

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.005

3D 打印 PLA/麦秸粉复合材料的力学性能优化^{*}

毕永豹,杨兆哲,许民

(生物质材料科学与技术教育部重点实验室,东北林业大学,哈尔滨 150040)

摘要:将聚乳酸(PLA)作为基体,麦秸粉作为增强体,通过挤出成型工艺制备用于熔融沉积成型 3D 打印的木塑复合材料。采用正交试验设计的方法,通过对复合材料的力学性能进行测试,探索最佳的制备工艺。结果表明,随着麦秸粉平均粒径的增加,复合材料的弯曲强度与冲击强度出现先上升后下降的趋势,当平均粒径为 120 μm 时,弯曲强度与冲击强度分别达到 60.51 MPa, 12.84 kJ/m^2 ; 麦秸粉的含量在 1% 时,复合材料的弯曲强度与冲击强度达到最大值,分别为 62.87 MPa, 12.72 kJ/m^2 ; 硅烷偶联剂 KH550 的加入会提高复合材料的力学性能,对冲击强度的作用效果强于弯曲强度,当 KH550 的添加量为 8% 时,冲击强度达到 12.90 kJ/m^2 ; 马来酸酐接枝聚丙烯相容剂(MAPP)的添加会使复合材料的弯曲强度与冲击强度先上升后下降,当 MAPP 含量为 1% 时,复合材料的弯曲强度与冲击强度分别为 62.68 MPa, 11.91 kJ/m^2 , 达到最大值。

关键词:正交试验; 聚乳酸; 麦秸粉; 3D 打印; 木塑复合材料; 力学性能

中图分类号: TQ320.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0024-05

Optimization for Mechanical Properties of PLA / Wheat Straw Flour Composites Applied in 3D Printing

Bi Yongbao, Yang Zhaozhe, Xu Min

(Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract : The wood-plastic composite applied in fused deposition modeling 3D printing was produced by extrusion, with PLA as matrix and wheat straw flour as reinforcement. The mechanical properties of composites was tested to explore the optimal process parameters according to orthogonal test. The results showed that with the increase of wheat straw flour average particle diameter, the flexural and impact strength of composites presented a tendency of first increase then decrease. When the average particle diameter was 120 μm , the flexural and impact strength of composites attained 60.51 MPa, 12.84 kJ/m^2 , respectively. When the content of wheat straw flour was 1%, the flexural and impact strength of composites achieved their maximum value of 62.87 MPa and 12.72 kJ/m^2 . The addition of KH550 could improve the mechanical properties of composites and it was more helpful to impact strength rather than flexural strength with the impact strength of 12.90 kJ/m^2 at the addition of 8%. The addition of MAPP made the flexural and impact strength of composites rise first and fall later. The flexural and impact strength of composites reached their peak value of 62.68 MPa and 11.91 kJ/m^2 when the amount of MAPP was 1%.

Keywords : orthogonal test ; PLA ; wheat straw flour ; 3D printing ; wood-plastic composite ; mechanic property

近年来,3D 打印以其特殊的增材制造方式^[1-4],在产品原型、珠宝制作、生物工程与医学等领域发展迅速^[5]。3D 打印,与传统的“去除型”制造方式区别在于,它主要是利用计算机构造三维结构的模型并控制材料在计算机代码的指令下一层一层堆积形成物体来实现增材制造^[6]。目前,3D 打印的成型方式多样,如选区激光烧结、光固化成型、熔融沉积成型(FDM)等^[7],其中由于 FDM 成型设备简单,易于操作而成为国内使用最为广泛的技术。适用于 FDM 3D 打印的材料种类以塑料为主,如聚乳酸(PLA)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料、聚碳酸酯等,其中 PLA 由于具有可完全生物降解的特性而受

到研究人员的广泛关注,但是 PLA 存在价格高的缺点。麦秸粉来源丰富可再生,对环境无污染,且价格低廉,将 PLA 与麦秸粉共混制备用于 FDM 3D 打印的木塑复合材料,不仅可以降低材料的成本,还可以使 FDM 3D 打印出的制品具备天然木质感。笔者以 PLA/麦秸粉木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度作为评价指标,采用正交试验设计及极差分析与方差分析方法对复合材料的制备工艺进行了研究及优选,以期对 FDM 3D 打印复合材料提供理论依据。

^{*} 中央高校基本科研业务费专项基金项目(2572015AB23)

联系人:许民,博士,教授,主要研究方向为生物质复合材料

收稿日期:2017-01-14

1 实验部分

1.1 原材料

PLA:4032D,东莞市尚君塑胶原料有限公司;

麦秸粉:平均粒径 70,120,170 μm ,陕西金禾农业科技有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 偶联剂:上海耀华化工厂;

马来酸酐接枝聚丙烯 (MAPP) 相容剂:上海日之升新技术发展有限公司;

聚乙烯蜡润滑剂:哈尔滨塑料助剂厂。

1.2 仪器设备

高速混合机:SHR-10A 型,张家港市通沙塑料机械有限公司;

双阶塑料挤出机组:SJSH30/SJ45 型,南京橡胶塑料厂;

高精度 3D 打印耗材挤出试验机:SHSJ25 型,东莞市松湖塑机有限公司;

3D 打印机:MR300 型,北京汇天威科技有限公司;

电子万能力学试验机:RGT-20A 型,深圳瑞格尔仪器有限公司;

组合式冲击试验机:XJ-SOG 型,河北承德力学试验机有限公司。

1.3 试样制备

(1) 物料混合。以麦秸粉平均粒径 (A)、麦秸粉含量 (B)、偶联剂含量 (C , 为占麦秸粉的质量分数)、相容剂含量 (D) 为因素,考察其对弯曲强度和冲击强度的影响。按照四因素三水平设计 $L_9(3^4)$ 正交试验,因素水平设置如表 1 所示,配方中同时加入 1 份的润滑剂。先将麦秸粉用 KH550 进行改性并干燥,然后将所有物料在高速混机内进行均匀混合,时间为 30 min,将混合后的物料加入到双阶塑料挤出机组中进行熔融挤出,获得熔融料,待熔融料冷却后加入到粉碎机中进行粉碎,获得相对细小的粒料。

表 1 正交试验因素与水平

水平	$A/\mu\text{m}$	$B/\%$	$C/\%$	$D/\%$
1	170	1	2	0.5
2	120	3	5	1.0
3	70	5	8	1.5

(2) 线材制备。将上述获得的相对细小的粒料加入到高精度 3D 打印耗材挤出试验机中进行线材的挤出成型,挤出机的水温为 40℃,模具温度 170℃,料筒一区、二区温度分别为 165,170℃,主机速度 45 Hz,牵引机速度 27 Hz,挤出成型的线材需

要控制在 (1.75 ± 0.05) mm 的线径范围内才可以用于下一步的 FDM 3D 打印,待线材挤出成型后,置于室温下晾置 24 h。

(3) FDM 3D 打印。首先根据 ASTM D 790-03 与 GB/T 1043-2008 的标准绘制弯曲试件与冲击试件的三维结构模型,然后将模型保存为 .stl 格式的文件,将该文件导入到三维切片软件,如 Cura,在该软件界面对模型的打印参数进行设置:填充密度为 100%,层厚为 0.2 mm,打印速度为 20 mm/s,打印温度为 230℃。在对模型的打印参数设置完毕后,开始对该模型进行分层处理,该软件会将相应的打印参数信息保存在模型处理后的信息即 Gcode 代码中。将该代码输入到 FDM 3D 打印机可以识别的 SD 卡中,同时开启 FDM 3D 打印机,并将上述制得的线材加载到 FDM 3D 打印机的送丝机构,线材会随着 FDM 3D 打印机的热熔喷头在 Gcode 代码的指令下进行移动,实现分层制造,逐层堆积,最终打印出弯曲试件与冲击试件的三维实体。

1.4 性能测试

对 FDM 3D 打印得到的弯曲试件与冲击试件分别按照 ASTM D 790-03 与 GB/T1043-2008 的标准进行测试,通过对比力学性能的差异,选择出最佳的用于 FDM 3D 打印的线材的制备工艺。

2 结果与分析

表 2 为正交试验结果。

表 2 正交试验结果

试验号	$A/\mu\text{m}$	$B/\%$	$C/\%$	$D/\%$	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$
1	170	1	2	0.5	58.35	8.68
2	170	3	5	1	61.42	7.905
3	170	5	8	1.5	47.25	9.36
4	120	1	5	1.5	61.67	13.435
5	120	3	8	0.5	61.83	13.3
6	120	5	2	1.0	58.035	11.79
7	70	1	8	1.0	68.595	16.03
8	70	3	2	1.5	54.98	9.665
9	70	5	5	0.5	52.375	9.35

对表 2 结果进行极差分析及方差分析,得到的结果见表 3 及表 4。以 A 因素为例,从表 4 可以计算出,在 $\alpha=0.01$ 下, $F_{0.01}(2,9)=8.02$,对试验指标都有显著性的影响。同样发现其他三个因素对试验指标都有显著性的影响。结合表 3 中的 k_i 的值,综合得出在以弯曲强度为评价指标的前提下,因素的影响作用强弱为 $B>D>A>C$,最佳的工艺条件为 $A_2B_1C_3D_2$;在以冲击强度为评价指标的前提下,因素的影响作用强弱为 $A>C>B>D$,最佳的工艺条

件为 $A_2B_1C_3D_2$ 。可见,在以弯曲强度与冲击强度为评价指标时的最佳工艺条件具有很好的一致性,综合得出最佳的工艺条件为:麦秸粉的平均粒径为 $120\ \mu\text{m}$,麦秸粉的含量为 1%, KH550 的含量为麦秸粉的 8%, MAPP 的含量为 1%。

表 3 极差分析结果¹⁾

项目		A/ μm	B/%	C/ μm	D/%
弯曲强度	k_1	55.67	62.87	57.12	57.52
	k_2	60.51	59.41	58.49	62.68
	k_3	58.65	52.55	59.23	54.63
	R	4.84	10.32	2.11	8.05
冲击强度	k_1	8.65	12.72	10.05	10.44
	k_2	12.84	10.29	10.23	11.91
	k_3	11.68	10.17	12.90	10.82
	R	4.19	2.55	2.85	1.47

注: 1) k_i 表示因素在 i 水平下试验指标的平均值; R 为极差。

表 4 方差分析结果¹⁾

方差来源	平方和	自由度	均方和	F 值	
弯曲强度	S_A	71.471 633	2	35.735 817	219.544 933
	S_B	330.930 033	2	165.465 017	1016.543 329
	S_C	13.668 933	2	6.834 467	41.987 918
	S_D	199.605 900	2	99.802 950	613.144 851
	S_e	1.464 950	9	0.162 772	
	S_T	617.141 450	17		
冲击强度	S_A	56.261 511	2	28.130 756	1115.562 018
	S_B	24.779 678	2	12.389 839	491.335 316
	S_C	30.554 678	2	15.277 339	605.842 917
	S_D	6.945 144	2	3.472 572	137.709 407
	S_e	0.226 950	9	0.025 217	
	S_T	118.767 961	17		

注: 1) S_j 表示 j 因素所有水平的方差; S_e 表示误差的方差; S_T 表示试验的整体方差。

2.1 麦秸粉平均粒径对木塑复合材料力学性能的影响

图 1 示出不同麦秸粉平均粒径时木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度。随着麦秸粉平均粒径的增大,木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度都呈现先上升后下降的趋势,其中冲击强度的变化较为明显。麦秸粉的平均粒径在 $70\ \mu\text{m}$ 时,木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度分别为 $58.65\ \text{MPa}$ 与 $11.68\ \text{kJ}/\text{m}^2$ 。随着平均粒径增加到 $120\ \mu\text{m}$,弯曲强度与冲击强度分别达到 $60.51\ \text{MPa}$ 与 $12.84\ \text{kJ}/\text{m}^2$,相应提高了 3.17% 与 9.93%。这是因为此时影响木塑复合材料力学性能的主要因素是麦秸粉的长径比和表面粗糙度,在麦秸粉的粒径较小时,麦秸粉的长径比小,表面比较光滑,呈短而粗形态,容易团聚,不利于提高木塑复合材料的力学性能。适当提高麦秸粉的平均粒径,增加麦秸粉表面的粗糙度,有助于增加麦秸粉与 PLA 基体之间的界面处扩散与机械互锁^[8],提高界面结合力。

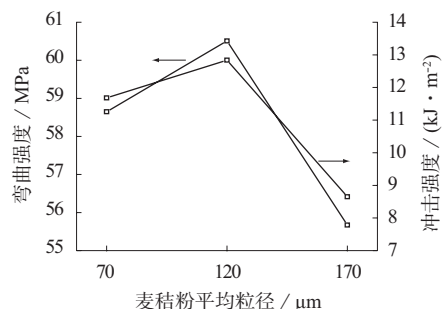


图 1 不同麦秸粉平均粒径复合材料的弯曲强度与冲击强度

当麦秸粉的平均粒径从 $120\ \mu\text{m}$ 增加到 $170\ \mu\text{m}$ 时,木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度开始下降,弯曲强度下降了 8.00%,冲击强度下降了 32.63%。这是因为在麦秸粉的平均粒径为 $120\ \mu\text{m}$ 时,麦秸粉与 PLA 基体之间能够均匀混合以及塑炼。随着麦秸粉的平均粒径增加到 $170\ \mu\text{m}$,麦秸粉的比表面积变小,意味着麦秸粉与 PLA 基体间的界面接触部分变小,不利于两者之间界面的结合。同时,麦秸粉的平均粒径过大容易使制备的线材存在缺陷,颗粒引起的应力集中增大,不利于 FDM 3D 打印过程的正常进行,该缺陷进一步降低了木塑复合材料的力学性能。

2.2 麦秸粉含量对木塑复合材料力学性能的影响

图 2 示出不同麦秸粉含量时复合材料的弯曲强度与冲击强度。由图 2 可看出,随着麦秸粉含量的增加,复合材料的弯曲强度与冲击强度都呈现不断下降的趋势。在麦秸粉含量从 1% 提高到 5% 时,弯曲强度从 $62.87\ \text{MPa}$ 降为 $52.55\ \text{MPa}$,降低了 16.41%,冲击强度从 $12.72\ \text{kJ}/\text{m}^2$ 降为 $10.17\ \text{kJ}/\text{m}^2$,降低了 20.05%。

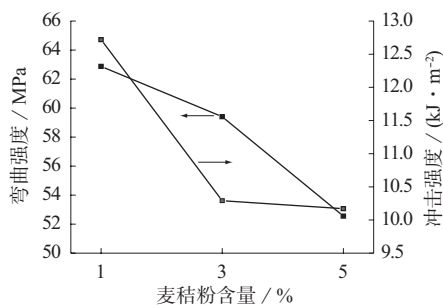


图 2 不同麦秸粉含量复合材料的弯曲强度与冲击强度

麦秸粉的含量在 1% 时其能够在 PLA 基体中分散均匀, PLA 渗入到麦秸粉内部的纤维孔隙中作为粘结剂,麦秸粉中的纤维会发生彼此交叉,缠绕加强了复合材料的力学性能^[9]。随着麦秸粉含量的提高,麦秸粉内部分子中的羟基容易形成分子及分子

间氢键,使麦秸粉在PLA基体中分散困难,容易出现团聚现象。而且麦秸粉中的纤维属于刚性分子,作为各向异性材料,加入到PLA基体中,以“海-岛”状的形式进行分布,由于分布的不均匀性,在麦秸粉颗粒所在处容易出现应力集中的现象,进而成为应力的引发点,在受到外力的作用时,木塑复合材料容易断裂^[10-12],使力学性能下降。

另外,由于在进行FDM 3D打印时,在其他打印参数设置相同的情况下,热熔喷头的加热功率一定,随着麦秸粉含量的提高,线材在喷头处的黏度增加,熔体流动速率降低,在熔料逐层堆积的时候,由于线材的流动性受到限制,减弱了线材之间相互堆积的粘结性,进一步降低了木塑复合材料的力学性能。

2.3 偶联剂含量对木塑复合材料力学性能的影响

麦秸粉是一种极性材料,而PLA是一种非极性材料,两者在进行结合时,必须改善界面相容性才能提高木塑复合材料的力学性能。KH550偶联剂的化学结构式为 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,其烷氧基在有水存在的条件下可以水解生成硅醇,该硅醇能够与麦秸粉中的羟基进行反应,具体的反应过程如方程(1)、方程(2)所示,而氨基与PLA中的羧基能够发生反应,如方程(3)所示,因此,KH550能够加强麦秸粉与PLA之间的界面作用力。

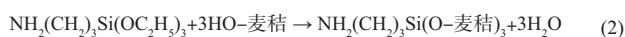


图3示出不同KH550含量时复合材料的弯曲强度与冲击强度。由图3可知,随着KH550含量的增加,木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度不断上升,冲击强度的提升更加显著。当KH550的含量为8%时,木塑复合材料的冲击强度达到最大值 12.90 kJ/m^2 ,相对于2%添加量时的 10.05 kJ/m^2 提高了28.36%。

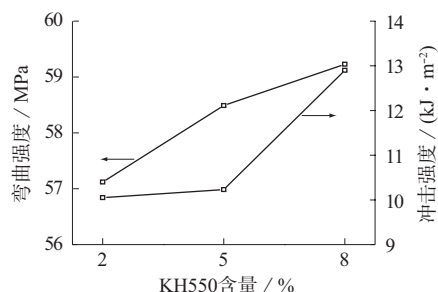


图3 不同KH550含量复合材料的弯曲强度与冲击强度

木塑复合材料的力学性能出现这种趋势,是因为在KH550的添加量较少时,不能对麦秸粉形成有效的包覆,使得麦秸粉与PLA在混合时仍然存在一定的界面问题,难以使增容效果最大化^[13]。当KH550的添加量达到8%时,在麦秸粉的表面均匀覆盖了一层KH550分子层,在复合材料受到外力的作用时,外力可以经由分子层传递到麦秸粉纤维上,使复合材料的力学性能得到提高。但是KH550的添加量必须控制在一定范围内,因为过多的KH550会在麦秸粉表面形成多分子层,使两者的界面结构难以均匀化,麦秸粉纤维容易在受到外力作用时从PLA基体中抽出而影响增容效果,甚至会降低木塑复合材料的力学性能^[14]。

2.4 相容剂含量对木塑复合材料力学性能的影响

图4示出不同MAPP含量时复合材料的弯曲强度与冲击强度。由图4可看出,相容剂MAPP对木塑复合材料的力学性能存在一定影响^[15],随着MAPP添加量的增加,木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度均呈现先上升后下降的趋势。在添加4%的MAPP时,木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度分别为 62.68 MPa , 11.91 kJ/m^2 ,相对于加入0.5%的MAPP时的弯曲强度 57.52 MPa 与冲击强度 10.44 kJ/m^2 ,分别提高了8.97%,14.08%。当MAPP的添加量从1%提高到1.5%时,木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度开始下降,分别为 54.63 MPa , 10.82 kJ/m^2 ,相应降低了12.84%,9.15%。

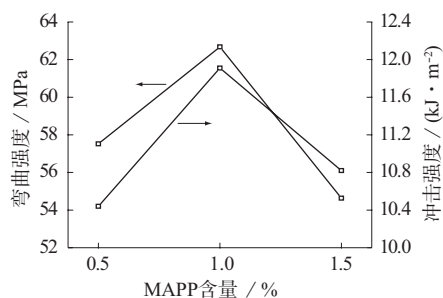


图4 不同MAPP含量复合材料的弯曲强度与冲击强度

适量的MAPP可以在麦秸粉表面形成桥梁作用,同时麦秸粉和PLA形成新的化学键,利于两者间的界面结合。MAPP与PLA大分子链进行相互缠绕,改善了麦秸粉与PLA体系的连续性,当木塑复合材料受到外力的作用时,能够有效地将外力传递到麦秸粉上,使木塑复合材料的力学性能得到提高,这种效果在MAPP的含量为1%时达到最佳。

但是当 MAPP 的含量继续增加,高于 1% 时,麦秸粉表面存在的多分子层减少了麦秸粉与 PLA 间的键结合几率,使木塑复合材料的力学性能反而下降。

3 结论

(1) 随着麦秸粉平均粒径的增大,木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度都呈现先上升后下降的趋势,其中冲击强度的变化尤为明显,当麦秸粉的平均粒径为 120 μm 时,弯曲强度与冲击强度均达到最大值,分别为 60.51 MPa 与 12.84 kJ/m^2 。

(2) 随着麦秸粉含量的增加,木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度均不断下降,当麦秸粉的添加量从 1% 增加到 5% 时,弯曲强度下降了 16.41%,冲击强度下降了 20.05%。

(3) 偶联剂 KH550 的添加可以提高木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度,相对而言,对冲击强度的作用效果更加显著,当 KH550 的添加量从 2% 增加到 8% 时,冲击强度提高了 28.36%。

(4) 随着 MAPP 添加量的增加,木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度均呈现先上升后下降的趋势。当添加 1% 的 MAPP 时,木塑复合材料的弯曲强度与冲击强度分别为 62.68 MPa, 11.91 kJ/m^2 , 达到最大值。

参考文献

- [1] 黄树槐,张祥林,马黎,等.快速原型制造技术的进展[J].中国机械工程,1997,8(5):8-12.
Huang Shuhuai, Zhang Xianglin, Ma Li, et al. The progress of the rapid prototyping technology[J]. China Mechanical Engineering, 1997, 8(5):8-12.
- [2] 刘光富,李爱平.快速成型与快速制模技术[M].上海:同济大学出版社,2004.
Liu Guangfu, Li Aiping. Rapid prototyping and rapid molding technology[M]. Shanghai:Tongji University Press, 2004.
- [3] 王忠宏,李杨,张曼茵.中国 3D 打印产业的现状及发展思路[J].经济纵横,2013,28(1):90-93.
Wang Zhonghong, Li Yang, Zhang Manyin. Present situation and development of China's 3D printing[J]. Economic Review, 2013, 28(1):90-93.
- [4] 黄卫东.如何理性看待增材制造(3D 打印)技术[J].新材料产业,2013(8):9-12.
Huang Weidong. How to take a rational view of additive manufacturing technology(3D printing)[J]. Advanced Materials Industry, 2013(8):9-12.
- [5] Duedk P. FDM 3D printing technology in manufacturing composite elements[J]. Arch Metal Mater, 2013, 58(4):1 415-1 418.
- [6] Chuang W, Jingyan D. Hybrid hierarchical fabrication of three-dimensional scaffolds[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2014, 12:257-263.
- [7] 蔡羨.面向熔融沉积的竹塑材料及工艺的关键技术研究[D].杭州:浙江农林大学,2015.
Cai Xian. Research on key technology of bamboo plastic composites and process for FDM[D]. Hangzhou:Zhejiang Agriculture & Forestry University, 2015.
- [8] 曹国峰,张玉兰. PVC 木塑复合材料成型技术[J]. 聚氯乙烯, 2007(1):14-16.
Cao Guofeng, Zhang Yulan. The molding process for PVC / wood composite materials[J]. Polyvinyl Chloride, 2007(1):14-16.
- [9] Selden R, Nystrom B, Langstrom R. UV aging of poly(propylene) / wood-fiber composites[J]. Polymer Composites, 2004, 25(5):543-553.
- [10] 杜虎虎,李涛,王伟宏,等.木粉含量对木粉 / HDPE 复合材料物理力学性能的研究[J].西南林业大学学报,2013,33(1):81-85.
Du Huhu, Li Tao, Wang Weihong, et al. Effect of wood powder content on physical and mechanical properties of wood powder / high density polyethylene composites[J]. Journal of Southwest Forestry University, 2013, 33(1):81-85.
- [11] 赵永生,朱复华,薛平,等.木粉对 PVC 木塑复合材料性能影响[J].现代塑料加工应用,2005,17(6):12-15.
Zhao Yongsheng, Zhu Fuhua, Xue Ping, et al. The influence of wood flour on mechanical properties of PVC / wood flour composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2005, 17(6):12-15.
- [12] Beukes G J. Recycling of dirty plastics scrap using cost effective technology, proc[C]. Malaysia:Technology Transfer Forum on Plastics Waste Management in Come on Wealth Countries, 1995.
- [13] 李春桃.硅烷偶联剂改性木粉 / HDPE 复合材料的研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2010.
Li Chuntao. Study of silane coupling agents modified wood flour / HDPE composites[D]. Harbin:Northeast Forestry University, 2010.
- [14] 张文杰.硅烷偶联剂对 PP 基木塑复合材料力学性能的影响[J].科技信息,2013(13):3-4.
Zhang Wenjie. The influence of silane coupling agents on the mechanical properties of WPC with PP as matrix[J]. Science & Technology Information, 2013(13):3-4.
- [15] 郭文静,鲍甫成,王正. MAPP 相容剂对 WF / PLA 复合材料性能的影响[J].塑料,2009,38(4):7-9.
Guo Wenjing, Bao Fucheng, Wang Zheng. Effect of MAPP compatibilizer on properties of WF / PLA composite[J]. Plastic, 2009, 38(4):7-9.