基于电场驱动多材料主动混合3D打印制造PDMS基变刚度功能梯度衬底的研究

高凡^{1,2*}, 张源值¹

1. 青岛理工大学机械与汽车工程学院, 青岛 266033;

2. 青岛理工大学琴岛学院机电工程系, 青岛 266106

* E-mail: 187274277@qq.com

收稿日期: 2019-06-21; 接受日期: 2019-08-19; 网络发表日期: 2020-03-30

山东省高等学校科技计划项目(编号: J17KB129)资助

摘要 功能梯度材料(FGM)由于其多材料组分在空间发生连续变化, 可实现依据功能需求定制化完成材料的设计. 其在嵌入式传感器/致动器、微机电系统(MEMS)器件、多孔结构和复合材料等领域有着广泛的应用前景. 本文提出使用基于电场驱动多材料主动混合3D打印工艺, 实现PDMS基微纳SiC颗粒增强型变刚度功能梯度材料衬底的制造. 重点通过理论分析, 研究了微纳颗粒在流体中的受力特点, 利用COMSOL模拟软件进一步分析了预混液入口速度、搅拌桨叶转速、基液黏度对微纳颗粒分散效果的影响. 并通过变硬度衬底模型、柔性导线、柔性电极的案例打印, 验证了理论分析和数值模拟研究结果的有效性. 本研究为功能梯度材料3D打印设备的开发和柔性电子产品衬底的成形及应用提供了理论支撑和方向性指导.

关键词 功能梯度衬底, 主动混合, 3D打印, 电流体动力喷射

1 引言

可穿戴电子设备、软体机器人、生物医疗电子、柔性电子产品、可拉伸电子、嵌入式结构电子、组织工程等领域对于其基体(基底、基板、衬底)结构有非常特殊的要求, 一方面具有非常柔软的特性, 适应外部环境和某些功能性的要求, 另一方面, 其还应具有大的刚度, 保护内部的硬质电子元器件和连接电路等在过度弯曲和拉伸变形时避免损坏^[1~7]. 另外, 由于与人体直接接触, 其使用的材料还应具有良好的生物相容性.

近年出现并快速发展的聚二甲基硅氧烷(PDMS)基材料由于具有无毒、防水、高弹性、生物相容性佳等特点, 而被视为可穿戴电子设备、生物医疗电子、柔性电子产品等领域的理想材料. 但是, 国内外已经开发的PDMS基材料还难以满足刚度连续变化的实际性能要求^[8,9]. 无论是学术界还是产业界都亟待开发PDMS基变刚度功能梯度衬底制造技术^[10~16]. 目前, 该类功能梯度材料制造工艺在成本、效率、可控性以及增强材料的兼容性方面存在较大的缺陷和局限性, 本文引入了一种PDMS基微纳SiC颗粒增强型变刚度功能梯

引用格式: 高凡, 张源值. 基于电场驱动多材料主动混合3D打印制造PDMS基变刚度功能梯度衬底的研究. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 1200–1210
Gao F, Zhang Y Z. An active mixing printhead for PDMS-based functionally gradient material substrate using variable stiffness electric-field-driven jet deposition 3D printing (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 1200–1210, doi: 10.1360/SST-2019-0217

度新型衬底结构, 提出一种基于电场驱动喷射多材料主动混合单喷头3D打印工艺实现PDMS基变刚度功能梯度衬底控形和控性一体化制造。

2 PDMS基变刚度功能梯度衬底结构及其基于3D打印的制造方法

2.1 PDMS基微纳SiC颗粒增强型变刚度功能梯度衬底结构

微纳SiC颗粒具有高硬度、高热导率、低热膨胀系数等特点, 将其混于PDMS材料中制备的功能梯度材料, 可以在保留PDMS材料特点的同时, 定制化地提高部分位置上PDMS材料的硬度、刚度、导热性等, 既在所需位置上保留基体材料柔软及良好的生物相容性, 又满足在上述领域中对嵌入电子元件及导电电路的保护要求。实验中使用的SiC颗粒为粒径5 μm 的微纳颗粒, 颗粒形貌如图1所示。

PDMS基微纳SiC颗粒增强型变刚度功能梯度衬底的示意结构如图2所示, 底层为纯PDMS基体, 用于与人体的直接接触。为提升衬底硬度, 以实现电子元件及电路的支撑保护, 顶层设计为PDMS基底中混入较高体积分数的微纳SiC增强颗粒, 同时由于SiC的高导热率, 可提高衬底的传热能力及对温度变化的敏感性。中间层为微纳SiC颗粒体积分数较低的PDMS混合材料, 用以实现底层与顶层的成分与功能过渡, 从而形成性能的柔性过渡, 降低材料受力时界面处的应力, 提升层间界面的结合效果。

2.2 基于单喷头多材料主动混合3D打印制造PDMS基变刚度功能梯度衬底的方法

为了解决现有的制造工艺在成型多材料、功能梯度材料方面面临的问题, 实现异质多材料一体化制造, 结构材料 and 功能材料一体化打印, 本文创新性地提出一种基于电场驱动主动混合3D打印工艺, 以制备PDMS基变刚度功能梯度材料衬底。该工艺设备的工作原理如图3所示。

基于电场驱动原理的带有主动混合功能的多材料单喷头3D打印设备, 主要包括三轴工作台、主动混合喷头、加热底板、视频监控、供料系统、背压调节系统及抽真空系统等。纯PDMS和PDMS与微纳SiC颗粒的预混液分别由两个蠕动泵通过进料口1和进料口2按

图1 微纳SiC颗粒形貌

Figure 1 Morphology of micro-nano SiC particles.

图2 (网络版彩图)PDMS基微纳SiC颗粒增强型变刚度功能梯度衬底结构示意图

Figure 2 (Color online) Structural sketch of PDMS-based micro-nano SiC particle-enhanced functionally gradient substrates with variable stiffness.

图3 (网络版彩图)单喷头主动混合电流体动力喷射3D打印喷头示意图

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of electric-field-driven jet deposition 3D printing active mixing nozzle.

照一定配比定量加入主动混合喷头的混料室中, 然后开启混料电机将两种材料进行混合, 待混合均匀后使用真空泵将搅拌产生的气体充分排出, 获得理想的混合打印液, 开启阀门使混好的打印液流入打印腔, 在电场与气压的共同驱动下形成稳定射流, 进行首层打印。待首层打印结束, 进料口1、进料口2继续借由蠕动泵通入另一不同配比的两种打印液, 重复上述混

合、排气工艺,完成不同组分打印液的制备,待充分混合后,开启阀门放入第二层衬底打印液进行打印,重复上述步骤,完成多层不同组分打印液的打印,直到打印完毕,实现单喷头不同组分打印液的一体化打印,并通过增强颗粒体积分数的调节,获得变刚度的功能梯度衬底。

本实验中采用两步法进行变组分打印液的配置,即先使用超声波振动法制备既定浓度的PDMS基微纳SiC颗粒悬浮液,后将此悬浮液与PDMS基液以不同的配比通入混料室中进行混合。该方法的提出,为PDMS基功能梯度材料3D打印提供了全新的解决方案,可应用于嵌入式电子产品、可穿戴电子设备等领域。

3 基于电场驱动喷射多材料主动混合3D打印工艺的理论分析

单喷头多材料3D打印工艺旨在将通入的含微纳增强颗粒的基液与纯基液高效、充分的均匀混合,以满足打印要求,下面主要就混合桨叶的设计及微纳颗粒在流体中的受力情况进行分析。

3.1 混合桨叶的设计

主动混合喷头中混合桨叶的类型对于混合效率的影响较大,本实验中选用的PDMS基材黏度较低,且微纳SiC颗粒的随动性较好,同时由于衬底较薄,单次混料体积不超过2 mL,故设计的桨叶结构如图4所示,该混合桨叶的根部和端部分别将流体向相反方向推进,促进流体在搅拌器内产生整体的轴向循环,使得共混流体在轴向、径向、切向三个方向均产生相对流动,故而将微纳颗粒悬浮液与基液均匀混合,形成不同配比的均匀稳定的新颗粒悬浮液体系。

3.2 微纳颗粒在流体中的受力分析

微纳颗粒在流体中的流动及受力情况直接影响了主动混合喷头的混合效果,颗粒在流体中所受的作用力可以分为与流体相对运动无关的惯性力、重力、压差力等,由于共混液相为30°C下黏度3.5 Pa s的PDMS,其密度为1.03 g/cm³,当实验转速为120~180 r/min时,其颗粒特征雷诺数 Re_p 远小于1,即颗粒做低雷诺数运动。当雷诺数极小时,即连续介质的黏性远大于惯性作用时,惯性力的作用亦可忽略不计。因而在本文球

图4 (网络版彩图)搅拌桨叶结构图

Figure 4 (Color online) Structural diagram of stirring blade.

形微纳颗粒两相流的模型中,可假设颗粒为处于无边界流场的刚性球体,表面速度为0。同时,由于颗粒体积小且黏度及搅拌速度较大,重力相对于阻力的作用亦可忽略不计。则忽略了惯性力和重力的颗粒阻力为

$$F_D = 3\pi\mu v d_p \quad (1)$$

式中, d_p 为球形颗粒直径, v 为流体速度, μ 为流体密度。

根据上述分析,颗粒在分散时的阻力主要受到颗粒直径、流体黏度及速度的影响。欲将颗粒均匀分散于液体之中,工艺参数的确定需要充分考虑基液黏度、混合液初始速度及搅拌速度等因素。

4 基于电场驱动喷射多材料主动混合单喷头3D打印数值模拟

为便于分析主动混合喷头工艺参数对微纳SiC颗粒在基液中混合效果的影响规律,本文选用多物理场耦合分析软件COMSOL Multiphysic建立固液两相流混合模拟模型。

4.1 模型建立

为进一步探索搅拌腔内对于通过超声振动制备的含微纳SiC颗粒的PDMS悬浊液与PDMS基液的混合情况,本文使用CFD接口建立模拟模型。

4.1.1 材料属性

模拟采用的两种混合液分别为PDMS及混有体积分数为50%的微纳SiC颗粒的PDMS悬浊液。PDMS的密度和黏度分别为1.03×10³ kg/m³和3.5 Pa s。

4.1.2 边界条件

本文中所讨论的混合搅拌中,悬浊液通过入口进

入混合器,并以连续流的形式流入,与此同时混合器的四片桨叶开始搅拌,在1 s的时间内共流入含200000个微纳颗粒的悬浊液,在1 s之后不再继续流入液体,混合器持续搅拌,并假设粒子在流经所有壁面时不会产生吸附效应。

4.1.3 模型设置

模拟采用COMSOL Multiphysics软件中“流体流动”模块下的“旋转机械多相流”。计算区域包含一个固定域和一个旋转域,通过对边界的定义,颗粒可以自由地通过固定域和旋转域,计算平面范围内的颗粒混合效果及受力情况,计算区域的初始构建如图5所示。数值模拟采用二维模型,混料室结构与桨叶主要参数如下:混料室内径10 mm,旋转桨叶直径9.75 mm,旋转方向为顺时针方向。

4.2 混料过程的数值模拟

混料室内SiC颗粒的预混液投放后,搅拌桨以120 r/min的转速回转5 s后混料室内的速度场分布情况如图6所示。由图中分析结果可知,随着回转中心距离的增大,混料室内的速度场呈先增大后减小的变化趋势。因此,在混料过程中从侧壁处注入料流的初始位置及初始速度均会对混合效果产生影响,从而影响颗粒在流体中的均匀分布。当进料口注入SiC颗粒的预混液时,喷射速度过小,即其初始动能不足,将会对预混液的汇入形成限制,不利于预混液与基液的均匀混合。

图5 (网络版彩图)混料器计算区域设置

Figure 5 (Color online) Mixer calculating area settings.

4.3 混合过程分析

混料室中SiC颗粒分别在0.1, 0.4, 0.7 s时的混合情况,如图7所示。由图中现象可以看出,在 $t=0.1$ s时, SiC颗粒跟随PDMS基液开始进入搅拌腔内,至0.7 s时已较为均匀地分布于整个腔体,1 s后含SiC颗粒的PDMS预混悬浊液停止加入,腔体内部进入纯搅拌状态,搅拌至1.8 s时,颗粒弥散分布于整个混合腔内。由上述的混合器内速度场的分布图可知,每两片搅拌叶片之间的

图6 (网络版彩图)混合器中速度场示意图

Figure 6 (Color online) Schematic diagram of velocity field in mixer.

图7 (网络版彩图)SiC颗粒在混合器中不同时刻的混合效果模拟图。(a) 混合0.1 s; (b) 混合0.4 s; (c) 混合0.7 s; (d) 混合1.8 s

Figure 7 (Color online) Mixing effect simulation of SiC particles in mixer at different times. (a) Mixing 0.1 s; (b) mixing 0.4 s; (c) mixing 0.7 s; (d) mixing 1.8 s.

腔体内, 中间部分的速度较大, 动能较大, 故在投放液体时应施以较大的喷射速度, 使其直至此处, 以获得较大的动能并产生向叶片心部和端部运动, 致使颗粒在整个搅拌腔内均匀混合, 呈现弥散分布的效果。

4.4 工艺参数对混合效果的模拟及实验分析

4.4.1 不同入口速度对混合效果的影响

微纳SiC颗粒预混液汇入搅拌腔体时所具备的入口速度由供液系统控制, 该速度使得微纳SiC颗粒具有初始动能, 该动能的大小影响了颗粒在混合腔内的扩散效果, 若微纳SiC颗粒预混液的入口速度过小, 即无法随基液汇入腔室中心部位, 则颗粒将无法在整个腔体内混合均匀。

微纳SiC颗粒预混液以0.002, 0.005, 0.01, 0.02 m/s的入口速度进入混料室, 搅拌桨以120 r/min的转速搅拌5 s时的颗粒分散效果如图8所示。

结果表明, 当微纳SiC颗粒预混液的入口速度小于0.005 m/s时, 颗粒获得较小的初始动能, 故而无法克服较大的流动阻力, 汇入搅拌腔桨叶与侧壁的中心部分。颗粒分布于混料室侧壁及搅拌桨叶周围, 当入口速度增至0.01 m/s时, 其可较为均匀地分布于整个腔体, 当入口速度达到0.02 m/s时, 可获得较好的混合效果, 颗粒弥散分布于整个腔体内部, 故实验中选取0.02 m/s的预混液入口速度, 以获得均匀的混合效果。

为证实模拟数据的可靠性, 将混合喷头打印液入口速度分别调至0.01和0.02 m/s, 搅拌桨以120 r/min的转速搅拌5 s后, 打印制备了SiC颗粒含量为20%的PDMS基复合材料, 并通过电子显微镜观察其微观组织, 如图9(b)所示, 入口速度为0.02 m/s时, SiC颗粒在PDMS基材中分布均匀, 而入口速度为0.01 m/s时, 如图9(a)所示, SiC颗粒在PDMS基材中出现局部密集分布, 未达到处处均匀的状态, 该现象与模拟结果相符。

4.4.2 搅拌桨转速对混合效果的影响

搅拌桨的转速是影响混合喷头混合效率的另一重要因素, 由于本实验中的搅拌桨叶与电机主轴直接相连, 则该速度由电机直接控制。微纳SiC颗粒预混液入口速度为0.02 m/s, 搅拌桨叶转速在60, 90, 120, 180 r/min时, 回转5 s时的混合效果, 如图10所示。

结果表明在较高转速下, SiC颗粒预混液可获得更多动能, 有利于均匀混合, 如图10所示, 在相同的搅拌

图8 (网络版彩图)不同入口速度颗粒混合效果模拟图。(a) 入口速度0.002 m/s; (b) 入口速度0.005 m/s; (c) 入口速度0.01 m/s; (d) 入口速度0.02 m/s

Figure 8 (Color online) Mixing effect simulation of particles with different inlet velocities. (a) Inlet velocity 0.002 m/s; (b) inlet velocity 0.005 m/s; (c) inlet velocity 0.01 m/s; (d) inlet velocity 0.02 m/s.

图9 不同入口速度对颗粒分散效果影响试样图。(a) 入口速度0.01 m/s; (b) 入口速度0.02 m/s

Figure 9 Sample diagram of the effect of different inlet velocities on particle dispersion. (a) Inlet velocity 0.01 m/s; (b) inlet velocity 0.02 m/s.

时间内, 高转速较易获得均匀的混合效果, 当转速为120 r/min时, 颗粒已在搅拌腔中均匀混合, 而转速为90 r/min时, 5 s内颗粒尚未混合均匀。

实验中, 将搅拌桨叶转速分别设置为60和90 r/min, 预混液入口速度为0.02 m/s, 混合5 s后打印制备了SiC颗粒含量为20%的PDMS基复合材料, 并通过电镜观察其微观组织, 如图11所示, 两种转速下, SiC颗粒均存在分布不均匀的现象, 当转速为60 r/min时, 材料中出现无颗粒部分和颗粒聚集现象更为明显, 转速为90 r/min时, 亦有颗粒分布不均匀现象存在。转速设置为120 r/min时, 如图9(b)所示, SiC颗粒在PDMS

图 10 (网络版彩图) 搅拌桨叶不同转速颗粒混合效果模拟图. (a) 转速 60 r/min; (b) 转速 90 r/min; (c) 转速 120 r/min; (d) 转速 180 r/min

Figure 10 (Color online) Mixing effect simulation of particles at different rotational speeds of stirring blade. (a) Rotational speed 60 r/min; (b) rotational speed 90 r/min; (c) rotational speed 120 r/min; (d) rotational speed 180 r/min.

图 11 低转速下颗粒分散效果试样图. (a) 转速 60 r/min; (b) 转速 90 r/min

Figure 11 Sample diagram of particle dispersion effect at low rotating speed. (a) Rotational speed 60 r/min; (b) rotational speed 90 r/min.

基材中均匀分布, 与模拟效果相符.

随着转速的进一步提高, 易导致搅拌腔内的温度升高, 由于 PDMS 材料的热固化特性, 故将转速控制在 120 r/min 即可.

4.4.3 基液黏度对混合效果的影响

主动混合喷头的混合性能不仅与喷头自身的工艺参数有关, 还与被混合介质的物理性能有关, 尤其是被混合流体的黏度. 由式(1)可知, 随着基液黏度的增大, 流体对颗粒运动形成的阻力亦增大, 故而影响了流体及颗粒的扩散能力.

模拟中的基液设置为 PDMS, 密度为 1030 kg/m^3 , 预混液入口速度为 0.02 m/s , 桨叶转速为 120 r/min , 将流体黏度分别设定为 2, 3.5, 5, 6.5 Pa s, 不同黏度下两相流体混合 5 s 后的颗粒分散效果, 如图 12 所示.

结果显示, 当流体黏度为 2, 3.5, 5 Pa s 时, 流体的混合效果较好, 混合效率较高. 随着流体黏度增大, 流体混合效率降低. 流体的黏度越大, 流体的流动性越差, 越不利于流体的扩散, 流体充分混合时所用的时间越多. 基于入口速度和搅拌桨叶转速的模拟结果与实验现象具有较高的吻合度, 流体黏度的模拟结果可对该设备完成其他聚合物基功能梯度材料打印液的混合参数制定提供可靠指导.

5 案例研究

5.1 PDMS 基变刚度功能梯度衬底的层间拉伸实验

为选择出合理可靠的组分变化规律, 课题组搭建了基于电场驱动多材料主动混合 3D 打印变刚度功能梯度衬底的实验平台, 如图 13 所示.

选用 PDMS 材料及 PDMS 与微纳 SiC 颗粒的预混悬浊液作为在主动混合喷头搅拌腔内的混合材料, 通过

图 12 (网络版彩图) 不同黏度下颗粒混合效果模拟图. (a) 黏度 2 Pa s; (b) 黏度 3.5 Pa s; (c) 黏度 5 Pa s; (d) 黏度 6.5 Pa s

Figure 12 (Color online) Sample diagram of particle dispersion effect at different viscosities. (a) Viscosity 2 Pa s; (b) viscosity 3.5 Pa s; (c) viscosity 5 Pa s; (d) viscosity 6.5 Pa s.

图 13 (网络版彩图)功能梯度衬底打印实验平台
Figure 13 (Color online) Functional gradient substrate printing platform.

调节喷头两个入口的液体泵入比例, 控制在打印过程中功能梯度材料每层不同的组分. 为合理的选择层间组分, 打印了五组双层变组分衬底材料, 进行层间拉伸实验. 结构尺寸为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 1\text{ mm}$, 组分变化如表1所示. 通过高黏结胶将试样与夹具粘为一体, 实物如图14所示. 实验设备为万能试验机, 试样及夹具与设备连接, 缓慢加载, 加载速度为 5 mm/min , 当试样发生宏观断裂时, 加载结束, 通过数据采集系统采集断裂时的载荷.

表1试样的层间拉伸实验结果如表2所示, 由于纯PDMS基材的拉伸强度为 3.42 MPa , 层间拉伸强度远小于此值, 因此进一步证明PDMS基功能梯度材料的失效主要发生在层间结合面处. 随着第二层中SiC颗粒体积分数的增加, 与纯PDMS基材的层间结合强度由 0.577 MPa 逐渐衰减至 0.401 MPa , 故在选择相邻层增强相体积分数时, 宜选择浓度梯度较小的数值, 以获得良好的结合面强度.

5.2 PDMS基SiC颗粒增强材料拉伸性能测试

由于PDMS基变刚度功能梯度材料主要应用于可穿戴电子设备、柔性电子产品、可拉伸电子等的衬底, 故要求其在满足一定强度的同时, 具有较大的伸长率. 为选择合理的SiC颗粒增强相体积分数, 制备了不同SiC颗粒体积分数的PDMS基整体材料, 进行了拉伸实验, 试样及断后效果如图15所示, 整体材料组分及拉伸强度和拉伸伸长率, 如表3所示. 随着SiC颗粒体积分数的增大, 拉伸强度成先增大后减小的趋势, 由于SiC颗粒为硬质颗粒, 当其加入体积分数较少时, 颗粒在基

表 1 层间拉伸实验材料配比

Table 1 Material ratio for interlayer tensile testing

试样编号	PDMS基材/SiC颗粒体积比	
	第一层	第二层
1	100/0(纯PDMS)	95/5
2	100/0(纯PDMS)	90/10
3	100/0(纯PDMS)	80/20
4	100/0(纯PDMS)	70/30
5	100/0(纯PDMS)	60/40

图 14 (网络版彩图)层间拉伸实验试样图. (a) 层间拉伸试样; (b) 局部放大图

Figure 14 (Color online) Diagram of interlayer tensile test sample. (a) Interlayer tensile test sample; (b) local magnification.

表 2 层间拉伸实验数据

Table 2 Experimental data of interlayer tensile

试样编号	最大载荷值 (N)	层间拉伸强度 (MPa)
1	230.9	0.577
2	220.4	0.551
3	208.5	0.521
4	188.7	0.472
5	160.2	0.401

材中弥散分布, 如图16(a)所示, 可使基材强度增大, 但随着SiC颗粒的增多, 会在PDMS基材中呈现连续分布状态, 如图16(b)所示, 致使材料整体变脆, 强度下降. 而拉伸伸长率则随SiC颗粒体积分数的增大持续下降. 经过上述分析, 本文中选择混入SiC颗粒体积分数20%的PDMS基复合材料作为功能梯度衬底的顶层材料, 结合表2中层间拉伸实验数据, 设定PDMS基变刚度功能梯度材料共分5层, 组分配比, 如表4所示.

图 15 (网络版彩图)SiC颗粒增强PDMS基复合材料拉伸试样

Figure 15 (Color online) Tensile specimens of SiC particle reinforced PDMS matrix composites.

表 3 SiC颗粒增强PDMS基复合材料拉伸性能测试

Table 3 Tensile properties of SiC particle reinforced PDMS matrix composites

PDMS基材/SiC颗粒 体积比	拉伸强度 (MPa)	拉断伸长率 (%)
100/0	3.42	210.57
95/5	4.57	168.83
90/10	5.66	136.69
80/20	5.48	138.68
70/30	4.76	130.28
60/40	4.12	126.51
50/50	3.53	110.18

图 16 (网络版彩图)SiC颗粒增强PDMS基复合材料微观组织照片. (a) SiC颗粒体积分数20%; (b) SiC颗粒体积分数50%

Figure 16 (Color online) Microstructure photos of SiC particle reinforced PDMS matrix composites. (a) The volume fraction of SiC particles is 20%; (b) the volume fraction of SiC particles is 50%.

5.3 PDMS基变刚度功能梯度材料制备及性能测试

使用基于电场驱动多材料主动混合3D打印实验平台, 进行上述变刚度功能梯度衬底的打印, 喷头混合工艺参数: 蠕动泵进料速度为0.02 m/s, 搅拌桨叶转速为120 r/min, 混合5 s. 打印参数: 选用内径510 μm的打印针头, 电压为2.0 kV, 气压为10 kPa, 打印平台移动速度为10 mm/s.

该功能梯度衬底长80 mm, 宽80 mm, 每层厚度0.15 mm, 总厚度为0.75 mm. 在电镜下的微观图片如图17所示, SiC颗粒在同一层内均匀分布, 无颗粒团聚现象, 无气孔, 层间结合界面良好, 无缝隙. 每层不同组分的SiC颗粒增强PDMS基复合材料的硬度, 如表5所

表 4 材料配比

Table 4 Mixture ratio

试样层编号	体积分数 (%)	
	PDMS	SiC粉末
1	100	0
2	95	5
3	90	10
4	85	15
5	80	20

图 17 (网络版彩图)PDMS基变刚度功能梯度衬底微观组织照片

Figure 17 (Color online) Microstructure photo of PDMS-based functionally gradient substrates with variable stiffness.

表 5 材料硬度

Table 5 Hardness of materials

PDMS基 材/SiC颗 粒体积比	层硬度 (HA)					平均值
	A	B	C	D	E	
100/0	35.0	36.2	35.4	34.8	35.8	35.4
95/5	36.8	38.0	37.2	37.6	37.0	37.3
90/10	40.2	41.0	40.8	40.2	41.4	40.7
85/15	43.6	42.3	44.1	44.9	43.0	43.6
80/20	48.2	48.5	47.6	47.8	48.4	48.1

示. 第一层纯PDMS和第五层SiC颗粒体积分数为20%的PDMS基复合材料的热导率, 如表6所示. 当加入SiC颗粒的体积分数达到20%时, PDMS基体的硬度由邵氏硬度35.4提升至48.1, 同时由于其中间三层的过渡弱化了硬度的突变, 有利于界面的稳定性, 在试样制备及受力变形时有效地缓解了应力集中. 由表6中热导率的变化可知, SiC颗粒体积分数达到20%时, 其30°C下的热导率提高21%, 从而提升了纯PDMS对温度的传导能力, 有利于该衬底材料用于智能穿戴产品时, 提升对室温、人体表面等温度变化的敏感性.

5.4 PDMS基变刚度功能梯度衬底的应用

目前柔性导线、电极已经成为可穿戴电子设备的重要组成部分, 用于连接各电器元件, 由于导线、电极等要求衬底有较大刚度, 以保护其在过度弯曲和拉伸变形时避免损坏, 而与皮肤接触部分需要柔软亲肤, 因此高效低成本的制造PDMS基连续变刚度功能梯度衬底是当前面临的重大挑战. 基于电场驱动的多材料主动混合3D打印为该柔性功能梯度衬底提供了一种切实有效的方法.

本案例选用在上述PDMS基功能梯度衬底上打印

表 6 材料热导率

Table 6 Thermal conductivity of materials

PDMS基材/ SiC颗粒 体积比	热导率 (W/(m K))			
	A	B	C	平均值
100/0	0.1731	0.1730	0.1727	0.1729
80/20	0.2127	0.2032	0.2124	0.2094

导电银浆, 制造了用于连接嵌入性电子元件的柔性导线及电极. 功能梯度衬底底层为纯PDMS基底, 中间层为SiC颗粒体积分数10%的PDMS基混合液, 表层为SiC颗粒体积分数20%的PDMS基混合液. 随后于固化好的衬底表面, 打印线间距为2 mm的导电银浆, 形成导线及电极, 导电银浆的打印工艺参数: 喷头内径为330 μm , 气压为0.6 MPa, 电压为2000 V, 平移台移动速度为10 mm/s. 最终成型效果如图18所示, 由图18(c)中观察可见, 银线与衬底的界面结合效果良好, 无孔隙, 打印线宽为205 μm , 线高为207 μm , 高宽比近似于1, 可以得到较小的电阻率.

对银浆进行烧结后, 进行阻值测试, 如图19所示, 在水平、弯曲情况下均保持通路, 由于SiC颗粒的加

图 18 (网络版彩图)柔性导线及电极. (a) 柔性导线; (b) 柔性电极; (c) 柔性导线与衬底界面微观形貌

Figure 18 (Color online) Flexible conductors and electrodes. (a) Flexible conductors; (b) flexible electrodes; (c) microscopic morphology of interface between flexible conductors and substrate.

图 19 (网络版彩图)PDMS基功能梯度衬底上的导线阻值. (a) 水平状态阻值; (b) 上凸状态阻值; (c) 下凹状态阻值

Figure 19 (Color online) Resistance of conductors on PDMS-based functionally graded substrates. (a) Resistance of horizontal state; (b) resistance of convex state; (c) resistance of concave state.

入, 提高了PDMS基材的刚度, 使得衬底对导线起到良好的保护作用, 同时纯PDMS材料可与皮肤直接接触, 从而该衬底适用于可穿戴设备的研发. 另外, 当柔性导线的弯曲程度发生变化时, 电阻率亦随之变化, 故可满足可穿戴传感器的研发需求.

6 结论

多材料3D打印是当前增材制造的前沿方向、研究难点和亟待突破技术, 本文提出一种基于电场驱动多材料主动混合3D打印制造PDMS基变刚度功能梯度衬底的新方法, 它突破了现有多喷头实现多材料3D打印的技术限制, 能够实现多材料组分梯度变化, 为低成本高效率多材料的3D打印提供了一种全新的技术方案. 本文通过理论分析、数值模拟、实验验证和典型案例打印的系统研究, 得到如下结论.

(1) 基于电场驱动多材料主动混合3D打印采用了一种全新的混合喷头结构, 即桨叶式主动混合喷头, 制造PDMS基变刚度功能梯度衬底, 不再需要打印过

程中多喷头的切换. 因此, 该方法有效地提高了生产效率, 同时使打印设备得以简化, 适用于多材料3D打印的各个领域.

(2) 通过理论分析与模拟, 提出了该喷头搅拌速度、流体黏度、入口速度等工艺参数对混合效果的影响规律.

(3) 通过SiC颗粒增强PDMS基复合材料及功能梯度材料的力学性能分析, 找到了随SiC颗粒体积分数的增大, 其复合材料抗拉强度及与PDMS基体层间结合强度的变化规律, 确定了PDMS基变刚度功能梯度衬底的组分, 使用该主动混合喷头, 打印了由纯PDMS基体逐层过渡为PDMS基混入体积分数20%的微纳SiC颗粒的变刚度功能梯度衬底, 该衬底表层硬度较纯PDMS基体提升了36%, 表层热导率较纯PDMS衬底提升了21%.

(4) 以该功能梯度衬底制备的柔性导线及柔性电极可获得良好的随动性, 在弯曲状态下可保持通路并获得不同阻值, 为柔性电子产品及可穿戴电子设备等的发展提供了研究基础.

参考文献

- 1 Lan H B, Li D C, Lu B H. Micro- and nanoscale 3D printing (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2015, 45: 919–940 [兰红波, 李涤尘, 卢秉恒. 微纳尺度3D打印. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 919–940]
- 2 Zhou B, Wu Y Z, Su B, et al. Fabrication of nickel micro gears by microelectroforming using PDMS molds (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 182–188 [周波, 吴有智, 苏博, 等. 采用PDMS芯模微电铸成形镍微齿轮. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 182–188]
- 3 Huang Z, Hao Y, Li Y, et al. Three-dimensional integrated stretchable electronics. *Nat Electron*, 2018, 1: 473–480
- 4 Park J, Lee Y, Hong J, et al. Tactile-direction-sensitive and stretchable electronic skins based on human-skin-inspired interlocked microstructures. *ACS Nano*, 2014, 8: 12020–12029
- 5 Huang W, Dong X C, Cai Y C. Wearable and flexible electronic strain sensor (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 635–649 [黄维, 董晓臣, 蔡依晨. 可穿戴式柔性电子应变传感器. 科学通报, 2017, 62: 635–649]
- 6 Pal R K, Pradhan S, Narayanan L, et al. Micropatterned conductive polymer biosensors on flexible PDMS films. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 259: 498–504
- 7 Castano L M, Flatau A B. Smart fabric sensors and e-textile technologies: A review. *Smart Mater Struct*, 2014, 23: 053001
- 8 Shan D, Gerhard E, Zhang C, et al. Polymeric biomaterials for biophotonic applications. *Bioactive Mater*, 2018, 3: 434–445
- 9 Mi H Y, Jing X, Huang H X, et al. Novel polydimethylsiloxane (PDMS) composites reinforced with three-dimensional continuous silica fibers. *Mater Lett*, 2018, 210: 173–176
- 10 Zhang X J, Tang S Y, Zhao H Y, et al. Research status and key technologies of 3D printing (in Chinese). *J Mater Eng*, 2016, 44: 122–128 [张学军, 唐思熠, 肇恒跃, 等. 3D打印技术研究现状和关键技术. 材料工程, 2016, 44: 122–128]
- 11 Wolf M P, Salieb-Beugelaar G B, Hunziker P. PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications. *Prog Polymer Sci*, 2018, 83: 97–134
- 12 Ober T J, Foresti D, Lewis J A. Active mixing of complex fluids at the microscale. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 12293–12298
- 13 Hardin J O, Ober T J, Valentine A D, et al. Microfluidic printheads for multimaterial 3D printing of viscoelastic inks. *Adv Mater*, 2015, 27: 3279–

3284

- 14 Oropallo W, Piegl L A. Ten challenges in 3D printing. [Eng Comput](#), 2016, 32: 135–148
- 15 Kokkinis D, Schaffner M, Studart A R. Multimaterial magnetically assisted 3D printing of composite materials. [Nat Commun](#), 2015, 6: 8643
- 16 Bartlett N W, Tolley M T, Overvelde J T B, et al. A 3D-printed, functionally graded soft robot powered by combustion. [Science](#), 2015, 349: 161–165

An active mixing printhead for PDMS-based functionally gradient material substrate using variable stiffness electric-field-driven jet deposition 3D printing

GAO Fan^{1,2} & ZHANG YuanZhi¹

¹ School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China;

² Department of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University of Technology Qindao College, Qingdao 266106, China

Functionally gradient materials (FGM) can be customized according to their required function because the multi-material components can change continuously in space. They have the potential for wide-ranging application in the fields of embedded sensors/actuators, microelectromechanical systems (MEMS), porous structures, and composite materials. In this paper, an active mixing printhead using electric field-driven jet deposition (EFD) 3D printing is proposed to fabricate a PDMS-based functionally gradient material substrate with variable stiffness. Theoretical analysis of the mechanical characteristics of nanoparticles in fluid was performed, and COMSOL simulation software was used to analyze the effects of premix inlet velocity, impeller blade speed, and base liquid viscosity on nanoparticle dispersion. The analysis and simulation results were validated by printing examples of a variable hardness substrate model, flexible conductor, and flexible electrode. This study provides theoretical support and directional guidance for the development of 3D printing equipment for FGM and the formation and application of flexible electronic substrates.

functionally gradient material substrate, active mixing, 3D printing, electric-field-driven jet

doi: [10.1360/SST-2019-0217](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0217)