

3D 打印用碳纤维/ABS 复合材料的制备

马晓坤¹ 张慧冬² 马伯乐³ 赵金德⁴ 陆书来⁴ 易寅华¹ 尚祖正¹ 罗昌锐¹

(1.吉林化工学院石油化工学院,吉林 132023;2.吉林梦溪工程管理有限公司,吉林 132021;
3.吉林石化公司动力二厂,吉林 132021;4.吉林石化公司合成树脂厂,吉林 132021)

摘 要 设计了一种 3D 打印用碳纤维/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)复合材料,此材料具有质轻、高强的特点。采用自制碳纤维上浆剂对碳纤维集束性和表面浸润性进行改进,可以使碳纤维与 ABS 树脂有良好的结合性。选用高流动的 ABS 树脂,并优选表面相容剂和润滑剂可以降低碳纤维/ABS 复合物的表面粗糙性。这种质轻高强的碳纤维/ABS 复合材料更适用于连续的 3D 打印。

关键词 3D 打印,碳纤维,上浆剂,ABS 树脂,高流动

Preparation of carbon fiber/ABS composite for 3D printing

Ma Xiaokun¹ Zhang Huidong² Ma Bole³ Zhao Jinde⁴ Lu Shulai⁴ Yi Yinhua¹
Shang Zuzheng¹ Luo Changrui¹

(1.Institute of Petrochemical Technology,Jilin Institute of Chemical Technology,Jilin 132023;
2.Jilin Mengxi Engineering Management Company,Ltd.,Jilin 132021;
3.Second power plant of Petrochina Jilin Petrochemical Company,Jilin 132021;
4.Synthetic Resin Factory of Jilin Petrochemical Company,Jilin 132021)

Abstract A carbon fiber/acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS) composite for 3D printing was designed. Carbon fiber and ABS resin can be well bonded after the carbon fiber were soak in self-made carbon fiber sizing agent, which improving the strand integrity and surface wettability. High flow ABS resin was selected, and surface compatibilizer and lubricant were optimized to reduce the roughness of the composites. This composite with light weight and high strength was more suitable for continuous 3D printing.

Key words 3D printing, carbon fiber, sizing agent, ABS resin, high fluidity

3D 打印技术是上世纪 80 年代发展并推广的一种快速成型技术,它是以数字模型文件为基础,运用粉末状金属或塑料等可粘合材料,通过逐层打印的方式来构造物体的技术。3D 打印技术带来了世界性制造业的革命,颠覆了部件对生产工艺的依赖,任何复杂形状的设计均可通过 3D 打印设计实现。3D 打印无需机械加工或模具,就能直接从计算机图形数据中生成任何形状的物体,极大缩短了产品的生产周期,有效地提高了生产率,具有巨大的市场潜力^[1-2]。

然而可以适用于熔融沉积成型(FDM)技术的打印材料很有限,主要以聚乳酸(PLA)、聚碳酸酯(PC)、聚苯砜(PPSF)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)树脂等^[3-4]。ABS 树脂具有良好的加工性和耐用性,且其价格优势明显低于 PLA,应该在 FDM 技术中有更广的应用,但是其冷却时的收

缩率较大,往往会使制备的制件有翘曲问题,因而使用范围受到限制。

碳纤维材料因其高强、高模、质轻等优势已从高精尖的航空航天、风力发电、军工产业逐步向民用、体育、娱乐等多个生活方面逐步拓展。将碳纤维与高流动性 ABS 树脂进行复合,可以得到的一种具有良好加工性、体积收缩率低、质轻高强的碳纤维复合材料^[5-7]。通过调整碳纤维与 ABS 树脂的比例、添加润滑剂、优选碳纤维上浆剂等方法,可以得到一种适用于 3D 打印性能的高性能复合材料。

本研究设计制备了一种碳纤维/ABS 复合材料,通过碳纤维表面浸润上浆剂处理后,可以提高碳纤维与 ABS 树脂的界面结合能力;因碳纤维的加入会使得复合材料具有更加质轻、高强的性质,同时因为碳纤维丝的存在会有效地降低 ABS 树脂的收缩率,提高制件的稳定性。

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21671078);吉林市科技局项目(201731182)

作者简介:马晓坤(1980-),女,博士,讲师,主要从事高分子复合材料制备方面的研究。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

碳纤维 T300, 吉林石化公司碳纤维厂; 碳纤维上浆剂, 其中含有醇羟基和环氧基团, 吉林化工学院自制; 丁二烯-苯乙烯-丙烯腈三元共聚粉料 (CHT)、苯乙烯-丙烯腈二元共聚物 (SAN)、乙撑双硬脂酰胺 (EBA)、硬脂酸镁 (MAGST)、抗氧剂二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯 (SPEP), 均为化学纯, 吉林石化公司合成树脂厂。

双螺杆挤出机 (TE-35 型), 南京科亚公司; 注塑机 (EC130S 型), 日本东芝公司; 悬臂梁冲击强度测试仪 (CEAST 9050 型), Instron 公司; 拉伸弯曲试验机 (Z010 型), Zwick 公司; 洛氏硬度计 (574 型), Wilson 公司; 融流指数测试仪 (CEAST 2708 型), Instron 公司; 微量混合流变仪 (MiniLab II 型), 德国 HAAKE 公司; 扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7500F 型), 日本 JEOL 公司。

1.2 碳纤维/ABS 3D 打印复合材料的制备

1.2.1 碳纤维的表面修饰

利用环氧树脂与聚乙二醇进行反应制备一种具备自乳化性能的带有亲水醇羟基和疏水环氧基团的成膜剂, 加入复配表面活性剂、分散剂、消泡剂和偶联剂等助剂制备了一种碳纤维上浆剂。将 T300 碳纤维浸润到上述上浆剂中, 可以改善碳纤维的集束性, 并提高碳纤维丝与 ABS 树脂之间的相容性, 得到一种表面修饰的碳纤维。

1.2.2 碳纤维/ABS 复合材料的制备

按照实验设计配方将 CHT、SAN、润滑剂 EBA、MAGST、抗氧剂 SPEP 等原料加到高速混合机中, 充分混合 5min 后, 将共混料加入到双螺杆挤出机中熔融共混, 调整挤出工艺条件见表 1, 并在双螺杆挤出机中部喂料处将表面处理后的碳纤维丝加入, 挤出造粒, 水冷却后切成 $\Phi 3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的圆柱状产品, 得到碳纤维/ABS 复合材料。

1.2.3 碳纤维/ABS 3D 打印样条的制备

3D 打印机对打印材料的表面粗糙度、熔融温度、熔融态流动性、进料速度、填充方式等都有较高的要求, 为了保证打印的连续性, 需要将碳纤维/ABS 复合材料放入哈克单螺杆挤出机中并添加少许表面光亮剂、黑色母和润滑剂, 挤出温度设置为 $230 \sim 250^\circ\text{C}$, 螺杆转速为 $20 \sim 25\text{mm}/\text{min}$, 制备直径为 $1.55 \sim 1.75\text{mm}$ 宽的 3D 打印用碳纤维/ABS 复合材料线材。

表 1 碳纤维/ABS 复合材料挤出工艺条件

各区温度设置/ $^\circ\text{C}$						螺杆转速/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	
1 区	2 区	3 区	4 区	5 区	6 区	($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)
210	215	220	230	230	235	150	10

1.3 性能测试

将所得碳纤维/ABS 复合材料在 80°C 下进行干燥 2h, 注塑成型进行性能测试。注塑机各段温度分别为 200°C 、 210°C 、 215°C 和 225°C ; 注塑压力为 90MPa , 冷却时间为 25s。将测试样条在恒温避光条件下放置 2h 后在室温 25°C 下进行性能测试。悬臂梁冲击强度按 ASTM D256—1992 测试; 拉伸性能按 ASTM D638—1991 测试; 弯曲强度按 ASTM D790—1992 测试; 熔体流动速率按 ASTM D1238—2010 测试; 洛氏硬度按 ASTM D785—2003 测试。将得到的不同碳纤维含量的碳纤维/ABS 复合材料与纯 ABS 树脂粒, 切割并将其表面进行增金处理, 进行 SEM 测试, 测试电压为 200kV 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 ABS 树脂断面和碳纤维/ABS 复合材料的断面 SEM 图。ABS 树脂为 SAN 连续有机相, 其中聚丁二烯橡胶弹性粒子提供冲击补强作用, 如图 1(a) 所示, 可以清晰看到 SAN 树脂的连续相和含有聚丁二烯的弹性橡胶粒子。图 1(b) 中可以明显看到, 碳纤维丝束嵌入在 ABS 树脂基体中。碳纤维/ABS 树脂在复合过程中, 就存在着无机/有机相的相互摩擦, 在挤出机制备粒料的过程中, 通常存在碳纤维丝与丝之间的摩擦、碳纤维与 ABS 树脂间的摩擦、碳纤维与挤出机之间的摩擦。从图中也可以看到, 碳纤维丝束有断裂的现象, 但碳纤维丝束与 ABS 树脂的相容性尚可, 未出现大的分离孔穴。此外, 因碳纤维的导电性能优异, 在相同增金制样处理

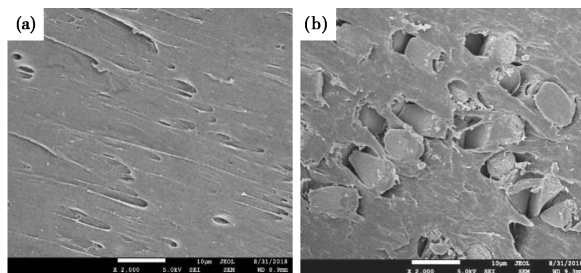


图 1 ABS 树脂断面(a)和碳纤维/ABS 复合材料(b)的断面 SEM 图

后,含有碳纤维的复合材料的导电性也明显优于ABS树脂。

2.2 力学性能分析

碳纤维填充量对复合材料冲击强度、拉伸强度及弯曲强度、硬度和熔融指数的影响见图2。由图可知,碳纤维/ABS复合材料的力学性能,会因为碳纤维含量的不同而表现出明显的不同,其冲击强度会因相分离而有所下降,冲击强度从 21.96kJ/m^2 随碳纤维含量的增加分别下降为 17.26kJ/m^2 、 14.57kJ/m^2 和 11.89kJ/m^2 。但碳纤维含量的增加会提高复合材料的拉伸强度和弯曲强度,当碳纤维含量为3%时,拉伸强度从 48.48MPa 提高到 55.92MPa ,弯曲强度则从 84.09MPa 升高到 89.20MPa 。

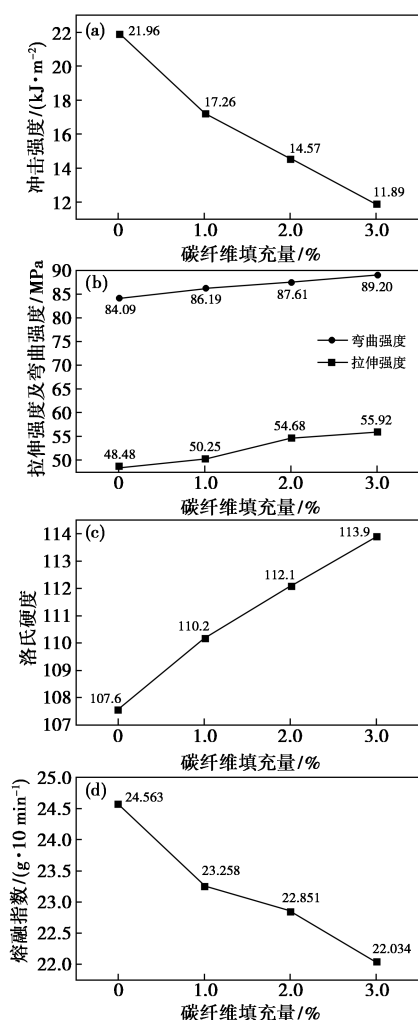


图2 碳纤维填充量对复合材料冲击强度(a)、拉伸强度及弯曲强度(b)、洛氏硬度(c)和熔融指数(d)的影响

另外,碳纤维加入后可以提高碳纤维/ABS复合材料的硬度,防止在打印过程产生收缩而使制品产生弯曲现象,加入碳纤维后,洛氏硬度明显从107.6提高到113.9。但碳纤维的加入会使ABS树

脂的流动性有所降低,因选用了高流动SAN料,使得碳纤维/ABS复合材料的熔融指数在添加3%碳纤维后仍能在 $22.034\text{g}/10\text{min}$,可以确保3D打印的顺利进行。

2.3 3D打印碳纤维/ABS复合材料扳手

图3为3D打印碳纤维复合材料扳手组图,通过利用计算3D模型设计软件,按照需求设计口径、厚度、长度等参数,调整熔融沉积快速打印3D打印机的打印温度、打印层厚和填充方式,可得到大小厚度不同的一组碳纤维复合材料3D打印扳手。此种扳手的质量为同尺寸铁质扳手的1/6,更适用于高空作业的需求。



图3 3D打印碳纤维复合材料扳手实物图

3 结语

利用高流动的SAN树脂和高抗冲CHT粉料与自制上浆剂浸润过的碳纤维丝可以设计制备一种适用于3D打印的碳纤维/ABS复合材料。此种复合材料具有良好的加工性和较高的硬度,并因碳纤维含量的提高,可以有效提高复合材料的拉伸强度和弯曲强度。利用3D打印技术,打印了一组尺寸、厚度、口径不同的碳纤维/ABS复合材料扳手,此种扳手具有质轻、高强的性能,更方便应用于高空作业中。

参考文献

- [1] 赵欣悦,工业级熔融沉积式3D打印材料研究[J].黑龙江科学,2018,9(16):28-29.
- [2] 赵炯,姜孟劳,丁杨,3D打印制剂设计的研究进展与工程化展望[J].药科学报,2018,53(8):1302-1309.
- [3] 张靓,赵宁,徐坚,仿生材料3D打印[J].中国材料进展,2018,37(6):419-427.
- [4] 闫梦霞,高卓,陈晓婷,等.用于3D打印的光敏预聚物的制备及性能[J].浙江化工,2018,33(4):21-30.
- [5] 高峰,李秀波,张明,等.碳纤维增强PPESK/PPBESK共混树脂性能研究[J].化工科技,2016,24(5):55-59.
- [6] 张贵贤,王立伟,姜卫华,等.碳纤维复合材料抽油杆应用技术进展[J].钻采工艺,2012,35(2):63-65.
- [7] 王立伟,任怀居,孙墨,等.碳纤维增强尼龙复合材料的性能研究[J].弹性体,2015,25(6):58-61.

收稿日期:2018-09-08

修稿日期:2019-04-16