

微尺度 3D 打印 PCL/PLA 形状记忆聚合物热响应性能的研究

张帅龙^{a,b}, 彭子龙^{a,b,*}, 刘朝龙^{a,b}, 侯宏瑞^{a,b}

(青岛理工大学 a. 山东省增材制造工程技术研究中心; b. 山东省增材制造(3D 打印)技术与应用高校重点实验室, 青岛 266525)

摘要: 为研究聚己内酯(PCL)/聚乳酸(PLA)共混材料的热响应形状记忆性能和力学性能,通过溶液共混方法制备了不同配比 PCL/PLA 共混材料。利用电场驱动微尺度 3D 打印装置对材料进行打印,研究了打印工艺中打印气压、电压、打印速度等参数对打印线宽的影响规律。对不同 PLA 含量共混材料的力学性能和形状记忆性能进行测试。研究表明,随着 PLA 含量增加,材料的屈服强度和形状恢复率增大,断裂伸长率和形状固定率减小。PLA 含量为 50% 时材料的综合性能最优,屈服强度为 10.6 MPa,断裂伸长率为 8.6%,形状固定率为 90.0%,形状恢复率为 97.0%。同时,该共混材料有效降低了形状转变温度至 55 °C。通过打印的仿生花受温度影响绽放的案例,证明了 PCL/PLA 材料具有良好的热响应形状记忆性能。

关键词: 3D 打印; 形状记忆聚合物; 热响应性能; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4602(2025)02-0124-06

Research on the thermal response properties of microscale 3D printed PCL/PLA shape memory polymers

ZHANG Shuailong^{a,b}, PENG Zilong^{a,b,*}, LIU Chaolong^{a,b}, HOU Hongrui^{a,b}

(a. Shandong Engineering Research Center for Additive Manufacturing; b. Key Laboratory of Additive Manufacturing and Applications in Universities of Shandong, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

Abstract: To study the thermal response shape memory properties and mechanical properties of polycaprolactone (PCL)/polylactic acid (PLA) blends, PCL/PLA blends with different proportions were prepared by solution blending method. The materials were printed using an electric field-driven microscale 3D printing device, and the effects of parameters such as printing air pressure, voltage and printing speed on the printing linewidth during the printing process were investigated. The mechanical properties and shape memory properties of the blended materials with different PLA contents were tested. The results show that with an increase of PLA content, the yield strength and shape recovery rate of the material increase, while the elongation at break and shape fixation rate decrease. At a PLA content of 50%, the material exhibits optimal comprehensive performance, with a yield strength of 10.6 MPa, an elongation at break of 8.6%, a shape fixation rate of 90.0% and a shape recovery rate of 97.0%. Moreover, the blended material effectively reduces the shape transition temperature to 55 °C. The case of printed bionic flower blooming under the influence of temper-

收稿日期: 2023-12-02

基金项目: 国家自然科学基金(51875300; 51871128); 山东省自然科学基金(ZR2023ME194)

作者简介: 张帅龙(1997—), 男, 山东高密人。硕士, 研究方向为 3D 打印聚合物材料及应用。E-mail: zsl20211215@163.com。

* 通信作者: 彭子龙(1979—2024), 男, 黑龙江绥化人。博士, 教授, 主要从事 3D 打印及生物医学应用等方面的研究。

E-mail: pengzilong@qut.edu.cn。

ature proves that PCL/PLA material has good thermal response shape memory properties.

Key words: 3D printing; shape memory polymers; thermal response properties; mechanical properties

3D 打印是基于逐层打印的原理制备三维实体,因此被广泛应用于各大领域^[1]。随着技术的发展和各种材料的涌现,3D 打印通过将形状记忆材料与外部刺激相结合,实现了打印结构随时间的变形^[2-3],这种独特的优势在仿生、智能设备、生物医学等领域引起了人们的广泛关注。

形状记忆聚合物(SMPs)是形状记忆材料的一种,塑造临时形状后,当受到如热、光、电等外界刺激时,临时形状转变为初始形状^[4-6]。热驱动 SMPs 由于控制简便且易制备被广泛应用。SMPs 材料的内部一般由固定相和可逆相组成,固定相主要起到记忆和恢复初始形状的作用,可逆相起到固定临时形状的作用,在外界作用下 SMPs 可实现软化和固化状态的转变^[7]。目前阶段,在生物医学领域具有良好生物相容性的 SMPs 材料的应用研究较少。LIN 等^[8]利用聚乳酸(PLA)材料打印出线宽为 1 mm 的自膨胀血管支架,PLA 材料形状转变温度为 70 °C,但过高的温度会对人体造成伤害。材料的形状转变温度与玻璃化转变温度(T_g)一致,研究人员一般通过对材料进行改性实现 T_g 的降低。曾娇等^[9]将聚己内酯(PCL)和热塑性聚氨酯(TPU)共混改性来降低 TPU 的 T_g 。AJILI 等^[10]通过熔融混合的方法制造聚氨酯(PU)和 PCL 的混合物,这种共混物的 T_g 可降低到人体正常温度左右。但是 TPU 材料和 PU 材料存在不可降解的问题。MU 等^[11]综述了形状记忆复合材料的发展和应用,在生物相容性材料方面提出 PLA 和 PCL 具有良好的性能。

采用 PCL/PLA 材料制作器件的主要方法有熔融沉积成型(FDM)、直写(DW)、静电纺丝(electro-spinning)等。WANG 等^[12]研究了 FDM 的打印参数对 PCL/PLA 材料成形精度的影响,该技术由于喷嘴温度和打印速度导致器件表面质量差,并且喷嘴直径范围在 0.4~0.8 mm、加工线宽在 100 μm 以下的器件成型较困难。MA 等^[13]通过 DW 技术打印出不同配比的 PLA/PCL 液态材料的药物释放装置,材料的固化时间为 36 h,效率较低。朱染染等^[14]通过静电纺丝技术打印出 PLA/PCL 纳米纤维膜,该技术容易出现溶剂残留的问题。

针对上述问题,本文通过有机溶剂将 PCL 和 PLA 两种材料共混,溶剂挥发后,制备出具有良好形状记忆性能的 SMPs 材料。通过调控电场驱动微尺度 3D 打印装置的打印气压、电压和打印速度等参数,实现高效可控的高精度打印。此外,对不同配比材料的热响应形状记忆性能和力学性能进行对比,选择综合性能最佳的材料配比,打印出的仿生花具有良好的热响应形状记忆性能。

1 材料和方法

1.1 实验材料

聚己内酯(PCL):型号 Capa-6800,分子量为 40 000 Da。聚乳酸(PLA):型号 6752D,分子量为 35 000 Da。二氯甲烷(DCM):分析纯。

1.2 PCL/PLA 材料的制备

不同配比材料被命名为 $M_x\text{PLA}$, x 对应 PLA 的质量分数, $M_0\text{PLA}$ 对应纯 PCL,PLA 的添加量为 0%~60%。按照不同的配比称取不同质量的 PCL 和 PLA,分别放在 60 和 40 °C 的干燥箱中,进行 1 h 的干燥,去除表面水分。将干燥后的两种材料放入盛有 30 mL DCM 的烧杯中,并进行密封,在室温下,利用磁力搅拌器搅拌 6 h,保证两种材料的充分混合。将混合后的溶液倒入玻璃培养皿中,在 40 °C 的环境中静置 4 h,待溶剂挥发后将材料剪成条状备用。

1.3 测试与表征

应用 Olympus DSX-510 光学数字显微镜观察打印样件的线宽和微观形貌。采用 WDW 型号的万能试验机对不同配比的材料进行拉伸性能的研究。

通过“折叠-展开”的方法对所制备的样件进行形状记忆性能测试,通过固定的摄像机记录形状恢复过程。打印样件尺寸为 50 mm×4 mm×0.5 mm。测量过程中记录初始打印样件的角度 θ_{max} ,当环境温度

升温至玻璃化转变温度(T_g)时,在外力作用下将样件变形,随后将温度冷却至室温并去除外力即得到临时形状,此时样件角度记为 θ_{fixed} 。将变形后的样件再次置于 T_g 环境中,其恢复的角度记为 θ_{final} 。形状记忆性能通常由形状固定率(R_f)和形状恢复率(R_r)两个关键参数表征,其计算公式如下:

$$R_f = \frac{\theta_{\text{max}} - \theta_{\text{fixed}}}{\theta_{\text{max}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r = \frac{\theta_{\text{final}}}{\theta_{\text{max}}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 打印气压、电压、打印速度对线宽的影响

为保证打印样件线宽的一致性和稳定性,对打印气压、电压和打印速度工艺参数进行研究。选取内径0.25 mm的武藏喷嘴,料筒温度设置为130℃,喷嘴温度设置为140℃,打印高度为0.3 mm,结果如图1所示。

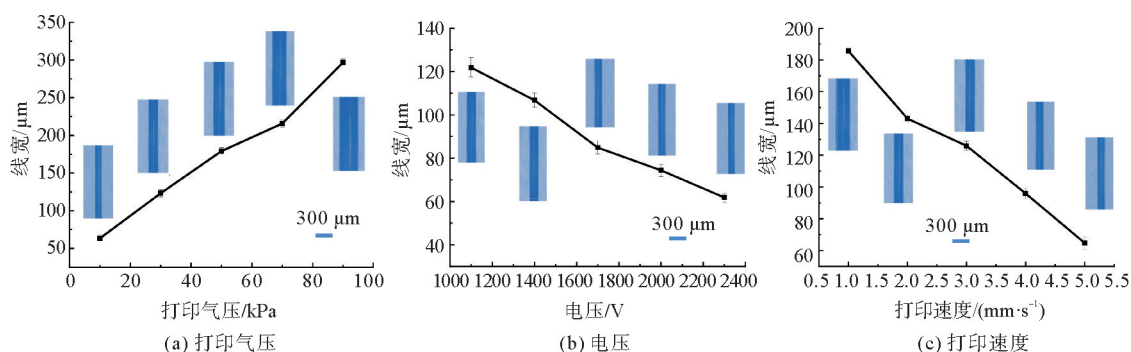


图1 打印工艺参数对线宽的影响

保持打印速度为3 mm/s,电压为1100 V不变时,由图1(a)可知,当打印气压从10 kPa增加到100 kPa时,线宽从63 μm上升到300 μm,因为随着打印气压增大,单位时间内喷嘴处的供料增加,导致线宽直径增大。保持打印气压为30 kPa,速度为3 mm/s不变时,由图1(b)中可知,当电压从1100 V增加到2300 V时,线宽从121 μm下降到62 μm,因为电压的增大导致电场强度的增加,熔融材料只需要少量的电荷就能突破喷嘴的弯液面,因此打印的线宽逐渐减小。保持打印气压为30 kPa,电压为1100 V不变时,由图1(c)可知,打印速度从1 mm/s升高至5 mm/s时,线宽从185 μm下降到64 μm,因为单位时间内的供料量是一定的,打印速度增大导致熔体材料打印轨迹增大,因此打印线径变细,速度过大将导致打印不连续现象。

通过控制打印气压、电压、打印速度工艺参数,可以打印一致性好的线宽范围在60~300 μm的高精度样件。

2.2 不同配比材料的力学性能分析

图2为不同配比PCL/PLA材料的拉伸应力-应变曲线。结果显示,纯PCL打印样件的断裂伸长率为637.1%,屈服强度为5.48 MPa,该配比材料断裂伸长率最大,证明该材料的韧性最优。随着PLA的加入,材料的屈服强度增加,断裂伸长率逐渐降低,当PLA含量达到60%时,M60PLA屈服强度能够达到11.7 MPa,相应的断裂伸长率为

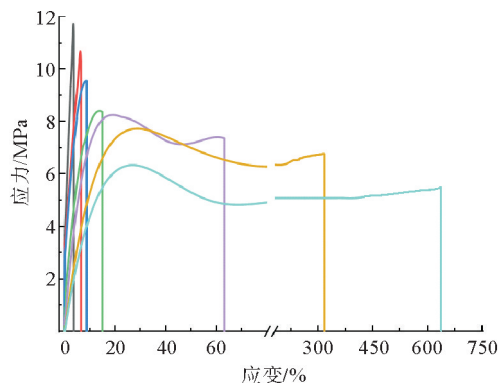


图2 PCL/PLA不同配比材料的应力-应变曲线
— M60PLA; — M50PLA; — M40PLA; — M30PLA;
— M20PLA; — M10PLA; — M0PLA

3.4%,具有明显的脆性缺点。综上,PCL 本身柔韧性好,且有很大的断裂伸长率,而随着 PLA 的加入可以显著提高 PCL 的屈服强度,PLA 含量 60%时共混材料脆性过大,因此选择 PLA 含量为 50%的共混材料,其屈服强度为 10.6 MPa,断裂伸长率为 8.6%,既具有一定强度又具备一定的韧性。

2.3 形状记忆性能分析

2.3.1 PCL/PLA 形状记忆性能原理分析

PCL/PLA 材料形状记忆性能的原理如图 3 所示,在共混材料中 PCL 作为可逆相,PLA 作为固定相,两者的结合实现共混材料的形状记忆性能,主要有以下 4 个关键状态:

在 A 状态时,环境温度 T 处于室温,材料内部可逆相和固定相都处在稳定状态,无外力作用,长条样件保持初始形状不变。

在 B 状态时,环境温度加热至玻璃转化温度 T_g 以上,长条样件在外力作用下(U 型模具)弯折成 U 型,其内部的可逆相分子链也受到外力的作用被拉伸变形。

在 C 状态时,环境温度降到室温,虽然内部的应力之间未达到平衡状态,但此时由于其内部被冻结的可逆相分子链将应力锁住,所以样件不会恢复到受力之前的状态,保持 U 形。

在 D 状态时,环境温度再次达到 T_g 以上,材料内部的分子链变松弛,应力得到释放,为形状恢复提供动力,使样件向初始形状恢复。

因此通过调整材料内部固定相和可逆相的比例,可以使材料具有良好的形状固定率和形状恢复率,实现材料良好的形状记忆性能。

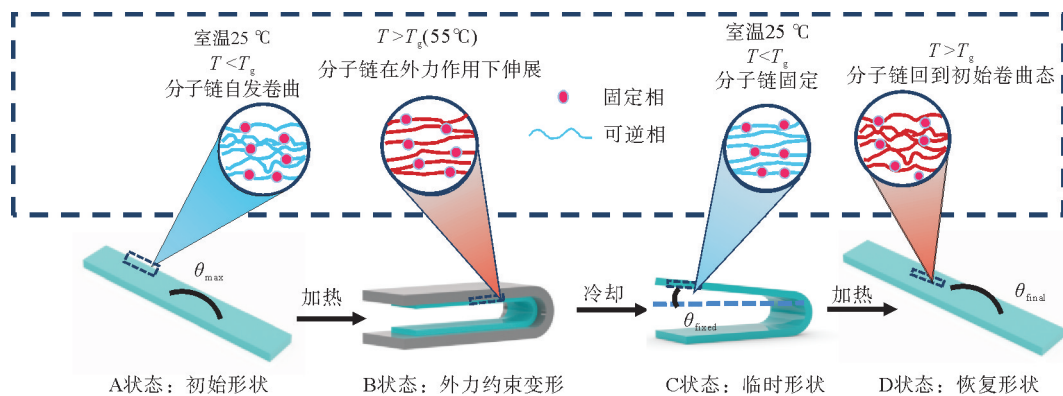


图 3 PCL/PLA 材料形状记忆测试过程中的机理示意

2.3.2 不同配比对形状记忆性能的影响

为确定形状记忆性能最优的共混材料配比,通过折叠-展开测试法,研究了不同 PLA 含量对共混材料的形状固定率、形状恢复率和形状恢复时间的影响,如图 4 所示。

随着 PLA 含量的增加共混材料的形状固定率逐渐减小。因为 PCL 作为共混材料中的可逆相,在外部刺激下对保持样件的临时形状起着主要作用,随着 PLA 含量的增加,可逆相的含量逐渐减少,所以固定形状的能力略有下降。

随着 PLA 含量的增加共混材料的形状恢复率显著增大,当 PLA 含量为 60%时,形状恢复率达到 98.2%。

原因是 PLA 作为共混材料的固定相,主要起到记忆和恢复初始形状的作用,PLA 含量的增加使材料中固定相的比例增加,导致共混材料形状恢复率增大。

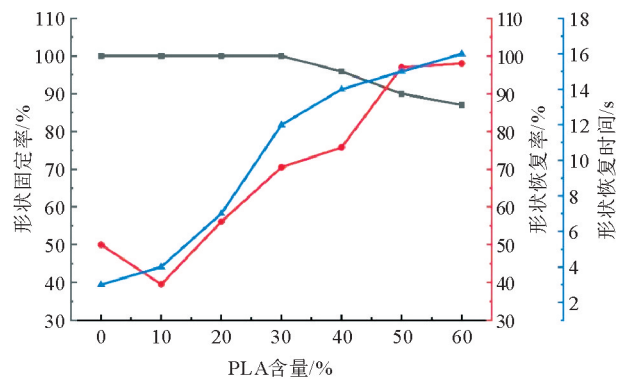


图 4 PLA 含量对形状记忆性能的影响规律

— 形状固定率; — 形状恢复率; — 形状恢复时间

纯 PCL 材料响应速度最快,形状恢复时间为 3 s,形状恢复率为 50.2%。随着 PLA 含量的逐步增加,共混材料的形状恢复时间变长,当 PLA 含量达到 60%时,共混材料的形状恢复时间为 16 s。

通过对共混材料的形状固定率和形状恢复率的综合考虑,本文选取 PCL 和 PLA 共混比例为 5 : 5 作为材料的最佳配比,其具有 97.0%的形状恢复率和 90.0%的形状固定率,形状恢复时间为 15 s。并且根据 2.2 章节力学性能的测试结果,M50PLA 共混材料具有较好的刚度和拉伸性能。

2.3.3 温度对形状记忆性能的影响

为探究温度对 M50PLA 材料形状记忆性能的影响,将打印样件放置在不同环境温度中统计恢复角度。如图 5 所示,在环境温度为 25 °C 时,样件的角度记为初始角度。随着温度的升高,恢复角度逐渐增大。

通过对恢复角度的计算得到了 M50PLA 材料在不同温度范围下的形状恢复率,整体呈稳定上升趋势,在 55 °C 下形状恢复率最大,为 97.2%,因此将该温度作为 M50PLA 的形状转变温度。相比于纯 PLA 材料 70 °C 的形状转变温度^[15],M50PLA 的形状转变温度降低了 15 °C,为一些要求低温或温和条件下的应用提供了可能性。

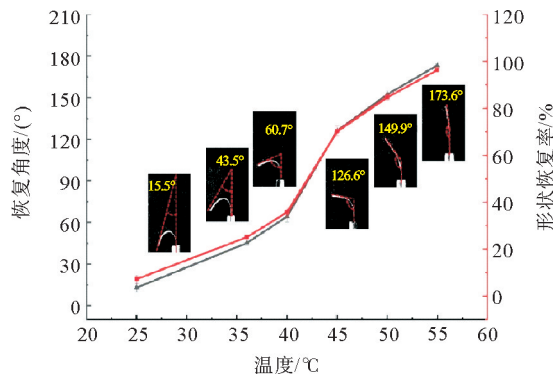


图 5 温度对形状记忆性能的影响
— 恢复角度; — 形状恢复率

3 案例研究

仿生花的制备如图 6 所示。通过编程软件对仿生花的打印路径进行设计,路径中的线间距为 0.3 mm,打印层数设置为 1,最终生成的打印轨迹如图 6(a)所示。选用工艺中的参数:料筒温度为 130 °C、喷嘴温度为 140 °C、喷嘴直径为 0.25 mm、打印速度为 3 mm/s、电压为 1100 V、打印气压为 100 kPa、打印高度为 0.3 mm。利用电场驱动微尺度 3D 打印装置成功打印出大小为 2 cm × 2 cm 单层的仿生花(图 6(b)),壁厚为 0.3 mm(图 6(c))。

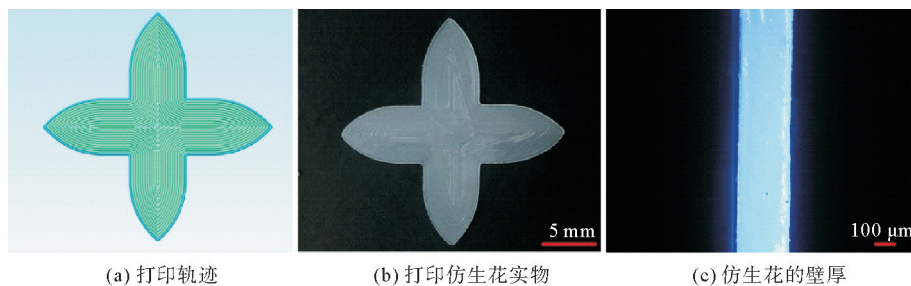


图 6 仿生花的制备

如图 7 所示,打印样件的形状类似于完全绽放的花朵。为模拟花朵开放的过程,将仿生花放入 55 °C

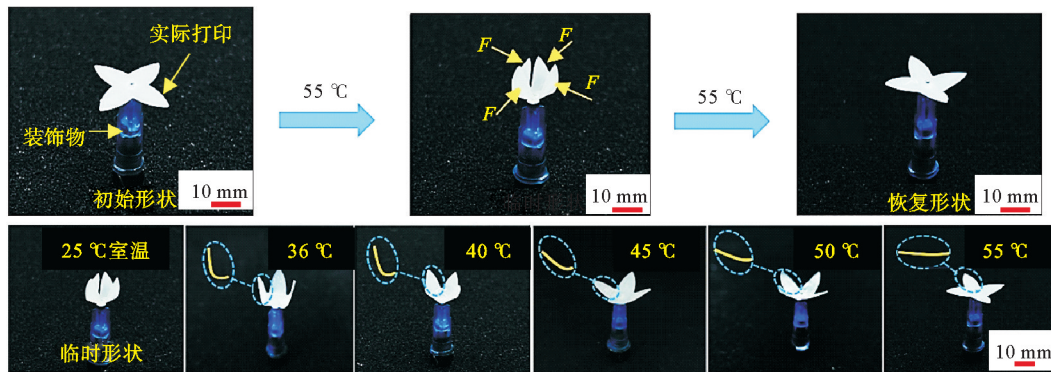


图 7 仿生花的形状记忆过程

的环境中,利用外力塑造成合拢的状态(临时形状)。不同的环境温度下仿生花的绽放角度不同,随着温度升高仿生花的绽放角度变大,在 55 °C 下仿生花具有最大的绽放角度。结果和上文温度对 M50PLA 材料的恢复角度的影响规律一致,证明该材料具有良好的形状记忆性能。

4 结论

1) 探究了不同配比 PCL/PLA 共混材料的力学性能,结果表明,PLA 含量的增加会提高 PCL/PLA 材料的屈服强度,但共混材料的断裂伸长率呈下降趋势。

2) 对不同配比 PCL/PLA 共混材料形状记忆性能进行研究,结果表明,随着 PLA 含量的提高,形状固定率有微小的下降趋势,对比纯 PCL 材料,当 PLA 含量为 60% 时,共混材料的形状恢复率为 98.2%。M50PLA 材料的形状转变温度相对纯 PLA 材料下降了 15 °C。

3) 研究了电场驱动微尺度 3D 打印装置打印 PCL/PLA 共混材料的方法,通过控制打印参数实现了 60~300 μm 线宽的稳定打印。用 M50PLA 材料打印具有形状记忆性能的仿生花,不同温度下仿生花的绽放角度的变化证明了 PCL/PLA 材料具有良好的形状记忆性能。

参考文献(References):

- [1] PARK S, SHOU W, MAKATURA L, et al. 3D printing of polymer composites: Materials, processes, and applications[J]. *Matter*, 2022, 5(1): 43-76.
- [2] JOHARJI L, MISHRA R B, ALAM F, et al. 4D printing: A detailed review of materials, techniques, and applications[J]. *Microelectronic Engineering*, 2022, 265(9): 19-39.
- [3] KHOO Z X, TEOH J E M, LIU Y, et al. 3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2015, 10(3): 103-122.
- [4] LEE A Y, AN J, CHUA C K, et al. Preliminary investigation of the reversible 4D printing of a dual-layer component[J]. *Engineering*, 2019, 5(6): 1159-1170.
- [5] MOHOL S S, SHARMA V. Functional applications of 4D printing: A review[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2021, 27(8): 1501-1522.
- [6] LEE A Y, AN J, CHUA C K, et al. Two-way 4D printing: A review on the reversibility of 3D-printed shape memory materials[J]. *Engineering*, 2017, 3(5): 663-674.
- [7] ZHANG J F, YIN Z F, REN L Q, et al. Advances in 4D printed shape memory polymers: From 3D printing, smart excitation, and response to applications[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(9): 2101568-2101585.
- [8] LIN C, ZHANG L J, LIU Y J, et al. 4D printing of personalized shape memory polymer vascular stents with negative Poisson's ratio structure: A preliminary study[J]. *Science China Technological Sciences*, 2020, 63(4): 578-588.
- [9] 曾娇,汪艳,何峻涛,等. 3D 打印具有形状记忆效应的 TPU/PCL 复合材料研究[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(9): 77-81.
ZENG Jiao, WANG Yan, HE Juntao, et al. Research on 3D printing TPU/PCL composite material with shape memory effect[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(9): 77-81.
- [10] AJILI S H, EBRAHIMI N G, SOLEIMANI M, et al. Polyurethane/polycaprolactane blend with shape memory effect as a proposed material for cardiovascular implants[J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(5): 1519-1530.
- [11] MU T, LIU L W, LAN X, et al. Shape memory polymers for composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 160(4): 169-198.
- [12] WANG Y M, WANG Y N, WEI Q H, et al. Effects of the composition ratio on the properties of PCL/PLA blends: A kind of thermo-sensitive shape memory polymer composites[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(12): 1-13. DOI:10.1007/s10965-021-02815-4.
- [13] MA S Q, JIANG Z Y, WANG M, et al. 4D printing of PLA/PCL shape memory composites with controllable sequential deformation[J]. *Bio-Design and Manufacturing*, 2021, 4(4): 867-878.
- [14] 朱染染,唐永涛,王增坤,等. 静电纺 PLA/PCL 复合纳米纤维膜的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(4): 137-141.
ZHU Ranran, TANG Yongtao, WANG Zengkun, et al. Preparation and properties of electrospun PLA/PCL composite nanofiber membranes[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(4): 137-141.
- [15] LEIST S K, GAO D, CHIOU R, et al. Investigating the shape memory properties of 4D printed polylactic acid (PLA) and the concept of 4D printing onto nylon fabrics for the creation of smart textiles[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2017, 12(4): 290-300.

(责任编辑 赵金环;英文校审 程文华)