

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.012

3D 打印聚乳酸改性材料制备及性能

徐冬梅,张琳,刘洋

(徐州工业职业技术学院,江苏徐州 221140)

摘要:以聚乳酸(PLA)为基体树脂,加入多官能团环氧基团扩链剂 ADR,采用熔融共混工艺制备改性 PLA 用作 3D 打印材料,考察了扩链剂 ADR 用量、填充剂种类、增韧剂种类对 PLA 流动性及力学性能的影响。结果表明,随着扩链剂 ADR 用量的增加,PLA 的熔体流动速率下降,冲击强度和拉伸强度先提高后略微降低,当 ADR 用量在 0.4 份时材料综合性能最好。无机填料会降低扩链后的 PLA 熔体流动速率,其中滑石粉改性 PLA 的性能较好。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVAC)等增韧剂可改善扩链后 PLA 的流动性,提高材料的冲击强度,但降低了拉伸强度。采用 0.4 份扩链剂 ADR,10 份 EVAC 增韧剂改性的 PLA 和市售 3D 打印用 PLA 性能接近。

关键词:3D 打印;聚乳酸;扩链剂;增韧;填充

中图分类号:TQ325 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)11-0068-04

Preparation and Properties of Modified Polylactic Acid Used for 3D Printing

Xu Dongmei, Zhang Lin, Liu Yang

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

Abstract : Modified polylactide (PLA) used for 3D printing was prepared by melt blending with PLA and multi-functional epoxy chain extender ADR. The effects of amount of ADR, filler and toughening agent on melt flow rate and mechanical property of PLA were studied. The results show that the melt flow rate of PLA decreases with the increase of ADR dosage, and the impact strength and tensile strength increase first and then decrease slightly. When ADR dosage is 0.4 phr, the overall performance of the material is the best. Inorganic filler can reduce the melt flow rate of PLA after chain extension, among which the talcum powder modified PLA has better performance. ABS, SBS, EVAC and other toughening agents can improve the fluidity of PLA after chain extension, improve the impact strength, but reduce the tensile strength. The performance of PLA modified with With 0.4 phr chain extender ADR and 10 phr EVAC toughening agents is similar to that of PLA used for 3D printing.

Keywords : 3D printing ; polylactide ; chain extender ; toughening ; filling

3D 打印是快速成型技术的一种,是一种基于数字模型文件通过逐层打印的方式来构造物体的技术,被誉为“第三次工业革命”^[1-3]。

3D 打印的优劣主要由设备、软件、材料三因素决定,其中材料是基础,包括高分子材料、金属粉末、陶瓷等,以高分子材料应用更为广泛。常见的高分子 3D 打印材料有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚乳酸(PLA)、聚碳酸酯、聚酰胺等,但是都

存在一定的缺陷,因此现在的 3D 打印材料研究主要是对其进行改性^[4]。

PLA 是一种生物降解材料,能被自然界中微生物在特定的条件下完全降解,属环保材料。与用作 3D 打印中常用的 ABS 塑料相比,PLA 更具有环保、卫生、气味低、生物相容性好等优点,同时具有较低的收缩率^[6]。但 PLA 具有脆性大、力学强度低、亲水性差、在自然条件下降解缓慢和加工温度范围窄

基金项目:徐州市科技项目重点研发计划(KC17131)

通信作者:徐冬梅,教授,主要研究方向为高分子材料加工与改性

收稿日期:2021-08-20

引用格式:徐冬梅,张琳,刘洋.3D 打印聚乳酸改性材料制备及性能[J].工程塑料应用,2021,49(11):68-71.

Xu Dongmei, Zhang Lin, Liu Yang. Preparation and properties of modified polylactic acid used for 3D printing[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 68-71.

等缺点,用于3D打印工艺,挤出拉丝和打印进丝时容易断丝。因此,3D打印用PLA需要进行改性^[5]。

多项专利公开了PLA改性用于3D打印材料及制备方法^[7-11],包括用扩链剂、增韧剂、补强剂、交联剂、成核剂等助剂,改善材料的流动性、结晶性、韧性、尺寸稳定性等性能,提高打印精度,降低材料成本。陆文君等^[12]采用以乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVAC)、乙撑双硬脂酰胺(EBS)和木粉与PLA共混制备了3D打印材料,改性后PLA的耐热性和断裂强度明显提高。党海春等^[13]以聚醚三元醇为单体,采用本体预聚法合成星型聚氨酯,用于PLA的增韧,显著提高了PLA的冲击强度,通过控制星型聚氨酯的含量可以调控共混物的韧性和强度。

笔者在PLA中加入多官能团环氧基团扩链剂(ADR),通过化学改性方式制备一种适用于3D打印的材料,研究了无机填充剂和增韧剂对材料力学性能的影响,并将其和市面上购买的PLA线性耗材进行对比,分析该材料应用可行性。

1 实验部分

1.1 原材料

PLA:3001D,美国Nature Works公司;

多官能团环氧基团扩链剂(ADR):4370S,德国巴斯夫公司;

碳酸钙、高岭土、滑石粉:江苏亿丰粉体原料有限公司;

ABS:奇美实业股份有限公司;

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS):YH-791,巴陵石油化工有限公司;

EVAC:4110J,北京燕山石油化工有限公司;

3D打印PLA耗材:深圳市极光尔沃科技股份有限公司。

1.2 仪器和设备

高速混合机:SHR50L型,莱州春瑞机械制造有限公司;

真空干燥箱:DZF-6210型,上海贺德实验设备有限公司;

同向双螺杆挤出机:CTE35型,科倍隆科亚机械有限公司;

注塑机:CS-130/90型,常州华丰机械有限公司;

冲击试验机:GT-7045-MDL型,高铁检测仪器有限公司;

电子万能试验机:UTM4204型,深圳三思纵横

科技股份有限公司。

1.3 试样制备

纯PLA分子质量低、脆性大、流动性能差,限制了其在3D打印领域的应用。实验先用扩链剂ADR对PLA进行化学改性,通过分析扩链剂用量对PLA性能的影响,确定扩链剂的最佳用量,再分别以碳酸钙、滑石粉和高岭土填充,以及ABS、SBS和EVAC增韧,探究PLA用于3D打印材料的可行性。

将PLA、填料、增韧剂在80℃的真空干燥箱干燥4h。按照配方称量原料,通过挤出机挤出造粒,挤出机1~7段及机头温度依次为170,175,180,180,190,190,200,200℃。挤出后的粒料在80℃干燥箱中干燥4h,通过注塑机制作标准样条,注塑机一段、二段、三段及喷嘴温度分别为180,195,210,200℃。

1.4 性能测试

熔体流动速率(MFR)按GB/T 3682-2000测试,温度190℃,载荷2.16 kg。

拉伸性能按GB/T 1040-2006测试,拉伸速率50 mm/min。

悬臂梁冲击强度按GB/T 1843-2008测试,冲击速度3.46 m/s。

2 结果与讨论

2.1 扩链剂ADR对PLA性能的影响

PLA在生产过程中由于原料丙交酯的纯度低,制成的PLA力学性能不好。同时由于PLA分子两端含有一COOH和一OH,基团容易吸水。在加工过程中易发生水解,造成分子量下降,影响PLA性能。所以考虑在PLA中加入可与一COOH和一OH反应的扩链剂,以有效提高PLA的相对分子质量^[14]。

实验中选择多官能团环氧基团扩链剂ADR,考察了ADR用量对PLA的MFR及力学性能的影响,结果见表1。

表1 不同ADR用量PLA的MFR和力学性能

项目	ADR用量/份				
	0	0.2	0.4	0.6	0.8
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	11	4.3	4.0	1.5	0.7
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	15	14	21	19	20
拉伸强度/MPa	59.5	59.6	73.5	60.9	63.7
断裂伸长率/%	11	13	12	9.4	12

从表1可看出,随着ADR用量增加,PLA的MFR明显下降。主要是因为随着ADR用量的增加,体系中环氧基团的比例也随之增加。环氧基团和PLA中的羧基及羟基发生化学反应,PLA的相

对分子质量提高,从而使 MFR 下降^[15]。同时,随着 ADR 用量的增加,材料的冲击和拉伸强度先上升,ADR 用量 0.4 份时对应的力学性能最好,而后又趋于平稳。主要原因是 ADR 中的环氧基能与 PLA 的端羧基反应,不仅缓解了 PLA 在加工过程中降解,同时端羧基的浓度降低,吸水性下降,水解反应变少。但是当 ADR 用量超过 0.4 份时,力学性能略有下降。

2.2 填充剂对 PLA 的性能影响

PLA 熔体强度低,价格高于聚丙烯等通用树脂。实验在 0.4 份扩链剂 ADR 改性 PLA 的基础上选用碳酸钙、滑石粉、高岭土等三种无机填料作为填充剂,用量均为 10 份,研究了无机填料对 PLA 性能的影响,结果见表 2。

表 2 不同填充剂改性 PLA 的 MFR 和力学性能

项目	填充剂			
	无	碳酸钙	滑石粉	高岭土
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	4.0	1.2	2.5	1.8
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	21	14	23	14
拉伸强度/MPa	73.5	46.1	42.9	57.5
断裂伸长率/%	12	8	26	17

从表 2 可以看出,无机填料的加入明显降低了 PLA 的 MFR,可以改善拉条造粒工艺。主要是由于无机填料的颗粒较大且容易发生团聚^[16],在加工过程中影响了 PLA 的流动性。由于三种填料的颗粒形态不一样,对 PLA 的拉伸性能及冲击性能影响略有不同。高岭土是六角板状,滑石粉呈片状,碳酸钙是颗粒形状,滑石粉和碳酸钙的粒径大小接近,但滑石粉的比表面积大,在偶联剂存在的条件下,滑石粉和 PLA 的相容性更好,所以滑石粉填充体系的冲击强度优于碳酸钙填充体系。高岭土填充的 PLA 拉伸强度最优,这可能是因为高岭土晶体的硅氧四面体以共用顶角的方式沿着二维方向连结形成六方排列的网格层导致的。

2.3 增韧剂对 PLA 性能的影响

PLA 材料脆性比较大,因此用其打印出来的模型容易破裂。实验在 0.4 份扩链剂 ADR 改性 PLA 的基础上采用常见弹性体进行增韧改性。选择了 ABS, SBS, EVAC 三种增韧剂,用量均为 10 份,其对 PLA 性能的影响见表 3。

从表 3 可以看出,加入增韧剂之后,PLA 的 MFR 提高,主要是由于三种增韧剂的流动性能较好,与 PLA 共混后,改善了 PLA 的加工流动性。加入增韧剂之后,PLA 的刚性下降,而韧性明显改善,

表 3 不同增韧剂改性 PLA 的 MFR 和力学性能

项目	增韧剂			
	无	ABS	SBS	EVAC
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	4.0	4.7	6.8	5.5
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	21.0	40.6	45.7	43.2
拉伸强度/MPa	73.5	55.6	34.2	57.7
断裂伸长率/%	12	22	39	27

冲击强度和断裂伸长率均大幅提高。综合来看, EVAC 增韧体系力学性能最好。

2.4 产品可行性分析

在上述研究的基础上,采用 0.4 份扩链剂 ADR,10 份 EVAC 增韧剂对 PLA 进行改性,其与市售 3D 打印用 PLA 的性能对比见表 4。

表 4 改性 PLA 与市售 3D 打印用 PLA 性能对比

项目	自制改性 PLA	市售 3D 打印用 PLA
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	5.5	6
拉伸强度/MPa	57.7	55
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	43.2	38

从表 4 可以看出,制备的改性 PLA 和市面上购买的 3D 打印用 PLA 性能接近,拉伸强度和冲击强度都有突破, MFR 略低,需在后续研究中对其中继续进行改进。

3 结论

(1) 随着扩链剂 ADR 用量的增加,PLA 的 MFR 明显下降,冲击强度和拉伸强度先提高后略微降低,ADR 用量 0.4 份时综合性能较好。

(2) 无机填料的加入,会降低 PLA 的 MFR,其中滑石粉改性 PLA 的性能较好。

(3) 增韧剂 ABS, SBS, EVAC 对 PLA 有一定的增韧效果,但降低了材料的拉伸强度。综合来看, EVAC 增韧体系力学性能最好。

(4) 采用 0.4 份扩链剂 ADR,10 份 EVAC 增韧剂改性的 PLA 和市面上的 3D 打印用 PLA 性能接近。

参考文献

- [1] 蔡云冰,刘志鹏,张子龙,等. 聚乳酸材料在 3D 打印中的研究与应用进展[J]. 应用化工,2019,48(6):1463-1468.
Cai Yunbing, Liu Zhipeng, Zhang Zilong, et al. Research and application of polylactic acid in 3D printing[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(6):1463-1468.
- [2] 王忠宏,李杨,张曼茵. 中国 3D 打印产业的现状及发展思路[J]. 经济纵横,2013,28(1):90-93.
Wang Zhonghong, Li Yang, Zhang Manyin. Present situation and development of China's 3D printing[J]. Economic Review, 2013, 28(1):90-93.
- [3] 贾仕奎,李云云,张向阳,等. 3D 打印成型工艺及 PLA 材料在打

- 印中的应用最新进展[J]. 应用化工, 2018, 46(2):12-15.
- Jia Shikui, Li Yunyun, Zhang Xiangyang, et al. Recent progress on 3D processing methods and applications of 3D printing PLA[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 46(2):12-15.
- [4] 张向阳,贾仕奎,赵中国,等. 3D 打印用聚合物材料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5):156-159.
- Zhang Xiangyang, Jia Shikui, Zhao Zhongguo, et al. Research progress of polymer materials for 3D printing[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5):156-159.
- [5] 展宗瑞,李倩. 3D 打印材料 PLA 改性研究及应用进展[J]. 辽宁化工, 2019, 48(7):678-679.
- Zhan Zongrui, Li Qian. Modification research and application progress of PLA 3D printing materials[J]. Liaoning Chemical Industry, 2019, 48(7):678-679.
- [6] 苗剑飞,何雪涛,李飞,等. 3D 打印 PLA/PCL 复合材料的力学性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):12-15.
- Miao Jianfei, He Xuetao, Li Fei, et al. Mechanical properties of 3D printing PLA/PCL composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):12-15.
- [7] 杨明山,赵祎宁. 一种用于热熔型 3D 打印的聚乳酸复合材料的制备方法: CN104725802A[P]. 2015-06-24.
- Yang Mingshan, Zhao Yining. Preparation method of polylactic acid composite material for hot-melt 3D printing: CN104725802A[P]. 2015-06-24.
- [8] 陈庆,李兴文. 一种用于 3D 打印的聚乳酸材料的制备方法: CN103665802A[P]. 2014-03-26.
- Chen Qing, Li Xingwen. Preparation method of polylactic acid material for 3D (three-dimensional) printing: CN103665802A[P]. 2014-03-26.
- [9] 陈梓煜,刘宇. 一种用于 3D 打印的改性聚乳酸材料及其制备方法: CN104530669A[P]. 2015-04-22.
- Chen Ziyu, Liu Yu. Modified polylactic material for 3D (three dimensional) printing and preparation method: CN104530669A[P]. 2015-04-22.
- [10] 刘焱龙,孙彬,项盛,等. 一种用于 3D 打印的聚乳酸改性材料: CN105504729A[P]. 2016-04-20.
- Liu Yanlong, Sun Bin, Xiang Sheng, et al. Polylactic acid modified material for 3D (three-dimensional) printing: CN105504729A[P]. 2016-04-20.
- [11] 董先明,伍志强,周武艺,等. 一种用于 3D 打印的竹纤维增强聚乳酸复合材料及其制备: CN104927320A[P]. 2015-09-23.
- Dong Xianming, Wu Zhiqiang, Zhou Wuyi, et al. Bamboo fiber reinforced polylactic acid composite material used for 3D printing and preparation method for bamboo fiber reinforced polylactic acid composite material: CN104927320A[P]. 2015-09-23.
- [12] 陆文君,孙君,石世宏. 聚乳酸基本塑 3D 打印材料性能研究[J]. 合成技术及应用, 2018, 33(3):10-12.
- Lu Wenjun, Sun Jun, Shi Shihong. Structure and properties of polylactic acid based wood plastic 3D printing material[J]. Synthetic Technology and Application, 2018, 33(3):10-12.
- [13] 党海春,雷春兴,刘占洲,等. 星型聚氨酯增韧改性聚乳酸 3D 打印线材[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(1):13-19.
- Dang Haichun, Lei Chunxing, Liu Zhanzhou, et al. Toughening modification of polylactic acid wire for 3D printing by star polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):13-19.
- [14] 王四海,毛晨曦,李向阳,等. 扩链剂的合成及其在聚乳酸中的应用[J]. 塑料工业, 2013, 41(12):108-110.
- Wang Sihai, Mao Chengxi, Li Xiangyang, et al. Synthesis of chain extender and its application in polylactic acid[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(12):108-110.
- [15] 陈卫,汪艳,傅轶. 用于 3D 的改性聚乳酸丝材的制备与研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(8):21-24.
- Chen Wei, Wang Yan, Fu Yi. Preparation and study of modified polylactic acid filament for 3D printing[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):21-24.
- [16] 马长宝. 改性滑石粉填充聚丙烯的研究[J]. 广州化工, 2011(4):92-94.
- Ma Changbao. Research of modified talc filling polypropylene[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011(4):92-94.
- [17] 郭蓉,周安宁,曲建林. 改性高岭土填充 PVC 体系的性能研究[J]. 塑料科技, 2004(5):21-24.
- Guo Rong, Zhou Anning, Qu Jianlin. Properties of PVC filled with modified kaolin[J]. Plastics Science and Technology, 2004(5):21-24.