

基于粉体喂料3D打印机的热塑性聚氨酯弹性体成型工艺参数研究

汪传生,蔡 宁*,边慧光,晁宇琦,王虎子,张 伟

(青岛科技大学 机电工程学院,山东 青岛 266061)

摘要:基于粉体喂料3D打印机,以拉伸强度为试验指标,采用正交试验方法确定了颗粒状热塑性聚氨酯弹性体的最佳成型工艺参数为:机筒温度 215 ℃,螺杆转速 $8 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,喷头温度 230 ℃,打印平台温度 45 ℃。通过打印轮胎和蜂窝状模型验证了最佳成型工艺参数的合理性。

关键词:粉体喂料3D打印机;热塑性聚氨酯弹性体;成型工艺参数;差示扫描量热分析

中图分类号:TQ334.1;TQ330.6⁺.6

文章编号:1000-890X(2019)02-0138-04

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.02.0138

伴随着工业4.0,出现了一个新兴技术——3D打印。作为一项制造业颠覆性技术,3D打印逐渐成为世界各国抢占未来先机的焦点^[1-3]。苏州高新区旅游景区以建筑垃圾为原料打印出27所厕所,实现了低碳环保的理念;米其林用聚酰亚胺为原材料成功打印出轮胎。目前,3D打印已成功打印出球鞋等橡胶产品,并在军工、航天、医学、建筑等领域应用于高端单件的生产。

本工作基于青岛科技大学汪传生等^[4]自主研发的粉体喂料3D打印机(如图1所示),研究热塑性聚氨酯弹性体(TPU)的最佳成型工艺参数,并对其合理性进行试验验证。

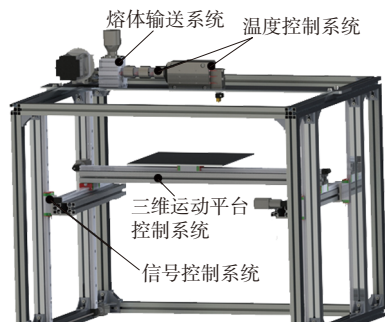


图1 粉体喂料3D打印机总装配示意

作者简介:汪传生(1960—),男,安徽安庆人,青岛科技大学教授,博士,主要从事高分子材料加工机械的教学和科研工作。

*通信联系人(CNqust@126.com)

1 实验

1.1 主要原材料

TPU,牌号为92-A,3D打印专用物料,比利时Materialise NV公司产品。

1.2 主要设备和仪器

QUST-350型粉体喂料3D打印机,青岛科技大学自主研发产品;ZRPC-300型破碎机,宁波中瑞阳塑料机械有限公司产品;DB-1型真空干燥箱,沈阳智诚科技有限公司产品;STA449 F3型差示扫描量热仪(DSC),德国耐驰仪器制造有限公司产品;HY-10080型微机控制电子万能材料试验机,上海衡翼精密仪器有限公司产品。

1.3 试样制备

粉碎:将大小不均的TPU颗粒物料放入粉碎机粉碎,重复操作3遍,得到均匀细化的TPU颗粒物料。

烘干:将粉碎后的TPU颗粒物料均匀平铺在试验托盘上,置于干燥箱内干燥,温度为85 ℃,时间为4 h。

挤出:将烘干后的均匀TPU颗粒物料放入粉体喂料3D打印机喂料筒,按照预先设置好的工艺参数进行试样的打印。

熟化处理:将3D打印试样熟化处理3 d,然后进行性能测试。

1.4 性能测试

TPU试样拉伸性能采用微机控制电子万能材料试验机进行测试,拉伸速率为 $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,拉伸试样的尺寸如图2所示,拉伸试样实体如图3所示。

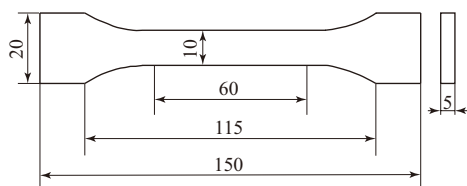


图2 拉伸试样尺寸



图3 拉伸试样实体

2 结果与讨论

2.1 DSC分析

TPU的DSC曲线如图4所示。

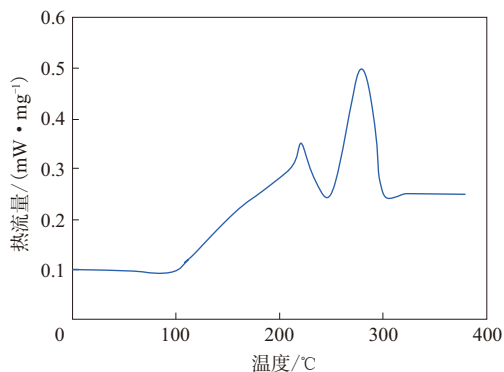


图4 TPU的DSC曲线

从图4可以看出:温度为 215°C 时,TPU的DSC曲线结束上升趋势而呈现下降趋势,表明TPU玻璃化转变,发生吸热反应;继续升温至 245°C ,TPU的DSC曲线降至低点,说明TPU出现结晶现象,发生放热反应,之后DSC曲线上升;当温度升至 280°C 时,TPU的DSC曲线出现最高峰,之后曲线直线下降,表明TPU发生分解反应;升温至 300°C ,TPU

的DSC曲线呈水平状,说明TPU分解完成,趋于稳定。根据DSC曲线得出TPU的熔融温度范围为 $210\sim 225^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 工艺参数确定

2.2.1 试验设计

粉体喂料3D打印机使用时,在TPU塑化挤出过程中,3个加热圈套在机筒上,促使螺旋挤出过程中物料完全塑化达到熔融状态,通过流道到达喷头装置,然后将打印平台调整到适当温度,由喷嘴连续不断地挤出细丝在平台层层堆积。

本研究从众多影响因素中选择4个主要影响成型后坯体的因素——机筒温度、螺杆转速、喷头温度、平台温度进行重点探讨。为了确保试验精准,每个因子选择3个水平进行正交试验,如表1所示。

表1 正交试验因子水平表

因 子	水平		
	1	2	3
机筒温度/ $^{\circ}\text{C}$	195	215	240
螺杆转速/ $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	3	8	15
喷头温度/ $^{\circ}\text{C}$	200	220	230
平台温度/ $^{\circ}\text{C}$	45	55	60

本次正交试验采用直观分析极差法,由于试验结果中拉伸强度变化趋势非常明显,因此将其作为试验指标。

$$R_j = \max(\overline{K}_{j1}, \overline{K}_{j2}, \dots, \overline{K}_{jm}) - \min(\overline{K}_{j1}, \overline{K}_{j2}, \dots, \overline{K}_{jm})$$

式中 R_j ——第 j 列因子的极差,即第 j 列因子各水平下平均指标值的最大值与最小值之差;

$\overline{K}_{jm}$ ——第 j 列因子 m 水平所对应试验指标和的平均值。

R_j 可以反映第 j 列因子所得试验指标的变化幅度, R_j 越大,表明该因子对试验的影响越大,可以通过分析 R_j 的大小判断各因子对试验影响的重要程度。 $\overline{K}_{jm}$ 的大小可以判断第 j 列因子的最优水平和各因子的最优组合。

正交试验安排如表2所示。

2.2.2 结果分析

试验数据直观分析结果如表3所示。

从表3可以看出,机筒温度极差最大,说明机

表2 正交试验安排

试验编号	机筒温度/℃	螺杆转速/(r·min ⁻¹)	喷头温度/℃	平台温度/℃	拉伸强度/MPa
1	195	3	200	45	29.5
2	195	8	220	55	32.9
3	195	15	230	60	33.1
4	215	3	220	60	35.8
5	215	8	230	45	38.6
6	215	15	200	55	37.4
7	240	3	230	55	36.2
8	240	8	200	60	34.1
9	240	15	220	45	32.8

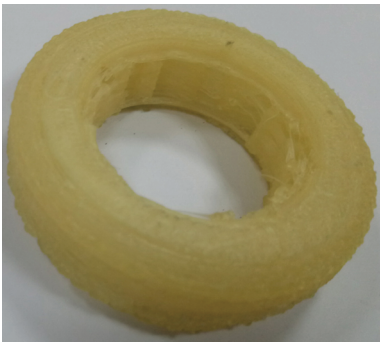
表3 试验数据直观分析结果

项 目	机筒温度/℃	螺杆转速/(r·min ⁻¹)	喷头温度/℃	平台温度/℃	拉伸强度/MPa
试验编号					
1	1	1	1	1	29.5
2	1	2	2	2	32.9
3	1	3	3	3	33.1
4	2	1	2	3	35.8
5	2	2	3	1	38.6
6	2	3	1	2	37.4
7	3	1	3	2	36.2
8	3	2	1	3	34.1
9	3	3	2	1	32.8
均值1	31.833	33.833	33.667	33.633	
均值2	37.267	35.200	33.833	35.500	
均值3	34.367	34.433	35.967	34.333	
极差	5.343	1.367	2.300	1.867	

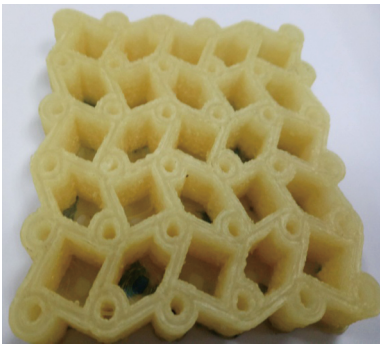
筒温度是TPU成型工艺的关键影响因素,喷头温度对成型坯体影响也较大。分析原因在于螺杆机筒内温度很低时,TPU在机筒内冷却过快,流动粘性变差甚至可能导致坯体打印不成型;当机筒温度过高时,TPU发生分解,有可能发生物料碳化现象。表3中5[#]试验拉伸强度38.6 MPa最大,对应表2得出:当机筒温度为215℃、螺杆转速为8 r·min⁻¹、喷头温度为230℃、打印平台温度为45℃时,TPU的拉伸强度最高,为最佳成型工艺参数。

2.2.3 试验验证

以打印轮胎和蜂窝状模型[分别如图5(a)和(b)所示]为例,对最佳成型工艺参数的合理性进行试验验证,除去粉体喂料打印机在打印过程中存在一定的残余废料、打印产品略粗糙外,采用最佳成型工艺参数打印的产品精度误差在允许范围内。



(a) 轮胎



(b) 蜂窝状模型

图5 TPU成型实体

3 结论

基于粉体喂料3D打印机,以拉伸强度为试验指标,采用正交试验方法确定了TPU的最佳成型工艺参数为:机筒温度 215℃,螺杆转速 8 r·min⁻¹,喷头温度 230℃,打印平台温度 45℃。通过打印轮胎和蜂窝状模型验证了最佳成型工艺参数的合理性。

参考文献:

[1] Seyeon Hwang, Nam Soo Kim. Thermo-mechanical Characterization of Metal Polymer Composite Filaments and Printing Parameter Study for Fused Deposition Modeling in the 3D Printing Process[J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44 (3): 771-777.

[2] 李牧瑶,高宇,郭艺烁,等. 可低温打印的新型聚酯型3D打印材料的合成与性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (5): 538-542.

[3] 袁建鹏. 3D打印用特种粉体材料产业发展现状与趋势[J]. 新材料产业, 2013, 2 (12): 19-24.

[4] 汪传生,边慧光,晁宇琦,等. 一种用于金属低温3D打印材料的制备及其打印成型方法[P]. 中国:CN 106334792A, 2017-01-18.

收稿日期:2018-10-16

Molding Process Parameters on Thermoplastic Polyurethane Elastomers for Powder Feeding 3D Printing

WANG Chuansheng, CAI Ning, BIAN Huiguang, CHAO Yuqi, WANG Huzi, ZHANG Wei

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: Based on the powder feeding 3D printer, using tensile strength as an index, the best molding process parameters of granular thermoplastic polyurethane elastomers were determined by the orthogonal test method as follows: barrel temperature 215 °C, screw speed 8 r · min⁻¹, nozzle temperature 230 °C, and print platform temperature 45 °C. The best molding process parameters were verified by printing tire and honeycomb model.

Key words: powder feeding 3D printer; thermoplastic polyurethane elastomer; molding process parameter; differential scanning calorimetry

• 国内外动态 •

合成橡胶产业化关键技术获突破 国家重点研发项目——合成橡胶产业化关键技术取得阶段性成果,在星形支化丁基/溴化丁基橡胶合成、双B级轮胎制备技术等核心技术领域实现重大技术突破。这些“重量级”技术提升了我国轮胎产业的整体水平,工业化应用后将使我国轮胎产业跻身世界一流行列。

该项目由中国石油石油化工研究院牵头,中国科学院长春应用化学所、大连理工大学、清华大学、山东金宇实业股份有限公司、怡维怡橡胶研究院、浙江信汇新材料股份有限公司7家国内橡胶领域的科研机构 and 高校共同承担。

星形支化丁基橡胶/溴化丁基橡胶是我国轮胎产业高端化过程中延长硫化胶囊寿命、减小气密层厚度迫切需要的橡胶品种。星形支化丁基橡胶是丁基橡胶的高端产品,其生产技术难度大、条件苛刻、聚合温度近-100 °C,国内一直没有成熟的技术和产品。项目团队从聚合原料、聚合工艺、聚合配方3个层面展开攻关,突破了淤浆法丁基橡胶聚合技术,采用阴离子聚合技术和理论,为阳离子丁基橡胶聚合制备了具有淤浆稳定功能的系列支化剂,开发出一整套淤浆法星形支化丁基橡胶

制备技术。

此外,经过艰苦攻关,科研人员率先在国内发现了丁基橡胶溴化反应的动力学规律与调控机理,开发出控制溴取代位和提高溴利用率的新工艺,使溴化丁基橡胶仲位溴选择性由84.2%提升到97%。

硫化胶囊是轮胎制造成型的核心部件,对轮胎质量和成本有重要影响。目前国内硫化胶囊的反复使用次数约为450次,与国外先进水平相比尚有很大差距,也导致国内制造的轮胎比国外先进的双B级轮胎要差2~3个等级。

项目组针对星形支化丁基橡胶产品的结构特点,在加工理论上进行创新,研究出耐高温、耐屈挠的星形支化丁基橡胶硫化胶囊配方,使其平均使用寿命延长15%以上,达到527次。针对轮胎滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能不能同时提高的“魔三角”问题,项目组通过建立橡胶及填料微观结构与胎面胶滚动阻力、抗湿滑性能和干湿地操控性能的相互关系,开发了滚动阻力、抗湿滑性能的胎面胶配方平衡调控技术,制备的225/55ZR16规格轮胎的滚动阻力和抗湿滑性能双双达到B级要求。

(摘自《中国化工报》,2018-12-13)