



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105196545 B

(45)授权公告日 2017.09.26

(21)申请号 201510681788.1

B33Y 30/00(2015.01)

(22)申请日 2015.10.20

B33Y 40/00(2015.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105196545 A

(56)对比文件

CN 103769587 A,2014.05.07,

EP 2537642 A1,2012.12.26,

(43)申请公布日 2015.12.30

审查员 景涛

(73)专利权人 江苏科技大学

地址 212003 江苏省镇江市梦溪路2号

(72)发明人 周应国 刘新川

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 李晓静

(51)Int.Cl.

B29C 64/118(2017.01)

B29C 64/30(2017.01)

B29C 64/307(2017.01)

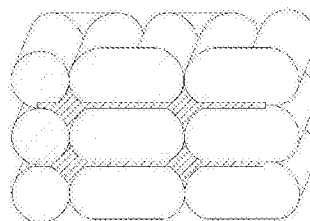
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品
粘接质量的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法,包括以下步骤:(1)将添加有吸附剂的聚合物原料混合均匀后通过普通塑料挤出打印细丝;(2)将步骤(1)制备的丝材放入聚合物三维打印机中,按照欲打印的三维模型进行分层,得到每层的三维加工数据后进行三维打印的操作;(3)在打印过程中,将瞬间粘合剂均匀加入欲打印物体的某一层或几层中。本发明添加瞬间粘合剂可以解决三维打印制品内部存在着较多的孔隙率的问题,因而采用该方法可提高两层之间的粘接质量和受力强度,从效果上来看,所打印的产品的粘接强度可超过普通三维打印制品粘接强度的30%以上,基本可以达到普通注射件的拉伸强度。



1. 一种利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 将添加有吸附剂的聚合物原料混合均匀后通过普通塑料挤出打印细丝丝材;

(2) 将步骤(1)制备的丝材放入聚合物三维打印机中, 按照欲打印的三维模型进行分层, 得到每层的三维加工数据后进行三维打印的操作;

(3) 在打印过程中, 将瞬间粘合剂均匀加入欲打印物体的某一层或几层中;

所述步骤(1)中吸附剂占吸附剂与聚合物原料总质量之比为1.0%~10%。

2. 根据权利要求1所述的利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法, 其特征在于: 所述步骤(3)中, 添加瞬间粘合剂时, 可采用打印完某一层后涂覆粘合剂, 或者直接沿着打印扫描路径边打印边涂覆。

3. 根据权利要求1所述的利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法, 其特征在于: 所述步骤(1)中吸附剂占吸附剂与聚合物原料总质量之比为3.0%~8%。

4. 根据权利要求1所述的利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法, 其特征在于: 所述步骤(3)中瞬间粘合剂的厚度为0.1~0.5mm。

5. 根据权利要求1所述的利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法, 其特征在于: 所述步骤(3)的瞬间粘合剂的固化时间控制在0.1~60秒之间。

6. 根据权利要求5所述的利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法, 其特征在于: 所述步骤(3)的瞬间粘合剂的固化时间控制在0.1~5秒之间。

7. 根据权利要求1所述的利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法, 其特征在于: 所述步骤(3)的瞬间粘合剂为氰基丙烯酸酯。

利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法,属于聚合物材料的三维打印制造技术领域。

背景技术

[0002] 三维打印技术是一种增材制造技术,在生产制造模式上与传统方法截然不同,其基于离散/堆积的思想,通过计算机软件将制品的CAD三维模型沿某方向分层切片处理,得到每层截面轮廓的加工信息,经三维打印机层层叠加,从而快速和精确的成型加工出具有一定功能的原型或零部件。作为快速成型技术之一,三维打印技术可以快速得到产品原型,迅速响应市场需要,极大地缩短产品研发周期,降低研发成本。经过长时间的发展,三维打印技术出现了许多不同的成型工艺,包括激光选择性烧结(SLS)、光固化成型(SLA)、分层实体制造(LOM)、熔融沉积技术(FDM)等。

[0003] 目前,三维打印技术的研究及应用如火如荼,其适用的材料包括金属、无机非金属材料、有机高分子材料以及各种形式的复合材料等,其适用的原料外形有粉状、粒状、丝状、黏稠状等固液形式,打印出来的产品也呈现多种颜色、多尺度、多种材料、多种应用范畴等,其对应的打印设备也呈现多功能、精细化、便利化等特点。

[0004] 但是,三维打印制品的成型质量问题一直未得到有效解决,尤其是制品的粘接质量不好会降低其受力强度,使得打印出的制品强度要低于传统加工生产(例如普通注射成型等)产品的整体强度。这是由于已有的打印方法制得的制品内部存在着较多的孔隙,制品在受力后容易开裂而失效。因而研究更好的打印成型方法,减小因材料相互堆积而引起的制品内部孔隙,提高三维打印制品的粘接质量以满足打印制品强度要求,已成为目前各行业对于三维打印技术最迫切的要求。

[0005] 施加粘合剂可作为提高三维打印制品粘接质量的方法之一。按固化形式,粘合剂可分为热熔型和化学反应型等,其中,热熔型粘合剂以热塑性塑料为主要成分,常温下为固体,通过加热熔融粘合,然后冷却固化发挥粘合力,而反应型粘合剂是通过不可逆的化学变化引起固化,在常温下或者其他一定条件下进行反应,常用的反应型粘合剂包括氰基丙烯酸酯、聚氨酯、环氧树脂等。对于固体粉末的三维打印,施加粘合剂是最普通与常用的方法,而针对聚合物的三维打印来说,其本身就类似于热熔型粘合剂,可以直接依靠聚合物熔体的相互粘连而自然成型,因而在常规的聚合物三维打印中施加粘合剂并不常用。

[0006] 同时,由于聚合物三维打印中自身处于从熔体到固体的变化之中,因而在打印过程中直接施加粘合剂并不容易实现,不合适的施加会改变原来打印材料之间的融合扩散状态从而使后续物料不能正常堆积,并影响到后续的打印过程。分析可知,打印过程会对所施加的粘接剂及其粘接过程有较多要求,比如,粘合剂自身的黏度要低,从而能够利用打印间隙迅速均匀铺展;能够快速固化,并且与已经堆积材料和欲堆积材料之间均能快速结合;具有在一定温度范围内的适应性;粘接强度要高等。

[0007] 氰基丙烯酸酯反应型粘合剂属于瞬间粘合剂,它似乎可以满足以上要求,但在实

践中发现,其对直接添加的过程要求十分严格,由于它在聚合物熔体上的固化仍然需要一定时间,这使得需要十分严格控制它的施加量与打印过程的时间间隙,尽管已经发现较合适的添加确实能够提高粘接质量,但也会出现因施加量或打印间隔稍有偏差而导致粘接强度反而下降的情况,因而,欲更方便的直接施加该粘合剂,仍需寻求更完善的方法。

发明内容

[0008] 发明目的:为了克服现有技术中存在的不足,本发明提供一种利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法,通过在三维打印时在层与层之间添加瞬间粘合剂,提高打印制品的强度。

[0009] 技术方案:为解决上述技术问题,本发明的一种利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将添加有吸附剂的聚合物原料混合均匀后通过普通塑料挤出打印细丝丝材;

[0011] (2) 将步骤(1)制备的丝材放入聚合物三维打印机中,按照欲打印的三维模型进行分层,得到每层的三维加工数据后进行三维打印的操作;

[0012] (3) 在打印过程中,将瞬间粘合剂均匀加入欲打印物体的某一层或几层中。这其中对粘合剂的基本要求为自身黏度低、能够快速固化、具有一定温度范围内的适应性且粘接强度高,因而,以瞬间粘合剂为其适用类型。同时,该粘合剂也要求其能快速浸透材料表面且与前后堆积材料之间快速结合,这些要求需要其在所述步骤(1)中的吸附剂的共同作用及配合下才更容易在打印过程中直接施加。

[0013] 其中,所述步骤(3)中,添加瞬间粘合剂时,可采用打印完某一层后涂覆粘合剂,或者直接沿着打印扫描路径边打印边涂覆。

[0014] 作为优选,所述步骤(1)中吸附剂占吸附剂与聚合物原料总质量之比为1.0%~10%。例如吸附剂占吸附剂与聚合物原料总质量之比为3.0%~8%,或者4.0%~5%等范围。该含量较少起不到吸附的作用,从而不利于瞬间粘合剂浸透材料表面,而影响后续打印过程;该含量较多,会降低丝材的自身强度,不利于最终强度的提高。

[0015] 作为优选,所述步骤(3)中瞬间粘合剂的厚度保持在0.1~0.5mm之间。

[0016] 作为优选,所述步骤(3)的瞬间粘合剂为氰基丙烯酸酯。

[0017] 为满足后续的打印过程,需要控制瞬间粘合剂的用量,从而将瞬间粘合剂的固化时间控制在0.1~60秒之间。例如0.1~5秒之间,或者5~15秒,20~35秒,40~55秒等范围。

[0018] 有益效果:本发明的利用瞬间粘合剂提高聚合物三维打印制品粘接质量的方法,具有以下优点:

[0019] (1) 添加瞬间粘合剂可以解决三维打印制品内部存在着较多的孔隙率的问题,因而采用该方法可提高两层之间的粘接质量和受力强度,从效果上来看,所打印的产品的粘接强度可超过普通三维打印制品粘接强度的30%以上,基本可以达到普通注射件的拉伸强度;

[0020] (2) 瞬间粘合剂的添加过程可以完全手工操作,实施方便,无需任何设备装置的改动;

[0021] (3) 瞬间粘合剂的添加位置很灵活,可根据所打印产品的需要添加其中的一层或者数层,可以部分或全部,从而可根据产品的受力特点按需添加,过程简单;

[0022] (4) 瞬间粘合剂添加的用量可自主选定, 极其灵活, 不必担心因用量过多而影响后续的打印过程;

[0023] (5) 瞬间粘合剂的固化时间短, 不影响制品的打印速度。

附图说明

[0024] 图1为本发明的打印过程示意图;

[0025] 图2为常规打印过程示意图;

[0026] 图3为本发明的打印制品的截面扫描电镜结果;

[0027] 图4为常规打印制品的截面扫描电镜结果。

具体实施方式

[0028] 本发明主要包括丝材制备和添加粘合剂等两部分关键技术细节, 和普通三维打印过程的区别可如图1和图2所示。设备方面, 需要一台普通的三维打印机和塑料挤出机, 三维打印机可以是目前使用较流行的桌面式三维打印机, 也可以采用工业级的三维打印机, 用于丝材制备的塑料挤出机可以是单螺杆或双螺杆式。原料方面, 使用原料主体为ABS树脂, 其牌号为PA-757K, 来自台湾奇美化工有限公司, 加入提高吸附性能的助剂为木质粉状活性炭, 来自于溧阳德胜活性炭厂, 其粒径在60 μm 左右, 比表面积达到700~1200 m^2/g , 施加的瞬间粘合剂为 α -氰基丙烯酸酯瞬间胶粘剂, 来自于浙江义乌同声胶粘剂厂。

[0029] 实施例1

[0030] 首先, 制造打印丝材。按照下面的重量称取原料: ABS: 990g, 木质粉状活性炭: 10g。将ABS和木质粉状活性炭混合后在普通塑料挤出机熔融后通过直径为3mm的机头, 经适当拉伸制得直径为3mm丝材, 在挤出过程中熔体温度为190 $^{\circ}\text{C}$;

[0031] 其次, 在计算机中汇制普通拉伸样条的三维模型, 在三维打印机的控制软件选择分层厚度为0.3mm从而将其分为10层, 软件自动计算出各层的打印路径, 其中除最上和最下层外, 其余两层之间的打印方向正好保持相反, 从而形成交错形的打印路径;

[0032] 再次, 将丝材加入三维打印机中, 控制打印机的挤出头温度为250 $^{\circ}\text{C}$, 热床温度为110 $^{\circ}\text{C}$, 并按1200mm/h的打印速度开始打印;

[0033] 之后, 在第1层打印即将结束时, 开始用刷子涂抹一层瞬间粘合剂, 涂刷厚度约为0.1mm, 此时瞬间粘合剂很快被丝料吸附并固化, 该时间仅为0.5秒;

[0034] 接着, 第2层的打印开始, 因受到丝料的高温作用, 粘合剂和丝料之间迅速熔合, 并在第1层已打印好的部位上部继续堆积, 这样, 在两层之间存有薄薄一层的粘合剂, 类似的, 分别第3与4层、第5与6层、第7与8层、第9与10层之间涂上该粘合剂, 直到打印完全结束;

[0035] 最后, 对所打印出来的样品进行拉伸性能测试, 测试结果见表1, 同时, 将其截面淬断后喷金, 在扫描电镜下观察得到如图3所示的照片, 照片的位置位于第3与第4层之间, 可以看到其中的粘合剂部分将两层之间粘合的效果。

[0036] 实施例2

[0037] 首先, 制造打印丝材。按照下面的重量称取原料: ABS: 950g, 木质粉状活性炭: 50g。将ABS和木质粉状活性炭混合后在普通塑料挤出机熔融后通过直径为3mm的机头, 经适当拉伸制得直径为3mm丝材, 在挤出过程中熔体温度为190 $^{\circ}\text{C}$;

[0038] 其次,在计算机中汇制普通拉伸样条的三维模型,在三维打印机的控制软件选择分层厚度为0.3mm从而将其分为10层,软件自动计算出各层的打印路径,其中除最上和最下层外,其余两层之间的打印方向正好保持相反,从而形成交错形的打印路径;

[0039] 再次,将丝材加入三维打印机中,控制打印机的挤出头温度为250℃,热床温度为110℃,并按1200mm/h的打印速度开始打印;

[0040] 之后,在第2层开始打印后就开始跟随打印头的移动用刷子涂抹一层瞬间粘合剂,涂刷厚度约为0.5mm,此时因瞬间粘合剂的用量较多,并未很快吸附固化,该时间约为60秒,不过打印头打印完第2层所需的时间足以令其吸附固化;

[0041] 接着,第3层的打印开始,因受到丝料的高温作用,粘合剂和丝料之间迅速熔合,并在第2层已打印好的部位上部继续堆积,这样,在两层之间存有薄薄一层的粘合剂,类似的,分别在第5与6层、第8与9层之间涂上该粘合剂,直到打印完全结束;

[0042] 最后,对所打印出来的样品进行拉伸性能测试,测试结果见表1。

[0043] 实施例3

[0044] 首先,制造打印丝材。按照下面的重量称取原料:ABS:900g,木质粉状活性炭:100g。将ABS和木质粉状活性炭混合后在普通塑料挤出机熔融后通过直径为3mm的机头,经适当拉伸制得直径为3mm丝材,在挤出过程中熔体温度为190℃;

[0045] 其次,在计算机中汇制普通拉伸样条的三维模型,在三维打印机的控制软件选择分层厚度为0.3mm从而将其分为10层,软件自动计算出各层的打印路径,其中除最上和最下层外,其余两层之间的打印方向正好保持相反,从而形成交错形的打印路径;

[0046] 再次,将丝材加入三维打印机中,控制打印机的挤出头温度为250℃,热床温度为110℃,并按1200mm/h的打印速度开始打印;

[0047] 之后,在第4层打印进行一半时,开始用刷子涂抹瞬间粘合剂,涂刷厚度约为0.2mm,之后涂刷的速度和打印速度相等,瞬间粘合剂将被丝料吸附并随之固化,该时间约为5秒;

[0048] 接着,第5层的打印开始后,瞬间粘合剂在第4层的另一半处涂刷,由此,瞬间粘合剂在两层之间的停留时间基本相等,直到第5层打印一半后,停止涂刷,继续打印后制品完全结束;

[0049] 最后,对所打印出来的样品进行拉伸性能测试,测试结果见表1。

[0050] 为了对本发明的效果进行说明,另外列举了对比例,比较结果也列于表1,其中,对比例1为普通注射制品工艺条件经过优化的测试结果;对比例2为普通三维打印制品在未加入瞬间粘合剂时的测试结果,同时,其工艺参数的设置完全和实施例1一致,该制品的粘接强度约为普通注射制品拉伸强度的70%;另外,将对比例2的样品的扫描电镜结果列于图4之中;对比例3为加入瞬间粘合剂且工艺参数设置以及瞬间粘合剂加入方式均和实施例1一致时的测试结果,但它未加入吸附剂(木质粉状活性炭),此时在打印过程中,因瞬间粘合剂未能及时浸透材料表面及固化,后续打印受到影响,得到的制品性能更差,其粘接强度仅达到普通注射制品拉伸强度的35%。

[0051] 表1几种材料的拉伸性能比较

[0052]

	密度(g/cm ³)	拉伸强度 (MPa)	断裂强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	拉伸模量 (Mpa)
实施例 1	1.031	40.37	34.68	5.16	1726.47
实施例 2	0.982	34.11	30.36	4.53	1417.48
实施例 3	0.971	31.11	26.36	4.48	1245.92
对比例 1	1.053	42.43	37.89	4.69	1838.34
对比例 2	0.966	30.20	23.06	4.52	1213.26
对比例 3	0.884	14.78	8.45	4.22	943.74

[0053] 通过表1的数据可以看出,实施例1的制品拉伸强度达到普通注射件拉伸强度的95%以上,比普通三维打印制品拉伸强度超出1/3,从而表明本发明能够利用瞬间粘合剂的快速粘合、粘接强度高等特点,同时在吸附剂的吸附作用下明显提高了打印制品的密度,最终表现出孔隙率减小,打印制品的粘接质量能以提高。

[0054] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出:对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

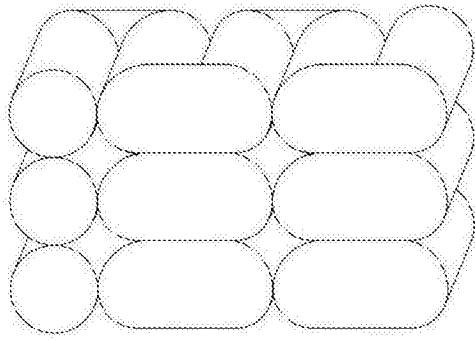


图1

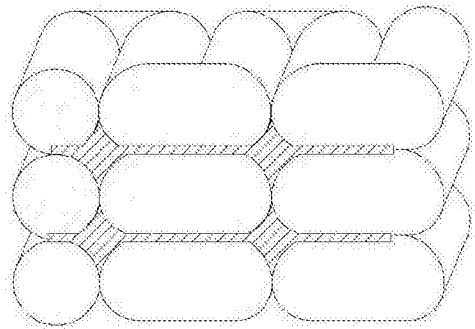
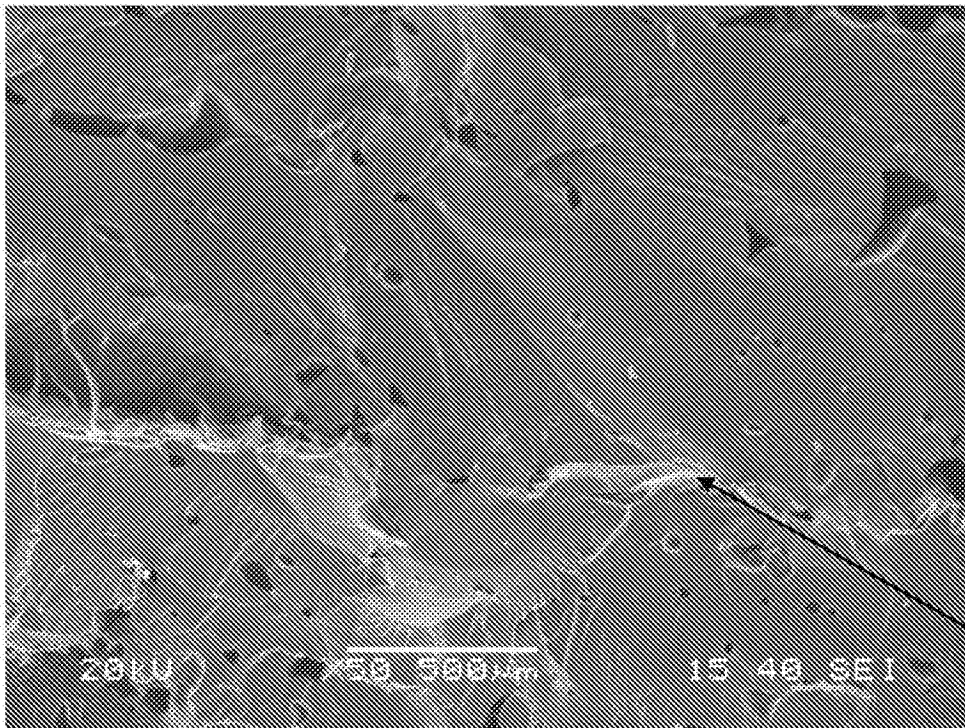


图2



粘合剂

图3

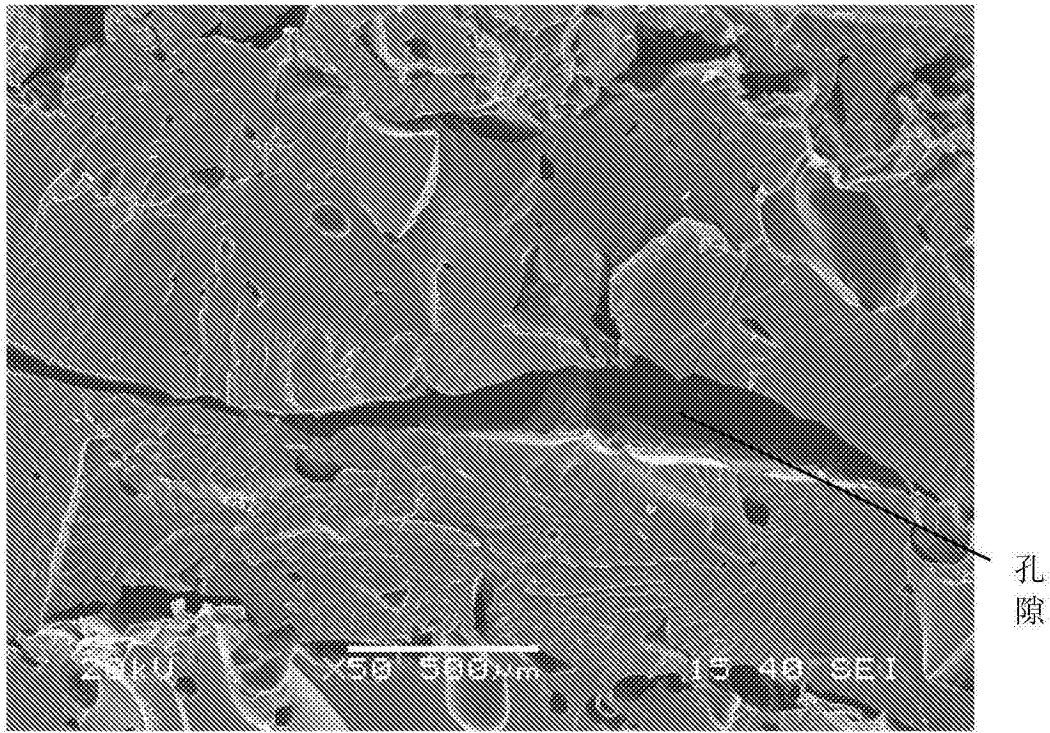


图4