DOI: 10.3901/JME.2019.11.076

电活性聚合物 PVC 凝胶材料的 3D 直写打印工艺*

罗 斌^{1,2} 陈花玲^{1,2} 徐雪杰^{1,2} 汝 杰^{1,2} 朱子才²

(1. 西安交通大学机械工程学院 西安 710049;

2. 西安交通大学机械强度与振动国家重点实验室 西安 710049)

摘要: 鉴于电活性聚合材料 PVC 凝胶具有驱动电压低、且具有弯曲和拉压变形的双重能力, 有望满足软体机器人个性化与结构复杂设计需求, 将直写打印技术与材料的成型制备方法结合起来, 研究了 PVC 凝胶的打印工艺。首先, 配置了不同浓度的打印墨水, 测试了不同浓度打印墨水的流变性能用以表征其可打印性, 结果表明配置的 PVC 凝胶打印墨水整体表现为剪切变稀性质, 具有较强的可打印性, 其中质量比为聚氯乙烯(PVC): 己二酸丁二酯(DBA): 四氢呋喃(THF)=1:4:12.5 的溶液用于打印具有固化速度快, 易于挤出的特点。然后, 通过单点成线试验, 发现打印参数为: 挤出流量为 0.02 mL/min, 扫描速度为 36 mm/s 时, 成线精度可以达到 0.15 mm。在此基础上, 进行三维叠加打印试验, 实现了波纹状、网状、鱼鳞状 PVC 凝胶结构的 3D 打印。采用 3 层鱼鳞状 PVC 凝胶结构做成叠层, 给该结构施加 700 V 方波电压时, 其上下振动位移达到 0.21 mm; 施加 900 V 方波电压时, 其驱动力为 1.18 N, 为自身重量的 21 倍。试验结果表明: 直写打印制备出来的 PVC 凝胶材料驱动性能良好, 表明打印工艺的可行性。

关键词: 直写打印; 电活性聚合材料; PVC 凝胶; 打印墨水; 驱动性能

中图分类号: TP24; TP331

Printing Electroactive Polymer Polyvinyl Chloride (PVC) Gel via Direct Writing

LUO Bin^{1,2} CHEN Hualing^{1,2} XU Xuejie^{1,2} RU Jie^{1,2} ZHU Zicai^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049;

2. State Key Laboratory of Mechanical Structural Strength and Vibration, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract: Electroactive polymer polyvinyl chloride (PVC) gel can be applied to soft robots with the complex and individualized structures and it has the dual ability of bending and drawing deformation under low voltage. The printing process of PVC gel is explored by combining the direct writing technology with the preparation method of the material. The printing inks with different concentrations are arranged and the rheological and printability properties of the inks are measured. The PVC printing inks are characterized by shear thinning property. A ink with a mass ratio of PVC:DBA:Thf=1:4:12.5 is used for printing with fast curing speed and easy to be extruded. Through a single line test, the parameters of the printer are as follows: when the extrusion flow rate is 0.02 mL/min and the scanning speed is 36 mm/s, the single point line precision could reach 0.15 mm. Corrugated and fish scale PVC gel structures have been realized by this technology. Fish scale PVC gel structure is used to make into a stack structure. The 700 V square wave voltage is applied to the structure, the upper and lower vibration displacement reached 0.21 mm, and the driving force is 1.18 N under 900 V square wave voltage, which is 21 times of its own weight. The experimental results show that the PVC gel material prepared by the printing process has a good driving performance and the printing process is feasible.

Key words: direct writing technology; electroactive polymer materials; polyvinyl chloride gel; printing inks; driving performance

0 前言

软体机器人是一类新型机器人, 具有结构柔软度高, 环境适应性好, 亲和性强等特点, 因而在医

疗、探测、救援等领域具有广阔的应用前景。在软体机器人结构设计及实际应用中智能柔性材料扮演了重要的角色, 其中, 电活性聚合物材料(EAP)作为一类在电场激励下可以产生大幅度尺寸或形状变化的新型柔性智能材料, 在软体机器人中具有广泛的应用前景^[1-3]。

根据换能机制, EAP 材料可以分为离子型和电

* 国家自然科学基金资助项目(91648110)。20180629 收到初稿, 20181123 收到修改稿

场型两类, 离子聚合物-金属复合材料(Ionic polymer-metal composites, IPMC)和介电弹性材料(Dielectric elastomers, DE)分别是这两类 EAP 的典型代表。相比而言, IPMC 材料具有驱动电压低(1~3 V)、柔性、轻质、生物相容性好等优点, 但是驱动力较小; DE 材料具有输出力大, 响应速度快等优点, 但是高达数千伏的工作电压且容易击穿的缺点使得其难以在软体机器人的驱动中推广使用^[4-6]。近期研究人员发现 PVC 凝胶(Poly vinylchloride-gel, PVC-gel)也具有电致动特性, 具有高应变(13%以上), 响应速度快, 工作频带宽, 质量轻, 工作电压介于 IPMC 和 DE 之间, 在电压作用下, 通过适当结构设计可实现弯曲与拉压变形两种形式的变形等优点, 因而逐步引起了研究者的兴趣^[7-10]。如日本信州大学 HASHIMOTO 等^[11-13]提出采用 PVC 凝胶制备可变刚度的运动辅助设备, 采用多根 PVC 凝胶条状驱动器编织成网, 可以实现大幅度伸缩变形。韩国技术教育大学 CHOI 等^[14-16]将 PVC 凝胶用于变焦透镜的制造。

总体来看, 鉴于人们发现 PVC 凝胶具有优良的电致动特性时间较短, 研究尚处于初期阶段。目前对于 PVC 凝胶的制备工艺基本采取铸膜和叠层工艺, 这种工艺只能制备相对简单的结构, 难以满足软体机器人对复杂驱动结构的需要^[12, 17-21]。显然, 为了满足该需求, 将 3D 打印技术引入到 PVC 凝胶材料的制备是一种有效途径。然而, 要想真正实现 3D 打印 PVC 凝胶, 必须对其工艺进行深入研究。基于此, 本文将首先探究适合 PVC 凝胶打印的溶液配置比例; 然后研究直写 3D 打印技术的 PVC 凝胶成型工艺, 并打印出 PVC 凝胶三维结构, 验证工艺的可行性; 在此基础上, 对 3D 打印出的叠层式 PVC 凝胶电驱动性能进行测试, 为后续 PVC 凝胶用于软体机器人的设计与制造提供技术基础。

1 PVC 凝胶的变形机理

PVC 凝胶是由高分子聚氯乙烯(PVC)和塑化剂己二酸丁二酯(DBA)按照不同的配比在四氢呋喃(THF)溶液混合, 膜状 PVC 是通过铸膜工艺成型的。

PVC 的弯曲变形机理如图 1 所示, 将电源阳极(通常是金属网)和阴极(金属箔片)牢固贴合在 PVC 凝胶的两侧, 施加电压(300~1 000 V)后, 负电荷由电场阴极向阳极移动并累积在阳极表面, 此时位于阳极顶端的未束缚的凝胶会以静电吸附的方式快速产生蠕动变形, 从而产生类似关节一

样的弯曲, 而当电源断开放电时, 凝胶又迅速地恢复原始状态。

图1 PVC 凝胶弯曲变形机理

PVC 上下拉压变形机理如图 2 所示, PVC 凝胶夹在金属网(阳极)和金属箔(阴极)之间, 当给 PVC 施加电压后, 由于负电荷向阳极移动, 表现为凝胶朝金属网空隙填充, 使得凝胶整体收缩位移 e , 当撤去电压后, 凝胶又从网格中返回到原始位置, 由此可见, PVC 能够实现类似自然肌肉一样的收缩和扩张功能, 可灵活地应用于软体机器人中驱动器结构设计及制造。

图2 PVC 拉压变形机理

2 PVC 凝胶 3D 打印设备及试验方法

考虑到直写 3D 打印技术简单且方便, 本文研究了将其应用于 PVC 凝胶的 3D 打印工艺。3D 直写打印技术是利用直写打印设备, 通过控制打印墨水的流变性能, 将墨水从喷嘴挤出, 继而通过多层叠加最终构建成所需要的 3D 实体。下面将首先介绍应用于 PVC 凝胶的 3D 打印直写设备, 然后研究打印墨水的配置以及打印工艺。

2.1 3D 直写打印设备

本研究采用的 3D 直写打印设备如图 3 所示。它主要由四部分组成: ① 计算机控制系统, 通过切片软件 cura 对打印模型进行切片, 转化成 G 码语言; ② 三维运动平台系统, 接收计算机系统发出的成型指令, 精确运动; ③ 溶液挤出系统, 通过注射泵精确控制挤出流量, 经过喷头挤出成型; ④ 加热系统, 通过加热板对挤出的 PVC 凝胶溶液进行加热, 促进打印件快速固化。本次试验所采用的喷嘴为直径为 0.29 mm, 设定加热板的温度为 60 ℃。

图 3 3D 直写系统组成图

2.2 PVC 凝胶打印溶液的配制及流变性能表征方法

如图 4 所示, PVC 打印墨水配置方法是将聚氯乙烯(PVC, 聚合度 1000)和己二酸丁二酯(DBA)混合, 然后分别将其加入到四氢呋喃(THF)溶液中, 采用磁力搅拌直至 PVC 粉末在 THF 中充分溶解, 得到均匀分散成乳状溶液。研究中首先参考文献[12]中 PVC 铸膜时采用的 PVC 与 DBA 的混合比例, 即 PVC 与 DBA 的质量配比为 1:4, 然后仅研究加入不同含量的 THF 后打印溶液的流变性能。为此, 设计了如表 1 所示的 4 组试验。采用旋转流变仪分别测量 1~4 组混合比例配置的打印墨水的流变性能, 流变测试仪的型号为 MCR302, 装备直径 20 mm, 锥角为 1.99° 的锥板, 流变测试的剪切速率变化范围为 $0.01 \sim 50 \text{ s}^{-1}$ 。

图 4 PVC 凝胶打印墨水的配置过程

表 1 四种不同配比的打印墨水

墨水组成	试验组				
	1	2	3	4	5
PVC	2	2	2	2	2
DBA	8	8	8	8	8
THF	15	20	25	30	40

2.3 PVC 凝胶 3D 打印工艺及性能研究

为了探究配置的打印墨水的 3D 成型的可能性, 首先需要研究不同成分墨水的单点成线质量。影响 PVC 单点成线质量的主要工艺参数是挤出流量与扫描速度。挤出流量与扫描速度是一对协同参数,

二者的比值应在一个合理的范围之内, 扫描速度相对过大时, PVC 凝胶被拉成细丝甚至断开成滴; 扫描速度相对过小时, PVC 凝胶将形成积瘤, 造成成丝过宽甚至溢流的现象, 打印形状难以控制^[4, 22]。为此, 本文通过光学显微镜观测不同流量和扫描速度参数影响下 PVC 凝胶的成线质量, 确定合适的打印墨水配方、合适的挤出流量与扫描速度。

接着, 在单点成线质量控制的基础上, 研究 PVC 凝胶的多层打印工艺。试验分别选用具有网状、波纹、鱼鳞状的三维 PVC 凝胶实体模型来研究工艺对 3D 形状的控制性能。

为了验证本文打印工艺的可行性, 以多层叠加波纹状的 PVC 凝胶为对象, 考察 3D 打印的 PVC 凝胶的电致拉压变形行为。测试平台如图 5 所示, 即采用信号发生器加载电压信号, 输出给高压放大器, 高压放大器输出电压给 PVC 凝胶上下表面, 通过激光位移传感器测量 PVC 表面上下振动位移, 通过力传感器测量 PVC 凝胶的最大输出力, 通过数据采集卡将位移及输出力信号采集到 PC 中观察其规律。

图 5 PVC 凝胶测试平台

3 PVC 凝胶 3D 打印结果及讨论

3.1 不同 PVC 凝胶打印溶液的流变性能

图 6 给出了表 1 中不同配比情况下 PVC 凝胶黏度随剪切速率的变化关系, 所有试验组的打印墨水的黏度均随着剪切速率的增加下降, 呈现出明显的剪切变稀性质, 与直写打印对打印墨水所要求的趋势一致^[23], 初步表明了所配置溶液打印的可行性。

图 7 为固定剪切速率为 1 rad/s 的情况下, 各试验组打印墨水的黏度值, 可见, 调节 THF 含量可以显著调节打印墨水的黏度, THF 含量越高, 打印墨水的黏度越小, 挤出的墨水与成型板的粘接性越差, 打印出的线条的形状保持能力较差; 反之 THF 含量

图6 不同浓度的打印墨水黏度随时间变化关系

图7 固定剪切频率为 1 rad/s 时不同打印墨水的黏度

较低, 打印墨水的黏度越大, 打印出来的线条与成型板的粘接性较好, 线条的形状保持能力越好, 收缩率也越低。

打印墨水的流变性能还可以用储能模量与损耗模量随剪切速率的变化来表征, 图 8 所示为试验中 5 种不同配比打印墨水的储能模量与损耗模量随剪切速率的变化图。可见, 试验组 1 打印墨水的储能模量值远大于其他试验组, 其储能模量与固化后的 PVC 弹性模量相当, 此时的溶液表现出很明显的半固化凝胶性质, 采用注射泵进行挤出测量时, 发现此时打印墨水容易造成注射泵堵塞, 导致打印喷嘴出现明显断流现象。其他试验组随着 THF 含量的增加, 打印墨水的储能模量和损耗模量均随之下降, 尤其当且当打印墨水中的 THF 含量较高(如试验组 5)时, 打印墨水的储能模量与损耗模量相当, 均在 10 Pa 以下, 在高剪切速率(>15(1/s))情况下, 损耗模量大于储能模量, 此时打印墨水呈现为液体, 此时墨水具有很强的流动性, 打印出来的线条保持能力较差, 因而打印出来的线条精度难以保证。

(a) 试验组 1 储能与损耗模量随剪切速率变化规律

(b) 试验组 2 储能与损耗模量随剪切速率变化规律

(c) 试验组 3 储能与损耗模量随剪切速率变化规律

(d) 试验组 4 储能与损耗模量随剪切速率变化规律

(e) 试验组 5 储能与损耗模量随剪切速率变化规律

(f) 固定剪切频率为 1 rad/s 时不同打印墨水的剪切模量与储能模量

图 8 各组打印墨水储能与损耗模量随剪切速率变化规律

综合考虑墨水的黏度与黏弹性，以及溶液的挥发速度，本文后续研究最后采用第三试验组的配方，即打印墨水质量配比为 $m_{\text{PVC}} : m_{\text{DBA}} : m_{\text{THF}} = 1 : 4 : 12.5$ 。

3.2 单点成线测试结果

通过在打印平台的初步试验，发现当工艺参数对应为挤出流量在 0.02~0.08 mL/min、扫描速度在 20~36 mm/s 之间时，PVC 凝胶可形成连续的较为均匀的丝线，扫描速度和挤出流量影响丝径大小的规律如图 9 所示。可以看出，扫描速度越大，单点成线丝径越小，挤出流量越大，单点成线丝径越大，当挤出流量为 0.02 mL/min、扫描速度为 36 mm/s 时，单点成线的丝径精度最小可达 0.15 mm，因此，本文后续多层叠加采用此工艺参数。

图 9 不同扫描速度和挤出流量组合下的单道扫描丝径

3.3 多层叠加测试结果

在单点成线工艺研究的基础上，本文进一步通过直写打印机进行了多层打印，切片软件 cura 对打印模型进行打印层厚参数设置为 0.02 mm，通过 15 层叠加分别得到了图 10 所示的鱼鳞状、波纹状、网状等三种形状，说明了本文的 3D 打印工艺能够较好地控制 PVC 凝胶的 3D 形状。

图 10 打印后的实体模型

3.4 驱动性能测试结果

电话性聚合物的打印工艺研究除了关注形状控制效果外，更重要的是关注打印后材料的性能。为了直观观察 3D 打印的 PVC 凝胶的电致变形效果，本文将打印的三片鱼鳞状 PVC 凝胶(4.5 mm×2.5 mm×0.2 mm)做成 3 层叠加驱动器(阳极用 20 目的钢丝网，阳极用 0.2 mm 的钢箔)，如图 11 所示，整个驱动器质量 5.61 g。试验时给驱动器施加频率为 1 Hz 的不同方波电压，图 12 所示是该叠层驱动器在不同电压下的驱动位移，图 13 是该叠层驱动器在不同电压下的驱动力。

图 11 打印后叠加的驱动器

图 12 不同驱动电压下驱动器的位移响应

图 13 不同驱动电压下驱动器的力响应

可见: 采取本文给出的 3D 打印工艺获得的 PVC 凝胶具有良好的电致变形行为。在电压作用下, 其输出位移与驱动力均与电压成正比关系。在 700 V 电压作用下, 该叠层驱动器的位移可达到 0.21 mm; 当驱动电压为 900 V 时, 该叠层驱动器的驱动力为 1.18 N, 大致是自身重力的 21 倍, 表明打印制备的 PVC 凝胶材料具有良好的驱动性能, 可用于软体机器人驱动材料与结构设计。

4 结论

(1) THF 含量显著影响 PVC 凝胶打印墨水的流变性能, 进而影响墨水的可打印性。当打印墨水质量配比为 PVC: DBA: THF=1:4:12.5 时适合 PVC 凝胶的快速成型。

(2) 单点成线工艺表明, 流量为 0.02 mL/min 及扫描速度为 36 mm/s 时, PVC 凝胶打印的线精度可达 0.15 mm。

(3) 通过多层叠加打印可实现 PVC 凝胶复杂形状的打印。通过对叠层 PVC 凝胶性能测试, 发现叠层驱动器能够自举自身重量的 21 倍, 驱动性能较好, 可以用于软体机器人中驱动器结构与制造。

参 考 文 献

[1] 王国彪, 陈殿生, 陈科位, 等. 仿生机器人研究现状与发展趋势[J]. 机械工程学报, 2016, 51(13): 27-44.
WANG Guobiao, CHEN Diansheng, CHEN Kewei, et al. The current research status and development strategy on biomimetic robot[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 51(13): 27-44.

[2] PARK S J, GAZZOLA M, PARK K S, et al. Phototactic guidance of a tissue-engineered soft-robotic ray[J]. Science, 2016, 353(6295): 158-162.

[3] CHU W S, LEE K T, SONG S H, et al. Review of biomimetic underwater robots using smart actuators[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2012, 13(7): 1281-1292.

[4] 罗斌, 夏华翊, 陈花玲, 等. 离子凝胶材料的三维打

印工艺[J]. 机械工程学报, 2018, 54(17): 147-164.

LUO Bin, XIA Huachi, CHEN Hualing, et al. Research on 3D printing process of ionic gel[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 54(17): 157-164.

[5] 郭闯强, 吴春亚, 刘宏. 离子聚合物金属复合材料驱动器在机器人中的应用进展[J]. 机械工程学报, 2017, 53(9): 1-13
GUO Chuangqiang, WU Chunya, LIU Hong. Application progress of ionic polymer-metal composites actuator in robots[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2017, 53(9): 1-13.

[6] MUST I, KAASIK F, PÖLDSALU I, et al. Ionic and capacitive artificial muscle for biomimetic soft robotics[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(1): 84-94

[7] 谢光辉, 金救娜, 王光建. PVC 凝胶人工肌肉驱动器设计与控制[J]. 中国机械工程, 2014, 25(14): 1888-1892.
XIE Guanhui, JIN Mina, WANG Guanjian. Design and control of artificial muscle actuator based on PVC Gel[J]. China Mechanical Engineering, 2014, 25(14): 1888-1892.

[8] FURUSE A, HASHIMOTO M. Development of novel textile and yarn actuators using plasticized PVC gel[C]// Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, April 17, 2017, Portland, USA: SPIE, 2017, 10163, 1016327.

[9] LI Y, HASHIMOTO M. PVC gel based artificial muscles: Characterizations and actuation modular constructions[J]. Sensor and Actuators A: Physical, 2015, 233: 246-258.

[10] OGAWA N, HASHIMOTO M. Characteristics evaluation of PVC gel actuators[C]// The 2009 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, October 11-15, 2009, St. Louis: IEEE, 2009: 2898-2903.

[11] HONG X, HASHIMOTO M, HIRAI T. Actuation mechanism of plasticized PVC by electric field[J]. Sensor and Actuators A: Physical, 2010, 157: 307-312.

[12] LI Y, HASHIMOTO M. Design and prototyping of a novel lightweight walking assist wear using PVC gel soft actuators[J]. Sensor and Actuators A: Physical, 2016, 239: 26-44.

[13] PARK W H, BAE J W, SHIN E J, et al. Development of a flexible and bendable vibrotactile actuator based on wave-shaped poly(vinyl chloride)/acetyl tributyl citrate gels for wearable electronic devices[J]. Smart Materials and Structure, 2016, 25(11): 115020.

[14] CHOI D S, JEONG J, SHIN E J, et al. Focus-tunable double convex lens based on non-ionic electroactive gel[J]. Optical Express, 2017, 25(17): 20133-20144.

[15] KIM S Y, YEO M, SHIN E J, et al. Fabrication and

- evaluation of variable focus and large deformation plano-convex microlens based on non-ionic poly(vinyl chloride)/dibutyl adipate gels[J]. *Smart Materials and Structure*, 2015, 14(11): 115006.
- [16] BAE J W, YEO M, SHIN E J, et al. Eco-friendly plasticized poly(vinyl chloride)-acetyl tributyl citrate gels for varifocal lens[J]. *RSC Advance*, 2015, 5(115): 94919-94925.
- [17] BAE J W, SHIN E J, JEONG J, et al. High-performance PVC Gel for adaptive micro-lenses with variable focal length[J]. *Scientific Report*, 2017, 7(1): 2068.
- [18] HIRAI T, OGIWARA T, FUJII K, et al. Electrically active artificial pupil showing amoeba-like pseudopodial deformation[J]. *Advance Materials*, 2009, 21(28): 2886-2888.
- [19] ZHANG X, LI Y X, HANKETT J M, et al. The molecular interfacial structure and plasticizer migration behavior of green plasticized poly (vinyl chloride)[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(6): 4472-4482.
- [20] ALI M, HIRAI T. Effect of plasticizer on the electric-field-induced adhesion of dielectric PVC gels[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(8): 3777-3783.
- [21] ALI M, UEKI T, TSURUMI D, et al. Influence of plasticizer content on the transition of electromechanical behavior of PVC gel actuator[J]. *Langmuir*, 2011, 27(12): 7902-7908.
- [22] ZHU F B, CHEN L B, YIN J, et al. 3D printing of ultratough polyion complex hydrogels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 31304-31310.
- [23] LEWIS J A. Direct ink writing of 3D functional materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(17): 2193-2104.
-
- 作者简介:** 罗斌, 男, 1987 年出生, 博士研究生。主要研究方向为智能材料与结构 3D 打印技术, 智能材料传感构筑与性能优化。
E-mail: Lb19870911@126.com
- 陈花玲(通信作者), 女, 1954 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为智能材料与结构控制, 噪声与振动分析。
E-mail: hlchen@mail.xjtu.edu.cn
- 徐雪杰, 男, 1993 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为智能材料与结构的增材制造技术。
E-mail: xxjzzz@stu.xjtu.edu.cn
- 汝杰, 男, 汝杰, 男, 1989 年出生, 博士研究生。主要研究方向为智能材料的性能优化与仿生应用。
E-mail: rujie1989@126.com
- 朱子才, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为智能材料的驱动/传感一体化。
E-mail: zicaizhu@xjtu.edu.cn