

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.10.011

挤出 3D 打印 PLA/CF 复合材料的力学性能

钱正¹, 马志勇², 史耕田^{1,3}, 王启帆¹, 徐文宽¹

(1. 宁波大学机械工程与力学学院, 浙江宁波 315211; 2. 湖州师范学院工学院, 浙江湖州 313000;

3. 宁波大学冲击与安全工程教育部重点实验室, 浙江宁波 315211)

摘要: 选用碳纤维质量分数为 5% 的增强聚乳酸 (PLA/CF) 复合材料及纯聚乳酸 (PLA) 为原料, 采用挤出式 3D 打印方法、以不同层厚和喷嘴直径制备 PLA/CF 复合材料试件及纯 PLA 试件, 对试件进行拉伸、弯曲、压缩等力学性能测试, 采用扫描电子显微镜分析试件微观结构, 研究 CF 及层厚和喷嘴直径工艺参数对复合材料力学性能的影响。结果表明, 随着层厚的降低、喷嘴直径的增大, 试件力学性能提升; 层厚 0.1 mm、喷嘴直径 0.6 mm 时, PLA/CF 复合材料的力学性能达到最佳, 拉伸强度为 23.7 MPa, 弯曲强度为 53.9 MPa, 压缩强度为 109.1 MPa; 与纯 PLA 试件相比, PLA/CF 复合材料的拉伸强度增加了 50%, 弯曲强度增加了 100%, 压缩强度降低了 10%。

关键词: 挤出 3D 打印; 复合材料; 碳纤维; 聚乳酸; 力学性能

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)10-0059-04

Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites Based on 3D Extrusion Printing

Qian Zheng¹, Ma Zhiyong², Shi Gengtian^{1,3}, Wang Qifan¹, Xu Wenkuan¹

(1. Faculty of Mechanical Engineering and Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. College of Engineering, Huzhou University, Huzhou 313000, China;

3. Key Laboratory of Impact and Safety Engineering, Ministry of Education of China, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract : Using polylactic acid (PLA)/carbon fiber (CF) composites with 5% mass fraction CF and pure PLA as materials, PLA/CF composite specimens and pure PLA specimens were prepared by extrusion 3D printing method with different thickness and nozzle diameter. The tensile, bending, compression and other mechanical properties of the specimens were tested. The microstructure of the specimens was analyzed by scanning electron microscopy, and the effects of CF, thickness and nozzle diameter on the mechanical properties of the composites were studied. The experimental results show that the mechanical properties of PLA/CF composites are improved with the decrease of layer thickness and the increase of nozzle diameter. When the layer thickness is 0.1 mm and the nozzle diameter is 0.6 mm, the mechanical properties of PLA/CF composites are the best, the tensile strength is 23.7 MPa, the flexural strength is 53.9 MPa, and the compressive strength is 109.1 MPa. Compared with PLA/CF composites, the tensile strength and flexural strength of PLA/CF composites increase by 50%, 100% respectively, while the compressive strength decreases 10%.

Keywords : 3D extrusion printing ; composite ; carbon fiber ; polylactic acid ; mechanical property

增材制造技术又称 3D 打印技术^[1], 是通过逐层堆积材料来制备三维实物的一种加工工艺。它不仅克服了传统的减材、等材制造的损耗问题^[2], 又提升制造技术的个性化、智能化、精密化^[3]。尤其是在复杂产品的成型上^[4], 体现了其巨大的优越性。其

中熔融沉积技术 (FDM) 由于操作较为简单、成本低而获得广泛的应用^[5], 可是该工艺与传统的制造方法相比, 制品存在易翘曲、力学性能差等缺点^[6]。为了提高力学性能, 选用增强材料制备复合材料引起了众多研究者的关注^[7-11]。已有部分学者利用碳纤

通讯作者: 马志勇, 副教授, 主要从事增材制造研究 E-mail: 02641@zjhu.edu.cn

收稿日期: 2019-07-29

引用格式: 钱正, 马志勇, 史耕田, 等. 挤出 3D 打印 PLA/CF 复合材料的力学性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(10):59-62, 68.

Qian Zheng, Ma Zhiyong, Shi Gengtian, et al. Mechanical properties of carbon fiber reinforced polylactic acid composites based on 3D extrusion printing[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):59-62, 68.

维 (CF) 增强热塑性复合材料 (CFRP) 进行了相关探究。

刘晓军等^[12]探究了 CF 含量对增强聚乳酸 (PLA) FDM 3D 打印复合材料力学性能的影响。结果表明,当 CF 质量分数为 5% 时,试件的平均拉伸强度和冲击强度最大。黎宇航等^[13]也采用类似的方法,比较了应用 FDM 工艺制备 PLA/CF 复合材料与注塑纯 PLA 的力学性能,发现复合材料的拉伸强度为注塑纯 PLA 试件的 1.04 倍。Ning F 等^[14]的试验表明,CF 含量和长度可以影响 FDM 制件的力学性能。当 CF 含量为 5% 时,试件综合性能最佳。Tian X 等^[15]提出了一种再利用连续长纤维增强 PLA 复合材料试件的工艺,并对再生试件进行了力学测试。结果表明,复合材料试件的拉伸、弯曲性能比原材料 PLA 高,其回收利用率为 100%,属非降级再利用工艺。

上述研究中,CFRP 制品的制备都是采用 FDM 3D 打印方法。但 FDM 打印需要以丝材为原材料,而丝材需要采用双螺杆挤出设备进行特殊制备,增加了制备难度,提高了生产成本。而采用挤出式 3D 打印方法制备 CFRP 制品时,只需要将塑料材料熔融并与 CF 粉末均匀混合,即可实现挤出打印。相比 FDM 打印,该方法更加简便灵活。目前基于挤出式 3D 打印方法制备热塑性材料制备的研究相对较少。H. Jeon 等^[16]基于挤出打印工艺探究了聚己内酯和二氧化硅颗粒比例对人工骨支架力学、生物性能的影响。笔者采用挤出式 3D 打印方法,以不同的层高和喷嘴直径制备 PLA/CF 复合材料试件和纯 PLA 材料试件。对打印的试件进行拉伸、压缩和弯曲等力学性能测试,探究 CF 粉末、层高和喷嘴直径工艺参数对 PLA/CF 复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PLA: 4032D, 熔体流动速率 7.0 g/10 min, 美国 Nature Works 公司;

短切 CF: 纤维长度 0.075 mm (200 目), 日本东丽公司。

1.2 仪器及设备

气动式挤压 3D 打印机: 自制, 结构如图 1 所示;

万能材料试验机: 5966 型, 美国 Instron 公司;

动静态试验机: 810 型, 美国 MTS 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): HITACHI-SU 5000

型, 日本 Hitachi 公司;

鼓风干燥箱: DGG-9070 BD 型, 上海森信实验仪器有限公司;

精密电子秤: Scout Pro 型, 奥豪斯仪器有限公司。

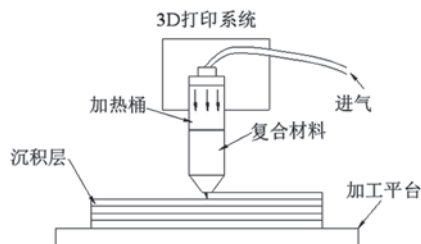


图1 气动式挤压 3D 打印机

1.3 实验过程

(1) 先将 CF, PLA 放置在真空干燥箱中, 温度设置 80℃, 真空干燥 30 min。将 CF 以质量分数 5% 与 PLA 均匀混合, 再加入挤出式 3D 打印机的加热装置中进行熔融, 保温 0.5 h。

(2) 在打印平台上制备力学试样。弯曲试样尺寸参照 GB/T 9341-2008, 压缩试样尺寸参照 GB/T 1041-2008, 拉伸试验由于平台尺寸限制, 采用自制式拉伸试样, 如图 2 所示。基本打印工艺参数为: 气压 40 kPa、打印速度 40 mm/s、打印温度 210℃; 打印路径采用 90° 垂直交叉打印; 分别设置层高为 0.1, 0.15, 0.2 mm, 喷嘴直径为 0.4, 0.5, 0.6 mm, 拉伸、压缩和弯曲试件各打印 9 组, 每组 3 个试件。

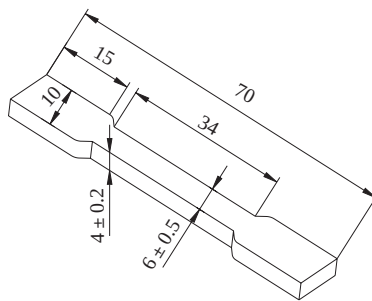


图2 自制拉伸试件

1.4 性能测试

拉伸试验在万能试验机上进行, 试样标距为 34 mm, 加载速度 5 mm/min, 试样断裂时表示试验结束;

弯曲试验在万能试验机上按 GB/T 9341-2008 进行, 跨度为 66 mm, 加载速度 2 mm/min;

压缩试验在动静态试验机上按 GB/T 1041-2008 进行, 加载速度 20 mm/min, 当应变为 70%

或者载荷为 20 kN 时,试验机自动停止,取其承受的最大压缩应力为压缩强度。

拉伸试样断面喷金后用 SEM 观察微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对拉伸强度的影响

不同工艺参数打印试样拉伸试验结果见表 1。可以看出,相同喷嘴直径下,随着层厚增加,拉伸强度逐渐降低,层厚从 0.15 mm 到 0.2 mm 时变化较大,其原因是随着层厚增加,试件的分层现象变得明显,层与层之间的粘接变得疏松,缺陷增多,粘接力变小,拉伸强度也降低。相同层厚下,喷嘴直径越大,拉伸强度逐渐增加,这是因为喷嘴直径增大,而喷嘴移动速度保持不变,材料单位面积堆积量增大,丝与丝之间互相挤压,使得丝与丝结晶得更充分,孔隙变小,CF 与 PLA 粘接情况变佳。在层厚为 0.15 mm 时,喷嘴直径增大,拉伸强度变化较小,喷嘴直径 0.5 mm 和 0.6 mm 的拉伸强度几乎一样,PLA 试件都接近 10.2 MPa, PLA/CF 试件均接近 15.0 MPa。喷嘴直径 0.6 mm、层高 0.1 mm 时拉伸强度最大,PLA 拉伸强度达到 15.6 MPa, PLA/CF 复合材料试件达到了 23.7 MPa。

表 1 不同工艺参数打印试样的拉伸强度 MPa

喷嘴直径/mm	PLA 层高/mm			PLA/CF 层高/mm		
	0.1	0.15	0.2	0.1	0.15	0.2
0.4	10.4	7.5	5.6	17.4	12.1	8.2
0.5	12.2	10.1	7.9	18.1	14.9	9.7
0.6	15.6	10.2	9.6	23.7	15.0	11.5

2.2 工艺参数对弯曲强度的影响

不同工艺参数打印试样弯曲试验结果见表 2。可以看出,随着层厚的增加,弯曲强度逐渐降低。喷嘴直径对弯曲强度的影响呈现出先减小后增大的趋势,喷嘴直径 0.5 mm 时弯曲强度小于 0.4 mm,平均减少了 20%,喷嘴直径从 0.5 mm 到 0.6 mm 时弯曲强度显著提升,当 PLA/CF 试件层厚为 0.15 mm、喷嘴直径为 0.6 mm 时弯曲强度是 0.5 mm 时的 1.9 倍。相对拉伸强度,喷嘴直径对弯曲强度影响较大。原因是当喷嘴直径增大时,材料挤出量变多,导致固化成型降温速度减慢,PLA 基体结晶速度也就变慢,产生的内应力、残余应力也增大,当受到弯曲载荷剪切破坏时,造成 PLA/CF 复合材料试件更容易断裂。而当喷嘴直径为 0.6 mm 时,由于粘结力增大,抵消了内应力的作用,因此弯曲强度增大。喷嘴直径 0.6 mm、层高 0.1 mm 时

弯曲强度最大,PLA 试件弯曲强度达到 25.5 MPa, PLA/CF 复合材料试件达到 53.9 MPa。

表 2 不同工艺参数打印试样的弯曲强度 MPa

喷嘴直径/mm	PLA 层高/mm			PLA/CF 层高/mm		
	0.1	0.15	0.2	0.1	0.15	0.2
0.4	14.5	11.9	9.7	33.4	19.2	18.4
0.5	13.6	10.3	9.2	38.8	15.2	11.9
0.6	25.5	13.1	11.2	53.9	29.0	17.6

2.3 工艺参数对压缩强度的影响

不同工艺参数打印试样压缩试验结果见表 3。可以看出,压缩强度呈现的趋势和拉伸强度一样,PLA/CF 试件层厚 0.1 mm 到 0.15 mm 时压缩强度变化小,0.15 mm 到 0.2 mm 时压缩强度变化量大,原因是层与层堆积存在缺陷,层厚 0.15 mm 到 0.2 mm 时层与层堆积受喷嘴挤压力变小,层厚 0.2 mm 时会存在较多的缺陷,影响力学性能。PLA 试件的压缩强度优于 PLA/CF 复合材料,由于横向压缩破坏主要是基体剪切破坏,受到压缩应力时,CF 丝承受压缩载荷应力作用较小,同时复合材料加入 CF 丝,由于浸润不够充分,CF 复合材料界面存在空隙,空隙、孔洞的存在导致了压缩强度反而减小。保持压缩强度最大的参数工艺也是喷嘴直径 0.6 mm、层高 0.1 mm,此时 PLA 试件压缩强度为 121.2 MPa, PLA/CF 复合材料试件压缩强度为 109.1 MPa。

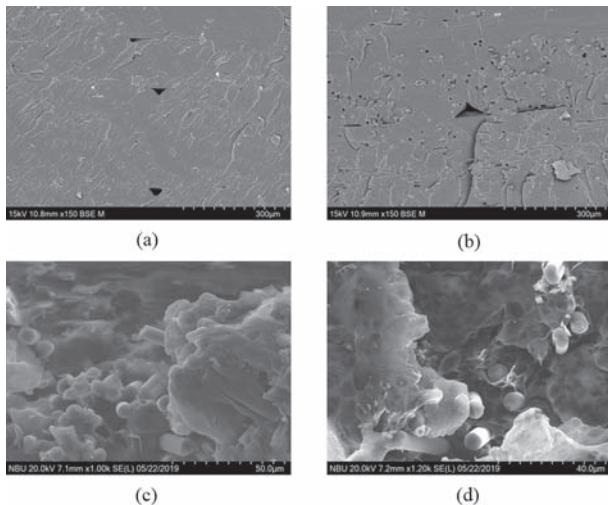
表 3 不同工艺参数打印试样的压缩强度 MPa

喷嘴直径/mm	PLA 层高/mm			PLA/CF 层高/mm		
	0.1	0.15	0.2	0.1	0.15	0.2
0.4	115.2	113.0	102.1	105.4	102.4	88.9
0.5	116.6	113.2	105.3	107.8	106.0	95.6
0.6	121.2	114.0	106.8	109.1	106.9	97.0

2.4 试件横截面形貌分析

利用 SEM 对喷嘴直径 0.6 mm,层高 0.1 mm 的纯 PLA 和 PLA/CF 复合材料拉伸断面进行观察,如图 3 所示。从图 3a 可以看出,PLA 拉伸试件断裂呈现出河流花样,裂纹自左向右扩展,说明基体 PLA 发生了脆性断裂;3D 打印机在该路径下逐层堆积时存在三角形状缺陷,原因是 PLA 未完全堆积;CF 丝随着打印路径也呈 90° 垂直堆积(图 3c),可以承受来自各自方向应力,增加力学性能;CF 丝被基体浸润,但是存在低空隙率(图 3d),尚未紧紧粘结,减小粘结力。加入 5% CF 含量的复合材料拉伸断面(图 3b),存在不规则、随机分布的孔洞,孔洞产生的原因为 CF 束在拉伸过程中被牵引出基体。在

拉伸、弯曲过程中, PLA 基体在纤维之间传递应力, 而 CF 成为应力的承载体, 承载载荷, 抵抗塑性变形, 提高抗拉、抗弯性能。因此加入 CF 可以有效提高其拉伸、弯曲强度。



a—PLA, 放大 150 倍; b—PLA/CF, 放大 150 倍;
c—PLA/CF, 放大 1000 倍; d—PLA/CF, 放大 1200 倍

图 3 PLA 和 PLA/CF 复合材料拉伸断面 SEM 照片

3 结论

(1) 短切 CF 作为增强材料可以有效提升 PLA 的力学性能。添加短切 CF 后 PLA/CF 的拉伸强度和弯曲强度明显优于 PLA, 平均提升了 50%, 但压缩强度相对 PLA 降低, 平均降低了 10%。

(2) 降低层厚可以改善 PLA/CF 复合材料浸润性和界面粘结情况, 增大喷嘴直径会增加其残余应力, 因此合理设置喷嘴直径和层厚可以有效提高试件力学性能。

(3) 随层厚降低、喷嘴直径增大, 试件力学性能提升。在研究范围内, 当层厚 0.1 mm、喷嘴直径 0.6 mm 时力学性能达到最佳, PLA/CF 复合材料的拉伸强度为 23.7 MPa, 弯曲强度为 53.9 MPa, 压缩强度为 109.1 MPa。

(4) 采用挤出 3D 打印方法制备 PLA/CF 复合材料制品, 无需预制丝材, 相比 FDM 3D 打印方法而言更加简便灵活, 为 CFRP 制品的 3D 打印制备提供了另一种可供参考的方法, 也为后续挤出 3D 打印复合材料性能研究提供了参考依据。

参考文献

- [1] 王新艳, 沈芳. 3D 打印技术综述 [J]. 江西化工, 2019(3):242-243.
Wang Xinyan, Shen Fang. Summary of 3D printing technology[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2019(3):242-243.
- [2] 李坚, 许民, 包文慧. 影响未来的颠覆性技术: 多元材料混合智

造的 3D 打印 [J]. 东北林业大学学报, 2015, 43(6):1-9.

Li Jian, Xu Min, Bao Wenhui. Impact of future disruptive technologies: Mixed multi-material 3D printing technology[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2015, 43(6):1-9.

- [3] 王婧, 仓怀兴. 生物医学领域 3D 打印技术的发展及展望 [J]. 生命科学仪器, 2018, 16(2):14-20.

Wang Jing, Cang Huaixing. Development and prospect of 3D printing in biomedical field[J]. Live Science Instruments, 2018, 16(2):14-20.

- [4] 张荣红, 熊玮, 张楠. 3D 打印技术在传统工艺表现中的应用研究 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2015, 17(1):45-49.

Zhang Ronghong, Xiong Wei, Zhang Nan. Research on application of 3D printing technology in traditional craft[J]. Journal of Gems and Gemmology, 2015, 17(1):45-49.

- [5] 史玉升. 3D 打印技术的工业应用及产业化发展 [J]. 机械设计与制造工程, 2016, 45(2):11-16.

Shi Yusheng. Industrial application and industrialization development of 3D Printing technology[J]. Machine Design and Manufacturing Engineering, 2016, 45(2):11-16.

- [6] 范彩霞, 闫存富. 基于 FDM 的聚乳酸快速成型参数实验研究 [J]. 制造业自动化, 2016, 38(7):73-75.

Fan Caixia, Yan Cunfu. Experimental study on rapid prototyping parameters of poly lactic acid based on fused deposition modeling[J]. Manufacturing Automation, 2016, 38(7):73-75.

- [7] 章桥新, 李飞鸿, 陈文静. 基于碳纤维成型工艺研究的智能碳纤维 3D 打印系统 [J]. 电子技术与软件工程, 2017(6):97-98.

Zhang Qiaoxin, Li Feihong, Chen Wenjing. Intelligent carbon fiber 3D printing system based on carbon fiber forming technology research[J]. Electronic Technology & Software Engineering, 2017(6):93-98.

- [8] 方鲲, 向正桐, 张戢, 等. 3D 打印碳纤维增强塑料及复合材料的增材制造与应用 [J]. 新材料产业, 2017(1):31-37.

Fang Kun, Xiang Zhengtong, Zhang Jian, et al. Manufacture and application of additives for 3D printed carbon fiber reinforced plastics and composites[J]. Advanced Materials Industry, 2017(1):31-37.

- [9] 肖建华. 3D 打印用碳纤维增强热塑性树脂的挤出成型 [J]. 塑料工业, 2016(6):46-48.

Xiao Jianhua. Extrusion of carbon fiber reinforced thermoplastic plastics for 3D-printing[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(6):46-48.

- 料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(3):683-690.
- Wang Chunhong, Liu Shengkai. Effects of alkali treatment on properties of bamboo fiber and bamboo fiber reinforced polypropylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(3):683-690.
- [12] Hu Zaman, Mdh B. Effect of coir fiber content and compatibilizer on the properties of unidirectional coir fiber / polypropylene composites[J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(4):831-838.
- [13] 杨莉, 王孝峰, 季城, 等. 界面改性对椰壳增强聚丙烯复合材料性能的影响[J]. 中国塑料, 2019, 33(2):18-23.
- Yang Li, Wang Xiaofeng, Ji Cheng, et al. Effect of surface modification on properties of coir-fiber-reinforced polypropylene composites[J]. China Plastics, 2019, 33(2):18-23.
- [14] 陈颢, 顾英书, 任杰. 聚乳酸 / 天然纤维复合材料成型加工研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9):102-105.
- Chen xie, Gu Shuying, Ren Jie. Research progress on processing of PLA / natural fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):102-105.
- [15] 严文聪, 曾金芳, 王斌. 纤维混杂复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2011(6):30-33.
- Yan Wencong, Zeng Jinfang, Wang Bin. The progress in fibers hybrid composites[J]. New Chemical Materials, 2011(6):30-33.
- [16] 万明, 方立, 周晓东. 聚丙烯自增强复合材料层压板的制备和性能研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(2):40-45.
- Wan Ming, Fang Li, Zhou Xiaodong. Study on preparation and properties of self-reinforced polypropylene composite laminates[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):40-45.
- [17] 杨莉, 徐文正. 聚乳酸 / 玄武岩纤维复合材料的制备及性能研究[J]. 中国塑料, 2016, 30(11):48-52.
- Yang Li, Xu Wenzheng. Study on preparation and properties of poly(lactic acid) / basalt fiber composite[J]. China Plastics, 2016, 30(11):48-52.
- [18] 王威, 黄故. 碱处理对椰壳纤维形态结构的影响[J]. 上海纺织科技, 2008, 36(10):20-22.
- Wang Wei, Huang Gu. The influence of alkali processing on coconut fiber performance[J]. Shanghai Textile Science and Technology, 2008, 36(10):20-22.
- [19] 徐珍珍, 汪浩, 杨莉, 等. 混杂复合方式对聚丙烯复合材料性能的影响[J]. 中国塑料, 2018, 32(3):27-32.
- Xu Zhenzhen, Wang Hao, Yang Li, et al. Effect of hybrid modes on properties of PP composites[J]. China Plastics, 2018, 32(3):27-32.
-
- (上接第 62 页)
- [10] 田小永, 刘腾飞, 杨春成, 等. 高性能纤维增强树脂基复合材料 3D 打印及其应用探索[J]. 航空制造技术, 2016(15):26-31.
- Tian Xiaoyong, Liu Tengfei, Yang Chuncheng, et al. 3D printing for high performance fiber reinforced polymer composites and exploration on its applications[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2016(15):26-31.
- [11] Liu L, Jia C, He J, et al. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Science and Technology, 2015, 121:56-72.
- [12] 刘晓军, Dillon L, James F L, 等. 3D 打印碳纤维增强 PLA 试件的力学性能分析[J]. 塑料, 2017(3):47-50.
- Liu Xiaojun, Dillon L, James F L, et al. Analysis of mechanical properties of 3D printing pla specimens reinforced by carbon fiber[J]. Plastics, 2017(3):47-50.
- [13] 黎宇航, 董齐, 邵清安, 等. 熔融沉积增材制造成形碳纤维复合材料的力学性能[J]. 塑性工程学报, 2017, 24(3):225-230.
- Li Yuhang, Dong Qi, Tai Qingan, et al. Mechanical properties of carbon fiber composite in fused deposition modeling of additive manufacturing[J]. Journal of Plasticity Engineering, 2017, 24(3):225-230.
- [14] Ning F, Cong W, Qiu J, et al. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling[J]. Composites Part B:Engineering, 2015, 80:369-378.
- [15] Tian X, Liu T, Wang Q, et al. Recycling and remanufacturing of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 142:1 609-1 618.
- [16] Jeon H, Lee M, Yun S, et al. Fabrication and characterization of 3D-printed biocomposite scaffolds based on PCL and silanated silica particles for bone tissue regeneration[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360:519-530.