

熔融沉积成型水溶性支撑材料的研究与应用

刘 斌 赵春振

(华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

王保民

(山东省塑料研究开发中心, 济南 250002)

摘要 综述了熔融沉积成型工艺中支撑材料的种类、作用及研究现状等, 通过对比分析, 阐述了水溶性支撑材料的优势, 并对符合支撑材料性能要求的水溶性高分子, 如聚乙烯醇和丙烯酸类共聚物的改性技术要点及研究现状作了进一步的分析。

关键词 熔融沉积成型 水溶性支撑材料 水溶性高分子

快速成型 (RP) 技术是一种多学科交叉技术, 其技术水平大致体现在工艺设备、成型材料、软件等 3 个方面。在工艺设备技术保密性差和软件易开发的情况下, 成型材料由于具有技术保密性好、垄断性强的特点, 因此成为 RP 技术竞争的焦点^[1]。成型材料的性能直接影响到制件的性能, 从而影响到 RP 技术的应用范围。目前国内外在 RP 成型材料方面的主要工作是: ①开发满足不同用途要求的多品种 RP 材料, 如直接成型金属件的成型材料和医用、具有生物活性的成型材料以及用于支撑结构的易剥离性或水溶性材料等; ②建立材料的性能数据库, 开发性能更加优越、无污染的成型材料; ③利用计算机对材料的成型过程和成型性能进行模拟、分析。

熔融沉积成型 (FDM) 是一种近年来发展迅速的 RP 工艺, 它容易操作, 成本低廉, 无毒无味, 适合办公环境使用。基于离散 - 堆积成型原理和分层制造三维物体的思想, FDM 的工艺过程决定了它在制造悬臂件时需要添加支撑。首先建立基准层, 然后根据模型的形状在适当的位置添加支撑, 并在支撑的基础上进行实体造型, 自下而上层层叠加形成三维实体, 这样可以保证实体造型的精度和品质。在造型完成之后需对三维实体进行后处理。主要是去除实体的支撑部分, 对实体表面进行处理, 使成型零件的精度、表面粗糙度等达到要求。水溶性支撑材料由于具有溶解性, 易于剥离, 可最大限度地保护成型零件微小特征, 提高成型零件的表面质量, 因此, 开发和研究 FDM 水溶性支撑材料对扩大 FDM 的应用范围和提升 FDM 的竞争具有重要意义。

1 FDM 支撑材料

1.1 FDM 支撑材料的作用和种类

根据 FDM 的工艺特点, 系统必须对产品三维 CAD 模型做支撑处理, 否则在分层制造过程中, 当上层截面大于下层截面时, 上层截面的多出部分将会出现悬空, 从而使截面部分发生塌陷或变形, 影响成型零件的成型精度, 甚至不能成型。支撑的另一个重要目的, 即建立基础层。在工作平台和原型的底层之间建立缓冲层, 使原型制作完成后便于与工作平台剥离。此外, 支撑还可以给制造过程提供一个基准面。

支撑可以用同一种材料制备, 只需要一个喷头, 通过控制喷头在支撑部位和成型零件部位的移动速度来控制材料密度, 以区分成型零件和支撑。现在一般都采用双喷头独立加热, 一个用来喷出模型材料制造成型零件; 另一个用来喷出支撑材料作支撑, 两种材料的特性不同, 制作完毕后去除支撑相当容易。目前 FDM 工艺常用的支撑材料有可剥离性支撑材料和水溶性支撑材料两种。

1.2 FDM 支撑材料的性能要求

目前, 应用于 FDM 工艺的支撑材料基本上是聚合物。在进行 FDM 工艺之前, 聚合物材料首先要经过螺杆挤出机制成直径约 1.8 mm 的单丝, 所以支撑材料要具有良好的成丝性, 以满足挤出成型方面的要求^[2]。此外, 针对 FDM 的工艺特点, 支撑材料还应满足以下要求:

(1) 力学性能 丝状进料方式要求丝料具有一定的弯曲强度、压缩强度和拉伸强度, 这样在驱动摩擦轮的牵引和驱动力作用下才不会发生断丝现象;

(2) 熔体粘度 支撑材料在不同温度下的熔体粘度和剪切速率对加工过程有很大影响。在 FDM 工艺中, 支撑材料通过剪切与弹性流动的结合从喷头中挤出, 熔体的粘弹性强烈地影响着材料是否能从喷头中挤出;

(3) 收缩率 支撑材料收缩率大会使支撑产生翘曲变形而起不到支撑作用。所以, 支撑材料的收缩率越小越好;

(4) 化学稳定性 由于 FDM 工艺过程中丝料要经受“固态 - 液态 - 固态”的转变, 故要求支撑材料在相变过程中要有良好的化学稳定性;

(5) 热稳定性 支撑材料要长时间处于 80℃ 左右的工作环境中, 所以要求材料应有较高的玻璃化转变温度 (T_g), 并且在 80℃ 左右的温度下还应保持一定的力学强度;

(6) 对于可剥离性支撑材料, 应具有一定的脆性, 并且与成型材料之间形成较弱的粘结力^[3]; 而对于水溶性支撑材料, 要保证良好的水溶性, 应能在一定时间内溶于水或酸碱性水溶液。

1.3 FDM 支撑材料的剥离

剥离是指将成型过程中产生的废料、支撑结构与成型零件分离,它是 RP 后处理的一个主要工序。剥离是一项细致的工作,直接影响成型零件的表面质量^[4]。对于 FDM 成型工艺来讲,主要是支撑材料的剥离。目前,RP 工艺中常用的剥离方法有手工剥离、加热剥离、化学剥离等 3 种。手工剥离法是用手和一些简单的工具使废料、支撑材料与成型零件分离。加热剥离是指当支撑结构为低熔点材料而成型材料为熔点较高的材料时,可以用热水或适当温度的热蒸气使支撑材料熔化并与成型零件分离。化学剥离是指当某种化学液能溶解支撑材料而又不会损伤成型零件时,可以用此种化学液使支撑材料与工件分离。

手工剥离操作简单,但效率较低且容易造成成型零件的损伤。加热剥离和化学剥离的剥离效率高,成型零件表面较清洁,而且有利于保护成型零件的细微结构。目前 FDM 工艺中,对于可剥离性支撑材料宜采取手工剥离或加热剥离的方法,而水溶性材料宜采用化学剥离的方法。

1.4 FDM 支撑材料的研究现状

美国 Stratasys 公司是世界上最大的 FDM 生产厂商之一,在工业应用上,该公司开发的成型材料和支撑材料占据着主导地位。1992 年该公司开发的剥离性支撑材料可以很容易地从成型零件上剥离,成型零件的外形也不会因支撑材料的剥离而损伤。成型结构简单、中空较少的零件时,使用剥离性支撑材料较为方便。1999 年该公司开发的水溶性支撑材料(丙烯酸酯共聚物)^[5],可通过超声波清洗器或碱水(浓缩洗衣粉)等使其部分溶解。该支撑材料特别适合于制造空心及微细特征零件,并解决了手工不易拆除支撑材料,或因特征太脆弱而被拆破的问题,还可增加支撑接触面的光洁度。这对于成型由多个元件组成的组件十分有利。

国内对 FDM 材料的研究主要集中在成型材料和剥离性支撑材料上。目前,清华大学和华中科技大学各自开发的 FDM 系统所使用的支撑材料均是自己开发的剥离性支撑材料。其中,华中科技大学是将高抗冲聚苯乙烯(HIPS)粒料、无机填料、增塑剂等进行共混,通过挤出机挤出得到一定直径的丝状剥离性支撑材料^[6]。而国内在水溶性支撑材料方面还处于空白。

1.5 水溶性支撑材料的优势

水溶性支撑材料是一种可溶解于酸性或碱性水溶液的具有良好水溶性的高分子材料,与剥离性支撑材料不同的是,水溶性支撑材料由于不考虑机械式的剥离方式,可以任意置于成型零件深处嵌壁式的区域或接触于细小特征。同时,水溶性支撑材料可以保护细小特征。

另外,水溶性支撑材料的出现对一体成型的装配提供了独特的解决方案^[5]。因为水溶性支撑材料可以进行溶解,一个装配件可以在一次机械运转中建构完成。如用 FDM 工艺制造脑型齿轮组,不用手工操作就可完成,并能在很短时间内溶解水溶性支撑材料。用粉末烧结工艺制作相同的工

件时,可能需要 1 h 以上的手工操作来清除齿轮与轴柄之间的粉末。另外,在制作早期,评估装配件的设计与功能性是很重要的,有了水溶性支撑材料,整个装配件的 CAD 数据可以当作一个工件处理,也不需要手工进行工件的装配。

2 水溶性支撑材料的研究

水溶性支撑材料是一种亲水性的高分子材料,在水中能溶解或溶胀而形成溶液或分散液。水溶性支撑材料的亲水性主要来自于其分子中含有的亲水基团。常见的亲水基团包括羧基、羟基、酰胺基、胺基、醚基等。这些亲水基团不仅使材料具有亲水性,而且使材料具有许多宝贵的性能,如良好的粘接性、润滑性、成胶性、絮凝性、增稠性等。

在选择水溶性材料来作为 FDM 的支撑材料时,除了要遵循上述 FDM 支撑材料的性能要求外,还应考虑到工艺中实际的操作情况。FDM 成型机上的双喷头其中一个用来喷出成型材料,另一个用来喷出支撑材料,由于两个喷头之间的距离很小,且目前 FDM 成型材料主要是(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS),考虑到两个喷头之间的传热情况,所以支撑材料温度特性应类似于 ABS,其 T_g 与熔融温度也应与 ABS 相近。

目前,可用于 FDM 工艺的水溶性支撑材料主要有两大类:一类是聚乙烯醇(PVAL)水溶性支撑材料,另一类是丙烯酸(AA)类共聚物水溶性支撑材料。

2.1 PVAL 水溶性支撑材料

PVAL 是一种应用广泛的合成水溶性高分子材料。由于其分子链上含有大量羟基,PVAL 具有良好的水溶性,再加上其良好的力学性能和粘接性能^[7],因此从性能要求上来讲,可以选择 PVAL 作为 FDM 的支撑材料。但由于 PVAL 的熔融温度高于其分解温度,不能进行熔融加工,因此需对其进行改性以提高 PVAL 的熔融加工性能。另外,为了提高水溶性支撑材料的剥离效率和减少能源的损耗,要求 PVAL 能在低温溶剂中快速溶解,因此还需对 PVAL 进行水溶性改性。

2.1.1 PVAL 熔融加工性能的改性原理与方法

由于 PVAL 具有较高的聚合度和醇解度,在柔性主链上含有大量羟基,分子间和分子内存在大量氢键,物理交联点多、密度高,导致 PVAL 的熔融加工困难。因此,降低熔融温度、提高热稳定性是实现 PVAL 熔融加工成型的必要条件。若改善 PVAL 熔融加工性能必须减弱 PVAL 大分子间的作用力。一般可以通过添加增塑剂来破坏其分子间作用力或降低羟基含量、增加羟基间距来改善 PVAL 的熔融加工性能^[7]。常用的改性方法有^[8]:

(1) 共混改性 通过添加增塑剂来降低分子间作用力,从而降低熔融温度,改善熔融加工性能;

(2) 共聚改性 通过与其它单体共聚引入共聚组分,改变 PVAL 分子链的化学结构和规整度,降低 PVAL 分子间、分子内的羟基作用,以改善其熔融加工性能;

(3) 后反应改性 使 PVAL 部分羟基发生化学反应,引入其它基团,减小分子内、分子间羟基作用,以改善 PVAL 的

熔融加工性能;

(4) 控制聚合度及醇解度 聚合度越小, 醇解度越低, 其熔融温度越低。

王茹等^[9]的研究表明, 己内酰胺对 PVAL 热塑性能的改善效果明显优于传统上应用的乙二醇、丙三醇等改性剂。经过以己内酰胺为主的改性体系改性后, PVAL 的热性能改变最明显, 熔点由 230℃ 降到 207℃, 热分解温度由 247℃ 增加到 262℃, 熔点与热分解温度的差值高达 55℃, 可望实现 PVAL 的热塑加工。

苑会林等^[10]用两种自制的不同增塑剂(分别为多元醇低聚物和低分子醇)按一定比例复配后可明显改善 PVAL 的加工流动性, 当复配增塑剂用量为 25~30 份时, 其增塑效果大大提高, 熔融温度可降到 190℃。经研究, 不同醇解度的 PVAL 通过增塑改性后均能进行熔融挤出加工、吹塑成膜。

项爱民等^[11]通过加入醇胺类增塑剂, 降低了 PVAL 的塑化温度。醇胺类复配增塑剂能使 PVAL 在适当的温度下塑化, 可实现 PVAL 的干法造粒及吹膜。随着醇胺类增塑剂用量的增加, PVAL 的熔融温度下降较大, 熔体流动性增加。

A. Muller 等^[12]报道的专利中所用增塑剂除含水和脂肪族醇外, 还含有至少质量分数 70% 单体单元为羧基酰胺的均聚物或共聚物, 并在制料时高速搅拌, 制成了无粘着、颗粒状、可热塑加工的 PVAL, 可用于制膜、注塑等加工。

2.1.2 PVAL 水溶性改性的原理与方法

PVAL 的分子内和分子间都存在氢键, 所以 PVAL 虽然具有水溶性, 但溶解性并不是很好, 有的 PVAL 需要在水中加热搅拌数小时才溶解。为了使 PVAL 类材料具有低温速溶的效果, 主要采用适当减少羟基或增加分子间距两种手段, 向 PVAL 分子链中引入具有可以水溶的阴离子基团, 以增强溶解性。常用的改性方法有:

(1) 共聚改性 引入共聚组分, 改变 PVAL 分子链的化学结构和规整度, 降低分子间、分子内羟基作用, 可大大提高其水溶性;

(2) 后反应改性 利用聚合度和醇解度一定的 PVAL 与甲基丙烯酸(MA)系化合物在碱性条件下进行迈克尔加成反应, 充分反应后在碱性条件下进行部分或完全水解, 得到羧酸改性 PVAL。

闻荻江等^[13]以 PVAL 和丙烯酰胺进行迈克尔加成反应, 然后在碱催化的条件下进行水解, 合成了改善水溶性的 PVAL。研究表明, 这种改性 PVAL 的熔点明显降低, 改性程度在一定范围内与最终产品的低温水溶性有很大的关系, 但超过一定范围会对水溶性影响不显著, 且会使成本过高。

2.2 AA 类共聚物水溶性支撑材料

聚丙烯酸(PAA)、聚甲基丙烯酸(PMA)及其共聚物是一类重要的水溶性材料。AA 类共聚物有许多优异的性能, 不同相对分子质量的共聚物, 其水溶性、强度、硬度、附着力等性能差别很大。AA 和 MA 易于和其它单体共聚, 可以根据用户需要设计出符合所需性能的产品。

2.2.1 单体种类和组成对共聚物性能的影响

合成水溶性 AA 类共聚物的单体种类很多, 它们对共聚物性能的影响也有很大差别。具体来说, 影响共聚物硬度的单体有甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯腈(AN)等; 影响共聚物水溶性酸值的单体有 AA、顺丁烯二酸酐(MAH)、甲叉丁二酸等; 影响共聚物柔软性的单体有丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸乙(丁)酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯等; 影响共聚物交联的单体有丙烯酸 β -羟乙酯、甲基丙烯酸 β -羟丙酯、丙烯酸缩水甘油醚酯、丙烯酰胺、N-丁氧基羟甲基丙烯酸酰胺等。

R. H. Yocum^[14]对含官能团的功能性单体作了专门论述, 现就各种单体对共聚物的影响进一步介绍如下:

(1) MMA 是硬单体, BA 属于软单体。调整二者比例, 可使共聚物的 T_g 在一个较广泛的范围内变化, 从而对材料的硬度、柔韧性和耐冲击性产生很大影响;

(2) AA、MA 在共聚物中的比例太小时, 共聚物的水溶性差; 用量增加, 共聚物水溶性变好, 附着力增加, 但对材料综合性能有不良影响, 故在满足聚合物水溶性的前提下, 引入聚合物中的一COOH 的量需加以控制;

(3) 含羟基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的引入, 能使共聚物的水溶性增加, 并且可使聚合物交联固化, 提高材料强度, 一般认为以质量分数 8%~12% 为最佳, 且丙烯酸 β -羟乙酯比丙烯酸 β -羟丙酯好;

(4) 欲获得硬度较高的 AA 类共聚物, 还可以添加苯乙烯等单体改性, 并可降低成本。

2.2.2 AA 类共聚物的聚合方法和水化方法

制备水溶性 AA 类共聚物常采用溶液聚合和乳液聚合两种方法^[15]。乳液聚合所制 AA 类共聚物的相对分子质量较高, 后期经盐化可使共聚物具有一定的水溶性, 但乳液法不如溶液聚合法合成的共聚物的水溶性好, 故水溶性 AA 类共聚物一般采用溶液聚合法制备。

为了提高共聚物的水溶性, 对制得的共聚物需进一步水性化。水溶性 AA 类共聚物的水化方法有两种^[15]: ①醇解法, 即将丙烯酸酯在溶液中共聚成粘稠状的聚丙烯酸酯, 然后部分醇解; ②成盐法, 即以丙烯酸酯类和含有不饱和双键的羧酸单体如 AA、MA、MAH 等在溶液中共聚, 然后加胺中和成盐。其中成盐法最为常用。

胡建波^[16]研究了合成条件对瞬时聚合法合成 AA 类共聚物的聚合过程、产物水溶性、粘度及相对分子质量的影响。结果表明, 单体浓度为 30%~35%、引发剂 $K_2S_2O_8$ 用量为 0.5% (相对于单体质量)、中和度为 80%、相对分子质量调节剂为 5.5×10^{-2} mol/L 时, 瞬时聚合所得的 AA-丙烯酰胺(AM)-AN-MA 四元共聚物水溶性良好、粘度稳定、固含量高, 其 T_g 为 106℃。

孙彦璞等^[17]利用自由基型溶液聚合的方法, 以 AA、丙烯酸酯类单体为主要原料分别合成了二元、三元和四元系列丙烯酸酯共聚物。研究表明, 共聚物中亲水性基团含量达到

某一临界值时,共聚物才有一定的水溶性。提高共聚物中亲水基团含量,共聚物的水溶性也随之提高,但共聚物中亲水性基团含量过大,反而造成水溶性下降;共聚物相对分子质量控制在小于 20 万时,相对分子质量的变化对共聚物水溶性的影响不大。当共聚物相对分子质量超过 20 万时,共聚物的水溶性随相对分子质量的增大而迅速下降;控制共聚物具有较高的 T_g ,有利于水溶性的提高。

美国 Cyro 工业有限公司^[18]开发的 Acrylite Plus ZK-D、ZK-X、ZK-F、ZK-V、ZK-6、ZK-M、ZK-P 等 7 个系列改性丙烯酸酯类树脂掺混料兼具良好的冲击性能和光学性能,加工容易,成型快(熔体流动速率为 1.3~11.0 g/10 min),制品具有收缩率小、耐化学药品性、表面光泽好等特点,而且有极好的耐候性。

3 结语

水溶性高分子 PVAL 和 AA 类共聚物基本符合 FDM 支撑材料的性能要求。PVAL 类水溶性支撑材料的开发关键在于改善 PVAL 的熔融加工性能,目前这方面的改性研究已经取得了一定成果。另外,由于 PVAL 在低浓度的氢氧化钠、碳酸钙、硫酸钠和硫酸钾等溶液作为沉淀剂时能从水溶液中沉淀出来加以回收,因此 PVAL 类水溶性支撑材料是一种很有潜力、绿色环保的材料。

由于 AA 类共聚物水溶性支撑材料可供选择的单体种类较多,且不同单体的性能差异较大,所以可以开发出与不同种类成型材料相适应的水溶性支撑材料,但是不足之处在于其力学性能、熔融加工性能和水溶性难以兼顾,且要开发出性能稳定的水溶性支撑材料需要的周期较长。

总的来说,在 FDM 工艺中应根据不同需求来选择水溶

性高分子作为支撑材料,通过对其进行改性研究,可望实现具有国内自主知识产权的 FDM 水溶性支撑材料。

参考文献

- [1] 刘伟军. RP 技术及应用[M]. 北京:机械工业出版社,2005.
- [2] 林柳兰,等. 机械工人,2003(8):54-56.
- [3] Li Longmei. Analysis and fabrication of FDM prototypes with locally controlled properties[D]. Canada: University of Calgary, 2002.
- [4] Anitha R, et al. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 118(2):385-388.
- [5] 汪洋,等. 塑料工业,2005,33(11):4-6.
- [6] 史玉升. 高分子材料快速成形技术与装备[R]. 广州:2007 年先进成型技术与材料加工国际研讨会,2007.
- [7] 严瑞瑄. 水溶性高分子[M]. 北京:化学工业出版社,1998.
- [8] 樊华,等. 合成纤维,2006(5):15-17.
- [9] 王茹,等. 塑料工业,2002,30(1):32-34.
- [10] 苑会林,等. 塑料工业,2003,31(9):23-25.
- [11] 项爱民,等. 中国塑料,2003,17(2):60-62.
- [12] Muller A, et al. US,4656216[P]. 1987-04-07.
- [13] 闻荻江,等. 苏州大学学报:自然科学版,2002,18(2):96-100.
- [14] Yocum R H. Functional monomers[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1974.
- [15] 郑爱华,等. 华中师范大学学报:自然科学版,2000,34(2):444-446.
- [16] 胡建波. 水溶性固体丙烯酸共聚物的合成及性能研究[D]. 成都:四川大学,2004.
- [17] 孙彦璞,等. 北京化工大学学报,2002,29(6):75-78.
- [18] Hope M. Plastics Engineering, 1999, 55(11):67.

RESEARCH AND APPLICATION OF WATER-SOLUBLE SUPPORT MATERIAL FOR FUSED DEPOSITION MODELING

Liu Bin, Zhao Chunzhen

(The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of Ministry of Education, National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Wang Baomin

(Shandong Provincial Plastics R&D Center, Jinan 250002, China)

ABSTRACT The kinds, roles and research status of support material of fused deposition modeling(FDM) process are summarized. The advantages of water-soluble support material are expounded by comparative analysis. The modification technique essentials and research status of water-soluble polymer polyvinyl alcohol and polyacrylic acid copolymers which meet the performance requirements of support material are further analyzed.

KEYWORDS fused deposition modeling, water-soluble support material, water-soluble polymer

日本成功研发利用糖和细菌合成塑料技术

日本研究人员日前开发出一种合成塑料的新方法,原料只需糖和细菌,合成塑料的拉伸强度不亚于以石油为原料的同类产品。

据报道,存在于土壤中的雷尔氏菌属细菌能用糖合成单体,单体中除主要成分外还含有数种次要成分。东京工业大

学研究人员发现了单体中一种新的次要成分“3H4MV”。他们发现,如果使这种物质增加,就可以利用单体合成塑料。

研究人员计划今后通过对细菌进行基因操作,有选择地提高它们合成“3H4MV”的能力。用这种技术制成的塑料能够在土壤中自然分解,不会污染环境,可望广泛用作包装材料。(慧聪网)