

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.026

3D 打印用高分子材料的研究进展^{*}

郭华清,徐冬梅

(徐州工业职业技术学院,江苏徐州 221140)

摘要:综述了通用塑料、工程塑料、生物塑料和光敏树脂等3D打印用材料的研究进展,分析了3D打印高分子材料面临的发展问题,提出了相应的对策。

关键词:3D打印;快速成型技术;高分子材料

中图分类号:TB324 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)11-0118-04

Research Progress of Polymer Materials for 3D Printing

Guo Huaqing, Xu Dongmei

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: The research progresses of 3D printing materials modified by general plastics, engineering plastics, bioplastics and photosensitive plastics were reviewed. The problems of 3D printing polymer material countered were analyzed, and the corresponding countermeasures were put forward accordingly.

Keywords: 3D printing; rapid prototyping technology; polymer material

3D打印技术是一种通过三维数据采用材料逐层累加的方法制造实体的快速成型技术。这种以数据为基础将材料自动累加起来成为实体的方法称为增材制造^[1]。3D打印技术综合了诸多领域的前沿技术,是目前最为领先的制造技术。3D打印技术的优势在于制造周期短,适合单件个性化需求高、结构复杂、大型薄壁、钛合金等难加工易热成型零件的制造。可广泛应用于医疗、航空、军事等领域。

决定3D打印技术应用的不是3D打印技术本身,而是3D打印材料的发展。目前,3D打印材料主要包括高分子材料、金属材料 and 无机非金属材料。用于3D打印的高分子材料主要包括通用塑料、工程塑料、生物塑料、光敏树脂等,笔者现将其研究进展作一介绍。

1 通用塑料

通用塑料具有产量大、价格低、用途广等特点,同时具有易加工、易改性、良好的耐化学药品性和电绝缘性的优点,被广泛的应用于民用领域。常见的3D打印通用塑料有聚烯烃和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)等。但通用塑料的力学性能、热性能不能满足3D打印技术的要求,需进行改性。

1.1 聚烯烃塑料

肖建华^[2]采用长碳纤维增强低密度聚乙烯(PE-LD)和聚丙烯(PP),并通过单螺杆挤出机和自制长碳纤维增强树脂模具制备应用于3D打印的复合材料,制备出的复合材料的拉伸强度是纯树脂的20多倍,大大的改善了PE-LD和PP

的力学性能。

马云鹏等^[3]用溶剂沉淀法和诱导成球方法制备的PP粉末,可用于激光烧结快速成型技术。其中用诱导成球方法制备的PP粉末的外形有很大改善,同时表面性能和成球性均高于溶剂沉淀法。

1.2 ABS塑料

ABS的打印温度为210~260℃,玻璃化转变温度为105℃,具有良好的抗冲击性、耐热性、耐低温、绝缘性、着色性和易加工等优点,3D打印过程稳定,制品强度理想,韧性好^[4-5]。不足的是ABS具有较高的成型收缩率,打印产品易收缩变形,并且打印过程中有异味产生。

仲伟虹等^[6]利用短切玻璃纤维对ABS进行改性,通过短切玻璃纤维与ABS的复合可以显著改善ABS的成型收缩率,减少成型制品的形变,同时提高ABS树脂的硬度和强度,但会使材料的脆性变大,在基体中加入适量的增韧剂与相容剂,能够显著提升材料的力学性能和韧性,短切玻璃纤维增强的ABS复合材料适应熔融沉积快速成型技术(FDM)。方禄辉等^[7]采用热塑性弹性体苯乙烯-丁二烯-苯乙烯塑料(SBS)对ABS进行熔融共混改性,提高了材料的加工流动性和熔体强度。刘广华等^[8]采用碳纳米管与ABS塑料通过熔融共混法进行复合,制备的复合材料力学性能得到大幅

^{*} 江苏高校品牌专业建设工程项目(PPZY2015B181)

联系人:徐冬梅,副教授,研究方向为高分子材料加工与改性

收稿日期:2016-08-16

度提升,拉伸强度提高近 48%,弹性模量提高近 127%。

2 工程塑料

工程塑料是抗拉强度、耐冲击性、耐热性、耐候性和硬度均优良的塑料,广泛应用于工程领域,常用于 3D 打印的工程塑料有聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)、聚醚醚酮(PEEK)等。

2.1 PC

PC 是一种比 ABS 性能更为优异的热塑性工程塑料,无味、无毒、成型收缩率低、阻燃性良好、力学性能优异,几乎具有了工程塑料的所有优点^[9]。但内含的双酚 A 被认为有潜在的致癌风险,且颜色单一(白色),价格偏高。为了获得性价比高的 3D 打印材料,多采用将 PC 与其他树脂共混的方式。邱军等^[10]将 PC 与 ABS 进行熔融共混制备用于 3D 打印的高分子合金,使材料具有 ABS 的韧性和 PC 的高强度和耐热性,获得性价比高的 3D 打印材料。柏莲桂等^[11]发明并公布了一种用于 3D 打印技术的 PC 组合物及其制备方法,该发明通过 PC 与 SAN-GMA 的反应缩短了 PC 的熔融过程、加入纳米级的二氧化硅提高材料的传热性能,解决了 3D 打印过程的翘曲问题,同时提高了材料的冲击性能和 3D 打印的效果。中国科学院化学研究所公开了一种 3D 打印芳香族聚酯材料及其制备方法^[12],该发明利用芳香族 PC 和芳香族聚酯进行共混改性以提高材料抗冲击性能,其混合物经牵引拉伸成细条后,再用一定剂量的电子束辐射照射使其发生一定程度的交联,达到本体增强的目的,同时保持良好的熔融加工性能,使芳香族聚酯在 3D 打印材料中具有更广阔的前景。

2.2 PA

PA 具有良好的柔韧性和较好的强度,3D 打印出的产品有良好的力学强度及较好的弹性和韧性。周朝辉等^[13]公开了一种氧化石墨烯增强 PA 材料及其制备方法与应用,该发明通过对氧化石墨烯进行处理,解决氧化石墨烯团聚和分散不均匀的问题,并将氧化石墨烯与 PA 进行复合,在不添加其他助剂的情况下使材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击韧性分别提高了 41.8%,50%,88.9%。杨刚^[14]采用特定黏度的无定型 PA 共聚物 PA6I/6T 与长链 PA 或嵌段聚醚酰胺进行共混改性,再加入特定的相容剂/扩链剂,制得的材料兼具两种原材料的高强度、低收缩率、低吸水性、柔韧性的优点,并且具有极相近的折光率,可生产出高透明、高强度、低收缩率、高韧性的产品。由于它具有非常高的物理力学性能、打印性能和光泽度,打印出的物品耐用性远远超过现行的 PA12 材料、ABS 材料以及 PLA 材料。此外,因为 PA 树脂具有优异的粘结性并且容易制成均匀的球形微细粉体,也可以作为选择性激光烧结(SLS)工艺中的粘结剂,也可以直接应用于 SLS 打印^[15]。聂建华等^[16]以通用的 PA 树脂和聚

乙烯醇为原料,无需经过化学处理,直接配成粉末材料,并以去离子水为粘结液,制备出工艺简单、成本低、绿色环保适应于打印弹性产品。

2.3 PEEK

PEEK 既有热固性塑料的耐高温性、优异的力学强度、化学稳定性耐辐射和电气性能,又具有热塑料材料的易加工性。由于 PEEK 具有优异的生物相容性,其弹性模量与金属相比更接近人骨的弹性模量,并且力学性能完全能够满足人体正常的需要,是一种理想的可以替代金属材料的人体植入材料。利用 FDM 技术将 PEEK 材料制造仿生人工骨,具有安全、便捷、无需使用激光器、后处理简单等优点^[17]。吴文征等^[18]公开了钽涂层多级孔 PEEK 人工骨支架的 3D 打印制造方法,利用 PEEK 优良的生物相容性可替代金属材料,制造出符合人体骨骼微观结构并且对人体无害的仿生人工骨。Wang Y 等^[19]系统研究石墨片增强 PEEK 粉末复合材料,添加 5% 质量分数的石墨片后材料的拉伸强度提高了 36%,但是如果继续增加石墨片的质量份数,会使制品出现大量气泡。但是石墨片的加入导致了体系流动性的下降。李志波等^[20]公开了一种 3D 打印改性 PEEK 材料及其制备方法,该发明通过利用混料机,将扩链剂、封端剂、交联剂等改性剂在相互协同的作用下与 PEEK 进行共混、接枝、交联改性,再经过挤出造粒、拉丝等工艺技术,制得的 PEEK 树脂材料韧性得到显著提高、打印时的温度大幅度下降。

3 生物塑料

随着人们环境保护意识的不断提升,生物降解的热塑性树脂也逐渐应用于 3D 打印材料,生物塑料主要有聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲酯(PETG)等。与传统工程塑料相比,生物塑料的力学强度较低、耐热性和耐候性也比较差,但是生物塑料的生产和使用过程都比较环保,符合人类绿色发展的要求,更难得的是大多数生物塑料都具有较好的生物相容性,并且生物塑料具有良好的流动性和快速凝固特性,因此它们的 3D 打印产品在医疗行业具有广泛的应用前景。

3.1 PLA

PLA 的打印温度为 180~220℃,也可以在较低的温度有效成型,因为其玻璃化转变温度只由 60℃左右。PLA 熔化后容易附着和延展,打印后制品几乎不会收缩变形,因此即使是用结构简单的开放式打印机也能打印较大的零件^[21]。与工程塑料相比,PLA 的力学性能较差,韧性和抗冲击性能较低,不宜做承重的部件。为了获得性能更好的 PLA 打印件,开展了针对 PLA 改性的研究并取得一些研究成果。

董先明等^[22]公开了一种用于 3D 打印的竹纤维增强 PLA 复合材料及其制备方法。该发明通过将 PLA、化学改

性处理过的竹纤维、PP、增塑剂和相容剂进行共混,获得了力学性能高、韧性好且具有优异降解性能的3D打印材料。鄢国强等^[23]发明了一种应用于3D打印的改性PLA复合材料,该材料的冲击强度、耐热性、韧性和断裂伸长率都得到很大的提升,同时打印出来的产品表面光洁、尺寸稳定。蒋灿等^[24]发明了一种用于3D打印的PLA/PC合金材料,通过将PLA、芳香族PC和一些助剂进行两次共混改性,改善了材料的热稳定性和加工性,降低了材料体积收缩率,并且该制备方法具有成本低和性能高的优点。杨明山等^[25]公开了一种用于热熔成型3D打印的PLA复合材料的制备方法,该发明通过将PE与PLA进行共混,再添加相容剂、成核剂、润滑剂制备出的复合材料具有高流动性、快速结晶性和高韧性,且具有低收缩率、打印精度高的特点,适合于熔融沉积3D打印快速型。

3.2 PCL

PCL是一种具有形状记忆特性的生物可降解聚酯,其熔点较低,只有60℃左右,所以在3D打印过程不需要很高的打印温度,同时可以避免人员操作时的烫伤,是一种节能的3D打印材料。与其他生物塑料一样具有良好的生物相容性,常常把它用作药物传输设备、缝合剂等。成都新柯力化工科技有限公司^[26]公开了一种3D打印用PCL改性微球,该发明在3D打印材料中采用了硼化钼改性PCL微球,使其性能提高,得到的材料流动性好,显著提高了材料的力学性能和热稳定性,并且该制备方法操作简单、成本低。李志波等^[27]公开了一种3D打印PCL材料及其制备方法,利用有机小分子催化 ε -CL开环聚合制备得到PCL后,与小分子交联剂、扩链剂及其它组分按配比进行熔融共混,以实现交联、增韧、增强等改性,制备的3D打印材料具有很好的冲击强度和耐蠕变性能,打印的制品具有良好的尺寸稳定性和耐冲击性能。

3.3 PETG

PETG是一种新型的生物基塑料,其具有较高的韧性、冲击强度和良好的疏水性,以及无毒和环保的特点,同时是一种收缩度低的共聚酯,适合强度较高的3D打印零件^[28]。PETG因为这些优异的性能和特点,使其在3D打印领域具有更为广阔的应用前景。PETG可以与PC等工程塑料共混,获得具有较高耐热性、力学强度和良好打印性能的新型高分子合金打印材料^[29]。

4 光敏树脂

光敏树脂即UV树脂,主要由四个部分组成,分别是光引发剂、聚合物单体、预聚物、填料和助剂,光敏树脂的性能由上述四个部分决定。3D打印出的光敏树脂产品具有尺寸精确度高、表面质量优良等优点,并且3D打印速度快、噪音

小,具有广阔的应用前景。

目前光敏树脂成本依旧很高,并且力学强度、耐热性和耐候性大多数低于熔融沉积制造用的工程塑料,在一定程度上限制了材料的应用范围。为了解决这些问题,学术界对此展开了研究并取得很多成果,例如,高延敏等^[30]公开了一种含有大分子弹性体的3D打印光敏树脂材料及其制备方法,该发明使用含有双键的苯基锂作为引发剂,形成以异戊二烯为A嵌段、环氧乙烷为B嵌段的弹性高分子大单体,因含有端基乙烯基,所以可直接用于紫外光固化。制得材料的最大拉伸强度为14.98 MPa、断裂伸长率为82%,提高了光敏树脂的力学性能。杨桂生等^[31]发明了一种尼龙微球改性光敏树脂。该方法制得的光敏树脂材料弯曲强度提高了75%、成型收缩率降低了53%,同时成型速度也变快了。黄笔武等^[32]研究了一种3D打印立体光刻快速成型光敏树脂的制备及性能,通过采用脂肪族缩水甘油酯、双酚A型环氧树脂、环氧丙烯酸酯、脂肪族环氧树脂、1,4-环己基二甲醇二乙烯基醚、聚丙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯与适当引发剂共混,制备的光敏树脂黏度适中,具有较好的光敏性、力学性能、热性能和较低的成型收缩率,适应快速打印成型制程。尤庆亮等^[33]发明了一种用于3D打印的阻燃型SLA光敏树脂。该发明使用含有阻燃基团的含磷丙烯酸酯预聚物与聚氨酯丙烯酸酯、催化剂、助剂形成具有阻燃性的光敏树脂,制得的光敏树脂同时满足了黏度低、固化速度快、成型收缩率小等优点。

5 结语与展望

近些年,3D打印技术得到了迅速发展,但是,3D打印高分子材料的研究仍处于初始阶段,没有深入到研究打印材料的结构、性质与打印技术的联系,缺乏相关的质量测试和方法研究,也没有相关规范性的标准,限制了3D打印技术的应用。由于3D打印材料需要与特定的打印工艺配合,这些高分子材料的研发通常倾向于牺牲材料本身的力学性能、热稳定性能、耐候性等性质,而尽量确保材料的可加工性,因此打印产品的性能与传统技术制造的产品有一定的差距。

从材料自身的角度出发,要解决这些问题,首先要深入研究打印材料的结构和性质与打印技术的联系,在材料的研究过程中与设备制造商配合建立材料结构与打印工艺的数据库。同时,打印材料的研究应该进入标准化、体系化的轨道,并完善打印材料的标准,这样才能促进3D打印材料的技术发展。

解决这些问题的方法是:(1)推进3D打印材料的研究进入标准化和体系化。(2)完善3D打印材料的相关标准。(4)建立3D打印材料的数据库。(4)加大对3D打印材料研究和产业化的技术和资金支持。只有这样才能促进我国3D打印技术的发展,从而促进我制造业的升级换代,使我

为制造强国。

参考文献

- [1] 卢秉恒,等.机械制造与自动化,2013,42(4):1-4.
Lu Bingheng, et al. Machine Building & Automation, 2013, 42(4):1-4
- [2] 肖建华.塑料工业,2016,44(6):46-48.
Xiao Jianhua. China Plastics Industry, 2016, 44(6):46-48.
- [3] 马云鹏,等.广东化工,2016,43(10):26-27.
Ma Yunpeng, et al. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(10):26-27.
- [4] Harris B D, et al. A feasibility study for using ABS plastic and a low-cost 3D printer for patient-specific brachytherapy mould design[J]. Australasian Physical Eng Sic Med, 2015, 38(3):399.
- [5] Rosu S, et al. Mater Plastice, 2014, 51(3):290.
- [6] 仲伟虹,等.复合材料学报,2000,17(4):43.
Zhong Weihong, et al. Acta Materiae Compositae Sinica Acta Mater Compos Sin, 2000, 17(4):43.
- [7] 方禄辉,等.工程塑料应用,2015,43(9):54-57.
Fang Luhui, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9):54-57.
- [8] 刘广华,等.科技信息,2014(5):55-56.
Liu Guanghua, et al. Science & Technology Information, 2014(5):55-56.
- [9] 徐振发,等.合成树脂及塑料,2011,28(2):76-80.
Xu Zhenfa, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(2):76-80.
- [10] 邱军,等.中国, CN104974461A[P].2015-10-14.
Qiu Jun, et al. China, CN104974461A[P].2015-10-14.
- [11] 柏莲桂,等.中国, CN104830040A[P].2015-08-12.
Bo Liangui, et al. China, CN104830040A[P].2015-08-12.
- [12] 管国虎,等.中国, CN103980672A[P].2014-08-13.
Guan Guohu, et al. China, CN103980672A[P].2014-08-13.
- [13] 周朝辉,等.中国, CN105038212A[P].2015-11-11
Zhou Chaohui, et al. China, CN105038212A[P].2015-11-11
- [14] 杨刚.中国, CN105504801A[P].2016-04-20.
Yang Gang. China, CN105504801A[P].2016-04-20.
- [15] 许小曙.建设机械技术与管理,2013(8):74-75.
Xu Xiaoshu. Construction Machinery Technology & Management, 2013(8):74-75.
- [16] 聂建华.塑料工业,2014,40(1):122-125.
Nie Jianhua. China Plastics Industry, 2014, 40(1):122-125.
- [17] 张钰.聚醚醚酮仿生人工骨3D打印热力学仿真及实验研究[D].长春:吉林大学,2014.
Zhang Yu. Thermodynamic simulation and experimental research on 3D print of PEEK artificial bone[D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [18] 吴文征,等.中国, CN103977451A[P].2014-08-13.
Wu Wenzheng, et al. China, CN103977451A[P].2014-08-13.
- [19] Wang Y, et al. Materials & Design. 2015, 88:1 310-1 320.
- [20] 李志波,等.中国, CN103980690A[P].2014-08-13.
Li Zhibo, et al. China, CN103980690A[P].2014-08-13.
- [21] 陈硕平,等.材料导报,2016(7):54-59.
Chen Shuoping, et al. Materials Review, 2016(7):54-59.
- [22] 董先明,等.中国, CN104927320A[P].2015-09-23.
Dong Xianming, et al. China, CN104927320A[P].2015-09-23.
- [23] 鄢国强,等.中国, CN104177798A[P].2014-12-03.
Yan Guoqiang, et al. China, CN104177798A[P].2014-12-03.
- [24] 蒋灿,等.中国, CN104693709A[P].2015-06-10.
Jiang Can, et al. China, CN104693709A[P].2015-06-10.
- [25] 杨明山,等.中国, CN104725802A[P].2015-06-24.
Yang Mingshan, et al. China, CN104725802A[P].2015-06-24.
- [26] 陈庆,等.中国, CN105504711A[P].2016-04-20.
Chen Qing, et al. China, CN105504711A[P].2016-04-20.
- [27] 李志波,等.中国, CN103980682A[P].2014-08-13.
Li Zhibo, et al. China, CN103980682A[P].2014-08-13.
- [28] 邹海霞,等.合成纤维,2014,33(1):16-18,9.
Zou Haixia, et al. Synthetic Fiber in China, 2014, 33(1):16-18, 9.
- [29] 王伟,等.中国, CN104672880A[P].2015-06-03.
Wang Wei, et al. China, CN104672880A[P].2015-06-03.
- [30] 高延敏,等.中国, CN105175645A[P].2015-12-23.
Gao Yanmin, et al. China, CN105175645A[P].2015-12-23.
- [31] 杨桂生,等.中国, CN104250436A[P].2014-12-31.
Yang Guisheng, et al. China, CN104250436A[P].2014-12-31.
- [32] 黄笔武,等.功能材料,2014,24(45):24 100-24 104.
Huang Biwu, et al. Journal of Functional Materials, 2014, 24(45):24 100-24 104.
- [33] 尤庆亮,等.中国, CN105068378A[P].2015-11-18.
You Qingliang, et al. China, CN105068378A[P].2015-11-18.

2026 年全球包装市值将冲破 1 万亿美元关卡

据市场研究公司 Smithers Pira 称,全球包装市场在 2016 到 2026 年期间的复合年增长率为 3.8%,将从 8 063 亿美元增长到 11 621 亿美元。其中,包装设计将促进该市场的增长。

研究报告“未来的包装设计:到 2026 年的长期战略预测”中指出,包装行业的未来和过去一样,将受到一般的政治、经济、社会和技术因素的影响。此外,便利、消费者收入、健康安全等市场因素都会在未来的包装设计中被列入考虑。

与此同时,2026 年未来包装的设计将由供应方的技术所主导,并符合消费趋势方面的需求。

该研究报告的作者 Ashley Gange 指出,在过去十年中,可持续发展已经成为许多领域一个非常重要的考虑因素,尤其在包装行业是一个大问题。像一次性包装便面临着非常激烈的竞争和日益增长的压力,这些压力来自于消费者、零售商、供应商、政府、监管机构、非政府组织、环保组织和一些其他环保解决方案的发展协会。(塑料新闻中国)