

# 可低温打印的新型聚酯型3D打印材料的合成与性能研究

李牧瑶<sup>1</sup>, 高宇<sup>2</sup>, 郭艺烁<sup>2</sup>, 王润国<sup>2\*</sup>

(1. 首都师范大学第二附属中学, 北京 100037; 2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:**以生物基化学品1,4-丁二酸、1,4-丁二醇、1,2-丙二醇为聚合单体, 钛酸四丁酯为催化剂, 采用熔融缩聚法合成了不同醇酸摩尔比和不同1,2-丙二醇含量的聚(丁二酸-丁二醇-1,2-丙二醇) (PBSP), 研究其热学性能、热稳定性和低温3D打印性能。结果表明: 引入1,2-丙二醇可以降低聚丁二酸丁二醇酯熔点、改善熔体流动性, 得到一种适用于熔融沉积成型技术的可低温打印、无毒、可降解的3D打印材料; 当醇酸摩尔比为1.13、1,2-丙二醇占醇摩尔分数为0.1时, PBSP聚酯为实现低温3D打印的优选材料。

**关键词:**生物基聚酯; 3D打印材料; 低温打印; 熔融沉积成型

**中图分类号:** TQ334.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)05-0000-05

3D打印作为一种新型的增材制造快速成型技术, 自20世纪80年代从美国兴起后迅速发展。3D打印可应用在工业制造、文化创意和数码娱乐、航空航天、国防军工、生物医疗、消费品、建筑工程、教育、个性化定制等各大领域<sup>[1]</sup>。其基本原理是: 通过计算机将模型分成厚度为几百微米的截面, 打印机根据计算机中的截面轮廓数据将模型层层打印并逐层叠加, 最终形成完整的模型<sup>[2]</sup>。目前3D打印技术主要有分层实体成型(LOM)、立体光固化(SLA)、熔融沉积成型(FDM)、数字光处理(DLP)、选择性激光烧结(SLS)、电子束熔融成型(EBM)等<sup>[3]</sup>。而FDM是应用最广泛的3D打印方式, 尤其是家庭用桌面打印机。目前最常见的FDM打印材料是聚乳酸(PLA)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS), 虽然聚丙烯材料综合性能优异, 但由于其成型收缩率大, 熔限宽, 在3D打印领域的应用还需进一步研究<sup>[4]</sup>。此外, PLA具有可降解、打印稳定、无异味、打印制品表面光滑等优势<sup>[5]</sup>。但是, 目前PLA的打印温度为180~200℃, 打印温度偏高, 不利于家庭, 尤其是儿童进行创意打印。本研究计划基于生物基单体, 制备新型生物基聚

酯材料, 在保证一定结晶度的情况下, 有效降低生物基聚酯材料熔点, 从而实现降低打印温度的目标<sup>[6]</sup>。

生物基聚酯材料一般利用生物基化学品通过缩合聚合反应制备, 具有可降解、细胞相容性好等特点, 可分为脂肪族聚酯和脂肪族-芳香族聚酯共聚物两类<sup>[7-8]</sup>, 主要包括PLA、聚羟基脂肪酸酯、聚 $\epsilon$ -己内酯<sup>[9]</sup>、聚乙交酯<sup>[10]</sup>、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)。其中, PBS材料熔点( $T_m$ )为114℃, 力学性能与聚乙烯相近, 具有较高结晶度, 但脆性高、冲击强度差<sup>[10]</sup>。本研究以1,2-丙二醇作为共聚单体, 有效降低了聚酯材料的 $T_m$ , 成功合成了一种适用于FDM低温打印、可降解的聚酯材料, 并系统地研究其分子链结构和组成、热学性能及热稳定性。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

1,4-丁二醇、1,4-丁二酸和钛酸四丁酯(TBT), 分析纯, 阿法埃莎(中国)化学有限公司产品; 1,2-丙二醇、甲苯、三氯甲烷和甲醇(均为分析纯)、阻聚剂ZJ-705, 北京化工厂产品。

### 1.2 主要设备和仪器

Wiiibox FDM型3D打印机, 江苏海外集团(JOC)与英国锐意国际(UK Reeye International)

**作者简介:** 李牧瑶(2000—), 女, 北京人, 首都师范大学第二附属中学学生。

\*通信联系人

合作生产; TENSOR 27型傅里叶红外光谱 (FTIR) 仪, 德国布鲁克公司产品; Waters 515 HPLC pump 型凝胶渗透色谱 (GPC) 仪, 美国Waters公司产品; DSC1 STARe型差示扫描量热 (DSC) 仪和TGA-DSC1型热失重 (TG) 分析仪, 梅特勒-托利多公司产品。

### 1.3 试样制备

#### 1.3.1 催化剂制备

为保证催化剂TBT用量准确, 先将TBT溶解在适量的甲苯溶剂中, 再将1 mL的TBT甲苯溶液加入反应体系。

#### 1.3.2 聚(丁二酸/丁二醇/1,2-丙二醇) (PBSP) 的合成

以1,2-丙二醇占醇摩尔分数10%的PBSP M10 聚酯的合成为例说明试验过程。将45.26 g的1,4-丁二酸、35.15 g的1,4-丁二醇、3.30 g的1,2-丙二醇、0.033 5 g阻聚剂ZJ-705加入三口烧瓶中, 抽真空至 $-0.1$  MPa以下, 保持5 min, 通氮气至常压, 重复3次; 在氮气氛围下, 升温至 $160$  °C反应1 h, 再升温至 $180$  °C反应2 h; 降温至 $120$  °C以下, 加入总质量分数为0.001的催化剂TBT, 升温至 $220$  °C, 负压下反应4 h, 得到PBSP M10聚酯。

经GPC测试, 所合成的PBSP聚酯数均相对分子质量为3万~4万, 相对分子质量分布指数在1.7左右。1,2-丙二醇占醇摩尔分数为0.1时, 醇酸摩尔比分别采用1.05, 1.13和1.62, 相应的聚酯分别表示为PBSP R1.05, PBSP R1.13和PBSP R1.62。醇酸摩尔比为1.13时, 1,2-丙二醇占醇摩尔分数分别为0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4和0.5, 相应的聚酯分别表示为PBS, PBSP M10, PBSP M20, PBSP M30, PBSP M40和PBSP M50。

#### 1.4 测试分析

采用FTIR仪, 将被测样品与溴化钾粉末按质量比1:100的比例研磨压片后, 进行分子结构表征。采用GPC仪测试相对分子质量, 以四氢呋喃 (THF) 为洗提液, 聚苯乙烯标准样品为参考, 样品在THF中的质量浓度约 $5$  mg·mL<sup>-1</sup>。采用DSC仪, 将3~5 mg的PBSP样品在氮气气氛下先从 $30$  °C以 $20$  °C·min<sup>-1</sup>的速率升温至 $180$  °C, 保温5 min以消除样品的热历史; 再以 $10$  °C·min<sup>-1</sup>的速率降温至 $-100$  °C, 测量其结晶性; 在 $-100$  °C保温5 min

后, 再以 $10$  °C·min<sup>-1</sup>的速率升温至 $180$  °C, 测量其玻璃化转变及熔融性。采用TG仪, 将2~5 mg的PBSP样品在氮气气氛下以 $10$  °C·min<sup>-1</sup>的升温速率由 $50$  °C升温至 $550$  °C, 测定其热稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR分析

不同醇酸比PBSP聚酯的FTIR谱如图1所示。

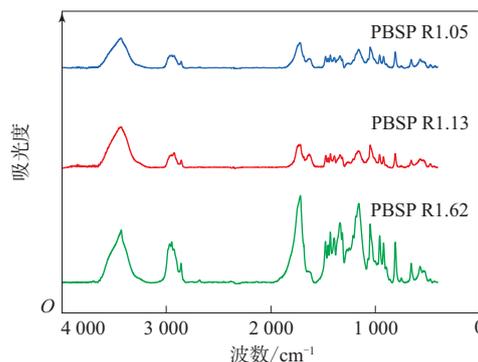


图1 不同醇酸比PBSP聚酯的FTIR谱

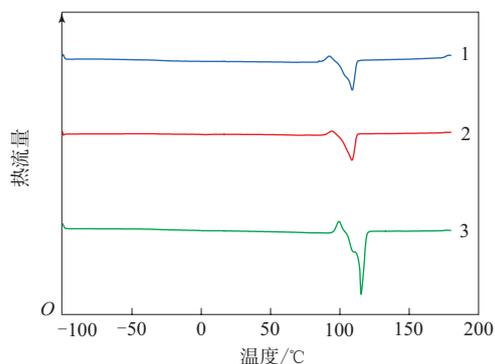
图1中,  $3431$  cm<sup>-1</sup>处是—OH形成氢键后缔合的伸缩振动峰,  $2947$ 和 $2857$  cm<sup>-1</sup>处是PBSP样品主链上的—CH<sub>2</sub>、—CH和侧链上—CH<sub>3</sub>中C—H键的对称伸缩与不对称伸缩振动峰。  $1716$ 和 $1632$  cm<sup>-1</sup>处的强峰对应PBSP样品中酯基上C=O键的伸缩振动峰。  $1475$ ,  $1428$ 和 $1390$  cm<sup>-1</sup>处是—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>和—CH中C—H键的弯曲振动峰。  $1335$ ,  $1157$ 和 $1046$  cm<sup>-1</sup>处的强峰对应酯基上C—O键的伸缩振动峰。从图1可以看出, 不同醇酸比的PBSP聚酯各个特征峰的位置没有明显差别, 说明醇酸比的不同不会改变PBSP聚酯的序列结构。同时可以看出, 随着醇酸比的增大, 酯基和C—H键对应的峰强度与—OH峰强度比增大。

### 2.2 DSC分析

#### 2.2.1 醇酸比

不同醇酸比PBSP聚酯的DSC曲线如图2所示。由DSC曲线得出的不同醇酸比PBSP聚酯的热学数据如表1所示。

从图2和表1可以看出, 在测试范围内, 没有看到明显的 $T_g$ 。PBSP聚酯的 $T_m$ 约为 $110$  °C,  $X_c$ 为 $49\%$ ~ $64\%$ 。随着醇酸比的增大, PBSP的 $T_c$ 、 $\Delta H_c$ 的绝对值和 $T_{cc}$ 增大。从图2可以看出, 在熔融峰前均有一个很小的冷结晶峰, 说明在 $10$  °C·min<sup>-1</sup>



1—PBSP R1.05; 2—PBSP R1.13; 3—PBSP R1.62。

图2 不同醇酸比PBSP聚酯的DSC曲线

表1 不同醇酸比PBSP聚酯的热学数据

项 目	PBSP R1.05	PBSP R1.13 (PBSP M10)	PBSP R1.62
$T_g^{1)}/^{\circ}\text{C}$	—	—	—
$T_m/^{\circ}\text{C}$	108.9	108.59	115.26
$\Delta H_m^{2)}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	56.33	54.63	69.55
$X_c^{3)}/\%$	51.2	49.7	63.2
$T_c^{4)}/^{\circ}\text{C}$	64.93	68.25	76.66
$\Delta H_c^{5)}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	-59.81	-61.78	-66.66
$T_{cc}^{6)}/^{\circ}\text{C}$	92.35	94.16	99.37
$\Delta H_{cc}^{7)}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	-9.21	-6.25	-10.03

注: 1) 玻璃化温度; 2) 熔融焓; 3) 结晶度; 4) 结晶温度; 5) 结晶焓; 6) 冷结晶温度; 7) 冷结晶焓。

表2 不同1,2-丙二醇用量PBSP聚酯的热学数据

项 目	PBS	PBSP M10	PBSP M20	PBSP M30	PBSP M40	PBSP M50
$T_g/^{\circ}\text{C}$	—	—	—	-25.65	-28.09	-24.48
$T_m/^{\circ}\text{C}$	115.17	108.59	101.85	89.95	72.01	—
$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	66.09	54.63	49.31	35.61	21.48	—
$X_c/\%$	60.1	49.7	44.8	32.4	19.5	—
$T_c/^{\circ}\text{C}$	73.81	68.25	55.27	27.6	—	—
$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	-66.01	-61.78	-56.51	-39.25	—	—
$T_{cc}/^{\circ}\text{C}$	99.51	94.16	85.76	68.61	36.96	—
$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	-9.05	-6.25	-3.91	-0.40	-21.28	—

醇摩尔分数达到0.5时, 已经没有明显的结晶峰, 聚酯为无定形结构。由此可知, 1,2-丙二醇的引入提高了PBSP聚酯分子链的非规整性, 实现了从结晶塑料向无定形弹性体材料的转变。熔点的降低则可以尝试在更低的温度下实现3D打印。

## 2.3 TG分析

### 2.3.1 醇酸比的影响

不同醇酸比PBSP聚酯的TG曲线如图4所示, 热稳定性数据如表3所示。

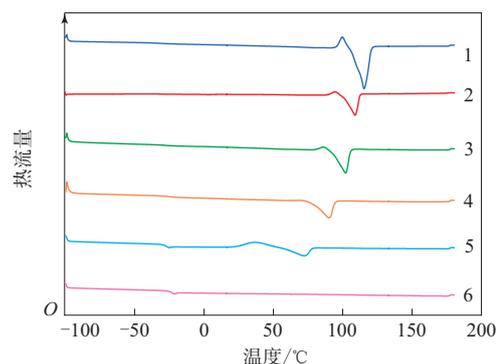
从图4可以看出, 所有PBSP聚酯样品都是典

型的进一步降解, 说明不同组成的PBSP聚酯热分解机理是相同的。PBSP的 $T_0$ 在350 °C左右, 随着1,2-丙二醇用量的增大,  $T_0$ 仅仅很小的降低趋势,  $T_{d,max}$ 也变化不大, 说明PBSP的 $T_{d,max}$ 和降解速率基本不受醇酸比变化的影响。从表3可以看到, 不同醇酸比PBSP聚酯的 $T_0$ 都在340 °C以上, 因此, 在打印温度下能够保持稳定。

### 2.2.2 1,2-丙二醇用量

不同1,2-丙二醇用量PBSP聚酯的DSC曲线如图3所示, 由DSC曲线得出的不同1,2-丙二醇用量PBSP聚酯的热学数据如表2所示。

从图3和表2可以看出, 随着1,2-丙二醇用量的增大,  $T_m$ ,  $\Delta H_m$ 和 $X_c$ 逐渐降低。在1,2-丙二醇占



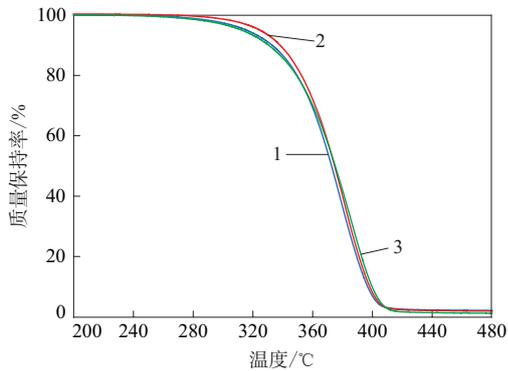
1—PBS; 2—PBSP M10; 3—PBSP M20; 4—PBSP M30; 5—PBSP M40; 6—PBSP M50。

图3 不同1,2-丙二醇用量PBSP聚酯的DSC曲线

型的进一步降解, 说明不同组成的PBSP聚酯热分解机理是相同的。PBSP的 $T_0$ 在350 °C左右, 随着1,2-丙二醇用量的增大,  $T_0$ 仅仅很小的降低趋势,  $T_{d,max}$ 也变化不大, 说明PBSP的 $T_{d,max}$ 和降解速率基本不受醇酸比变化的影响。从表3可以看到, 不同醇酸比PBSP聚酯的 $T_0$ 都在340 °C以上, 因此, 在打印温度下能够保持稳定。

### 2.3.2 1,2-丙二醇用量

不同1,2-丙二醇用量PBSP聚酯的TG曲线如图5所示, 热稳定性数据如表4所示。



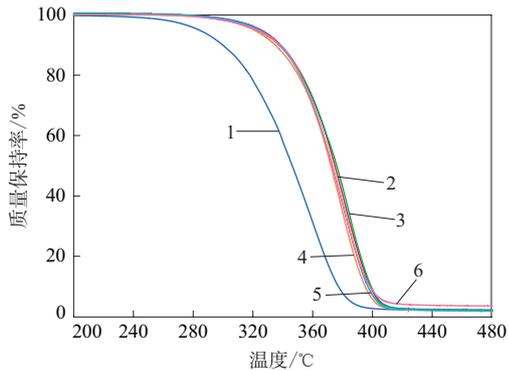
注同图1。

图4 不同醇酸比PBSP聚酯的TG曲线

表3 不同醇酸比PBSP聚酯的热稳定性数据

项 目	PBSP R1.05	PBSP R1.13 (PBSP M10)	PBSP R1.62
$T_0^{1)}/^{\circ}\text{C}$	345.60	348.30	346.93
$T_{d,max}^{2)}/^{\circ}\text{C}$	378.80	381.38	385.87
残余质量/%	2.40	2.24	1.48

注:1)初始分解温度;2)最大降解速率温度。



注同图3。

图5 不同1,2-丙二醇用量PBSP聚酯的TG曲线

表4 不同1,2-丙二醇用量PBSP聚酯的热稳定性数据

项 目	PBS	PBSP M20	PBSP M30	PBSP M40	PBSP M50
$T_0/^{\circ}\text{C}$	306.81	350.71	346.53	346.50	345.97
$T_{d,max}/^{\circ}\text{C}$	364.72	384.07	378.57	381.32	379.32
残余质量/%	1.84	2.18	1.82	1.87	3.59

从图5和表4可以看出,1,2-丙二醇用量对PBSP聚酯热稳定性影响不大,PBSP的 $T_0$ 在350 $^{\circ}\text{C}$ 左右,仍具有较好的热性能。随着1,2-丙二醇用量的增大, $T_0$ 仅有很小的降低, $T_{d,max}$ 也变化很小。

## 2.4 PBSP M10和PBSP M20用于3D打印分析

尝试使用PBSP样品进行3D打印。研究发现,

PBSP M20和PBSP M10能够进行3D打印,其余样品由于结晶度较低,无法实现3D打印。

采用PBSP M20进行3D打印的照片如图6所示。PBSP M20可以较顺利地进行打印,打印温度为125 $^{\circ}\text{C}$ ,由于PBSP M20的1,2-丙二醇用量比PBSP M10的大,在熔融状态下,其粘性较大。在打印过程中,不送丝时喷头残留的物料会拉成细丝粘连在已打印好的制品上,使每层打印表面均粘有不规则的细丝,影响精度和层间结合性。在打印制品过程中,底部衬垫从蓝色地板上脱落,造成打印无法继续进行。

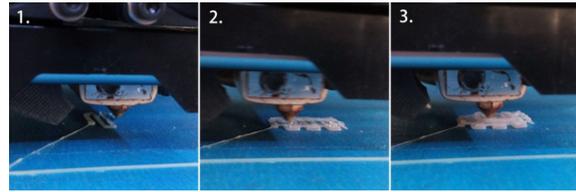


图6 采用PBSP M20聚酯进行3D打印

采用PBSP M10进行3D打印的照片见图7, PBSP M10可以很顺利地进行打印,主要原因是该样品结晶度高,在熔融状态下流动性好。采用PBSP M10材料打印的制品见图8。PBSP M10是实现低温3D打印的优选材料,能够在125 $^{\circ}\text{C}$ 进行

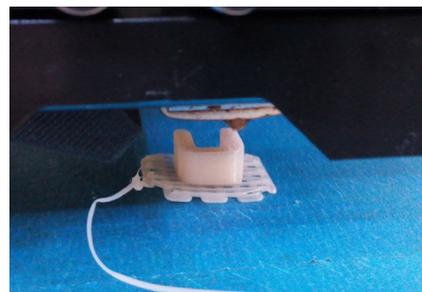


图7 采用PBSP M10聚酯进行3D打印



图8 采用PBSP M10聚酯打印的制品

流畅打印, PBSP M10的打印温度明显低于传统的 PLA (180~200 °C)、ABS (215 °C)、高密度聚乙烯 (220~260 °C)、聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯 (230~250 °C) 等FDM用打印材料。

### 3 结论

随着1,2-丙二醇用量的增大, PBSP聚酯的熔点、熔融焓和结晶度逐渐降低, 热稳定性基本无变化, 在1,2-丙二醇占醇摩尔分数增大到0.5时, PBSP结晶消失, 转变为弹性体材料。PBSP聚酯的起始分解温度在350 °C左右, 具有较好的热稳定性, 所用聚合单体均可通过生物发酵获得, 具有环境友好性。经过打印研究, PBSP M10是实现低温3D打印的优选材料, 能够在125 °C进行流畅打印, 明显低于PLA和ABS等常规材料的打印温度。下一步将继续优化聚酯结构和合成工艺, 争取将打印温度控制在100 °C以内。

### 参考文献:

[1] 王忠宏, 李扬帆, 张曼茵. 中国3D打印产业的现状及发展思路[J].

经济纵横, 2013(1):90-93.

[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, 11(26):3-5.

[3] 李轩, 莫红, 李双双, 等. 3D打印技术过程控制问题研究进展[J]. 自动化学报, 2016, 42(7):983-1003.

[4] 许家萁, 韩凯, 张继川. 3D打印用聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(7):414-417.

[5] 金泽枫, 金杨福, 周密, 等. 基于FDM聚乳酸3D打印材料的工艺性能研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(2):67-70.

[6] Weti T, Lei L J, Kang H L, et al. Tough Bio-based Elastomer Nanocomposites with High Performance for Engineering Applications[J]. Advanced Engineering Materials, 2012, 14(1-2):112-118.

[7] 麦晓君, 王洋洋. 生物基聚酯高分子材料的分类、制备及问题研究[J]. 科技视界, 2017(8):37-38.

[8] 芦长椿. 生物基聚酯及其纤维的技术发展现状[J]. 纺织导报, 2013(2):35-40.

[9] 张俊, 肖艳, 徐衡, 等. 官能团化聚己内酯的制备及其生物应用[J]. 高分子通报, 2017, 30(9):13-26.

[10] 房鑫脚. 可降解聚乙交酯及其共聚物的研究进展[J]. 科技创新导报, 2015, 14(4):45.

[11] 张昌辉, 赵霞, 黄继涛. PBS基聚酯合成工艺的研究进展[J]. 塑料, 2008, 37(3):8-10.

收稿日期:2018-03-07

## Synthesis and Properties of Novel Polyester Materials Used in Low Temperature 3D Printing

LI Muyao<sup>1</sup>, GAO Yu<sup>2</sup>, GUO Yishuo<sup>2</sup>, WANG Runguo<sup>2</sup>

(1. The Second High School Attached to Capital Normal University, Beijing 100037, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Biobased polyester poly (succinic-butenediol-1, 2-propanediol) (PBSP) was synthesized by melting condensation polymerization from succinic acid, butanediol and 1, 2-propanediol with different acid/alcohol mole ratios and different 1, 2-propanediol contents, and tetrabutyl titanate was used as catalyst. The thermal properties, thermal stabilities and 3D printing properties of PBSP were studied. With the incorporation of 1, 2-propanediol, the melting temperature of PBSP was decreased and the flowability was improved. Obtained a novel, featured low temperature printing, non-toxic and degradable 3D printing polyester applied to fused depositing modeling technology. The optimized acid/alcohol mole ratio was 1.13 and 1,2-propanediol mole fraction content was 0.1.

**Keywords:** biobased polyester; 3D printing material; low temperature printing; fused depositing modeling