

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.010

CF 表面改性对 3D 打印 PLA/CF 试件力学性能的影响^{*}

刘晓军, Yessimkhan Shalkar, 苗剑飞, 李飞, 向声燚, 迟百宏, 杨卫民, 焦志伟

(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要:以短切碳纤维(CF)和聚乳酸(PLA)为实验原料,用硝酸在恒温水浴加热条件下对短切CF进行表面处理,并做表征,结果表明,硝酸处理后短切CF的表面粗糙度显著增大,并且出现了较多的沟槽;硝酸处理后CF(002)和(100)石墨晶面的衍射强度有明显提升,并且CF表面C元素含量相对未处理的有所降低,而O元素和N元素的含量有所提高。在双螺杆挤出造粒机上分别配比CF质量分数为5%的未经硝酸处理和硝酸处理后的PLA/CF粒料颗粒,并在粒料3D打印机上制得两种纤维增强的拉伸、弯曲、冲击试件,研究了短切CF的表面处理对3D打印PLA/CF试件综合力学强度的影响。结果表明,硝酸处理后PLA/CF试件的综合力学性能有明显提升。

关键词:碳纤维;表面改性;聚乳酸;复合材料;纤维增强;3D打印;综合力学性能

中图分类号: TQ342 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0047-05

Effect of CF Surface Modification on Mechanical Strength of 3D Printing PLA/CF Specimens

Liu Xiaojun, Yessimkhan Shalkar, Miao Jianfei, Li Fei, Xiang Shengyi, Chi Baihong, Yang Weimin, Jiao Zhiwei

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Using short carbon fiber (CF) and polylactide (PLA) as experimental materials, the short CF was surface treated with nitric acid under constant temperature water bath heating and the physical characteristics of treated CF was presented. The results showed that the surface roughness of the short CF was significantly increased after nitric acid treatment, and more grooves were found. The diffraction intensity of graphite crystal plane (002) and (100) was obviously improved, and the content of C element on carbon fiber surface was lower than that of untreated, and the contents of O element and N element were improved. The treated and untreated PLA/CF pellets were manufactured by the twin-screw extruder respectively with 5% CF mass fraction, which were used as the material to print tensile, bending and impact specimens on pellets 3D printer. The effect of CF surface treatment on the comprehensive mechanical strength of 3D printing PLA/CF specimens was studied. The results showed that the comprehensive mechanical strength of PLA/CF specimen after nitric acid treatment was improved obviously.

Keywords : carbon fiber ; surface modification ; PLA ; composite ; fiber reinforcement ; 3D printing ; comprehensive mechanical property

随着科学技术的发展,3D打印这一先进的科技得到越来越多的应用^[1],它以三维CAD模型数据为基础,运用粉末状金属或塑性材料,通过逐层增加材料制作实体^[2],3D打印技术的快速发展使对3D打印制品强度的需求日趋增高,但传统3D打印耗材无法同时满足良好的打印效果和较高的强度,故不适合用于载荷较大的场合^[3]。用碳纤维(CF)辅助增强,成为解决3D打印制品强度不足的有效方式^[4-6]。CF因具有优良的力学性能、耐腐蚀性和材料稳定性而被认为是用于增强热塑性树脂的极佳材料^[7]。国内外已开展3D打印CF增强复合材料的相关研究,Tian Xiaoyong^[8]等制备出可打印连续纤维增强材料的3D打印机,该设备设有聚乳酸(PLA)

和CF两通道的3D打印机机头,可将PLA熔体和CF丝束同时挤出。以该打印机为实验台,系统研究了在打印过程中工艺参数对打印制品界面和性能的影响,给出了PLA/CF试件断裂截面的微观结构,并研究了复合材料中CF的含量对3D打印试件力学性能的影响。通过类似工艺研究过3D打印连续纤维增强树脂的还有Li Nanya^[9],H. Pr   ^[10],

^{*} 国家自然科学基金青年基金项目(51403014),广东省省级科技计划项目(2016B090915001)

联系人:焦志伟,副教授,主要从事聚合物成型加工原理及设备研究

收稿日期:2017-06-11

F. V. D. Klift^[11]等。Ning Fuda等^[12]将ABS颗粒和不同长度及含量的短切CF在搅拌器中混合后,放入挤出机中制得3D打印专用丝料耗材,并用此耗材打印拉伸试样。分别研究了不同纤维含量和纤维长度对试样力学性能的影响。通过类似工艺研究过3D打印短切碳纤维增强树脂的还有Zhong W^[13], M. L. Shofner^[14], P. Kapil^[15]等。

以上3D打印CF增强复合材料的方式可总结为3D打印长纤增强和3D打印短纤增强。3D打印长纤增强的研究,皆停留在沿纤维方向或打印方向,虽然在此方向取得较好的增强效果,但垂直于此方向的强度却无法保证,并且由于纤维的连续性,长纤增强方式并不适于打印有过渡段和间隙的复杂制品。不连续纤维增强的复合材料为短纤维复合材料,随机取向的短纤维增强复合材料比连续长纤维复合材料易于打印、技术难度相对较低,但上述3D打印短纤增强的制丝工艺不仅增加了材料成本,也限制了很多不易拉丝成卷材料的应用。因此,纤维与基体材料共混直接挤出打印的方式,将会发挥巨大的优势。笔者已在前期研究了不同CF质量分数对3D打印PLA/CF试件综合力学性能的影响,研究结果表明当CF质量分数为5%时,试件的综合力学强度最好。现以短切CF和PLA为实验原料,用硝酸在恒温水浴加热条件下对短切CF进行表面处理,并在双螺杆挤出造粒机上分别配比CF质量分数为5%的未经硝酸处理和硝酸处理后的PLA/CF粒料颗粒,通过粒料3D打印机上制得拉伸、弯曲、冲击试件,研究了短切CF的表面处理对3D打印PLA/CF试件综合力学强度的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

浓硝酸:分析纯,浓度65%~68%,分子量63.01,北京化工厂;

PLA:3052D,熔体流动速率10~25 g/10 min (210℃, 2.16 kg),美国Nature Works公司;

短切CF:日本东丽50~80目,纤维长度0.18~0.3 mm,纤维直径6 μm,上海力硕复合材料科技有限公司。

1.2 仪器及设备

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,北京瑞成伟业仪器设备有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):JSM-7800F型,日本电子公司;

X射线衍射仪:D/Max 2500 VB2+/PC型,日本理学公司;

X射线光电子能谱仪:ESCALAB 250型,美国Thermo Fisher Scientific公司;

双螺杆挤出造粒机:Werner & Pfleiderer zgk 25型,科倍隆机械设备系统(上海)有限公司;

真空干燥箱:DZF-6021型,上海鸿都电子科技有限公司;

聚合物熔体微分粒料3D打印机:北京化工大学自制,如图1所示;

电子万能材料试验机:5567型,美国Instron公司;

韧性冲击机:P/N 6957.000型,意大利Ceast公司。

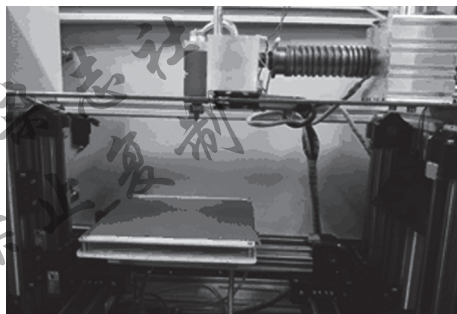


图1 熔体微分粒料3D打印机

1.3 实验方法

(1)将40 g短切CF放入400 mL的浓硝酸中,并在集热式恒温加热磁力搅拌器中恒温、搅拌120 min,水浴加热温度为80℃。用去离子水将处理后的CF/硝酸混合液进行多次稀释并用纱网过滤,再在烘箱中烘干得到最终经浓硝酸处理的短切CF粉末,干燥温度120℃。

(2)分别将未处理CF和处理后CF与一定量的PLA混合,再经双螺杆挤出机挤出造粒后得到可打印的CF质量分数为5%的PLA/CF复合材料颗粒。打印前将材料在真空干燥箱中干燥2 h,干燥温度90℃。

(3)分别以两种PLA/CF复合材料为实验材料,在粒料3D打印机上制备抗拉伸、弯曲和冲击试件,每种试件每个组分分别打印5个。打印工艺参数为:打印速度1500 mm/min,层高0.35 mm,打印间距0.4 mm,填充角度45°,塑化螺杆转速0.8 r/min,熔融温度180℃,热床温度60℃。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040.2-2006测试,拉伸标

距 50 mm,加载速度 20 mm/min;

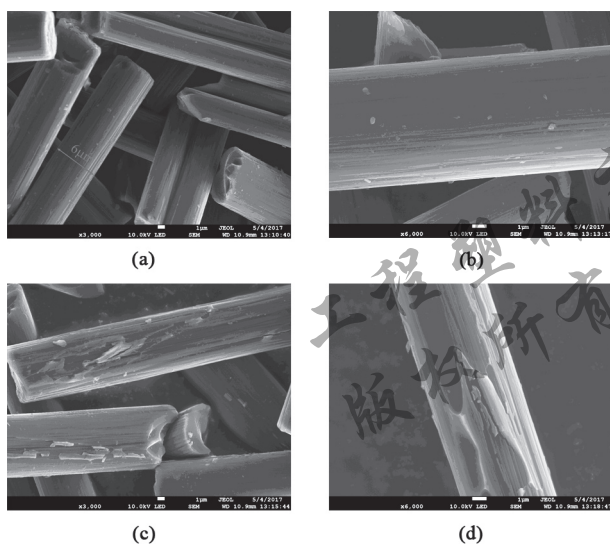
弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试,弯曲试验跨距 64 mm,加载速度 10 mm/min,当应力达到峰值后减小到其 95% 时实验结束;

冲击性能按 GB/T 1043-2008 测试,无缺口冲击。

2 结果与讨论

2.1 CF 硝酸处理后微观结构分析

图 2 为 CF 硝酸处理前后不同放大倍率下的 SEM 照片。由图可看出,未经处理的 CF 表面非常平整,无明显缺陷和沟槽。经硝酸处理后的 CF 表面出现较多的沟槽,相对于图 2a 和图 2b,其表面粗糙度有很高程度的加大,原因是 CF 表面的胶质被硝酸腐蚀氧化破坏。



a—未处理 CF,放大 3 000 倍;b—未处理 CF,放大 6 000 倍;

c—硝酸处理后 CF,放大 3 000 倍;d—硝酸处理后 CF,放大 6 000 倍

图 2 CF 处理前后不同放大倍率下的 SEM 照片

2.2 CF 硝酸处理后 XRD 与 XPS 分析

XRD 可表征 CF 的本体晶态结构,通过图谱变化分析可以得出 CF 表面石墨微晶的变化情况^[16]。CF 是一种类石墨的材料,其结构属于二维乱层石墨结构^[17]。对硝酸处理前后的 CF 进行 XRD 分析,衍射角为 $5^{\circ} \sim 90^{\circ}$,其谱图如图 3 所示。由图可知,硝酸处理后 CF 的衍射强度有较大升高。衍射角在 25.3° 时的衍射峰为石墨结构的 (002) 晶面衍射所致,另外,衍射角在 43.8° 时的衍射峰为石墨结构的 (100) 晶面衍射所致。经硝酸处理后的 CF,其 (002) 和 (100) 晶面的衍射强度有明显的提升。经硝酸处理后两衍射峰强度变大的原因是^[18]: 未经氧化处理 CF 外层的微晶尺寸比较大,次表层的微晶尺寸

较小,而经过硝酸氧化后,表面微晶尺寸较大的皮层被腐蚀剥落,微晶尺寸相对较小的次表层则露出,这使得 CF 的平均微晶尺寸减小。表面微晶尺寸的减小,使结晶边界增多。

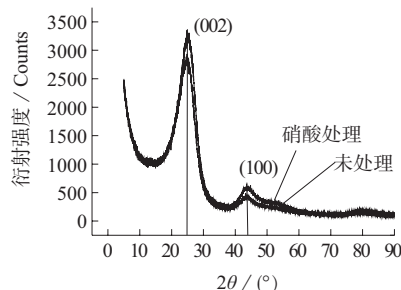


图 3 CF 处理前后的 XRD 谱图

硝酸处理前后 CF 的 X 射线能谱 (XPS) 图如图 4 所示。由图可知,硝酸氧化处理后 CF 表面的 C 元素含量相对未处理的有所降低,而 O 元素和 N 元素的含量有所提高。酸处理前后 CF 表面各元素含量如表 1 所示。由表 1 可知,硝酸处理后 CF 表面的 C 元素相对于未处理的降低了 3.6%,而 O 元素和 N 元素则分别提高了 14.6% 和 4.4%。

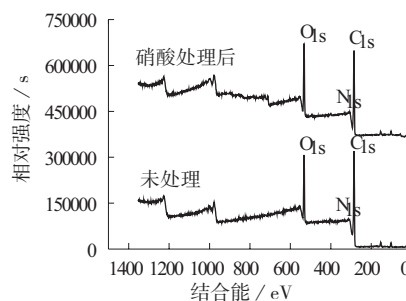


图 4 CF 处理前后的 XPS 谱图

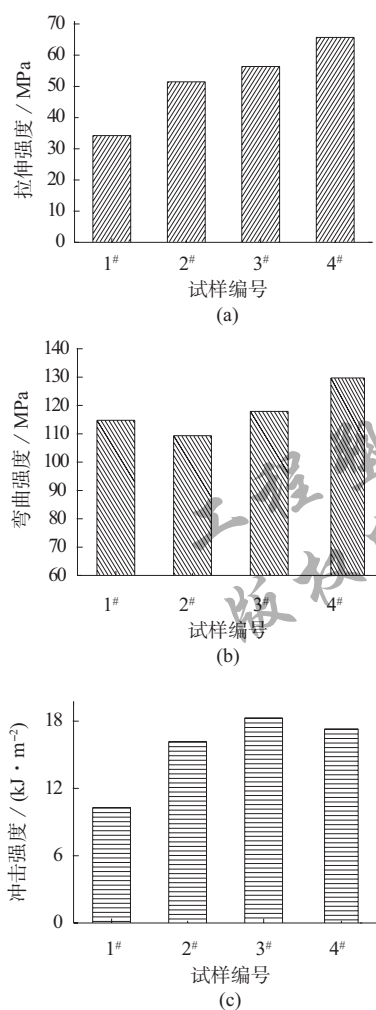
表 1 硝酸处理前后 CF 表面各元素含量 %

表面处理情况	C	O	N
未处理	78.63	18.91	2.45
硝酸处理	75.78	21.67	2.55

2.3 CF 表面处理对 3D 打印试件力学性能的影响

CF 表面的硝酸处理对 3D 打印 PLA/CF 试件综合力学性能的影响如图 5 所示,其中 1[#]~4[#] 试样分别对应 3D 打印纯 PLA 试件,3D 打印 PLA/未处理 CF 试件,3D 打印 PLA/硝酸处理 CF 试件和注塑纯 PLA 试件。由图 5a 可知,3D 打印 PLA/硝酸处理 CF 试件的拉伸强度为 56.39 MPa,相对于 3D 打印 PLA/未处理 CF 试件和 3D 打印纯 PLA 试件分别提高了 9.6% 和 64.8%,并可达到注塑纯 PLA 试件强度的 85.8%。由图 5b 可知,3D 打印 PLA/未处理 CF 试件的弯曲强度相对于 3D 打

印纯 PLA 有所降低,但是,3D 打印 PLA/硝酸处理 CF 试件的弯曲强度超过前二者,为 117.91 MPa,相对 3D 打印 PLA/未处理 CF 试件和 3D 打印纯 PLA 分别提高了 7.8% 和 2.7%,并达到注塑纯 PLA 试件强度的 90.9%。由图 5c 可知,3D 打印 PLA/硝酸处理 CF 冲击试件的强度为 18.29 kJ/m²,相对于 3D 打印 PLA/未处理 CF 试件和 3D 打印纯 PLA 试件分别提高了 13.1% 和 77.7%,并且超过注塑纯 PLA 试件,达到其冲击强度的 1.06 倍。



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—冲击强度

图 5 CF 表面硝酸处理对 3D 打印 PLA/CF 试件力学性能的影响

以上 3D 打印 PLA/硝酸处理 CF 试件综合力学强度的提高,一是因为硝酸处理后 CF 表面的沟槽加大了 PLA 树脂与 CF 之间的摩擦,改善了树脂与 CF 之间的浸润效果,从而增大了增强效果;二是因为硝酸处理后 CF 表面微晶尺寸的减小,使结晶边界增多,处于 CF 表面棱角和边缘位置的活性碳原子数也就越多,提高了纤维与树脂的粘结性,从而

提高了复合材料的整体力学性能。并且,硝酸处理后 CF 表面的 O 元素含量增加,功能性含氧基团也相应增加,很好地改变复合材料中的界面相容性,从而提高了复合材料的力学性能。

3 结论

(1) 硝酸处理后短切 CF 的表面粗糙度显著增大,并且出现了较多的沟槽。

(2) 硝酸处理后 CF 的 (002) 和 (100) 石墨晶面的衍射强度有明显的提升,并且 CF 表面 C 元素含量相对未处理的有所降低,而 O 元素和 N 元素的含量有所提高。

(3) 3D 打印 PLA/硝酸处理 CF 试件的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别为 56.39 MPa, 117.91 MPa 和 18.29 kJ/m²,相对于 3D 打印 PLA/未处理 CF 试件分别提高了 9.6%, 7.8% 和 13.1%;相对于 3D 打印纯 PLA 试件分别提高了 64.8%, 2.7% 和 77.7%;可达到注塑纯 PLA 试件强度的 85.8%, 90.9% 和 106%。

参考文献

- [1] 崔俊星. 浅析工业制造中的 3D 打印机 [J]. 中国新技术新产品, 2016(3):25.
 - [2] 唐通明, 张政, 邓佳文, 等. 基于 FDM 的 3D 打印技术研究现状与发展趋势 [J]. 化工新材料, 2015, 43(6):228-234.
 - [3] 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, 44(6):46-48.
 - [4] 黄卫东. 材料 3D 打印技术的研究进展 [J]. 新型工业化, 2016, 6(3):53-70.
 - [5] 钱伯章. 碳纤维增强材料问世可 3D 打印超强零部件 [J]. 化工新材料, 2014(4):213.
- Cui Junxing. Analysis of 3D printer in industrial manufacturing[J]. China New Technologies and Products, 2016(3):25.
- Tang Tongming, Zhang Zheng, Deng Jiawen, et al. Research status and trend of 3D printing technology based on FDM[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(6):228-234.
- Xiao Jianhua. Extrusion of carbon fiber reinforced thermoplastic plastics for 3D-printing[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(6):46-48.
- Huang Weidong. Research progress of the materials for 3D printing technology[J]. The Journal of New Industrialization, 2016, 6(3):53-70.
- Qian Bozhang. The Invention of carbon fiber reinforced material makes it possible to 3D print super parts[J]. New Chemical Materials, 2014(4):213.

- [6] 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.
- [7] 孙爱芳,李宏德,刘敏珊,等.一种短切碳纤维增强塑料强度的预测方法[J].机械工程材料,2007,31(9):7-10.
Sun Aifang, Li Hongde, Liu Minshan, et al. A method of strength forecast on the plastic reinforced by short carbon fibers[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007, 31(9):7-10.
- [8] Tian X, Liu T, Yang C, et al. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2016, 88:198-205.
- [9] Li Nanya, Li Yingguang, Liu Shuting. Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2016, 238:218-225.
- [10] PrübH, Vietor T. Design for fiber-reinforced additive manufacturing[J]. Journal of Mechanical Design, 2015, 137(11):1-7.
- [11] Klift F V D, Koga Y, Todoroki A, et al. 3D printing of continuous carbon fibre reinforced thermo-plastic(CFRTP) tensile test specimens[J]. Open Journal of Composite Materials, 2016, 6(1):18-27.
- [12] Ning F, Cong W, Wei J, et al. Additive manufacturing of CFRP composites using fused deposition modeling: effects of carbon fiber content and length[C]// Msec, 2015.
- [13] Zhong W, Li F, Zhang Z, et al. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling[J]. Materials Science & Engineering A, 2001, 301(2):125-130.
- [14] Shofner M L, Lozano K, Macias R, et al. Nanofiber-reinforced polymers prepared by fused deposition modeling[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(11):3 081-3 090.
- [15] Kapil P. Natural fibre composites for 3D printing[D]. Arcada: Arcada University of Applied Sciences, 2015.
- [16] 杨君,张立先,周莉,等.复合材料用碳纤维的表面硝酸液相处理[J].当代化工,2015(10):2 289-2 293.
Yang Jun, Zhang Lixian, Zhou Li, et al. Surface treatment of carbon fiber with nitric acid[J]. Contemporary Chemical Industry, 2015(10):2 289-2 293.
- [17] 张新,马雷,李常青,等. PAN 基碳纤维微结构特征的研究[J].北京化工大学学报,2008,35(5):57-60.
Zhang Xin, Ma Lei, Li Changqing, et al. Study of the microstructure of PAN-based carbon fibers[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2008, 35(5):57-60.
- [18] 吴庆,陈惠芳.碳纤维表面处理综述[J].炭素,2000(3):21-25.
Wu Qing, Chen Huifang. Surface treatment of carbon fiber[J]. Carbon, 2000(3):21-25.

汽车轻量化下聚醚醚酮迎来投资机遇

聚醚醚酮(PEEK)是最耐高温的工程塑料之一,同时 PEEK 也是综合性能最好的塑料,其具有优异的耐高温性能、耐磨损性能,高力学强度,耐腐蚀,低蠕变,以及耐高温水蒸气的性能和优异的电性能。

PEEK 是 20 世纪 70 年代末研究开发成功的一种新型半晶态芳香族热塑性工程塑料,是公认的性能最高的热塑性材料之一,因其具备优异的综合性能,在国防军工、航空航天、电子信息、能源、汽车、家电、医疗卫生等高新技术领域中得到了广泛的应用。

根据机构产业研究中心公布的《2017~2022 年中国聚醚醚酮(PEEK)市场深度调研报告》显示,2016 年中国 PEEK 需求量为 2 510 t,同比增长 23.6%,其中汽车领域成为 PEEK 下游发展最快的市场。出于减少二氧化碳排放,减轻汽车质量成为当务之急。寻求质量轻、强度高和流动性优异的耐高温材料制造体积更小性能更可靠的需求日益剧增。PEEK 具有优秀力学性能以及对车用工作液具有卓越耐化学腐蚀性、良好的耐磨损性能等使其在汽车行业应用越来越

广泛。

目前,诸如宝马、奥迪等一些高档汽车制造商已开始颠覆传统思维观念,采用性能优异的 PEEK 等新材料和精湛的技术工艺用于新车型的研发设计。国内汽车行业在新材料应用方面尚处于初级阶段,亟待加速紧跟国际市场形势。一些材料生产商也开始积极为实现汽车更轻盈更环保寻求卓越的解决方案。

新思界产业研究员认为,当前全球专业从事 PEEK 生产的厂商众多,其市场竞争程度也将日趋白热化。目前,英国威格斯(Victrex)、比利时索尔维(Solvay)、德国赢创是全球三大 PEEK 生产商。国内生产企业有金发科技股份有限公司、盘锦中润特塑有限公司、吉大特塑工程研究有限公司等,由于产品质量不高,只能应用于压缩机零件等低端领域。作为一种先进的工程塑料,PEEK 因其拥有良好的机械加工性、阻燃、无毒、耐磨损、耐腐蚀等特性,在减重、有效延长部件使用寿命、优化部件利用等方面均发挥着重要作用,但目前还并未被广泛熟知和全面应用,随着下游应用推广加速,预计 2022 年中国 PEEK 需求量将超过 1 万 t。(中塑在线)