



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107573660 A

(43)申请公布日 2018.01.12

(21)申请号 201710828358.7

B33Y 70/00(2015.01)

(22)申请日 2017.09.14

(71)申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

(72)发明人 徐福建 杨济豪 段顺

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 张立改

(51) Int. Cl.

C08L 67/04(2006.01)

C08L 3/02(2006.01)

C08K 5/20(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C08K 5/098(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种低温FDM型生物医用可降解3D打印材料、制备及应用

(57)摘要

一种低温FDM型生物医用可降解3D打印材料、制备及应用,属于3D打印领域。该材料采用PCL、淀粉(马铃薯淀粉、玉米淀粉或可溶性淀粉等)、EBS、SiO₂、硬脂酸镁为原料,制备方法是通过双螺杆将PCL母粒与淀粉、EBS、SiO₂、硬脂酸镁等填料按照一定比例熔融混合后,粉碎造粒,再通过单螺杆挤出,拉伸成为尺寸均一合适的线材,再使用FDM型3D打印机进行打印。本发明工艺简单易行,制备成本低,打印精度高,并且其对3D打印设备要求度低,选择性广,一般家用FDM型3D打印机亦可使用,并且材料具有可降解性,并为开发生物医用FDM型3D打印材料提供了基础,在3D打印领域具有重要的价值与意义。

1. 一种低温FDM型生物医用可降解3D打印材料,其特征在于,其原料组成质量百分含量包括如下:聚己内酯(PCL)母粒80-90%,淀粉1-15%,EBS 1-5%,SiO₂ 1-5%,硬脂酸镁1-5%,上述五种原料的质量百分比之和≤100%。

2. 按照权利要求1所述的一种低温FDM型生物医用可降解3D打印材料,其特征在于,聚己内酯(PCL)母粒85-90%,马铃薯淀粉7-10%或玉米淀粉6-9%或可溶性淀粉9-11%,EBS 2-4%,SiO₂ 2-3%,硬脂酸镁2-5%。

3. 按照权利要求1或2所述的一种低温FDM型生物医用可降解3D打印材料,其特征在于,淀粉为马铃薯淀粉、玉米淀粉或可溶性淀粉中的一种或几种。

4. 按照权利要求1或2所述的一种低温FDM型生物医用可降解3D打印材料,其特征在于,线材直径尺寸为1.65-1.75mm。

5. 权利要求1-4任一项所述的低温FDM型生物医用可降解3D打印材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 称取一定量的PCL母粒以及淀粉和SiO₂、硬脂酸镁,混合后,对其搅拌,使其初步混合均匀,再使用双螺杆挤出机在合适条件下熔融共混;冷却后,将制得的复合材料粉碎造粒;

(2) 将步骤(1)所得粒料于单螺杆挤出机中熔融挤出,通过牵引机的牵引,形成尺寸合适均一的线材。

6. 按照权利要求5的方法,其特征在于,双螺杆挤出机加工温度为45-100℃,螺杆转速为10-30rpm。

7. 按照权利要求5的方法,其特征在于,单螺杆挤出机加工温度为65-90℃,螺杆转速为20-50rpm。

8. 权利要求1-4任一项所述的低温FDM型生物医用可降解3D打印材料的应用,其特征在于,作为FDM型3D打印机耗材,打印模型与工程元件。

9. 权利要求1-4任一项所述的低温FDM型生物医用可降解3D打印材料的应用,其特征在于,打印条件范围:喷口温度80-90℃,底板温度20-35℃,喷口移动速度及进丝速度分别小于40mm/s、90mm/s。

一种低温FDM型生物医用可降解3D打印材料、制备及应用

技术领域

[0001] 本发明属于3D打印领域,具体涉及一种生物医用可降解低温FDM型3D打印材料的制备及其应用打印条件。

背景技术

[0002] 熔融沉积成型法(FDM,Fused Deposition Modeling),这种工艺是通过将丝状材料如热塑性塑料、蜡或金属的熔丝从加热的喷嘴挤出,按照零件每一层的预定轨迹,以固定的速率进行熔体沉积。每完成一层,工作台下降一个层厚进行迭加沉积新的一层,如此反复最终实现零件的沉积成型。FDM工艺的关键是保持半流动成型材料的温度刚好在熔点之上(比熔点高1℃左右)。FDM技术具有材料利用率高、材料成本低、可选材料种类多的优点,适合于产品的概念建模及形状和功能测试。熔融沉积成型在3D打印领域有着至关重要的地位。这是由于它成型方式较为简单,成型精度高,打印模型硬度好,推广性较强,不依靠激光作为成型能源,打印设备的成本较低,从而成为目前最流行的3D打印技术。

[0003] 但常用的FDM型3D打印热塑性材料如PLA、ABS和PC等打印温度均在200℃以上,成型温度较高,而高温意味着高能耗以及低安全性,特别是在家庭环境中使用时,容易对儿童等自我保护能力较差的人群造成危害。更重要的是,较高的加工温度也限制了向3D打印材料内添加各类功能性活性物质,这极大的限制了功能性材料的开发。同时,这些材料生物相容性与可降解性较差,这限制了3D打印在生物医用领域的应用,不可降解材料也易造成环境污染。例如专利公开号CN106928671A“一种高强度形状记忆性3D打印生物塑料以及制备方法”中开发3D打印耗材其加工温度及使用温度均在180℃以上,这极大的限制了其生物功能性的进一步开发。

[0004] PCL是一种线性脂肪族聚酯,室温下为半结晶状态,其熔点(59-64℃)也相对较低。这些基本性质赋予它良好的生物相容性、柔韧性、加工性,并具有良好的生物可降解性,这些都是PCL可以作为生物功能化可降解低温FDM型3D打印材料的良好基础。但是,单纯的PCL作为3D打印材料来说,存在凝固慢、熔体强度低、不易成型等问题,导致目前并没有可用于FDM型3D打印的PCL材料。例如专利公开号CN106474566A“一种3D打印PCL/Hap复合材料及其制备方法、用途、打印方法”中所开发的PCL/Hap复合材料,虽然实现了低温3D打印,但其材质为浆料,需特制3D打印机才能使用,并且操作复杂,不易实施,这大大限制了低温3D打印材料的推广。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对PCL FDM型3D打印存在的问题,提供一种可在低温下FDM型生物医用可降解3D的复合材料及制备方法。本方法使用天然可降解材料——淀粉为成核促进剂,通过促进PCL结晶的方式,促进PCL成型,以提高材料的3D打印性能,同时保留材料良好的生物相容性与可降解性。本方法通过双螺杆将PCL母粒与填料熔融混合,粉碎造粒后,再通过单螺杆挤出,拉伸成为3D打印线材。

[0006] 本发明采用的技术方案如下：

[0007] 一种低温FDM型生物医用可降解3D打印材料，其原料组成质量百分含量包括如下：聚己内酯(PCL)母粒80-90%，例如80%、82%、84%、86%、88%、90%等，淀粉1-15%，例如1%、3%、5%、7%、9%、11%、13%、15%等，EBS 1-5%，例如1%、2%、3%、4%、5%等，SiO₂ 1-5%，例如1%、2%、3%、4%、5%等，硬脂酸镁1-5%，例如1%、2%、3%、4%、5%等，上述五种原料的质量百分比之和≤100%。

[0008] 淀粉优选为马铃薯淀粉、玉米淀粉或可溶性淀粉中的一种或几种；

[0009] 进一步优选的是，聚己内酯(PCL)母粒85-90%，马铃薯淀粉7-10%或玉米淀粉6-9%或可溶性淀粉9-11%，EBS 2-4%，SiO₂ 2-3%，硬脂酸镁2-5%。上述五种原料的质量百分比之和≤100%。其中填料浓度过低则材料成型慢，打印不易成形。填料浓度过高则材料粘度过大，难以通过喷口尖端，打印不够顺畅。

[0010] 上述低温FDM型生物医用可降解3D打印材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

[0011] (1) 称取一定量的PCL母粒以及淀粉(马铃薯淀粉、玉米淀粉以及可溶性淀粉等)、EBS(亚乙基双硬脂酰胺)和SiO₂、硬脂酸镁，混合后，对其搅拌，使其初步混合均匀，再使用双螺杆挤出机在合适条件下熔融共混；冷却后，将制得的复合材料粉碎造粒；

[0012] (2) 将步骤(1)所得粒料于单螺杆挤出机中熔融挤出，通过牵引机的牵引，形成尺寸合适均一的线材。

[0013] 优选的是，双螺杆挤出机加工温度为45-100℃，螺杆转速为10-30rpm。

[0014] 优选的是，单螺杆挤出机加工温度为65-90℃，螺杆转速为20-50rpm。

[0015] 优选的是，线材直径为1.65-1.75mm。

[0016] 低温FDM型3D打印材料的应用，作为FDM型3D打印机耗材，打印模型与工程元件。

[0017] 复合材料FDM型3D打印条件范围：喷口温度80-90℃，底板温度20-35℃，喷口移动速度及进丝速度分别小于40mm/s、90mm/s。

[0018] 本发明的低温FDM型3D打印材料用于3D打印，与之前的文献报道相比，具有如下优点：

[0019] (1) 本发明成功研发了可在低温下(80-90℃)进行3D打印的复合材料。该材料打印温度低，精度高，打印性能较好。

[0020] (2) 本发明制备方法简单易行，条件可控，制备成本低。

[0021] (3) 本发明制作的低温3D打印耗材对3D打印设备要求度低，选择性广，一般家用FDM型3D打印机亦可使用。

[0022] (4) 本发明所使用的主要原料PCL和淀粉均为可降解材料，产品可降解，不会造成塑料污染。并且生物相容性良好，可用于医疗用途。

附图说明

[0023] 图1为本发明所制备的低温FDM型3D打印线材图；

[0024] 图2为本发明制备的低温FDM型3D打印线材较纯PCL打印效果对比图。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明作进一步说明,但本发明并不限于以下实施例。

[0026] 实施例1

[0027] 称取80g PCL母粒置于250mL烧杯中,再分别称取、加入5g玉米淀粉、5g EBS、5g SiO₂和5g硬脂酸镁。使用搅拌器将其混合均匀。

[0028] 将混合物于双螺杆挤出机中,通过熔融共混的方式,使PCL与填料充分共混。分别设定双螺杆挤出机一区、二区、三区以及四区温度为50、75、100和75℃。设定螺杆转速为20rpm。共混结束后,再将做好的材料粉碎造粒。

[0029] 将制备好的粒料,使用单螺杆挤出机熔融挤出,通过牵引机牵引,形成尺寸均一的线材。设定单螺杆挤出机一区、二区温度分别为80和85℃,螺杆转速为30rpm,线材尺寸为1.70-1.75mm。

[0030] 通过FDM型3D打印机进行打印时,设定3D打印机参数如下:喷口温度85℃,底板温度35℃,喷口移动速度及进丝速度分别为40mm/s、90mm/s。

[0031] 实施例2

[0032] 称取82g PCL母粒置于250mL烧杯中,再分别称取、加入8g马铃薯淀粉、2g EBS、3g SiO₂和5g硬脂酸镁。使用搅拌器将其混合均匀。

[0033] 将混合物于双螺杆挤出机中,通过熔融共混的方式,使PCL与填料充分共混。分别设定双螺杆挤出机一区、二区、三区以及四区温度为60、75、90和75℃。设定螺杆转速为20rpm。共混结束后,再将做好的材料粉碎造粒。

[0034] 将制备好的粒料,使用单螺杆挤出机熔融挤出,通过牵引机牵引,形成尺寸均一的线材。设定单螺杆挤出机一区、二区温度分别为80和85℃,螺杆转速为30rpm,线材尺寸为1.70-1.75mm。

[0035] 通过FDM型3D打印机进行打印时,设定3D打印机参数如下:喷口温度85℃,底板温度35℃,喷口移动速度及进丝速度分别为40mm/s、90mm/s。

[0036] 实施例3

[0037] 称取84g PCL母粒置于250mL烧杯中,再分别称取、加入6g可溶性淀粉、4g EBS、3g SiO₂和3g硬脂酸镁。使用搅拌器将其混合均匀。

[0038] 将混合物于双螺杆挤出机中,通过熔融共混的方式,使PCL与填料充分共混。分别设定双螺杆挤出机一区、二区、三区以及四区温度为50、70、90和75℃。设定螺杆转速为15rpm。共混结束后,再将做好的材料粉碎造粒。

[0039] 将制备好的粒料,使用单螺杆挤出机熔融挤出,通过牵引机牵引,形成尺寸均一的线材。设定单螺杆挤出机一区、二区温度分别为80和85℃,螺杆转速为40rpm,线材直径尺寸为1.70-1.75mm。

[0040] 通过FDM型3D打印机进行打印时,设定3D打印机参数如下:喷口温度85℃,底板温度20℃,喷口移动速度及进丝速度分别为40mm/s、90mm/s。

[0041] 实施例4

[0042] 称取86g PCL母粒置于250mL烧杯中,再分别称取、加入4g马铃薯淀粉、3g EBS、3g SiO₂和4g硬脂酸镁。使用搅拌器将其混合均匀。

[0043] 将混合物于双螺杆挤出机中,通过熔融共混的方式,使PCL与填料充分共混。分别设定双螺杆挤出机一区、二区、三区以及四区温度为60、70、90和75℃。设定螺杆转速为

20rpm。共混结束后,再将做好的材料粉碎造粒。

[0044] 将制备好的粒料,使用单螺杆挤出机熔融挤出,通过牵引机牵引,形成尺寸均一的线材。设定单螺杆挤出机一区、二区温度分别为70和75℃,螺杆转速为30rpm,线材尺寸为1.70-1.75mm。

[0045] 通过FDM型3D打印机进行打印时,设定3D打印机参数如下:喷口温度85℃,底板温度35℃,喷口移动速度及进丝速度分别为40mm/s、90mm/s。

[0046] 实施例5

[0047] 称取88g PCL母粒置于250mL烧杯中,再分别称取、加入9g可溶性淀粉、1g EBS、1g SiO₂和1g硬脂酸镁。使用搅拌器将其混合均匀。

[0048] 将混合物于双螺杆挤出机中,通过熔融共混的方式,使PCL与填料充分共混。分别设定双螺杆挤出机一区、二区、三区以及四区温度为55、75、90和75℃。设定螺杆转速为25rpm。共混结束后,再将做好的材料粉碎造粒。

[0049] 将制备好的粒料,使用单螺杆挤出机熔融挤出,通过牵引机牵引,形成尺寸均一的线材。设定单螺杆挤出机一区、二区温度分别为80和85℃,螺杆转速为30rpm,线材尺寸为1.70-1.75mm。

[0050] 通过FDM型3D打印机进行打印时,设定3D打印机参数如下:喷口温度85℃,底板温度25℃,喷口移动速度及进丝速度分别为30mm/s、60mm/s。

[0051] 实施例6

[0052] 称取90g PCL母粒置于250mL烧杯中,再分别称取、加入5g玉米淀粉、3g EBS、1g SiO₂和1g硬脂酸镁。使用搅拌器将其混合均匀。

[0053] 将混合物于双螺杆挤出机中,通过熔融共混的方式,使PCL与填料充分共混。分别设定双螺杆挤出机一区、二区、三区以及四区温度为55、75、85和75℃。设定螺杆转速为20rpm。共混结束后,再将做好的材料粉碎造粒。

[0054] 将制备好的粒料,使用单螺杆挤出机熔融挤出,通过牵引机牵引,形成尺寸均一的线材。设定单螺杆挤出机一区、二区温度分别为70和75℃,螺杆转速为40rpm,线材尺寸为1.70-1.75mm。

[0055] 通过FDM型3D打印机进行打印时,设定3D打印机参数如下:喷口温度90℃,底板温度20℃,喷口移动速度及进丝速度分别为20mm/s、40mm/s。

[0056] 上述实施所制备的低温FDM型3D打印线材可参见图1;本发明实施例制备的低温FDM型3D打印线材打印效果以及纯PCL打印效果见图2。



图1

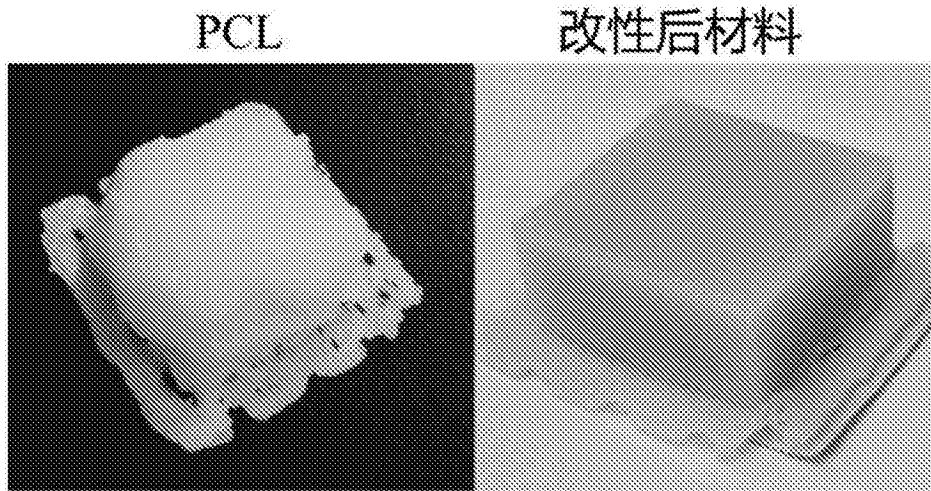


图2