

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.030

3D 打印高分子材料研究进展

陈彩珠¹, 潘汉军²

(1. 惠州工程技术学校, 广东惠州 516000; 2. 岭南师范学院物理与科学技术学院, 广东湛江 524048)

摘要: 简单介绍了不同 3D 打印技术的原理, 并对不同打印技术所用的高分子材料进行了介绍。其中, 聚乳酸和聚己内酯的加工性能、生物相容性和可降解性能较好, 通过共混改性可以提高其力学性能, 可应用于熔融沉积打印; 聚碳酸酯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料的力学性能和加工性能良好, 均能用于熔融沉积打印; 聚醚醚酮的加工性能较差, 但力学性能和尺寸稳定性较好, 可应用选择性激光烧结打印技术, 也可以应用高温下的熔融沉积技术; 光敏树脂利用光引发剂引发固化, 通过改性可提高其力学性能, 从而应用于立体光固化技术; 高分子粉末烧结温度低, 力学性能和尺寸稳定性好, 多用于选择性激光烧结技术。

关键词: 3D 打印; 热塑性高分子材料; 高分子丝材; 光敏树脂; 高分子粉末材料

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0137-04

Research Progress of 3D Printing Polymer Materials

Chen Caizhu¹, Pan Hanjun²

(1. Huizhou Engineering and Technology School, Huizhou 516000, China;

2. Lingnan Normal University School of Physics and Science and Technology, Zhanjiang 524048, China)

Abstract: The principles of different 3D printing technologies and the polymer materials employed in these printing technologies were introduced. Polylactic acid and polycaprolactone show good processing properties, biocompatible and biodegradable performance, and their mechanical performances could be improved by blending modification, so these two type of polymers can be applied to fused deposition printing. Polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer could be used in fused deposition print due to their excellent mechanical properties and processing properties. Polyether ether ketone show poor processing properties, excellent mechanical properties and good dimensional stability and could be used in selective laser sintering printing technology, also be used in the fused deposition under high temperature. Photosensitive resin initiate curing by photo initiator, and its mechanical properties could be improved through modification, so could be applied in stereolithography technology. Polymer powder materials are suitable for selective laser sintering technology due to their low sintering temperature, good mechanical properties and dimensional stability.

Keywords: 3D printing; thermoplastic polymer material; polymer wire; photosensitive resin; polymer powder material

3D 打印技术是一种基于数字模型发展起来的新型制造技术, 目前广泛应用于医疗、军事、航天等领域。可用于 3D 打印的材料可分为高分子材料、金属粉末材料和无机非金属材料。通常来说, 这些用于 3D 打印的材料一般需要具有较好粘合性能, 从而可以通过材料层与层之间的粘结作用保证三维空间上的物体成型。其中应用于 3D 打印的高分子材料主要以高分子丝材为主, 其生产成本低、可加工性能良好, 应用较为广泛。另外, 光敏树脂和高分子粉末材料也可以用于 3D 打印^[1]。

3D 打印用材料的研发是保证 3D 打印技术发展的基础, 目前美国、德国、日本等国家的制造业发展较为迅速。为了提高我国 3D 打印技术的竞争力, 进行相关材料的研发引起了广大研究学者的关注。不同的 3D 打印技术机理不同, 所以对材料性能的要求也各不一样, 一般情况下用于 3D 打

印的高分子材料需要具有良好的可打印性能和可加工性能。针对特殊领域的要求, 所选用的打印材料还需要具有一些特殊性能。例如, 应用于组织工程领域的 3D 打印材料还需要具有良好的生物相容性、组织仿生性和无毒等^[2]。笔者对现阶段所研发的 3D 打印高分子材料进行介绍, 并对不同材料的优缺点进行了分析和总结。

1 3D 打印技术分类

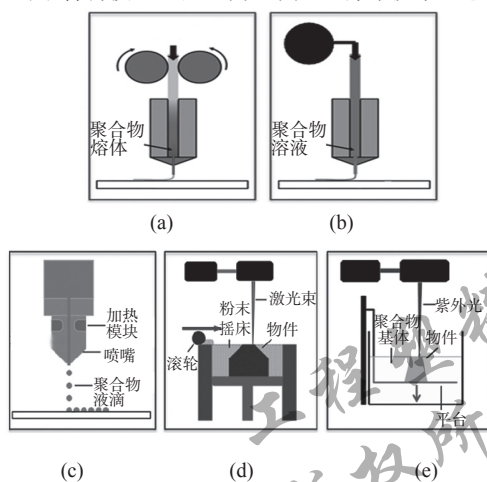
根据 3D 打印技术的实施方法可将其分为熔接沉降成型 3D 打印技术、直接打印技术、注塑 3D 打印技术、选择性激光烧结 3D 打印技术、立体光固化 3D 打印技术等^[2]。

传统的熔接沉降成型 3D 打印技术是以直径为 1.50 ~ 1.75 mm 的高分子固体纤维为原料, 在滚轮作用下通

联系人: 陈彩珠, 讲师, 主要从事数控技术及机械系统设计工作

收稿日期: 2016-06-27

过温度约为 200℃的喷嘴,然后熔融的聚合物通过滚轮的压延作用在平台上成型;直接打印技术是将聚合物溶解于低沸点溶剂,聚合物溶液在挤出成型的同时溶液挥发,于是则留下了成型后的聚合物溶质;注塑 3D 打印技术是将微量体积的小液珠从喷嘴处逐滴滴下,在打印平台上形成所设计的形状,再通过固化成型;选择性激光烧结 3D 打印技术是直接利用激光束将聚合物材料的温度升至其熔点以上,使聚合物材料溶解在一起,通过计算机程序控制激光走向和花纹,从而得到设计的物体模型;立体光固化 3D 打印技术是利用具有一定形状的激光束或紫外光束,对可进行光聚合的液态预聚物进行催化聚合,利用溶剂将未聚合部分洗掉,则得到成型后的聚合物模型。图 1 为不同 3D 打印技术示意图。



a—熔接沉降成型技术; b—直接打印技术; c—注塑打印技术;
d—选择性激光烧结打印技术; e—立体光固化打印技术

图 1 不同 3D 打印技术示意图

2 3D 打印用高分子材料

可用于熔融沉积技术的高分子材料均为热塑性高分子材料,有聚乳酸 (PLA), 聚己内酯 (PCL), 聚醚醚酮 (PEEK), 聚碳酸酯 (PC) 和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 等, 这类聚合物一般具有优良的加工性能, 将材料改性后可以有效提高其力学性能、尺寸稳定性等, 从而保证打印产品的质量。此外, 3D 打印用高分子材料还有用于立体光固化打印技术的光敏树脂和选择性激光烧结打印技术的高分子粉末材料。

2.1 PLA

PLA 来源广泛、成本低、易加工, 并且具有优良的生物相容性、可降解性和低的生物毒性, 可用于熔接沉降成型 3D 打印技术。PLA 在 175℃左右则可形成聚合物纤维, 并在 200~230℃之间可以通过压延进行 3D 打印。但是 PLA 与常见通用塑料相比, 具有质脆及复合强度低等缺点, 若应用于医疗领域, 其降解产物乳酸会导致组织发炎和细胞坏死等症状^[3-4]。为提高 PLA 的应用性能, 提高材料本身的韧性则

较为重要。张向南等^[5]将 PLA 和不同的刚性添加粒子、增韧剂及协同增韧剂进行熔融共混, 研究发现, 在共混时同时加入增韧剂和协同增韧剂后, 可大大提高 PLA 的韧性。另外, 汤一文等^[6]在 PLA 中分别添加了无机增韧剂和有机增韧剂, 结果表明, 适量添加无机增韧剂不仅可以大大提高 PLA 的刚性, 还可以在在一定程度上提高 PLA 的韧性。改性后的聚乳酸用于 3D 打印, 可保证产品的尺寸稳定性, 不易发生尺寸收缩和翘曲变形。

2.2 PCL

同 PLA 一样, PCL 也是一种成本低、可生物降解的聚酯材料, 并且也可以广泛应用于熔接沉降成型 3D 打印技术。在加热条件下, PCL 具有十分优异的流变性能和黏弹性, 这种自身性能赋予了它优异的熔融压延打印性能。另外, 由于 PCL 的强度和降解特性, 通常应用于硬组织工程领域。PCL 在生物体内可稳定存在 6 个月, 并且其降解产物在 3 年内对生物体无毒害作用。D. A. Zopf 等^[7]用 PCL 经 3D 打印所制备的呼吸道夹板装置, 可以使病人脱离呼吸机, 自由进食和吃药。PCL 还可以用于选择性激光烧结 3D 打印技术, J. M. Williams 等^[8]利用 10~100 μm 的激光束对 PCL 加热使其熔融, 然后经过 3D 打印制备出聚合物仿真骨架, 这种打印出来的骨架与真实的骨头十分相似, 具有良好的气孔度、关联性、优异的表面粗糙度和压缩弹性模量。当植入 BMP7 传感纤维细胞后, 这种 3D 打印骨架表现出了良好的组织生长和骨增长现象。

2.3 PEEK

PEEK 是一种半结晶聚合物, 常用于 3D 打印材料或制造业的辅助材料^[9]。这类材料不仅具有优异的强度和韧性, 并且具有较好的生物惰性、生物相容性、射线可透性、低导热性等性能。但是 PEEK 的熔点高达 350℃^[10]。这导致其加工过程比常见的聚合物要复杂得多, 通常只能利用选择性激光烧结 3D 打印技术进行加工。PEEK 所制备的 3D 打印物件的热稳定则较为优异^[11]。最近, 熔融沉积 3D 打印设备的加热终端可达到的温度得到提升, 所以也可以通过熔融沉积 3D 打印技术对 PEEK 材料进行 3D 打印, 大大扩展了 PEEK 在 3D 打印领域的应用^[12]。

2.4 PC

PC 具有优异的力学性能、尺寸稳定性、阻燃性, 并且生物毒性较低。在 3D 打印时, 将 PC 制备为高分子丝材, 其强度可为 ABS 的 1.6 倍。但是, 在高温下 PC 容易释放出双酚 A, 如果应用于医疗和食品产业, 会对人类身体健康造成毒害作用^[13-14]。2014 年, 我国傲趣电子科技有限公司利用德国拜耳集团生产的食品级 PC 制备了线材, 在 255~280℃下熔融压延, 在 120~150℃的打印平台上进行成型, 所得的 3D 打

印模型尺寸稳定性高,并且这种食品级的 PC 不含双酚 A,可用于视频和医疗行业。同年,C. M. Shemelya 等^[15]通过控制金属钨的固载量,制备出了低钨含量的 PC 材料,利用金属钨的功能特性制备出了具有良好力学性能和电磁性能的 3D 打印 PC 复合材料,进一步拓宽了 PC 材料在 3D 打印领域的应用。

2.5 ABS

ABS 树脂是一种典型的热塑性弹性体,由于丙烯腈和丁二烯嵌段的存在使得聚合物具有优异的力学强度,而苯乙烯嵌段又赋予了聚合物优异的刚性,这使得 ABS 树脂具有普通聚酯材料不具备的力学性能。ABS 树脂的熔点为 105℃,是较为理想的熔融沉积 3D 打印材料和立体光固化 3D 打印材料。但是,ABS 树脂的尺寸稳定性低,在打印过程中容易发生翘曲变形和尺寸收缩,ABS 不能生物降解,通常无法应用于组织工程领域^[16-17]。为了提高 ABS 树脂的尺寸稳定性,方禄辉等^[18]将苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段聚合物(SBS)与 ABS 树脂进行掺杂,当 SBS 质量分数为 10% 时可制备出满足 3D 打印的 ABS 树脂,并且弯曲强度以及拉伸强度均可保持在纯 ABS 树脂的 80%~85%。进一步加入增塑剂和共混增溶剂,还可以提高其韧性,从而成功应用于熔融沉积 3D 打印。另外,Weng Zixiang 等^[19]制备出了纳米有机蒙脱石复合 ABS 材料,并将其应用于熔接沉积成型 3D 打印技术,与传统的 ABS 树脂相比,该 ABS 纳米复合材料的力学强度提高了约 43%。

2.6 光敏树脂

光敏树脂是指在光照条件下聚合单体或预聚物发生进一步聚合或固化的材料,主要由单体、预聚物和光引发剂组成,通常应用于立体光固化 3D 打印技术中。在紫外光或激光照射下,逐层引发光敏树脂的聚合或固化,利用层与层之间材料的粘合性能堆积出三维物件,这种打印方法所制备的物件尺寸精度高,而所用材料的尺寸稳定性对构件的质量影响较大,所以一般要求光敏树脂的成型精度较高^[20-22]。

刘甜等^[23]通过对温度、催化剂浓度及种类的优化,利用丙烯酸和二缩水甘油醚制备了低黏度的预聚物,并将其应用于立体光固化 3D 打印,所得物件的尺寸误差可控制在 5% 以内。唐富兰等^[24]利用自由基和阳离子制备了混杂型光敏树脂,并且利用纳米二氧化硅对其进行改性。将这种改性的光敏树脂用于立体光固化 3D 打印,所得物件的力学强度和尺寸稳定性都得到了提高。

2.7 高分子粉末材料

应用于 3D 打印的高分子粉末材料主要有尼龙、PC、聚烯烃等粉末材料,这类材料主要应用于选择性激光烧结 3D 打印技术。为满足其打印构件强度和尺寸精度的要求,一般

要求高分子粉末材料具有烧结温度低、强度高、尺寸稳定性高、流动性好、内应力小等特点^[25-26]。汪艳等^[27]通过激光烧结法对结晶聚合物和无定形聚合物的烧结机理进行了研究,分析了聚合物性质对其烧结性能的影响,但并未进一步研究其选择性激光烧结 3D 打印行为。徐林等^[28]利用碳纤维增强尼龙 12 粉末材料,在 3D 打印过程中,产品的强度和弹性模量都得到了提高。另外,通过不同方法得到聚乙烯和聚丙烯粉末材料以及与其它粉末材料共混的材料均具有良好的烧结性能,并且具有优异的力学性能和尺寸稳定性,可广泛应用于高精度产品的 3D 打印^[29-35]。

3 结语

近年来,3D 打印技术发展迅速,主要以熔融沉积技术、选择性激光烧结技术和立体光固化技术为主。其中可用于熔融沉积技术的高分子材料均为热塑性高分子材料,有 PLA, PCL, PEEK, PC 和 ABS 等,这类聚合物一般具有优良的加工性能,将材料改性后可以有效提高其力学性能、尺寸稳定性等,从而保证打印产品的质量。用于立体光固化打印技术的材料主要是光敏树脂,这类材料通常在光引发剂作用下进行固化,通过逐层打印形成最终产品,这类材料的尺寸稳定性高,通过共混还可以进一步提高其力学强度和韧性。高分子粉末材料主要用于选择性激光烧结打印技术,这类材料尺寸精度高、烧结温度低,通过不同加工方法或与碳纤维等材料进行共混,可以提高其强度。根据不同的 3D 打印技术,选择加工性能好、尺寸稳定性高的高分子材料,通过不同的改性方法增强材料本身的应用性能是拓展 3D 打印高分子材料种类的研究重点。

参考文献

- [1] 张云波,等. 上海塑料,2015,169(1):1-5.
Zhang Yunbo, et al. Shanghai Plastics, 2015, 169(1):1-5.
- [2] Guvendiren M, et al. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2016, dio:10.1021 / acsbiomaterials.6b00121.
- [3] Madhavan N K, et al. Bioresource Technology, 2010, 101(22): 8493-8501.
- [4] Tokiwa Y, et al. Environmental Conservation Engineering, 2016, 34:399-405.
- [5] 张向南,等. 塑料科技,2013,41(6):63-66.
Zhang Xiangnan, et al. Plastics Science and Technology, 2013, 41(6):63-66.
- [6] 汤一文,等. 广州化工,2013,41(23):35-36.
Tang Yiwen, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(23):35-36.
- [7] Zopf D A, et al. The New England Journal of Medicine, 2013, 368 (21):2043-2045.
- [8] Williams J M, et al. Biomaterials, 2005, 26 (23):4817-4827.
- [9] Parthasarathy J. Annals of Maxillofacial Surgery, 2014, 4(1):918.

- [10] Schmidt M, et al. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2007, 56(1):205-208.
- [11] Kurtz S M. Peek Biomaterials Handbook, 2012, 75-79.
- [12] Shah A M, et al. Neurosurgical Focus, 2014, 36(4):E19.
- [13] 陈久波. 硅谷, 2009(1):88-89.
Chen Jiubo. Silicon Valley, 2009(1):88-89.
- [14] 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.
- [15] Shemelya C M, et al. Journal of Electronic Materials, 2015, 44(8): 2598-2607.
- [16] Rosenzweig D H, et al. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(7):15118-15135.
- [17] Cai H, et al. Bio-Medical Materials and Engineering, 2005, 15(5): 375-380.
- [18] 方禄辉, 等. 工程塑料应用, 2015(9):54-59.
Fang Luhui, et al. Engineering Plastics Application, 2015(9):54-59.
- [19] Weng Zixiang, et al. Materials & Design, 2016, 102: 276-283.
- [20] 刘利, 等. 材料导报, 2005, 19(5):229-231.
Liu Li, et al. Materials Review, 2005, 19(5):229-231.
- [21] 谢彪, 等. 山东化工, 2014(11):70-72.
Xie Biao, et al. Shandong Chemical Industry, 2014(11):70-72.
- [22] 张恒, 等. 合成树脂及塑料, 2015, 32(4):81-84.
Zhang Heng, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(4):81-84.
- [23] 刘甜, 等. 工程塑料应用, 2014(10):20-23.
Liu Tian, et al. Engineering Plastics Application, 2014(10):20-23.
- [24] 唐富兰, 等. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5):210-213.
Tang Fulan, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(5):210-213.
- [25] 刘洪军, 等. 塑料工业, 2006, 34(6):61-63.
Liu Hongjun, et al. China Plastics Industry, 2006, 34(6):61-63.
- [26] 史玉升, 等. 中国科学: 信息科学, 2015, 45(2):204-211.
Shi Yusheng, et al. China Science: Scientific Information, 2015, 45(2):204-211.
- [27] 汪艳, 等. 选择性激光烧结高分子材料及其制件性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
Wang Yan. Study on the polymer materials of selective laser sintering and the properties of sintered parts[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2005.
- [28] 徐林, 等. 复合材料学报, 2008, 25(3):25-30.
Xu Lin, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3):25-30.
- [29] Kruth J P, et al. Rapid Prototyping Journal, 2005, 11(1):26-36.
- [30] Shirazi S F S, et al. Science and Technology of Advanced Materials, 2015, 16(3): 033-052.
- [31] 许勤, 等. 应用激光, 2014(3):217-221.
Xu Qin, et al. Applied Lasers, 2014(3):217-221.
- [32] 潘腾, 等. 高分子材料科学与工程, 2016(3):178-183.
Pan Teng, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2016(3):178-183.
- [33] Kitson P J, et al. Nature Protocol, 2016, 11(5):920-936.
- [34] Kreiger M A, et al. Journal of Cleaner Production, 2014, 70(5):90-96.
- [35] Greig C, et al. Energy & Environmental Science, 2014, 7(9):3026-3032.

跨国化工巨头对中国市场依然乐观

虽然面临经济增速放缓、产能过剩、成本上升、社会舆论对化工行业质疑增加等诸多挑战,但国际化学品制造商协会8月17日在上海发布的《跨国化工企业在中国的未来发展》显示,跨国化工巨头对中国市场依然持总体乐观态度,并认为对其具有“至关重要的意义”。

据报告预测,2016年,中国化工行业产值预期将比上一年增长6.7%,虽略低于2014~2015年发展水平,但化工行业预期增速将趋向稳定。在接受调查的33位跨国化工企业负责人中,超过六成认为中国市场已成为其所在企业亚太区域的重要支撑。而几乎所有受调查者都表示,面对中国市场需求变化,其在华生产都在从低成本向高附加值产品转变。

据卡博特公司亚太区总裁朱戟介绍,长期以来,限于对中国投资环境的顾虑,绝大多数跨国化工企业的研发仅限于渐进式创新、应用研发以及技术服务与支持。但被中国市场巨大的机遇所吸引,这一状况正在改变,已有77%的跨国化工企业受访者表示,创新和研发是未来在中国市场实现可持

续增长的关键,只有真正在中国开展本地化创新,才能实现产品差异化和特色化的转型升级,不断满足中国客户和消费者日益增长的对定制化和可持续绿色产品的追求。

69%的受访跨国化工企业负责人表示,其所在企业当前正在中国市场积极实施相关收购和兼并交易,民营企业格外受青睐。他们认为收购和兼并比直接投资建厂带来更好回报,包括提升中国市场份额、更好对接分销渠道、掌握更多客户等。沙特基础工业公司副总裁兼北亚区总裁李雷表示,受近期一些重大化工事故影响,包括跨国化工企业在内的整个化工行业都受到社会舆论质疑和担忧。面对这一新挑战,在华跨国化工企业一方面要进一步增强作为“高科技企业”的技术引领作用,另一方面要在中国普及可持续发展和责任关怀理念,提升社会责任意识。

据国际化学品制造商协会统计,从2004年~2013年,中国化工行业的年复合增长率高达23%。而过去10年间,中国化工行业吸收了高达829亿美元的外国直接投资。

(中塑在线)