

[新设备·新材料·新方法]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2021.03.017

基于 EHD 的聚酰亚胺打印工艺研究

孙信虎, 刘禹

(江南大学机械工程学院, 江苏无锡 214122)

摘要:针对目前多数增材制造设备在加工聚酰亚胺(PI)聚合物材料时成型分辨率低、精度差等缺点,课题组提出将电动力学(electro-hydro dynamics, EHD)打印方法应用于PI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打印喷嘴处施加的工作电压以及收集板移动速度对PI线条成型分辨率的影响;在分析其打印原理的基础上对PI打印工艺进行了优化。研究表明:在一定范围内,PI线条直径随电压增大而减小,随收集板速度增大而减小。通过优化后的工艺参数实现了复杂网格形状的微图案打印,证明了利用EHD打印PI的可行性。

关键词:增材制造;聚酰亚胺;电动力学打印;控制变量;微图案

中图分类号: TG669; TH162 文献标志码: A 文章编号: 1005-2895(2021)03-0090-04

Polyimide Printing Process Based on EHD

SUN Xinhu, LIU Yu

(School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: In order to solve the problems of low molding resolution and poor accuracy in processing polyimide (PI) polymer materials in most of current additive manufacturing equipment, electro-hydro dynamics (EHD) printing was proposed to apply to the high-resolution molding of PI. The method of control variables was used to explore the influence of working voltage applied at the printing nozzle and the moving speed of the collector on the resolution of PI line; and the PI printing process was optimized based on the analysis of its printing principle. The results indicate: within a certain range, the diameter of PI lines decreases with the increase of the voltage applied, and decreases with the increase of the collector speed. Micro-pattern with complex grid shape is printed through optimized process parameters, which proves the feasibility of using EHD to print PI.

Keywords: additive manufacturing; PI (Polyimide); EHD (Electro-Hydro Dynamics) printing; control variable; micro-patterns

高分子功能材料由于其优异的机械性能和光学性能,易于大规模印刷和良好的生物相容性等特点,被认为是替代某些无机材料的理想选择^[1]。例如,聚酰亚胺(PI)是一种很有前途的工程聚合物,使用温度范围为-250~450℃^[2],除了具有耐高温、耐低温、耐化学和辐射的特性,还具有优异的机械性能、柔韧性和介电性能^[3],已广泛应用于航空航天、微电子、纳米、液晶、分离膜和激光等领域^[4-5]。

在过去的几十年里,PI的增材制造主要包括光固化3D打印^[6]、激光烧蚀成型^[7]和熔融挤出成型^[8]3种方法。然而,这些制造方法都存在制造精度问题,以

激光烧蚀成型为例,由于缩孔和结晶导致结构的尺寸精度不高,同时在成型时还需要对工艺进行严格把控,增加成型的复杂度。因此,喷墨打印和EHD打印技术已被考虑用于提高制造精度。其中:喷墨打印技术代表了一种高度成熟且成功的增材制造方法,但喷墨打印的打印分辨率受限于打印头的最小喷嘴尺寸,且喷嘴易堵塞;EHD打印被认为是喷墨打印的一种创新替代方法,因为它具有突破打印喷嘴的物理尺寸极限,并且具有产生至少一个数量级较小的墨滴尺寸的能力^[9]。目前,已有学者利用电纺聚酰亚胺制备纤维膜,并对其性能进行了研究^[10],但有关EHD打印聚酰

收稿日期:2020-09-11;修回日期:2021-04-07

第一作者简介:孙信虎(1994),男,江苏淮安人,硕士,主要研究方向为微纳制造技术。E-mail: 276873620@qq.com

亚胺的报导比较少见。

课题组选择聚酰亚胺作为研究对象,对聚酰亚胺浆料的 EHD 打印行为进行了研究,重点关注了打印过程中的工艺优化过程,证明了聚酰亚胺在 EHD 打印方式下成型微结构的可行性。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

以商用聚酰亚胺为打印浆料(采购自 sigma 平台)。

1.2 实验装置

EHD 打印系统原理如图 1 所示,主要由高精度三轴运动平台、波形发生器、电压放大器、气压控制器、不锈钢喷嘴和收集衬底组成。运动平台具有 X, Y 和 Z 方向共 3 个自由度,运动分辨率为 $1 \mu\text{m}$,运动速度最高可达 500 mm/s 。电压输出范围有 $0 \sim 1 \text{ kV}$ 和 $0 \sim 10 \text{ kV}$ 共 2 个档位可选,放大倍数分别为 100 倍和 1 000 倍,输出精度为满量程的 0.3%。气压控制器(EFD)的调节分辨率为 0.1 kPa 。不锈钢喷嘴内径为 $200 \mu\text{m}$,不锈钢喷嘴与料筒的前端相连,料筒后端连接到气压挤出装置。打印时通过气压推动浆料实现打印。

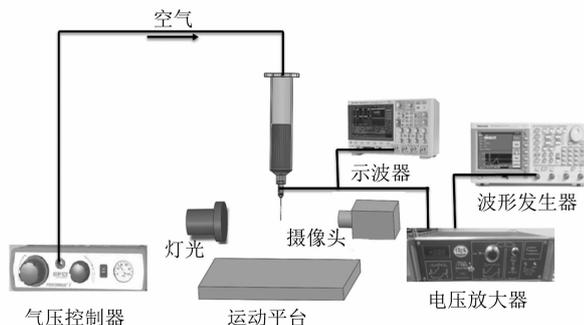


图 1 EHD 打印系统原理图

Figure 1 Schematic diagram of EHD printing system

1.3 表征

利用德国 Leica 公司生产的 DVM6 超景深显微镜对 EHD 打印的样品的形貌和尺寸进行测量表征。

2 结果与讨论

2.1 施加电压的影响

通过设置合适的气压值,打印浆料可以在喷嘴端形成弯月面而不滴落,当施加外部电压时,液滴随着电压的增加而受到静电力的作用而变形,其自身从弯月面变为圆锥形,最后形成液体射流。实验时,设置工作电压比正常喷射电压高一些,使射流喷射快速启动^[11],随后逐渐降低电压使浆料达到正常喷射状态。当喷嘴与基底之间距离为 0.5 mm ,挤出气压为 200 kPa ,收集板速度为 10 mm/s 时,改变电压值,观察电

压大小与打印线条直径之间的关系。不同电压下打印线条直径表征如图 2 所示。

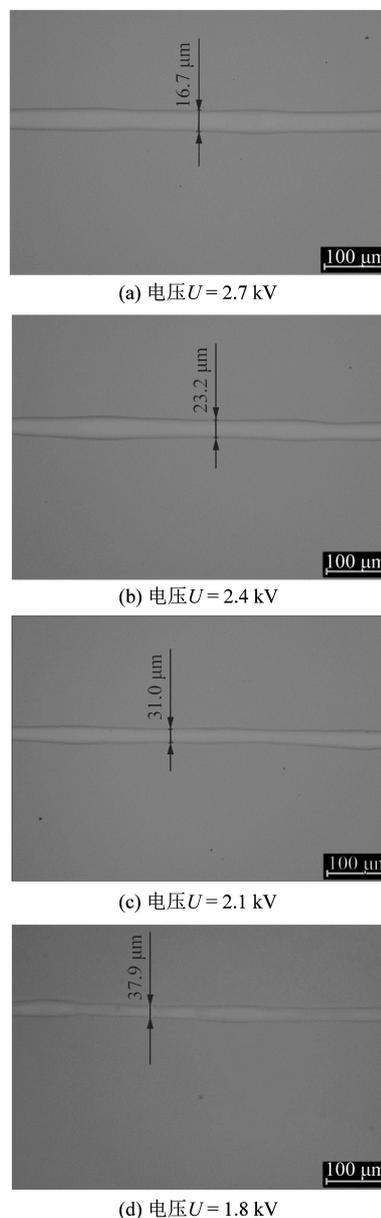


图 2 不同电压下 PI 线条直径

Figure 2 Diameter of PI line under different voltages

当电压较大时,将会出现多股射流,无法得到可控 PI 线条,得到的是杂乱无序的线条;随着电压降低将会出现适合打印的单股射流;当电压降低到一定程度时,达不到临界喷射电压,无法形成射流。实验发现电压在 $1.8 \sim 2.8 \text{ kV}$ 范围内可得到单股射流,且在该范围内,随着电压降低,PI 线条直径逐渐增大,这是由于电压降低导致更小的电场强度,线条受到的拉伸力更小^[12],因此线条直径较大,电压大小与 PI 线条直径关系如图 3 所示。

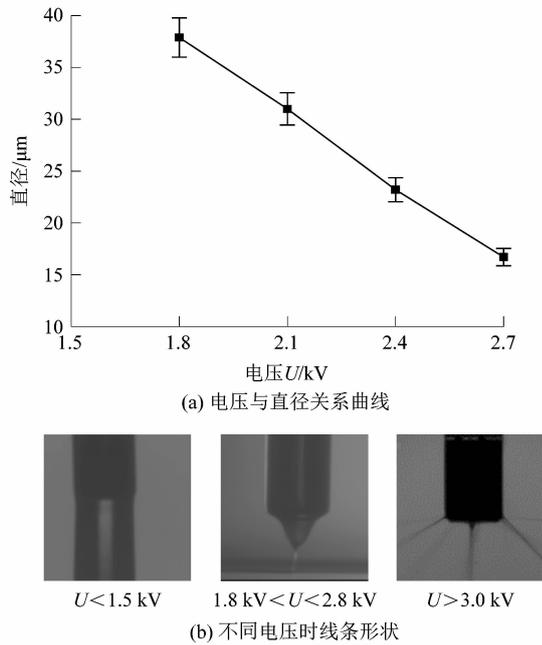


图 3 电压与线条直径关系图

Figure 3 Relationship between voltage and line diameter

2.2 收集板速度对 PI 线条直径的影响

EHD 打印过程中线条的沉积速度与收集板运动速度之间的关系直接决定了线条的沉积形式。当喷嘴与基底之间距离为 0.5 mm, 挤出气压为 200 kPa, 施加电压为 2 kV 时, 改变收集板速度, 观察收集板速度与打印线条直径之间的关系。当沉积速度大于收集板的移动速度时, 线条以“螺旋”状形式沉积到收集板上; 当收集板速度与线条沉积速度相匹配时, “螺旋”线将变为直线。由于“螺旋”形线条在沉积过程中具有不确定性, 无法精确地沉积在指定的位置, 而直线线条则可以较为精确地沉积在指定的位置, 因此在 EHD 直写打印过程中应避免“螺旋”形线条的出现, 要求射流沉积速度与收集板运动速度尽可能相匹配^[13-14]。实验发现, 控制收集板运动速度在 5 ~ 15 mm/s 可得到直线 PI 线条, 在该范围内, PI 线条直径随收集板运动速度变化如图 4 所示。

当 PI 线条呈“直线”沉积后, 若继续增大收集板速度, 此时线条将会受到机械拉伸力作用, 从而导致线条直径变小; 收集板速度增大到一定程度时 (大于 20 mm/s), 线条将会断裂, 使 EHD 打印无法继续进行。因此, 在 EHD 打印过程中收集板速度既不能过小导致“螺旋”形线条的出现, 也不能过大使线条被拉断, 应尽可能保持射流沉积速度与收集板移动速度相一致, 以保证线条沉积的位置准确有序。收集板运动速度与 PI 线条直径关系如图 5 所示。

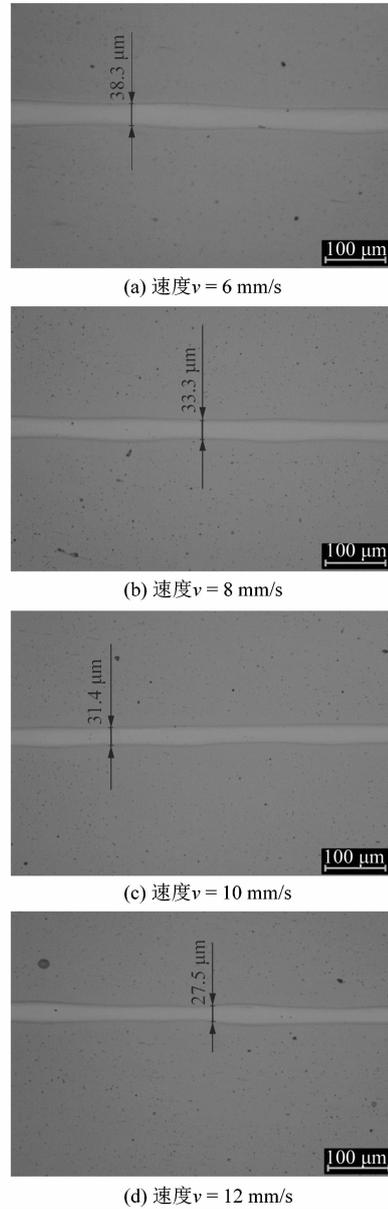
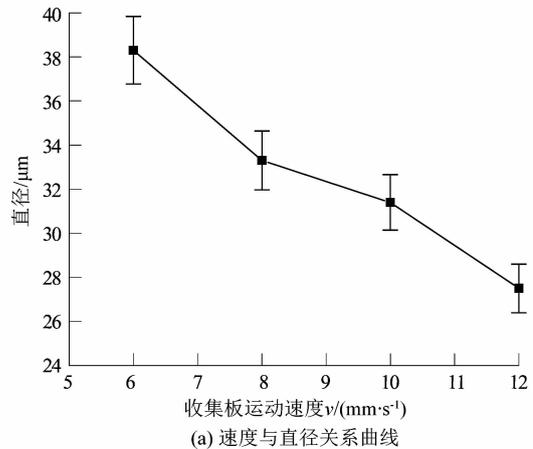


图 4 不同速度下 PI 线条直径

Figure 4 Diameter of PI line under different speed



(a) 速度与直径关系曲线

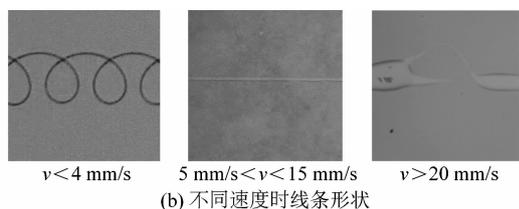


图5 收集板速度与线条直径关系图

Figure 5 Relationship between speed of collector and diameter of line

在探究了电压及收集板运动速度对 PI 线条直径的影响后,我们采用优化后的实验参数进行了网格微图案打印,具体打印参数如下:喷嘴内径为 $200\ \mu\text{m}$,喷嘴与基底之间距离为 $0.5\ \text{mm}$,挤出气压为 $200\ \text{kPa}$,施加电压为 $2.0\ \text{kV}$,收集板运动速度为 $10\ \text{mm/s}$,打印结果如图 6 所示。

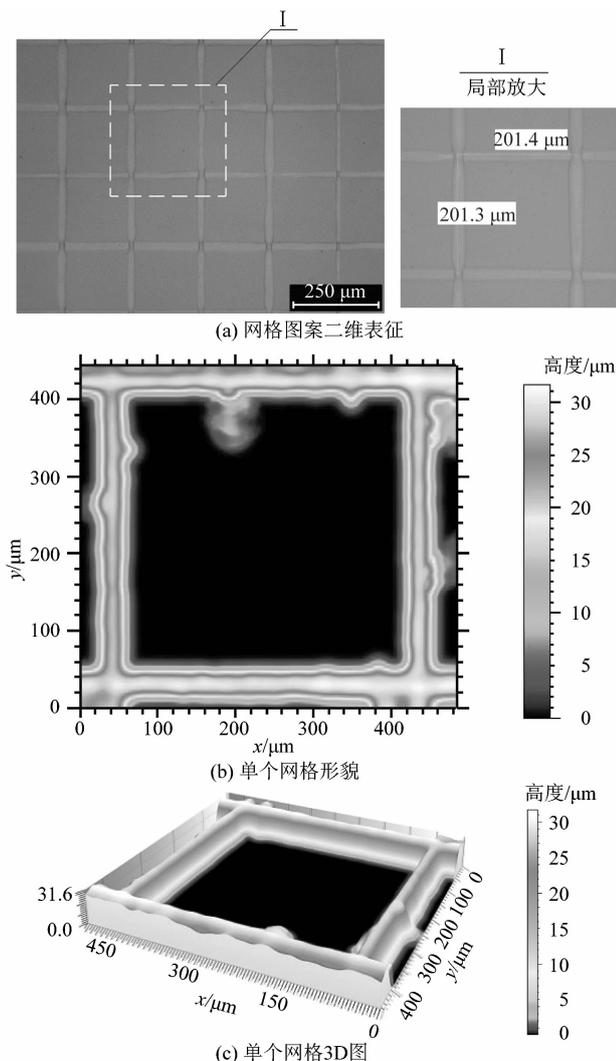


图6 网格微图案打印结果表征图

Figure 6 Characterization diagram of printing result of grid micro-pattern

3 结语

课题组以绝缘聚合物聚酰亚胺作为打印材料,通过控制变量的实验方法,得到了其在 EHD 打印方法下的一般成型规律。课题组主要探讨了工作电压和集板移动速度对 PI 线条直径的影响,研究结果表明:①电压在 $1.8 \sim 2.8\ \text{kV}$ 时,增加工作电压有利于减小线条直径,从而提高打印分辨率;②收集板移动速度在 $5 \sim 15\ \text{mm/s}$ 范围内可得到直线 PI 线条;在该范围内,进一步提高收集板的移动速度可使线条受到机械拉伸力,使线条直径变小,从而提高微图案的打印分辨率。最后,通过优化后的工艺参数成功打印了 PI 网格微结构,证明了聚酰亚胺在 EHD 打印方式下成型微结构的可行性。

参考文献:

- [1] BAE J, LEE J, KIM S H. Effects of polymer properties on jetting performance of electrohydrodynamic printing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(35):45044.
- [2] 詹茂盛,王凯. 聚酰亚胺泡沫[M]. 北京:国防工业出版社,2010:35.
- [3] GOUZMAN I, GROSSMAN E, VERKER R, et al. Advances in polyimide-based materials for space applications [J]. Advanced Materials, 2019, 31(18):1807738.
- [4] 王云飞,张朋,刘刚,等. 航空发动机用聚酰亚胺树脂基复合材料衬套研究进展[J]. 材料工程, 2016, 44(9):121.
- [5] 沈艳,刘佩华. 船用高分子材料的应用现状及前景[J]. 广州化工, 2010, 38(12):64.
- [6] HERZBERGER J, MEENAKSHISUNDARAM V, WILLIAMS C B, et al. 3D printing all-aromatic polyimides using stereolithographic 3D printing of polyamic acid salts[J]. ACS Macro Letters, 2018, 7(4):493-497.
- [7] HU X J, YANG F, GUO M Z, et al. Fabrication of polyimide microfluidic devices by laser ablation based additive manufacturing [J]. Microsystem Technologies, 2019, 26(5):1573-1583.
- [8] BAYKARA O, SERIFE G I, WIS A, et al. Polyimide nanocomposites in ternary structure: "A novel simultaneous neutron and gamma - ray shielding material" [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020: 31(11):2466-2479.
- [9] 阎海亮. 3D 直写式打印柔性可拉伸电子材料的研究[D]. 北京:北京工业大学,2017:1-2.
- [10] 李彦明,晁敏,蒋润凯,等. 聚酰亚胺电纺纤维膜的结构调控与性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(2):55-59.
- [11] GUO L, DUAN Y Q, HUANG Y A, et al. Experimental study of the influence of ink properties and process parameters on ejection volume in electrohydrodynamic jet printing [J]. Micromachines, 2018, 9(10):522.
- [12] 王策,卢晓峰. 高压静电纺丝技术与纳米纤维[M]. 北京:科学出版社,2011:44.
- [13] HAN Y W, DONG J Y. Design, modeling and testing of integrated ring extractor for high resolution electrohydrodynamic (EHD) 3D printing[J]. Journal of Micromechanics & Microengineering, 2017, 27(3):035005.
- [14] 汪杨智,惠延波,周颖,等. 3D 打印中非金属薄壁件的打印成型策略研究[J]. 机电工程, 2019, 36(12):1248-1254.