

3D 列印線材 PLA 之性質分析

聖約翰科技大學 夏武彬
臺北市立南港高級工業職業學校 圖書館主任 丁一能 推薦

摘 要

3D 列印 (3D-printing) 有著強大的市場潛力，未來應用也相當廣泛。本文探討市售 3D 列印原材 PLA(聚乳酸)，在不同列印溫度、列印速度下，是否會影響其精度、彈性與形狀記憶等特性。

結果顯示，擠壓過程中試片有發生斷裂情形，因 PLA 本身為脆性材料，故斷裂為正常現象，將不列入考量範圍。在不同列印溫度與速度下，其精度幾乎達到 99%，誤差仍於範圍內，回彈量約 80%，也是不錯的表現，故在不同列印溫度、列印速度下並不會有效的影響其精度與彈性。形狀記憶特性其回復量都接近了 95%。同時動態機械分析結果顯示，在不同赫茲 (Hz) 下，其損耗模數與儲存模數均在 62°C 處產生變化。經由動態機械分析的佐證下，其形狀記憶的發生屬於機械性質，並不會因為在不同列印溫度、列印速度下而改變。

關鍵字：3D 列印 (3D-printing)、聚乳酸 (PLA)、形狀記憶 (Shape-memory)

壹、前言

近年來環保意識抬頭，高分子材料逐漸受到重視，其中 PLA 更是近年來發展的一大重點。PLA 是重要的乳酸衍生物，是以玉米提煉的化學可分解高分子材料，具有無毒、無刺激性、生物相容性好、形狀記憶、強度高和可生物分解及吸收等特點，不會汙染環境，是目前最有發展前途的可生物分解高分子材料。

3D 列印 (3D-printing)，是屬於快速成形技術的一種，它是透過電腦輔助設計或電腦動畫建模軟體為基礎，利用粉末狀金屬或塑料等可粘合材料，透過逐層堆疊累積的方式 (additive manufacturing) 來製造物件的技術。在過去模具製造、工業設計等領域被用於製造模型，現正逐漸用於一些產品的直接製造。特別是一些高價值應用，已經有使用這種技術列印而成的零件，意味著 3D 列印這項技術的普及。

3D 列印將引爆第三次工業革命，專家認為 3D 列印是一顛覆性的技術，但其實 3D 列印早在 1982 年就出現了，醫療工業、國防工業、汽車製造等，都是 3D 列印的早期應用範疇。傳統的模式製作往往先需要模具，需要耗費大量時間，且模具的製造成本往往較高。快速成型技術的單一成品製作成本，往往高於使用模具進行批次生產的平均成本，但是無需模具的一次性投資，對於只需要小規模生產的情況，譬如在新產品開發中的設計模型，使用快速成型技術可以降低成本。

本文所選的材料 PLA 為高分子材料，高分子材料能在不被破壞下改變被其形狀，再經加熱後延伸回原來的形狀，擁有形狀記憶特性。

本文將運用 3D 列印，在相同材料下，改變其列印速度與列印溫度，探討其精度、彈性與形狀記憶的特性。

貳、實驗設備與方法

一、實驗設備

本文在這次實驗選用動態機械性質分析儀、3D 列印機、影像測量儀。

(一) 動態機械性質分析儀

研究高分子動態力學性能的儀器很多，常用的有 4 種類型：自由振動、強迫共振、強迫非共振、聲波傳播。4 種測量方法適用的頻率是不同的，動態機械分析為量測試片接受一個週期性的正弦波震盪力，由試片所受到應力時所測得的響應，獲得應力、應變、角頻率、相位角 (phase angle) 等參數，進而求得材料之模數、黏度、損失正切等。

動態機械分析的量測過程為週期性的施加一簡諧負載，則彈性行為、黏性行為為各自呈現不同的回應，其應力-應變響應示意圖，如圖 1 所示。在彈性材料中其應力與應變為同相，黏性材料應力與應變為有 90° 之相差，黏彈性材料則是介於兩者之間 ($0^\circ \sim 90^\circ$)。一般而言，動態機械分析檢測出結果以複數模數 (complex modulus) 之形式表示，複數定義為：

$$E^* = E' + iE'' \quad (1)$$

實數部份為儲存模數 (storage modulus)，虛數部分為損耗模數 (loss modulus)，而相角 δ 為：

$$\tan \delta = E''/E' \quad (2)$$

複數模數與儲存模數、損耗模數、相角之關係如圖 2 所示。其中，儲存模數為材料的吸收能量的能力，表示材料的彈性行為，而損耗模數則是為材料損耗能量的能力，表示材料的黏性行為。

動態機械分析儀是用來量測在不同時間，溫度，頻率的變化下，物質的機械性質，本次使用的設備為 TA Q800 型 DMA，可以在 -150°C 到 600°C 之間量測，並提供多種的變形夾具，如單雙懸臂、三點彎區、拉升、壓縮和切應力，這些夾具都是獨立被校正已確保準確度，並能簡易的被安裝，設備如圖 3 所示。

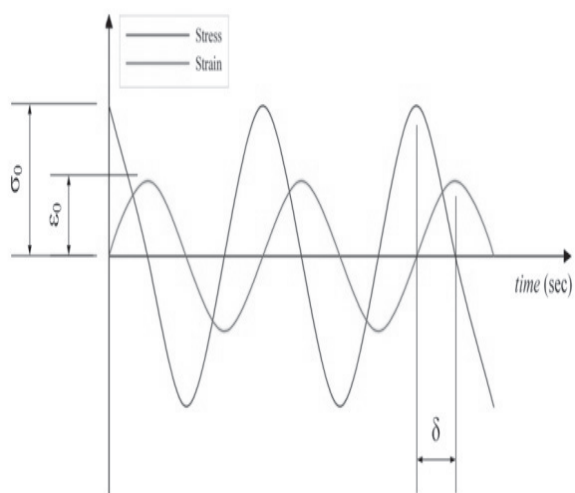


圖 1 動態機械檢測之應力 - 應變響應示意圖

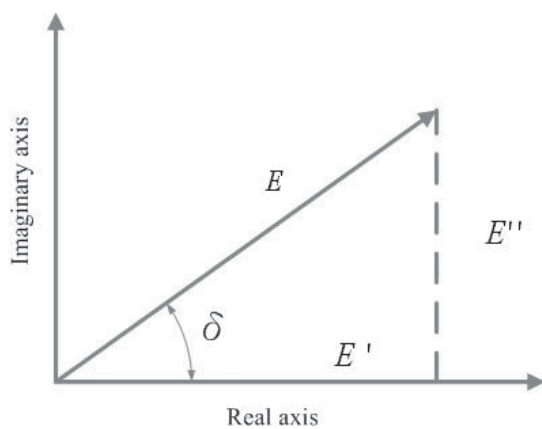


圖 2 模數與相角之關係圖

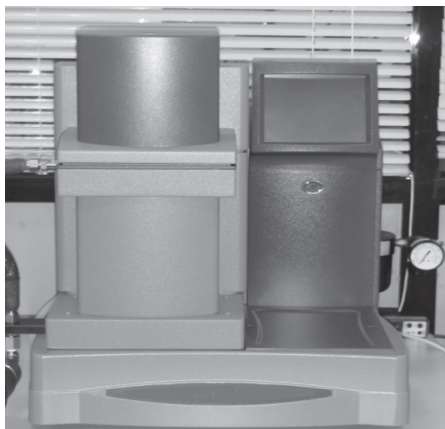


圖 3 TA Q800 DMA 實驗設備

（二）3D 列印機

3D 列印，是一種快速成型的技術，將其列印材料以逐層堆疊累計的方式來製造物件，本次研究使用創志 H-101-S 機型列印，如圖 4。

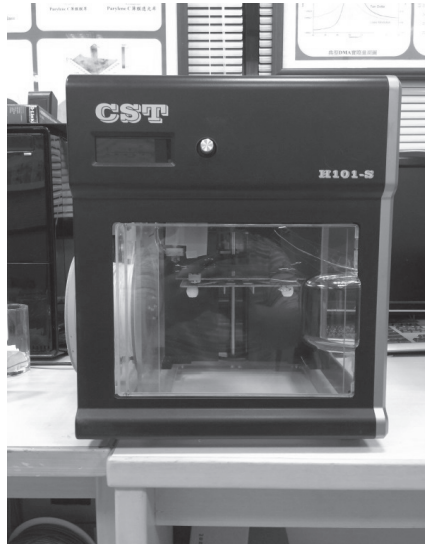


圖 4 CST H-101-S 3D 列印機

（三）影像測量儀

影像式精密測繪儀式集光、機、電、計算機圖像技術于一體的高精度測量儀器。由光學顯微鏡對待測物體進行放大，利用 CCD 系統將物體送入計算機之後，能準確檢測各種雜工件的輪廓、大小、角度與位置，如圖 5。

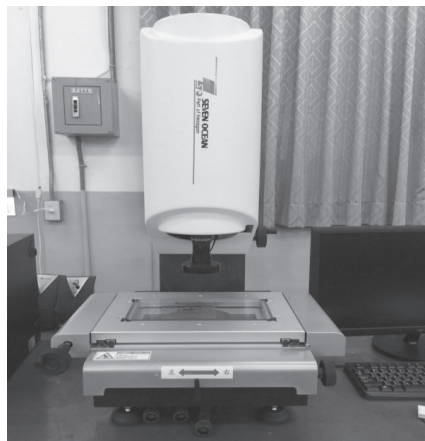


圖 5 七海光電 Eagle-M2010

二、實驗步驟

(一) 實驗設備

本次實驗設定長度為45.51mm，使用ProE繪製草圖後，再經由切片軟體Cura將圖檔儲存成為gcode檔，gcode檔為3D列印(3D-Printer)目前廣泛應用之類別，如圖6、7。

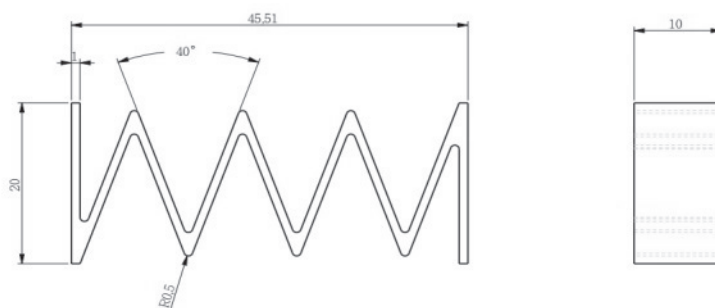


圖 6 試片尺寸示意圖

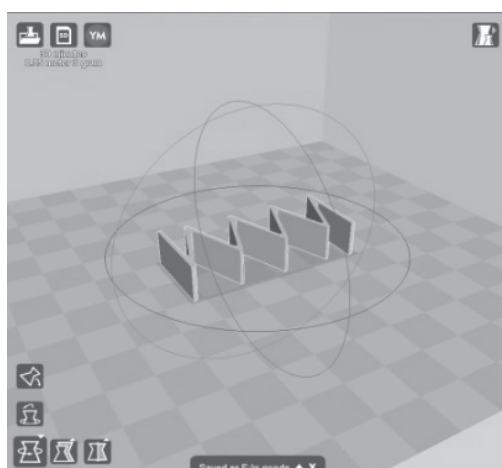


圖 7 切片軟體 Cura

（二）試片列印

本次實驗使用四種列印速度 10 m/s、20 m/s、30 m/s、40 m/s 與四種列印溫度 160°C、170°C、180°C、190°C，並統一在環境溫度 25°C 下列印，如圖 8。

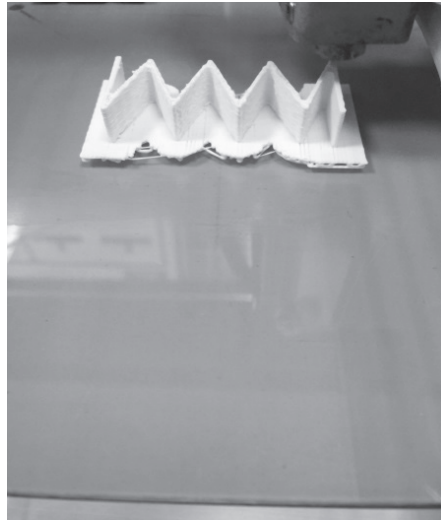


圖 8 30 m/s、180°C 之試片列印

（三）記憶性實驗

本次實驗將試片統一使用虎鉗壓縮至緊密狀態，等待其回彈後，統一浸泡於水溫 65°C 的純水 60 秒，如圖 9、10，待試片乾燥後，再進行回復長度量測。

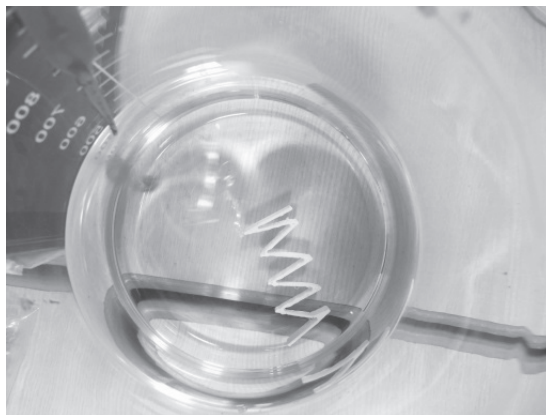


圖 9 試片浸泡於 65°C 的純水



圖 10 純水溫度控至於 65°C

(四) 試片量測

本次實驗將會使用影像測量儀測量所有尺寸，增加其可信度，如圖 11 運用測量儀投影原理，在投影的試片上抓取需要量測的邊緣，再由電腦計算其兩線距離、角度。

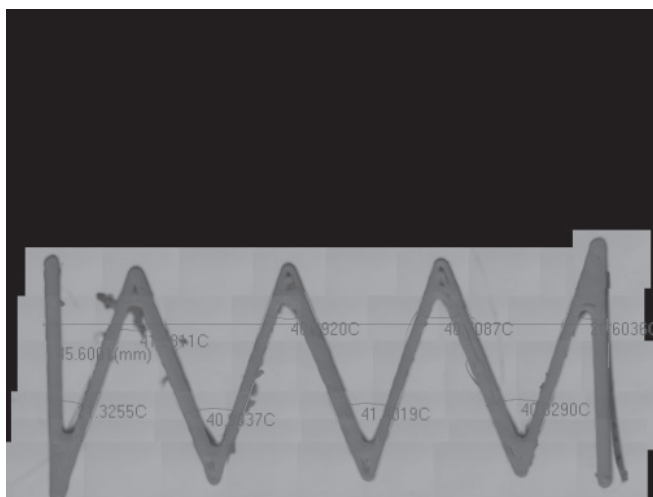


圖 11 30 m/s 、 170°C 之試片測量

參、實驗結果與討論

實驗結果分兩部份，第一部分為試片精度、彈性與形狀記憶，第二部分為動態機械性質結果，以儲存模數與損耗模數呈現。

一、試片測量結果

實驗結果整理如表 1-4，數據精資料庫運算後，在精度上都接近 99%，列印溫度與速度並不會有明顯的影響。試片斷裂部分因本身屬脆性材料，故為正常現象。就形狀記憶而言，其回復量均高於 95%，經由動態機械性質分析與文獻資料對照，說明其形狀記憶的發生是與玻璃轉化溫度有密切關係，而非列印溫度、速度而能影響。

在 10 m/s 下，四種不同的列印速度下，其回復量幾乎相同，(如表 1)。

在 20 m/s 下，四種不同的列印速度下，僅 170°C 是片斷裂，(如表 2)。

在 30 m/s 下，四種不同的列印速度下，160°C 試片回復量表現最差，(如表 3)

在 40 m/s 下，四種不同的列印速度下，160°C、170°C 與 180°C、190°C 呈現規律，前者試片均無斷裂、後者試片皆斷裂，(如表 4)。

速度 (m/s)	溫度 (°C)	原長度 (mm)	精密度 (mm)	壓縮回彈 後長度 (mm)	回覆後 長度 (mm)	回復量 (mm)
10	160	45.56	0.5	20.99	46.43	0.87
10	170	45.52	0.01	斷裂	斷裂	斷裂
10	180	45.44	-0.07	22.39	46.3	0.86
10	190	46.17	0.66	斷裂	斷裂	斷裂

表 1 在 10 m/s 下，不同溫度其量測結果。

速度 (m/s)	溫度 (°C)	原長度 (mm)	精密度 (mm)	壓縮回彈 後長度 (mm)	回覆後 長度 (mm)	回復量 (mm)
20	160	45.46	-0.05	26.49	45.13	-0.33
20	170	45.55	0.04	斷裂	斷裂	斷裂
20	180	45.43	-0.08	24.73	45.32	-0.11
20	190	45.41	-0.1	25.48	45.09	-0.32

表 2 在 20 m/s 下，不同溫度其量測結果。

速度 (m/s)	溫度 (°C)	原長度 (mm)	精密度 (mm)	壓縮回彈 後長度 (mm)	回覆後 長度 (mm)	回復量 (mm)
30	160	45.46	-0.05	26.4	43.96	-1.5
30	170	45.6	0.09	24.7	46.55	0.95
30	180	45.44	-0.07	25.53	46.63	1.19
30	190	45.41	-0.1	斷裂	斷裂	斷裂

表 3 在 30 m/s 下，不同溫度其量測結果。

速度 (m/s)	溫度 (°C)	原長度 (mm)	精密度 (mm)	壓縮回彈 後長度 (mm)	回覆後 長度 (mm)	回復量 (mm)
40	160	45.46	-0.05	24.44	43.24	-2.22
40	170	45.52	0.01	26.42	43.48	-2.04
40	180	45.54	0.03	斷裂	斷裂	斷裂
40	190	45.65	0.14	斷裂	斷裂	斷裂

表 4 在 40 m/s 下，不同溫度其量測結果。

二、動態機械性質分析

本次實驗動態機械性質一共使用了四種不同的 Hz 來探討在不同溫度下其儲存模數、損耗模數的變化，如圖 12、13。隨著溫度的上升，其儲存模數下降，損耗模數上升，如圖 14。由此證明其玻璃轉換溫度約為 62°C 與文獻相符。

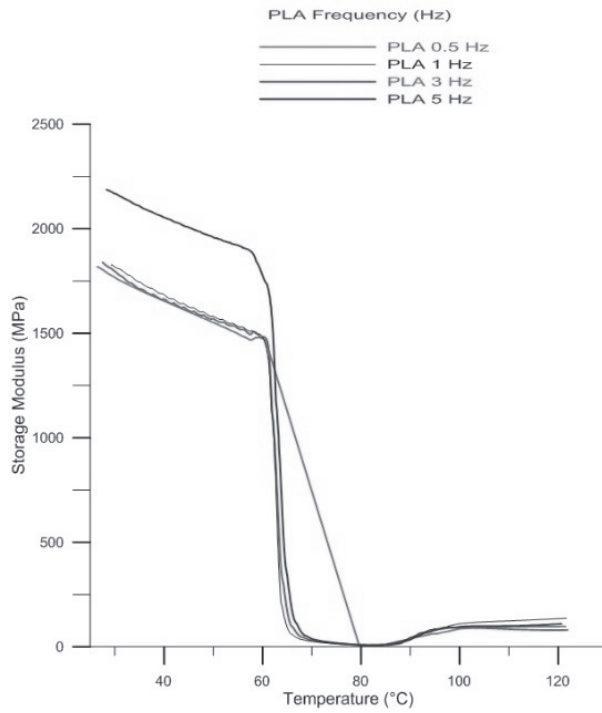


圖 12 不同溫度下儲存模數示意圖

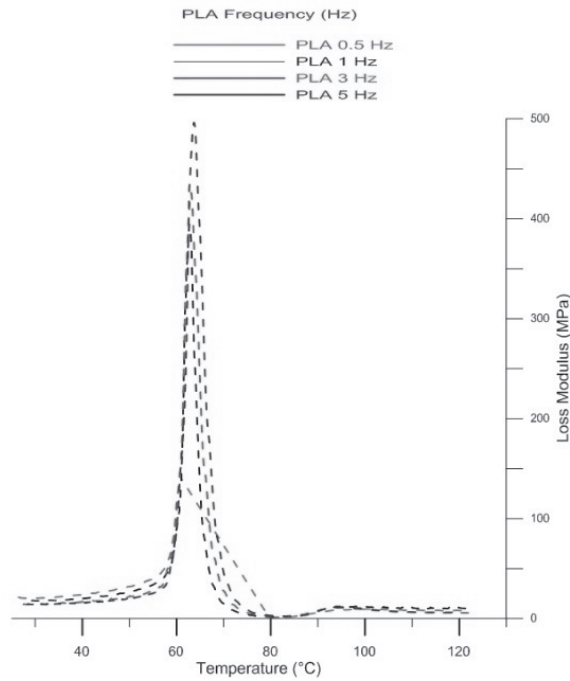


圖 13 不同溫度下損耗模數示意圖

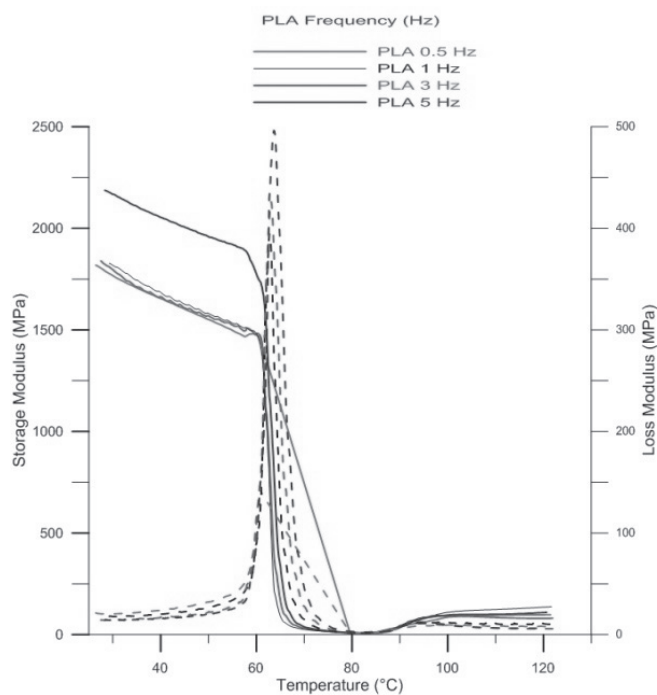


圖 14 不同溫度下損耗模數、儲存模數示意圖

四、結論

經由本次實驗，可以得知在不同溫度，速度列印 3D 列印 (3D-Printer) 成品時並不會影響其精度。形狀記憶在相同材料下，可以經由動態機械性質結果來佐證，是在玻璃轉化溫度下，而不會因為外在因素改變，也證實聚乳酸擁有形狀記憶此特性。

五、參考文獻

- Sherman, Lilli Manolis , 3D Printers Lead Growth of Rapid Prototyping ,
Plastics Technology.August , 2004
- Ali Kamrani and Emad Abouel Nasr Rapid Prototyping: Theory and Practice,
(Springer, New York, USA, 2006).
- J. Más, A. Vidaurre, J. M. Meseguer, F. Romero, M. Monleón Pradas, J. L.
Gómez Ribelles, M. L. L. Maspoch, O. O. Santana, P. Pagés, J. Pérez-
Folch, Dynamic mechanical properties of polycarbonate and Acrylonitrile-
Butadiene-Styrene Copolymer Blends, Journal of Applied polymer blends,
83(7), 2002, 1507-1516
- Adhiyamaan Arivazhagan and S.H. Masood , Dynamic Mechanical Properties
of ABS Material Processed by Fused Deposition Modelling, International
Journal of Engineering Research and Applications, Vol. 2, Issue 3, May-Jun
2012, pp.2009-2014.
- S.H Masood, and V. Umapathy, Characteristics of Impact Properties of
Fused Deposition Modelling - ABS Material, Proceedings of CAE2007
Conference, Chennai, India, 2007.
- TechOrange , 3D Printing , 2014
- Prabin K. Chaudhury and S.H. Masood, Characterisation of tensile properties
of fused deposition modelling processed ABS material, Proceedings of
ANTEC2012, Orlando, Florida, 2-4 April, 2012.
- Wei Zhang, Long Chen, Yu Zhang , Surprising shape-memory effect of
polylactide resulted from toughening by polyamide elastomer, Polymer 50
(2009) 1311 - 1315 .
- Jeremy Rifkin , The Third Industrial Revolution:How Later Power Is
Transforming Energy, The Economy,and the World , 經濟新潮社 , 2013

李鑫、邵茂官等，快速成型與製造技術發展現狀與趨勢，雅式工業，2012.

謝國煌，動態機械分析儀之應用分析，科儀新知，第 18 卷第 4 期，1997。

林建宏，以混練法製備 ABS 樹脂 / 奈米二氧化鈦複合材料之研究，中國文化大學，
碩士論文，台灣，2013。

東莞市東菱電子科技有限公司，影像測量儀的建紹與原理。

張德齡，遠見雜誌，2013。