

三维编织光固化 3D 打印复合材料的制备及力学性能

权利军, 李丹丹, 张春娥, 祝成炎

(浙江理工大学“纺织纤维材料与加工技术”国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘要: 光敏树脂固化后的低强力一直是阻碍光固化 3D 打印技术发展的主要因素, 利用三维编织织物的结构特点弥补光固化 3D 打印构件强力弱的缺点, 文章重点研究了在光固化 3D 打印技术的基础上, 结合三维编织技术制备 3D 打印复合材料的方式方法及对该种复合材料的力学性能进行测试分析。结果表明: 三维编织光固化 3D 打印复合材料相对于纯光敏树脂材料, 其弹性模量和拉伸断裂强度显著增加; 高强聚乙烯纱线的增强效果最好, 玻璃纤维纱线增强效果次之, 碳纤维纱线增强效果最差。

关键词: 复合材料; 光固化 3D 打印; 三维编织; 断裂强度; 玻璃纤维; 碳纤维

中图分类号: TS102.1; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)02-0013-06 引用页码: 021103

Preparation and mechanical properties of photocuring 3D Printing composite by three-dimensional weaving

QUAN Lijun, LI Dandan, ZHANG Chun'e, ZHU Chengyan

(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The low strength of the cured photosensitive resin has been a major obstacle to the development of photocuring 3D printing technology. The three-dimensional braided fabric is used to make up the shortcomings of photocuring 3D printing component. This paper focuses on the study of photocuring 3D printing technology which was combined with three-dimensional braiding technology to produce photocuring 3D printing composite material, and its basic mechanical properties. The results show that the elastic modulus and tensile fracture strength of photocuring 3D printing based on the three-dimensional weaving are significantly higher than that of the pure photosensitive resin material. The reinforcing effect of the high strength polyethylene yarn is the best, followed by the glass fiber yarn, and the reinforcing effect of carbon fiber yarn is the worst.

Key words: composite materials; photocuring 3D printing; three-dimensional weaving; breaking strength; glass fiber; carbon fiber

光固化 3D 打印技术是快速成型技术的一种, 在近几年发展比较迅速, 3D 打印技术通常采用数字化的三维立体模型设计以逐层累积叠加的方式制作实

物模型, 是一种新型的快速成型制造技术^[1], 在现代工业中越来越受到重视。光固化 3D 打印技术的基本工作原理是通过特定波长的强光集束成一定形状的光影, 再将光影投射入光敏树脂液中连续液态光敏树脂, 形成一系列一定形状的固态树脂层片, 然后在高度方向上累积叠加固化的树脂层片形成完整的三维立体实物模型^[2]。材料的硬度、强度、塑性、延展性、弹性、脆性是表征复合材料的重要指标, 然而

收稿日期: 2016-11-10; 修回日期: 2017-12-22

基金项目: 国家科技支撑项目(2007BAE28B01); 浙江省第一批省级重点科技创新团队项目(2011R0913-08)

作者简介: 权利军(1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为纺织工程。通信作者: 祝成炎, 教授, cyzhu@zstu.edu.cn。

固化后的光敏树脂一般强力较低,且尺寸精度较差,也正是由于固化后的光敏树脂强度较低且尺寸精度较差,光固化后的立体模型容易发生翘曲和形变^[3-4]。近些年来国内外研究人员在光固化 3D 打印技术及光敏树脂的改性上做了大量研究,研究人员将短切纤维喷射在树脂液的表面,再利用强光照进行固化以制备复合材料,也有研究人员在光固化的过程中添加非织造织物以提高固化实物的整体力学性能,然而这些方法在实际使用过程中受到多种条件的限制^[5-7]。

复合材料中常将三维编织物加入其中作为增强体,有别于传统的二维织物的是,三维结构织物在立体空间的三个方向上都编织有纱线^[8]。因此将三维编织物应用到复合材料的制备上,能更加优化复合材料的整体力学性能^[9],可以利用三维编织物在空间立体上力学性能优良的特点,优化光固化 3D 打印结构件力学性能差的缺点,同时也利用 3D 打印技术在三维立体制造中的优势,改善三维编织过程中由于纱线刚性较小而使三维编织物很难独立保持理想的立体形态的弱点,研究三维编织光固化 3D 打印复合材料,对于新型复合材料的开发具有很大意义^[10-11]。本文重点研究如何将光固化 3D 打印技术和三维编织技术结合制备复合材料,以及该复合材料的基础力学性能。

1 实验

1.1 平台构建

三维织造技术与 3D 打印技术结合以制备复合材料的设备及成型原理如图 1 所示,该设备完全自主研发。它是将三维织造的方法步骤植入光固化 3D 打印的过程中,使纱线能够按一定要求固化在光敏树脂中,达到编织与固化同时进行的目的。光在固化一个切片厚度的光敏树脂时的工作方式为:首先将升降台停留在一定高度的位置,使液面静止时只有一个层片厚度的光敏树脂液留在打印平台上,然后按照设计要求将竖直方向 Z 轴的纱线固定,再将 X-Y 平面上的纱线引入打印平台并使其与 Z 方向上的纱线交织,将引入 X-Y 平面上的纱线压平并静置一段时间,等待液面静止,完成以上步骤后即可开启光影投射器开始打印工作。该设备中安装有三个光影投射器,工作时三个光影投射器同时投射光影,且必须满足两个条件:1) 光影投射器在投射的光影必

须完全相同且重叠;2) 三个光影投射器投射的光强必须相同。按以上方法即可将纱线按设定要求固化在光敏树脂中。

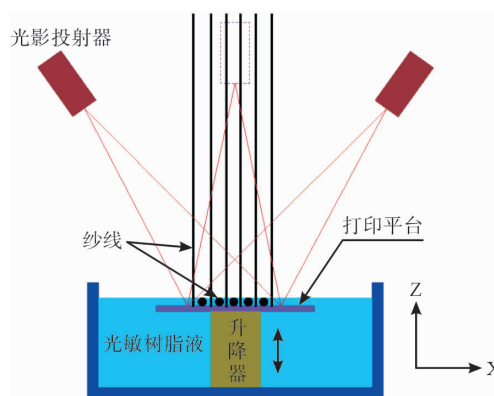


图 1 成型原理

Fig. 1 Molding schematic

图 2 为打印平台的俯视图,俯视图中竖直方向上,也就是 Z 轴方向上的纱线呈等间距排列,其中 1、2、3 代表光影投射器(表示有三个光源),可以将光源简化为点光源,将等间距排列的纱线简化为矩阵,如图 2 中所示点。

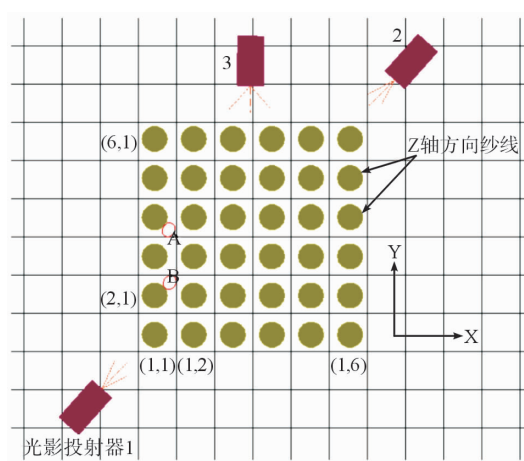


图 2 打印平台俯视图示意

Fig. 2 Top view of Print platform

因为实验中使用的光敏树脂必须在足够强度的光照下才能发生固化,所以必须确保打印平台上完全被光影覆盖。若纱线与光敏树脂间存在阴影区,阴影区的光敏树脂并不会发生固化,这会使阴影区内的纱线浸泡在液态光敏树脂中,而不是被固化在树脂中,固相的纱线在液相的光敏树脂中并不会起到增强作用,因此必须使打印区域内所有的光敏树脂都发生固化。若光线沿图 2 中方格所示从四个方向以平行光方式投射入打印平台,则必然会

在图中 A、B 所示及类似位置形成阴影区域。同样若点光源从四个方向以对称位置方式投射入打印平台,也会在打印区域内留下阴影区。于是设计了三个点光源的方式将光影投射到打印平台上,推广图 2 中代表纱线的坐标点即可得代表纱线的坐标点矩阵:

$$p = \begin{bmatrix} (1,1) & (1,2) & \cdots & (1,n) \\ (2,1) & \cdot & \cdot & \cdot \\ \vdots & \cdot & \cdot & \cdot \\ (m,1) & \cdot & \cdot & (m,n) \end{bmatrix} \quad (1)$$

假设光源 1 的点坐标为 (a, b) 其中 $(a < 1, b < 1)$, 令光源 2 的点坐标为 (c, d) 且 $(c > m, d > n)$, 可以得出光源 1 的坐标点与矩阵 p 中每点的直线方程矩阵为:

$$\lambda = \begin{bmatrix} \frac{x-1}{a-1} = \frac{y-1}{b-1} & \frac{x-1}{a-1} = \frac{y-2}{b-2} & \cdots & \frac{x-1}{a-1} = \frac{y-n}{b-n} \\ \frac{x-2}{a-2} = \frac{y-1}{b-1} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \vdots & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{x-m}{a-m} = \frac{y-1}{b-1} & \cdot & \cdot & \frac{x-m}{a-m} = \frac{y-n}{b-n} \end{bmatrix} \quad (2)$$

同样可得点光源 2 与矩阵 p 中每点的直线方程矩阵为:

$$\gamma = \begin{bmatrix} \frac{x-1}{c-1} = \frac{y-1}{d-1} & \frac{x-1}{c-1} = \frac{y-2}{d-2} & \cdots & \frac{x-1}{c-1} = \frac{y-n}{d-n} \\ \frac{x-2}{c-2} = \frac{y-1}{d-1} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \vdots & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{x-m}{c-m} = \frac{y-1}{d-1} & \cdot & \cdot & \frac{x-m}{c-m} = \frac{y-n}{d-n} \end{bmatrix} \quad (3)$$

从矩阵 λ 中的直线方程可计算得出其中一条直线斜率 $k_1 = \frac{b-n_1}{a-m_1}$, 另一条直线的斜率为 $k_2 = \frac{b-n_2}{a-m_2}$, 若 $k_1 = k_2$ 则 $\frac{b-n_1}{a-m_1} = \frac{b-n_2}{a-m_2}$, 即 $a(n_2 - n_1) + n_1 \cdot m_2 = b(m_2 - m_1) + m_1 \cdot n_2$; 若令 a, b 同为无理数且两者不成倍数关系 $\{a, b \in \mathbf{R} - \mathbf{Q} \text{ 且 } a \neq kb, k \in \mathbf{Z}\}$, 则只有 $m_1 = m_2, n_1 = n_2$ 时等式才成立。所以可以得出: 在朝向光影投射器 1 的方向上, 每根 Z 轴方向上的纱线在与光敏树脂液接触处, 也就是固液相交汇处都会被光影投射器 1 照射, 同理可令 c, d 同为无理数且两

者无倍数关系, 则在朝向光源 2 时每根 Z 轴方向上的纱线, 其与光敏树脂液接触处都会被光源 2 照射。

假设矩阵 λ 中一条直线 $\frac{x-m_1}{a-m_1} = \frac{y-n_1}{b-n_1}$ 与矩阵 γ 中

一条直线 $\frac{x-m_2}{c-m_2} = \frac{y-n_2}{d-n_2}$ 相交, 则交点的横坐标为:

$$x = \frac{\frac{(b-n_1) \cdot m_1}{a-m_1} - \frac{(d-n_2) \cdot m_2}{c-m_2} + n_2 - n_1}{\frac{b-n_1}{a-m_1} - \frac{d-n_2}{c-m_2}} \quad (4)$$

$$\text{令 } \frac{b-n_1}{a-m_1} = s, \frac{d-n_2}{c-m_2} = t, \text{ 则 } (x-m_1) \cdot s - (x-$$

$m_2) \cdot t = n_2 - n_1$ 。已知 a, b 同为无理数且两者不成倍数关系, 其中 $m_1 \neq m_2, n_1 \neq n_2$, 则 s, t 也同为无理数且不成倍数关系, 要使式 (4) 成立则 x 必为无理数。同样可证得 y 也为无理数, 即分别从直线矩阵 λ, γ 中各任选一条直线, 两直线的交点为矩阵 p 中的坐标点且纵横坐标皆为无理数的点, 所以当光源 3 的坐标为有理数时, 其坐标点与矩阵 p 中每点构成的直线不会穿过这些无理数点。因此采用三个光源投射的光影会覆盖 X-Y 平面上处于打印平台区域内的各点而不出现阴影, 在实际的操作过程中需要利用尺子做好三个光源和打印平台的坐标点, 通过计算使光源和打印平台的相对位置满足上述条件。因为实际测量过程中存在数据读取上的偏差使得光源和打印平台的位置难以满足实验条件, 因此具体实验中采用可以自由移动的打印平台, 只需微调打印平台的位置使平台上三个光源投射的光影在打印平台上不产生阴影即可。

1.2 仪器和材料

实验过程中使用 M-One (sla) 型 3D 打印机 (宁波智造数字科技有限公司), LandMark370.10 万能拉伸测试仪 (MTS); 使用 198.5tex 的碳纤维纱线 (日本东丽公司), 205.7 tex 玻璃纤维纱线 (南京玻璃纤维设计研究院), 239.5 tex 高强聚乙烯纱线 (宁波大成新材料股份有限公司), UV 光敏树脂 (深圳市优锐科技有限公司)。

1.3 拉伸试样模型设计和制备

本文设计的复合材料拉伸式样模型如图 3 所示, 试样的厚度定为 2 mm。详细的制备方法分为如下四步: 1) 按要求调整好三个光影投射器的位置, 并利用切片软件将 3D 模型切片处理, 做好预打印工作; 2) 将纱线以图 4 (a) 中所示方式进行交织, 然后

再利用升降平台将打印平台升降到液面下一个切片厚度的高度上,此时打印平台上液体的高度为一个切片层厚度;3) 开启光影投射器投射光影,使光敏树脂液固化;4) 当设备进入静置阶段时在该时间内再次以图4(a)中所示的方式完成纱线交织。按以上步骤循环操作逐层叠加即制备出实物,如图4(b)所示。

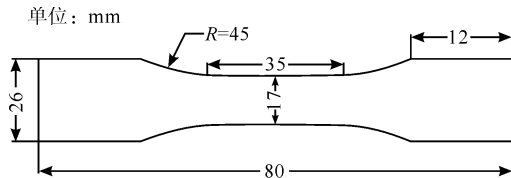
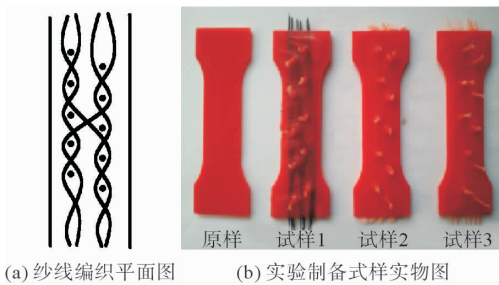


图3 拉伸试样模型

Fig. 3 Tensile specimen model diagram



(a) 纱线编织平面图 (b) 实验制备式样实物图

图4 纱线编织平面图及实验制备式样实物图

Fig. 4 Yarn weaving plan and samples prepared in the lab

2 结果与分析

利用万能拉伸测试仪对试样进行拉伸测试,并对数据进行处理,测试中夹持距离为5.5mm,夹头夹持力为5kPa,夹头拉伸速度为2mm/min。

图5为试样的应力-应变曲线图,试样中X-Y平面上的纱线都为6根且按图3所示方式与Z轴方向纱线进行交织。由图5可知,嵌入纱线后复合材料的弹性模量都有明显提高,三种复合材料的弹性模量比较接近。这表明嵌入纱线后复合材料的刚性得到改善,且嵌入高强聚乙烯纱线、玻璃纤维纱线,碳纤维纱线的三种复合材料的弹性模量分别提高196.58%、166.55%、153.51%。嵌入纱线后,复合材料的机械性能明显优于纯光敏树脂。复合材料在受力的初始阶段为弹性形变,此时纱线作为复合材料的一部分与整体同时开始受力,纱线在试样中起到了增强作用,所以加入纱线后复合材料的弹性模量得到明显提高。如图5中断裂点1、2、3、4,表示复合材料在被拉伸过程中所能承受的力的峰值,即表示此时复合材料已经逐渐开始发生断裂。对比发现纯

光敏树脂的原样在断裂点1出现后即发生完全断裂,嵌入纱线的复合材料试样在断裂点2、3、4出现后不是立即断裂。实验表示,利用这种方法制备的复合材料在受到破坏性的拉力时,不会发生突然断裂的现象。

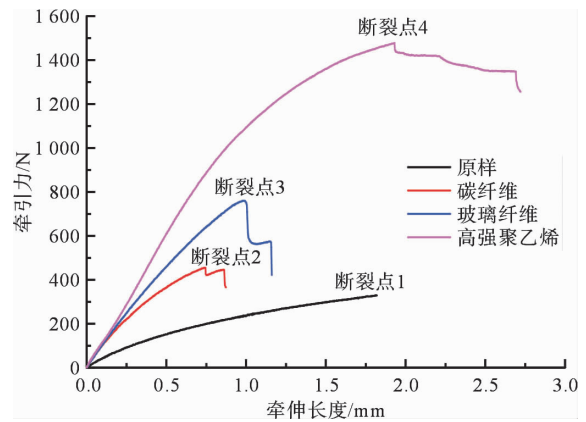


图5 试样拉伸曲线

Fig. 5 Tensile curve of samples

四种试样的拉伸断裂强度如图6所示。如图6所示,纱线在作为增强体添加入复合材料中后其拉伸断裂强度有明显增加,与原样相比,在碳纤维纱线添加入复合材料后其拉伸断裂强度提高22.5%,在玻璃纤维纱线添加入复合材料后其拉伸断裂强度提高83.2%,更明显的是在聚乙烯纱线添加入复合材料中后其拉伸断裂强度较原样有186.9%的提升。复合材料中添加的纱线起到了明显的增强体作用,由于光敏树脂的力学性能远不及三种纱线的力学性能,纤维在复合材料中与树脂间结合越牢固,复合材料在受到外界应力被拉伸过程中光敏树脂与增强体纱线间越能共同承受更大应力而不发生滑移,纱线在复合材料中也越能充分发挥其增强体作用。

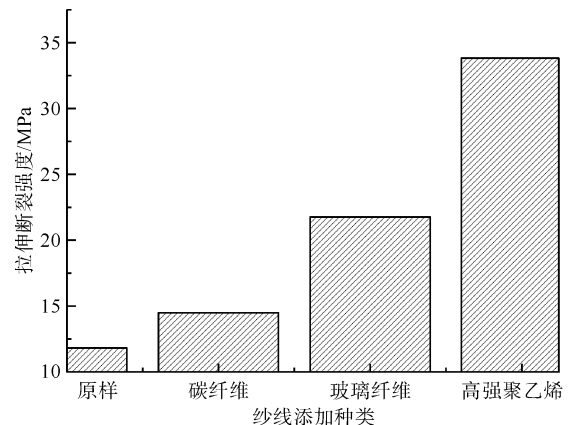


图6 试样拉伸断裂强度

Fig. 6 Breaking strength of test specimens

图 7 (a) 所示复合材料试样在拉伸测试中,光敏树脂与碳纤维间发生了明显的滑移现象,大部分碳纤维并未被拉断而不能充分起到增强作用。观察切面,发现图 7 (a) 中碳纤维纱线与固化的光敏树脂间界面明显,分布在碳纤维纱线周围及内部的光敏树脂液固化形态较差,此种情况下光敏树脂与碳纤维间的界面结合情况差,复合材料在受到外界应力时碳纤维纱线容易脱离复合材料这个整体而被从中抽离出来,因此碳纤维纱线的增强作用不充分;图 7 (b) 中高强聚乙烯纤维间散布有红色固化的光敏树脂,表示该种光敏树脂液容易向聚乙烯纤维间渗透且能发生固化,此种情况下光敏树脂能够锁死高强聚

乙烯纱线,高强聚乙烯与光敏树脂间的界面结合情况较好,高强聚乙烯纱线能够在复合材料受力时起到很好的增强作用;图 7 (c) 中所示玻璃纤维间散布有红色固化的光敏树脂,纤维被固化的树脂牢牢锁定,因此当复合材料承受外界应力时玻璃纤维能够作为整体充分分担应力,发挥其增强体作用。由于碳纤维是黑色能够很明显阻挡光线的传播,而高强聚乙烯纤维和玻璃纤维都为透明状,光线能够透过纤维继续传播,因此渗透入玻璃纤维纱线和高强聚乙烯纱线内部的光敏树脂液能发生固化,从而起到锚定纱线的作用,增加这两种纱线复合材料的拉伸断裂强度。

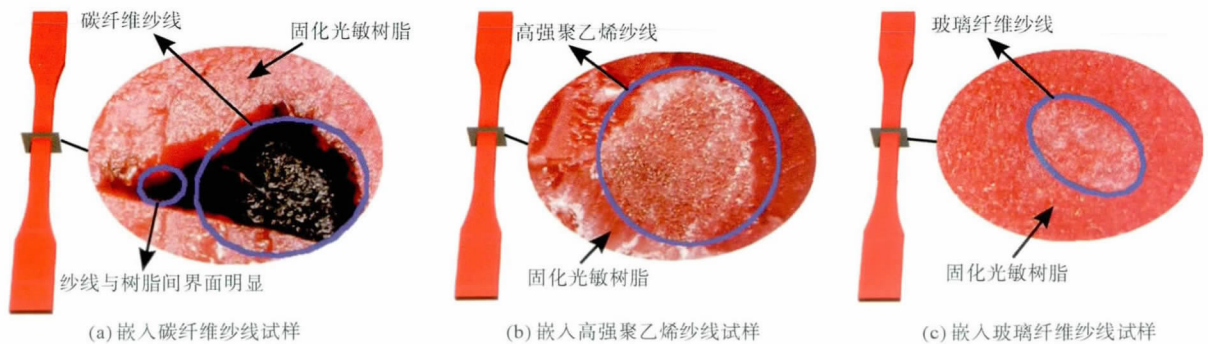


图 7 试样截面切片

Fig. 7 Cross-section slice of the specimen

3 三维编织复合材料部件的 3D 打印实物示范

图 8 为简易的实物结构件的三维模型设计图和采用本实验中自制的设备制作的实物结构件。在实际的制作过程中一个切片层中的纱线编织方式如图 9 所示,实验过程中利用玻璃纤维纱线和高强聚乙烯纱线分别作为平面方向和垂直方向上的增强纱线。高强聚乙烯纱线在垂直方向上主要起

到提高 3D 打印层片与层片间结合力的作用,玻璃纤维纱线主要起到增强结构件水平方向强度的作用。本实验在实际制作过程中可以根据实验者要求变换水平方向及垂直方向纱线的种类、张力、号数、编织方式及打印的实物形状和该实物的层片厚度,该制备方法充分融合了三维编织技术和 3D 打印技术的优点,制备的复合材料性能优良,应用前景广阔。

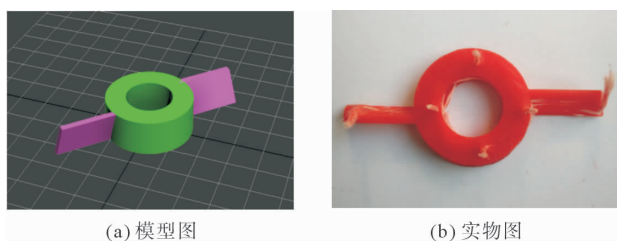


图 8 复合材料部件

Fig. 8 Composite material member

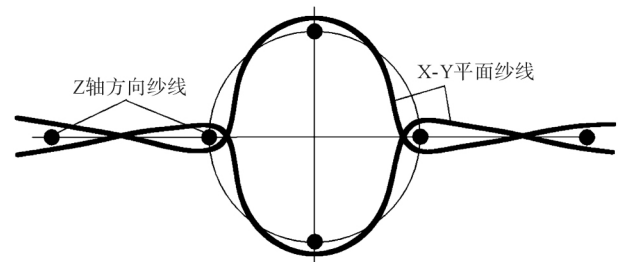


图 9 复合材料部件纱线绕法示意

Fig. 9 The schematic drawing of the yarn-drawing of the composite material

4 结 论

1) 以三点光源的方式,能找到光源的一定放置位置使打印区域内完全被光照覆盖。

2) 嵌入编织纱线后的光敏树脂基 3D 打印复合材料,其弹性模量和拉伸断裂强度较纯光敏树脂都有很大提高,且嵌入高强聚乙烯纱线的复合材料其强度提高 186.9%,弹性模量提高 196.58%;嵌入玻璃纤维纱线的复合材料其强度提高 83.2%,弹性模量提高 166.55%;嵌入碳纤维纱线的复合材料其强度提高 22.5%,弹性模量提高 153.51%。

3) 光敏树脂液向高强聚乙烯纱线、玻璃纤维纱线内部渗透情况和固化形态较好,光敏树脂向碳纤维纱线内部有渗透但固化不良。

参考文献:

- [1] 王雪莹. 3D 打印技术与产业的发展及前景分析 [J]. 中国高新技术企业, 2012, 26(3): 6-8.
WANG Xueying. Development and prospect of 3D printing technology and industry [J]. China High-Tech Enterprises, 2012, 26(3): 6-8.
- [2] 李小丽, 马剑雄, 李萍, 等. 3D 打印技术及应用趋势 [J]. 自动化仪表, 2014, 35(1): 1-5.
LI Xiaoli, MA Jianxiong, LI Ping, et al. 3D printing technology and its application trend [J]. Process Automation Instrumentation, 2014, 35(1): 1-5.
- [3] 张宇红, 曾俊华, 洪军. 大型零件光固化快速成型工艺研究 [J]. 计算机集成制造系统, 2007, 13(3): 553-557.
ZHANG Yuhong, ZENG Junhua, HONG Jun. Stereolithography rapid prototyping process of large-sized parts [J]. Computer Integrated Manufacturing Systems, 2007, 13(3): 553-557.
- [4] 梁江波, 葛正浩, 厉成龙. 快速成型技术及其向产品化生产发展所面临的技术问题 [J]. 塑料, 2007, 36(2): 12.
LIANG Jiangbo, GE Zhenghao, LI Chenglong. Rapid prototyping and technical problems in the development of mass production [J]. Plastics, 2007, 36(2): 12.
- [5] KARALEKAS D E. Study of the mechanical properties of nonwoven fibre mat reinforced photopolymers used in rapid prototyping [J]. Materials & Design, 2003, 24(8): 665-670.
- [6] CHEAH C M, FUH J Y H, NEE A Y C, et al. Mechanical characteristics of fiber-filled photo-polymer used in stereolithography [J]. Rapid Prototyping Journal, 1999, 5(3): 112-119.
- [7] SECK T M, MELCHELS F P W, FEIJEN J, et al. Designed biodegradable hydrogel structures prepared by stereolithography using poly (ethylene glycol) /poly (D, L-lactide)-based resins [J]. Journal of Controlled Release, 2010, 148(1): 34-41.
- [8] MOURITZ A P, BANNISTER M K, FALZON P J, et al. Review of applications for advanced three-dimensional fibre textile composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30(12): 1445-1461.
- [9] 杨超群, 王俊勃, 李宗迎, 等. 三维编织技术发展现状及展望 [J]. 棉纺织技术, 2014, 42(7): 1-5.
YANG Chaoqun, WANG Junbo, LI Zongying, et al. Development status and prospect of 3D braiding technology [J]. Cotton Textile Technology, 2014, 42(7): 1-5.
- [10] 李嘉禄. 三维编织技术和三维编织复合材料 [J]. 新材料产业, 2010(1): 46-49.
LI Jialu. Three-dimensional braiding technology and three-dimensional braided composites [J]. Advanced Materials Industry, 2010(1): 46-49.
- [11] 卢子兴, 杨振宇, 李仲平. 三维编织复合材料力学行为研究进展 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(2): 1-7.
LU Zixing, YANG Zhenyu, LI Zhongping. Development of investigation into mechanical behaviour of three dimensional braided composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(2): 1-7.