

文章编号:1674-2869(2018)02-0176-04

用于三维打印的蒙脱土改性尼龙丝材的性能

尹远¹,汪艳^{*1,2},陈神星¹,方亮¹

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205;

2. 广东银禧科技股份有限公司,广东 东莞 523000

摘要:利用烷基铵盐对蒙脱土(MMT)有机化处理,以共聚尼龙 6/66 为基材,用熔融共混法制备蒙脱土改性共聚尼龙 6/66 的复合材料。运用 X 射线衍射测量蒙脱土的层间距,并对复合材料的力学性能、维卡软化点、熔体流动速率进行表征,观察复合材料冲击断面的扫描电子显微镜图,对所得结果进行分析讨论。将复合材料用 3D 耗材拉线机挤出成 (1.75 ± 0.25) mm 的丝材,用熔融沉积制造打印机测试丝材的打印温度、流动性及打印层间黏合情况来判断丝材是否适用于打印。结果表明当 OMMT 质量分数为 2% 时,打印性能及综合热力学性能最佳。

关键词:蒙脱土; 共聚尼龙 6/66; 熔融共混法; 熔融沉积成型; 3D 打印

中图分类号:TQ327 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2018.02.011

Properties of Montmorillonite Modified Nylon Filament for Three-Dimensional Printing

YIN Yuan¹, WANG Yan^{*1,2}, CHEN Shenxing¹, FANG Liang¹

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Guangdong Silver Age Sci & Tech Co., LTD, Dongguan 523000, China

Abstract: Nylon filament was modified with organically treated montmorillonite (MMT) by melt blending method using copolyamide 6/66 as the substrate. The interlayer spacing of MMT was measured by X-ray diffraction. The mechanical properties, the vicat softening point and melt flow rate of the modified copolyamide 6/66 were also characterized. Scanning electron microscopy was utilized to observe cross section of the modified copolyamide 6/66. With extruding the prepared composite into a (1.75 ± 0.25) mm filament material by a three-dimensional (3D) consumable wire drawing machine, the modified copolyamide 6/66 was applied in 3D printing with a fused deposition modeling printer. We discussed whether the filament material was suitable for printing with changes in printing temperature, filament fluidity and inter-layer bonding condition. The printing performance and comprehensive thermodynamics of the copolyamide 6/66 modified by mass fraction 2% of OMMT were best.

Keywords: montmorillonite; copolyamide 6/66; melt blending method; fused deposition modeling; 3D printing

三维(three-dimensional, 3D)打印是一种新型成型方法,具有成型迅速、成型材料广泛、成型无限制性及成本低廉等优点。而熔融沉积制造^[1-3](fused deposition modeling, FDM)是应用最广泛的

3D 打印技术之一,因其操作简单、材料利用率高和维护成本低等优点而普及程度最高。其原理是原材料以丝状形式熔化,一层一层地沉积来构造零件,构造的零件具有较高的精度和强度,从而使

收稿日期:2017-11-02

基金项目:广东省引进创新创业团队计划资助项目(2013C071)

作者简介:尹远,硕士研究生。E-mail:1147491072@qq.com

*通讯作者:汪艳,博士,教授。E-mail:wangyan.wict@163.com

引文格式:尹远,汪艳,陈神星,等.用于三维打印的蒙脱土改性尼龙丝材的性能[J].武汉工程大学学报,2018,40(2):176-179,185.

FDM成为广泛工业化应用的技术之一。国内关于FDM材料的研究主要集中在聚乳酸(poly-lactic acid, PLA)^[4-5]和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(acrylonitrile butadiene styrene, ABS)^[6-7]等几种上,很少有关于尼龙(polyamide, PA)丝材报道。国外对PA丝材做了一些改性研究工作, Masood等^[8]研究应用于FDM的金属粒子/尼龙复合材料,开发出优异性能的铁/尼龙复合材料。Singh等^[9]研究了不同比例的氧化铝与PA复合的FDM材料, Al₂O₃使PA收缩率减小,且力学性能有提高。Boparai等^[10]用单螺杆挤出机挤出PA6/Al/Al₂O₃复合丝材作为ABS丝材的替代品,对其工艺参数做了详细研究。

共聚尼龙(copolyamide, COPA)是由两种或者两种以上的PA单体组成的共聚物, COPA6/66由己内酰胺和己二酸己二胺盐聚合而成,是一种无规共聚物^[11],具有优良的韧性和抗冲击性^[12-13],但COPA6/66熔点和结晶度较低,导致其耐热性、刚性较差,使COPA的用途受到一定的限制。相比于纯COPA,蒙脱土(montmorillonite, MMT)增强后的COPA具有更高的刚性、模量及更好的耐高温性,从而扩大了COPA的应用范围。

MMT^[14]是一种层状结构的硅酸盐纳米材料,由于具有分散性、膨胀性、吸水性和便宜易得等特点,广泛用于填充聚合物。但是在聚合物中直接添加MMT,两者相容性很差,制备出的复合材料达不到应用需求,因此需要对其进行改性^[15]。本实验所用改性剂为十八烷基三甲基溴化铵(octadecyl trimethyl ammonium bromide, OTAB), OTAB中的有机基团能够置换出MMT中的Na⁺,增大MMT的层间距,获得一种能够纳米级分散的有机蒙脱土(organic montmorillonite, OMMT)。将OMMT与COPA共混得到复合材料,并应用于FDM中。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

COPA6/66(日本宇部株式会社); MMT(浙江丰虹黏土化工有限公司); 阳离子交换量为0.9 mmol/g; OTAB(国药集团化学试剂有限公司); 分析纯;其他助剂市售。

SHJ-36双螺杆挤出机(南京诚盟化工机械有限公司); TY-200注塑机(大禹塑机机械有限公司); 3D打印耗材挤出机(东莞松湖塑料机械有限公司); SHSJ-35;真空干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司); DZ-IBC型; X射线衍射(X-ray diffractometer, XRD)(德国Bruker公司)仪: D8 ADVANCE型; 冲

击试验机(承德试验机有限责任公司): XJU-22型; 电子式万能试验机(深圳高品检测设备有限公司): GP-TS2000S型; 热变形维卡试验机(美特斯工业系统有限公司): ZWK 1302-A型; 熔融指数测试仪(长春市智能仪器设备有限公司): SRZ-400D; 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(日本JEOL公司): JSM-5510LV型; FDM打印机(深圳市优锐科技有限公司): 3D-160。

1.2 MMT改性尼龙丝材的制备

1.2.1 MMT的有机处理 将30 g MMT溶于600 mL去离子水中, 搅拌制成悬浮液, 置于80 ℃油浴锅中, 高速搅拌40 min; 将9 g的OTAB溶于200 mL去离子水中, 滴加浓盐酸至pH=2~3; 将酸化后的OTAB溶液逐滴加入MMT水溶液中, 继续在80 ℃油浴中高速搅拌2 h~3 h; 反应结束后, 将溶液进行抽滤, 并反复用去离子水清洗, 直至清洗的去离子水中检测不到Br⁻的存在; 将所得OMMT置于100 ℃的烘箱内干燥4 h, 用破碎机破碎成粉状得到OMMT粉末。

1.2.2 COPA/OMMT纳米复合材料及丝材的制备 将COPA6/66, OMMT及其他助剂按一定比例进行混合, 加入双螺杆挤出机中熔融共混, 挤出温度为200 ℃~220 ℃, 挤出造粒得到COPA/OMMT纳米复合材料; 切好的粒料在100 ℃的烘箱内干燥4 h, 将干燥后的粒料用3D耗材挤出机加工成直径为(1.75±0.25) mm的丝材, 加工温度210 ℃~230 ℃, 为打印做准备。

1.2.3 COPA/OMMT纳米复合材料的试样制备 所得粒料用注塑机制成标准样条, 注塑温度为210 ℃~230 ℃。样条放置24 h后进行性能测试。

1.3 测试与表征

采用X射线衍射仪测定MMT片层结构层间距的变化, 测试条件: 管电压40 kV, 电流70 mA, Cu靶, Kα射线, 扫描速度2 (°)/min; 按GB/T 1040.2—2006测试标准哑铃样条的拉伸性能, 测试温度25 ℃, 拉伸速率50 mm/min; 按GB/T 9341—2008测试标准直样条的弯曲性能, 测定温度25 ℃, 应变速率2 mm/min; 按GB/T 1843—2008测试标准直样条的冲击性能, 测试温度25 ℃, 摆锤能量为5.5 J; 按GB/T 1633—2000测试材料的维卡软化点, 升温速率120 ℃/h, 负荷50 N; 按GB/T 3682—2000测试材料的熔体流动速率, 测试条件为温度250 ℃, 负荷2.16 kg。COPA复合材料注塑直样条冲击断裂后, 在断面镀金, 用扫描电子显微镜观察其断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 MMT 和 OMMT 的 XRD 图,从图 1 中可以看出,MMT 和 OMMT 分别在衍射角为 7.11°和 4.33°处出现明显的衍射峰。根据布拉格定律 $2d\sin\theta=n\lambda$,MMT 的层间距为 1.24 nm,OMMT 的层间距为 2.04 nm。说明 OTAB 有机改性 MMT 取得一定效果,XRD 的特征峰左移,MMT 层间距明显提高,有利于高分子链在复合过程中插入 MMT 片层中形成纳米复合材料。

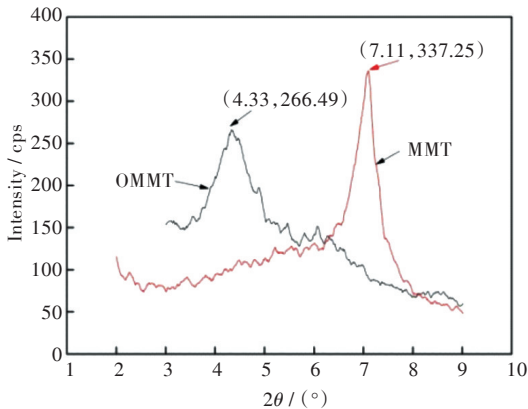


图 1 MMT和OMMT的XRD图
Fig. 1 XRD patterns of MMT and OMMT

2.2 OMMT 含量对复合材料力学性能的影响

用 OMMT 改性 COPA 对复合材料力学性能的影响见表 1。从表 1 中可以看出,复合材料的拉伸强度先增大后减小,复合材料弯曲模量呈递增趋势,冲击强度呈先增大后减小的趋势。复合材料的综合力学性能在 OMMT 质量分数为 4% 时达到最好,相较纯 COPA 其拉伸强度提高 10.8%,弯曲模量提高 17.1%,冲击强度提高 35.3%。OMMT 的加入能有效提高基体的弯曲模量,但填料含量过高也会导致性能下降,原因可能是 OMMT 在基体中分散不均匀而发生团聚现象,影响了材料的力学性能。

表 1 COPA66/OMMT 复合材料的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of COPA66/OMMT composites

OMMT 质量 分数 / %	拉伸 强度 / MPa	弯曲 模量 / GPa	冲击强 度 / (kJ/m ²)
0	57.16	3.12	10.78
1	58.94	3.3	14.45
2	59.52	3.402	15.25
3	60.08	3.479	15.05
4	63.33	3.654	14.58
5	62.69	3.817	11.12

2.3 OMMT 含量对复合材料热性能的影响

随着 OMMT 含量的变化,复合材料的维卡软化点变化趋势如图 2 所示,当 OMMT 含量增加时,复合材料的维卡软化点呈先增大后减小的趋势。加入改性后的片状 OMMT,COPA 高分子链链段运动受阻,复合材料的维卡软化点提高。当 OMMT 质量分数为 1% 时,复合材料维卡软化点提高 16.7℃,此时 OMMT 对 COPA 的改性热性能最佳。

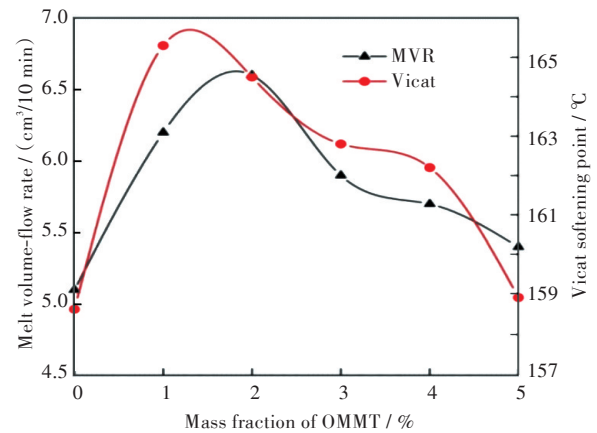


图 2 OMMT 含量对 COPA6/66 溶体体积流动速率和维卡软化点的影响
Fig. 2 Effects of OMMT mass fraction on melt volume-flow rate and Vicat softening point of COPA6/66

2.4 OMMT 含量对复合材料熔体流动速率的影响

OMMT 含量对 COPA6/66 熔体体积流动速率 (melt volume-flow rate, MVR) 的影响如图 2 所示,随着 OMMT 含量的增加,复合材料的 MVR 先增大后减小,说明少量的 OMMT 与 COPA 复合会增加其流动性,当 OMMT 含量过高时,片状结构反而会起到阻隔作用降低其流动性。当 OMMT 质量分数为 2% 时对复合材料的流动性提升效果最佳,提升 29.4%。

2.5 复合材料微观结构分析

MMT 粉末与 OMMT/COPA 复合材料冲击断面的 SEM 图如图 3 所示。图 3 (a) 中粉末呈大小不一的无规则片状,MMT 颗粒边缘有褶皱,有些甚至有尖锐的边缘。改性后 OMMT 引入了亲油性有机基团,能与 COPA 界面牢固结合,图 3 (b) 中白色方形为 OMMT,呈大小均一的薄片状,其他为 COPA6/66 聚合物,可见 OMMT 以纳米片状结构附着在 COPA 表面,且分散均匀,符合改性后 MMT 层间距增大利于 COPA 聚合物插层复合的理论。同时,COPA 表面的纳米片状 OMMT 也说明聚合物插入 OMMT 层间,形成含有纳米结构 OMMT 的复合材料。

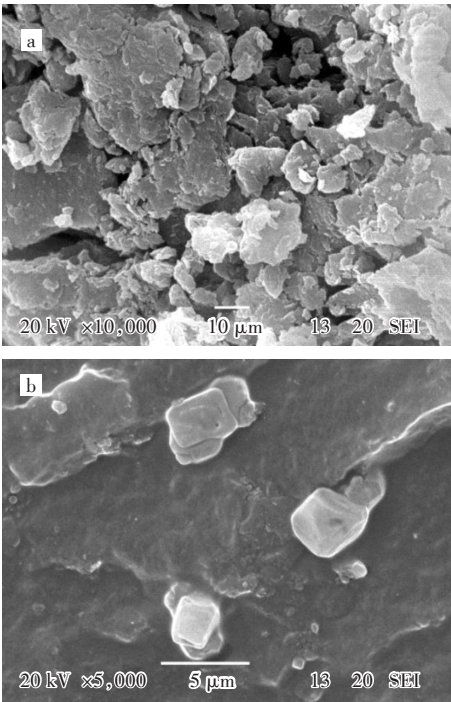


图3 (a)MMT粉末和(b)COPA/OMMT复合材料的SEM图
Fig. 3 SEM images of (a) MMT powder and (b) COPA/OMMT composites

2.6 尼龙丝材打印测试

将制得的改性 COPA 粒料经 3D 耗材拉线机制成用于 3D 打印的 COPA 丝材。市面上的商业桌面级打印机喷嘴直径一般为 0.04 mm,使用改性 COPA 丝材打印时,应防止增加了填料而堵塞打印机喷嘴。测试打印温度以及出丝情况来判断所制丝材是否适用于打印,黏结力测试是由于增加填料使得聚合物层间黏结力变弱,当达到一定值时出现分层现象,即丝材不能有效黏合而不合格。表 2 说明了不同质量分数的 OMMT 对 COPA 丝材 FDM 打印情况的影响。

表 2 OMMT 改性 COPA 丝材的打印测试情况
Tab. 2 Print tests of COPA filament modified by OMMT

OMMT 质量分数 / %	出丝情况	打印层间黏合 (250 ℃打印)
0	230 ℃~250 ℃均顺利 出丝	黏合紧密, 用力扯不断
1	230 ℃~250 ℃均顺利 出丝	黏合紧密, 用力扯不断
2	230 ℃~250 ℃均顺利 出丝	黏合紧密, 用力扯不断
3	230 ℃~250 ℃均顺利 出丝	黏合紧密, 用力扯不断
4	230 ℃进丝卡料, 240 ℃顺利出丝	黏合一般, 用力扯即分层
5	245 ℃以下进丝卡料, 250 ℃能出丝	制品直接分层, 打印失败

表 2 所示为改性 COPA 丝材打印情况测试,过高的打印温度可能使材料发生热分解,一般尽量选择低温打印。因此改性 COPA 丝材的 OMMT 含量不应超过 4%,当 OMMT 含量为 2%时材料的热力学性能、流动性以及打印性能最佳。

3 结 语

1)烷基铵盐对 MMT 进行有机处理后,成功接枝到 MMT 片层结构上,MMT 片层的层间距由 1.24 nm 增加到 2.04 nm,层间距大大增加,为后续 OMMT 改性 COPA 提供了空间。

2)通过熔融共混法成功制备了 COPA/OMMT 纳米复合材料。经过 XRD 和 SEM 检测表明 OMMT 片层间距增加,COPA 分子链成功插入 OMMT 片层内,OMMT 以纳米片状结构均匀分散在聚合物基体内,形成了纳米复合材料。测得复合材料的力学性能、热性能以及流动性,在一定范围内较纯 COPA 有很大提升,说明所得复合材料是一种性能优良的纳米复合材料。

3)通过 3D 耗材拉线机制成用于 3D 打印的 COPA 丝材,测试了丝材的打印温度、出丝情况以及打印层间黏合情况来判断丝材是否适用于打印。当 OMMT 质量分数为 2%时打印效果最佳,此时力学性能、流动性以及热性能也较好。

参考文献:

[1] NING F D, CONG W L, QIU J J, et al. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling [J]. Composites Part B:Engineering, 2015, 80:369-378.

[2] FRÖLICH A M J, SPALLEK J, BREHMER L, et al. 3D printing of intracranial aneurysms using fused deposition modeling offers highly accurate replications [J]. American Journal of Neuroradiology, 2016, 37(1): 120-124.

[3] BOCHMANN L, BAYLEY C, HELU M, et al. Understanding error generation in fused deposition modeling [J]. Surface Topography Metrology & Properties, 2015, 3(1):98-103.

[4] 陈卫,汪艳,傅轶. 用于 3D 打印的改性聚乳酸丝材的制备与研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(8):21-24.

[5] 舒友,胡扬剑,魏清茂,等. 3D 打印条件对可降解聚乳酸力学性能的影响[J]. 中国塑料, 2015, 29(3): 91-94.

[6] 乔雯钰,徐欢,马超,等. 3D 打印用 ABS 丝材性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(3):18-23.