Composites, 2021, 42(2):973-986.
- [3] 王延庆,沈竞兴,吴海全. 3D 打印材料应用和研究现状 [J]. 航空材料学报, 2016, 36(4):89-98.
Wang Yanqing, Shen Jingxing, Wu Haiquan. 3D printing materials application and research status[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(4):89-98.
- [4] Kabir S, Kim H, Lee S. Physical property of 3D-printed sinusoidal

- pattern using shape memory TPU filament[J]. Textile Research Journal, 2020, 90(21-22):2 399-2 410.
- [5] Wang Jun, Yang Bin, Lin Xiang, et al. Research of TPU materials for 3D printing aiming at non-pneumatic tires by FDM method[J]. Polymers, 2020, 12(11):1 661-1 672.
- [6] 周旸, 陈枫, 谌东中. 无机纳米填料改性聚氨酯研究及其应用进展 [J]. 高分子通报, 2015(12):15-21.
- Zhou Yang, Chen Feng, Chen Dongzhong. Research and application progress of inorganic nano-filler modified polyurethane[J]. Polymer Bulletin, 2015(12):15-21.
- [7] Gupta A, Maharjan A, Kim B S. Shape Memory Polyurethane and Its Composites for Various Applications[J]. Applied Sciences, 2019. doi:10.3390/app9214694.
- [8] Dogan S K, Boyacioglu S, Kodal M, et al. Thermally induced shape memory behavior, enzymatic degradation and biocompatibility of PLA / TPU blends: "Effects of compatibilization" [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017, 71:349-361.
- [9] Le Duigou A, Chabaud G, Scarpa F, et al. Bioinspired electro - thermo - hygro reversible shape - changing materials by 4D printing[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 1903280. doi: /10.1002/adfm.201903280.
- [10] Meng Harper, Li Guoqiang. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites[J]. Polymer, 2013, 54(9):2 199-2 221.
- [11] Ehterami M, Ghasemi I, Azizi H, et al. Functionalization of multi-walled carbon nanotube and its effect on shape memory behavior of nanocomposite based on thermoplastic polyurethane / polyvinyl chloride / multi-walled carbon nanotube (TPU / PVC / MWCNT)[J]. Iranian Polymer Journal, 2021, 30(4):411-422.
- [12] Jing Xin, Mi Haoyang, Huang Hanxiong, et al. Shape memory thermoplastic polyurethane (TPU) / poly (ϵ -caprolactone)(PCL) blends as self-knotting sutures[J]. Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 64:94-103.
- [13] Xiang Dong, Zhang Xuezhong, Han Zhuohang, et al. 3D printed high-performance flexible strain sensors based on carbon nanotube and graphene nanoplatelet filled polymer composites[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(33):15 769-15 786.
- [14] Stansbury J W, Idacavage M J. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities[J]. Dental Materials, 2016, 32(1):54-64.
- [15] Meng Qinghao, Hu Jinlian. A review of shape memory polymer composites and blends[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(11):1 661-1 672.
- [16] Xu Xiaohui, Fan Peidong, Ren Jia, et al. Self-healing thermoplastic polyurethane (TPU) / polycaprolactone (PCL) / multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) blend as shape-memory composites[J]. Composites Science and Technology, 2018, 168: 255-262.

.....

(上接第 67 页)

- [23] 朱国华. 金属 / 碳纤维混合材料薄壁结构耐撞性研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- Zhu Guohua. On crashworthiness characteristics of metal / CFRP hybrid thin-walled structures[D]. Changsha: Hunan University, 2018.
- [24] 董柏岩, 马其华, 姚远, 等. CFRP 缠绕薄壁铝圆管的轴向压溃吸能特性分析 [J]. 机械强度, 2020, 42(4):817-825.
- Dong Boyan, Ma Qihua, Yao Yuan, et al. Energy absorption analysis of filament-wound cfrp / al hybrid thin-walled circular tube under axially crushing[J]. Journal of Mechanical Strength, 2020, 42(4):817-825.
- [25] 张天云, 刘涛, 康玉虎. 工程选材组合评价模式的研究及其应用 [J]. 材料导报, 2009, 23(9):74-78.
- Zhang Tianyun, Liu Tao, Kang Yuhu. Research and application of combined assessment model for engineering materials selection[J]. Materials Reports, 2009, 23(9):74-78.
- [26] 黄晗, 许述财, 陈传志, 等. 基于虾螯的仿生多胞薄壁管耐撞性分析及优化 [J]. 吉林大学学报: 工学版, 2021. doi:10.13229/j.cnki.jdxbgxb20200838.
- Hang Han, Xu Shucai, Chen Chuanzhi, et al. Crashworthiness investigation and optimization of a bionic multi-cell tube based on shrimp chela[J]. Journal of Jilin University: Engineering and Technology Edition, 2021. doi:10.13229/j.cnki.jdxbgxb20200838.
- [27] Dong Fan, Ma Qihua, Gan Xuehui, et al. Crashworthiness analysis of perforated metal / composite thin - walled structures under axial and oblique loading[J]. Polymer Composites, 2021, 42 (4):2 019-2 036.