



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108381908 A

(43)申请公布日 2018.08.10

(21)申请号 201810130086.8

(22)申请日 2018.02.08

(71)申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72)发明人 段玉岗 明越科 丁仲秋

(74)专利代理机构 西安智大知识产权代理事务所 61215

代理人 贺建斌

(51) Int. Cl.

B29C 64/118(2017.01)

B29C 64/314(2017.01)

B33Y 40/00(2015.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种连续纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印工艺

(57)摘要

一种连续纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印工艺,先选取热固性树脂预聚物、高温固化剂、光固化树脂预聚物和光引发剂作为预浸原料,将其加热混合均匀后,采用连续干纤维丝束预浸此树脂预聚物体系,浸渍之后冷却制得连续纤维增强热固性树脂基复合材料丝材;将复合材料丝材输送到3D打印头中,再次加热,熔融的丝材从打印喷嘴牵引出来,丝束一经牵引出来后立即通风冷却,时经过随动紫外光源辐照,完成预固化;循环逐层打印,从而制得预成型构件;最后将预成型构件置于可引发热固化反应的温度环境下固化成型,最终制得3D打印成型构件,本发明实现连续纤维增强热固性树脂基复合材料构件的3D打印快速成型。

1. 一种连续纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印工艺,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一,选取常温下为玻璃态的热固性树脂预聚物、高温固化剂、光固化树脂预聚物和光引发剂作为预浸原料,将其加热至热固性树脂预聚物的粘流化温度以上,高温固化剂开始引发热固化反应的临界温度以下,混合均匀后,直接采用连续干纤维丝束,预浸此树脂预聚物体系,浸渍之后通过冷却温度至热固性树脂预聚物的玻璃化温度以下,制得已添加固化剂却未固化的适用于3D打印的连续纤维增强热固性树脂基复合材料丝材;

步骤二,利用步骤一制得的连续纤维增强热固性树脂基复合材料丝材,输送其进入到3D打印头中,再次加热温度至热固性树脂预聚物的粘流化温度以上,高温固化剂开始引发热固化反应的临界温度以下,熔融的丝材穿过打印头并附着于打印平台上的纤维丝束,从打印喷嘴牵引出来,丝束一经牵引出来后立即通风冷却,从而迅速附着于打印平台上凝固定型,同时经过随动紫外光源辐照,完成预固化;循环上述过程逐层打印,从而制得纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印预成型构件;

步骤三,将步骤二制备的预成型构件置于可引发热固化反应的温度环境下,激发高温固化剂引发热固化聚合交联反应彻底固化成型,最终制得综合性能优异的纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印成型构件。

2. 根据权利要求1所述的一种连续纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印工艺,其特征在于:所述的步骤一中,选取的热固性树脂预聚物的玻璃化温度高于30℃,低于高温固化剂开始引发热固化反应的临界温度,常温下呈玻璃态,加热后处于粘度低流动性强的粘流态;选取的光固化树脂预聚物质量分数在0%-50%之间,两种树脂预聚物与高温固化剂、光引发剂的混合温度以及干纤维丝束的预浸温度均处于该温度区间当中。

3. 根据权利要求1所述的一种连续纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印工艺,其特征在于:所述的步骤一中选取的干纤维丝束是碳纤维、玻璃纤维、凯夫拉纤维中的一种或多种,一根或多根。

4. 根据权利要求1所述的一种连续纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印工艺,其特征在于:所述的步骤三中温度环境的温度高于高温固化剂引发热固化反应的临界温度,根据需要设置高压、惰性气体气氛、红外辐照或微波辐照附加环境属性。

## 一种连续纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料3D打印技术领域,具体涉及一种连续纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印工艺。

### 背景技术

[0002] 3D打印技术是一种以数字模型为基础,通过运用金属粉末或塑料的线性丝材等可粘合的材料,以逐层打印或逐层选择性粘结的方式,来构造实体的快速增材制造技术。3D打印耗材是3D打印的物质基础,也是限制3D打印进一步发展应用的瓶颈。目前,3D打印耗材主要分为陶瓷类、金属类、复合材料类和聚合物类四种,常用的3D打印耗材主要为纯热塑性丝材,包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚乳酸(PLA)等。其缺陷是明显的:承载能力弱,层间性能极差,拉伸强度不足等等,这些缺陷严重地限制了其进一步的应用与发展。

[0003] 根据最新的文献显示,国内外高校及知名企业研发团队均开始尝试将纤维作为增强体复合普通3D打印耗材进行3D打印试验。目前,短切纤维增强热塑性树脂基复合材料3D打印技术已经实现,但是由于短切纤维的添加量,长径比等始终存在极限,而且热塑性树脂自身存在的收缩开裂,翘曲变形,耐热性耐腐蚀性差,强度硬度低等诸多缺点,其对于最终复合材料成型构件力学性能的增强有限。为了彻底解决上述问题,大幅提高纤维增强树脂基复合材料3D打印成型构件的力学性能,使其能够满足工程领域要求,已有机构开始从热固性树脂基体和连续纤维增强体入手,研制短切纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印和连续纤维增强热塑性树脂基复合材料3D打印。

[0004] 综上所述,目前现有技术并没有实现连续纤维增强热固性树脂基复合材料的3D打印。

### 发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种连续纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印工艺,实现连续纤维增强热固性树脂基复合材料构件的3D打印快速成型。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种连续纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印工艺,包括以下步骤:

[0008] 步骤一,选取常温下为玻璃态的热固性树脂预聚物、高温固化剂、光固化树脂预聚物和光引发剂作为预浸原料,将其加热至热固性树脂预聚物的粘流化温度以上,高温固化剂开始引发热固化反应的临界温度以下,混合均匀后,直接采用连续干纤维丝束,预浸此树脂预聚物体系,浸渍之后通过冷却温度至热固性树脂预聚物的玻璃化温度以下,制得已添加固化剂却未固化的适用于3D打印的连续纤维增强热固性树脂基复合材料丝材;

[0009] 步骤二,利用步骤一制得的连续纤维增强热固性树脂基复合材料丝材,输送其进入到3D打印头中,再次加热温度至热固性树脂预聚物的粘流化温度以上,高温固化剂开始引发热固化反应的临界温度以下,熔融的丝材穿过打印头并附着于打印平台上的纤维丝

束,丝束一经牵引出来后立即通风冷却,从而迅速附着于打印平台上凝固定型,同时经过随动紫外光源辐照,完成预固化;循环上述过程逐层打印,从而制得纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印预成型构件;

[0010] 步骤三,将步骤二制备的预成型构件置于可引发热固化反应的温度环境下,激发高温固化剂引发热固化聚合交联反应彻底固化成型,最终制得综合性能优异的纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印成型构件。

[0011] 所述的步骤一中,选取的热固性树脂预聚物的玻璃化温度高于30℃,低于高温固化剂开始引发热固化反应的临界温度,常温下呈玻璃态,加热后处于粘度低流动性强的粘流态;选取的光固化树脂预聚物质量分数在0%~50%之间,两种树脂预聚物与高温固化剂、光引发剂的混合温度以及干纤维丝束的预浸温度均处于该温度区间当中。

[0012] 所述的步骤一中选取的干纤维丝束是碳纤维、玻璃纤维、凯夫拉纤维中的一种或多种,一根或多根。

[0013] 所述的步骤三中温度环境的温度高于高温固化剂引发热固化反应的临界温度,根据需要设置高压、惰性气体气氛、红外辐照或微波辐照附加环境属性。

[0014] 与现有技术相比,本发明具有的有益效果:

[0015] 1) 本发明可同时满足多种多根纤维丝束预浸制丝,适用于多种高性能热固性树脂及其混合物,通过分步法提前制备3D打印丝材,制丝环节独立控制,制得丝束的树脂含量,树脂分布均可控制。

[0016] 2) 本发明原料直接采用连续干纤维丝束,通过预浸热固性树脂预聚物体系得到适用于3D打印的连续纤维增强热固性树脂基复合材料丝材,综合了热固性树脂和连续纤维丝束的优点,弥补了短切纤维和热塑性树脂的不足,大幅提升成型构件的各项性能;更重要的是该丝材适用于基于分层制造原理的3D打印成型,有别于传统复合材料的成型方式,通过目前3D打印技术的广泛运用,可以极大的普及和拓展了复合材料构件的应用领域。

[0017] 3) 本发明有效的将连续纤维增强热固性树脂基复合材料运用于3D打印技术领域,采用高强度的连续纤维丝束以及性能优越的热固性树脂替换掉普通的3D打印热塑性丝材,直接将复杂的复合材料成型工艺通过3D打印技术简化成了人人都可以使用的简便方法,而且解决了普通3D打印成形构件强度低,变形大,尺寸不稳定,不耐热,不耐腐蚀等缺陷,使其能够满足工程领域要求,具有极大的经济价值和发展潜力。

## 具体实施方式

[0018] 以下结合实施例对本发明做进一步描述。

[0019] 一种连续纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印工艺,包括以下步骤:

[0020] 步骤一,选取常温下为玻璃态的热固性树脂预聚物、高温固化剂、光固化树脂预聚物和光引发剂作为预浸原料,将其加热至热固性树脂预聚物的粘流化温度以上,高温固化剂开始引发热固化反应的临界温度以下,此时两种树脂预聚物均处于粘度低流动性强的粘流态,待与高温固化剂、光引发剂混合均匀后,直接采用连续干纤维丝束,预浸此树脂预聚物体系,浸渍之后通过冷却温度至热固性树脂预聚物的玻璃化温度以下,该树脂预聚物体系又恢复玻璃态,从而制得已添加固化剂却未固化的适用于3D打印的连续纤维增强热固性树脂基复合材料丝材;

[0021] 步骤二,利用步骤一制得的连续纤维增强热固性树脂基复合材料丝材,输送其进入到3D打印头中,再次加热温度至热固性树脂预聚物的粘流化温度以上,高温固化剂开始引发热固化反应的临界温度以下,熔融的丝材穿过打印头并附着于打印平台上的纤维丝束,从打印喷嘴牵引出来,丝束一经牵引出来后立即通风冷却,从而迅速附着于打印平台上凝固定型,同时又经过随动紫外光源辐照,激发光引发剂引发光固化聚合交联反应,完成预固化;循环上述过程按照模型要求逐层打印,从而制得纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印预成型构件;

[0022] 步骤三,将步骤二制备的预成型构件置于可引发热固化反应的温度环境下,激发高温固化剂引发热固化聚合交联反应彻底固化成型,最终制得综合性能优异的纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印成型构件。

[0023] 所述的步骤一中,选取的热固性树脂预聚物的玻璃化温度高于30℃,低于高温固化剂开始引发热固化反应的临界温度,常温下呈玻璃态,加热后处于粘度低流动性强的粘流态;选取的光固化树脂预聚物根据步骤三中所述的附着定型要求、预固化要求以及最终固化后的性能要求来添加,质量分数在0%-50%之间,两种树脂预聚物与高温固化剂、光引发剂的混合温度以及干纤维丝束的预浸温度均处于该温度区间当中,确保在粘度低流动性强的加热条件下,树脂预聚物与固化剂混合均匀,干纤维丝束预浸均匀,丝束浸渍完全后经过冷却,温度降到热固性树脂预聚物的玻璃化温度以下,树脂预聚物体系又恢复玻璃态,保证将预浸后的丝束收卷起来后,丝束之间彼此不沾粘,具有一定强度、硬度、韧性,而且此过程不发生任何固化反应。

[0024] 所述的步骤一中选取的干纤维丝束是碳纤维、玻璃纤维、凯夫拉纤维中的一种或多种,一根或多根。

[0025] 所述的步骤二中丝束需预先穿过打印头,然后加热打印头温度至热固性树脂预聚物的粘流化温度以上,高温固化剂开始引发热固化反应的临界温度以下,丝束中浸渍的树脂预聚物体系再次变为粘流态,经牵引通过喷嘴后,接触到打印平面,再经过冷却凝固以及紫外光照预固化,提供打印过程所需牵引力、附着力和维持构件形态的定型力。

[0026] 所述的步骤三中温度环境的温度高于高温固化剂引发热固化反应的临界温度,高温固化剂引发热固化聚合交联反应将预成型构件彻底固化成型,此时预成型构件中未固化的树脂在进行聚合交联反应的同时也因处于高温环境而变为粘度低流动性强的粘流态,但经过步骤二所述的紫外光辐照预固化后,束缚了其流动性,确保了在此固化过程中预成型构件始终保持形态完整不会出现变形或者树脂流失,除加热外,可根据需要设置高压、惰性气体气氛、红外辐照或微波辐照等附加环境属性,增强树脂流动,填充孔隙,改善固化效果,从而经过深度聚合交联反应固化成型后,最终得到综合性能优异的纤维增强热固性树脂基复合材料3D打印成型构件。