

激光辐照 PA2200 材料 3D 打印件的表面浸润性

曾勇^{1,2}, 魏小波^{1,2}, 蒋毅坚^{1,2*}

¹北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124;

²北京市数字化医疗 3D 打印工程技术研究中心, 北京 100124

摘要 通过 248 nm KrF 准分子激光辐照, 可以快速地制备 PA2200 材料三维(3D)打印件亲水性表面, 打印件表面接触角从 120°减小至 70°, 且辐照后打印件相结构未发生变化。通过 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、扫描电子显微镜和 X 射线光电子能谱仪等表征手段, 进行打印件的表面形貌、微观结构、极性官能团种类和数量的变化分析及 Cassie-Baxter 模型分析, 结果表明 KrF 准分子激光辐照 PA2200 材料 3D 打印件可以使打印件表面变得光滑, 同时可以产生 C=O 双键亲水性基团, 改善并调控打印件表面浸润性。

关键词 激光光学; 激光辐照; 激光选区烧结; 亲水性

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.1201006

Surface Wettability of PA2200 3D Printing Parts by Laser Irradiation

Zeng Yong^{1,2}, Wei Xiaobo^{1,2}, Jiang Yijian^{1,2*}

¹Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

²Beijing Engineering Research Center of 3D Printing for Digital Medical Health, Beijing 100124, China

Abstract The hydrophilic surfaces of PA2200 three-dimensional (3D) printing parts are prepared quickly through 248 nm KrF excimer laser irradiation, whose contact angles decrease from 121° to 70° and phase structures do not change after irradiation. With the calibration tools of X-ray diffractometer, Raman spectroscopy, scanning electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy and so on, the surface morphologies and microstructures of printing parts, number and types of polar functional groups are analyzed. The Cassie-Baxter model is also studied. The experimental results show that KrF excimer laser irradiation can not only make PA2200 3D printing part surfaces smooth, but also simultaneously generate C=O double hydrophilic groups, and thus the surface wettability of PA2200 3D printing parts are improved and controlled.

Key words laser optics; laser irradiation; laser selective sintering; hydrophilicity

OCIS codes 140.2180; 160.5470; 240.6700

1 引言

选区激光烧结(SLS)是一种使用激光将微小颗粒烧结为三维(3D)实体的打印技术^[1]。尼龙是 SLS 中最常用的一种聚合物材料, 属于半结晶聚合物, 具有特定的热性能, 在加热和冷却之间呈现出相对较大的温度间隔, 可以最大限度地减少 SLS 加工过程中发生翘曲现象的零部件数量^[2]。目前, 在众多尼龙材料中, PA2200 材料应用最为广泛。PA2200 材料由质量分数为 100% 的 PA12 粉末组

成, 具有良好的物理和力学性能, 并且满足生物相容性, 是德国 EOS 公司开发的 EOS P 系列 3D 打印的一种新型材料^[3-4]。SLS 技术可以实现数字化和个性化制造, 满足医疗领域的应用要求。因此, 基于 SLS 制备的 3D 打印尼龙部件已被广泛地应用于医疗领域中, 包括人造血管^[5]、硬组织^[6]、活检^[7]和缝线^[8]。通常, 医疗领域使用的部件需要良好的生物相容性, 要求部件表面光滑、亲水性好^[9]。但是, 在实际应用中, 基于 PA2200 材料的 3D 打印件表面浸润性呈现疏水性且表面粗糙, 不能满足医疗领域

收稿日期: 2018-07-10; 修回日期: 2018-08-02; 录用日期: 2018-08-21

基金项目: 北京市自然科学基金(3184043)

* E-mail: yjjiang@bjut.edu.cn

的应用需求,严重阻碍了其在医疗领域中的应用。为了使 PA2200 材料的 3D 打印件满足医疗领域的应用需求,需对其表面浸润性进行改性。

目前,针对尼龙材料表面浸润性改性的方法主要包括表面涂层、等离子体、退火和激光辐照等。Fu 等^[10]利用等离子体氧/氮 PIII 处理尼龙 6 样品,发现等离子体处理可以改变样品表面化学成分,提高尼龙 6 表面的浸润性,使样品表面变得更加亲水;Wu 等^[11]在聚酰胺薄膜复合材料表面制备了亲水性的涂层,使薄膜表面变得更加亲水,增强了薄膜表面的亲水性。Chen 等^[12]利用退火处理电纺聚合物纤维,处理后材料表面接触角(CA)由 135°减小至 75°,表面浸润性由疏水性变为亲水性,达到了改变电纺聚合物纤维表面浸润性的目的。Waugh 等^[13]利用 KrF 准分子激光器辐照尼龙 6,6 样品,采取两种不同类型的激光表面辐照(表面图案化辐照和整体区域辐照),研究发现表面图案化辐照后的样品表面接触角增加了 24°,整体区域辐照后的样品表面接触角减少了 20°,说明不同的激光辐照类型可以达到不同的改变浸润性效果。利用二氧化碳激光改变尼龙 6,6 的浸润性,经过激光辐照后,样品表面的接触角减小了 10°,表面变得更加亲水^[14]。

表面涂层、等离子体、退火和激光辐照等表面改性方法均可以有效地改变尼龙材料表面浸润性。等离子体法表面改性的时效性较差且会对材料表面造成侵蚀;表面涂层法形成的涂层不稳定,很容易脱落;退火法时效性较差;激光辐照法相比于其他几种方法,具有快速精确处理材料表面、可控制加工面积和深度、非接触、无污染、不会引入杂质离子等优点。近年来,激光辐照在尼龙材料的表面改性中应用越来越多。目前,关于激光辐照改变 PA2200 材料 3D 打印件表面浸润性方面的报道较少。

本文采用 248 nm KrF 准分子激光辐照 PA2200 材料 3D 打印件,研究了激光能量密度和脉冲数等参数对材料表面浸润性的影响,通过接触角测量仪、X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、扫描电子显微镜和 X 射线光电子能谱仪等表征手段分析了处理前后材料浸润性、表面形貌和表面化学成分的变化,探究了 248 nm KrF 准分子激光辐照改变 PA2200 材料 3D 打印件表面浸润性的机理。

2 实验方法

实验中使用的 PA2200 材料购自德国 EOS 公司,相对密度为 0.45 g/cm³,平均粒径为 56 μm,熔

融温度为 178 °C。选用德国 EOS 公司 P396 型 3D 打印机,打印样品的尺寸为 5 mm×5 mm×5 mm。激光器选用由德国 Lambda Physik 公司制造的 LPX305iF 型 KrF 准分子激光器,波长为 248 nm,频率为 2 Hz,脉冲宽度为 30 ns。通过 OCA20 接触角测量仪测量样品表面的水接触角(CA),每个 CA 结果是 6 次测量的平均值;利用扫描电子显微镜(JEOLJSM,6500F)测定样品的表面形貌;利用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE 型,Bruker 公司,德国)和拉曼光谱仪(T64000 型,HORIBA 公司,日本)测定结晶结构和质量;利用 X 射线光电子能谱仪(Axis Ultra 型,Kratos Analytical 公司,英国)测定样品表面化学元素组成。

3 实验结果与讨论

3.1 工艺参数打印件表面浸润性的影响

图 1(a)为激光辐照后 PA2200 材料 3D 打印件表面 CA 随激光能量密度变化的图谱。实验中激光频率为 2 Hz,激光脉冲数为 500。由图可知,原始打印件表面的 CA 为 121°。经过激光辐照后,打印件表面的 CA 随着激光能量密度的增大而逐渐减小。当激光能量密度达到 185 mJ/cm² 时,打印件表面的 CA 减小至最小值 70°,此后随着激光能量密度的进一步增加,CA 不再减小,稳定于 70°~80°之间。图 1(b)为在 185 mJ/cm² 激光能量密度下,打印件表面 CA 随激光脉冲数变化的图谱。由图可知,在激光能量密度一定的条件下,随着激光脉冲数的增加,打印件表面 CA 逐渐减小。当激光脉冲数增加到 200 时,其表面 CA 达到 90°左右,处于亲疏水临界状态。此后,随着激光脉冲数的增加,打印件的表面浸润性趋于亲水状态,并在激光脉冲数为 600~800 范围内呈现稳定的亲水状态,CA 稳定于 70°。因此,通过 248 nm KrF 准分子激光辐照可以快速有效地改变 PA2200 材料 3D 打印件表面浸润性,使其由疏水性变为亲水性。

3.2 打印件表面浸润性改性机理分析

图 2 为辐照前后 PA2200 材料打印件的 X 射线衍射(XRD)图。由图可知,辐照前 PA2200 材料打印件仅在 21°处显示出一个衍射峰,此为 γ 相的衍射峰。γ 相在尼龙材料中属于热力学不稳定相,一般因快速冷热交替现象产生。SLS 技术成形过程中存在着快速冷热交替现象,因此会出现 γ 相^[15-16]。激光辐照后的打印件也只在 21°处呈现出 γ 相的衍射峰,并且衍射峰的半峰全宽没有发生变化。XRD

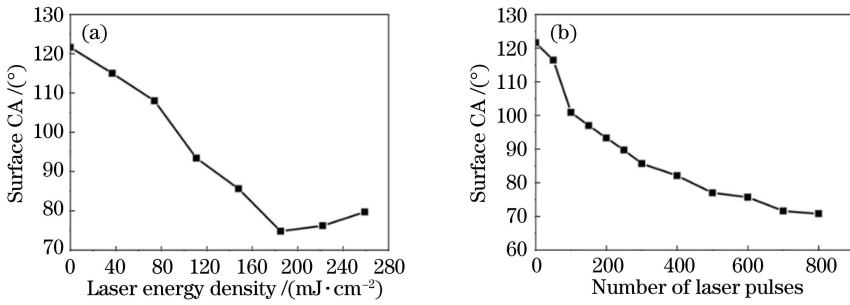


图 1 (a)辐照后 PA2200 材料 3D 打印件表面接触角与激光能量密度的函数关系;
(b)辐照后 PA2200 材料 3D 打印件表面接触角与激光脉冲数的函数关系

Fig. 1 (a) Functional relationship between CA and laser energy fluence of PA2200 3D printing part after irradiation;
(b) functional relationship between CA and pulse number of PA2200 3D printing part after irradiation

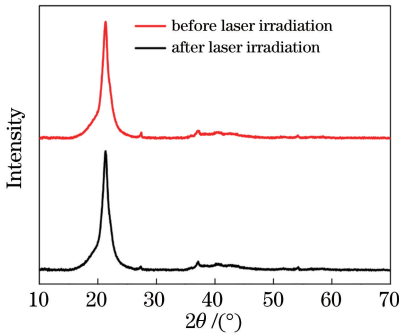


图 2 辐照前后 PA2200 材料打印件的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD images of PA2200 printing parts before and after laser irradiation

结果表明,激光辐照后 PA2200 材料打印件表面的物相没有变化,表面的晶体结构并未发生改变。

图 3 为辐照前后 PA2200 材料打印件的拉曼光谱图。由图可知,辐照前打印件表面存在 1062, 1108, 1294, 1437, 1637 cm⁻¹ 5 个特征峰。其中,位于 1062 cm⁻¹ 和 1108 cm⁻¹ 位置处的特征峰为 γ 构型的聚合物链中的反式 C—C 键对称伸缩^[17], 位于 1294 cm⁻¹ 位置处的特征峰为酰胺 III 峰, 位于 1637 cm⁻¹ 位置处的特征峰为酰胺 I 峰(C=O 振动

峰), 位于 1437 cm⁻¹ 位置处的特征峰为亚甲基的弯曲振动峰^[18-19]。从图中可以看出,辐照前后打印件特征峰的位置并未发生移动,即辐照前后的打印件具有相同的分子链构象,此结果与 XRD 结果相符。因此, 248 nm KrF 准分子激光辐照并未改变 PA2200 材料 3D 打印件的晶体结构与分子链构象。

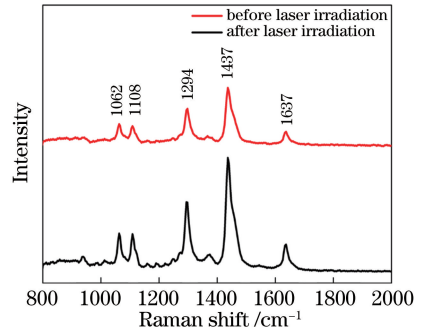


图 3 辐照前后 PA2200 材料打印件的拉曼光谱图
Fig. 3 Raman spectrograms of PA2200 printing parts before and after laser irradiation

图 4(a)、(b) 分别为激光辐照前后 PA2200 材料打印件的表面形貌图。从图 4(a) 中可以清晰地看出,原始打印件表面的 PA2200 粉末颗粒由烧结

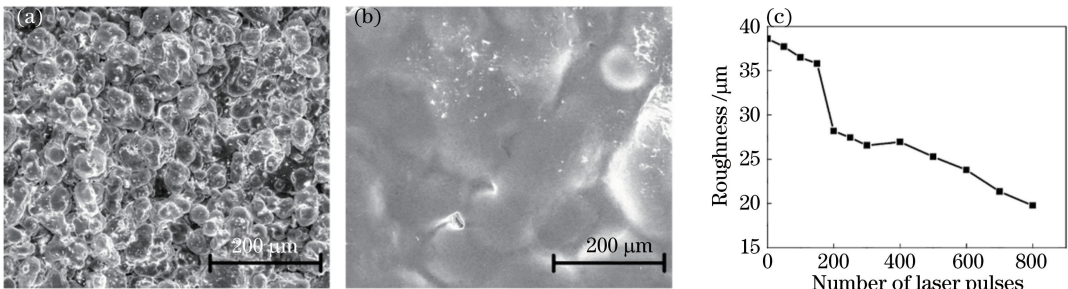


图 4 PA2200 材料打印件。(a)原始表面形貌图;(b)激光辐照后的表面形貌图;
(c)激光辐照后表面粗糙度与激光脉冲数的函数关系

Fig. 4 PA2200 printing part. (a) Original surface morphology; (b) surface morphology after laser irradiation;
(c) functional relationship between surface roughness and laser pulse number after laser irradiation

颈连接在一起,这是激光烧结粉末的效果,并且烧结颈之间存在孔隙,样品表面不致密。图 4(b)为经过激光能量密度为 185 mJ/cm² 和 500 个激光脉冲辐照后 PA2200 材料打印件的表面形貌图。由图可知,经过激光辐照后,打印件表面的 PA2200 颗粒被重熔并重结晶,晶粒变大,烧结颈消失,烧结颈之间的孔隙也随之消失,样品表面变得密实和光滑。图 4(c)为在 185 mJ/cm² 激光能量密度下,辐照后 PA2200 材料打印件表面粗糙度随激光脉冲数的变化图。从图中可以看出,原始打印件的表面粗糙度为 37.7 μm,随着激光脉冲数的增加,打印件表面的粗糙度减小,当达到 800 个激光脉冲时,表面粗糙度减小为最小值 19.8 μm,此结果表明,248 nm KrF 准分子激光辐照可以显著改变 PA2200 材料 3D 打印件的表面形貌,使打印件表面更加致密和光滑。

根据上述讨论,打印件表面的 CA 变化与表面形貌有关。为了分析打印件表面 CA 的变化原因,采用 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型进行分析。Wenzel 模型^[20]假定粗糙表面上的水滴与固体表面完全接触,Wenzel 模型的接触角 θ_w 可表示为

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_Y, \quad (1)$$

式中: r 为表面粗糙度因子,它是实际固-液接触面积与表观接触面积之比, $r \geq 1$; θ_Y 为理想表面上的本征接触角。

Cassie-Baxter 模型^[21]假定粗糙表面上的水滴不能填充固体表面上的凹槽,并且在水滴下面的凹槽中存在空气。Cassie-Baxter 模型的接触角 θ_{CB} 可表示为

$$\cos \theta_{CB} = f r_f \cos \theta_Y + f - 1, \quad (2)$$

式中: f 为固-液-气复合界面上固体所占的百分比, $f < 1$, f 是影响材料表面浸润性的重要因素, f 越大,CA 越小; r_f 为 Wenzel 模型中的粗糙度因子。经过激光辐照后的 PA2200 材料打印样品表面变光滑,测量 CA 时,液滴与固体表面接触的面积会增加, f 值增大,导致打印件的 CA 减小。随着激光脉冲数的增加,样品表面越光滑, f 值越大,打印件表面的 CA 随之减小,其表面浸润性会从疏水性逐渐趋于亲水性。此外,材料表面化学成分也是影响表面浸润性的重要因素^[22],为了进一步探究激光辐照引起 PA2200 材料 3D 打印件表面浸润性变化的原理,采用 X 射线光电子能谱(XPS)技术进行分析。

XPS 技术用于检测激光辐照前后 PA2200 材料打印件表面元素组成的变化。研究表明,高分子材料表面氧含量和氧基团可以有效地影响材料表面的

浸润性^[23]。表 1 为原始和辐照后打印件表面的基本元素及含量。由此表可知,原始打印件中 C、O 和 N 元素的含量分别为 87.68%、6.07% 和 5.94%,辐照后打印件中 C、O 和 N 元素的含量分别为 81.95%、10.53% 和 5.35%。结果表明,辐照后打印件表面的 C、N 元素含量降低,O 元素含量明显增加。打印件表面元素的变化缘于其表面的官能团发生了变化。为了分析打印件表面官能团发生的变化,如图 5(a)、(b)所示,采用高斯函数对辐照前后打印件表面的 C1s 光谱曲线进行拟合。将辐照前后的打印件表面的 C1s 峰拟合为 C—C(284.7 eV), C—N(285.4 eV) 和 C=O(287.7 eV) 三个峰^[24],这三个含碳基团对应的含量如表 2 所示。由此表可知,辐照后打印件表面 C—N 键含量减少,C=O 双键含量增加。这是因为 KrF 准分子激光辐照不仅可以产生光热效应,还可以产生光化学反应,其光子能量为 5 eV,可以打断打印件表面的 C—N 键(键能为 4.7 eV)。激光在辐照过程中打断了样品表面的 C—N 键,出现碳原子和氮原子,碳原子会与空气中的氧原子结合形成 C=O 键。C=O 键是一种亲水性基团,可以提高辐照后打印件表面的亲水性。因此,248 nm KrF 准分子激光辐照可以改变 PA2200 材料打印件表面的化学成分,有效改变其表面的浸润性。

表 1 辐照前后 PA2200 材料打印件表面元素含量

Table 1 Surface element contents of PA2200 printing parts before and after laser irradiation

Condition	Elementary composition /%		
	C	O	N
Before laser irradiation	87.68	6.07	5.94
After laser irradiation	81.95	10.53	5.35

表 2 辐照前后 PA2200 材料打印件表面不同官能团所占比例

Table 2 Proportion of each surface functional group of PA2200 printing parts before and after laser irradiation

Condition	Functional group composition /%		
	C—C	C=O	C—N
Before laser irradiation	67.4	5.6	27.0
After laser irradiation	67.3	6.4	26.3

图 6 为打印件表面 CA 随时间变化的函数关系图。从图中可以看出,CA 随着时间的变化呈稳定状态,两天后打印件的 CA 约为 76°。结果表明,KrF 准分子激光辐照后的 PA2200 材料 3D 打印件具有持久的亲水性表面。

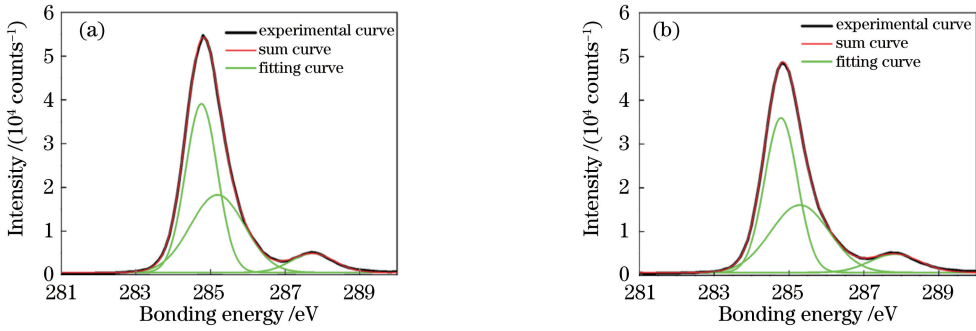


图 5 辐照前后 PA2200 材料打印件样品表面 C1s 图谱。(a)辐照前;(b)辐照后

Fig. 5 C1s spectra of PA2200 printing parts before and after laser irradiation. (a) Before irradiation; (b) after irradiation

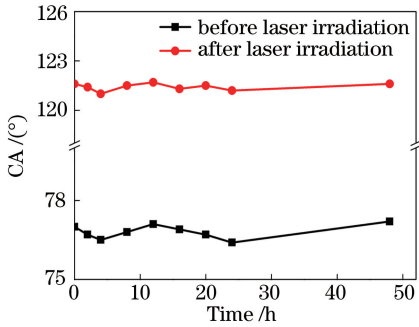


图 6 激光辐照前后 PA2200 材料打印件 CA 随时间的变化

Fig. 6 CA as a function of time for PA2200 printing parts before and after laser irradiation

4 结 论

通过 248 nm KrF 准分子激光辐照可以快速制备出亲水性的 PA2200 材料 3D 打印件表面,以达到医疗领域对 3D 打印件的应用需求。表面形貌分析的结果表明,激光辐照后打印件表面变得光滑,并且其表面晶体结构和分子构象并未发生变化,同时, Cassie-Baxter 模型能准确预测打印件表面形貌变化引起表面 CA 的变化规律。表面化学成分分析的结果表明,激光辐照后打印件表面 C—N 键断裂,导致 C 和 N 含量减小,打印件表面的 C 与空气中的 O 结合形成 C=O 亲水基团,导致 O 含量增加。分析认为表面形貌与 C=O 亲水基团的变化共同导致了打印件表面浸润性由疏水性变为亲水性。因此,248 nm KrF 准分子激光辐照可以快速、有效地提高 PA2200 材料 3D 打印件表面浸润性。

参 考 文 献

- [1] Schmid M, Kleijnen R, Vetterli M, *et al.* Influence of the origin of polyamide 12 powder on the laser sintering process and laser sintered parts[J]. Applied Sciences, 2017, 7(5): 462.
- [2] Dadbakhsh S, Verbelen L, Verkinderen O, *et al.* Effect of PA12 powder reuse on coalescence behaviour and microstructure of SLS parts[J]. European Polymer Journal, 2017, 92: 250-262.
- [3] Li Z H, Zhu F, Xu H Y, *et al.* Effect of powder recycling on hardness and impact toughness of polyamide formed by selective laser sintering[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(5): 0502010. 黎振华, 朱飞, 徐慧燕, 等. 粉末回用对选择性激光烧结聚酰胺硬度和冲击韧性的影响[J]. 中国激光, 2018, 45(5): 0502010.
- [4] Brzeziński M, Bury K, Dańbrowski L, *et al.* The new 3D printed left atrial appendage closure with a novel holdfast device: a pre-clinical feasibility animal study [J]. PLoS One, 2016, 11(5): e0154559.
- [5] Karaca E, Hockenberger A S, Biomed J. Analysis of the fracture morphology of polyamide, polyester, polypropylene, and silk sutures before and after implantation *in vivo* [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2008, 87(2): 580-589.
- [6] Makropoulou M, Serafetinides A A, Skordoulis C D. Picosecond and subpicosecond laser ablation of polymers[J]. Proceedings of SPIE, 1996, 3052: 333-339.
- [7] Leong K F, Chua C K, Gui W S, *et al.* Building porous biopolymeric microstructures for controlled drug delivery devices using selective laser sintering [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2006, 31 (5/6): 483-489.
- [8] Mao C, Zhao W B, Zhu C H, *et al.* *In vitro* studies of platelet adhesion on UV radiation-treated nylon surface[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59(1): 19-25.
- [9] Abdal-Hay A, Oh Y S, Yousef A, *et al.* *In vitro* deposition of Ca-P nanoparticles on air jet spinning nylon 6 nanofibers scaffold for bone tissue engineering

- [] . Applied Surface Science, 2014, 307: 69-76.
- [10] Fu R K Y, Cheung I T L, Mei Y F, *et al.* Surface modification of polymeric materials by plasma immersion ion implantation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005, 237(1/2): 417-421.
- [11] Wu D H, Liu X S, Yu S C, *et al.* Modification of aromatic polyamide thin-film composite reverse osmosis membranes by surface coating of thermo-responsive copolymers P(NIPAM-co-Am). I: Preparation and characterization [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 352(1/2): 76-85.
- [12] Chen J T, Chen W L, Fan P W, *et al.* Effect of thermal annealing on the surface properties of electrospun polymer fibers [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2014, 35(3): 360-366.
- [13] Waugh D G, Lawrence J. Wettability and osteoblast cell response modulation through UV laser processing of nylon 6, 6 [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(21): 8798-8812.
- [14] Waugh D G, Lawrence J, Shukla P. Modulating the wettability characteristics and bioactivity of polymeric materials using laser surface treatment [J]. Journal of Laser Applications, 2016, 28(2): 022502.
- [15] Salmoria G V, Paggi R A, Lago A, *et al.* Microstructural and mechanical characterization of PA12/MWCNTs nanocomposite manufactured by selective laser sintering [J]. Polymer Testing, 2011, 30(6): 611-615.
- [16] van Hooreweder B, Moens D, Boonen R, *et al.* On the difference in material structure and fatigue properties of nylon specimens produced by injection molding and selective laser sintering [J]. Polymer Testing, 2013, 32(5): 972-981.
- [17] Androsch R, Stolp M, Radusch H J. Simultaneous X-ray diffraction and differential thermal analysis of polymers [J]. Thermochemica Acta, 1996, 271: 1-8.
- [18] Behler K, Havel M, Gogotsi Y. New solvent for polyamides and its application to the electrospinning of polyamides 11 and 12 [J]. Polymer, 2007, 48(22): 6617-6621.
- [19] Versavaud S, Régnier G, Gouadec G, *et al.* Influence of injection molding on the electrical properties of polyamide 12 filled with multi-walled carbon nanotubes [J]. Polymer, 2014, 55(26): 6811-6818.
- [20] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [21] Cassie A B D. Contact angles [J]. Discussions of the Faraday Society, 1948, 3: 11-16.
- [22] Long J Y, Fan P X, Gong D W, *et al.* Ultrafast laser fabricated bio-inspired surfaces with special wettability [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(8): 0800001.
龙江游, 范培迅, 龚鼎为, 等. 超快激光制备具有特殊浸润性的仿生表面 [J]. 中国激光, 2016, 43(8): 0800001.
- [23] He L N, Chen J, Farson D F, *et al.* Wettability modification of electrospun poly (ϵ -caprolactone) fibers by femtosecond laser irradiation in different gas atmospheres [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(8): 3547-3553.
- [24] Jing W, Hui C, Qiong W, *et al.* Surface modification of carbon fibers and the selective laser sintering of modified carbon fiber/nylon 12 composite powder [J]. Materials & Design, 2017, 116: 253-260.