

DOI: 10.11973/jxgccl201812009

海藻酸钠/明胶溶液 3D 低温沉积成形线材的尺寸精度

曹武举^{1,2}, 马志勇^{1,2}, 刘安邦^{1,2}, 张家彬¹

(宁波大学 1. 机械工程与力学学院, 2. 浙江省零件轧制成形技术研究重点实验室, 宁波 315211)

摘要: 以海藻酸钠/明胶溶液为打印材料, 采用 3D 低温沉积成形(LDM)技术在 6 °C 成形环境下打印成线材, 对比研究了挤出压力、溶液黏度和喷头速度对试验得到的和理论计算得到的挤出胀大率和挤出拉伸率的影响, 确定了最佳打印参数, 并探讨了在最佳打印参数下打印件的尺寸精度。结果表明: 线材的挤出胀大率随溶液黏度的增加而减小, 随挤出压力的增加而增大, 挤出拉伸率随喷头速度的增加而增大; 最佳打印参数为溶液黏度 1.26 Pa·s、挤出压力 80 kPa、喷头速度 8 mm·s⁻¹, 此时线材的成形效果较好, 试验值和理论计算值的相对误差最小; 在最佳打印参数下, 基于挤出胀大率和挤出拉伸率的理论计算结果对打印件尺寸进行调整, 调整后打印出的矩形件和空心圆环实际尺寸与设计尺寸的相对误差小于 5%, 打印精度较高。

关键词: 海藻酸钠/明胶溶液; 低温沉积成形(LDM); 打印参数; 挤出胀大率; 挤出拉伸率

中图分类号: TH161; TH145.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2018)12-0042-05

Dimensional Accuracy of 3D Low-Temperature Deposition Manufactured Wire with Sodium Alginate/Gelatin Solution

CAO Wujun^{1,2}, MA Zhiyong^{1,2}, LIU Anbang^{1,2}, ZHANG Jiabin¹

(1. Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, 2. Zhejiang Provincial Key Lab of Part Rolling Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: With sodium alginate/gelatin solution as printing material, 3D low-temperature deposition manufacturing (LDM) technique was applied to print wires in the forming environment at 6 °C. The effects of extrusion pressure, solution viscosity and nozzle speed on extrusion swell rates and extrusion stretching rates obtained by experiment and theoretical calculation were studied and compared. The optimum printing parameters were obtained. The dimensional accuracy of the printed parts with the optimum printing parameters was discussed. The results show that the extrusion swell rate of the wire decreased with the solution viscosity increasing and increased with the extrusion pressure increasing; the extrusion stretching rate increased with the increase of the nozzle speed. The optimum printing parameters were listed as follows: solution viscosity of 1.26 Pa·s, extrusion pressure of 80 kPa and nozzle speed of 8 mm·s⁻¹. With this process, the forming effect of the wire was relatively good, and the relative error between tested and theoretical values was the minimum. With the optimum printing parameters, the dimensions of printed parts were adjusted on the basis of theoretical calculation of extrusion swell rate and extrusion stretching rate. After the adjustment, the relative errors between the actual and designed size of the printed rectangular part and hollow ring were below 5%, indicating a relatively high printing accuracy.

Key words: sodium alginate/gelatin solution; low-temperature deposition manufacturing (LDM); printing parameter; extrusion swell rate; extrusion stretching rate

收稿日期: 2017-11-30; 修订日期: 2018-11-15

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51305213); 2016 年浙江省新苗人才计划项目(R405069)

作者简介: 曹武举(1990—), 男, 河南平顶山人, 硕士研究生

导师: 马志勇副教授

0 引言

3D 打印是应用较为成熟的一种快速原型制造(RP)技术。随着生物科技与 3D 打印技术的紧密结合, 生物 3D 打印技术得到了广泛研究和应用。其

中,生物 3D 低温沉积成形(LDM)技术因打印材料内部自有的孔隙结构及该技术对打印微型结构的控制能力较强,而在生物支架、细胞打印等方面得到了广泛应用^[1-2]。海藻酸钠具有生物适应性、溶解和定型条件简单等特点,采用 LDM 技术打印的海藻酸钠凝胶支架或细胞得到了越来越多的研究和应用^[3]。凝胶支架的孔隙结构及形态是 3D 打印成形质量的重要指标,因此打印精度是影响支架性能的重要因素。

目前,国内外学者在海藻酸钠凝胶材料及 3D 打印工艺对生物支架成形质量的影响方面进行了较多研究^[4-7],研究内容主要集中在原料配比对成形支架力学性能的影响以及 3D 打印技术对成形支架结构外观的影响等方面,但并未在打印工艺参数对打印件尺寸精度的影响方面进行深入研究;在实际应用中,往往需要给出计算公式对尺寸进行打印前的预测并提供工艺参数作为数据参考。戴元坎等^[8]研究认为:黏弹性流体在由大直径通道流动到小直径通道时会因入口收敛而发生拉伸变形,且在流动中会因剪切应力和法向应力差而发生剪切变形;当流体在通道内流动时,这些弹性势能会得到一定的释放、松弛。当黏弹性流体离开通道(喷嘴)时剩余弹性势能会得到完全释放,导致出现挤出胀大现象^[9]。研究表明,海藻酸钠与明胶具有很好的相容性,将二者的水溶液按不同比例混合后,可以得到不同黏度的混合溶液^[10-11]。因此,作者在 6℃、不同工艺参数下将不同比例混合的海藻酸钠/明胶溶液打印成线材,建立了线材挤出胀大率、挤出拉伸率与打印工艺参数的关系式并进行了试验验证,确定了最佳打印参数,并探讨了最佳打印参数下打印件的尺寸精度。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验原料为海藻酸钠粉末和明胶颗粒,均为工业级,由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供。结合相关文献^[10-11]及前期试验结果配制海藻酸钠/明胶溶液:在 40℃下分别配制质量分数为 3.5% 的海藻酸钠溶液和质量分数为 8.0% 的明胶溶液,将海藻酸钠溶液和明胶溶液按不同比例混合,得到不同黏度的海藻酸钠/明胶溶液。以海藻酸钠/明胶溶液为打印材料,使用 SHOTMASTER 200DS-s 型 3D 打印平台,采用气动式注射方法打印出长度为 50 mm 的连续线材,其外观如图 1 所示,气动式注射系统如图 2 所示。为了使线材能快速定型,对打印平台进行改

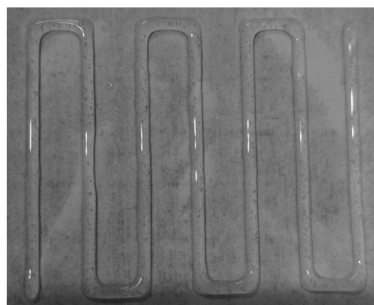


图 1 打印线材的外观

Fig.1 Appearance of printed wire

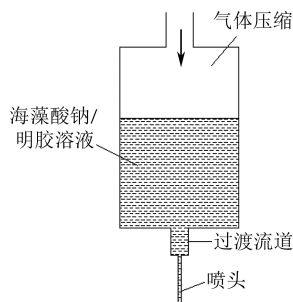


图 2 气动式注射系统示意

Fig.2 Schematic of pneumatic injection system

造以实现水冷低温控制,温度控制在 6℃,喷头内径 0.68 mm,喷头长度为 13 mm,喷头与打印平台的距离为 0.70 mm。使用 MCR302 型智能高级旋转式流变仪测得打印前海藻酸钠/明胶溶液的黏度分别为 0.05, 0.50, 1.00, 1.26, 1.46 Pa·s;利用 DA5001 型真空高压气泵,将挤出压力分别控制在 40, 60, 80, 100, 120 kPa,喷头出口与进口压降比为 0.044;喷头速度(初始设定的喷头移动速度)分别为 6, 7, 8, 9, 10 mm·s⁻¹。当海藻酸钠/明胶溶液挤出喷头后,在温度为 6℃的成形环境中逐渐变成凝胶,从而实现挤出后的快速成形。

1.2 试验方法

使用 Scout Pro 型精密电子秤,应用定长称重法测试线材的平均质量;采用 OGP ZIP250 型光学测径仪测量凝胶挤出喷嘴时的直径。计算挤出胀大率和挤出拉伸率,计算公式分别为

$$B = \frac{D_0}{D} = \left(\frac{400m}{\pi\rho LD} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$$\theta = \frac{D_0 - d}{D_0} = \left[1 - \left(\frac{400m}{\pi\rho L} \right)^{1/2} \right] D_0 \quad (2)$$

式中: B 为线材的挤出胀大率; θ 为线材的挤出拉伸率; m 为线材的平均质量; ρ 为溶液密度; L 为线材的长度; D 为喷头内径; D_0 为挤出物直径; d 为线材成形后的直径。

根据流体胀大基本原理,挤出胀大率与喷头入

口压力、溶液黏度及松弛时间等因素有关^[12-13]。根据梁基照^[14]关于混合流体挤出胀大的研究进行以下假设:(1)流体在挤出流动过程中不可压缩并且为等温流动状态;(2)忽略惯性力和重力等对流体的影响;(3)在离开喷头时流体存储应力的消除和弹性变形的恢复是瞬时的,只用一个松弛时间的 Maxwell 模型进行描述。基于以上假设,引用赵良知等关于聚物流体的挤出胀大方程^[15]进行挤出胀大率理论计算公式的推导。聚物流体的挤出胀大方程为

$$B_t = \left[3(1 + K^2 S_R^2)^{1/3} - \frac{6}{7}(1 + K^2 S_R^2)^{-2/3} \right] \times \exp\left(-\beta \frac{\eta L^2}{\Delta p \lambda r^2}\right)^{1/2} \quad (3)$$

$$K = \frac{4n}{3n+1} \tan \alpha \quad (4)$$

式中: B_t 为理论挤出胀大率; S_R 为可恢复弹性形变; K 为流体喷头入口收敛系数; r 为喷头内半径; λ 为松弛时间; η 为聚物流体黏度; Δp 为喷头出入口端的压降; n 为非牛顿流体指数; β 为非负常数; α 为流体喷头入口收敛锥角。

根据 Lodge 关于 S_R 的定义^[16]及高分子流体黏弹性原理,可知

$$S_R = \frac{\Delta p r \lambda}{2l \eta} \quad (5)$$

$$\Delta p = \mu p_0 \quad (6)$$

式中: l 为喷头长度; μ 为喷头出口与进口压降比; p_0 为挤出压力。

联立式(3)、式(4)、式(5)和式(6),即可得到挤出胀大率的理论计算公式,代入各参数,即可得到理论挤出胀大率。

线材挤出拉伸率的理论计算公式为

$$\theta = \frac{D_0 - d}{D_0} = 1 - \frac{2}{D_0} \sqrt{\frac{Q}{\pi |v - v'|}} \quad (7)$$

$$v' = \frac{4Q}{\pi D^2} - \frac{4Q}{\pi D_0^2} \quad (8)$$

式中: Q 为流体体积; v 为喷头速度; v' 为喷头内与喷头外溶液挤出速度差值。

海藻酸钠/明胶溶液为非牛顿流体,在圆管中的流动符合流体圆管层流基本规律,其流体体积计算公式为

$$Q = \frac{\pi r^3}{\tau_0^3} \int_0^{\tau_0} f(\tau) \tau^2 d\tau \quad (9)$$

$$\tau_0 = \frac{\Delta p r}{2l} \quad (10)$$

式中: τ 为剪切应力; $f(\tau)$ 为剪切速率函数; τ_0 为喷头内壁剪切应力。

海藻酸钠/明胶溶液符合幂律流体特性,其剪切速率函数为幂律流体图形函数,其表达式为

$$f(\tau) = \left(\frac{\tau}{P} \right)^{1/n} = \left(\frac{\tau \gamma^{n-1}}{\eta} \right)^{1/n} \quad (11)$$

式中: P 为流体稠度系数; γ 为流体剪切速率。

将式(11)、式(12)代入式(10),积分后得:

$$Q = \frac{\pi n}{3n+1} r^{(3n+1)/n} \left(\frac{\Delta p}{2Pl} \right)^{1/n} \quad (12)$$

联立式(7)、式(8)和式(12)即可得到理论挤出拉伸率的计算公式,代入各参数,即可计算得到理论挤出拉伸率。

2 试验结果与讨论

2.1 溶液黏度对挤出胀大率的影响

由图 3 可知:在挤出压力 80 kPa、喷头速度 $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 下,线材的挤出胀大率随着溶液黏度的增加逐渐减小,这是由于黏度的增加意味着流动性的降低,产生的运动阻力使溶液在喷头中可以释放出更多的弹性势能,而在挤出喷头后弹性势能的恢复减小,导致线材的挤出胀大率减小;在不同溶液黏度下,试验得到的挤出胀大率与理论挤出胀大率的相对误差在 15% 之内;当溶液黏度在 $0.05 \sim 1.00 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时,试验得到的挤出胀大率高于理论挤出胀大率,这是因为黏度较低时,线材的成形速率较慢,由重力造成的沉积塌陷较严重,导致测量直径变大;当溶液黏度在 $1.26 \sim 1.46 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时,试验得到的挤出胀大率小于理论挤出胀大率,这是因为黏度的增加使溶液的挤出速度变慢,导致喷嘴处产生堵塞使线材变细。当黏度为 $1.46 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时,由于溶液黏度大,挤出喷头时的凝固速率快,导致在喷嘴处形成堵塞,使得溶液在打印过程中出现断线现象;而当溶液黏度为 $1.26 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

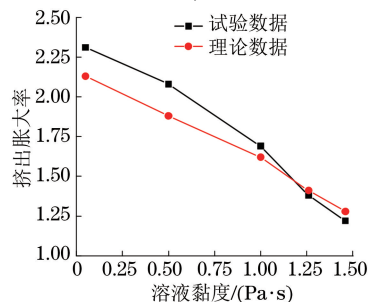


图 3 线材挤出胀大率随溶液黏度的变化曲线(挤出压力 80 kPa, 喷头速度 $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig.3 Extrusion swell rate vs solution viscosity curves of wire (extrusion pressure of 80 kPa, nozzle speed of $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$)

时,线材的成形效果最好,此时试验得到的挤出胀大率与理论挤出胀大率的相对误差较小。

2.2 挤出压力对挤出胀大率的影响

由图 4 可知:在溶液黏度 $1.26 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、喷头速度 $8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 下,线材的挤出胀大率随挤出压力的增加而增大,这是因为挤出压力的增大加快了溶液的挤出速度,其在喷头中的弹性势能的释放量减少,在挤出喷头后的弹性恢复更大,导致挤出胀大率变大;在不同的挤出压力下,试验得到的挤出胀大率与理论挤出胀大率基本吻合,相对误差小于 15%;当挤出压力大于 80 kPa 时,试验得到的挤出胀大率普遍高于理论挤出胀大率,这是因为挤出压力的增大使溶液的挤出速度增大,造成线材出现少量积瘤和堆叠现象,使得测量直径偏大。此外,当挤出压力为 40 kPa 时又会因挤出压力过小,使得挤出速度变慢而导致喷嘴堵塞。当挤出压力为 80 kPa 时,线材的成形效果较好,此时试验得到的挤出胀大率和理论挤出胀大率的相对误差较小。

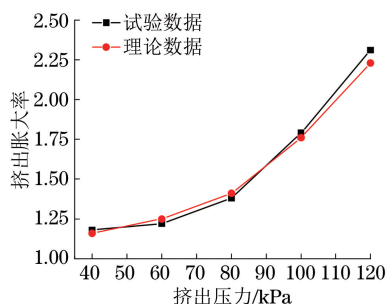


图 4 线材挤出胀大率随挤出压力的变化曲线
(溶液黏度 $1.26 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、喷头速度 $8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig. 4 Extrusion swell rate vs extrusion pressure curves of wire
(solution viscosity of $1.26 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, nozzle speed of $8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)

2.3 喷头速度对挤出拉伸率的影响

溶液黏度与挤出压力对线材挤出拉伸率的影响较小,可以忽略不计。在打印过程中,当喷头速度与溶液挤出速度大小相等时,线材处于无拉伸状态;当喷头速度大于溶液挤出速度时,线材受到拉伸力的作用,处于拉伸状态。由上文研究结果可知,当溶液黏度为 $1.26 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、挤出压力为 80 kPa 时,线材的成形效果较好,因此在该黏度和挤出压力下,改变喷头速度进行了线材的打印。

由图 5 可知:在溶液黏度 $1.26 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、挤出压力 80 kPa 下,线材的挤出拉伸率随着喷头速度的增加逐渐增大,这是因为此时的喷头速度大于溶液挤出速度,导致线材受到拉伸力的影响;在不同喷头速度下,试验得到的挤出拉伸率和理论挤出拉伸率基本吻合,

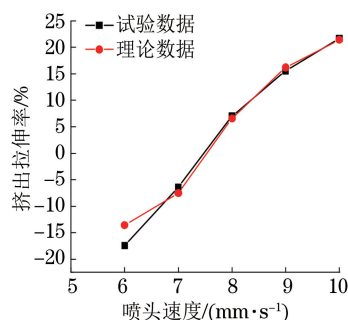


图 5 线材挤出拉伸率随喷头速度的变化曲线(溶液黏度 $1.26 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、挤出压力 80 kPa)

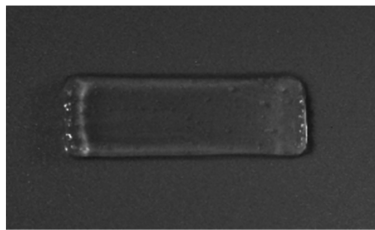
Fig. 5 Extrusion stretching rate vs nozzle speed curves of wire
(solution viscosity of $1.26 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, extrusion pressure of 80 kPa)

相对误差小于 15%;当喷头速度为 $6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,试验得到的挤出拉伸率小于理论挤出拉伸率,且误差较大,这是因为较慢的喷头速度易使线材形成堆积而变粗。当喷头速度大于 $8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 后,挤出拉伸率的增大速率逐渐变慢,说明继续增大喷头速度不能达到相应的拉伸效果;此外,喷头速度的增大还会导致线材因定型不稳而形成塌陷。因此,喷头速度定为 $8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 较宜。

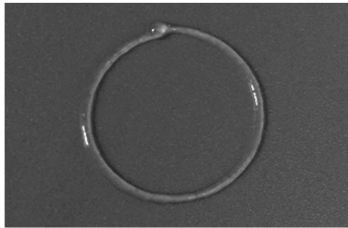
2.4 最佳打印参数打印成形件的尺寸精度

综上所述:当溶液黏度为 $1.26 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、挤出压力为 80 kPa 时,线材的挤出胀大率较小且成形效果好;而在此黏度与压力下,当喷头速度为 $8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时线材的挤出拉伸率相对较小。因此,最佳打印参数为溶液黏度 $1.26 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、挤出压力 80 kPa 、喷头速度 $8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

采用最佳打印参数(其他参数同前)分别打印尺寸为 $30 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}\times 0.68 \text{ mm}$ 的矩形件和半径为 10 mm 的空心圆环。采用前文方法计算得到线材的理论挤出胀大率和挤出拉伸率分别为 1.41% 、 6.57% 。基于理论挤出胀大率和挤出拉伸率,利用 SHOTMASTER 200DS-s 型 3D 打印平台 MUCAD 软件将矩形件的打印间隙调整为 0.83 mm 、宽度调整为 10.52 mm 、空心圆环直径调整为 19.34 mm ,以进一步提高打印成形后的尺寸精度。调整后打印出的矩形件和空心圆环如图 6 所示,得到矩形件的实际尺寸为 $31.23 \text{ mm}\times 10.14 \text{ mm}\times 0.59 \text{ mm}$,长、宽与设计尺寸的相对误差在 5.0% 之内;空心圆环的实际直径为 20.82 mm ,与设计直径 20 mm 的相对误差为 4.1% 。从以上 2 个基本平面物体的打印实例可以看出,在打印前基于理论公式对打印尺寸进行优化调整,可以使打印成形件的实际尺寸与设计尺寸更为接近。



(a) 矩形件



(b) 空心圆环

图 6 采用最佳打印参数打印成形矩形件和空心圆环的外观

Fig.6 Appearance of rectangular part (a) and hollow ring (b) printed with optimum printing parameters

3 结 论

(1) 线材的挤出胀大率随溶液黏度的增加而减小,随挤出压力的增加而增大,挤出拉伸率随喷头速度的增加而增大;当溶液黏度为 $1.26 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、挤出压力为 80 kPa 、喷头速度为 $8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,线材的成形效果较好,挤出胀大率和挤出拉伸率均相对较小,试验值和理论计算值的相对误差较小,该工艺参数最佳。

(2) 在最佳打印参数下,基于挤出胀大率和挤出拉伸率的理论计算结果对打印件尺寸进行调整,调整后打印出的矩形件与空心圆环的实际尺寸与设计尺寸的相对误差小于 5% ,打印精度较高。

参考文献:

[1] DENG J H, FU M W, CHAN W L. Size effect on material surface deformation behavior in micro-forming process[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(13): 4799-4806.

- [2] 贺超良, 汤朝晖, 田华雨, 等. 3D 打印技术制备生物医用高分子材料的研究进展[J]. 高分子学报, 2013, 52(6): 722-732.
- [3] PEREIRA R F, ALMEIDA H A, BÁRTOLO P J. Biofabrication of hydrogel constructs [M]//Drug Delivery Systems: Advanced Technologies Potentially Applicable in Personalised Treatment. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013: 225-254.
- [4] KHALIL S, SU W. Biopolymer deposition for freeform fabrication of hydrogel tissue constructs[J]. Materials Science and Engineering: C, 2007, 27: 469-478.
- [5] LI M G, TIAN X Y, CHEN X B. Modeling of flow rate, pore size, and porosity for the dispensing-based tissue scaffolds fabrication [J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2009, 131: 034501.
- [6] 于永泽, 陈海萍, 胡庆夕. 生物凝胶微孔挤出胀大的有限元模拟与三维打印成形[J]. 机械工程学报, 2014, 50(19): 151-157.
- [7] 王秀娟, 张坤生, 任云霞, 等. 海藻酸钠凝胶特性的研究[J]. 食品工业科技, 2008(2): 259-262.
- [8] 戴元坎. 汽车橡胶密封条挤出成型过程的计算机模拟研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [9] 何红. 聚合物加工流变学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [10] 夏冰. 海藻酸钠凝胶特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [11] 程晋生. 海藻酸盐和明胶/海藻酸钠混合凝胶[J]. 明胶科学与技术, 2004(4): 169-177.
- [12] CHEW W C, WEEDON W H. A 3D perfectly matched medium from modified Maxwell's equations with stretched coordinates[J]. Microwave and Optical Technology Letters, 1994, 7(13): 599-604.
- [13] 史铁钧, 吴德峰. 高分子流变学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [14] 梁基照. 混炼胶长口型挤出胀大比的预测[J]. 合成橡胶工业, 1997(1): 44-45.
- [15] 赵良知, 吴舜英. 聚合物熔体在任意长径比圆锥口模的挤出胀大唯象研究[J]. 塑料, 2005, 34(4): 24-28.
- [16] TANNER R I. The swelling of plane extrudates at low Weissenberg numbers[J]. Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics, 1980, 7(2/3): 265-267.

(上接第 12 页)

[4] PUTATUNDA S K. Fracture toughness of a high carbon and high silicon steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 297(1/2): 31-43.

[5] HAN K J, SHUAI J, DENG X M, et al. The effect of constraint on CTOD fracture toughness of API X65 steel[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2014, 124: 167-181.

[6] 闫鹏帅, 苗张木, 夏子钰, 等. 试样厚度与 CTOD 临界值的拟合关系式[J]. 机械工程材料, 2013, 37(8): 95-97.

[7] 肖纪美. 金属的韧性与韧化[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980: 77-79.

[8] 杨继运, 张行. 材料断裂韧度与试样厚度关系研究[J]. 机械强度, 2003, 25(1): 76-80.

[9] WELLS A A. Application of fracture mechanics at and beyond general yielding[J]. British Welding Journal, 1963, 10(5): 563-570.

[10] 张玉玲. 大型铁路焊接钢桥疲劳断裂性能与安全设计[D]. 北京: 清华大学, 2004: 82-107.