

DOI: 10.3901/JME.2020.15.080

# 4D 打印热塑性聚氨酯/钕铁硼磁性复合材料成形工艺与性能研究\*

张 策 伍宏志 闫春泽

(华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室 武汉 430074)

**摘要:** 传统的 3D 打印技术逐渐无法满足高端制造领域对构件的要求,材料-结构-功能一体化增材制造即 4D 打印技术将是新的发展方向。为此,选取热塑性聚氨酯(TPU)/钕铁硼(NdFeB)磁性复合材料体系,采用激光选区烧结(Selective laser sintering, SLS)工艺成形具有不同 NdFeB 含量的复合材料成形件,研究了复合粉末的粒度及其分布、微观形貌、成形前后化学基团演变,成形件晶体结构、力学性能及变形行为,结果表明 NdFeB 含量会影响复合材料成形件的力学性能和变形行为,增加 NdFeB 含量能够增大成形件在磁场中受到的作用力;当 NdFeB 含量在复合材料中质量分数为 30 %时,复合材料成形件拥有最佳的拉伸强度。本研究将 TPU/NdFeB 复合材料体系作为一种创新的 4D 打印材料,成形的磁性智能构件在磁场中发生变形,实现了磁场驱动的 4D 打印,对 4D 打印磁性智能构件的发展具有指导意义。

**关键词:** 4D 打印; 激光选区烧结; 磁性材料; 聚合物复合材料

**中图分类号:** TG156

## Research on Processing and Properties of 4D Printed Thermoplastic Polyurethane/NdFeB Magnetic Composites

ZHANG Ce WU Hongzhi YAN Chunze

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

**Abstract:** It is gradually unable for the traditional 3D printing technology to meet the requirements of components in the high-end manufacturing field. The material-structure-functional integrated additive manufacturing, that is, 4D printing technology will be a new development direction. Therefore, in this work, the thermoplastic polyurethane(TPU)/NdFeB magnetic composite is applied into the selective laser sintering (SLS) process to fabricate parts with different NdFeB content. The particle size and its distribution and micromorphology of the composite powder are investigated. The chemical group evolution before and after forming, crystal structure, mechanical properties and deformation behavior of the SLS printed parts are also studied. The results show that the NdFeB content have influence on the mechanical properties and deformation behavior of the composite parts. The force exerted on the composite parts enhances with the increase of NdFeB content. The fabricated part with 30 wt% NdFeB have the best tensile strength. In this study, the TPU/NdFeB composite material system is used as an innovative 4D printing material. The formed magnetic intelligent component can deform when exposed to magnetic field, which indicate the magnetic field driven 4D printing is realized. As a result, this work has guiding significance for the development of 4D printed magnetic intelligent components.

**Key words:** 4D printing; selective laser sintering; magnetic material; polymer composite

\* 国家重点研发计划(2018YFB1106700)、华中科技大学学术前沿青年团队(2018QYTD04)、湖北省技术创新专项(2017AAA109)、武汉市国际科技合作计划(2017030209020252)和华中科技大学研究生创新创业基金(2019ygsxcxy045)资助项目。20190911 收到初稿, 20191224 收到修改稿

## 0 前言

3D打印技术经过近三十年的发展,已经广泛应用在航空航天、生物医药、文化创意等领域。这是一种基于三维CAD模型使离散材料层层堆叠得到实体零件的技术,它无需工装模具即可成形任意复杂结构,具有缩短研发周期、降低生产成本的优点<sup>[1-2]</sup>。然而,3D打印的成形件是“静止”的,即其形状、性能和功能无法在外界环境的刺激下发生改变。制造领域对构件的各方面要求越来越高,呈现出从传统的机械性能与功能特性逐渐向智能特性发展的趋势。智能构件往往具备复杂的精细结构,具有形状、性能或功能的随外界刺激发生可控变化这一“智能”的特性<sup>[3-4]</sup>。以铸造、锻压、焊接和机械加工为典型代表的传统制造技术难以实现智能构件的成形,而3D打印技术特别适用于精细化、复杂化结构的成形,其成形的智能构件是“动态”的,随着时间的推移,在外界刺激下,3D打印成形的智能构件的形状、性能、功能能发生可控变化<sup>[5]</sup>,这种智能特性将时间这一维(D)引入到3D打印技术中,由此衍生出4D打印技术,它是一种多学科交叉的颠覆性制造技术<sup>[6-8]</sup>,对其深入研究必将推动智能材料、智能结构、3D打印技术等领域的发展,具有重要的科学研究和生产应用价值。

2013年,麻省理工学院TIBBITS<sup>[9]</sup>在Technology entertainment design会议上首次提出,他演示了一根打印的“绳子”状的零件在放入水中后自动折叠成立体结构的“MIT”字样的现象,由此引发了众多研究人员对4D打印的深入研究。WU等<sup>[10]</sup>采用数字光处理(Digital light processing, DLP)技术成形一种新研制的丙烯酸酯体系的光敏树脂,DLP成形件发生形变后在玻璃化温度以上发生形状回复,展现出形状记忆效应,实现了4D打印。HUANG等<sup>[11]</sup>通过超快DLP打印制造4D形状变化水凝胶,并且打印水凝胶显示出优异的形状记忆性能。MIAO等<sup>[12]</sup>开发了通过改进的SLA技术打印的智能大豆油环氧化酯化油墨,并成功制造了用于生物医学应用的4D智能支架。YANG等<sup>[13]</sup>采用熔融沉积成形技术(Fused deposition modelling, FDM)成形型号为DiAPLEXMM-4520的形状记忆聚合物,成形的花瓣结构在加热到玻璃化温度以上会发生闭

合,成形的机械抓手在加热到玻璃化温度以上可以抓取一个笔帽。YANG等<sup>[14]</sup>利用聚乳酸(PLA)生物材料,采用FDM技术成形了外科微创手术用的夹具,该夹具呈现出形状记忆功能。由此可以看出,对4D打印的研究集中采用DLP、SLA和FDM等工艺,这些工艺的成形件存在力学性能低,难以作为功能件应用等问题,并且上述研究主要是通过温度的驱动实现成形件的变形,往往需要成形件和温度媒介(如热水、电阻丝)相接触,则驱动变形的环境、温度、距离均受到较大的限制,并且温度驱动的方式难以实现可控变形。因此,我们急需获得力学性能优良、能实现可控变形的4D打印工艺和外界驱动方式。

为此,在本研究中,我们采用激光选区烧结(Selective laser sintering, SLS)工艺,这是一种成熟的基于聚合物粉末材料烧结成形的3D打印技术。将热塑性聚氨酯粉末和永磁钕铁硼粉末均匀混合得到复合粉末材料,作为SLS工艺的原材料粉末。成形件在被磁化后显示出永磁性,磁性成形件在磁场中受到力的作用发生变形,由此实现了4D打印。相比于FDM和SLA工艺,SLS工艺的成形件层间结合强度较高,力学性能更优。本研究提出的磁驱动方式不再需要驱动源和成形件相接触,可以通过调节磁场和磁性成形件的距离定量控制磁场力的大小,从而实现了可控变形。因此,本研究提出了一种全新的磁性复合材料体系,实现了3D打印磁性成形件在磁场中的变形,在4D打印新的材料体系、新工艺、新驱动方式等方面具备较高的科学价值。

## 1 磁性SLS成形件变形机理

本研究使用的复合材料经过SLS成形得到的成形件保留了这两种不同种类材料独立的特性。图1表示了磁性复合材料成形件的变形机理。聚氨酯拥有良好的高弹性,因此在受到外界施加的作用力后会产生十分明显的形变行为;钕铁硼磁性材料在磁化后具有永磁性,在外界磁场中将受到力的作用。将这两种材料复合成形,两种粉末结合在一起,当外界施加磁场时,每个磁性粉末颗粒会受到磁场作用力,而磁性颗粒受到的作用力会带动与其结合在一起的聚氨酯基体产生形变行为,基体每一部分产生的微观形变积累会导致整个成形件的宏观变形。

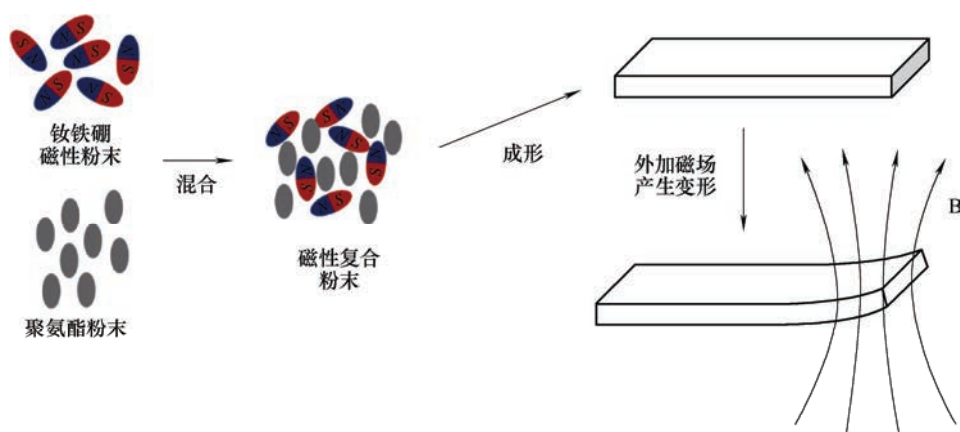


图1 磁性复合材料成形件变形机理图

## 2 试验与方法

### 2.1 原材料粉末

本试验所用原料为热塑性聚氨酯粉末(TPU)以及钕铁硼(NdFeB)粉末。

TPU 粉末原材料为广东银禧科技股份有限公司生产的 SP502-TPU 90A 规格粉末。体积密度为  $0.50 \text{ g/cm}^3$ ；粒径分布 D50 为  $65 \mu\text{m}$ ，D90 为  $120 \mu\text{m}$ ；熔融温度为  $173^\circ\text{C}$ 。

NdFeB 粉末原材料为广州新诺德传动部件有限公司生产的 LW-N(12-9)型各向同性粘结钕铁硼磁粉。该磁粉磁化后的剩磁为  $787.50 \text{ mT}$ ；磁化后的矫顽力为  $440.03 \text{ kA/m}$ 。

本试验设置 NdFeB 粉末在复合粉末中的质量分数分别为 20%，30%，40%。

### 2.2 SLS 成形试验设备与方法

本试验采用的打印设备为华科三维科技有限公司研发的华科三维 P320 系列 SLS 打印设备，该设备尺寸为  $320 \text{ mm} \times 320 \text{ mm} \times 650 \text{ mm}$ ，配备 55 W 的  $\text{CO}_2$  激光器，激光束直径为  $0.4 \text{ mm}$ ，最大扫描速度为  $6000 \text{ mm/s}$ ，铺粉方式为双缸上送粉，双向铺粉模式，铺粉层厚为  $0.1 \text{ mm}$ ，用于成形熔点低于  $195^\circ\text{C}$  的高分子材料。

使用行星球磨机将不同质量配比的 TPU/NdFeB 的复合粉末。使用干燥箱对各含量复合粉末干燥 48 h，完成干燥后使用 100 目筛网进行过筛，得到均匀分散的复合粉末。使用华科三维 P320 设备分别对三

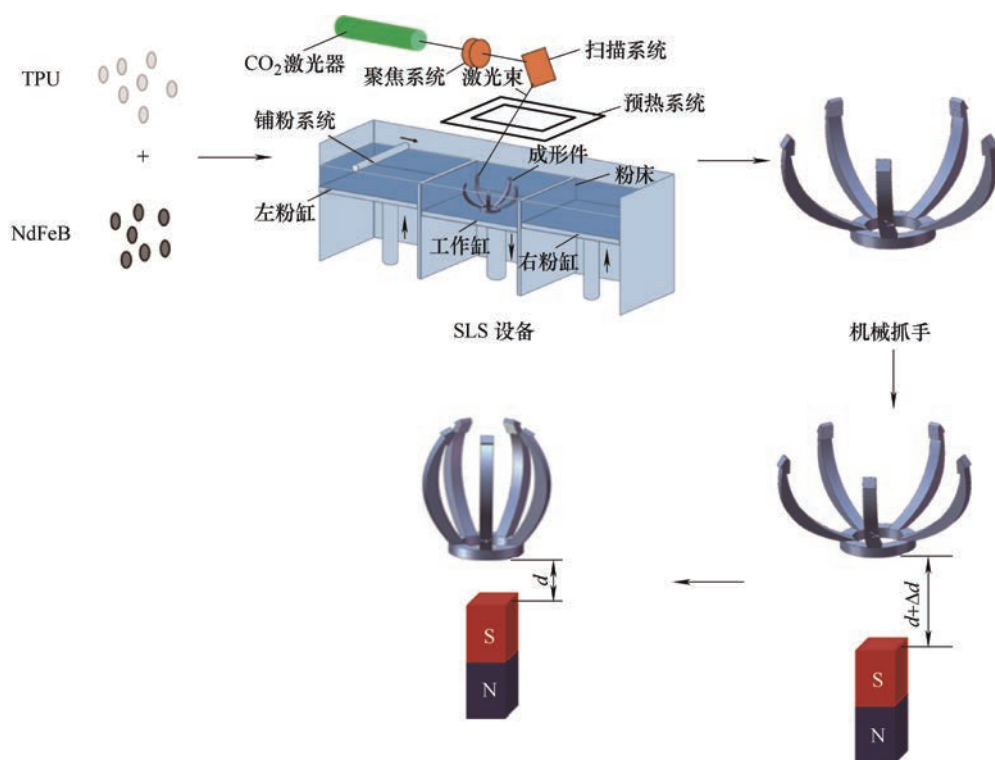


图2 4D 打印 SLS 抓手成形流程图

种复合粉末进行成形件打印, 成形件形状为五爪抓手。打印设备设置预铺起始温度为 115 °C, 预铺保持温度为 128 °C, 预铺时间间隔为 20 s, 预铺粉床厚度为 2.4 mm, 对 20%、30%、40%NdFeB 的粉末分别设置打印温度为 125 °C、128 °C、130 °C。成形后测量成形件尺寸, 成形件底座直径 10 mm, 高度 15 mm, 端部直径 23 mm。对打印出来的抓手进行竖直方向的充磁, 充磁电压为 1 900 V, 测量抓手的磁化强度。充磁完成后分别使用 10 mm、15 mm、18 mm、20 mm, 高度均为 10 mm 的圆柱形磁块在其上下两侧进行往复运动, 利用磁块产生的磁场完成抓手的抓取运动过程。

### 2.3 表征方法与设备

分别将纯 NdFeB 粉末, 20%、30%、40%NdFeB 复合粉末与水混合后超声处理 20 min, 同时进行搅拌直至分散, 将混合后的溶液加入激光粒度仪中得到各试样的平均粒度 D50 与累计粒度达到 90% 的数据 D90。

分别取纯 NdFeB 粉末, 质量分数为 20%、30%、40%NdFeB 复合粉末, 质量分数为 20%、30%、40%NdFeB 成形拉伸件断面部分, 使用贴有双面胶的铜块和铜夹具对两类样品取样并固定, 放入喷金仪抽真空后对粉末表面以及拉伸件断面处喷金处理, 取出后将底座粘上导电胶, 放入 Quanta 200 环境扫描电子显微镜中, 抽真空后进行扫描, 粉末扫描倍数分别设置为 150 倍、600 倍; 断面扫描倍数分别设置为 100 倍、500 倍, 观察表面形貌特征和物质组成, 并拍照。

分别取质量分数为 20%、30%、40%NdFeB 粉末及成形件, 对各质量分数粉末进行压片处理, 然后利用 VERTEX 70 傅里叶变换显微红外仪上进行测试; 将成形件放入 VERTEX 70 傅立叶变换显微红外仪样品台上, 并覆盖锡箔压紧后测试。

分别取质量分数为 20%、30%、40%NdFeB 成形件, 将试样分别放入 Empyrean X 射线衍射仪中进行测试, 扫描角度为 20° ~ 90°, 每个成形件扫描 15 分钟后完成测试。

分别取质量分数为 20%、30%、40%NdFeB 含量的打印拉伸件各两个, 固定时夹取上下两端相同长度相等以保证受力均匀。使用疲劳试验机进行拉伸操作至其断裂, 检测每个样品的最大拉伸强度。其中打印拉伸件的长度为 12.5 mm, 宽度为 2.6 mm, 厚度为 3 mm, 最大载荷设置不高于 70 N, 载荷增加速度为 0.7 N/s, 试验完成后导出试验结果。

分别将质量分数为 20%、30%、40%NdFeB 含量的机械抓手放入高压充磁机中进行充磁, 充磁过程为先将充磁机电压提升至 1 000 V, 而后慢慢提升

充磁电压至 1 900 V, 完成充磁。充磁完成后分别使用 10 mm、15 mm、18 mm、20 mm 的圆柱形磁块在其上下两侧进行往复运动, 通过控制磁块与机械抓手的相对距离来改变磁块产生的磁场强度。其中各类磁块高度均为 10 mm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 粒度及其分布

NdFeB 粉末及含有不同质量分数的 NdFeB 粉末的 TPU 复合材料其粒度分布如图 3 所示。各曲线波峰处对应  $x$  轴坐标表示各试样处于最大体积密度时的粒度。可以看出, 当选取每种试样的最大体积密度时, 其粒度是各不相同的, 其中 NdFeB 粉末的粒度最小, 说明四种材料在质量分数最大的颗粒粒度比较中, 纯 NdFeB 粉末的粒度是最小的。由激光粒度仪分析后得到表 1 所示结果, 其中 D50 表示样品累计粒度分布百分数达到 50% 时所对应的粒径, 用来表示平均粒径; D90 表示样品累计粒度分布百分数达到 90% 时对应粒径。纯 NdFeB 粉末的平均粒度最小, 为 34.8  $\mu\text{m}$ ; 20%NdFeB 复合粉末平均粒度最大, 为 79.2  $\mu\text{m}$ ; 30% 含量复合粉末的平均粒径与 40%NdFeB 含量复合粉末相似。NdFeB 复合材料粉末的粒度随着 NdFeB 的含量增大而减小, 说明 NdFeB 粉末降低复合材料粉末的整体粒度。通过 D90 可以看出, 纯 NdFeB 粉末的整体粒径分布在 100  $\mu\text{m}$  以下, 而复合材料粉末的整体粒度均超过 100  $\mu\text{m}$ 。

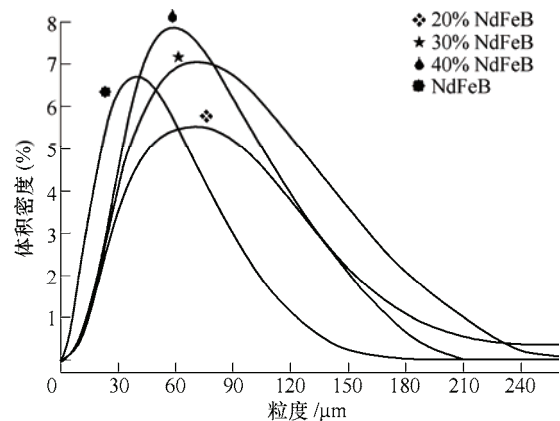


图 3 钕铁硼及不同含量钕铁硼复合粉末粒度分布图

表 1 钕铁硼及不同含量钕铁硼复合粉末的粒度指数

	NdFeB	20% NdFeB	30% NdFeB	40% NdFeB
D50/ $\mu\text{m}$	34.8	79.2	64.1	60.7
D90/ $\mu\text{m}$	82.1	258.0	143.0	140.0

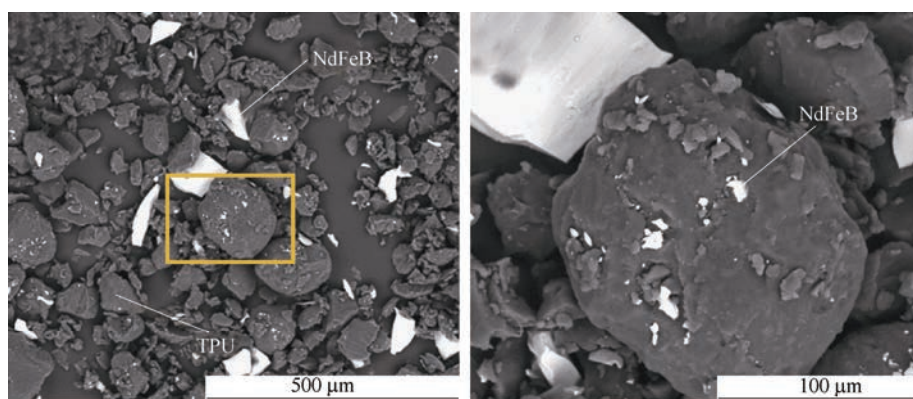
### 3.2 粉末微观形貌

图 4 表示了不同含量 NdFeB 复合粉末以及纯 NdFeB 粉末的环境扫描电镜。图 4a、4b、4c、4d

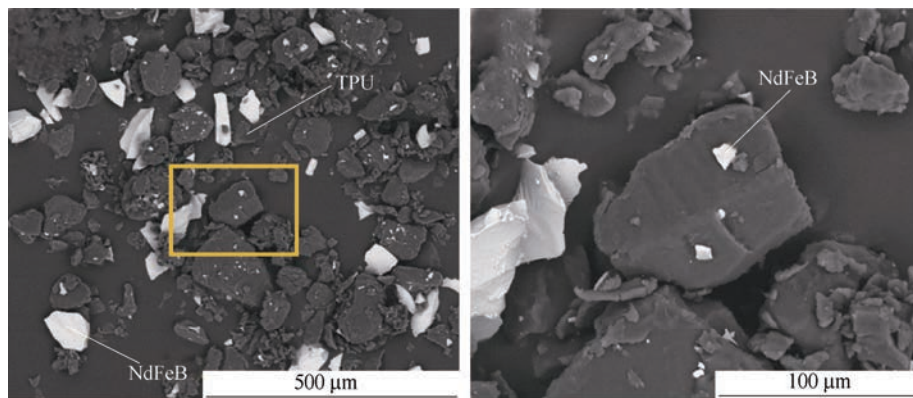


分别为 20%、30%、40%NdFeB 复合粉末以及纯 NdFeB 粉末的电镜扫描图。图 4 中显示灰色的成分为 TPU，显示为白色的成分为 NdFeB。TPU 粉末颗粒多为球状和块状，颗粒表面十分粗糙，并且粒径大小不一，且最大粒径略大于 NdFeB 粉末颗粒。由图 4d 可以看出，NdFeB 粉末颗粒大小不等，分布在 1~120  $\mu\text{m}$  之间，并且颗粒形态多为不规则板片状或块状，颗粒断裂处棱角分明，且颗粒表面十分光滑。这种形态有利于 NdFeB 磁性粉末与 TPU 粉末的共混，使 NdFeB 粉末能够更好的分散在 TPU 中，对后期成形效果有着显著提升。由 4a、4b、4c 三图中可以看出，三种不同梯度含量的 NdFeB 复合

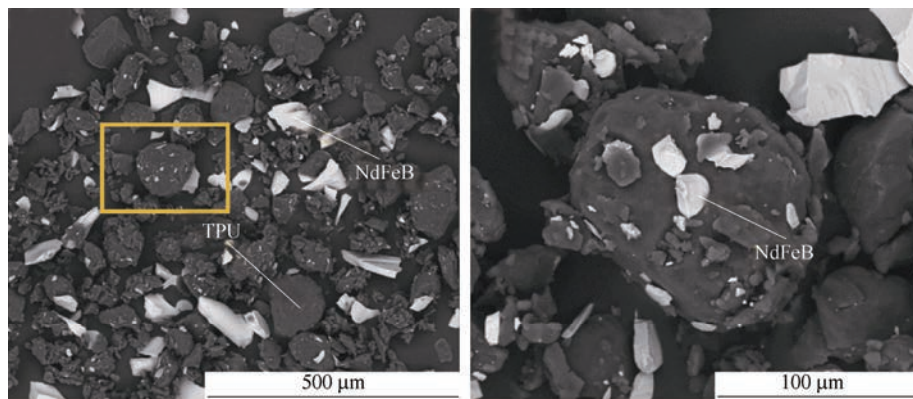
粉末的整体形态有着不小的差别，可以看出 20%复合粉末的 NdFeB 含量在三个梯度中最少，30%的 NdFeB 含量其次，而 40%的 NdFeB 含量最多，这个结论可以从图中白色颗粒的分布情况可以看出。从图 4 中还可以得出，粒度较大的 NdFeB 颗粒独立分散于 TPU 颗粒中，与 TPU 颗粒未发生明显的粘合；而粒度较小的 NdFeB 颗粒粘附在粒度较大的 TPU 颗粒表面上，其中有些被 TPU 颗粒包覆其中，说明 NdFeB 颗粒已与 TPU 颗粒充分混合，达到了预期效果。颗粒的分散程度决定了成形后样品的性能，因此机械混能够保证不同材料间均匀分散，利于成形。



(a) 20% NdFeB



(b) 30% NdFeB



(c) 40% NdFeB

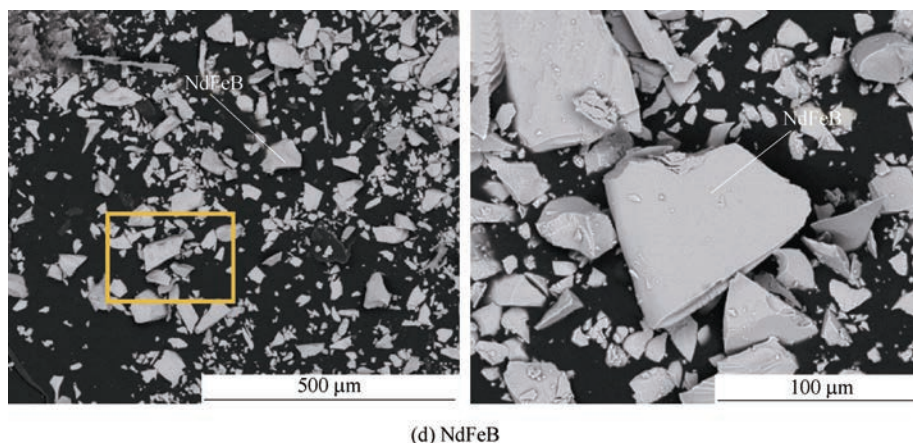


图 4 钕铁硼复合粉末及纯钕铁硼粉末的环境扫描电镜图

### 3.3 成形前后微观化学基团演变

对不同含量的 NdFeB 粉末及成形件样品进行红外光谱分析, 得到图 5 所示的分析结果, 各吸收

峰的波数已经过标注处理。图 5a 为不同含量复合粉末的红外吸收光谱, 图 5b 为不同含量复合材料打印件的红外吸收光谱。

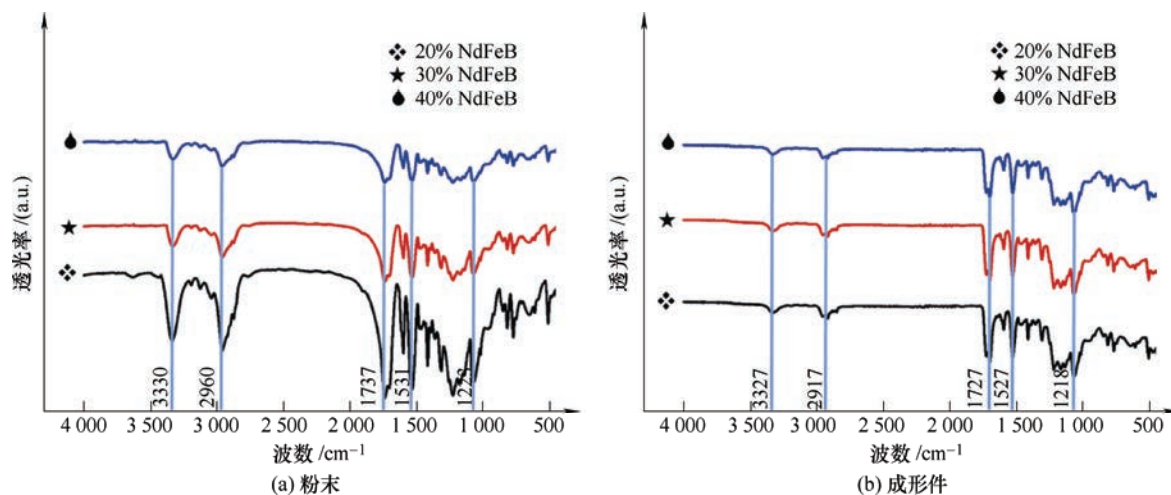


图 5 不同含量钕铁硼粉末及成形件的红外吸收光谱分析图

由图 5a 可以看出, NdFeB 含量逐渐增大时, 吸收峰的强度逐渐减弱, 主要是由于 NdFeB 含量提高使 TPU 的相对含量下降, 红外吸收光谱对高分子的吸收强度较好, 因此 TPU 含量的下降使其对红外的吸收减弱, 因此导致吸收峰强度逐渐降低。将 5a、5b 两图对比后发现, 成形前后对应各峰均发生了偏移, 波数均向右发生了移动, 可能是由于范德华力或者氢键的作用使电子云密度发生变化, 从而使伸缩振动频率降低而导致的结果。

对各吸收峰进行波数的具体分析, 发现  $3\ 300\text{ cm}^{-1}$  处有一个吸收强度中等的吸收峰, 由此推测主要为聚合物中 N-H 键的伸缩引起; 在  $2\ 960\text{ cm}^{-1}$  处存在一个吸收强度中等的吸收峰, 推测为  $\text{CH}_3$  的反对称伸缩; 在  $1\ 737\text{ cm}^{-1}$  处存在一个强峰, 主要为酯基中 C=O 双键的伸缩振动; 在  $1\ 531\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰主要是由于 C-N-H 的弯曲振动;  $1\ 223\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰主要为 C-C 单键的伸缩振动。

### 3.4 成形件晶体结构

不同 NdFeB 含量打印件的 X 射线衍射图谱如图 6 所示, 1、2、3 号样品中 NdFeB 质量分数分别为 20%、30%、40%。由于样品为 NdFeB 复合 TPU 粉末, 且 NdFeB 最大质量分数为 40%, 而 XRD 衍射图谱分析对金属样品具有良好的衍射效果, 对非金属衍射效果较差, 因此样品的衍射图谱中的衍射峰不太明显。对 1 号样品进行寻峰分析后, 筛选出强度相对较高的衍射峰, 衍射角  $2\theta$  分别为  $34.61^\circ$ 、 $35.45^\circ$ 、 $59.89^\circ$ 、 $71.68^\circ$ 。经过标准卡片对照后, 有多种不同的化合物衍射峰与其吻合, 这些化合物主要由 3 种主要的元素组成, 这两种元素分别为 Fe、C、O, 经过比对分析后发现: 在衍射角为  $34.61^\circ$  的衍射峰中, Fe、Nd 元素的衍射强度较高, 主要物质为 Fe、Nd 元素的化合物, 因此可以判断该衍射峰主要为  $\text{Fe}_x\text{Nd}_y$ ; 对衍射角为  $35.45^\circ$  的衍射峰进行分析, 发现主要为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 对  $43.08^\circ$  的衍射峰进行分析, 主要表现为 C 单质;



59.89° 及 71.68° 主要为 Fe 的各种氧化物的衍射峰。除了 3 种主要元素之外, 衍射峰中还表现出极少量的硼化物, 钕化物以及 O<sub>2</sub> 存在。用相同方法对 2、3 号样品进行分析, 两个样品中衍射峰的衍射角度均与 1 号样相似。相似的衍射角寻出的衍射峰得出的物质几乎相似, 均包含了以上所述化合物。

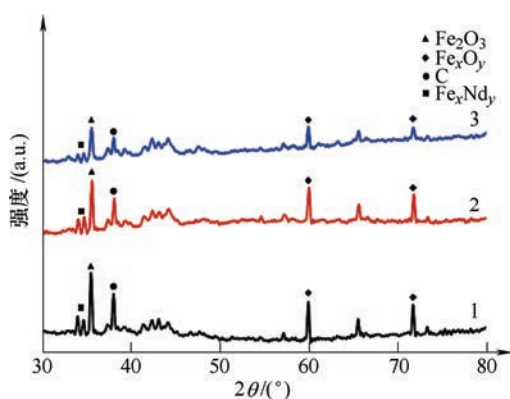


图6 不同含量钕铁硼样品的 XRD 衍射图谱

由先前粉末组分可知, TPU 的化学元素组成主要为 C、H、O 等元素, NdFeB 的主要元素为 Fe、B、Nd 等元素, 因此样品的 XRD 衍射光谱元素分析符合预期结果。

### 3.5 力学性能

不同含量 NdFeB 复合材料打印拉伸件的力学性能结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, 这三种样品的断裂拉伸应变有着较大的差距。其中 20%NdFeB 复合材料的断裂拉伸应变处于 70%~80%之间, 30%NdFeB 复合材料的断裂拉伸应变处于 80%~90%之间, 40%NdFeB 复合材料的断裂拉伸应变处于 60%~70%之间。说明当 NdFeB 含量由 20%增加至 30%时, 断裂应变伸长率提高; 而当 NdFeB 含量由 30%增加至 40%后, 断裂应变伸长率显著下降, 并且低于 20%NdFeB 含量试样。说明 NdFeB 在一定程度上可

以增强复合材料的力学性能, 在 NdFeB 含量较少时加入可以提高复合材料的力学强度, 而加入过量的 NdFeB 则会导致力学性能降低。

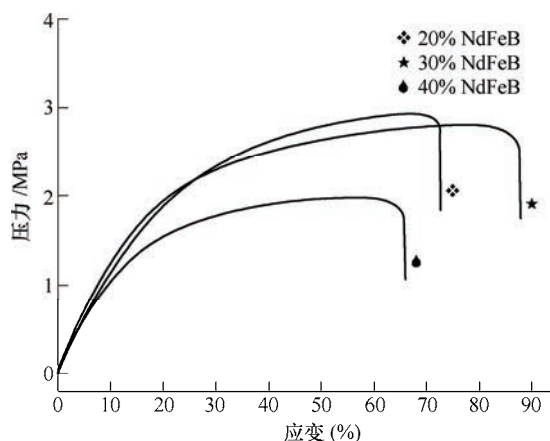
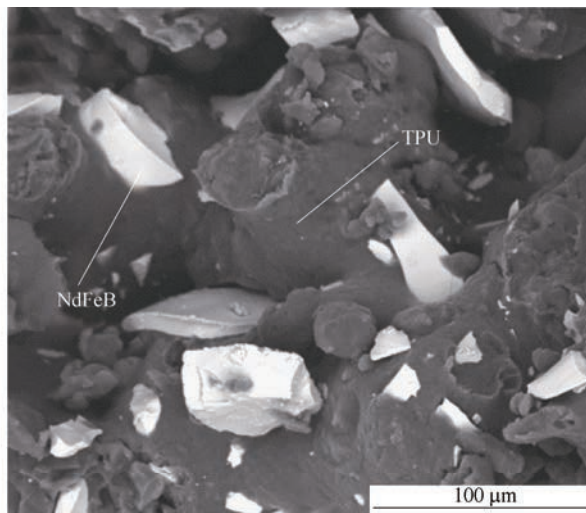
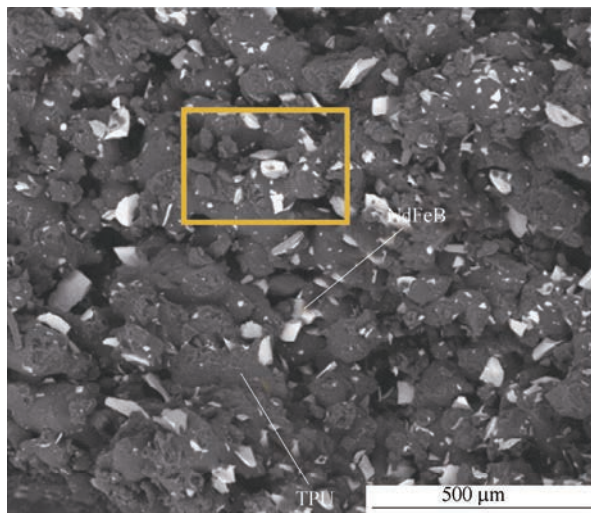


图7 不同含量钕铁硼打印件的拉伸应力应变图

图 8 为 SLS 打印成形件在完成拉伸试验后对断口表面进行扫描的电镜图。其中图 8 中白色颗粒成分为 NdFeB, 灰色成分为 SLS 打印后粘结的 TPU 基体。其中 8a、8b、8c 分别为 20%、30%、40%NdFeB 复合打印件的电镜扫描图。由 8a、8b、8c 三图可以看出, 三图从上到下白色成分逐渐增多, 并且分散均匀, 说明 SLS 打印效果良好, NdFeB 均匀分散在 TPU 基体中, 说明该复合材料体系适合 SLS 成形打印。图中也可以看出, 成形件内部为多孔结构, TPU 基体并未紧密的结合, 存在着不少的孔隙, 孔隙大小不一, 并且较为分散。NdFeB 颗粒与 TPU 基体粘结, 但粒度较大的颗粒并未被完整包覆在 TPU 基体中, 部分表面暴露在 TPU 基体外。粒度较小的 NdFeB 颗粒被完整地包覆在 TPU 中, 或以粘附的方式覆盖在 TPU 基体表面。NdFeB 颗粒与 TPU 基体的多种结合方式说明此复合材料体系成形强度较好, 能够保持良好的材料性能。



(a) 20% NdFeB

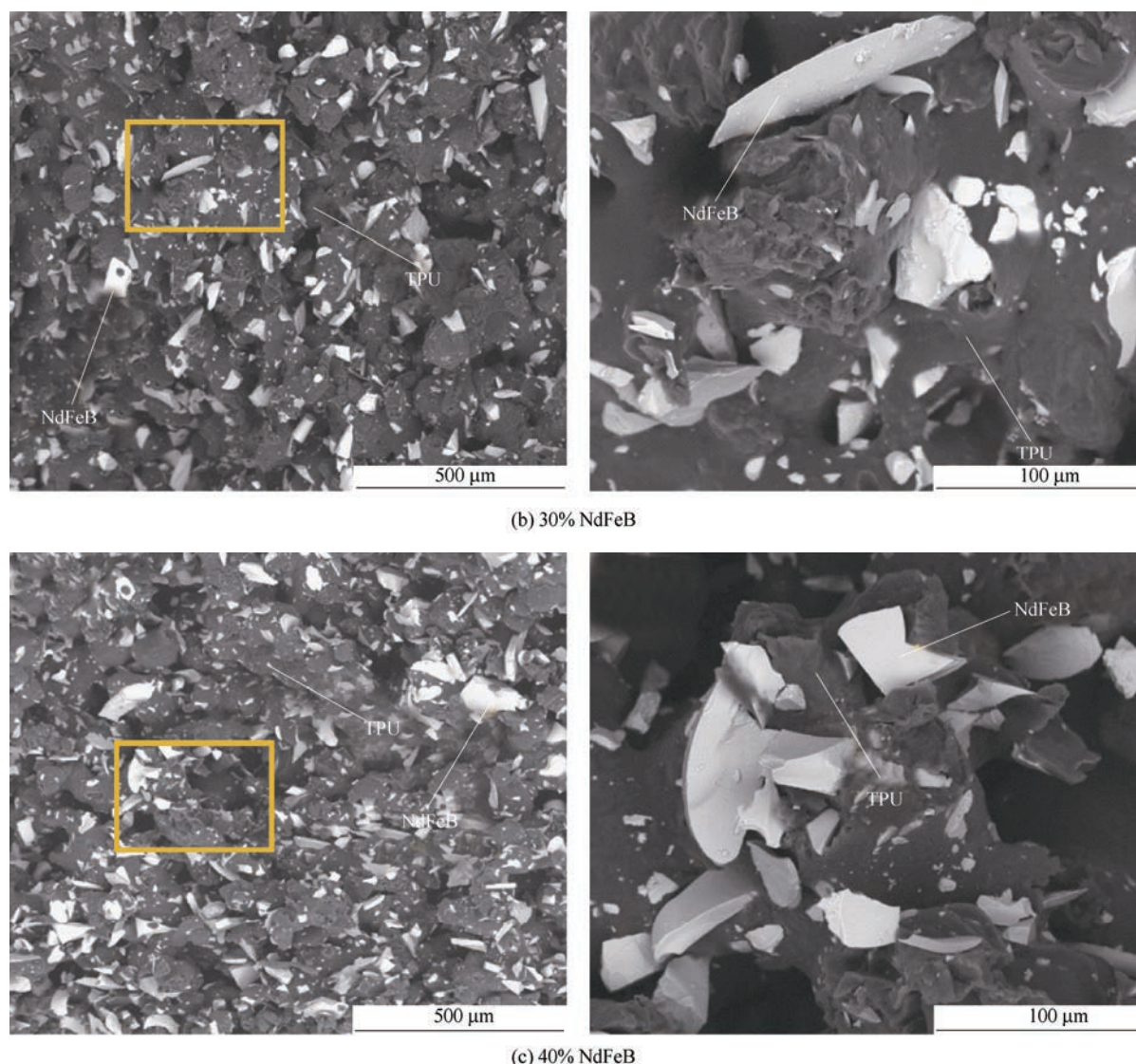


图 8 不同含量钕铁硼成形拉伸件断面扫描电镜图

由图 8 还可以看出断口的断裂特征。TPU 基体能够看到明显的断裂痕迹, NdFeB 作为复合金属材料, 有着较高的力学强度, 因此并未看到有断裂痕迹生成。从断口处可以看出, 断裂处多处于 TPU 基体中的孔隙附近, 是因为孔隙附近结构多为基体连接处, 此处基体结构多为柱状, 在受力过程中应力分布比较集中, 因此与基体其他结构相比, 更容易产生应变断裂。并且断裂处表面十分粗糙, 说明断裂表面各处受力也并不均匀, 说明基体各部分结构均有所不同, 基体成形也并无取向规律。成形件在受到某一方向上的集中应力时, 其结构能够使应力分散, 在一定程度上保证了其应用强度, 对性能有着不小的提高。

### 3.6 成形件的变形

图 9 为不同钕铁硼含量打印件磁化强度图, 图 10 为不同 NdFeB 含量 SLS 打印出的机械抓手图示。由图 10 中可以看出, 三图中打印件均呈现灰白色的特征。通过比较, 当 NdFeB 含量梯度增大时, 打印件的颜色由浅逐渐入深。图 10a 中颜色最浅, 而图

10c 中颜色最深。对图中样品进行 1 900 V 高压充磁后, 使用测磁设备对样品进行磁化强度的测量, 得到三组不同的数据, 数据如图 9 所示: 20% 样品底座中心的磁化强度为 1.4 mT; 30% 样品底座中心的磁化强度为 2.5 mT; 40% 样品底座中心的磁化强度为 5.0 mT。在测试过程中, 对每个样品五个抓手的磁化强度进行了测试, 但测试结果波动较大, 且

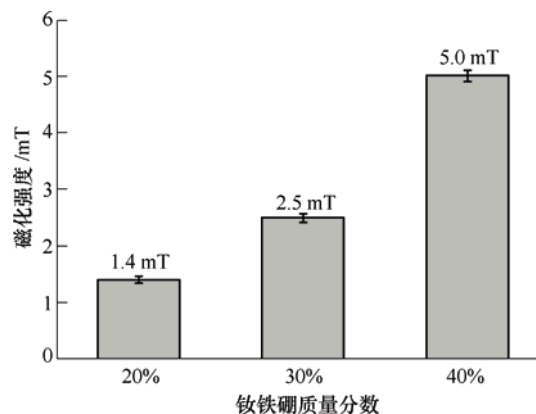


图 9 不同钕铁硼含量打印件磁化强度图



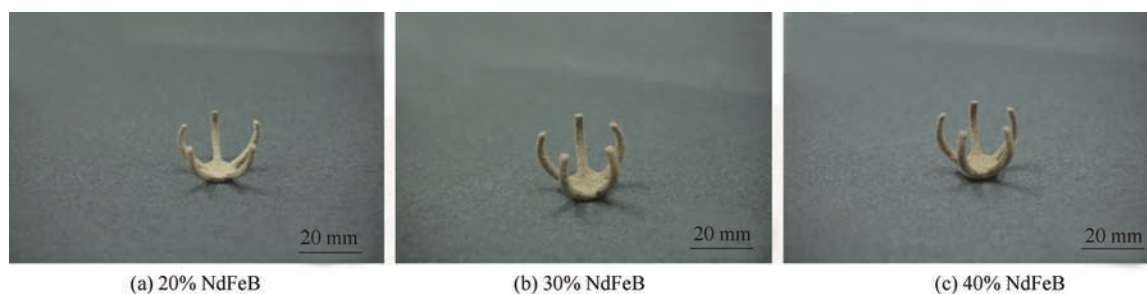


图 10 不同含量钕铁硼打印件效果图

无明显规律。由三个样品底座中心的磁化强度可以看出,磁化强度与 NdFeB 含量成正相关关系。

图 11 表示了不同含量钕铁硼打印件随磁块直径变化的形变量效果图。使用不同直径的圆柱形永磁块对三个样品进行磁化效果的测试,得出磁场强度与力学性能的关系。分别取 10 mm、15 mm、18 mm、20 mm 的圆柱形磁块,磁块高度均为 10 mm。对 20% 的样品分别使用四种不同直径的磁块测试,发现 10 mm 磁块的磁场强度几乎不能使抓手产生机械的抓取运动,形变量为 0.1~0.2 mm,而 15 mm 磁块的磁场强度能够使抓手产生轻微幅度的机械运动,形变量约为 0.4~0.5 mm,抓手在 18 mm 与 20 mm 的磁块产生的磁场中机械运动幅度相似,并且产生的运动幅度略大于使用 15 mm 磁块的磁场强度产生的运动幅度,形变量为 0.6~0.7 mm;对 30% 的样品使用同样的方法测试,10 mm 磁块的磁场强度能够使抓手产生轻微幅度的机械运动,形变量约为 0.3~0.4 mm,15 mm 磁块能够使机械运动更加明显,形变量为 0.7~0.8 mm;18 mm 与 20 mm 磁块则能够使抓手产生明显的形变,形变量为 0.8~0.9 mm;对 40% 的样品进行测试,发现 10 mm 磁铁的磁块强度能够使抓手产生明显的机械运动,形变量约为 0.9~1.0 mm,15 mm 磁铁产生的磁块能够略微增大机械运动幅度,运动更明显,形变量约为 1.2~1.4 mm。18 mm 与 20 mm 磁块的磁感应强度与使用 15 mm 磁块的磁感应强度产生的运动效果相同。由此可以看出,钕铁硼含量对于机械抓手的

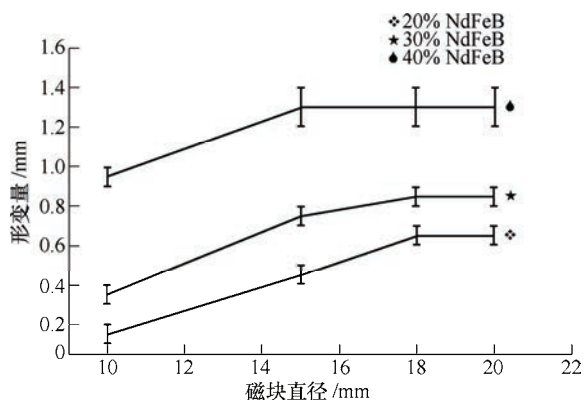


图 11 不同含量钕铁硼打印件随磁块直径的形变量效果图

力学性能有着很大的影响,并且在 20%~40% 质量数范围内已经能够产生显著的结果。当钕铁硼质量分数低于 30% 时,磁场强度能够明显影响抓手的机械性能,而当钕铁硼质量分数为 40% 时,直径相似的磁铁其磁场强度差异已经不再是影响抓手机械性能的主要因素。

## 4 结论

通过对聚氨酯/钕铁硼磁性复合材料的材料体系、加工过程、分析表征与性能进行了完整地阐述,对 4D 打印智能零部件的成形进行了一次系统且具体的研究。本试验中使用的复合材料体系对于 4D 打印技术材料来说是一个创新点,试验证明该复合材料体系能够适用于 4D 打印技术。

本研究对试验体系的粉末及成形件进行了粒度、红外吸收光谱、X 射线衍射光谱、力学性能、环境扫描电镜以及磁化效果测试,可知复合材料精细的粒度保证了成形件的精度、强度,合理的材料质量配比能够使材料展现出良好的拉伸强度性能;对成形件充磁处理后磁化效果良好,磁性粉末含量能够显著影响成形件的变形性能,此材料复合体系通过 4D 打印能够成形应用效果显著的复合智能材料。

## 参 考 文 献

- [1] 闫春泽. 聚合物及其复合粉末的制备与选择性激光烧结成形研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.  
YAN Chunze. Preparation and selective laser sintering of polymers and their composite powders [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009.
- [2] 朱伟. 非金属复合材料激光选区烧结制备与成形研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.  
ZHU Wei. Preparation and forming of laser selective sintering of non-metal composites [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [3] MOMENI F, M.MEHDH HASSANI N S, LIU X, et al. A review of 4D printing [J]. Materials & Design, 2017, 122: 42-79.

- [4] KHOO Z X, TEOH J E M, LIU Y, et al. 3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing [J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2015, 10(3): 103-122.
- [5] KUANG Xiao, WU Jiangtao, CRAIG M, et al. Advances in 4D printing: Materials and applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(2): 1805290.
- [6] 李涤尘, 刘佳煜, 王延杰, 等. 4D 打印-智能材料的增材制造技术[J]. *机电工程技术*, 2014, 43(5): 1-9.  
LI Dichen, LIU Jiawei, WANG Yanjie, et al. 4D printing-additive manufacturing technology for intelligent materials [J]. *Electromechanical Engineering Technology*, 2014, 43(5): 1-9.
- [7] 陈花玲, 罗斌, 朱子才, 等. 4D 打印-智能材料与结构增材制造技术研究进展[J]. *西安交通大学学报*, 2018, 52(2): 1-12.  
CHEN Hualing, LUO Bin, ZHU Zicai, et al. Research progress of 4D printing-intelligent materials and structural additive manufacturing technology [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2018, 52(2): 1-12.
- [8] 魏洪秋, 万雪, 刘彦菊, 等. 4D 打印形状记忆聚合物材料的研究现状与应用前景[J]. *中国科学: 技术科学*, 48(1): 1-16.  
WEI Hongqiu, WAN Xue, LIU Yanju, et al. 4D printing of shape memory polymers: Research status and application prospects [J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2018, 48(1): 1-16.
- [9] TIBBITS S. 4D printing: Multi-material shape change [J]. *Architectural Design*, 2013, 84(1): 116-121.
- [10] WU H, CHEN P, YAN C, et al. Four-dimensional printing of a novel acrylate-based shape memory polymer using digital light processing [J]. *Materials & Design*, 2019, 171.
- [11] HUANG L, JIANG R, WU J, et al. Ultrafast digital printing toward 4D shape changing materials [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(7): 1605390.
- [12] MIAO S, ZHU W, CASTRO N J, et al. 4D printing smart biomedical scaffolds with novel soybean oil epoxidized acrylate [J]. *Science Report*, 2016, 6: 27226.
- [13] YANG Y, CHEN Y, WEI Y, et al. 3D printing of shape memory polymer for functional part fabrication [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2015, 84(9-12): 2079-2095.
- [14] YANG W, LU H, HUANG W, et al. Advanced shape memory technology to reshape product design, manufacturing and recycling [J]. *Polymers*, 2014, 6(8): 2287-2308.

作者简介: 张策, 男, 1996 年出生。主要研究方向为高分子材料和增材制造。

E-mail: 710715149@qq.com

闫春泽(通信作者), 男, 1975 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为 4D 打印和增材制造。

E-mail: c\_yan@hust.edu.cn