复合材料学报 第17卷 第4期 11月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol 17 No. 4 November 2000

文章编号: 1000-3851(2000)04-0043-05

适于快速成型制造工艺的短纤维增强复合材料研究

仲伟虹, 李 凡, 张佐光, 李志敏*
(北京航空航天大学 材料科学与工程系, 北京 100083)
(*Department of Mechanical Engineering, Auburn University, AL 36849, USA)

摘 要: 对短切玻璃纤维增强ABS复合材料进行了一系列的改性研究。短切玻纤的加入, 能提高纯ABS的强度、硬度且显著降低ABS的收缩率, 减小制品的形变, 但同时使材料变脆。本实验通过适量加入增韧剂和增容剂, 较大提高了挤出的复合材料丝的韧性及力学性能, 从而使制备出的短切玻璃纤维增强复合材料适用于熔融沉积制造(FDM)工艺。并用改性了的短切玻璃纤维增强ABS作为原料, 在快速成型机上制备试样, 测定其力学性能, 从宏观及微观上对改性效果进行了分析与评定。

关键词: 复合材料; 快速成型工艺(RPM); 熔融沉积制造工艺(FDM); 短切玻璃纤维增强ABS
中图分类号: TB332 **文献标识码**: A

BASIC RESEARCH OF THE SHORT FIBER REINFORCED COMPOSITE FOR RPM (RAPID-PROTOTYPING/PART MANUFACTURING)

ZHONG Wei-hong, LI Fan, ZHANG Zuo-guang, LI Zhi-min*
(Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)
(*Department of Mechanical Engineering, Auburn University, AL 36849, USA)

Abstract: The goal of this paper is to study the short fiber reinforced composite used for manufacturing parts by the RPM (Rapid-Prototyping/Part Manufacturing) process. In the experiment, the short glass fiber reinforced ABS composite is modified by adding a series of agents. The toughness and mechanical properties of the resultant composite filament from injection molding machine are improved so as to be used for FDM (Fused Deposition Manufacturing) process. The effect of the modification is evaluated from microcosmic aspect. The samples are made by modified short fiber reinforced ABS in the RPM equipment, and then the effect of the modification is analyzed.

Key words: composite; RPM; FDM; short GF reinforced ABS

复合材料的低成本制造技术一直是国内外复合材料界重要的研究课题之一。现有的复合材料成型方法已有不少, 但普遍存在耗时、耗能而导致的成本费用高的缺点, 大大限制了复合材料的进一步广泛应用。为此, 提出了复合材料的低成本制造技术这一概念以提高其综合效益[1]。RPM (Rapid-Prototyping/Part Manufacturing)是一组新颖的快速成型制造工艺的总称。它于八十年代末期起源于美国, 在近十几年来有很大的发展, 是世界制造技术领域的一次重大的突破。RPM技术集CAD技术、数控技术、材料技术于一身。由于其自身的工艺特点, RPM技术所制出的产品几乎不用什么后加工; 而复合材料则是典型的材料制造与构件成型同步化的技术。两者成型过程的相似性证明RPM技术在复合材料制造的领域具有极大的潜力。美国等的一些学者采用立体光刻(SL)技术, 用紫外光照射固化树脂基体的方法制备了短切和连续玻璃纤维增强复合材料, 但所制成的复合材料中纤维体积含量很低, 还远未达

收稿日期: 2000-01-04; **收修改稿日期**: 2000-03-22
基金项目: 国家自然科学青年基金资助项目(59803001)
作者介绍: 仲伟虹(1966), 女, 博士, 教授, 研究方向: 聚合物基复合材料及工艺。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　单螺杆成型条件

Table 1　Molding condition of single screw extruder

Temperature / ℃				Current intensity / A	Rotational speed / r · min^{-1}
Spray nozzle	Measuring section	Compressing section	Providing section		
200	270	24	140	3	140

到结构复合材料的最低要求。另有一些美国学者采用 LOM 法以预浸料为原料制造聚合物基复合材料, 但由于原材料消耗巨大, 仅限于某些玻璃纤维复合材料零件的制造, 因而其发展受到很大的限制。尽管存在局限性, 这些初步的尝试结果证明了采用 RPM 技术制造纤维增强复合材料的可行性[2, 3]。

本课题采用改进的熔融沉积法 (Fused Deposition Manufacturing, FDM) 制造纤维增强复合材料构件。FDM 技术作为 RPM 技术之中的后起之秀近年来的发展速度是令人瞩目的。与其它 RPM 技术不同, 它不需使用激光作为成型工具, 而是将成型材料 (如石蜡, 塑料等) 加热到一定温度, 使之熔化, 通过受控的精密喷头喷出, 冷凝成型, 喷头在 X - Y 工作平台的带动下扫描出所要制造的零件的每一层图案, 逐层堆积, 最终产生所需的零件。目前国内外均已成功的采用 FDM 法制造出以蜡或 ABS 丝为原料的原型或零件, 但尚未用于制造复合材料[4, 5]。本文通过对树脂进行改性解决了制造短切玻璃纤维增强 ABS 复合材料件的问题。

1　实　验

1.1　原材料

本试验所用的主要原料是: ABS 塑料、短切玻纤增强 ABS、LLDPE、氢化丁腈橡胶。短切玻纤增强 ABS 为化工部北京化学研究所研制的 GFABS-30, 它是试验中所制试样的基本材料。实验中所用的 LLDPE 是中科院化学所的 0209 和齐鲁石化的 7042。ABS 塑料是台湾奇美公司生产的奇美 757, 它与上述玻纤增强 ABS 的基体原料相同。

1.2　仪器设备

实验中采用的双螺杆混料挤出机为南京科亚的 TE-34, 它的螺杆直径 34mm, 长径比 34。单螺杆挤出机螺杆直径为 30mm, 长度为 800mm。MEM-250-Ⅱ型多功能快速成型机是由清华大学研制的一种集 FDM、LOM 等快速原型制造工艺于一身的现代化多功能成型机, 由一台电脑控制, 整个设备分为上下两室, 上面的室腔中装有机械传动部分和控制设备, 下面的室为成型室, 制品在这里成型。拉力测试机为德国生产的 ZD-150, 使用的量程为 100kg。

1.3　试样制备

将双螺杆挤出机中混合好的原料, 切粒后加入单螺杆挤出机中拉丝, 单螺杆挤出机的拉丝工艺条件见表 1。在拉丝过程中, 通过调节单螺杆的转速以及牵引机的转速, 可以控制丝的直径在 1.75～1.90mm 之间。把制成的丝卷成卷后, 供入 MEM-250-Ⅱ型多功能快速成型机中, 喷头在计算机的控制下制成各种不同的制品。为做出拉伸试验的试样, 让喷头走正方形的路径, 最后做成正方形框架 (100mm × 100mm × 90mm), 成型时喷头温度是 250℃, 成型室温度 60℃。

将成型出的正方形框切割成 0 和 90 两种拉伸试样, 试样的长宽均为 90mm × 20mm, 厚度为成型丝的直径, 本实验中为 0.4mm。如图 1 所示, 0 拉伸试样的长度方向是沿走丝的方向, 用于测试成型丝的强度; 90 拉伸试样的长度方向与走丝方向正交, 由于其拉伸强度主要决定于丝与丝之间的粘接强度, 因此可用于测定材料的粘接强度。

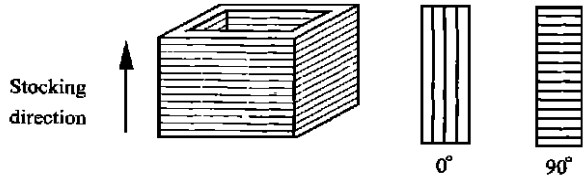

图 1　拉伸试样取样方式

Fig. 1　Cutting pattern for tensile test sample

试样处理: 为减少夹头的夹紧力对试件测试精度的影响, 试件的夹持部位粘有一层胶布, 在夹头的夹口处粘有一层橡胶。这样增大了夹口与试件间的摩擦系数。并且由于橡胶的作用, 减小了试件上的应力集中现象, 使得夹持力分布比较均匀。

2　适用于快速成型工艺的短切纤维增强复合材料的改性研究

2.1　RP 工艺对材料的基本要求

先进的材料是 RPM 技术发展的基石, 熔融沉

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

积技术也不例外。成型材料要满足产品设计和后续应用的要求, 并与RPM 成型工艺完全兼容。熔融沉积技术要求材料具有一定的热物理性能、机械性能、堆积成型性能等。

热物理性能方面的要求包括: 适宜的熔化温度和凝固温度区间, 较小的热膨胀和收缩, 较高的耐热性(软化点), 材料液态时无析出物, 固态时无相变。为兼顾耐热性和成型工艺性, 熔融温度不宜过高和过低, 在一般的使用条件下通常应在 70～100℃之间为宜。凝固区间也要适中, 一般以 5～10℃为宜。成型材料中, 既有晶质, 也有非晶。对于非晶的材料, 固-液的转变是一个由软化, 进而熔融的渐变过程, 没有一个确定的转变温度, 通常引出"软化点"的概念, 这里的软化点是指固-液转变临界温度。对于非晶材料, 要求转化的区间要合适。成型材料热胀冷缩小, 可以提高模型或产品的尺寸精度, 一般要求其线性收缩率小于 1%。

机械性能方面的要求包括强度、硬度、塑性、柔韧性。由于在整个 FDM 制造过程中需要将材料制成丝卷, 送给喷头。挤出的丝本身既是原料, 又要起到活塞的作用, 从而把熔融态的材料从喷嘴中挤出。因此, 要求材料有较高的强度、塑性和柔韧性。为保证零件表面的质量, 要求其有足够的硬度, 防止表面摩擦损伤。要根据所成型制品的具体要求选取最合适的材料。

FDM 技术使用的是热塑性材料, 利用固-液的相互转变来实现, 因此要求材料有良好的流变性能。在材料液化后, 有较低的粘度, 流变性好, 易于从喷嘴中喷出, 在喷出时有合适的成分和结构形态, 能产生确定的成型路径, 并在层间和相邻路径间产生足够的粘接强度。当冷却凝固后, 又有较小的内应力和变形。

2.2 改性方法及结果分析

根据以上熔融技术所用成型材料的要求, 选择了ABS 这种工程塑料为原料。这种塑料在市场上比较常见, 有各种不同的型号, 选择余地很大, 而且综合性能较好。ABS 塑料的软化点在 100℃左右, 可以满足一般产品的耐热性要求。在 200℃左右可以流动, 所需的成型温度不高。ABS 的分解温度为 250℃左右, 这样材料从开始流动的温度到分解温度之间有 50℃的差距, 使加热温度可以在一个很大的范围内变动而不致引起材料的分解, 降低了温度控制的难度; 而且ABS 具有较好的力学性能, 也有较好的流动性。但是它有一个较大的缺点, 它的收缩率较大, 材料冷却后收缩产生的内应力将导致产品有很大的变形, 在用于 FDM 工艺时, 所得产品的尺寸精度差。为了克服ABS 塑料的这一缺点, 提高其综合性能, 采用短切玻纤增强ABS(GFABS-30); 与不含玻纤的ABS 相比, GFABS-30 强度有很大的提高, 软化温度和热变形温度都有所上升, 而且收缩率大大降低, 表面硬度也有所提高。然而, 与纯ABS 相比, GFABS-30 的一个很大的不足就是它的韧性很差。在试验中发现这种材料根本无法制成熔融沉积工艺所需的丝状原料, 在挤出机上挤出后水冷时立刻变得很脆, 稍有弯折就会断掉, 无法做成丝卷。为了降低脆性, 首先采用降低其玻纤含量的方法, 于是加入纯ABS(其与 GFABS-30 中的树脂基体相同), 使玻纤含量降到 15%, 20%, 25%, 但是这三种材料的柔韧性与 GFABS-30 并无太大的差别。因此, 这一方案未达到目的。

于是采用加入LLDPE 来对 GFABS 进行增韧的方法来提高其柔韧性及塑性。由于线性的LLDPE 大分子在从挤出机的喷头挤出时因受到剪切力的作用而沿剪切力的方向伸展, 所以把它加入 GFABS 中会使混合物在沿剪切力方向上的熔体强度提高, 宏观上表现为材料的韧性提高。实验中设计了 1# 至 4# 四种不同的配方(见表 2), 使混合物中的玻纤重量含量分别占到 10.2% 和 13.2%, 并在不同的配方中加入不同量的LLDPE 测试其相应的改性效果。另外, 在不同的配方中使用了 7042 和 0209 两种不同品牌的LLDPE, 来考察不同品牌的LLDPE 是否会影响增塑的效果。经过这样的改性后, 成功地在单螺杆挤出机上挤出了丝料。从外观看, 1# 配方的表面比较光洁, 而其余三种则较粗糙; 1# 配方的韧性也比另三种好。但从加入的LLDPE 来看, 1# 配方中的LLDPE 只占 10% 而其余的三种则占到 30% 之多, 而它们的韧性却较 1# 差, 分析其原因是ABS 与LLDPE 的相容性不佳, 当LLDPE 占 10% 时, 其大部分还可与ABS 相容; 而当LLDPE 达到 30% 后, ABS 与LLDPE 各自分相而破坏了整体的强度。观察丝的横断面, 可发现后三种配方拉出的丝料表皮与中间部分明显地分为两层。

为改变这种状况, 又在混合物中加入了增容剂氢化丁腈橡胶(见表 2)。氢化丁腈橡胶中含有丁二

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2　改性 GFABS 的配方表

Table 2　Modified Formula of GFABS

Formula	GFABS / g	ABS / g	LLDPE / g	PE (wax) / g	Hydrogenated Buna-N / g	EEA / g	Content of GF / %
1#	440	440	100(0209)	20	—	—	13.2
2#	340	340	300(0209)	20	—	—	10.2
3#	340	340	300(7042)	20	—	—	10.2
4#	340	240	300(7042)	20	—	100	10.2
5#	—	880	100(0209)	20	—	—	0
6#	440	430	100(0209)	20	10	—	13.2
7#	600	270	100(0209)	20	10	—	18

表中 EEA 为弹性体, 加入后无明显作用

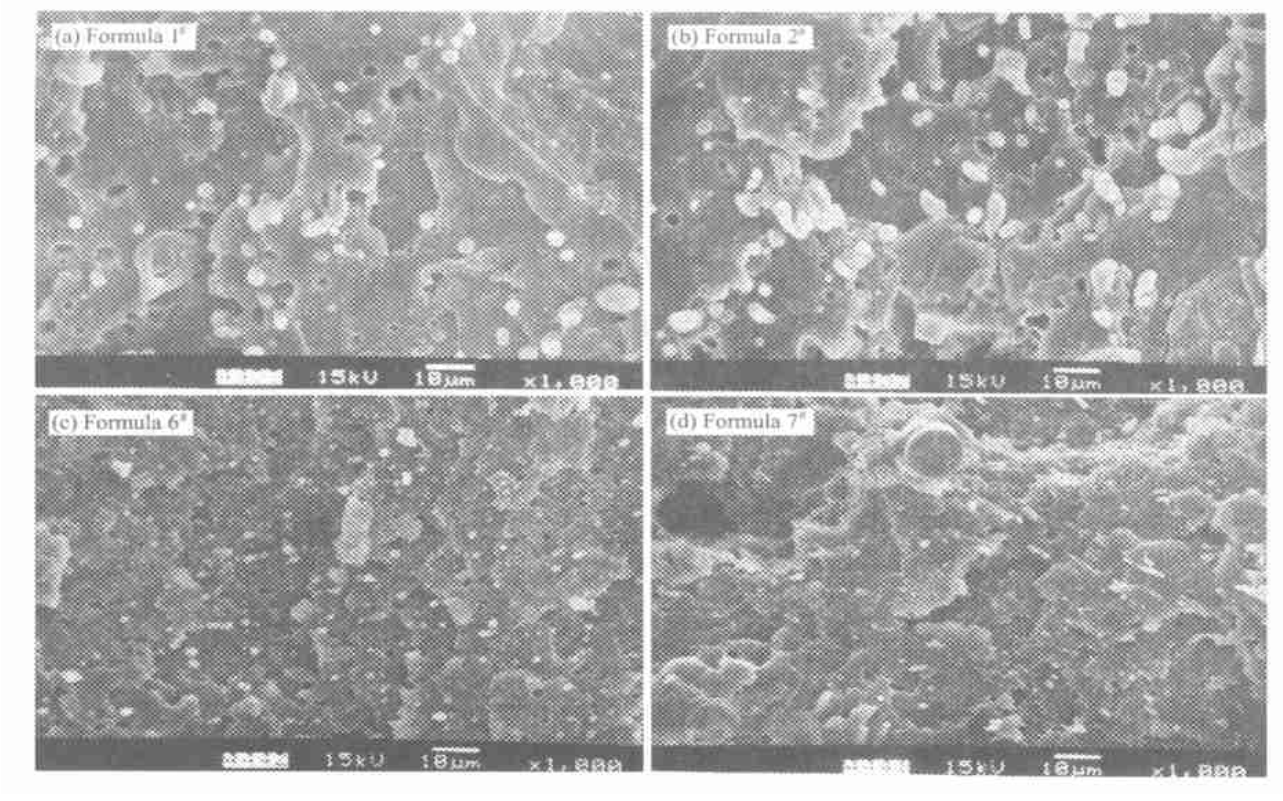

图 2　不同配方的扫描电镜照片

Fig. 2　SEM photos of the cross sections of the filaments made according to different formulae

烯(B)和丙烯腈(A), 它们与ABS 有相似的结构; 而当丁腈氢化后, 主链为$(-CH_2-)_n$, 结构又与LLDPE 的主链相似。所以它与LLDPE 和ABS 的相容性都很好, 可作为介质把这两种组分连接起来, 使LLDPE 与ABS 的相容性大大地增加。从挤出的丝的质量来看, 韧性有所提高, 而且分层现象消失了, 丝的表面质量也有改善。玻纤含量增加时, 韧性和表面质量也没有变差。从外观上看, 不同的LLDPE 对丝的质量无太大的影响。表 2 给出了 GFABS 的 7 种不同的配方。

图 2 是采用 1#, 2#, 6#, 7# 改性配方在单螺杆挤出机上挤出丝的截面的扫描电镜照片。为了不致在制取试样时破坏截面的形貌, 必须使丝脆性断裂。取一段成型丝, 将其浸在液氮中 0.5h 左右, 夹出后立刻掰断。剪一块 10mm ×10mm 的铝片, 把表面用丙酮擦净, 在上面粘上导电胶带, 再将经液氮处理过的丝切成 1mm 左右的小段, 将其粘在导电胶带上(由于丝的截面积很小, 所切小段不能太长, 否则在电子束的轰击下丝会移动而影响观察效果)。然后进行 SEM 观察。要注意的是在整个试样制作过程中, 为保证观察效果, 不能用手接触截面。

从图 2 的照片中可以清晰地看到, 在黑色的

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

ABS 基体相中有白色的LLDPE 相, 其中, 图 2(a)、2(b) 为加增容剂之前配方, 图 2(c)、2(d) 是添加过增容剂的配方。可以看出, 前两张照片中的LLDPE 相的面积明显地大于后面照片中的LLDPE 相, 尤其是图 2(b) 中的LLDPE 相, 其长度达到了 10μm, 所对应的 2# 配方中的LLDPE 含量为 30%。从此可以得出结论, 加入增容剂之后ABS 与LLDPE 之间的相容性提高了很多, 而且LLDPE 相分散得也比较均匀。微观反映在宏观, 在加入增容剂之后, 由于相之间的分布更加均匀, 所以宏观上就表现为 6#, 7# 配方的丝的表面质量优于 1#, 2# 配方。而且相之间是缺陷较多的地方, 分散相的面积越大, 与连续相接触得越多, 其间可能的缺陷就越多, 宏观的力学性能就越差。所以 6#、7# 配方所得的丝的力学性能也较好。

3 力学性能研究

测量 0 和 90 短切玻纤增强ABS 复合材料试样的拉伸强度, 可得表 3 中的数据。

表 3 短切玻纤增强 ABS 复合材料的拉伸强度

Table 3 Tensile strength (MPa) of GFABS by FDM

Formula of Sample	1#	2#	5#	6#	7#
0 °tensile sample	38.93	29.16	24.50	52.37	58.60
90 °tensile sample	1.19	0.72	12.25	8.81	11.15

分析表 2、表 3 的数据可以看到, 对于 0 °拉伸试样, 改性后材料的强度要明显高于改性前的, 这也与从微观得到的信息相符合; 并且经短切玻纤增强的ABS 强度比未经增强的要高得多。而对于 90 °拉伸试样, 材料经改性后的性能也远高于改性前的。此外还可发现, 加入玻纤后对ABS 的粘接性有一定的影响, 表现为强度降低; 但随着玻纤含量增加, 强度增大。这可能是由于在成型过程中上下两层中的玻纤在树脂基体处于熔融状态时运动而将两层互相连接起来, 导致强度增加。

4 结 论

实验对短切玻璃纤维增强ABS 复合材料进行了一系列的改性研究。使其不仅强度、硬度方面都高于纯ABS, 而且显著地降低了ABS 的收缩率, 减小了制品的形变。并通过适量加入增韧剂和增容剂, 使挤出的复合材料丝的韧性及力学性能均有较大的提高。从而制备出适于 FDM 成型用的短切玻维增强复合材料。

参考文献:

[1] 仲伟虹. 快速原型制造技术及其发展前景[J]. 宇航材料工艺, 1999, 29(3): 23—26.

[2] 张 伟. 快速成型系统设计与工艺控制的原理与应用[D]. 北京: 清华大学, 1997. 8- 10.

[3] Marcus H L, Bourell D L. Solid freedom fabrication [J]. *Advanced Material & Processes*, 1993, 28—35.

[4] Renault T. Processing of fiber reinforced resins by 3-D photolithography [D]. SC, USA: Clemson Univ, 1994. 26- 30.

[5] Klasterman D, Priore B, Chartoff R. Laminated object manufacturing of polymer matrix composites[A]. Proceedings of the Seventh International Conference on Rapid Prototyping-1997 [C]. San Francisco, CA, USA, 1997.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net