

杨木木粉/聚乳酸复合材料的制备及其在3D打印上的应用

许民, 毕永豹, 宋永明

东北林业大学, 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040

摘要 以熔融沉积增材制造技术为依据,研究了聚乳酸与杨木木粉熔融复合混合工艺,探索了原料混合比例、挤出条件等,并对挤出的复合材料进行了力学性能和微观性能检测。结果表明,杨木木粉添加量对复合材料有显著性影响,随着木粉添加量的增加,复合材料力学性能降低,当普通杨木粉原料添加量为40%时,弯曲强度降低30.3%,拉伸强度降低26.4%,冲击强度降低82.2%;当特殊杨木粉原料添加量为40%时,弯曲强度降低14.5%,拉伸强度降低22.9%,冲击强度降低72.9%;从材料的流变性能可见,添加杨木木粉后,弹性模量和损耗模量均增加,并且与木粉的添加量呈现正相关;复合材料流体的黏度降低,表明添加木粉后,复合材料的流动性变差,流体阻力增大;应用DSC检测复合材料时发现,复合材料基体的玻璃化转变温度、结晶温度和熔融温度与聚乳酸单体相比没有改变,加入木粉后只改变了熔体的流动性,对熔点没有影响;通过SEM观察,无论原料为何种比例,聚乳酸与木粉结合均比较紧密,混合也很均匀;同时傅里叶变换红外光谱显示,各主要基团没有变化。

关键词 生物质材料;聚乳酸;多元复合;3D打印

3D打印技术19世纪末起源于美国,在20世纪80年代得到实现与发展。作为快速成型领域的新兴技术,3D打印技术迅速发展,吸引了国内外广泛关注。预计在2030年,3D打印的经济效益有望达到0.6万亿~1.2万亿美元,而且拥有高端价值的3D打印,未来将有可能与铸锻焊、切削加工齐名^[1,2]。

3D打印技术是一种将打印材料以连续物理层的方式逐渐叠加形成三维实体的技术,因其加工方式与传统减材制造的方式完全不同,故又被称为添加制造(additive manufacturing, AM)。3D打印的工艺原理与断层扫描互逆,断层扫描采用的方式是将材料“切”割成无数叠加的片层状,而3D打印却是通过打印材料一片一片地打印并逐层叠加到一起的方式构建一个立体物体。3D打印机是实现3D打印技术的核心装备,并且是由高精度机械化系统、高智能数控系统、高灵敏喷射系统等组成复杂机电一体化的核心系统。通过3D打印机,可以“打印”出真实3D物体,其在成型工艺上与激光成型技术一致,通常采用分层加工、叠加成型,逐层形成3D实物。故正常情况下,要利用3D打印制备一个物件时是需要经历建模、分层、打印和后期处理等4个主要阶段,它的具体工艺流程如图1^[3,4]所示。

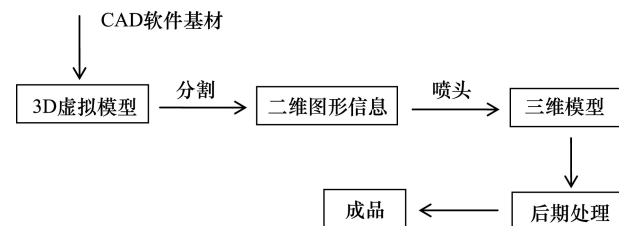


图1 3D打印的设计和制作流程

Fig. 1 Design and production process of 3D printing

此外,与传统减材制造工艺相比,3D打印不再需要额外制造模具,不仅可以避免在制备过程中去除掉大量原料,而且还可以避开复杂的锻造工艺轻松得到产品,做到生产上结构最优化,并且节约材料和节省能源。3D打印主流技术包括FDM、SLA、SLS、LOM、DLP、3DP等^[5]。

3D打印采用的主流材料有热塑性塑料、光敏树脂、橡胶、金属、陶瓷等。本课题组对聚乳酸与杨木木粉熔融复合混合工艺进行了研究,采用的打印材料是生物质材料,即将木粉、农作物秸秆等生物质粉末原料与相适应的高分子聚合物粉末混合,制成生物质复合材料^[6]。

收稿日期:2015-11-08;修回日期:2015-12-13

基金项目:高等学校博士学科点专项科研基金(20120062110001)

作者简介:许民,教授,研究方向为生物质基复合材料,电子信箱:dl-xumin@nefu.edu.cn;李坚(通信作者),中国工程院院士,研究方向为木材科学与仿生,电子信箱:donglinlijian@163.com

引用格式:许民,毕永豹,宋永明,等.杨木木粉/聚乳酸复合材料的制备及其在3D打印上的应用[J].科技导报,2016,34(19):132-137;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.023

1 试验

1.1 试验材料

聚乳酸, 型号 4032D, 东莞市尚君塑胶原料有限公司; 工厂普通杨木砂光粉与特殊杨木砂光粉, 100~120 目, 按要求将干燥至含水率为 2% 以下。

1.2 实验仪器及设备

实验仪器和所用设备如表 1 所示。

表 1 主要仪器与设备

Table 1 Main apparatus and equipment

名称	型号	生产厂商
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9140A	上海一恒实验仪器有限公司
高速混合机	SHR-10A	张家港市通沙塑料机械有限公司
双阶塑料挤出机组	SJSH30/SJ45	南京橡塑机械厂
万能制样机	HY-W	承德试验机责任有限公司
电子万能力学试验机	RGT-20A	深圳瑞格尔仪器有限公司
组合式冲击试验机	XJ-SOG	河北承德力学试验机有限公司
电子天平	LD-6000-1	沈阳龙腾电子称量公司
扫描电子显微镜	QUANTA200	美国 FEI 公司
旋转流变仪	AR2000 ex	美国 TA 公司
差示扫描仪	Q20 型	美国 TA 公司
傅里叶红外光谱仪	Nicolet6700	美国 Thermo Fisher Scientific 公司

1.3 复合材料的制备

按比例称取杨木粉和 PLA 及石蜡与聚乙烯蜡。常温下于高速混合机内混合 5 min, 然后在双螺杆挤出机内进行溶

融共混, 挤出机参数设置见表 2, 所得熔融物料立即在塑料压力成型机上热压 4 min, 再冷压 4 min, 然后放置在自然环境下冷却得 WPC 板材, 设置热压时的温度 180℃^[7]。

表 2 双螺杆挤出机参数

Table 2 The parameters of the twin screw extruder

各区温度/℃								喂料速度/ 双螺杆速	
1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	机头	(r·min ⁻¹)	度/(r·min ⁻¹)
155	165	170	175	175	160	165	145	4	10

1.4 样品的性能及表征

复合材料的密度按照 GB/T17657—1999 进行测试, 吸水率按照 GB/T24508—2009 进行测试, 拉伸强度, 弯曲强度, 悬臂梁冲击强度分别参照 ASTM D638-03, ASTM D790-03, GB/T1043—2008 进行测试。接触角采用德国 DataPhysics 公司的 OCA20 接触角测试仪进行测试, 流变采用美国 TA 公司的 AR2000ex 旋转流变仪进行测试, 微观形貌采用美国 FEI 公司的扫描电子显微镜进行测试。

2 结果与讨论

2.1 杨木木粉/PLA 复合材料的性能分析

实验设计杨木木粉的添加量按照质量分数 10%、20%、30%、40% 分 4 组, 同时增加一组纯 PLA 为对照组。

图 2(a)、(b) 是未经处理的杨木木粉, 图 2(c) 是经处理过的特殊杨木木粉的显微图。从显微镜图像可见, 杨木木粉大小、形态各异, 呈不规则形状存在; 杨木木粉经过处理后, 纤维表面相对粗糙一些, 有较多较明显的细小分支; 杨木木粉经过特殊处理后, 颜色比普通木粉白。从表 3 的成分分析可见, 综纤维素含量 75%, 酸不溶木素超过 25%, 多戊糖占 14%, 基本保持杨木主要成分没有改变。

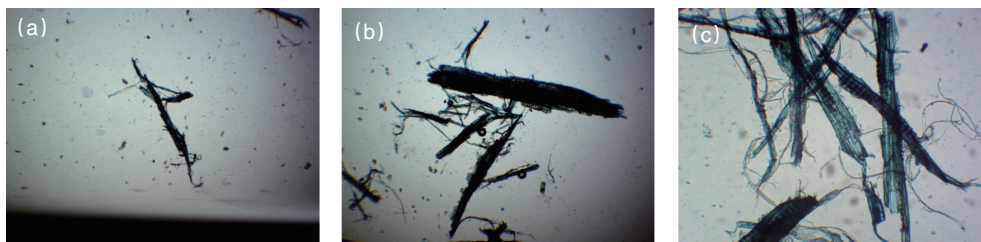


图 2 显微镜下杨木粉的尺寸形态

Fig. 2 Size morphology of poplar wood powder under microscope

表 3 杨木粉的成分分析

Table 3 Components of poplar wood powder

	溶液抽出物		综纤维素/%	酸不溶木素/%	多戊糖/%
	1%NaOH 溶液抽出物/%	苯醇抽出物/%			
木粉	23.9403	2.1889	75.2406	25.1409	14.6382

2.2 力学性能

由图3显示的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度与木粉含量之间的关系可以看出,无论是普通杨木木粉还是特殊杨木木粉,当添加量增加时,复合材料力学性能出现下降趋势:这是由于杨木木粉与PLA基体的相容性差,当杨木木粉含量提高时,杨木木粉在PLA基体中均匀分散时的难度加大,甚至可能聚集成团,体系中则会出现缺陷和应力集中点的增多,而且杨木木粉与PLA基体的极性差异,使得两者的界面处联结

效应较弱,导致材料的力学性能降低^[8]。特别是冲击强度影响最为显著,当普通木粉添加量40%时,冲击强度降低82.2%,弯曲强度降低30.3%,拉伸强度降低26.5%。但同时也可以看出,在杨木木粉添加量相等时,特殊木粉的力学性能要比普通木粉好。如特殊木粉添加量为40%时,冲击强度降低72.9%,弯曲强度降低14.5%,拉伸强度降低22.9%。由此得出,木粉添加量必须控制在一定范围内,同时木粉优先选择特殊木粉,以便获得良好的力学性能。

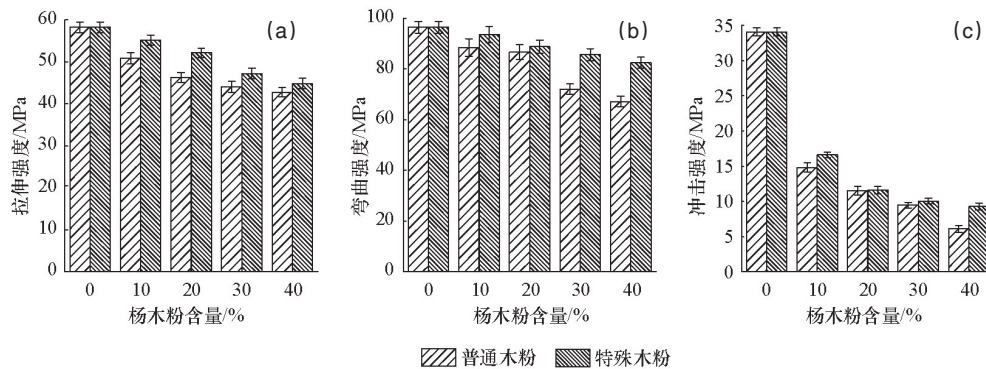


图3 力学性能随木粉含量变化

Fig. 3 Mechanical properties versus content of poplar wood powder

2.3 扫描电子显微镜

图4是SEM照片。其中,图4(e)是纯的PLA树脂,基体呈均匀状,在基体内部之间几乎不存在孔隙和空洞,表明基体内部之间结合较为紧密。图4(a)~(d)依次是在PLA基体中加入10%~40%杨木木粉,表明当木粉的添加量变多时,在杨木木粉/PLA复合材料的断面处,纤维的抽出现象变的明显,而不是发生纤维的断裂,说明杨木木粉与PLA基体的结

合因木粉添加量的增加而减弱^[9]。图4(f)图是杨木木粉,放大后可见木粉为纤维状,具有一定的刚度,也印证了杨木木粉的加入导致复合材料弹性模量及储能模量的提高。

2.4 流变性能

由图5所示的复合材料的流变曲线表明,添加杨木木粉后,复合材料的弹性模量和损耗模量均有上升,而且与木粉的添加量呈现正相关,这是因为木粉的加入提高了材料的刚

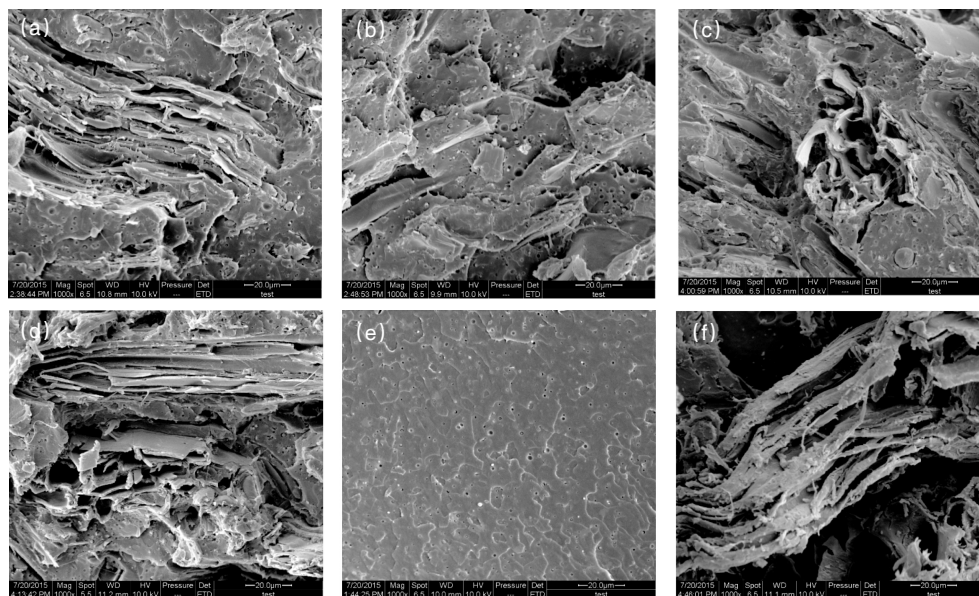


图4 添加不同配比杨木木粉的PLA树脂扫描电镜图

Fig. 4 Scanning electron microscope observation

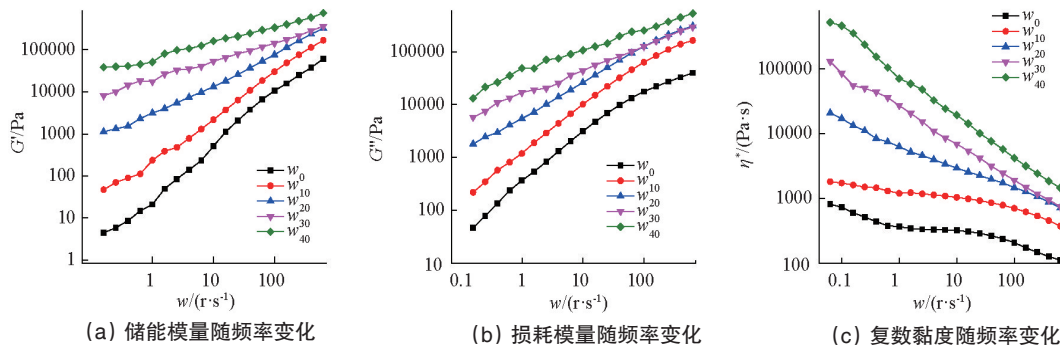


图5 复合材料的流变曲线

Fig. 5 Rheological curve of the composite material

性。一般来说,在低频率区域,储能模量 G' -角频率 w 斜率越大,且 G' 越低,说明粒子在基体中的分散性越好^[10]。木粉添加比例越多,熔体相应的黏度越大,导致流体流动性变差,阻力增强^[11-12]。相对于高频率区域来说,低频率区域的流变学参数的差异表现的更为明显。这是因为在低频率区域范围内,动态流变学参数表征的是聚合物分子链和长链段的运动,而高频率区域则是表征短链段的运动^[13]。

2.5 傅里叶红外光谱

由图6可见,PLA在波数 3316 cm^{-1} 处是羟基的伸缩振动峰,在波数 1635 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰;秸秆粉在 3344 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基伸缩振动峰,在 1740 与 1585 cm^{-1} 处为半纤维素中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动特征吸收峰,在 1029 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称伸缩振动吸收峰。红外光谱可以看出,复合材料的特征峰,波数分别为 2990 、 1736 、 1078 cm^{-1} ,与PLA和木粉相比较,主要基团的特征峰位置并没有大的改变,只是在振动强度上发生一些变化,表明在聚合物基体与生物质增强材料复合到一起时,复合材料便具有了两者的共同特征。

2.6 差示扫描量热法(DSC)

由图7可见,纯的PLA在 168°C 的峰为PLA的熔融峰,可能是由于PLA的熔融再结晶形成的。在 102°C 的峰为PLA的

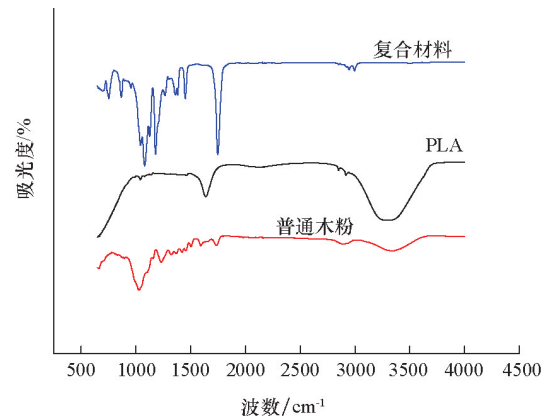


图6 PLA、普通木粉及复合材料的傅里叶红外光谱
Fig. 6 FT-IR spectra of PLA, putongmufen ordinary wood powders and composites

冷结晶峰,由于PLA在熔融态下降温速度过快,分子链段来不及结晶形成有序结构,当温度达到一定后,原来被束缚的链段吸收一定能量后开始运动。在 64°C 的峰可能是因为PLA的玻璃化转变引起的,由于链段运动引起吸热。纯的PLA与加入20%木粉后相比较,复合材料基体的结晶温度和熔融温度与聚乳酸单体相比没有改变,即加入了木粉后只改变了熔体的流动性,对熔点影响不大。但是加入木粉后的玻

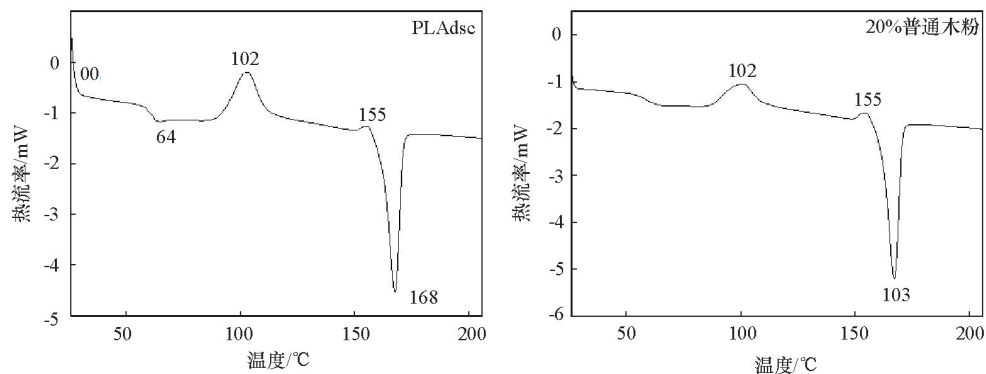


图7 PLA加入杨木木粉前后差示扫描图

Fig. 7 Differential scanning calorimeter outputs

璃化转变温度与纯基体相比不再显著,体现了复合材料的特征,在 高分子聚合物里加入另外一种增强材料后,两者之间没有实现分子水平的相容,而是生成了一种新的材料。由于加入量少,在复合材料的 DSC 曲线上,还可见不明显的拐点。

3 结果与讨论

从三维智造技术原理、工艺技术、类型和打印材料等方面分析了当前 3D 打印的现状和发展应用领域,试验研究了杨木粉与聚乳酸熔融共挤制备的复合材料应用于熔融沉积增材制造的可行性。

1) 普通杨木木粉与特殊杨木木粉按不同质量分数与 PLA 共混,制备的复合材料弯曲强度、拉伸强度和冲击强度均呈现下降的趋势;普通杨木木粉与特殊杨木木粉都随着添加量的增加,下降幅度加大;当普通杨木木粉添加量为 40% 时,弯曲强度降低 30.3%,拉伸强度降低 26.5%,冲击强度下降 82.2%;当特殊杨木木粉添加量为 40% 时,弯曲强度下降 14.5%,拉伸强度降低 22.9%,冲击强度下降 72.9%。由此可见,杨木木粉的添加量要控制在一定范围之内,且选择特殊杨木粉更为合适。

2) 从复合材料的流变性能可见,添加杨木木粉后,弹性模量和损耗模量增加,并且与木粉的添加量呈现正相关;DSC 检测发现,复合材料的结晶温度和熔融温度与聚乳酸单体相比没有改变,但是玻璃化温度峰值减弱;通过 SEM 图片观察,聚乳酸与木粉结合比较紧密,混合也很均匀;傅立叶变换红外光谱显示,各主要基团没有变化。表明此种制备工艺方法可行。

3) 若将 PLA 杨木木粉复合材料应用于熔融沉积增材制造材料,还需要对原料进行改性,增强混合基体的流动性和韧性;同时进行更加深入细致的试验研究。

参考文献(References)

[1] 卢秉恒. 3D 打印正进入发展期[J]. 信息技术与信息化, 2014(9): 6.
Lu Bingheng. 3D Printing and development[J]. Information Technology and Informatization, 2014(9): 6.

[2] 王雪莹. 3D 打印技术与产业的发展及前景分析[J]. 中国高新技术企业, 2012(26): 3-5.
Wang Xueying. 3D Printing technology and the analysis of industry development and prospect[J]. China High Technology Enterprises, 2012(26): 3-5.

[3] 陈新伟. 三维喷绘机器人喷墨机理研究[D]. 天津: 南开大学, 2009.

Chen Xinwei. Three-dimensional printing robot system[D]. Tianjin: Nankai University, 2009.

[4] 李青, 王青. 3D 打印: 一种新兴的学习技术[J]. 远程教育杂志, 2013(4): 29-35.
Li Qing, Wang Qing. 3D printing: A new technology for learning[J]. Journal of Distance Education, 2013(4): 29-35.

[5] 李坚, 许民, 包文慧. 影响未来的颠覆性技术: 多元材料混合智造的 3D 打印[J]. 东北林业大学学报, 2015(6): 1-9.
Li Jian, Xu Min, Bao Wenhui. Impact of future disruptive technologies: Mixed multi-material 3D printing technology[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2015(6): 1-9.

[6] Zhou Z F, Xu M, Yang Z Z, et al. Effect of maleic anhydride grafted polyethylene on the properties of chopped carbon fiber/wood plastic composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2014, 33(13): 1216-1225.

[7] Wu G, Xu M. Effects of boron compounds on the mechanical and fire properties of wood-chitosan and high-density polyethylene composites[J]. Bioresources, 2014, 9(3): 4173-4193.

[8] 姜洪丽. 木粉含量对木粉/PE-HD 复合材料力学性能的影响[J]. 泰山医学院学报, 2007(4): 256-259.
Jiang Hongli. Effect of wood flour content on mechanical properties of wood flour/PE-HD composites[J]. Journal of Taishan Medical College, 2007(4): 256-259.

[9] 李东方. 聚乙烯木塑复合材料性能影响因子与界面特性研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2013.
Li Dongfang. Study on performance Influence factors and interfacial characteristic of PE wood plastic composite[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2013.

[10] Pötschke P, Villmow T, Krause B. Melt mixed PCL/MWCNT composites prepared at different rotation speeds: Characterization of rheological, thermal, and electrical properties, molecular weight, MWCNT macrodispersion, and MWCNT length distribution[J]. Polymer, 2013, 54(12): 3071-3078.

[11] Marcovich N E, Reboredo M M, Kenny J, et al. Rheology of particle suspensions in viscoelastic media. Wood flour-polypropylene melt[J]. Rheologica Acta, 2004, 43(3): 293-303.

[12] Li T Q, Wolcott M P. Rheology of wood plastics melt. Part I. Capillary rheometry of HDPE filled with maple[J]. Polymer Engineering & Science, 2005, 45(4): 549-559.

[13] Nayak S K, Mohanty S, Samal S K. Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 523(1): 32-38.

Preparation of poplar powder filled poly lactic acid composites material and application in 3D printing

XU Min, BI Yongbao, SONG Yongming

Key Laboratory of Bio-based Materials Science and Technology of Ministry of Education; Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

Abstract Currently, the constraints of the 3D printing technology is in the materials. The paper studies how to add the material by the technology of the fused deposition and the melt mixing process of the polylactic acid and the poplar wood powder composites are experimentally studied, focusing on the mixing ratio of the raw materials, the extrusion conditions and the testing mechanical properties, as well as the microstructure and the performance of the extruded composites. The results show that the amount of poplar wood powders has a significant impact on the composites. With the increasing amount of powders, the mechanical properties of the composites deteriorate. When the added amount of the ordinary poplar powders is 40%, the flexure strength, the tensile strength and the impact strength are decreased by 30.3%, 26.5% and 82.2%. When the added amount of the special poplar powders is 40%, the flexure strength, the tensile strength and the impact strength are decreased by 14.5%, 22.9% and 72.9%. From the rheological properties of the materials, it is seen that the elastic modulus and the loss modulus increase with the increase of the wood powders in a positive correlation. The viscosity of the composites fluid reduces, which suggests that the mobility gets worse and the fluid resistance increases after adding the powders. DSC detection finds that the glass-transition temperature, the crystallization temperature and the melting temperature of composites see no difference as compared to the pure PLA. The addition of wood powders only changes the melt flow but has no effect on the melting point. From the SEM, it is seen that the polylactic acid and the wood powders combine closely and mix uniformly no matter what the proportion of the raw material is. The FT-IR shows that the major groups do not change.

Keywords biomass material; polylactic acid; multiple composite; 3D printing

(编辑 祝叶华)