

开发与应用

3D 打印水溶性聚乙烯醇材料的研究与应用

唐 鹿¹ 郭 鹏²

(1.江西科技学院协同创新中心,南昌 330098;2.江西科技学院艺术设计学院,南昌 330098)

摘 要 对 3D 打印水溶性聚乙烯醇(PVA)材料的研究做了全面的综述。介绍了 PVA 材料的制备方法;重点综述了 3D 打印水溶性 PVA 在组织工程支架材料、药物装载材料、水溶性支撑材料以及可溶模具材料方面的研究与应用;并讨论了 3D 打印水溶性 PVA 材料存在的问题与未来的发展前景。

关键词 3D 打印,聚乙烯醇,水溶性材料

Research and application of 3D printing water-soluble PVA material

Tang Lu¹ Guo Peng²

(1.The Center of Collaboration and Innovation,Jiangxi University of Technology,Nanchang 330098;2.College of Art Design,Jiangxi University of Technology,Nanchang 330098)

Abstract The research of 3D printing water-soluble polyvinyl alcohol (PVA) material was comprehensively reviewed.The synthesis method of PVA was introduced,the research and application of 3D printing water-soluble PVA in tissue engineer scaffold materials, drug loading materials, water-soluble supporting materials and soluble mold materials aspects were described in detail.Finally,the current problems and future development prospects of 3D printing water-soluble PVA were discussed.

Key words 3D printing,polyvinyl alcohol,water-soluble material

3D 打印技术,是近 30 年来兴起的一项涉及材料科学与工程、计算机科学与技术、机械工程、生物医学与工程等多学科交叉领域的前沿性先进制造技术^[1]。3D 打印技术是以计算机设计的三维数字模型为基础,在微机智能控制下,通过将材料逐层累加成型^[2]来实现三维立体实物制造的技术,其材料的利用率高达 90%以上。3D 打印技术以柔性化的生产方式满足了不断增强的个性化需求,实现了制造从减材、等材到增材的重大转变,改变了传统制造理念和模式^[3]。3D 打印材料是 3D 打印技术发展的基础,材料的种类、性能等因素决定了 3D 打印产品的品质和功能。因此,材料的研发是 3D 打印技术的核心,如何破解材料对 3D 打印技术的制约^[4],这对 3D 打印技术的发展至关重要。

聚乙烯醇(PVA)是一种无色、无毒且无腐蚀性的水溶性高分子聚合物,具有优良的成膜性、很强的

亲水性、良好的生物相容性、降解性以及机械性能^[5]。拥有众多优点的 PVA 是优良的高分子 3D 打印材料,受到研究人员的广泛关注^[6-7]。

1 PVA 的制备方法

PVA 不能直接由乙烯醇单体聚合制得。这是因为游离的乙烯醇很不稳定,在常温下极易发生异构化变成乙醛或环氧乙烷。因此,工业上通常采用稳定的醋酸乙烯酯(VAc)来制备 PVA^[8]。具体制备过程为:将 VAc 加入到有机溶剂中,在引发剂的作用下,使 VAc 发生溶液聚合反应得到聚醋酸乙烯酯(PVAc);PVAc 在醇解剂为甲醇(CH₃OH)和催化剂为氢氧化钠(NaOH)的作用下发生醇解反应得到 PVA。这种醇解法制得的 PVA 产品纯度高且性能好,是工业上最常用的 PVA 制备方法。

基金项目:南昌市 3D 打印技术重点实验室项目(2014ZDSY005);江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ151162);江西科技学院汽车服务工程及产业升级协同创新中心开放基金项目(16XTKFYB09);江西科技学院 2015 年校级项目(ZR15ZD04)

作者简介:唐鹿(1987-),女,博士,讲师,主要从事新型材料的研究。

2 3D 打印水溶性 PVA 的研究与应用

PVA 具有良好的水溶性、生物相容性以及机械性能,作为一种高分子 3D 打印材料主要被用作组织工程支架材料、药物装载材料、水溶性支撑材料以及可溶模具材料等。

2.1 3D 打印 PVA 组织工程支架材料

3D 打印技术具有高精度的生物工程化预制优势,为构建复杂形态的个性化组织工程支架提供了可能^[9]。而 PVA 水凝胶具有摩擦系数低、生物相容性好、无毒副作用以及力学性能良好等优点,在 PVA 水凝胶支架上培养的细胞存活率达 90% 以上^[10]。因此,3D 打印 PVA 水凝胶支架是一种具有良好发展前景的组织工程支架,受到人们越来越多的关注和研究。李坚等^[11]以 PVA 溶胶为原料,将气相的二氧化硅(SiO_2)与 PVA 溶胶混合得到复合溶胶,利用 3D 打印技术打印出 SiO_2 /PVA 溶胶支架样品,经冷冻-熔融交联处理后得到 SiO_2 /PVA 水凝胶支架。三维通孔结构的 3D 打印 SiO_2 /PVA 水凝胶支架具有较高润滑性和良好的生物相容性,能较好地支持细胞的生长与粘附,促进细胞的增殖。

3D 打印技术已广泛应用再生医学领域^[12-13],尤其是人类组织工程研究领域。PVA 具有良好的生物相容性,且无任何免疫原性和细胞毒性等优点,是很好的组织工程支架材料。然而,PVA 也存在强度低的缺点,为了解决这一问题,研究人员往往将纳米填料引入到 PVA 基体中来增强其强度,使其能更好地用于制造人类组织工程支架。Angjellari 等^[14]以爆轰金刚石(DND)纳米颗粒为 PVA 基体的纳米填料,将 PVA 水溶液加入不同浓度的 DND 水分散体中得到稳定性良好的 PVA-DND 纳米复合材料胶体,并通过装有微型注射器的 3D 打印机将其挤出成不同厚度和形状的组织工程支架结构。研究表明,在打印的组织工程支架结构中,DND 均匀分布在 PVA 基体内。由于功能性 DND 纳米粒子和 PVA 链之间化学键的形成或 DND 纳米粒子表面静电势的影响,使 PVA 基体间的链难以滑动,从而改善了 PVA 基体的机械性能,PVA 基体的强度和稳定性显著增强。PVA-DND 纳米复合材料具有良好的稳定性、生物相容性和机械性能,且易制备,通过 3D 打印设备可打印出常规方法难以制造的特定形状且高精度的组织工程支架。

2.2 3D 打印 PVA 药物装载材料

未来医药的设计与制造更倾向于私人订制的小

剂量药物制造,熔融沉积成型 3D 打印技术通过加热的喷嘴可将装载药物的聚合物丝材热熔挤出,为小剂量药物的制造提供可能,已成为制药学中越来越重要的一种技术^[15]。PVA 作为一种可热熔挤出的医用高分子聚合物,是常用的熔融沉积成型 3D 打印药物装载材料。Goyanes 等^[16]以 PVA 丝材作为药物装载的聚合物材料,以扑热息痛为装载的药物,将切成 2mm 直径的 PVA 丝材与扑热息痛药物混合后放入单螺旋挤出机中 180℃ 条件下挤压成直径为 1.75mm 的 3D 打印用 PVA 丝材。该装载了扑热息痛的 PVA 丝材通过熔融沉积成型,采用 3D 打印机轻松制造了具有不同几何形状的药片,充分展示了 3D 打印技术与 3D 打印 PVA 材料在制药工业中的潜在应用。Skowrya 等^[17]将 PVA 丝材放入泼尼松龙药物的甲醇溶液中 30℃ 条件下静置 24h,使泼尼松龙药物装载至 PVA 基体上,再将装载了泼尼松龙药物的 PVA 丝材在 40℃ 条件下干燥至品质稳定,然后通过熔融沉积成型 3D 打印机制成品质可控的椭圆形 PVA 药片。研究表明,绝大多数的泼尼松龙药物以非晶的形式存在于 PVA 基体中。在 PVA 形成水凝胶体系中,泼尼松龙药物的释放将受侵蚀机制的控制,其在 3D 打印 PVA 药片中的释放时间可延长至 24h。3D 打印技术不仅可灵活制备精确的个性化 3D 打印药片,而且可实现药片释放速率的控制,将在个体化治疗中发挥重大的作用。

2.3 3D 打印 PVA 水溶性支撑材料

熔融沉积成型 3D 打印机能将复杂的设计通过层层叠加的方式制作出立体实物,而这些复杂立体实物的成型是离不开支撑材料的。熔融沉积成型 3D 打印常用的支撑材料有可剥离支撑材料和水溶性支撑材料 2 种^[18]。其中,水溶性支撑材料可保护细小特征,尤其适用于制造空心及微细特征的产品,不仅能有效解决支撑不易拆除或容易拆破的问题,而且可有效降低打印产品的粗糙度,提高打印产品的品质。

PVA 是一种可生物降解的高分子聚合物材料,由于分子链上含有大量的羟基,具有良好的水溶性^[19],加上其良好的机械性能和粘接性能。因此,PVA 是一种非常适合作为熔融沉积成型 3D 打印支撑材料的热塑性材料,受到人们广泛关注与研究。Duran 等^[20]以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和 PVA 热塑性材料分别作为桌面级双喷头 3D 打印机的成型材料和水溶性支撑材料,深入开展 ABS 与

PVA热塑性材料的双喷头混合打印研究,得出了ABS-PVA混合打印的最佳参数和技术。其中,PVA最佳挤出温度为195~210℃,最佳打印平台温度为110℃,打印前对PVA进行干燥处理可使ABS与PVA保持较好的粘附性。通过ABS与PVA双喷头混合打印可有效实现高精度复杂零部件原型的制造。

水溶性支撑材料对熔融沉积成型3D打印构建复杂零部件尤为重要,PVA被认为是快速成型技术中最具潜在应用前景的水溶性支撑材料,但其机械性能和加工性能还需进一步改善,以适应更加广阔的应用领域。Ni等^[21]以低聚物尿素和己内酰胺为PVA溶胶的改性添加剂,采用溶液浇铸法制得PVA基复合材料。研究发现,尿素和己内酰胺具有良好的增塑效果,能有效改善PVA的热性能和机械性能,当尿素和己内酰胺的用量少于30%(wt,质量分数)条件下,PVA基复合材料为均相,尿素和己内酰胺两组分与PVA基体保持良好的兼容性。通过加入低聚物尿素和己内酰胺来改善3D打印PVA水溶性支撑材料性能是一种有效可行的方法,改性的PVA基复合材料将有更加广阔的3D打印应用前景。

2.4 3D打印PVA可溶模具材料

随着制造业的发展,模具制造逐渐转向智能化,3D打印技术的出现,改变了模具的传统制造方式,实现了模具的智能化制造。因此,3D打印技术已广泛应用于模具制造中。PVA是一种良好的3D打印水溶性材料,可用于制造各种形状复杂的可溶模具。与传统模具相比,3D打印可溶模具制造具有成本低、制作周期短,且无需拔模工艺,可实现复杂模具的一体成型浇注。陈涛等^[22]以水溶性PVA为打印材料,根据绘制的鼻套模具三维模型,采用熔融沉积成型3D打印机制得可溶鼻套模具,并通过硅胶浇注、热水溶模等工艺,最终制得所需硅胶鼻套模型。研究表明,利用水溶性PVA材料和3D打印技术可实现可溶模具的快速制造,3D打印可溶模具有效解决了传统模具难以或无法拔模的问题,为复杂模具的制造提供了一种有效可行的方法。

在人类组织工程研究中,3D打印水溶性PVA材料打印出的硬质可溶模具已用于开发软质或弹性的软组织工程支架。Mohanty等^[23]根据设计的微血管通道模型,采用熔融沉积成型3D打印将水溶性的PVA丝线挤出成所需形状的PVA可溶模具,再将具有弹性的聚二甲基硅氧烷(PDMS)聚合物浇

注在PVA可溶模具的周围,采用热水溶模的工艺去除PVA可溶模具,最终得到所需的弹性PDMS多孔支架,用于植入人类肝母细胞瘤(HepG2)细胞。研究表明,通过3D打印PVA可溶模具制得的弹性PDMS多孔支架,具有良好的生物相容性,可以很好支持HepG2细胞的均匀生长和细胞白蛋白的分泌。3D打印PVA硬质可溶模具翻模制造出的多孔软质或弹性聚合物支架可用于各种组织工程研究与应用。

3 结论与展望

PVA具有良好的水溶性、生物相容性、粘结性以及机械性能,是一种优良的高分子3D打印材料。但由于PVA强度低,且其熔融温度与分解温度非常接近,难以熔融加工成型,这些问题很大程度上影响了PVA的3D打印成型与打印产品的品质,从而限制了打印产品的应用空间。如何降低PVA的熔融温度,提高热稳定性以及强度,还需要人们不断努力研究。但相信,随着3D打印技术的日趋成熟以及PVA材料研发工艺的不断改进,3D打印水溶性PVA材料将有更加广泛的应用空间。

参考文献

- [1] Chua C K, Leong K F, Lim C S. Rapid prototyping: principles and applications in manufacturing[M]. New York: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010, 10-89.
- [2] Dul S, Fambri L, Pegoretti A. Fused deposition modelling with ABS-graphene nanocomposites[J]. Composites A, 2016, 85: 181-191.
- [3] 刘利刚, 徐文鹏, 王伟明, 等. 3D打印中的几何计算研究进展[J]. 计算机学报, 2015, 38(6): 1243-1267.
- [4] 罗文峰, 杨雪香, 敖宁建. 生物医用材料的3D打印技术与发展[J]. 材料导报, 2016, 30(13): 81-86.
- [5] 刘红宇, 郑英丽, 彭淑鸽, 等. PVA/石墨复合材料的性能研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(11): 1-3.
- [6] 周琦琪, 韩祥祯, 宋艳艳, 等. 3D打印羊椎骨粉/聚乙烯醇支架、纳米级羟基磷灰石/聚乙烯醇支架、羊椎骨粉/聚乙烯醇无孔骨板的性能比较[J]. 中国组织工程研究, 2016, 20(52): 7851-7857.
- [7] 苏宏志, 陈威, 陈大智, 等. 3D打印制模精密铸造成形钴铬钎人造股骨头技术[J]. 热加工工艺, 2015, 44(19): 103-105.
- [8] 雷春堂, 潘晓勇, 姚国红, 等. 水溶性聚乙烯醇的研究进展[J]. 塑料工业, 2011, 39(2): 10-13.
- [9] 金嘉长, 王扬, 马维虎, 等. 3D生物打印技术在组织工程支架构建与再生中的应用进展[J]. 航天医学与医学工程, 2016, 29(6): 462-468.
- [10] Gauvin R, Chen Y C, Lee J W, et al. Microfabrication of complex porous tissue engineering scaffolds using 3D projection stereolithography[J]. Biomaterials, 2012, 33(15): 3824-3834.

(下转第227页)