

[研究·设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2023.05.002

基于主动混合技术的双组分硅胶打印工艺

廖恩泽^{1,2}, 刘禹¹, 张亚玲²

(1. 江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122;
2. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621054)

摘要:针对目前多数增材制造设备在加工双组分硅胶材料时存在材料属性与工艺参数无法匹配的问题,课题组提出将主动混合技术应用于双组分硅胶的高精度成型,并对此进行了研究。采用控制变量的方法探究了混合间隙以及混合流道长度对硅胶线条成型均匀性以及力学性能的影响;在分析其打印原理的基础上对双组分硅胶打印工艺进行了优化。研究结果表明:双组分硅胶线条的均匀性及力学性能的稳定性的稳定性随着混合流道长度的增大而增大,而在一定范围内随着混合间隙的减小而增大。通过优化后的工艺参数实现了复杂晶格结构的硅胶泡沫打印,证明了利用主动混合技术打印双组分硅胶的可行性。

关键词:增材制造;双组分硅胶;主动混合技术;控制变量法;硅胶泡沫

中图分类号:TH145.4;TH162 文献标志码:A 文章编号:1005-2895(2023)05-0007-07

Two-Component Silicone Rubber Printing Process Based on Active Mixing

LIAO Enze^{1,2}, LIU Yu¹, ZHANG Yaling²

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;
2. Institute of Chemical Materials, Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621054, China)

Abstract: In order to solve the problem that the material properties and process parameters cannot be matched in processing two-component silicone rubber in most of current additive manufacturing equipment, active mixing was proposed to apply to the high-resolution molding of two-component silicone rubber and the research was carried out. The method of control variables was used to explore the influence of mixing gap and length of mixing channel on the forming uniformity and mechanical properties of two-component silicone rubber line; and the two-component silicone rubber printing process was optimized based on the analysis of its printing principle. The results indicate that the forming uniformity and mechanical property stability of two-component silicone rubber line increase with the increase of length of mixing channel, and increase with the decrease of mixing gap within a certain range. The silicone foam with complex lattice structure is printed through the optimized process parameters, which proves the feasibility of using active mixing to print two-component silicone rubber.

Keywords: additive manufacturing; two-component silicone rubber; active mixing technology; control variable method; silicone foam

高分子聚合物材料由于其优异的机械性能,良好的化学稳定性,以及出色的生物相容性等特点,逐渐被用来替代某些无机材料。例如,有机硅胶是一种前景广阔的工程材料^[1],其结构中既含有有机基团,又含有无机结构,这种特殊的组成和分子结构使它集有机

物的特性与无机物的功能于一身。除了具有耐温性、耐候性、电气绝缘性和生理惰性以外,还具有低表面张力、低表面能以及优异的机械性能^[2],在航空航天、电子电气、化工、轻工和生物医药等领域都有着广泛的应用^[3]。

收稿日期:2023-02-20;修回日期:2023-05-28

基金项目:国家自然科学基金:基于含动态共价键聚合物的多响应4D打印(22075258)。

第一作者简介:廖恩泽(1998),男,江苏扬州人,硕士,主要研究方向为硅胶增材制造。E-mail:876286011@qq.com

随着增材制造技术的发展,近年来有机硅胶的增材制造方式主要有光固化成型^[4]和直接墨水书写^[5]2种。其中,直接墨水书写技术由于可以在多尺度上打印多种材料,因此具有更广泛的应用场景。然而,直接墨水书写工艺中大多数使用的是双组分有机硅胶,如商业产品 SE1700 和 Sylgard 184^[6]。一旦2种组分混合,有机硅胶就会逐渐发生交联反应,导致材料流变性能随时间逐渐变化。任何流变性能的变化都会影响材料的稳定性并直接影响打印工艺^[7]。因此,必须从根本上解决材料流变性能随时间发生变化的问题,使制造工艺具有高稳定性和可调控性。主动混合技术被认为是一种创新的直接墨水书写方法,因为它具有将2种或多种材料在混合的同时挤出成型的能力。目前,已有学者利用主动混合技术打印硅基复合材料^[8]、热蜡^[9]和陶瓷^[10]等材料,但有关主动混合打印双组分有机硅胶的报导比较少见。

课题组对主动混合打印双组分硅胶进行研究,重点关注打印过程中的工艺优化,以证明双组分硅胶在主动混合打印方式下成型复杂结构的可行性。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

以有机硅胶的组分 A、B 作为打印浆料,A 与 B 的体积比为 4:1。其中,组分 A 由端乙烯基苯基硅油、气相二氧化硅和催化剂组成,质量比为 100.0:35.0:0.7;组分 B 由含氢硅油、多乙烯基硅油、气相二氧化硅和触变剂组成,质量比为 6.6:6.6:3.0:2.0。

1.2 实验装置

主动混合打印系统原理如图 1(a)所示,主要由高精度三轴运动平台、注射泵、伺服电机、主动混合装置、塑料针头和打印基底组成。运动平台具有 3 个方向(X、Y 和 Z 方向)的自由度,运动分辨率为 1 μm ,运动速度最高可达 200 mm/s。注射泵流量范围为 0.06 ~ 2.60 $\times 10^6$ $\mu\text{L/h}$ 。主动混合装置由混合腔和混合主轴构成,混合主轴与伺服电机通过联轴器相连,通过控制伺服电机的转速实现混合转速的调控。混合腔入口端与安装在注射泵上的注射器相连,出口端与塑料针头相连。塑料针头的内径为 840 μm 。主动混合打印过程如图 1(b)所示,打印时通过注射泵将 2 个组分同时

挤入混合腔,并通过伺服电机带动混合主轴旋转,将 2 个组分在混合的同时从针头处挤出。

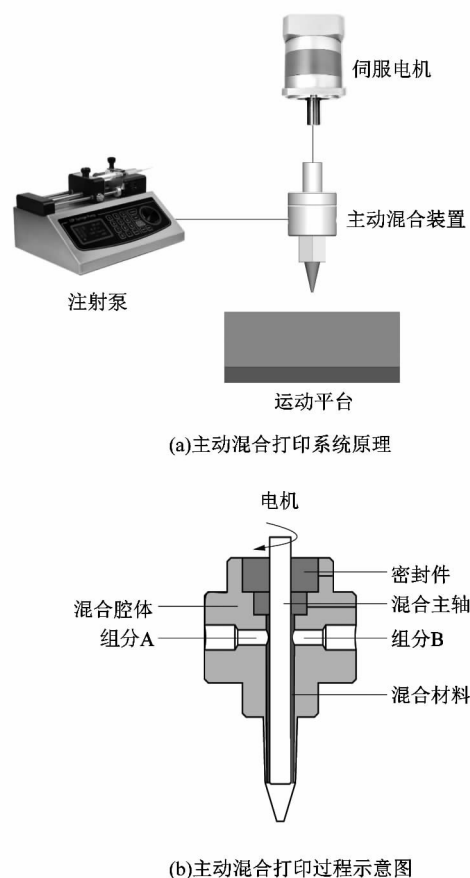


图 1 主动混合打印系统

Figure 1 Active mixing printing system

1.2 表征

利用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 NEXUS 670 红外光谱仪对主动混合打印的样品的组分进行分析,利用美国 TA 公司的 RSA-G2 固体流变仪对主动混合打印的样品的拉伸性能进行测试,利用日本 HiROX 公司生产的 KH-8700 光学显微镜对主动混合打印的样品形貌和尺寸进行表征。

2 试验与研究

2.1 混合间隙的影响

主动混合打印工艺中,混合间隙是指混合腔内壁与混合主轴之间的间隙,混合流道长度是指混合主轴伸入混合腔中形成混合区域流道的长度。通过改变混合主轴的主轴直径,可以调控混合间隙;通过改变混合主轴的主轴长度,可以控制混合流道长度。

在主动混合打印过程中设置合适的混合转速以及总供料速率,可以实现2个组分混合与挤出成型同时进行;设置合适的平台运动速度,打印浆料可以在打印基底上沉积一定尺寸的线条。由于双组分硅胶的2个组分均模量较低,当2个组分单独挤出时均无法在打印基底上保持线条状,而2个组分混合形成的材料只有在达到一定混合程度时才具有一定的保型性,从针头挤出后才能在打印基底上保持线条的形状,因此混合的均匀程度是主动混合打印稳定线条的关键。当平台运动速度为5 mm/s,针头与基底之间的距离为800 μm ,混合转速为700 r/min,总供料速率为10.5 mL/h且混合流道长度最大时,改变混合间隙,打印不同的硅胶线条,并对线条进行红外光谱分析。不同混合间隙打印的线条的红外光谱如图2所示。

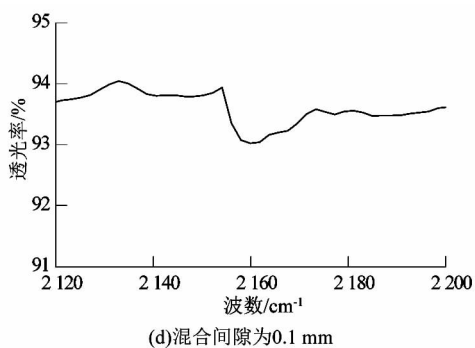
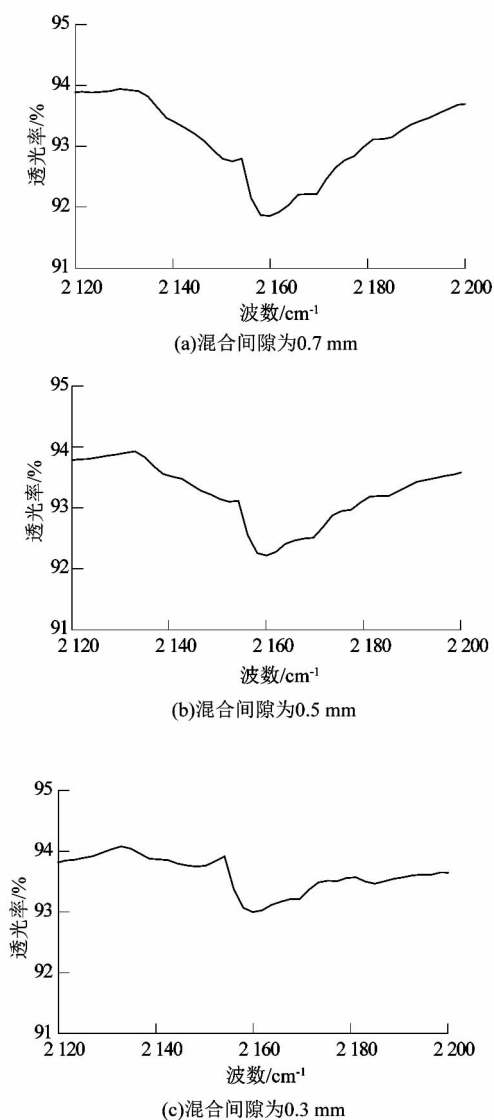


图2 不同混合间隙下硅胶线条的红外光谱

Figure 2 FI-IR analysis under different mixing gaps

当混合间隙较大时,混合区域的圆环形截面面积较大,2个组分混合不充分,从针头处挤出的材料无法成型。随着混合间隙的减小,2个组分逐渐充分混合,从针头处挤出的材料逐渐均匀。实验发现混合间隙在0.1~0.7 mm范围内时,从针头处挤出的材料能够在打印基底上保持较好的线条形状。对线条的红外光谱分析结果显示:随着混合间隙的减小,波数为2160 cm^{-1} 处线条的透光率逐渐增大,说明只存在于组分B中的-Si-H基团的数量逐渐减少,即线条中组分B的含量逐渐减少;当混合间隙减小至0.1~0.3 mm范围内时,波数为2160 cm^{-1} 处线条的透光率保持稳定,线条中组分B的含量保持稳定,这是由于混合间隙的减小影响了黏度较低的组分B的流动,因此组分B的含量随着混合间隙的减小逐渐达到稳定值。经过测试,在混合间隙为0.1~0.3 mm范围内打印的线条的红外光谱与2个组分按同比例通过行星搅拌机混合均匀的材料红外光谱(波数为2160 cm^{-1} 处线条的透光率为92.823%)基本保持稳定,表明在该混合间隙范围打印的线条均匀性最佳。混合间隙与线条在波数为2160 cm^{-1} 的透光率的关系如图3所示。

对混合间隙分别在0.1,0.3,0.5和0.7 mm条件下主动混合打印的线条进行固化,并进行拉伸性能测试,混合间隙与拉伸性能的关系如图4所示。随着混合间隙的减小,线条的拉伸强度与弹性模量逐渐减小,断裂伸长率逐渐增大,且测试结果误差逐渐减小;当混合间隙在0.1~0.3 mm范围内时,线条的拉伸强度、断裂伸长率与弹性模量基本保持稳定,且测试结果误差较小。这表明随着混合间隙的减小,线条中组分B

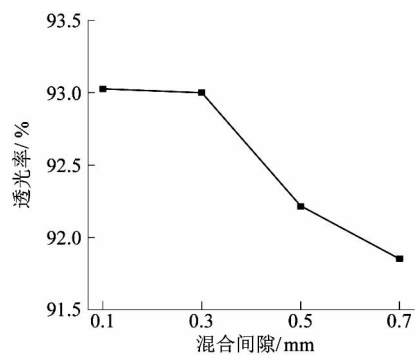


图3 混合间隙与硅胶线条在
2160 cm⁻¹处透光率的关系

Figure 3 Relationship between mixing gap and transmittance of silicone rubber line at 2160 cm⁻¹

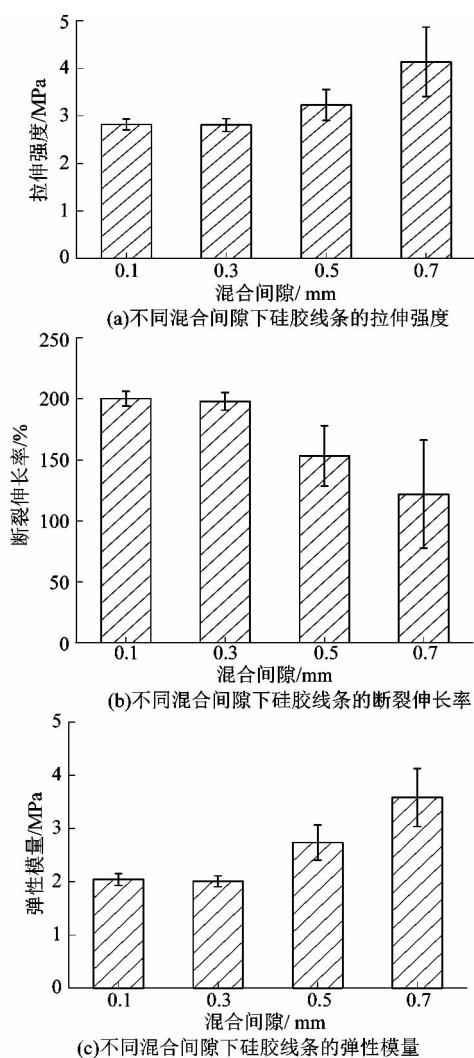


图4 混合间隙与硅胶线条拉伸性能的关系

Figure 4 Relationship between mixing gap and tensile properties of silicone rubber line

的含量逐渐降低,线条均匀性逐渐增加;当混合间隙在0.1~0.3 mm范围内时,组分B含量几乎不再变化,2个组分混合均匀,打印的硅胶线条拉伸测试结果误差较小,力学性能最稳定。

2.2 混合流道长度的影响

主动混合打印工艺中混合流道长度直接决定了混合时间。当平台运动速度为5 mm/s,针头与基底之间的距离为800 μm,混合转速为700 r/min,总供料速率为10.5 mL/h且混合间隙为0.3 mm时,改变混合流道长度,打印不同的硅胶线条,并对线条进行红外光谱分析。不同混合间隙打印的线条的红外光谱如图5所示。

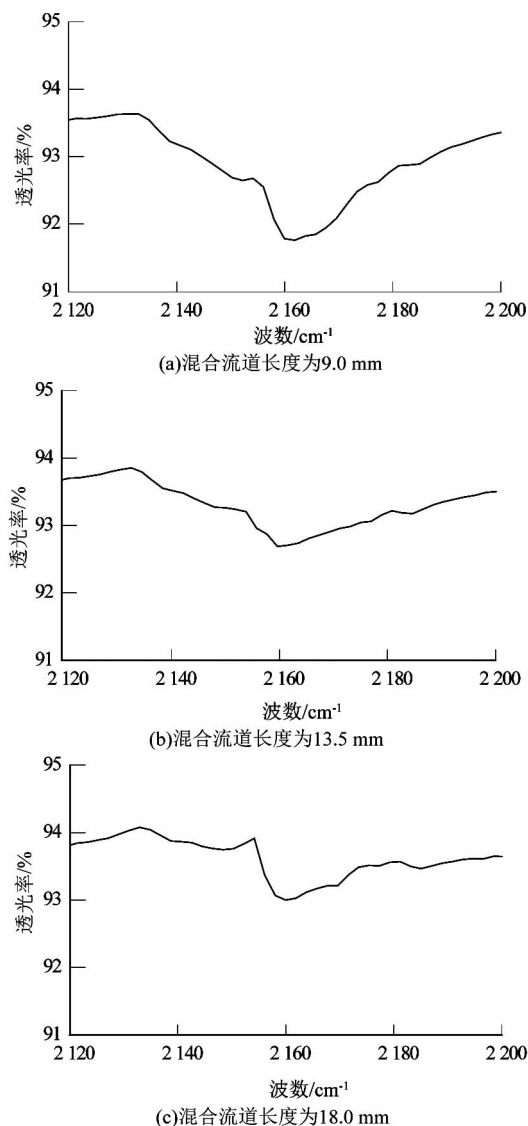


图5 不同混合流道长度下硅胶线条的红外光谱

Figure 5 FI-IR analysis under different length of mixing channel

当混合流道长度较小时,混合区域的长度较小,混合时间较短,2个组分混合不充分,从针头处挤出的材料无法成型。随着混合流道长度的增加,混合区域的长度增加,2个组分混合的时间增加,从针头处挤出的材料均匀性提高。实验发现混合流道长度在 9.0 ~ 18.0 mm 范围内,从针头处挤出的材料能够在打印基底上保持较好的线条形状。线条的红外光谱分析结果显示:随着混合流道长度的增加,波数为 $2\ 160\text{ cm}^{-1}$ 处线条的透光率逐渐增大,线条中组分 B 的含量逐渐减少;当混合流道长度达到最大,即 18.0 mm 时,主动混合打印的线条的红外光谱与 2 个组分按同比例通过行星搅拌机混合均匀的材料红外光谱(波数为 $2\ 160\text{ cm}^{-1}$ 处线条的透光率为 92.823%) 基本一致,表明在该混合流道长度下打印的线条均匀性达到最佳。混合流道长度与线条在波数为 $2\ 160\text{ cm}^{-1}$ 的透光率的关系如图 6 所示。

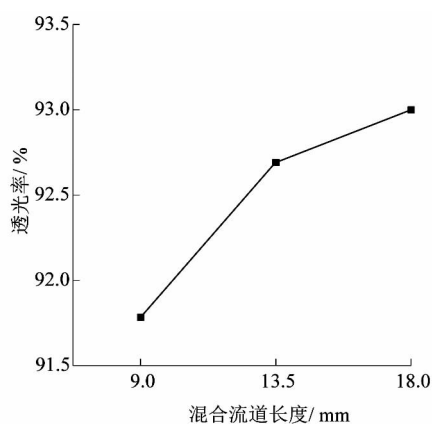
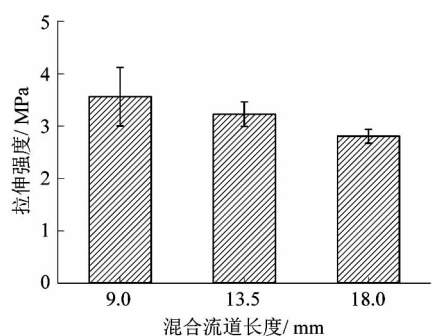


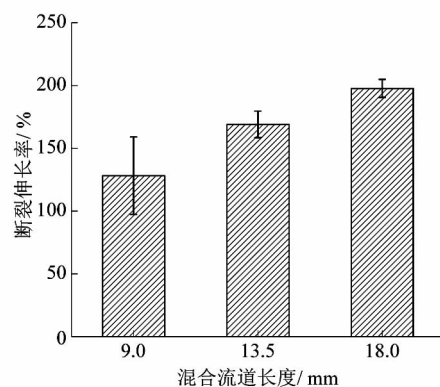
图 6 混合流道长度与硅胶线条在 $2\ 160\text{ cm}^{-1}$ 处透光率的关系

Figure 6 Relationship between length of mixing channel and transmittance of silicone rubber line at $2\ 160\text{ cm}^{-1}$

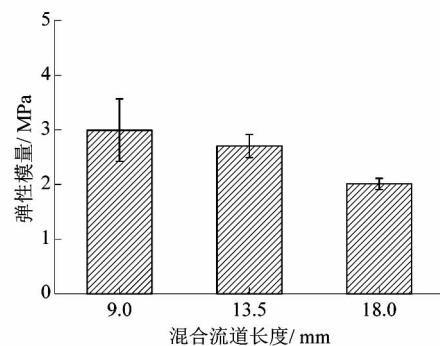
对混合流道长度分别在 9.0、13.5 和 18.0 mm 条件下主动混合打印的线条进行固化,并进行拉伸性能测试,混合流道长度与拉伸性能的关系如图 7 所示。随着混合流道长度的增大,线条的拉伸强度与弹性模量逐渐减小,断裂伸长率逐渐增大,且测试结果误差均逐渐减小。这表明随着混合流道长度的增加,线条中组分 B 的含量逐渐降低,线条均匀性逐渐增加,拉伸测试结果误差逐渐减小,力学性能逐渐稳定。



(a)不同混合流道长度下硅胶线条的拉伸强度



(b)不同混合流道长度下硅胶线条的断裂伸长率



(c)不同混合流道长度下硅胶线条的弹性模量

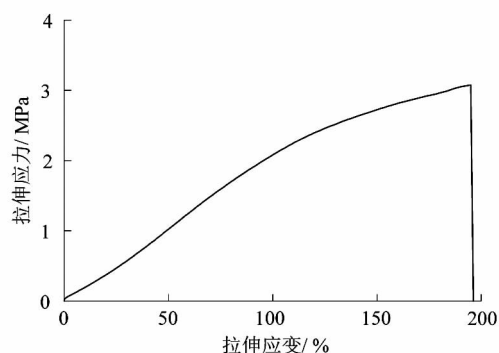
图 7 混合流道长度与硅胶线条拉伸性能的关系

Figure 7 Relationship between length of mixing channel and tensile properties of silicone rubber line

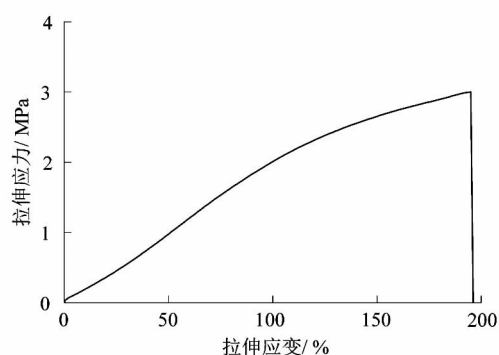
2.3 硅胶泡沫打印

在探究了混合间隙以及混合流道长度对硅胶线条成型均匀性以及力学性能的影响后,课题组采用优化后的工艺参数进行了硅胶线条的打印,具体打印参数如下:针头内径 $840\ \mu\text{m}$,针头与打印基底之间距离为 $800\ \mu\text{m}$,平台运动速度为 5 mm/s ,混合转速为 700 r/min ,总供料速率为 10.5 mL/h ,混合间隙为 0.3 mm 和混合流道长度为 18.0 mm 。主动混合打印的硅胶线条

的拉伸性能曲线如图8(a)所示,与直接墨水书写打印的硅胶线条拉伸性能曲线(图8(b))基本一致,展现出良好的工艺可控性。



(a)主动混合打印的硅胶线条拉伸性能曲线



(b)直接墨水书写打印的硅胶线条拉伸性能曲线

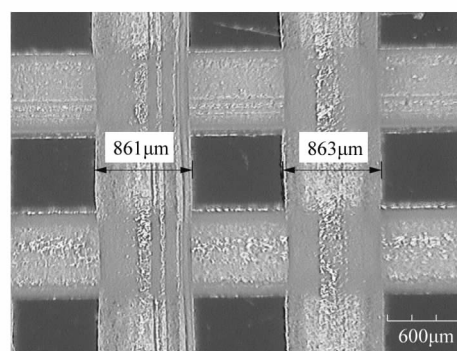
图8 硅胶线条拉伸性能曲线

Figure 8 Tensile property curve of silicone rubber line

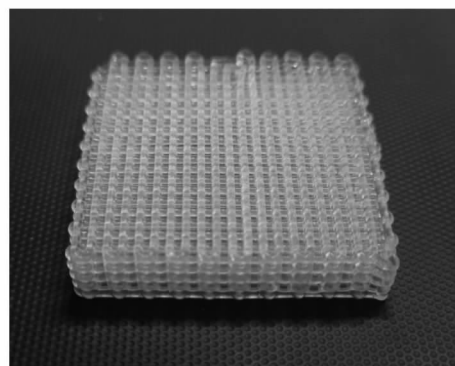
课题组还根据上述工艺参数进行了晶格结构泡沫打印,形貌表征结果如图9所示。泡沫的成型情况良好,泡沫结构有序,可以应用在减震吸能等场合。

3 结语

课题组以有机硅胶的2个组分作为打印材料,通过控制变量实验法,得到了其在主动混合打印方法下的一般成型规律。课题组主要探讨了混合间隙与混合流道长度对硅胶线条成型均匀性以及力学性能的影响。研究表明:减小混合间隙以及增大混合流道长度可以提高线条的成型均匀性以及力学性能稳定性,获得更稳定的打印工艺。最终,通过优化的工艺参数成功打印了晶格结构泡沫,证明了双组分硅胶在主动混合打印方式下成型复杂结构的可行性。与先前的



(a)晶格结构二维表征



(b)晶格结构硅胶泡沫实物

图9 晶格结构硅胶泡沫

Figure 9 Silicone foam with lattice structure

研究不同,本研究还从材料的分子层面对成型均匀性进行了分析,更直观地展现了均匀性的变化规律。随着智能化、柔性化需求的增加,基于主动混合技术的硅胶打印工艺将在智能织物、柔性电子等领域具有更广阔的发展前景,而开发基于主动混合技术的多尺度、多维度的智能化制造系统将是硅胶加工领域未来的研究热点。

参考文献:

- [1] 朱晓敏. 有机硅材料基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 107-108.
- [2] YAN F H, ZHANG X B, LIU F, et al. Adjusting the properties of silicone rubber filled with nanosilica by changing the surface organic groups of nanosilica[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 75: 47-48.
- [3] AMJADI M, KYUNG K U, PARK I, et al. Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: a review[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(11): 1697-1698.

(下转第21页)