

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.02.005

3D打印玻璃纤维增强聚乳酸性能评估

崔峰波, 张萍, 冉文华, 沈林峰, 崔丽荣

(巨石集团有限公司, 浙江桐乡 314500)

摘要:以玻璃纤维增强聚乳酸为例,通过先双螺杆共混造粒后单螺杆挤出的方法,制备 (1.75 ± 0.05) mm线径规格的线材,然后利用3D打印工艺制得玻纤增强聚乳酸制件。采用质量分数30%磨碎玻纤增强聚乳酸线材,根据打印工艺参数对打印制件力学性能与表面光滑度的影响程度,对比了打印路径、打印温度及打印速度对制件的影响。结果表明,当打印路径为 0° 方向,打印温度为 220°C 及打印速度为 60 mm/s 时,出料顺畅,制件黏结牢固且表面光滑。在上述打印工艺参数下,研究了玻纤含量及玻纤保留长度对制件力学性能及形貌的影响。结果表明,当玻纤质量分数为20%时,制件的拉伸及弯曲性能达到最佳,打印顺畅,制件表面光滑平整,在相同的玻纤含量下,选择短切玻纤(保留长度 $367\text{ }\mu\text{m}$)时打印制件的拉伸强度及弯曲强度分别为 68.42 MPa 和 93.29 MPa 。

关键词: 玻璃纤维;聚乳酸;3D打印;打印工艺;力学性能

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)02-0029-05

Performance Evaluation of 3D Printing Glass Fiber Reinforced Polylactic Acid

Cui Fengbo, Zhang Ping, Ran Wenhua, Shen Linfeng, Cui Lirong

(Jushi Group Co., Ltd., Tongxiang 314500, China)

Abstract : Taking glass fiber reinforced polylactic acid as an example, through twin-screw blending granulation and single-screw extrusion, the filaments with (1.75 ± 0.05) mm of filament diameter specification were prepared, then the glass fiber reinforced polylactic acid parts were made by 3D printing. Using 30 wt% milled glass fiber reinforced polylactic acid filament, according to the influences of printing process parameters on the mechanical properties and surface smoothness of printed parts, the effects of printing path, printing temperature and printing speed on the parts were compared. It can be seen that when the printing path is 0° direction, the printing temperature is 220°C and the printing speed is 60 mm/s , the discharge is smooth, the bonding is firm and the product surface is smooth. Under the above printing process parameters, the effects of glass fiber content and glass fiber residual length on the mechanical properties and morphology of the parts were studied. The results show that when the glass fiber content is 20 wt%, the tensile and bending properties of the part reach the optimal state, the printing is smooth, and the surface of the part is smooth and flat. When the content of short glass fiber is 20 wt% and the residual length is $367\text{ }\mu\text{m}$, the tensile strength and bending strength of the printed part are 68.42 MPa and 93.29 MPa , respectively.

Keywords : glass fiber ; polylactic acid ; 3D printing ; printing process ; mechanical property

3D打印技术亦称为增材制造技术,在产品开发的原型设计领域被归类为高效、快速和实用的一种技术,其无需复杂的挤出-注塑设备,只需要一台3D打印机即可实现材料到零件的成型。3D打印技术简化复杂程序、缩短成型周期、节约材料,引起人们的广泛关注。近几年,3D打印技术已在航天、电器、医疗、机械及其他领域有广泛应用^[1-5]。3D打印技

术的基本原理是以三维设计和计算机技术为基础,借助计算机软件和数控系统对特殊功能材料进行层层叠加,进而成型零件^[6]。3D打印工艺分为很多种,每种都有固定的打印机类型,其中熔融沉积成型(FDM)应用比较广泛,而且最容易获取打印零件。FDM 3D打印技术根据软件预设的坐标挤出热塑性塑料线材,从下至上逐层累积构造零件。FDM成型

通信作者: 张萍,硕士,主要从事复合材料制备及性能研究。

收稿日期: 2022-11-16

引用格式: 崔峰波,张萍,冉文华,等.3D打印玻璃纤维增强聚乳酸性能评估[J].工程塑料应用,2023,51(2):29-33.

Cui Fengbo, Zhang Ping, Ran Wenhua, et al. Performance evaluation of 3D printing glass fiber reinforced polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(2): 29-33.

设备采用成卷的线材作为材料,执行工作时将线材供给挤出喷嘴,喷嘴加热融化,并在打印软件的控制以及电机驱动下,沿着设定的打印路径打印^[7],热塑性材料从喷嘴中挤出成层,并迅速冷却硬化,打印结束,取下打印样品即可。

然而,FDM 3D打印技术面临的最大挑战之一是所使用的材料范围有限。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)和聚乳酸(PLA)是目前3D打印领域中最常用的热塑性材料,因为它们具有熔融和再加工的能力^[8]。PLA是一种可生物降解的聚合物,与传统的石油基塑料ABS相比,这种聚合物的广泛使用将减少对石化产品的需求,并且还可减少不可生物降解聚合物废料的产生。虽然PLA为聚合物3D打印提供了环保解决方案,但其力学性能受到PLA固有特性(如吸湿性)的限制^[9],导致整体制件的力学性能较低,耐老化性能比较差,限制了其在各行各业的应用。目前纤维增强塑料的3D打印研究逐渐成为热点,其中玻璃纤维与碳纤维增强复合材料的3D打印研究比较常见^[10-13],许多公司也推出了纤维增强复合材料3D打印产品,如巴斯夫与中科新松有限公司联合开发的由3D打印聚酰胺制造的工业用协作机器人^[14],欧文斯科宁研发的玻纤增强3D打印线材^[15]。

笔者以玻纤增强PLA复合材料为例,通过双螺杆共混及单螺杆挤出方法制备3D打印线材,并通过FDM制备了3D打印制件,研究了3D打印工艺对复合材料制件力学性能及形貌的影响,并探究了玻纤含量及玻纤保留长度对复合材料制件力学性能及形貌的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:REVODE195,浙江海正生物股份有限公司;

马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-MAH):FP8600,浙江杭州中聚化工科技有限公司;

短切玻纤:ECS10-03-508 A,中国巨石股份有限公司;

磨碎玻纤:ECS13-125,中国巨石股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:Berstorff型,德国贝尔斯托夫公司;

单螺杆挤出机:SJ-45型,浙江台州路桥伟业生物科技有限公司;

注塑机:S-2000i型,日本发那科有限公司;

3D打印机:Knight2型,上海墨师智能科技有限公司;

干燥箱:DHG-9440Q型,上海翌鸣科贸有限公司;

万能试验机:Instron1185型,美国Instron公司。

1.3 线材制备

将玻纤、PLA、相容剂FP8600按照30:70:2的质量比混合均匀后,置于双螺杆挤出机中,挤出机温度为50,180,180,190,190,195,195,195,190℃,转速200 r/min。将挤出的塑料粒子在60℃下干燥5 h后,置于单螺杆挤出机中制备线材,单螺杆挤出温度为50,160,170,180,190,190,190℃,按照 (1.75 ± 0.05) mm的线径规格收卷挤出后的线材用于3D打印。

1.4 3D打印

将制备好的线材送入到3D打印机内,设定打印路线、打印温度及打印速度。打印时,线材中的PLA基体在加热块的热源作用下受热熔融,并与玻纤一起以相同的挤出速率沉积在打印台上。沉积过程中喷嘴对挤出物产生挤压作用,并逐层叠加,通过调整3D打印的工艺参数,制备不同工艺条件下的3D打印玻纤增强PLA复合材料制件。

1.5 测试与表征

拉伸性能按照ISO 527-1-2019测试,弯曲性能按照ISO 178-2019标准测试,拉伸和弯曲速率均为10 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 打印工艺参数选择

(1)打印路径的影响。

打印路径是指喷嘴移动的路径,在3D打印过程中控制喷嘴在平台上的移动路径,可控制熔体黏结在平台上时的方向。通过设置软件参数可规定逐层打印的路径,即喷嘴挤出熔体的方向^[16-17],另外,3D打印路径对打印制件力学性能及玻纤取向有一定的影响。图1列出3种不同的3D打印路径,分别为0°方向路径、±45°方向路径及90°方向路径,图1中线条为喷嘴处熔体挤出后在平台上黏结方向的示意图,线条之间的空白区域虽然未画出熔体,但熔体实际存在。针对这3种路径,研究其对复合材

料制件力学性能的影响,选择合适的3D打印路径。

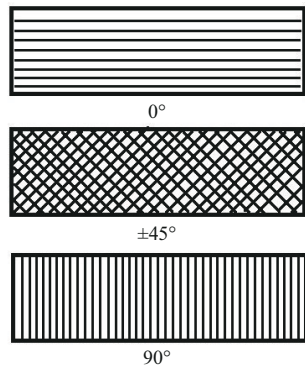


图1 3种不同的3D打印路径示意图

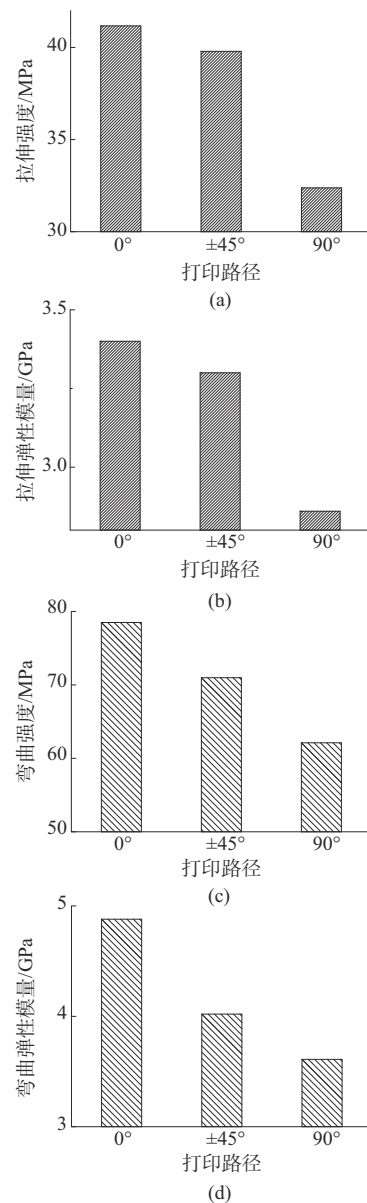
按照上述设定的3种3D打印路径示意图,以30%磨碎玻纤(将质量分数为玻纤与PLA总质量30%的磨碎玻纤定义为30%磨碎玻纤)增强PLA复合线材为例,固定打印温度及打印速度,将线材按照上述3种路径执行打印,并对打印制件进行力学性能测试,测试结果如图2所示。从图2可以得知,打印路径对制件的拉伸性能与弯曲性能影响比较大:当3D打印路径为90°方向时,拉伸强度和弯曲强度分别为32.38 MPa和62.12 MPa;当3D打印路径为±45°方向时,拉伸强度和弯曲强度分别为39.79 MPa和70.98 MPa,当3D打印路径为0°方向时,拉伸强度和弯曲强度分别为41.17 MPa和78.50 MPa,相比90°方向提高了27.1%和26.4%,主要是由于路径为0°方向时,制件结合紧密,基本无间隙,而且打印方向决定了玻纤的方向,一定程度上提高了材料的力学性能。

(2)打印温度的影响。

由于在3D打印过程中,热塑性树脂的加热熔融温度有上下限,在这种情况下,材料的热性能需要满足较高的要求。打印温度是指在打印时设置的喷嘴温度,通过调节打印温度可以防止打印过程中出现材料未塑化堵塞喷头或熔体流动性过大易漏料的现象,从而调整打印效果。表1列出固定其他参数,打印温度变化对打印效果的影响。从表1可以看出,打印温度为220℃时的打印效果最好。

(3)打印速度的影响。

在3D打印过程中,需从3D打印喷嘴中以一定速度挤出线材熔体黏结在3D打印桌面上,并快速冷却。3D打印速度是指喷嘴在驱动带的作用下沿着三维坐标轴移动的速度。3D打印速度太低或太



a—拉伸强度; b—拉伸弹性模量; c—弯曲强度; d—弯曲弹性模量

图2 不同打印路径下复合材料制件的拉伸及弯曲性能

表1 不同打印温度下的打印效果

序号	打印温度/℃	打印速度/(mm·s ⁻¹)	打印路径	打印效果
1	200	60	0°	喷头易堵塞,制件表面有毛边
2	210	60	0°	制件表面有毛边
3	220	60	0°	出料顺畅,制件黏结牢固、表面光滑
4	230	60	0°	熔体易流动、喷头易漏料,制件黏结不牢固、不致密

高均使制件存在缺陷,影响制件质量。表2是打印速度对打印效果的影响。根据表2列出的打印过程中出现的问题及打印效果,适合玻纤增强PLA复合材料线材的打印速度为60 mm/s。

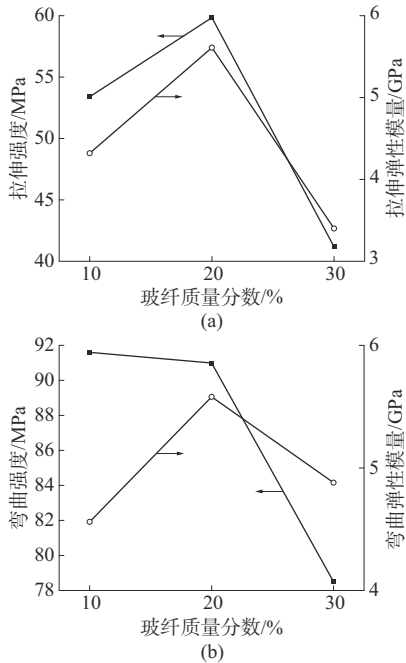
表2 不同打印速度下的打印效果

序号	打印温度/℃	打印速度/(mm·s ⁻¹)	打印路径	打印效果
1	220	30	0°	熔体冷却时间长,层间黏结效果差,影响制件强度
2	220	60	0°	表面光滑,制件空隙率低
3	220	90	0°	制件致密度不高

2.2 玻纤含量和玻纤保留长度的选择

(1)玻纤含量的影响。

在玻纤增强PLA线材制备过程中,玻纤含量对制件性能也会有较大的影响,太少的玻纤含量在提升制件性能方面的效果不明显,过多的玻纤含量又会给3D打印带来难题,挤出物熔融流动性变差,因此研究玻纤含量对制件性能的影响具有重要的意义。图3给出了不同磨碎玻纤含量时复合材料的拉伸与弯曲强度及模量变化曲线。



a—拉伸强度,拉伸弹性模量;b—弯曲强度,弯曲弹性模量

图3 不同磨碎玻纤质量分数下打印制件的力学性能

由图3曲线的变化趋势可以看出,通过FDM方法制备的复合材料制件,随着玻纤质量分数从10%增加到30%,其拉伸强度和拉伸弹性模量先升高后降低,弯曲强度和弯曲弹性模量的变化趋势与拉伸性能的变化趋势基本一致。当玻纤质量分数为20%时,制备的复合材料制件的拉伸强度及拉伸弹性模量分别是59.84 MPa和5.61 GPa,其弯曲强度及弯曲弹性模量分别是90.99 MPa和5.58 GPa,与质量分数10%的玻纤增强复合材料相比,其拉伸强度及拉伸弹性模量分别提高12%及30%,而弯曲强

度基本不变。而当玻纤质量分数为30%时,3D打印时大量玻纤聚集堵塞喷嘴,导致喷嘴挤出不顺畅,制件表面粗糙,同时,复合材料的力学性能下降。因此,玻纤的质量分数为20%时,材料的拉伸及弯曲性能达到最优的状态。

(2)玻纤保留长度的影响。

表3给出了质量分数为10%及20%的短切玻纤及磨碎玻纤增强PLA打印复合材料制件的玻纤保留长度、拉伸性能及弯曲性能和打印情况。

表3 质量分数10%及20%短切玻纤和磨碎玻纤增强PLA复合材料打印制件的力学性能、玻纤保留长度及打印情况

玻纤类型	玻纤质量分数/%	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	玻纤保留长度/ μm	打印情况
短切玻纤	10			509.38	打印不顺畅
	20	68.42	93.29	367.30	打印顺畅
磨碎玻纤	10	53.40	91.60	176.70	打印顺畅
	20	59.84	90.99	158.91	打印顺畅

表3中玻纤含量越高,玻纤的保留长度越低,主要是因为双螺杆挤出过程中玻纤所占的质量和体积变大时,会削弱树脂基体在机筒中所占的比例,增加了螺杆旋转时对玻纤长度破坏的强度,使玻纤的保留长度变短。另外,从表3也可以得知,质量分数20%短切玻纤增强PLA打印制件的力学性能比磨碎玻纤增强PLA的力学性能高,这主要是因为短切玻纤增强的复合材料中玻纤的保留长度比较大,对提高材料的拉伸及弯曲性能有一定的帮助,但是玻纤的保留长度太长,给线材挤出及打印造成一定的困难,玻纤的缠绕抱团,在线材挤出的过程中会导致耗材的线径不稳,线材韧性不均,打印时进料不顺畅,抱团的玻纤容易堵塞喷嘴,终止打印程序。

3 结论

主要从两方面考虑提高玻纤增强PLA复合材料的打印效果及力学性能:①从3D打印工艺为出发点,找出影响打印效果及力学性能的主要因素,包括打印路径、打印速度、打印温度,选择最优的3D打印工艺参数;②从增强材料玻纤本身出发,研究玻纤含量、玻纤保留长度对打印制件力学性能及打印效果的影响。所得结论如下。

(1)3D打印工艺方面。玻纤增强PLA材料的拉伸性能及弯曲性能随着打印路径变化而发生大的变化,对于30%玻纤增强PLA复合材料,当打印路径为0°方向时,制件拉伸强度和弯曲强度分别为41.17 MPa和78.50 MPa,相比90°方向上提高了

27.1%和26.4%,因此打印路径选择 0° 方向路径;3D打印温度从 200°C 到 230°C 变化时,复合材料在 220°C 的打印效果最好;另外,根据打印过程中出现毛边、堵塞情况,以及打印是否顺畅,选择合适的打印速度为 60 mm/s 。

(2)玻纤方面。当玻纤质量分数为20%时,打印制件的拉伸及弯曲性能达到最佳状态,拉伸强度及弯曲强度分别为 68.42 MPa 和 93.29 MPa ,打印顺畅;玻纤的保留长度长,制件的力学性能好,但是玻纤长度太长,会堵塞喷嘴,打印不顺畅,选择不同的玻纤含量及保留长度对制件性能有很大影响。

参考文献

- [1] 卢秉恒,李涤尘.增材制造(3D打印)技术发展[J].机械制造与自动化,2013(4):1-4.
Lu Bingheng, Li Dichen. Development of the additive manufacturing (3D printing) technology[J]. Machine Building & Automation, 2013(4):1-4.
- [2] 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.
Wang Zhonghong, Li Yangfan, Zhang Manyin. Status and development of 3D printing industry in China[J]. Economic Vertical, 2013(1):90-93.
- [3] 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(3):6-8.
Wang Xueying. Development and prospect of 3D printing technology and industry[J]. China High-Tech Enterprises, 2012(3):6-8.
- [4] 薛芳,韩潇,孙东华.3D打印技术在航天复合材料制造中的应用[J].航天返回与遥感,2015(2):77-82.
Xue Fang, Han Xiao, Sun Donghua. Application of 3D printing technology in aerospace composite material manufacturing[J]. Spacecraft Return and Remote Sensing, 2015(2):77-82.
- [5] 唐通鸣,张政,黄明宇,等.基于FDM的3D打印技术研究现状与发展趋势[J].化工新型材料,2015(6):228-231.
Tang Tongming, Zhang Zheng, Huang Mingyu, et al. Research status and trend of 3D printing technology based on FDM[J]. New Chemical Materials, 2015(6):228-231.
- [6] Wohlers T. Additive manufacturing and 3D printing state of the industry[M]. Fort Collins: Wohlers Associates, 2013.
- [7] 杨继全,徐路钊,李成,等.基于FDM工艺的零件成型质量工艺参数研究[J].南京师范大学学报:工程技术版,2013(2):1-6.
Yang Jiquan, Xu Luzhao, Li Cheng, et al. Research of process parameters optimization of molding quality based on FDM[J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering Technology Edition, 2013(2):1-6.
- [8] 首款碳纤维3D打印机来自 Mark Forged[J].高科技纤维与应用,2014(1):67.
First carbon fiber 3D printer from Mark Forged[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2014(1):67.
- [9] 陈卫,汪艳,傅轶.用于3D打印的改性聚乳酸丝材的制备与研究[J].工程塑料应用,2015,43(8):21-24.
Chen Wei, Wang Yan, Fu Yi. Preparation and study of modified polylactic acid filament for 3D printing[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):21-24.
- [10] 徐子航,刘东,钱群,等.连续纤维增强热塑性复合材料热变形性能研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2015(10):83-86.
Xu Zihang, Liu Dong, Qian Qun, et al. Research progress in thermoformability of continuous fiber reinforced thermoplastic composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2015(10):83-86.
- [11] 孙甜甜,薛平.3D打印制备玻璃纤维增强聚乳酸复合材料研究[D].北京:北京化工大学,2017.
Sun Tiantian, Xue Ping. Preparation of glass fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [12] 周祖德,陈飞,尚雯,等.连续碳纤维3D打印的高效螺旋偏置填充算法[J].武汉理工大学学报,2017(12):81-87.
Zhou Zude, Chen Fei, Shang Wen, et al. Efficient spiral offset filling algorithm for continuous carbon fiber 3D printing[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2017(12):81-87.
- [13] 谭瑞诗,刘明尧,谭跃刚,等.碳纤维长纤3D打印的连续性路径规划算法[J].机械设计与制造,2019(6):1-4.
Tan Ruishi, Liu Mingyao, Tan Yuegang, et al. Continuous path planning algorithm for carbon fiber long fiber 3D printing[J]. Mechanical Design and Manufacturing, 2019(6):1-4.
- [14] 范荣. CHINAPLAS 2017国际橡塑展:巴斯夫展示轻量化“协作机器人”,帮助制造商提高生产效率[J].现代化工,2017(4):182-182.
Fan Rong. CHINAPLAS 2017 international rubber and plastic exhibition: BASF shows lightweight 'collaborative robots' to help manufacturers improve production efficiency[J]. Modern Chemical Industry, 2017(4):182-182.
- [15] 叶轶.欧文斯科宁的玻纤增强3D打印线材[J].玻璃纤维,2018(2):40-41.
Ye Yi. Owens Corning 's glass fiber reinforced 3D printing wire [J]. Fiber Glass, 2018(2):40-41.
- [16] 王益康.熔融沉积3D打印数据处理算法与工艺参数优化研究[D].合肥:合肥工业大学,2016.
Wang Yikang. Research on data processing algorithm and process parameter optimization of fused deposition 3D printing[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016.
- [17] 王柏通.3D打印喷头的温度分析及控制策略研究[D].长沙:湖南师范大学,2014.
Wang Botong. Temperature analysis and control strategy of 3D printing nozzle[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2014.