

# 聚合物基微纳米功能复合材料 3D 打印加工的研究

陈 宁<sup>1,2</sup>, 夏和生<sup>1,2</sup>, 张 杰<sup>1,3</sup>, 王 琪<sup>1,2\*</sup>

(1. 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学), 成都 610065; 2. 四川大学高分子研究所, 成都 610065;  
3. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

**摘要:** 高分子材料 3D 打印加工可制备传统加工不能制备的形状复杂的高分子制件, 是近年来发展很快的先进制造技术。但适用于 3D 打印加工的高分子材料种类少, 结构功能单一, 难以制备高分子功能器件。本文介绍了我们在聚合物基微纳米功能复合材料 3D 打印加工方面的研究工作: 通过有机/无机杂化、固相剪切研磨、超声辐照、分子复合等技术制备适合于选择性激光烧结(SLS)和熔融沉积成型(FDM)的聚合物基微纳米功能复合材料; 实现了聚合物基微纳米功能复合粉体的 SLS 加工和功能复合丝条的 FDM 加工; 研究了 3D 打印低维构建、层层叠加、自由界面成型、复杂固-液-固转变过程; 建立了功能复合粉体球形化技术, 发明了直接熔融挤出新型 FDM 打印机; 制备了常规加工方法不能制备的数种形状复杂的功能器件, 如尼龙 11/钛酸钡压电器件、柔性聚氨酯/碳纳米管传感器、个性化人颌骨模型等, 突破了传统加工难以制备复杂形状制品和目前 3D 打印难以制备功能制品的局限。

**关键词:** 聚合物基微纳米功能复合材料; 3D 打印加工; 选择性激光烧结; 熔融沉积成型

## 引言

3D 打印(即增材制造)是基于三维计算机辅助设计(CAD)模型数据, 通过增加材料逐层制造的非传统的先进制造技术<sup>[1, 2]</sup>。与传统加工方法如切削、铸造、挤出、注塑等相比, 3D 打印具有数字制造、降维制造、快速原型制造和个性化制造的特点<sup>[3]</sup>, 可以制备常规加工方法不能制备的形状复杂的高难度制品, 在工业制造、航空航天、国防军事、生物医药、汽车、能源等国民经济和高科技领域有十分重要的应用<sup>[4, 5]</sup>。由于 3D 打印现实和未来的重要性, 各国竞相把其列为优先发展的新兴战略产业<sup>[6]</sup>, 近年来发展十分迅速。

高分子材料因其独特的结构和性能, 如共价键、粘弹性, 加工条件温和, 易于改性实现高性能化和功能化等, 是最适合 3D 打印加工的材料, 是 3D 打印实现个性化生产及规模化大众化应用从而形成能影响社会经济结构大产业的希望和突破口。目前, 已建立了多种高分子材料 3D 打印技术, 如选择性激光烧结(SLS)、熔融沉积成型(FDM)、立体光刻成型(SLA)、三维打印(3DP)等, 可以制备传统加工方法不能或难以制造的结构极其复杂的制品(见图 1)<sup>[6, 7]</sup>; 可以打印多层次结构, 如取向结构、梯度结构、微孔结构、网络结构<sup>[8, 9]</sup>; 可以通过 3D 打印加工制备无人机<sup>[10]</sup>、微型卫星<sup>[11]</sup>、义肢<sup>[12]</sup>等。

高分子材料 3D 打印加工是非传统的先进制造技术, 是“聚合物加工的未来”<sup>[13]</sup>, 其基本特征是低维构建、层层叠加、自由界面成型、经历复杂固-液-固转变过程等, 需要解决以下关键问题: 原料种类少, 结构单一, 如 SLS 所用粉体主要是 PA12, FDM 所用丝条主要是 ABS、聚乳酸(PLA)等, 虽可打印任意复杂形状的制件, 但缺少功能; 3D 打印的精度、速度及制件的层间强度还需要提高; 传统聚合物加工理论不适用于高分子材料 3D 打印加工。

本文介绍了我们近年来在聚合物基微纳米功能复合材料 3D 打印加工方面的工作: 建立了先进的高

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.10.005

收稿: 2017-07-28; 修回: 2017-08-07;

基金项目: 国家自然科学基金(51433006);

作者简介: 陈宁, 工学博士, 讲师, 主要从事高分子材料制备和加工新技术的研究;

\* 通讯联系人: 王琪, 工学博士, 教授, 主要从事高分子材料制备和加工新原理新技术新装备的研究, E-mail: qiwang@scu.edu.cn.

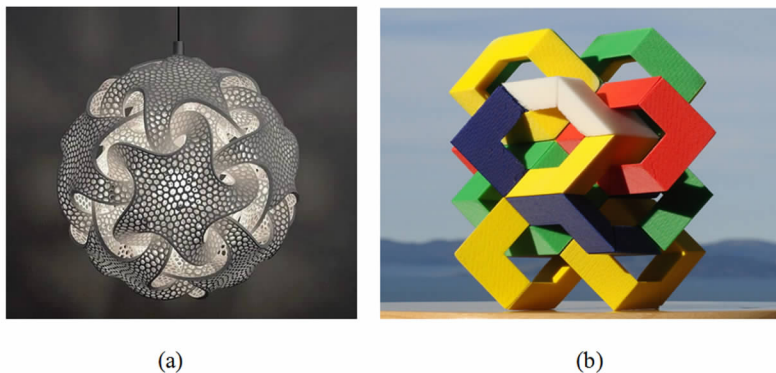


图 1 比利时 Materialise 公司 SLS 成型的尼龙 12(PA12)制品(a)<sup>[6]</sup>和美国加利福尼亚大学 FDM 成型的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)制品(b)<sup>[7]</sup>

Figure 1 SLS processed PA12 product by Materialise Company, Belgium (a)<sup>[6]</sup> and FDM processed ABS product by University of California, USA (b)<sup>[7]</sup>

分子材料 3D 打印加工平台;通过有机/无机杂化、固相剪切碾磨、超声辐照、分子复合、熔融共混等方法制备了系列适合于 SLS<sup>[14~18]</sup>和 FDM 加工<sup>[19, 20]</sup>的聚合物基微纳米功能复合材料;建立了聚合物基微纳米功能复合粉体球形化新技术,发明了直接熔融挤出新型 FDM 打印机<sup>[21, 22]</sup>;实现了聚合物基微纳米功能复合粉体的 SLS 加工和功能复合丝条的 FDM 加工,制备了数种传统加工及目前 3D 打印加工难以制备的新的形状复杂的功能高分子制品等。

## 1 聚合物基微纳米功能复合粉体的制备及 SLS 加工

选择性激光烧结(Selective laser sintering, SLS)是一种重要的 3D 打印加工技术,利用高能激光束软化或熔化粉末材料,粘接形成薄层,逐层叠加获得三维制件,要求材料具有较大的熔融-凝固温度差(烧结窗口)、较低的零剪切粘度、较好的粉体流动性和合适的粉体粒径及分布等<sup>[23]</sup>。目前满足 SLS 要求的高分子材料种类少,商业化应用的主要是 PA12<sup>[24]</sup>,缺乏功能性。

我们通过有机/无机杂化、固相剪切碾磨、超声辐照等制备了系列适用于 SLS 加工的聚合物基微纳米功能复合材料,如尼龙 11/钛酸钡(PA11/BaTiO<sub>3</sub>)压电微纳米复合粉体<sup>[15]</sup>、聚氨酯/碳纳米管(TPU/CNTs)<sup>[17]</sup>、尼龙 12/碳纳米管(PA12/CNTs)导电复合粉体<sup>[16]</sup>、尼龙 12/氮化硼(PA12/BN)导热复合粉体等,并实现其 SLS 加工,制备了常规加工方法不能制备的形状复杂的高分子功能制件。下面重点介绍 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 和 TPU/CNTs 微纳米复合粉体的制备及 SLS 加工。

### 1.1 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 压电微纳米复合粉体的制备及 SLS 加工

PA11/BaTiO<sub>3</sub> 压电复合材料兼具压电陶瓷 BaTiO<sub>3</sub> 优异的压电性能和奇数尼龙 PA11 优异的热塑加工性能和力学性能,在生物医学成像、电子传感器、能量俘能器、水声转换等方面有着重要应用,难点是实现 BaTiO<sub>3</sub> 在 PA11 基体中的高填充和良好分散,规模化制备适合于 SLS 加工的球形 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 复合粉体。

粉体颗粒尺寸和几何形状对 SLS 加工有重要影响。图 2 比较了不同形状(片状、条状、不规则颗粒状)PA11 粉体与市售 SLS 用 PA12 球状粉体流动函数(见图 2a)和压缩比(见图 2b)。由此可见,颗粒球形度越高,粉体的流动性越好,堆积密度越大,越有利于 SLS 加工。

我们采用自主创新的固相剪切碾磨和球形化技术制备了 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 压电微纳米复合粉体。图 3 表明,固相剪切碾磨实现了 BaTiO<sub>3</sub> 在 PA11 基体中的良好分散(见图 3a),改善了两界面相容性。但所得超细功能粉体呈扁平状(见图 3b)。为改善其 SLS 加工性能,我们建立了功能复合粉体球形化技术,得到了球形 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 复合粉体,平均粒径约 70 μm(见图 3c),休止角由 63°减小到 30°(见图 3d),具有

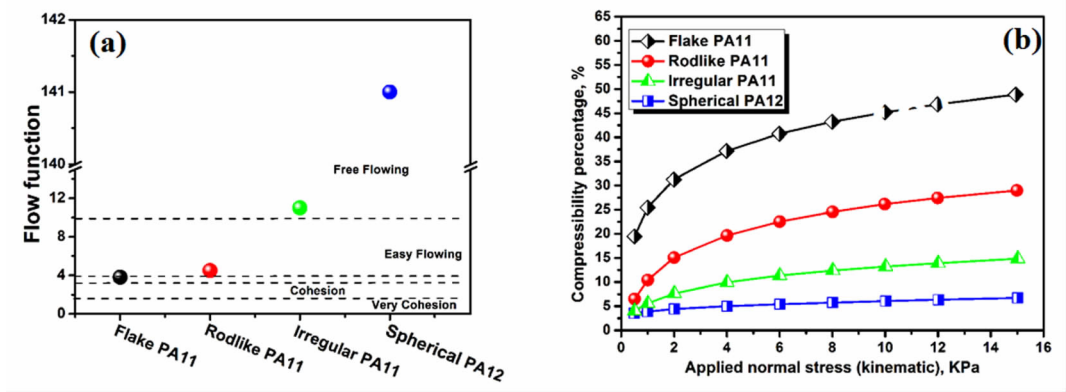


图 2 粉体的几何形状和尺寸对粉体流动函数(a)和压缩比(b)的影响

Figure 2 Effect of particle shape on the flow function (a) and compressibility percentage (b) of polymer powders

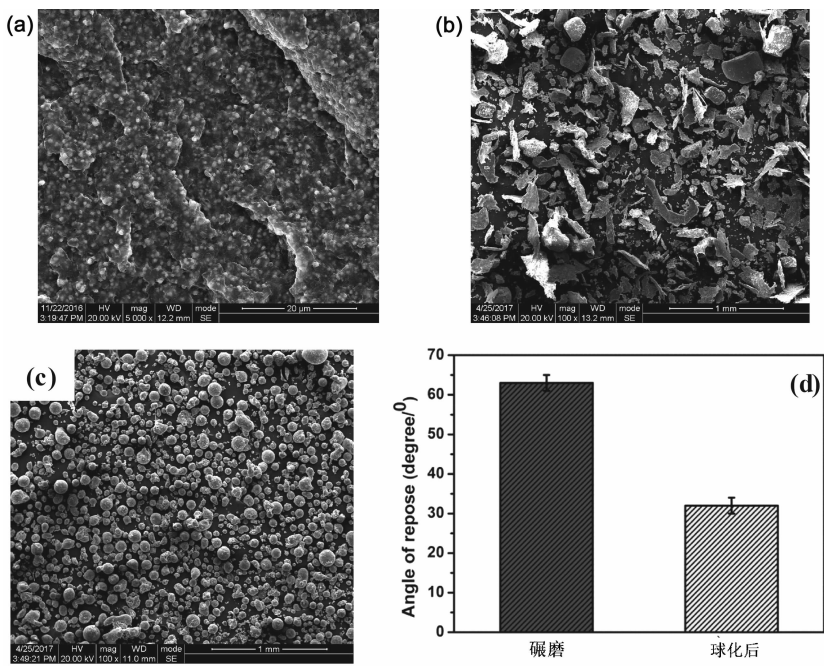


图 3 (a)固相剪切研磨实现 BaTiO<sub>3</sub> 在 PA11 中的良好分散(SEM)<sup>[15]</sup>, (b)研磨后 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 粉体, (c)球形 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 复合粉体(SEM), (d)PA11/BaTiO<sub>3</sub> 复合粉体球形化前后的休止角

Figure 3 (a) Good dispersion of BaTiO<sub>3</sub> in PA11 matrix by solid state shear milling (S<sup>3</sup>M)<sup>[15]</sup>,

(b) the milled PA11/BaTiO<sub>3</sub> composite powders, (c) the spherical PA11/BaTiO<sub>3</sub> composite powders, (d) the Angle of Repose of PA11/BaTiO<sub>3</sub> composite powders before and after spheroidizing treatment

优异的流动性和较高的堆积密度,可满足 SLS 加工要求。

PA11/BaTiO<sub>3</sub>复合粉体熔融-结晶差(烧结窗口)较宽,图 4 表明,BaTiO<sub>3</sub> 含量 40%(wt)时,复合粉体的烧结窗口达 14.6℃,可以满足 SLS 加工要求。

通过热台光学显微镜观察了 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 复合粉体的熔融-凝固过程(如图 5 所示),结果表明,PA11/BaTiO<sub>3</sub> 复合粉体比 PA11 粉体需要更长时间或更高温度才能完成熔融粘接成型。

采用华曙高科高温 SLS 加工设备 HT251P 系统研究了 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 复合粉体的 SLS 加工过程。复合粉体具有良好的铺粉性和激光烧结性,粉床表面平整,烧结过程无裂痕,制品无翘曲现象。首次通过 SLS 加工制备了传统加工方法难以制备的形状复杂的 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 压电功能制件,该制件具有良好的

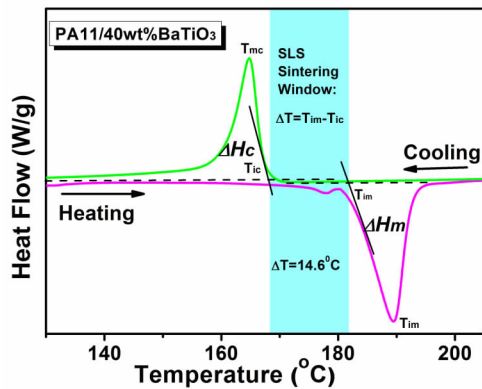


图 4 PA11/BaTiO<sub>3</sub> (40% (wt))复合粉体的 DSC 曲线

Figure 4 DSC curves of PA11/BaTiO<sub>3</sub> (40% (wt)) composite powders

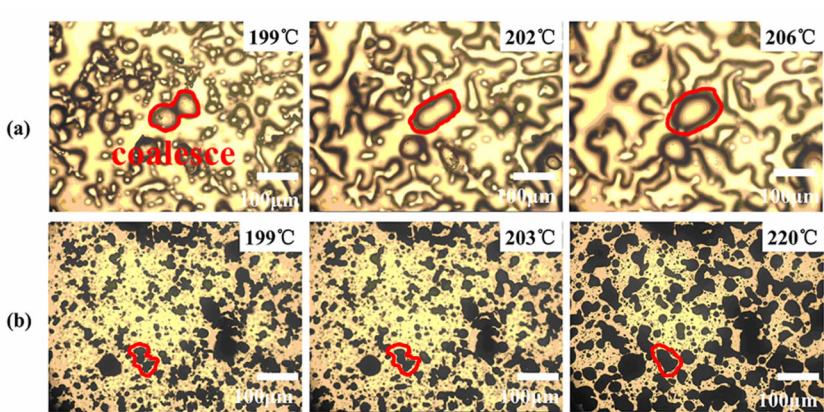


图 5 热台光学显微镜观察 PA11(a)及 PA11/BaTiO<sub>3</sub> (80% (wt)) 复合粉体(b)的熔合粘接过程

Figure 5 Process of melting and coalescence of PA11 (a) and PA11/BaTiO<sub>3</sub> (80% (wt)) (b) powders on a hot stage microscope

尺寸精度(见图 6)。

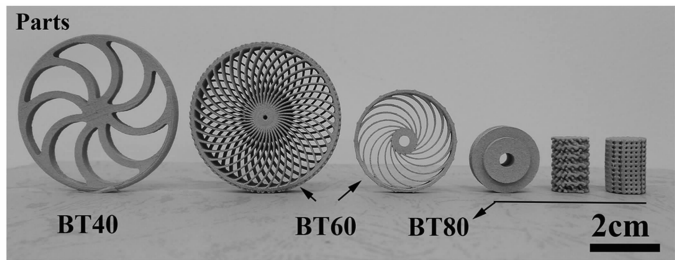


图 6 SLS 加工制备的 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 压电制件<sup>[15]</sup>

Figure 6 PA11/BaTiO<sub>3</sub> piezoelectric parts fabricated by SLS processing<sup>[15]</sup>

SLS 制备的 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 压电制件具有优良的介电性能和压电性能。在 110Hz 条件下, PA11/BaTiO<sub>3</sub> (80% (wt))压电功能制件的介电常数由 PA11 的 3.4 增加到 19.3(见图 7a);压电常数和压电电压常数比 PA11 分别提高 47 倍和 8 倍(见图 7b)。

经 SLS 制备的 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 压电功能制件具有优良的力学性能<sup>[15]</sup>。相比 PA11, PA11/BaTiO<sub>3</sub> [40% (wt)]压电功能制件的拉伸强度和弯曲强度分别提高了 11.5%和 34.5%,拉伸模量和弯曲模量分别提高了 28.5%和 57.9%。

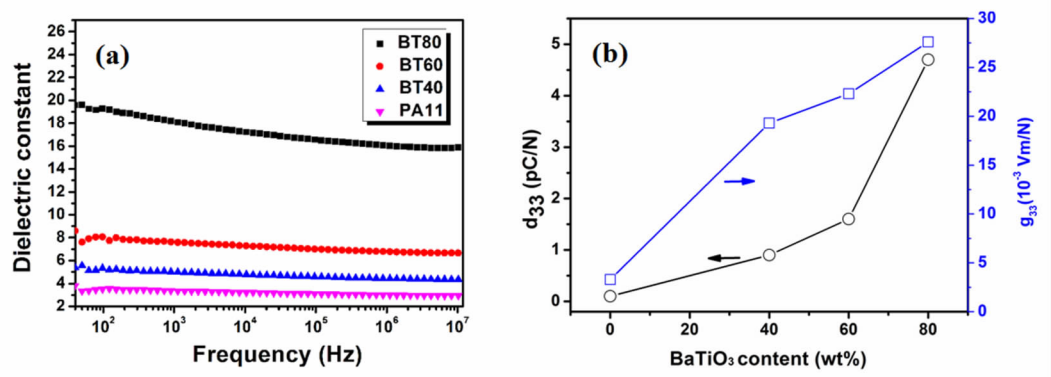


图 7 PA11 及 PA11/BaTiO<sub>3</sub> 压电制件的介电-频率曲线(a)<sup>[15]</sup> 及压电系数和压电电压常数(b)

Figure 7 (a) Dependence of dielectric constant on frequency of PA11 and PA11/BaTiO<sub>3</sub> composites<sup>[15]</sup>, (b) piezoelectric strain coefficient  $d_{33}$  and piezoelectric voltage coefficient  $g_{33}$  of PA11 and PA11/BaTiO<sub>3</sub> composites

1.2 TPU/CNTs 导电复合粉体的制备及 SLS 加工

热塑性聚氨酯(TPU)柔性好、加工性优良、生物相容性好,但不导电。我们将 TPU 与力学性能和导电性能优异的碳纳米管(CNTs)复合,通过 SLS 加工构建三维导电网络,制备了形状复杂的柔性 TPU/CNTs 导电制件。

利用超声空化产生的分散、粉碎、活化和引发等多重作用<sup>[25]</sup>,通过超声辅助-液相沉淀法制备了 CNTs 包覆 TPU 复合粉体,平均粒径约 57 $\mu$ m,CNTs 均匀包覆在 TPU 颗粒表面,包覆层厚度约 100nm(见图 8)。

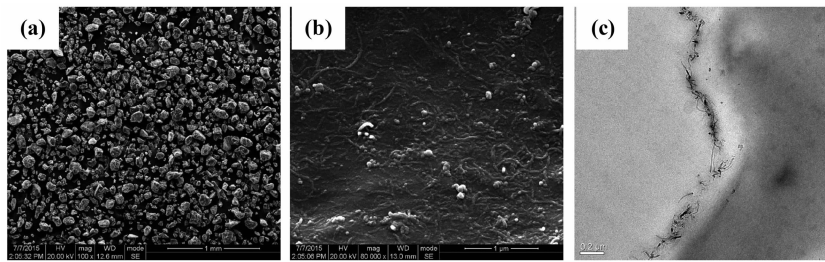


图 8 0.5%(wt) CNTs 包覆 TPU 粉体(a)、粉体表面(b)的 SEM 照片<sup>[17]</sup> 和 CNTs 包覆 TPU 粉体的 TEM 照片(c)

Figure 8 SEM images of 0.5%(wt) CNTs wrapping TPU powder (a), CNTs wrapping TPU particle surface (b)<sup>[17]</sup> and TEM image of CNTs wrapping TPU powder (c)

表 1 数据表明,CNTs 的加入提高了 TPU 的熔点和热分解温度。通过调整 SLS 加工工艺参数,实现了 TPU/CNTs 复合粉体的 SLS 加工。图 9 表明,CNTs 分散在 TPU 颗粒界面,形成三维网络,可显著提高制件的导电率。图 10 表明,经 SLS 加工方法制备的制件在 CNTs 含量 0.2%(wt)时发生导电逾渗现象。由表 2 可见,CNTs 含量为 1%(wt)时,经 SLS 加工制品的电导率达 0.35S/m,比传统模压制品高 1~2 个数量级,比注塑制品高 7~8 个数量级。

表 1 TPU 及 TPU/CNTs 复合粉体的热性能数据

Table 1 Thermal properties of TPU and TPU/CNTs powders

| 碳纳米管含量/% | 熔融温度/℃ | 分解温度/℃  |         |
|----------|--------|---------|---------|
|          |        | 10%质量损失 | 50%质量损失 |
| 0        | 143.0  | 307.7   | 357.7   |
| 0.2      | 144.5  | 312.7   | 365.2   |
| 0.5      | 154.8  | 315.2   | 362.7   |
| 1        | 151.4  | 315.2   | 363.7   |

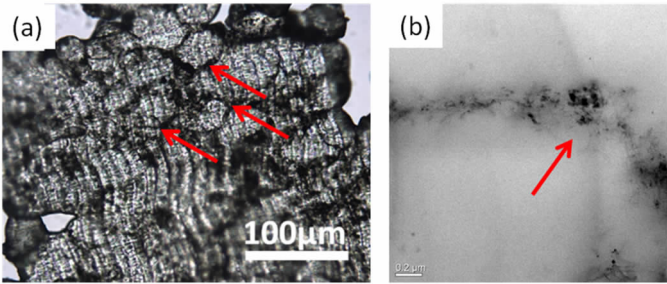


图 9 TPU/CNTs 复合粉体 SLS 制件的光学显微镜照片(a)和 TEM 照片(b)<sup>[17]</sup>

Figure 9 Optical image (a) and TEM image (b) of SLS processed TPU/CNTs(0.5% (wt)) powder<sup>[17]</sup>

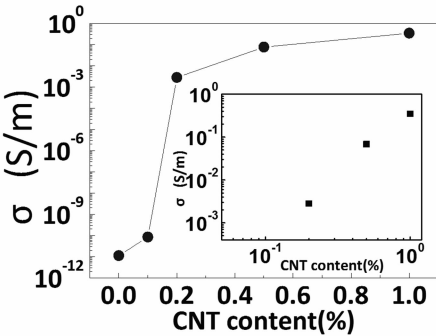


图 10 TPU/CNTs SLS 加工制件电导率与 CNTs 含量的关系曲线

小图:电导率与 CNTs 含量的双对数曲线<sup>[17]</sup>

Figure 10 Electrical co nductivity of the SLS-processed TPU/CNTs part as a function of CNTs content

Inset: a log-log plot of electrical conductivity versus CNTs content<sup>[17]</sup>

表 2 不同加工方法制备的 TPU/CNTs[1% (wt)]制件的电导率<sup>[17]</sup>

Table 2 Electrical conductivity of TPU/CNTs [1% (wt)] parts prepared by different processing techniques<sup>[17]</sup>

| 加工方法    | SLS 加工 | 粉体模压成型 | 挤出颗粒模压成型            | 粉体注塑成型    | 挤出颗粒注塑成型  |
|---------|--------|--------|---------------------|-----------|-----------|
| 电导率,S/m | 0.35   | 0.052  | $2.24\times10^{-3}$ | $10^{-8}$ | $10^{-9}$ |

注:粉体为超声辅助-液相沉淀法制备的 CNTs 包覆 TPU 复合粉体;颗粒为 CNTs 包覆 TPU 的复合粉体经挤出造粒所得。

具有复杂多孔结构的导电聚合物可用作压力传感器,传统制备方法一般是发泡法或模板法<sup>[26, 27]</sup>,但制品结构不规整、不可控。我们通过 CAD 建模,创建了多孔模型,采用 SLS 加工制备了常规加工方法不能得到的形状复杂的具有规整多孔结构的 TPU/CNTs 制品(见图 11a),在压缩及形变回复过程中,制件电阻随形变量的变化而变化。经多次循环压缩,形变回复后制件电阻几乎完全恢复(见图 11b)。

经 SLS 制备的 TPU/CNTs 导电制件具有优异的柔韧性。将其置于含 LED 灯的电路中,在拉伸、弯曲及扭曲等不同形变下,制件均保持良好的导电性能,使 LED 灯处于点亮状态<sup>[17]</sup>。这是首次采用 SLS 加工制备了形状复杂的 TPU/CNTs 柔性导电制件,在传感器、可穿戴设备、弹性体介电驱动器及柔性电磁屏蔽器件等方面有重要应用。

2 聚合物基微纳米功能复合丝条的制备及 FDM 加工

熔融沉积成型(Fused deposition modeling, FDM)是一种重要的 3D 打印加工方法,利用电加热法熔化丝状材料,由三轴控制系统移动熔融丝条,逐层堆积成形三维制件。丝条可 FDM 加工的临界条件是:

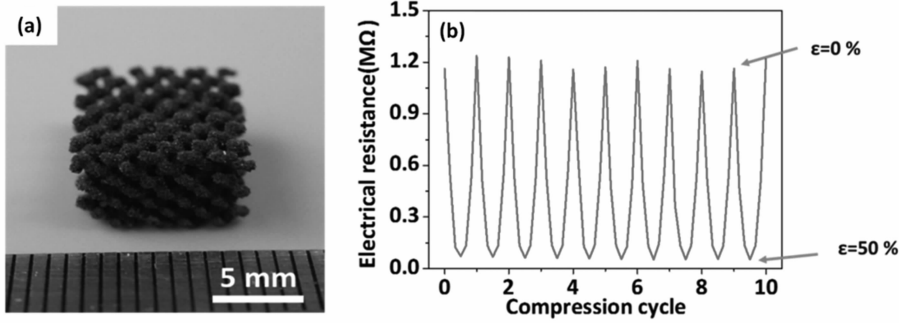


图 11 SLS 制备的复杂多孔 TPU/CNTs 制件(a)及其电阻与压缩应变的曲线  
(最大形变量:50%,压缩速度:5mm/min)(b)<sup>[17]</sup>

Figure 11 A SLS processed TPU/CNTs piezoresistors with programmed porous structure with a 0.5% (wt) CNTs content (a), Reversible change of resistance for the composites at a 50% strain with compression cycles at a compression rate of 5mm/min (b)<sup>[17]</sup>

$\sigma_{cr} > \Delta P$ , 式中,  $\sigma_{cr}$  是丝条临界屈曲应力,  $\Delta P$  是丝条熔体通过 FDM 喷嘴时的压力降  $\Delta P$ , 经变换可得:  $\frac{E}{\eta} > \frac{2QL(1/r)^2}{\pi^3 R^4}$ 。可通过  $E/\eta$  比值判定丝条的 FDM 加工性能<sup>[20]</sup>。

用于 FDM 成型的聚合物要求具有良好的成丝性、流动性、强度及较小的收缩性等。目前, 可用于 FDM 的聚合物材料种类少, 主要有 ABS、PLA 等<sup>[28]</sup>, 缺乏功能性。

2.1 PVA/PLA/HA 生物医用复合丝条制备及 FDM 加工

聚乙烯醇/羟基磷灰石(PVA/HA)复合材料具有优异的生物医用功能, 通过 FDM 加工, 可快速制造个性化、形状复杂、孔洞相互贯穿的生物医用制件<sup>[29]</sup>。其难点是实现熔点与分解温度十分接近的 PVA 的热塑加工, HA 纳米粒子在 PVA 基体中的均匀分散, 并满足 FDM 加工条件。

我们的前期研究工作通过分子复合和增塑, 选择与 PVA 有互补结构的水、含氨基、羟基等化合物组成复合改性剂, 与 PVA 的羟基形成氢键复合, 减弱 PVA 自身分子间和分子内氢键, 有效抑制其结晶, 降低其熔点, 提高其热分解温度, 得到 100℃ 以上的 PVA 热塑加工窗口, 实现了 PVA/HA 复合材料的稳定熔融挤出加工<sup>[30]</sup>, 但对 FDM 加工而言, PVA/HA 复合丝条压缩模量较低, HA 纳米粒子异相成核作用<sup>[31]</sup>使 PVA/HA 丝条易发泡(见图 12a), 不能得到满足 FDM 加工要求的 PVA/HA 复合丝条。为改善 PVA/HA 复合材料的 FDM 加工性, 我们在 PVA/HA 中加入压缩模量较高、与 PVA 相容性好的 PLA。将表面接枝改性的 HA 与 PLA 混合, 使 HA 选择性地分布在 PLA 相中, 抑制复合丝条挤出过程中水发泡, 从而成功制备出直径均匀、表面光滑的能满足 FDM 加工要求的 PVA/PLA/HA 生物医用复合丝条(见图 12b)。

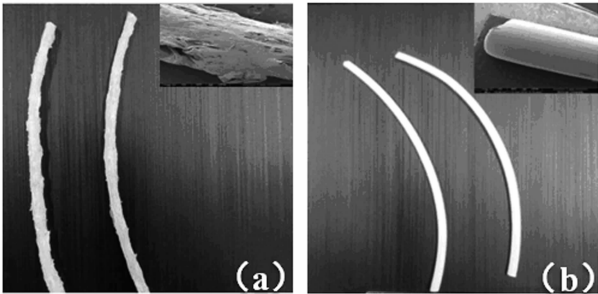


图 12 PVA/HA(a)和 PVA/PLA/HA(b)挤出丝条的照片<sup>[20]</sup>

Figure 12 Photos of PVA/HA (a) and PVA/PLA/HA (b) filaments<sup>[20]</sup>

图 13a 表明,PVA/PLA/HA 复合丝条的压缩模量从改性 PVA 的 19MPa 增至 80MPa。PLA 与 PVA 的氢键复合减小了 PVA 分子内、分子间氢键,熔体粘度从 343Pa·S 降至210Pa·S(见图 13b),从而使 PVA/PLA/HA 复合丝条的  $E/\eta$  高于 FDM 加工进料过程所需的临界值( $3.24 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ )(见图 13c),满足了 FDM 加工要求,进料顺利,不发生屈曲。

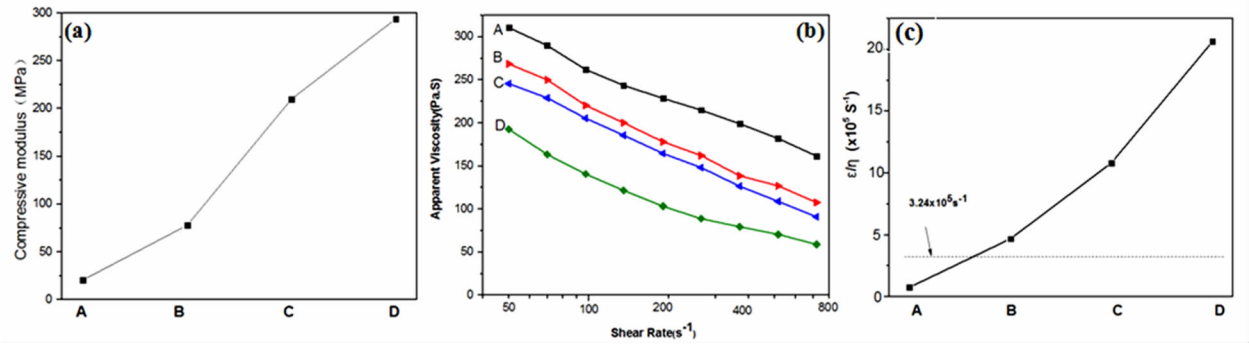


图 13 PVA/PLA/HA 丝条的压缩模量(a),剪切粘度(b)和  $E/\eta$  值(c)<sup>[20]</sup>

(A-PVA;B-PVA60PLA15HA10;C-PVA60PLA30HA20;D-PVA60PLA45HA30)

Figure 13 Compressive modulus (a), viscosity (b) and  $E/\eta$  (c) of PVA and PVA/PLA/HA filament

(A-PVA;B-PVA60PLA15HA10;C-PVA60PLA30HA20;D-PVA60PLA45HA30)<sup>[20]</sup>

系统研究了 FDM 加工工艺参数如成型温度、挤出速度与填充速度、分层厚度、填充线间距、填充角度等对 PVA/PLA/HA 丝条 FDM 制件结构与性能的影响。通过优化 FDM 加工参数,首次通过 FDM 加工制备了形状复杂的生物医用 PVA/PLA/HA 个性化人颌骨模型(见图 14a)和骨工程支架(见图 14b)。

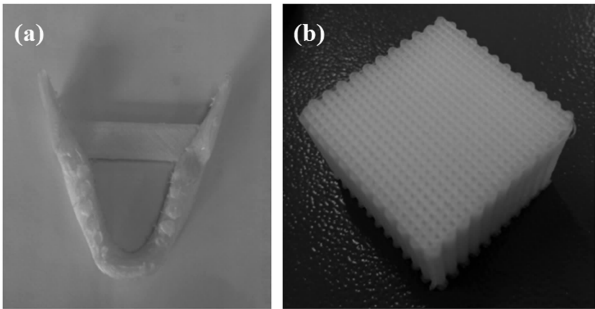


图 14 PVA/PLA/HA 复合丝条 FDM 加工制备个性化人颌骨模型(a)和骨工程支架(b)

Figure 14 FDM-processed human jaw model (a) and biological scaffold (b) using PVA/PLA/HA filaments

2.2 直接熔融挤出的新型 FDM 打印机的研制

目前常用的 FDM 打印机的优点是装置简单、成型过程安全、更换材料方便,但对聚合物的成丝性、流动性及强度等要求较高,满足 FDM 加工要求的丝条品种少,主要是 ABS、PLA,相比于塑料颗粒料,丝条式耗材成本高;难以打印弹性材料、难熔融加工成丝条的材料及聚合物基微纳米复合材料,限制了 FDM 打印机的应用。

针对以上问题,我们发明了直接熔融挤出的新型 FDM 打印机(见图 15)<sup>[21, 22]</sup>,直接以高分子粒料为原料,熔融挤出成丝沉积成型。其优点及特征是:锥形螺杆,保证螺旋线长度,增加螺杆强度,减小设备体积和重量,改进塑化效果,挤出物料流动稳定;热熔喷嘴与连接器为螺纹连接,方便拆卸更换不同内径喷嘴,扩大适用范围;创新运动模式,锥形螺杆挤出单元固定,打印平台 XYZ 三轴运动系统,提高打印运动系统的灵活性等。

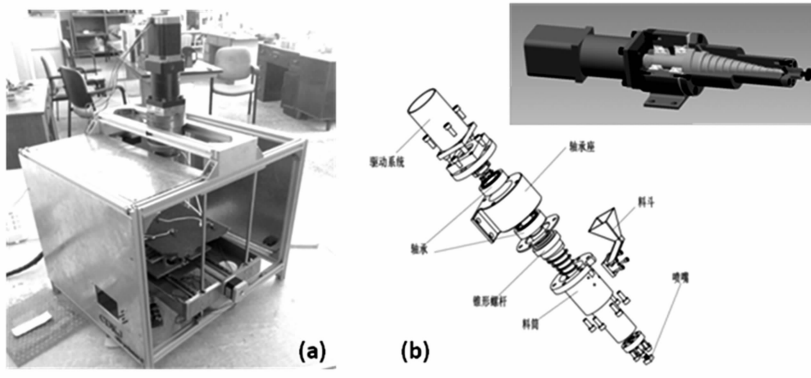


图 15 新型 FDM 打印机(a)和锥形螺杆挤出装置(b)<sup>[21, 22]</sup>

Figure 15 photo of novel FDM printer (a) and the schematic drawing of conical screw extruder(b)<sup>[21, 22]</sup>

系统研究了新型 FDM 打印机工艺参数对打印制件结构性能的影响,发现电机脉冲频率、填充线间距、层厚、打印角度等对打印制件外观、拉伸性能有重要影响。可通过电机转速调整出丝速度,使出料速度与打印速度相匹配,挤丝性能好。成功地利用新型 FDM 打印机直接由 PLA、PP 粒料 FDM 加工出制品(见图 16)。新型 FDM 打印机为解决现有 FDM 打印的瓶颈问题,拓宽 FDM 加工应用领域提供了新设备和新途径。

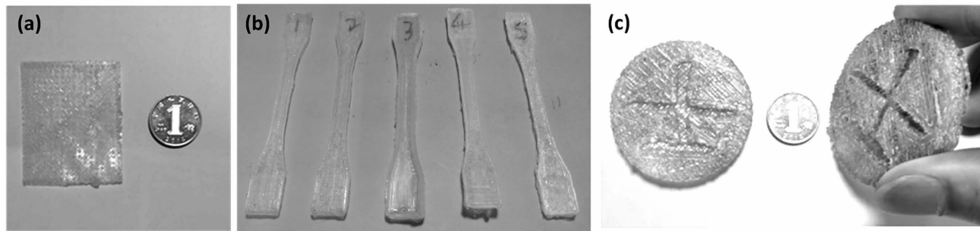


图 16 采用新型 FDM 打印机直接由粒料 FDM 加工的 PLA 矩形薄片制品(a),PP 哑铃型力学样条(b), PP 中国象棋“士”(c)

Figure 16 Photos of PLA rectangular sheet (a), PP mechanical testing specimen (b) and PP Chinese chess(c) by our invented FDM machine

3 结束语

本文简要介绍了我们通过聚合物基微纳米功能复合材料 3D 打印加工制备形状复杂的功能高分子器件方面的代表性工作。通过有机/无机杂化、固相剪切碾磨、超声辐照、纳米复合、分子复合技术等制备了系列适合于 SLS 加工和 FDM 加工的高性能多功能聚合物基微纳米复合粉体和复合丝条,解决其 3D 加工的新难题,建立了功能复合粉体球形化技术,发明了直接熔融挤出的新型 FDM 打印机。实现了聚合物基微纳米功能复合粉体的 SLS 加工和功能复合丝条的 FDM 加工,制备了常规加工方法不能制备的数种形状复杂的功能器件,突破了传统加工难以制备复杂形状制品和目前 3D 打印难以制备功能制品的局限。我们还将继续努力工作,为建立和发展高分子材料 3D 打印加工新原理、新技术、新设备、新产品做出贡献。

参考文献:

[ 1 ] Savage N. Nature, 2013, 503, 557~558.  
[ 2 ] Additive manufacturing-General principles-Terminology: ISO/ASTM 52900: 2015.

- [3] Gibson I, Rosen D, Stucker B. Additive Manufacturing Technologies-3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing (2nd Edition). New York: Springer Science+Business Media, 2015, 7~10.
- [4] Ambrosi A, Pumera M. Chem Soc Rev, 2016, 45, 2740~2755.
- [5] Li M X, Zhou S B. Appl Mech Mater, 2015, 731: 304~307.
- [6] 罗军. 中国 3D 打印的未来. 北京: 东方出版社, 2014, 30, 57.
- [7] Carlo H. Séquin. Honeycomb. [EB/OL]. (2017.07.25). [2008]. <http://www.bridgesmathart.org/art-exhibits/bridges2008/sequin.html>.
- [8] Seol Y J, Kang T Y, Cho D W. Soft Mater, 2012, 8: 1730~1735.
- [9] Andre R. Studart. Chem Soc Rev, 2016, 45: 359~376.
- [10] Ibn. Airbus Unveils World's First 3D-Printed Aircraft [EB/OL]. (2017.07.25). [2016.06.16] <http://www.in.com/news/scitech/airbus-unveils-worlds-first-3dprinted-aircraft-63893411-in-1.html>.
- [11] Alec. Russian 3D Printed Microsatellite Tomsk-TPU-120 Successfully Launched from Baikonur Launch Site. [EB/OL]. (2017.07.25). [2016.04.01]. <http://www.3ders.org/articles/20160401-russian-3d-printed-microsatellite-tomsk-tpu-120-successfully-launched-from-baikonur-launch-site.html>.
- [12] Crompton P. Dubai woman gets region's first fully 3D-printed prosthetic leg. [EB/OL]. (2017.07.25). [2017.05.31]. <http://m.gulfnews.com/amp/news/uae/health/dubai-woman-gets-region-s-first-fully-3d-printed-prosthetic-leg-1.2036370>.
- [13] Schmid M. Book of Abstracts for the 29<sup>th</sup> International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-29), July 15-19, 2013, Nuremberg: Neue Materialien Bayreuth GmbH, 2013: 24.
- [14] 陈宁, 戚方伟, 王琪, 张正义, 王乐泉, 陈英红. 中国发明专利, CN106832905A. 2017-06-13.
- [15] Qi F W, Chen N, Wang Q. Mater Design, 2017, 131: 135~143.
- [16] 张正义, 陈英红, 戚方伟, 陈宁. 高分子材料科学与工程, 2017, 3: 122~127.
- [17] Li Z C, Wang Z H, Gan X P, Fu D H, Fei G X, Xia H S. Macromol Mater Eng, DOI: 10.1002/mame.201700211.
- [18] 夏和生, 李志超, 傅代华, 费国霞, 程振刚. 中国发明专利, CN105238007A. 2016-01-13.
- [19] Chen N, Bai F, Wang Q. Proceedings of Polymer Processing Society Asia/Australia Conference (PPS-2016), October 11-14, 2016, Chengdu: Sichuan university, 2016: 122~123.
- [20] Wu J T, Chen N, Wang Q. RSC Adv, under review.
- [21] 王琪, 陈刚, 陈宁, 张杰, 李莉, 徐祥. 中国发明专利, CN106738893A. 2017-05-31.
- [22] 张杰, 王琪, 许祥, 陈刚, 陈宁. 中国发明专利, CN105479757A. 2016-04-13.
- [23] Schmid M, Amado A, Wegener K. J Mater Res, 2014, 29(17): 1824~1832.
- [24] Verbelen L, Dadbakhsh S, Eynde M V D, Kruth J P, Goderis B, Puyvelde P V. Eur Polym J, 2016, 75: 163~174.
- [25] 王琪, 卢灿辉, 夏和生. 高分子通报, 2013(9): 35~49.
- [26] Si J H, Cui Z X, Xie P, Song L R, Wang Q T, Liu Q, Liu C T. J Appl Polym Sci, 2016, 133(4): 42909~42917.
- [27] Han J W, Kim B, Li J, Meyyappan M. Appl Phys Lett, 2013, 102 (5): 051903~051906.
- [28] 陈彩珠, 潘汉军. 工程塑料应用, 2016, 44(9): 137~140.
- [29] Zein I, Huttmacher D W, Tan K C, Teoh S H. Biomaterials, 2002, (4): 1169~1185.
- [30] 王琪, 李莉, 陈宁, 白时兵. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(2): 192~197.
- [31] Wang J, Qiu W T, Wang N, Li L. RSC Adv, 2015, 5: 84578~84586.

# Studies on 3D Printing of Polymer-based Micro/Nano Functional Composites

CHEN Ning<sup>1, 2</sup>, XIA He-sheng<sup>1, 2</sup>, ZHANG Jie<sup>1, 3</sup>, WANG Qi<sup>1, 2 \*</sup>

(1. *State Key Lab of Polymer Materials Engineering (Sichuan University), Chengdu 610065, China;*

*2. Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China;*

*3. College of Polymer Science and Engineering of Sichuan University, Chengdu 610065, China)*

**Abstract:** The 3D printing of polymer materials, as an advanced and rapidly developed manufacturing technology, can fabricate polymer parts with very complicated shape and structure that can't be achieved by traditional polymer processing technology. However, it is difficult to prepare the polymer devices with desired shapes and functions due to only few single component polymer materials suitable for 3D printing. This paper introduced our research work on 3D printing of polymer based micro/nano functional composites. By using organic-inorganic hybrid, solid state shear milling, ultrasonic irradiation, molecular complexation, etc., a series of polymer-based micro/nano functional composites suitable for selective laser sintering (SLS) and fused deposition modeling (FDM) processing were successfully prepared. The SLS processing of functional polymer-based micro/nano composite powders and FDM processing of functional composite filaments were successfully realized. The low-dimensional construction, layer by layer superposition, free interface forming and complicated solid-liquid-solid phase transition in 3D printing process were investigated. The novel technique for spheroidization of polymer-based micro/nano powders was established, and the new directly melt-extruded FDM printer was invented. A lot of polymer parts with complicated geometric shapes and functions, such as PA11/BaTiO<sub>3</sub> piezoelectric device, flexible PU/CNTs sensor, individualized mandible model, etc., which can't be manufactured by traditional polymer processing technology, were successfully fabricated by optimizing 3D printing process. This is a big breakthrough in manufacturing polymer parts with complicated shapes and functions that can't be prepared by traditional polymer processing and the current 3D printing technologies.

**Key words:** Polymer-based micro/nano functional composites; 3D Printing; Selective laser sintering; Fused deposition modeling