

3D打印在弹性体领域的应用

岳敏, 李红伟, 李海燕

(北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要:以弹性体为打印材料的3D打印技术为熔融沉积快速成型、立体光固化、选择性激光烧结和聚合物喷射。简介热塑性弹性体打印材料和热固性弹性体打印材料, 概述3D打印技术在弹性体制品生产中的应用, 综述3D打印技术在弹性体领域的发展和挑战。光硫化或光固化是橡胶领域3D打印技术的发展趋势。

关键词:3D打印技术; 弹性体; 增材制造

中图分类号:TP391.7; TQ330.6⁺6

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)10-0795-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.10.0795

3D打印技术是一种增材制造工艺,它是第3次工业革命的核心技术之一,能够满足未来制造业对快速化、个性化、一体化和轻量化的要求。该技术的三大支撑为软件、设备和打印材料。其中打印材料是3D打印的物质基础,也是限制其进一步发展的技术瓶颈。在弹性体制品领域,3D打印技术可用于制品的研发和直接生产。近年来,3D打印弹性体的研发得到广泛关注^[1]。

1 弹性体领域应用的3D打印技术

弹性体领域应用的3D打印技术主要有熔融沉积快速成型(FDM)技术、选择性激光烧结(SLS)技术、立体光固化(SLA)技术和聚合物喷射(PolyJet)技术。FDM技术在弹性体领域应用较多,原材料通常是长丝状的热塑性弹性体(TPE)。该技术工艺为丝状材料经挤出机加热熔融、挤出后沉积、凝固、冷却,是一种比较普适的3D打印技术。SLS技术基于粉末床,加热光源为激光。TPE粉末是应用较早,也是目前应用较多的SLS材料之一。在目前的SLS材料领域,通过添加微米/纳米填料或者浸渗等后处理方法制备复合打印材料,是提高SLS打印制品性能的热点。

SLA技术是基于液体池的光固化反应,在SLA

打印过程中,材料在可见光或激光或紫外(UV)光的照射下吸收能量,发生化学反应。PolyJet技术是基于平板喷射的光固化反应,打印材料目前一般为液态光敏树脂类或改性光敏树脂类,由光引发剂、聚合物活性单体与预聚体组成,加有光引发剂(光敏剂),经过一定波长(305~420 nm)的UV光照射后,光引发剂吸收能量,产生自由基或阳离子,活性预聚物活化,发生加成反应,双键转化为单键,发生交联反应^[2]。

2 3D打印弹性体材料

弹性体材料分为热固性弹性体和TPE。热固性弹性体主要指传统意义上的橡胶,包括不饱和橡胶如天然橡胶、丁苯橡胶和氯丁橡胶,以及饱和橡胶,如乙丙橡胶和硅橡胶等。TPE包括嵌段共聚型和共混型。目前,国内外已经应用3D打印技术成功打印出球鞋、自行车轮胎和汽车轮胎等弹性体制品。

2.1 TPE

TPE兼具塑料和橡胶的特性,常温下具备橡胶的高弹性,高温下又能像塑料一样塑化成型,适合采用FDM技术和SLS技术进行打印。

2.1.1 嵌段共聚型TPE

嵌段共聚型TPE由玻璃化温度(T_g)较低、具有弹性的橡胶段或软段和 T_g 或熔点(T_m)较高的塑料段或硬段组成。3D打印所用的典型TPE有聚氨酯类(TPU)、聚酰胺类(TPE-A)和聚苯乙烯类

作者简介:岳敏(1981—),女,辽宁凌源人,北京橡胶工业研究设计院有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶轮胎的检测分析及相关材料的研发与检测工作。

E-mail:nicoleyuemin@126.com

(TES)。

(1) TPU。TPU是由高极性的聚氨酯(PU)或聚脲段(硬段)与聚酯或聚醚段(软段)交替组成的嵌段共聚物。通常具有弹性好、硬度高、耐磨和耐油的特点。美国APS弹性体公司开发了一种粒料TPU——ZythaneTPU^[3],可以直接用于FDM打印机中替代昂贵的丝卷材料。该粒料具有良好的耐用性、耐化学介质性、柔韧性和易加工性,可广泛应用。英国FennerDrives公司研发了一种特殊配方的TPU打印材料——Ninjabflex柔性长丝。与非TPU材料相比,该公司生产的3D打印线材NinjaFlex具有优异的柔性和较低的粘性、易于喂料和打印、较长的产品使用寿命等特点。法国Sculpteo公司专门为SLS技术开发了一种全新的极细粉末材料——高弹性TPU,该TPU粉末材料很适于医疗和时尚等领域的3D打印制品。Sculpteo公司高弹性粉末TPU的邵尔A型硬度为65度,打印制品具备优异的弹性和较好的综合力学性能。此外,3D打印不需要构建支撑结构,其材料本身可构成支撑^[4]。K. C. Hung等^[5]合成了一种弹性的生物可降解TPU纳米颗粒,并采用一种特殊的3D打印技术来制造工程支架,该技术以聚氧化乙烯(PEO)为粘合增进剂,并从表面形态、降解率和力学性能对支架进行评价。这些支架可以播种软骨细胞,并培养软骨支架,该3D打印材料可广泛用于生物医学领域。

(2) TPE-A。TPE-A由高熔点结晶性硬段(聚酰胺)和非结晶性软段(聚酯或聚醚)组成。美国ALM公司开发的ALM TPE210-S是一种不溶于水的柔性白色粉末^[5],可100%回收。3D打印试片具有高撕裂强度和良好的耐磨性能,并且能够达到5倍伸长率。与TPU的3D打印制品相比,这种材料的3D打印制品的弹性、韧性和耐磨性都更好。这种打印材料可以打印密封件、垫片和柔性管道等。3D打印线材制造商美国Taulman3D公司开发了一种高度柔性3D打印材料——PCTPE^[6],是尼龙和TPE的共聚物。调节TPE段在共聚物中的含量,可以制得不同柔性的制品。PCTPE还有一个主要特点是不分层,这就意味着即使沿着打印纹路折叠也不会引起制品开裂、分层。该打印材料能够在所有可使用聚丙烯腈-丁二烯-苯乙

烯(ABS)材料的3D打印机中使用,打印出柔性制品。Taulman3D公司称,PCTPE材料可以用来打印耐用假肢、Cosplay服饰、手机外壳以及柔性实用/工业零部件等,使用范围十分广泛。

(3) TES。TES通常以聚丁二烯橡胶段为软段、以聚合苯乙烯段等为硬段。李志扬等^[7]将聚丁二烯橡胶加入到苯乙烯与丙烯腈混合树脂中,采用连续本体法制备了一种新型的3D打印材料,该材料可在230~270℃范围内进行3D打印,并且适用于现有的大多数FDM技术3D打印机。

中国科学院化学研究所发明了一种橡胶段含量大的聚烯烃多相共聚物树脂3D打印材料^[7-13]。其中共聚物树脂由丙烯均聚物和交联的乙烯-丙烯-二烯烃共聚物橡胶组成。共聚物树脂制备时,利用载体型Ziegler-Natta催化剂顺序催化丙烯单体均聚合和乙烯/丙烯/二烯烃单体共聚合。这种打印材料的橡胶段质量分数高达0.7以上,且聚合物为颗粒状,粒子直径为50~1500μm。加入热稳定剂,该聚合物树脂颗粒可以3D打印出高抗冲和高韧性的制品。

2.1.2 共混型TPE

共混型TPE是弹性体与塑料在一定条件下通过机械共混法制备的热塑性弹性体。中国傲趣科技公司发明了一种高软性弹性3D打印橡胶线材——Pop Rubber^[14],其除具有优异的弹性和韧性外,还兼具优良的耐磨性、耐温性、着色性和防水性,且环保无毒。该公司还推出了邵尔A型硬度为10~60度的定制TPE产品。该TPE由TPU、聚乳酸和聚羟基脂肪酸酯等复合加工而成,该TPE除具有橡胶的高弹性、高韧性和高强度外,还具有优良的耐磨性、耐温性、着色性、耐候性和防水性,且环保无毒、加工性能优异,无须硫化,适用于国内外的FDM技术3D打印机,可用于众多领域,例如电子产品、汽车配件、母婴用品、服饰配饰和运动用品等的3D打印。

方禄辉等^[15]将聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯材料(SBS)与ABS进行熔融共混,研究了两种不同结构SBS及其用量对ABS/SBS共混物流变性能和力学性能的影响。结果表明,ABS/SBS共混物的韧性提高,当SBS的质量分数为0.10时,共混物的耐屈挠性能保持率和拉伸强度保持率分别在85%和

80%以上,可较好地满足3D打印对材料流动性、熔体强度和韧性等要求。

2.2 热固性弹性体

2.2.1 光固化弹性体

PU和丙烯酸基聚合物都可作为光固化弹性体。虽然市售的类橡胶材料的硬度范围很宽,但是力学性能却远低于大多数传统的橡胶。日本Kuraray有限公司研制的UV固化丙烯酸弹性体兼具固化性和柔软性^[16],通过控制弹性体部分和光固化性部分的相对分子质量及排列,同时实现了固化性和柔软性。打印制品具备耐冲击性、透明性、耐候性和柔软性。

2.2.2 硅橡胶

硅橡胶在室温下可以挤出和固化。Y. Jin等^[17]采用红外-激光实验装置快速固化硅橡胶材料,研究了空气压力、喷嘴尺寸和速度以及打印层厚度对硅橡胶3D打印的影响。试验表明,高速固化的热固化硅橡胶具有直接用于3D制造的发展潜力。

德国瓦克集团公司有机硅部开发了一种3D打印技术^[18-21],但使用的是玻璃打印床以及一种特殊的硅橡胶材料,该材料具有很高的粘稠度并且对UV光很敏感。在3D打印过程中,类似喷墨打印机的打印头会在玻璃打印床上用硅橡胶的微小液滴先铺设一薄层,然后用UV光对其进行硫化,同时再铺设另一薄层;每一薄层铺设的同时其下面一薄层硫化,该过程重复进行,直到目标打印完成。最终打印出来的硅橡胶制品具有光滑的表面,与传统方法制造的硅橡胶制品完全一样,具有耐热性,是完全生物相容和透明的。该技术的关键是采用专用的小打印喷嘴,以非常小的硅橡胶液滴进行打印。因为硅橡胶小液滴需要精确地滴至相应位置,所以标准的3D打印软件无法满足要求,需要专门的3D打印软件。当第1层硅橡胶打印时,硅橡胶液滴会先汇成一条条细行,UV光需要在不到1 s的时间内将其硫化,即UV光的照射会使硅橡胶分子相互交联而形成固态、柔软的弹性体材料。

2.2.3 弹性体胶乳

弹性体胶乳是一种纳米级弹性体粒子悬浮在水中的材料。M. Lukic等^[22]对弹性体胶乳用于3D打印材料进行了研究,探讨弹性体胶乳的表面张力和粘度对打印的影响,并将打印数值带入打

印方程式,以确定打印的可行性。结果表明,液体胶乳材料作为PolyJet技术的3D打印材料具有巨大的开发潜力。但是,用于打印的弹性体胶乳的配方仍然需要进行一定的调整,例如对弹性体胶乳进行稀释及在其中加入表面活性剂等。英国Tamicare公司正在开发一种先进的服装3D印技术——Cosyflex^[23],该技术采用各种类型的液体材料,如天然橡胶、合成橡胶胶乳以及PU等为打印材料。

3 3D打印在弹性制品生产中的应用

3.1 产品研发

目前3D打印的快速原型制作已经广泛应用于汽车轮胎制造业,如韩国韩泰轮胎公司借助于3D打印机可以在七八个小时内按计算机辅助设计图打印出实物轮胎^[24],避免产品研发过程中样胎制作的高成本和长周期,同时在概念设计过程中也使用了3D打印技术,以便在部门间更好地交流,并提高设计数据的安全性。

3.2 直接打印产品或打印模具

弹性体制品的加工通常需要使用模具,而模具制造成本高、耗时长,不适合小批量生产。3D打印由于其灵活性而成为小批量制造产品或模具的一种有效方法。英国西部大学^[25]针对直接3D打印产品与先3D打印模具再制备产品两种方法制造了智能打印装置,并进行了对比,这两种方法各有利弊。3D打印技术直接用于打印弹性体功能件的需求有力促进了3D打印弹性体材料的开发^[26-27]。

4 3D打印技术在弹性体领域的发展与挑战

《中国橡胶工业强国发展战略研究》规划并制定了中国橡胶工业“十三五”(2016—2020年)和“十四五”(2021—2025年)这10年的发展战略、方针和政策,在重大科技开发和建设项目中,“3D打印汽车用热塑性弹性体胶管”预计在“十四五”期间完成,“3D打印技术在乳胶制品模型设计上的应用”预计在“十三五”到“十四五”期间完成。目前的弹性体打印材料还没有传统意义上的橡胶材料。橡胶制品要实现3D打印必须突破下述几个技术难题。

(1)在材料开发方面需要有革命性的突破。

(2)将硫化工艺融入到3D打印技术中,即在打印过程中能实现硫化。

(3)突破橡胶制品结构的非组合化,如实现轮胎的一体化。

由于节能减排的要求,橡胶制品的硫化已逐渐出现激光硫化、辐射硫化和微波硫化技术,相信光硫化或光固化3D打印橡胶材料是一个发展趋势,具有光明的前景^[28-30]。

参考文献:

- [1] Dimitrov D, Schreve K, Beer N D. Advances in Three Dimensional Printing—State of the Art and Future Perspectives[J]. Rapid Prototyping Journal, 2006, 12 (3) : 136-147.
- [2] Takashi Ito, Haglwara Ozal. Rapid Prototyping Resin Compositions[P]. USA:USP 8 293 810 B2, 2012-10-23.
- [3] Anon. APS弹性体公司为3D打印提供热塑性聚氨酯[J]. 石油化工, 2015, 44 (8) : 918-918.
- [4] Scott J G. Sculpteo Introduces Their New Flexible Thermoplastic Polyurethane Material[OL]. <https://3dprint.com/114382/sculpteo-flexible-material/>. 2016-01-08.
- [5] Hung K C, Tseng C S, Hsu S H. Synthesis and 3D Printing of Biodegradable Polyurethane Elastomer by a Water-based Process for Cartilage Tissue Engineering Applications[J]. Advanced Healthcare Materials, 2014, 3 (10) : 1578-1587.
- [6] Anon. Advanced Laser Materials. Elastomers TPE 210-S[OL]. <http://alm-llc.com/products/TPE.2015-09-10>.
- [7] 李志扬, 聂富强, 钟明成, 等. 一种基于3D打印新型ABS材料的制备方法[P]. 中国:CN 103626927A, 2014-03-12.
- [8] Norazman F, Hopkinson N. Effect of Sintering Parameters and Flow Agent on the Mechanical Properties of High Speed Sintered Elastomer[J]. Journal of Manufacturing Science & Engineering, 2014, 136 (6) : 368-378.
- [9] Ellis A, Hartley L, Hopkinson N. Effect of Print Density on the Properties of High Speed Sintered Elastomers[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2015, 46 (9) : 1-4.
- [10] Anon. Taulman3D发布了其最新的高度柔性3D打印材料PCTPE[OL]. <http://3d.laserfair.com/3d-print-supplies/2014/1217/57174.html>. 2014-12-17.
- [11] 谢劲能, 祝君. 一种软性弹性3D打印橡胶耗材及其制备方法[P]. 中国:CN 104004377A. 2014-08-27.
- [12] Levy G N, Martinoni R, Schindel R, et al. Controlled Local Properties in the Same Part with Sintaflex a New Elastomer Powder Material for the SLS Process[A]. 16th Solid Freeform Fabrication Symposium[C]. Austin: University of Texas, 2005: 197-207.
- [13] 董金勇, 牛慧, 秦亚伟, 等. 一种可用于3D打印的高橡胶含量的聚丙烯多相共聚物树脂及其制备方法和应用[P]. 中国:CN 103992560A, 2014-08-20.
- [14] Pop Bit. 傲趣科技3D打印服务: 橡胶软胶柔性弹性Flexible耗材软硅胶等[OL]. http://blog.sina.com.cn/s/blog_63f810840102vd3i.html. 2015-04-11.
- [15] 方禄辉, 孙东成, 曹艳霞, 等. SBS对3D打印ABS性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2015 (9) : 54-58.
- [16] Anon. 可乐丽开发出可3D打印的透明柔软光固化弹性体[J]. 橡塑技术与装备, 2015, 41 (22) : 106.
- [17] Jin Y, Plott J, Shih A J. Extrusion-based Additive Manufacturing of the Moisture-cured Silicone Elastomer[A]. 26th Solid Freeform Fabrication Symposium[C]. Austin: University of Texas, 2015: 308-317.
- [18] Scott J G. Wacker Announces New Silicone 3D Printing Technology[OL]. <https://3dprint.com/88316/wacker-3d-printed-silicone/>. 2015-08-11.
- [19] Stieghorst J, Bondarenkova A, Burblies N, et al. 3D Silicone Rubber Interfaces for Individually Tailored Implants[J]. Biomedical Microdevices, 2015, 17 (3) : 1-10.
- [20] Stieghorst J, Majaura D, Wevering H, et al. Toward 3D Printing of Medical Implants: Reduced Lateral Droplet Spreading of Silicone Rubber under Intense IR Curing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (12) : 8239-8246.
- [21] Johnson D, Fong J W. Method of Making a 3D Object from Photocurable Compositions Containing Reactive Polysiloxane Particles[P]. USA:USP 8 182 882 B2, 2012-05-22.
- [22] Lukic M, Clarke J, Tuck C, et al. Printability of Elastomer Latex for Additive Manufacturing or 3D Printing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133 (4) : 3-7.
- [23] 何文卿. Tamicare: 3D打印纺织成品[J]. 国际纺织导报, 2014, 42 (7) : 52-52.
- [24] Tatiana. Our 3D Printing Material Rubber-like Will Stay![OL]. <https://i.materialise.com/blog/our-3d-printing-material-rubber-like-will-stay/>. 2013-09-06.
- [25] Wiles Peter. 3D Printing and Fabrication of “Smart” Responsive Devices: A Comparative Investigation[A]. NIP & Digital Fabrication Conference. Louisville, Kentucky: 2009: 795-798.
- [26] Teramoto K, Kuroishi Y, Yamashita M. A Fundamental Framework for Elastomer Machining[A]. Manufacturing Systems Division Conference. The Japan Society of Mechanical Engineers, Japan: 2009: 89-90.
- [27] 艾伦·厄尔德曼. 用于翻新轮胎的设备和方法[P]. 中国: CN 104159727A, 2014-11-19.
- [28] 许家冀, 韩凯, 张继川. 3D打印用聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (7) : 414-417.
- [29] Moore J P, Williams C B. Fatigue Characterization of 3D Printed Elastomer Material[A]. 23th Solid Freeform Fabrication Symposium[C]. Austin: University of Texas, 2012: 641-653.
- [30] Kuang X, Chen K, Dunn C K, et al. 3D Printing of Highly Stretchable, Shape-memory and Self-healing Elastomer toward Novel 4D Printing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (8) : 7381-7388.

收稿日期: 2019-04-29