

碳纤维对PLA基复合材料导电与力学性能的影响

徐旦¹, 李文生^{1,2}, 阳绮¹, 周春苗¹, 黄凯兵¹, 李湘洲², 周小平¹

(1. 湖南大学化学化工学院, 长沙, 410082;

2. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙, 410004)

摘要: 聚乳酸(PLA)是常用的熔融沉积成型(FDM)打印线材,但它不导电。本文以碳纤维(CF)为导电剂,对PLA进行改性,通过单螺杆熔融共混挤出法制备CF/PLA基FDM导电复合材料。主要考察了碳纤维含量对复合材料导电性能和力学性能等影响,复合材料采用数字万用表、熔体流动速率测试仪和万能试验机等性能测试。结果表明:随着碳纤维含量的增加,复合材料的电导率、拉伸模量及弯曲模量增大,抗冲击强度、断裂伸长率和弯曲强度先升高后降低,而拉伸强度降低;确定适宜的碳纤维含量为10wt%,所制备的CF/PLA基导电复合材料的拉伸强度为42MPa,弯曲强度为69.5MPa,电导率达到 10^{-4} S/cm,与纯PLA相比提高了10个数量级。

关键词: 化学工程; 3D打印; PLA基导电复合材料; 碳纤维; FDM线材; 熔融共混
中图分类号: TQ321.2

Effect of carbon fiber on electrical conductivity and mechanical properties of PLA matrix composites

XU Dan¹, LI Wensheng^{1,2}, YANG Qi¹, ZHOU Chunmiao¹, HUANG Kaibing¹, LI Xiangzhou², ZHOU Xiaoping¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, 410082;

2. College of Material Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, 410004)

Abstract: Polylactic acid (PLA) is a commonly used fused deposition molding (FDM) printed filament, but it can not conduct electricity. In this paper, carbon fiber (CF) was used as the conductive agent to modify PLA. CF/PLA based FDM conductive composites were prepared by single screw melt blend extrusion method. The effects of carbon fiber content on the electrical and mechanical properties of the composites were investigated emphatically. The properties of the composites were tested by digital multimeter, melt flow rate tester and universal tester, etc. The results showed that with the increased of carbon fiber content, the electrical conductivity, tensile modulus and bending modulus of the composites increased, the impact strength, elongation at break and bending strength first increased and then decreased, while the tensile strength decreased. The suitable carbon fiber content was determined to be 10wt%. At this case, the tensile strength and bending strength of the composites were 42.0 MPa and 69.5 MPa respectively, and the conductivity reached 10^{-4} S/cm, which was 10 orders of magnitude higher than that of pure PLA.

Key words: Chemical engineering; 3D printing; PLA based conductive composites; Carbon fiber; FDM filaments; Melt blending

0 引言

近年来,人们对3D打印技术的关注度越来越高^[1]。3D打印技术不仅可以加工出传统方法难以制造出的复杂制件,而且可缩短开发周期,节省模具费^[2,3]。3D打印成型工艺有多种,

基金项目: 湖南省重点研发计划(2016WK2004)

作者简介: 徐旦(1993-),女,硕士,主要研究方向: 3D打印材料

通信联系人: 李文生(1970-),男,副教授、硕导,主要研究方向: 3D打印材料. E-mail: ws_li@hnu.edu.cn

其中 FDM 工艺因具有投资小、速度快、操作简单的特点，是发展最快的 3D 打印技术^[4]。
但是目前制约 FDM 发展的瓶颈在于 3D 打印的材料较少，所以开发新型的 FDM 打印复合材料是重中之重。

众所周知，PLA 是最常用的 FDM 材料^[5,6]，它具有良好的生物降解性和相容性^[7]，打印过程无异味，但也存在明显的不足：它几乎不导电，而生物组织工程^[8]、智能器件^[9]均需较好的导电性，且韧性和热稳定性差等^[10]，这些缺陷限制了 PLA 在 3D 打印中的应用。因此，对 PLA 进行改性，改善其导电性，开发新型 PLA 基 FDM 导电复合材料具有重要意义。

本文以碳纤维为导电剂对 PLA 进行改性，通过单螺杆熔融挤出共混法制备新型的 CF/PLA 基 FDM 导电复合线材。重点考察了碳纤维含量对复合材料导电性能和力学性能等影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

表 1 主要实验试剂
Tab.1 Experimental reagent

试剂	型号	厂家
聚乳酸	2002D	美国 Nature Works 公司
碳纤维	东丽 T700-12K-50C	上海力硕复合材料科技有限公司

1.2 实验仪器

表 2 实验仪器
Tab.2 Experimental Instrument

实验仪器	型号	生产厂家
行星球磨机	YXQM4L	长沙米淇仪器设备有限公司
实验用微型注塑机	WZS10D	上海新硕精密机械有限公司
微型螺杆机	WLG10G	上海新硕精密机械有限公司
熔体流动速率测试仪	XRL-400A/B	承德精密试验机有限公司
电子式万能试验机	WDT-W	承德精密试验机有限公司
电子式简支梁冲击试验机	JC-25D	承德精密试验机有限公司
单螺杆精密挤出机	3D 打印耗材	东莞市松湖塑料机械股份有限公司
高精度数字仪表	MS8265	华仪仪表科技有限公司
兆欧表	AS8321	希玛仪器仪表有限公司

1.3 实验方法

按表 3 不同的碳纤维含量配制复合材料，经行星球磨机球磨 5h 混合均匀；经单螺杆挤出机熔融挤出，制备直径为 1.75 (±0.05) mm 的线材，挤出温度为 170~180℃；采用微型注塑机将混合物料制成标准样条，测量其力学性能，注塑温度为 175~190℃，注塑压力为 0.6~0.8MPa(表压)；采用热压机对混合物料进行压片，制成片状模型用于电学性能的测定，压片时间为 1.5min，压力均为 30MPa，压片温度 160℃。

表 3 不同碳纤维含量的 CF/PLA 复合材料
Tab.3 The formula of CF/PLA composites

Sample	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #	7 #
CF content(wt%)	0	2	4	6	8	10	12

注： CF 含量基于 PLA 质量。

1.4 性能测试

1.4.1 电学性能测试

电阻测量采用数字万用电表及高阻计进行测量。测量时样品上粘上导电胶以减少接触电阻。电导率的计算方法如式（1.1）（1.2）所示：

$$R=\rho L/S \quad (1.1)$$

$$G=1/\rho \quad (1.2)$$

试中：G 为电导率，S/cm

ρ 为电阻率，Ω•cm

R 为电阻，Ω

L 为式样的厚度，cm

S 为式样的横切面积，cm²

1.4.2 MFR 测试

采用熔体流动速率测试仪测定复合材料的 MFR。按照标准 ASTM D1238 测试，测试温度为 190℃，标准负荷为 2.16kg。

1.4.3 力学性能测试

采用电子式万用试验机和电子式简支梁冲击试验机测定复合材料的力学性能。根据 GB/T 16421-1996 进行拉伸性能测试，拉伸速度为 5mm/min；根据 GB/T 9341-2000 进行弯曲性能的测试，试验速度为 2mm/min；根据 GB/T 1843-2008 进行冲击性能的测试，采用 V 型缺口。

2 结果与讨论

2.1 电学性能分析

不同碳纤维含量的 CF/PLA 复合材料的电学性能测试结果如图 1 所示。

由图 1 可知，随着碳纤维含量的增加，CF/PLA 复合材料的导电率上升，当碳纤维的含量达到 10wt%后，复合材料的电导率变化较小。这是由于加入的碳纤维使 CF/PLA 复合材料出现了由绝缘体向电导体的渗流转变行为。复合材料在不同的导电粒子浓度值附近发生了约 10 个数量级的“绝缘体-电导体”渗流转变，而在之后电导率基本保持不变。因此，确定适宜的碳纤维含量为 10wt%，复合材料的电导率达到 10-4S/cm，与纯 PLA 相比提高了 10 个数量级。

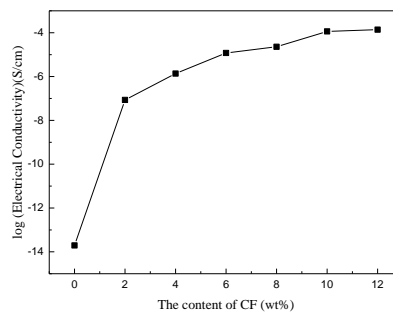


图 1 CF/PLA 复合材料的电学性能图

Fig. 1 The electrical properties of CF/PLA composites

2.2 MFR 分析

不同碳纤维含量的 CF/PLA 复合材料的 MFR 测试结果见图 2。

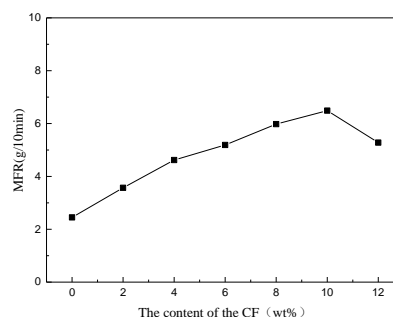


图 2 CF/PLA 复合材料的 MFR

Fig. 2 The melt flow rate of CF/PLA composites

由图 2 可见,随着碳纤维含量的增加,CF/PLA 基材的熔体流动速率先增大后减小。PLA 的粘度较大, MFR 只有 2.45g/min, 随着碳纤维的加入,降低了 PLA 的粘度,相当于“润滑剂”的作用,增加了 CF/PLA 基材的熔体流动速率。但当碳纤维的含量过高时,碳纤维容易团聚,此时,碳纤维相当于“固体填料”的形式存在,阻碍了分子链的运动,复合材料的流动性能变差,熔体流动速率降低。当碳纤维的含量为 10wt%时, MFR 值为 6.49g/min, 复合材料挤丝性能较好。

2.3 力学性能分析

图 3(a)、(b)、(c)分别为不同碳纤维含量的复合材料的拉伸性能、弯曲性能、断裂伸长率和冲击强度测试结果。

由图 3(a)可以看出, CF/PLA 复合材料的拉伸强度随碳纤维含量的增加而降低,拉伸模量随碳纤维含量的增加而增高,这是由于碳纤维是高强度高模量的材料,但在与 PLA 基材混合的过程中由于材料的相容性较差,拉伸过程中碳纤维容易和基材分离,拉伸强度降低。当碳纤维的含量为 10wt%时,所制备的 CF/PLA 基导电复合材料的拉伸强度为 42MPa。

从图 3(b)可以看出 CF/PLA 复合材料的弯曲强度随碳纤维含量的增加呈现先增加后减小的趋势,因为碳纤维为管状结构,并且在 PLA 基体中呈现一个网状结构,弯曲强度增加;当碳纤维的含量到达一定数值时,在本实验中碳纤维的含量大于 4wt%时,由于碳纤维的团

聚导致复合材料弯曲强度的降低,但 CF/PLA 复合材料的弯曲强度均大于纯 PLA。当碳纤维含量为 10wt%时,复合材料的弯曲强度为 69.5MPa。

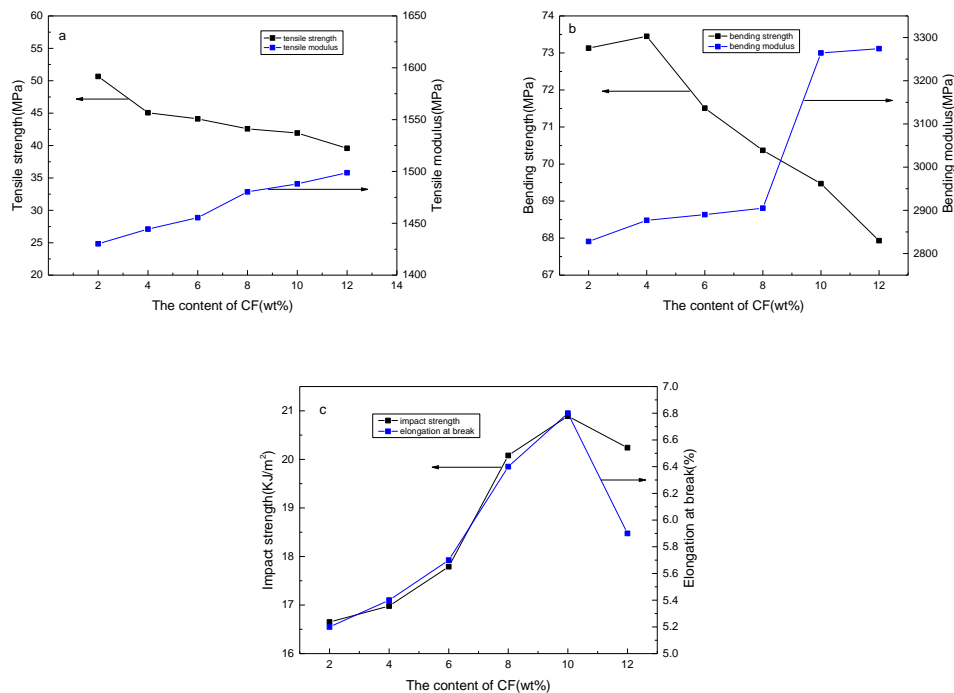


图 3 CF/PLA 复合材料的力学性能

Fig. 3 The mechanical properties of CF/PLA composites

纤维状复合材料在受冲击载荷破坏时,冲击能量的消耗主要用于纤维的断裂功、纤维从基体内拔出、纤维与基体的脱粘、形成新表面、基体材料塑性变形等。因为 PLA 较脆,所以基体的塑变可以忽略,裂纹扩展形成新表面、碳纤维拔出和碳纤维纤维断裂为主要的耗能过程。碳纤维含量的增加意味着拔出和断裂碳纤维数量的增加,从而增加表面能、摩擦功和断裂功的消耗,使复合材料的冲击强度提高,拉伸过程中形变变大,断裂伸长率提高。由图 3(c)可知,当碳纤维含量为基材 10wt%时,CF/PLA 复合材料的断裂伸长率为 6.8%,比纯 PLA 提高了 52.4%;复合材料的冲击强度为 20.89KJ/m²,比纯 PLA 提高了 111.9%。

3 结论

本文采用碳纤维对 PLA 进行改性,通过熔融共混法制备 CF/PLA 基复合导电材料,并对其进行了导电性能和力学性能等测试。重点考察了碳纤维含量对复合材料性能的影响。结论如下:

(1) 随着碳纤维含量的增加,复合材料的导电率上升;确定适宜的碳纤维含量为 10wt%,复合材料的导电率到达 10⁻⁴S/cm,比纯 PLA 高出了 10 个数量级。

(2) 随着碳纤维含量的增加,复合材料的拉伸模量、冲击强度和断裂伸长率提高,弯曲强度先增大后减小,而拉伸强度降低。当碳纤维含量为 10wt%时,复合材料的拉伸强度为 42MPa,弯曲强度为 69.5MPa,断裂伸长率为 6.8%,比纯 PLA 提高了 52.4%,冲击强度为 20.89KJ/m²,比纯 PLA 提高了 111.9%。

- 150 (3) 随着碳纤维含量的增加,复合材料的 MFR 值先增大后减小;当碳纤维含量为 10wt%,
复合材料的 MFR 值为 6.49g/min,挤出性能较好。

[参考文献] (References)

- 155 [1] 董莘,赵寒涛,吴冈."打印-加工"一体式3D打印技术的研究[J].自动化技术与应用,2015,34(12):98-100.
[2] Vanderploeg A, Lee S E, Mamp M. The Application of 3D Printing Technology in the Fashion Industry[J].
International Journal of Fashion Design, Technology and Education, 2016, 10(2):170-179.
[3] Zheng W, Tao Z, Lou Y, et al. Comparison of the Conventional Surgery and the Surgery Assisted by 3D
Printing Technology in the Treatment of Calcaneal Fractures[J]. Journal of Investigative Surgery, 2017:1-11.
160 [4] Li Y X, Cao G C, Xie L, et al. Optimization Analysis of Cooling Process of 3D-Printing in FDM[C]. In: Joint
International Mechanical, Electronic and Information Technology Conference. China, 2015, 925-928.
[5] 金泽枫,金杨福,周密,等.基于FDM聚乳酸3D打印材料的工艺性能研究[J].塑料工业,2016,44(2):
67-70.
[6] Martin O, Avérous L. Poly (Lactic Acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase
Systems[J]. Polymer, 2001, 42(14):6209-6219.
165 [7] 张国栋,杨纪元,冯新德,等.聚乳酸的研究进展[J].化学进展,2000,12(1):89-102.
[8] 史铁钧,董智贤.聚乳酸的性能、合成方法及应用[J].化工新型材料,2001,29(5):13-16.
[9] 邵阳,王翔,蔡绍哲.导电高分子材料在医学工程中的应用[J].医疗卫生装备,2004,25(6):30-31.
[10] 张福强,王立新.本征导电聚合物的智能性[J].功能高分子学报,1996(3):461-467.