

• 研究论文 •

黏弹性高分子材料墨水直写 3D 打印的应力演化与成型机理

张海峰 田 凯 张睿涵 袁文君*

(西安交通大学化学工程与技术学院 西安 710049)

摘要: 黏弹性高分子材料因其兼具黏性与弹性的独特流变特性,被认为是墨水直写 3D 打印的理想材料。然而,目前对高分子材料复杂流变特性的系统分析尚显不足。本工作系统研究了弹性和打印速度对黏弹性高分子材料墨水直写 3D 打印过程的影响机制,重点揭示了高弹性引发局部应力集中与分子链过度变形,最终造成细丝断裂的内在规律。同时,深入分析了打印速度提升会增大近壁区残余应力以及截面内最大残余应力增长速率随材料弹性与拉伸作用增强而逐渐减缓的调控关系。上述结果为深入理解黏弹性高分子材料在挤出沉积过程中的应力演化和结构演变规律提供了依据,对优化打印工艺参数、抑制成型缺陷具有指导意义。

关键词: 高分子材料加工; 墨水直写; 黏弹性; 残余应力; 高精度数值模拟

Stress Evolution and Forming Mechanism of Viscoelastic Polymer Materials in Direct Ink Writing 3D Printing

ZHANG Hai-feng, TIAN Kai, ZHANG Rui-han, YUAN Wen-jun*

(School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract: Viscoelastic polymer materials, characterized by their unique combination of viscous and elastic rheological properties, are considered ideal for direct ink writing (DIW) 3D printing. However, systematic analysis of polymer materials with complex rheological behavior remains insufficient. This study systematically investigates the influence mechanisms of elasticity and printing speed on the DIW 3D printing process of viscoelastic polymer materials, with a focus on elucidating the intrinsic relationship between high elasticity, localized stress concentration, excessive molecular chain deformation, and eventual filament fracture. Furthermore, it provides an in-depth analysis of how increasing printing speed elevates residual stress near the wall region and how the growth rate of the maximum residual stress within the cross-section gradually decreases with enhanced material elasticity and stretching effects. The findings offer critical insights into the stress evolution and structural transformation during the extrusion and deposition of viscoelastic polymer materials, providing clear guidance for optimizing printing parameters and mitigating forming defects.

Keywords: Polymer material processing; Direct ink writing; Viscoelasticity; Residual stress; High-precision numerical simulation

引用: 张海峰, 田凯, 张睿涵, 袁文君. 黏弹性高分子材料墨水直写 3D 打印的应力演化与成型机理. 高分子通报, 2026, 39(6), 910–919.

高分子加工专题; 2026-03-11 收稿, 2026-04-15 录用, 2026-05-12 网络出版

基金项目: 陕西省秦创原引用高层次人才创新创业人才项目(项目号 QCYRCXM-2022-134), 西安交通大学青年拔尖人才支持计划(项目号 71211222010703), 国家自然科学基金青年科学基金(基金号 52306203)

* 通信联系人: 袁文君, E-mail: wenjun.yuan@xjtu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.134

Citation: Zhang, H. F.; Tian, K.; Zhang, R. H.; Yuan, W. J. Stress evolution and forming mechanism of viscoelastic polymer materials in direct ink writing 3D printing. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2026**, 39(6), 910–919.

高分子材料因其独特的黏弹性, 被视为墨水直写3D打印中浆料的理想选择。其中, 高分子材料的剪切稀化特性使其流经喷嘴时, 在剪切作用下降低黏度, 从而能够在较小压力下顺利挤出; 而其弹性特性则有助于浆料在挤出并沉积于平台后, 保持良好的形态稳定性。相较于其他3D打印技术, 墨水直写无需依赖温度、光照或激光等外部条件, 设备要求相对简单。目前, 针对高分子浆料合成与表征的研究已取得显著进展, 并应用于药物控释^[1]、软体机器人^[2]、电子产品^[3]等领域。然而, 在实际打印过程中, 高度不稳定的流动行为以及非线性黏弹性高分子材料的复杂流动机理仍不明确。因此, 从物理本质上理解剪切稀化黏弹性高分子材料在喷嘴内的挤出特性及其在移动平台上的沉积规律, 对于在3D打印中有效利用该类浆料具有关键意义^[4,5]。

对于墨水直写浆料的研究, 始于美国 Sandia 实验室 Cesarano 等^[6]提出的注浆成型工艺。此后, 围绕该方向涌现了大量实验与数值模拟研究。为满足打印浆料所需的黏弹性这一核心要求, 研究人员从不同机理出发进行了广泛探索。在物理作用诱导方面, 朱鹏飞^[7]通过将聚乳酸溶解于氯仿形成溶液, 利用溶剂快速蒸发使 PLA 浆料保持固化形态, 有效抑制了流动变形。Jakus 等^[8]则以二氯甲烷为溶剂, 基于聚乳酸-乙醇酸体系实现了多种复杂结构的稳定打印。在化学反应诱导方面, Gao 等^[9]利用海藻酸钠溶液与氯化钙发生反应得到高强度细胞水凝胶。张欣悦^[10]则采用甲苯-甲基丙烯酸羟乙酯反应体系, 利用甲基丙烯酸羟乙酯与原料粉末间的化学键合作用, 显著提升了浆料的悬浮稳定性。然而, 以上2种方法通常需要引入溶剂或反应物, 可能增加工艺复杂性、成本, 并对生物相容性或最终材料纯度也提出额外要求。因此, 不依赖此类外物、主要依靠材料自身流变特性实现成型的浆料体系(如高分子熔体/溶液及颗粒填充复合材料), 在追求工艺简化、成本控制和材料性能稳定性的应用中备受关注。

除了上述依赖溶剂挥发或化学交联的体系外, 另一类重要的浆料体系主要依靠材料自身的黏弹性实现成型。这类黏弹性浆料在剪切作用

下流出喷嘴后, 能够依靠其自身的弹性恢复等流变特性在基底上保持形态并固化, 无需依赖外部溶剂或化学反应, 因而在简化工艺、降低成本方面具有优势, 受到广泛研究。为进一步明确其流动机理, 研究人员从实验观察与数值模拟两个维度展开了大量探索。在实验方面, Li 等^[11]通过在 BaTiO₃ 悬浮液中引入一价或二价盐, 使其转变为凝胶态, 从而赋予体系较强的黏弹性, 实现了较为稳定的打印结构。Serdeczny 等^[12]对其团队的数值模拟结果进行了实验验证, 通过对细丝不同截面取样分析发现, 随着喷嘴高度和打印速度的增加, 细丝形态趋于圆润; 然而在极低的打印速度与喷嘴高度条件下, 模拟结果与实验数据存在一定偏差。Haney 等^[13]研究了具有剪切稀化黏弹性特征的石墨-环氧复合材料在不同打印速度下的行为, 测试表明较高的打印速度有助于提升材料的导电性能; 扫描电镜结果进一步显示, 在实验参数范围内, 随着打印速度的增加, 复合材料沿打印方向的微观结构呈现显著差异。近年来, 随着计算机技术的进步, 数值模拟因其在节约实验成本、深入解析高分子材料内部流动行为方面的优势, 在相关研究中得到了广泛应用。Comminal 等^[14]研究了高黏度材料在不同无量纲打印速度和无量纲喷嘴高度下细丝的形态演变, 结果表明随着打印速度由快变慢, 细丝截面形状由接近圆形逐渐趋于扁平; 喷嘴高度的影响也呈现相似趋势。Monteferrante 等^[15]采用格子-玻尔兹曼方法对假塑性流体的初始沉积过程进行模拟, 通过调节藻酸盐浓度改变体系表观黏度, 发现不同无量纲打印速度对不同浓度浆料的沉积高度影响存在显著差异。Gosset 等^[16]对幂律流体在不同工艺条件下的形态变化进行了研究, 其结果拓展了前人关于较高打印速度下行为的认识, 并与实验数据吻合较好; 然而, 在打印速度随时间变化的工况下, 由于未考虑材料的固化过程, 模拟结果尚无法准确预测实际沉积形态。Mollah 等^[17]引入黏塑性材料细丝的固化效应, 研究了屈服应力随时间演变的半固化细丝在覆盖第二层时的变形行为。结果表明, 第一层的相对变形随材料屈服应力的增加而趋于稳定, 并随打印速度的提高而减小。然

而,该研究中的数值模型对直写成型过程进行了简化,选择性忽略了在实际生产中必须考虑的弹性效应。Poole等^[18]采用不同黏弹性本构模型研究了流体流经突扩通道时的流动特性,发现弹性有助于减小膨胀区域回流的范围与强度。Wang等^[19]基于Phan-Thien Tanner (PTT)模型模拟发现,与牛顿流体相比,黏弹性流体在挤出喷嘴时表现出明显的胀大现象。Xia等^[20]的研究进一步指出,黏弹性会抑制高分子材料在细丝头部的流动,形成显著的头部。尽管上述研究已初步揭示了弹性在挤出胀大、头部形态等宏观流动特征中的作用,但对于黏弹性浆料在完整的沉积动态过程中,其弹性与打印工艺参数的耦合,进而调控细丝内部残余应力场的演化、分子链的微观变形,并最终决定细丝成型稳定性的深层机理,尚缺乏系统性的定量研究。高弹性从帮助细丝恢复形态到导致内部应力集中和结构失效的阈值,以及打印速度如何通过拉伸作用与材料弹性产生交互影响,仍是亟待厘清的关键问题。

基于上述研究背景,本研究采用计算流体动力学仿真(CFD)方法,对具有剪切稀化黏弹性特性的浆料在运动基底上的沉积与铺展过程开展高精度三维数值模拟。研究采用基于流体体积法(VOF)与稳定对数构象表示法(LCR)的两相流求解器,以准确捕捉黏弹性两相流动界面演化。针对高分子浆料的复杂流变特性,选用四参数指数型PTT本构模型描述其剪切稀化黏弹性特性。通过系统改变魏森伯格数(Wi)与无量纲打印速度,深入探究了浆料沉积及其后续层状变形规律,重点分析了浆料内部速度场与残余应力场的分布特征,并对高分子链的变形程度进行量化评估。本研究从流动机理层面阐明了材料黏弹性对细丝变形行为的影响机制,为直写成型工艺中黏弹性材料的关键参数优化提供了理论依据与指导。

1 控制方程与本构模型

在直写成型的数值模拟研究中,通常将环境空气与浆料流体视为不可压缩且等温的体系^[21]。因此,在本工作中,假设空气的密度与黏度,以及浆料的密度均保持恒定,而高分子浆料的黏度取决于剪切作用。基于两相瞬态流动的基本控制方程,质量守恒方程与动量平衡方程可表述如下:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right] = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}' + \mathbf{f}_s + \mathbf{f}_g \quad (2)$$

其中, $\mathbf{u}$ 为速度向量,m/s; ρ 为流体密度, kg/m^3 ; t 为时间,s; p 为压力,Pa; $\boldsymbol{\tau}'$ 为额外应力张量, kg/ms^2 ; $\mathbf{f}_s$ 和 $\mathbf{f}_g$ 分别为表面张力和重力,Pa;表示如下:

$$\mathbf{f}_s = \gamma \delta \kappa \mathbf{n}, \mathbf{f}_g = g \rho \mathbf{j} \quad (3)$$

式中, γ 为恒定的表面张力,m/s; δ 为狄拉克三角函数。 $\kappa = \nabla \cdot \mathbf{n}$ 是界面曲率,其中 $\mathbf{n}$ 为空气-液体界面上液相的外向单位法线。 g 为重力加速度, m/s^2 ; $\mathbf{j}$ 为沿垂直方向的单位矢量。

为了模拟黏弹性流体流动,通常将总的应力张量分成溶剂贡献部分($\boldsymbol{\tau}_s$)和高分子材料贡献部分($\boldsymbol{\tau}$)^[22]。为了使方程组封闭,使用Thien和Tanner提出的黏弹性模型^[23],2个应力张量贡献的方程一般可以写成:

$$\boldsymbol{\tau}_s = \eta_s (\dot{\gamma}) (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) \quad (4)$$

$$f(\text{tr}(\boldsymbol{\tau})) \boldsymbol{\tau} + \lambda \overset{\square}{\boldsymbol{\tau}} = 2 \eta_p (\dot{\gamma}) \mathbf{D} \quad (5)$$

其中, η_s 为溶剂黏度,Pa·s; η_p 为高分子材料黏度,Pa·s; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率; λ 为高分子材料弛豫时间常数,s。 $\mathbf{D}$ 为变形率张量,表示为

$$\mathbf{D} = (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) / 2 \quad (6)$$

PTT模型使用戈登-肖瓦尔特导数,而不是上随体导数。

$$\overset{\square}{\boldsymbol{\tau}} = \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \mathbf{u} - \nabla \mathbf{u}^T \cdot \boldsymbol{\tau} + \zeta (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{D} - \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\tau}) \quad (7)$$

式中, $\zeta \in [0,2]$ 为一个考虑到控制流体聚合链之间的运动量的模型参数。

此外, $f(\text{tr}(\boldsymbol{\tau}))$ 取决于应力张量,在Phan-Thien^[24]的研究中给出定义:

$$f(\text{tr}(\boldsymbol{\tau})) = \exp \left[\frac{\varepsilon \lambda}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}) \right] \quad (8)$$

其中, $0 \leq \varepsilon \leq 1$ 是延伸性参数,可以解释延伸性黏度的影响,特别是瞬态效应对其造成的影响。需要注意的是,本研究中用到的四参数指数PTT模型可以通过设置 ε 和 ζ 为0而简化为恒定黏度的黏弹性Oldroyd-B模型,这个模型已被Yuan等^[25]采用。指数PTT模型包括高分子材料应力的跟踪函数,同时获得与实际情况法向应力更接近的拟合。本研究采用的四参数指数型PTT模型,其物理基础源于高分子链的拓扑缠结与网络理论,能有效描述以高分子链缠结为主导黏弹性机制的流体

(如聚合物熔体、未填充的浓溶液)的非线性黏弹性、剪切稀化及法向应力效应。这对于阐明弹性在DIW成型中的独立影响机制是合适且有效的工具。

然而,本模型对于另一大类重要的DIW浆料即高填充无机颗粒改性的复合浆料的描述能力存在局限。此类浆料的流变性源于颗粒-颗粒间相互作用(如范德华力、静电力形成的可逆网络)以及颗粒-高分子链间的界面作用构成的复合物理网络。其行为通常表现出显著的屈服应力、触变性(剪切历史依赖性),并在高剪切速率下可能出现剪切增稠。这些现象是PTT模型所无法捕捉的。

指数PTT模型的黏度随着剪切率的增加而降低,而Oldroyd-B模型没有捕捉到剪切稀化的这种特性。因此指数PTT模型已经在许多计算研究中被用于黏弹性流体的动力学建模。需要指出的是,本构模型的选择是在计算稳定性、物理现象捕捉能力与研究目标之间权衡的结果。本研究采用的指数型PTT模型能很好地描述中等变形下的剪切稀化与弹性效应,这对于分析挤出沉积过程中的流场与应力场演化是合适的。然而,在接近断裂极限的极高拉伸速率下,许多真实高分子流体会表现出显著的“拉伸硬化”行为,即拉伸黏度随拉伸速率急剧上升。标准的指数型PTT模型对此现象的捕捉能力有限。本研究聚焦于由弹性导致的应力集中与失稳机理,模拟中观察到的细丝断裂主要由局部应力超过材料承受极限所驱动,而非旨在精确复现拉伸硬化本身对断裂动力学的全部影响。对于专门研究极端拉伸流动下断裂行为的工作,采用更复杂本构模型的框架可能更为适宜。

此外,本研究中的高分子材料应力张量与构象张量 $\mathbf{c}$ 有关。指数型PTT模型中使用的关系表示为

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{\eta_p}{\lambda(1-\xi)}(\mathbf{c} - \mathbf{I}) \quad (9)$$

其中, $\mathbf{I}$ 为身份张量,表示高分子材料的平衡状态。为了避免在计算过程中因弹性不稳定而导致收敛性差,本研究中采用了构象张量 $\mathbf{c}$ 的自然对数。在名为对数构象张量方法中,构象张量的自然对数 $\boldsymbol{\Theta}$ 的方程式如下:

$$\boldsymbol{\Theta} = \ln(\mathbf{c}) \quad (10)$$

通过对构象张量的对数化,黏弹性细丝内部的残余应力变化更加平滑,因此,计算模型更加稳定。此外,这种变化在很大程度上促进了高魏森伯格数下的稳定计算。

在本研究中,该模型被进一步应用于模拟两相流的变形问题。采用VOF方法来捕捉不相溶的两相流的气液界面^[26]。标量体积分数 φ 的变化由如下方程控制:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}\varphi) = 0 \quad (11)$$

其中, $\varphi \in (0,1)$ 表示包含部分界面的单元,而 $\varphi = 0$ 和 $\varphi = 1$ 分别表示只充满空气和浆料的控制体积。因此,这种方法解决了每个阶段的构成方程,对动量方程有贡献的外应力张量是每个阶段的外应力张量的加权平均值,其中的权重是由VOF中使用的指标函数保证的。

2 模型建立与验证

在DIW过程中,确保浆料挤出的喷嘴与承接浆料的基底是系统的核心部件。为研究该过程,本文通过数值模型对喷嘴与平台进行建模与网格划分(图1)。模型中,喷嘴简化为直径 D 恒为0.001 m的圆柱形。这一简化主要基于以下考虑:在实际锥形喷嘴中,浆料在出口前的平直段内流

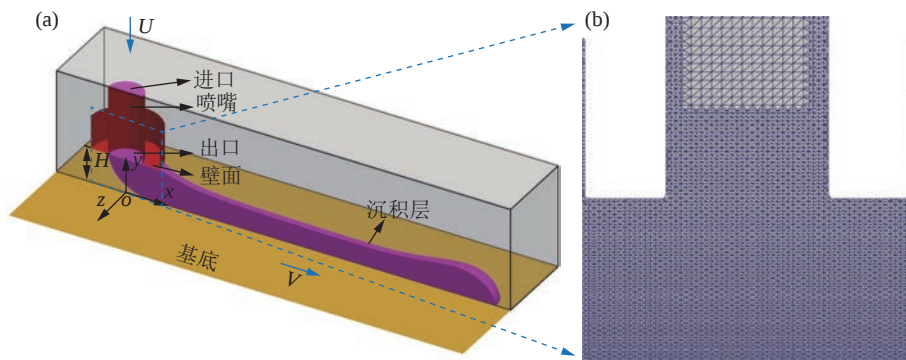


图1 (a) DIW工艺中移动平台上细丝的示意图,(b)网格

Figure 1 (a) Schematic diagram showing the printed strand on a moving platform for DIW process, (b) numerical mesh

动充分发展,是影响挤出稳定性和沉积行为的决定性区域。通过模拟足够长度的平直段,可以确保浆料在出口处达到充分发展的流变状态,从而使我们能够聚焦于材料特性与工艺参数对挤出后沉积这一核心阶段的影响,避免锥形入口区复杂流动的干扰。对于锥形喷嘴内更详细的流动分析,可参见我们相关的其他研究工作^[27]。另一个固定参数为 $0.1D$ 表示喷嘴距基底的高度。如表1所示,本研究采用具有剪切稀化黏弹性特性的浆料,其以恒定速度从喷嘴入口流入,在喷嘴内充分发展后从出口挤出,在重力及后续浆料的推动下沉积于基底并形成浆料层。在实际DIW工艺中,沉积过程通常通过喷嘴相对于基底的运动来实现。然而,在高精度数值模拟中直接模拟喷嘴的移动会对计算资源造成较大负担。为此,本研究在保证计算稳定性与资源合理利用的前提下,采用固定喷嘴、移动基底的方案。基于运动相对性原理,通过赋予基底沿 x 方向的平移速度,可以精确等效实际工艺中喷嘴的横移行为,有效反映实际打印过程中的物理本质。

三维计算域的外轮廓为一个尺寸为 $14D$ 、 $3D$ 和 $4.8D$ 的矩形区域,以此作为初始计算域,利用blockMesh工具生成基础背景网格。随后,通过surfaceFeatureExtract程序提取三维几何模型的表面特征,并将相关参数写入snappyHexMeshDict字典文件,最终生成如图1(b)所示的、紧贴几何表面并经过局部加密的高质量网格。本模拟全程采用笛卡尔网格进行离散。为保证计算结果的可靠性,本研究将最大网格尺寸控制在 0.175 mm 以下,该尺寸远低于同类研究中常采用的 0.900 mm ,从而显著提升了空间分辨率与计算精度^[17]。在黏弹性流体流经的关键区域,网格进行了局部加密,平均尺寸达到 0.030 mm 。整体网格数量超过 2.4×10^6 ,从而确保数值模拟结果能够更准确地反映实际流动细节。

本研究所采用的指数型PTT本构模型在以往的两相流数值模拟研究中已得到充分验证,其可靠性与适用性已获确认^[22,28]。本研究侧重于揭示黏

弹性与打印速度对成型过程的普适性影响机理,而非针对某一特定材料配方。因此,表1中设定的物性参数(如高分子材料黏度 $\eta_p=1.20780\text{ Pa}\cdot\text{s}$)主要参考了Serdeczny等^[29]在所采用的黏度比,通过固定黏度比并系统改变弛豫时间,可以有效分离并研究材料弹性这一关键因素的影响。本研究采用的基于VOF方法与指数型PTT本构模型的数值框架,其预测黏弹性流体流动与界面演化的能力已在我们前期的研究工作中得到验证。在Yuan等^[30]的工作中,指数型PTT模型被用来黏弹性流体的两相流模拟,与已有研究中的实验及模拟工作有很好的吻合情况。除此之外,本团队与Serdeczny等^[12]对材料挤出增材制造中实验和数值的模拟进行了对比并得到了验证。此外,黏弹性流动的弹性强度由魏森伯格数^[30]决定,它是松弛时间与流动对流时间尺度的比值,其公式为

$$Wi = \frac{\lambda U}{D} \quad (12)$$

其中, λ 是黏弹性流的弛豫时间, U 是喷嘴入口处的黏弹性流体的速度,在本研究中恒定为 0.02 m/s , D 是喷嘴的直径, Wi 是通过改变 λ 来改变的,而 U 则保持一个恒定值。此外,定义了归一化速度 V/U 和归一化高度 H/D ,以代表基底速度和基底与喷嘴出口之间的距离的影响。

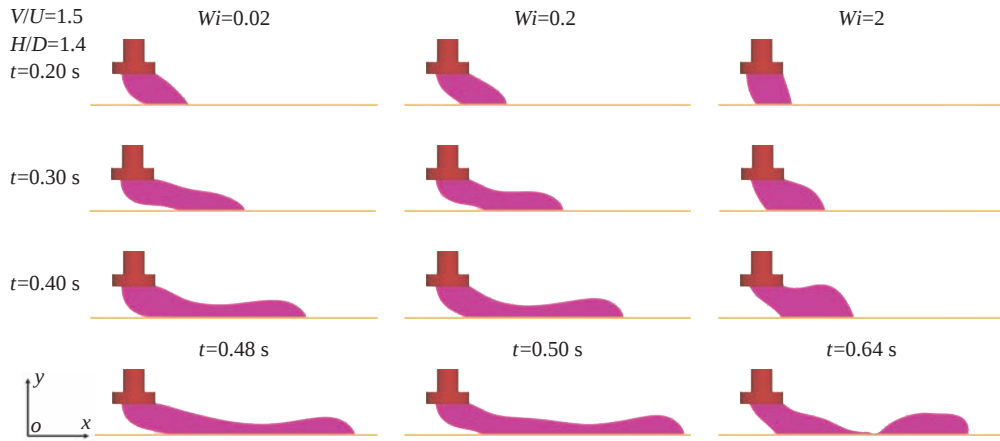
3 数值结果与分析

在DIW过程中,浆料以一定速度从喷嘴入口进入,在喷嘴内流动充分发展后,自出口挤出。随后,浆料在重力及后续浆料的挤压作用下向下运动,最终沉积于移动平台上,并随平台移动逐渐形成细丝。该过程中,浆料的固有性质及平台移动速度对其挤出、下落及沉积行为具有决定性影响。因此,本研究首先对黏弹性流体中表征弹性影响大小的魏森伯格数进行研究。图2展示了不同 Wi 数(0.02 、 0.2 、 2)下各时刻的浆料沉积形态。在 0.2 s 时,浆料刚接触基底,并在黏性作用下随平台移动。此时,当 $Wi<2$ 时,浆料沉积形态相似,已可观察到浆料在头部聚集的趋势;而 $Wi=2$ 时,较强的

表1 高分子材料及空气的物性参数

Table 1 Physical parameters of polymer material and air

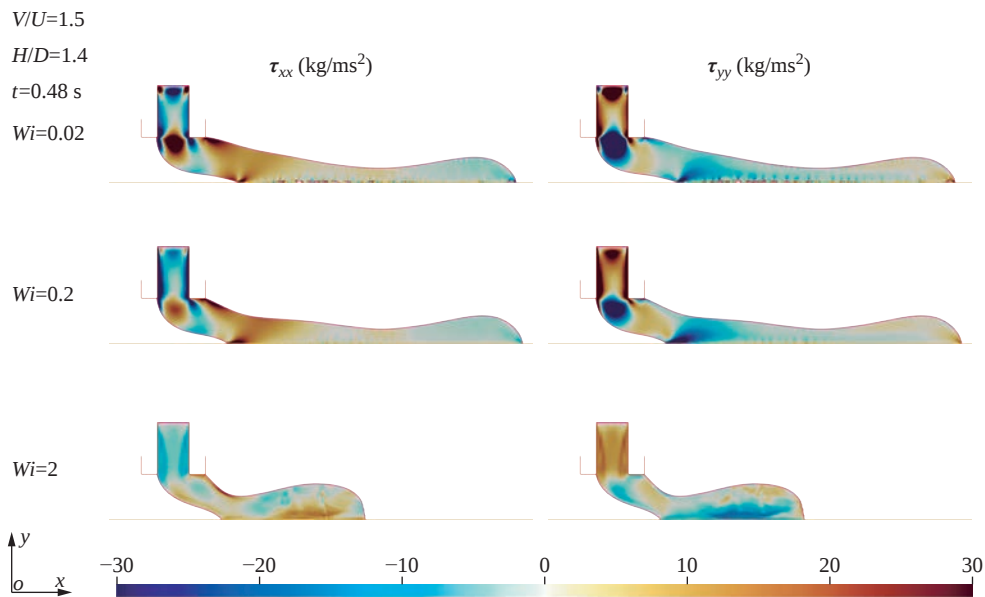
物质	密度(kg/m^3)	溶剂黏度($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	高分子材料黏度($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	表面张力(N/m)	延伸性参数 ε	模型参数 ζ
黏弹性流体	1000	0.13420	1.20780	0.04	0.05	0.863
空气	1	0.00005	—	—	—	—

图2 不同 Wi 下打印高分子材料形态随时间演变示意Figure 2 Cross-section views of the printed polymeric strand at different time steps for different Wi

弹性效应导致浆料在喷嘴内滞留,仅有少量浆料克服弹性阻力挤出,尚未形成明显沉积结构。随着时间推移,当 $Wi < 2$ 时,先期沉积的浆料随平台移动,后期挤出的浆料未及时接触平台,因而与平台之间出现微小间隙;而高 Wi ($Wi=2$)条件下,更多浆料在喷嘴下方聚集,初步形成较大的头部。这一现象与高分子熔体或溶液的毛细管挤出胀大行为密切相关。 Wi 数表征了分子链弛豫时间与流动特征时间尺度之比。当 Wi 显著增大($Wi=2$)时,意味着在喷嘴内的强剪切与拉伸流动中,高分子链段来不及充分弛豫,产生了沿流动方向的强烈取向与拉伸变形。当这种高度取向的熔体突然脱离喷嘴约束时,储存的弹性应变能会迅速释放,

导致流体截面发生显著的弹性回缩与径向膨胀,即挤出胀大效应。在本模拟中,这种胀大效应表现为浆料在喷嘴出口下方更剧烈的径向铺展与堆积,从而形成了观察到的膨大头部。至0.4 s时,细丝基本形成,可清晰地观察到层中部出现明显向下凹陷。图中进一步展示了不同 Wi 条件下浆料在平台上的最终沉积形态。当 $Wi < 2$ 时,尽管中部凹陷依然存在,但细丝保持完整,未发生断裂;而在 $Wi=2$ 的情况下,细丝于0.64 s时在中部发生断裂。

为从机理层面解释 Wi 对细丝形态的影响,选取图2中 $Wi=0.02$ 条件下的最终时刻,分析该时刻浆料内部残余应力的分布情况。如图3所示,浆

图3 不同 Wi 下横截面的高分子材料内部残余应力分布示意(左: τ_{xx} ,右: τ_{yy})Figure 3 Distributions of stress components in a cutting plane for different Wi (left: τ_{xx} , right: τ_{yy})

料内部残余应力分量 τ_{xx} 在喷嘴入口中心区域呈负值,边缘区域为正值;而在喷嘴出口处则呈现相反分布,这体现了流道截面突变对黏弹性流体应力场的影响。当浆料挤出喷嘴并接触移动平台后,由于平台对浆料的拉伸作用,初始接触点附近出现明显应力集中。同时,浆料与喷嘴末端脱离接触的位置也因拉伸效应而产生较大应力。此外,细丝凹陷区域表现出显著的应力集中现象;在 $Wi=2$ 条件下,该处应力水平进一步增大,这为细丝发生断裂提供了力学解释。值得注意的是,在整个过程中,随着 Wi 增大,材料的弹性记忆效应增强,导致各位置应力水平整体呈现下降趋势。应力分量 τ_{yy} 的分布情况与 τ_{xx} 类似,但在浆料与喷嘴末端脱离接触的区域受平台拉伸的影响不明显,这是由于平台运动主要沿 x 方向,对 y 方向应力分量 τ_{yy} 的直接影响较小。

移动平台的拉伸作用对浆料与平台接触区域的影响最为显著。为深入分析该效应,在 $z=0$ 平面上距底面 $0.1D$ 高度处取一条水平线,研究该线上各点的应力分布。如图4(a)中插图所示,黏弹性浆料在黏性作用下随平台运动,因此应力起始点并不位于 $x=0$ 处,且随着 Wi 增大,该起始位置向运动方向偏移。在 $Wi<2$ 时,应力 τ_{xx} 经历小幅波动后,因平台拉伸作用进入应力升高区,随后随着距离增加,细丝内部残余应力逐渐衰减,并在零值附近振荡。而在 $Wi=2$ 条件下,由于细丝头部存在显著残余应力集中,其应力分布呈现异常特征。此外,对于 $Wi=0.02$ 的情形,靠近平台处因浆料下落卷入空气气泡,导致应力振荡较为剧烈(图4插图);该现象随 Wi 增大而减弱。

高分子材料构象张量的迹可用于表征分子链的平均拉伸程度,从微观层面刻画了宏观的材料变形。不同 Wi 下浆料内部的变形分布如图5所示。可见,浆料在喷嘴内部变形最为明显^[26],这与Comminal采用Oldroyd-B模型和Giesekus模型所得的结论一致。喷嘴近壁区的高变形主要源于壁面剪切与挤压作用;浆料挤出并沉积于移动平台后,变形程度有所降低,仅在头部及近平台区域存在轻微变形。然而,在高 Wi 条件下,材料变形显著增大,导致浆料在形成细丝时难以保持形态稳定性。

图4通过分析距底面 $0.1D$ 高度处应力沿水

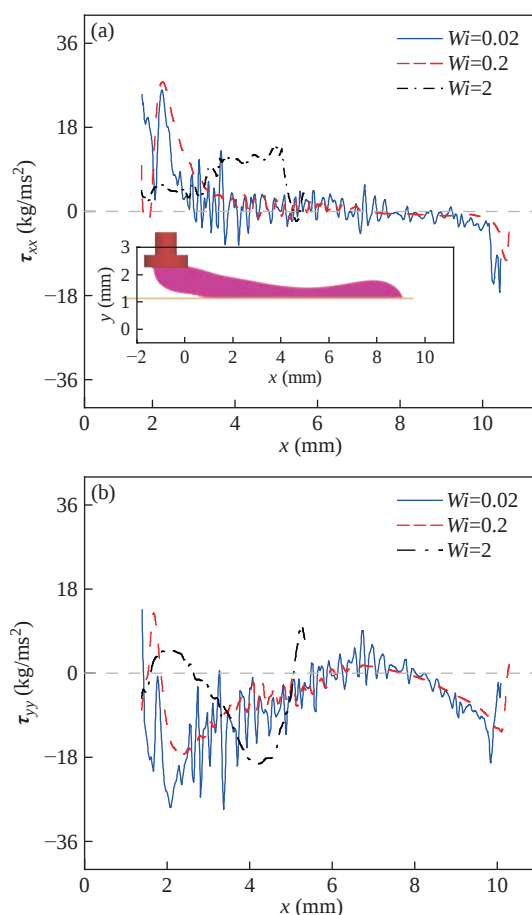


图4 $V/U=1.5$ 时不同 Wi 下高分子材料内部残余应力分布情况:(a) τ_{xx} , (b) τ_{yy}

Figure 4 Stresses inside the printed polymeric strand as a function of distance apart from the nozzle centre for different Wi at $V/U=1.5$: (a) τ_{xx} , (b) τ_{yy}

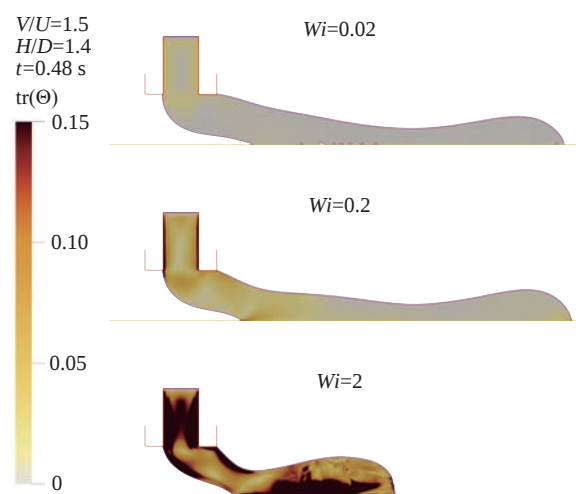


图5 不同 Wi 下高分子材料内部 $tr(\Theta)$ 的分布示意

Figure 5 Distributions of $tr(\Theta)$ in the printed polymeric strand for different Wi

平方向的分布,研究了不同 Wi 条件下弹性对浆料细丝成型的影响;在此基础上,图6则进一步探讨了无量纲打印速度(V/U)对应力演化的影响, τ_{xx} 在经历Barus效应(挤出胀大)引起的负残余应力区后,进入由平台拉伸主导的正应力集中区。随后, τ_{xx} 随距离增加逐渐衰减,最终趋于零,达到应力平衡状态。值得注意的是,不同平台移动速度下, τ_{xx} 达到平衡的位置基本保持不变,不随速度变化而发生显著偏移。随着 V/U 的增大,应力起始点向运动方向推移,这是因为从喷嘴挤出的浆料需要更长时间才能接触并沉积于快速移动的平台。此外,更快的平台速度导致 τ_{xx} 峰值显著升高,这是由于更大的拉伸速率提供了更强的力学作用。对于应力分量 τ_{yy} ,它的基本趋势和 τ_{xx} 相似,但在较低平台速度下,振荡阶段的应力幅值更大,这是因为低速条件下更多浆料聚集在喷嘴出口与平台之间的区域,导致该区域应力响应更为复杂。还需指出, τ_{xx} 达到稳定分布所需的特征长度大于 τ_{yy} ,表明沿打印方向(x 方向)的应力弛豫过程更为缓慢。

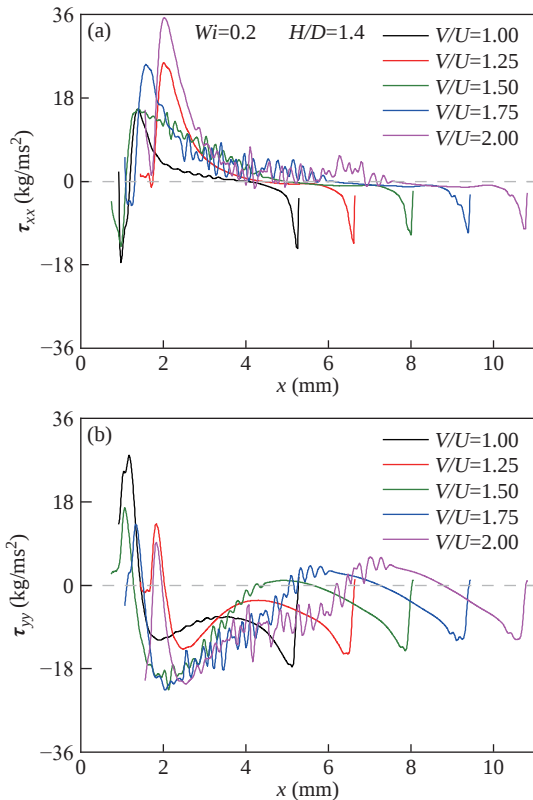


图6 不同 V/U 下距底面 $0.1D$ 高度处高分子材料内部残余应力分布情况:(a) τ_{xx} , (b) τ_{yy}

Figure 6 Stresses inside the printed polymeric strand as a function of distance apart from the nozzle centre for different V/U : (a) τ_{xx} , (b) τ_{yy}

V/U 对打印细丝形态具有直接影响,而形态稳定性是评估打印质量的关键指标之一。图7展示了不同 V/U 条件下细丝的正视与俯视形貌。从正视图可见,随着 V/U 增大,细丝头部最大高度逐渐降低,这种情况在Comminal团队对细丝的研究中得到了实验及模拟方面的证实^[14,17]。然而,头部高度与细丝中部稳定区域高度之间的差值却随 V/U 增大而增加,俯视图观测到类似现象,表明较低的相对速度有助于形成整体更为均匀的细丝结构。另一方面,俯视轮廓的变化直观地解释了图6中所述应力起始点随 V/U 改变而发生偏移的现象:速度越高,浆料挤出后与平台接触的位置越靠后,从而使应力分布的起始位置产生偏移。

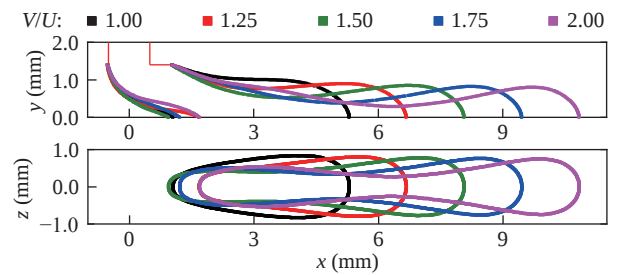


图7 不同 V/U 下细丝正视图与俯视图

Figure 7 Cross-section views and top views of the printed strand for different V/U

此前讨论均为靠近运动平台处高分子材料内残余应力分布情况,图8为图3所示平面上最大应力随不同工况的变化。如图8所示,随着 V/U 的增大, τ_{xx} 的最大值基本呈现单调降低的趋势,而 τ_{yy} 的最大值基本不随 V/U 变化,这说明拉伸力对 τ_{xx} 的变化影响较大。 τ_{zz} 的最大值同样随 V/U 增大呈下降趋势,且其数值相对较小。这是由于细丝

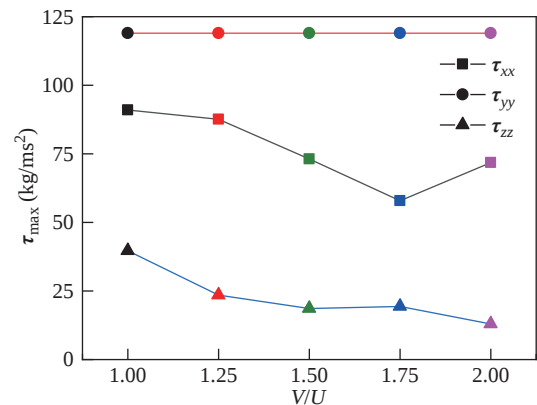


图8 不同 V/U 下最大高分子材料内部残余应力

Figure 8 The maximum stress components as a function of different V/U

在 z 方向上的变形主要是由拉伸作用与材料弹性共同诱发的横向收缩所致,因此该方向应力分量较为有限。在分子材料内部残余应力分布趋于稳定的前提下,最大应力值理论上应尽可能降低;但值得强调的是,最大应力的大小并非决定打印工艺可行性的唯一判据,需结合应力分布均匀性、细丝形态完整性等多方面因素综合评估。

4 结论

高分子材料在工业生产中已获得广泛应用。墨水直写技术要求材料在喷嘴内具有良好的流动性,并在挤出后具备优异的形态保持性,这使得兼具黏性与弹性的非牛顿流体成为理想的浆料体系。然而,现有研究多集中于黏性效应,对浆料弹性行为的深入探讨仍显不足。为此,本工作通过三维高精度数值模拟,系统研究了黏弹性浆料在喷嘴内的挤出过程、在平台上的沉积行为以及所形成的细丝变形规律,重点分析了表征弹性强弱的魏森伯格数(Wi)和反映拉伸作用的无量纲平台速度(V/U)对细丝形态演变与材料内部残余应力分布的影响,并从机理层面揭示了弹性与拉伸效应的作用机制。主要结论如下:

(1)在魏森伯格数较小时,其数值增加一个量级对细丝形态影响有限,内部应力分布也较为接近。然而,当魏森伯格数增大至较高水平时,细丝形态发生显著变化:成形速度减缓,头部区域膨大并出现残余应力异常集中;同时,高分子链变形程度明显加剧,最终导致细丝发生断裂。

(2)平台移动速度(即拉力大小)的变化对近壁区域高分子材料的应力分布影响显著。随着平台速度提高,应力峰值相应增大,且其出现位置向运动方向偏移;然而,应力达到平衡的区域位置基本不随速度改变而发生变化。此外, τ_{xx} 与 τ_{yy} 相比应力平衡区域明显更大。细丝头部宽度与高度均随平台速度增大而减小,该趋势与文献报道一致;但头部尺寸与细丝主体部分之间的差异随之增大,表明高速条件下细丝形态的均匀性有所下降。

(3)在 $z=0$ 平面上,高分子材料内部最大应力随平台移动速度的增加呈现不同变化趋势: τ_{xx} 与 τ_{zz} 随之减小,而 τ_{yy} 基本保持不变。这表明平台拉力主要影响沿打印方向(x 方向)的应力 τ_{xx} ,对 τ_{yy} 影响较小。结合细丝形态分析,可通过优化工艺

参数(如 Wi 与 V/U),在特定工况下获得形态稳定、不易变形的高分子材料细丝。

研究表明,当魏森伯格数(Wi)超过临界值(本研究条件下约为2)时,细丝内部会出现残余应力异常集中与分子链过度变形,显著增加断裂风险。因此,在浆料设计与筛选阶段,建议通过流变测试,将浆料的 Wi 数控制在2以下。对于松弛时间较长的“高弹性”浆料,可通过调整聚合物浓度、分子量或添加纳米填料等方式,适度降低其弹性占比,或通过优化溶剂体系来调节松弛时间,以避免打印过程中的结构失效。

对于已选定的浆料(即固定 Wi),模拟结果显示,提高打印速度(V/U)会增大近壁区拉伸应力,但也会降低细丝形态的均匀性。因此,在实际打印中,建议采用“适度高速”的打印策略:在保证细丝连续性和形态均匀性的前提下,可适当提高打印速度,以利用其提升沉积效率并可能降低最大残余应力的趋势。但需通过初步实验,避免速度过高导致拉丝或层间黏结不良。

需要明确的是,本研究的数值模型与结论主要适用于以高分子链缠结为主要黏弹性来源的浆料体系(如高分子熔体或未填充的浓溶液)。对于无机颗粒填充的复合浆料,其流变行为可能同时包含显著的屈服应力、触变性以及颗粒-高分子链的复杂相互作用,这些特性会对其挤出胀大、细丝形态保持和内部应力演化产生重要影响,需采用更复杂的本构模型(如包含屈服应力和触变参数的模型)进行描述。本研究为理解黏弹性效应提供了清晰的基准,后续工作将在此基础上,进一步探究颗粒填充对黏弹性挤出沉积行为的耦合与调制机制。

参考文献

- 1 Norman, J.; Madurawe, R. D.; Moore, C. M. V.; Khan, M. A.; Khairuzzaman, A. A new chapter in pharmaceutical manufacturing: 3D-printed drug products. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2017**, 108, 39–50.
- 2 Wallin, T. J.; Pikul, J.; Shepherd, R. F. 3D printing of soft robotic systems. *Nat. Rev. Mater.*, **2018**, 3(6), 84–100.
- 3 Kamyshny, A.; Magdassi, S. Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(6), 1712–1740.
- 4 张敏, 孙胜, 贾玉玺, 宫晓峰. 聚合物挤出过程中的数

- 值模拟技术. 高分子通报, **2006**, 19(3), 52–57.
- 5 叶阳, 成文凯, 王嘉骏, 顾雪萍, 冯连芳. 聚合物反应挤出过程数值模拟进展. 高分子通报, **2018**, 31(9), 1–7.
- 6 Cesarano, J.; Segalman, R.; Calvert, P. D. Robocasting Provides Moldless Fabrication from Slurry Deposition. *Ceramic industry*, **1998**, 148.
- 7 朱朋飞. 无模直写3D打印制备外场调控太赫兹光子晶体研究. 合肥: 中国科学技术大学, **2019**.
- 8 Jakus, A. E.; Taylor, S. L.; Geisendorfer, N. R.; Dunand, D. C.; Shah, R. N. Metallic architectures from 3D-printed powder-based liquid inks. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(45), 6985–6995.
- 9 Gao, Q.; He, Y.; Fu, J. Z.; Liu, A.; Ma, L. Coaxial nozzle-assisted 3D bioprinting with built-in microchannels for nutrients delivery. *Biomaterials*, **2015**, 61, 203–215.
- 10 张欣悦. 3D冷打印成形硬质合金的研究. 北京科技大学博士学位论文, **2019**.
- 11 Li, Q.; Lewis, J. A. Nanoparticle inks for directed assembly of three-dimensional periodic structures. *Adv. Mater.*, **2003**, 15(19), 1639–1643.
- 12 Serdeczny, M. P.; Comminal, R.; Pedersen, D. B.; Spangenberg, J. Experimental validation of a numerical model for the strand shape in material extrusion additive manufacturing. *Addit. Manuf.*, **2018**, 24, 145–153.
- 13 Haney, R.; Tran, P.; Trigg, E. B.; Koerner, H.; Dickens, T.; Ramakrishnan, S. Printability and performance of 3D conductive graphite structures. *Addit. Manuf.*, **2021**, 37, 101618.
- 14 Comminal, R.; Serdeczny, M. P.; Pedersen, D. B.; Spangenberg, J. Numerical modeling of the strand deposition flow in extrusion-based additive manufacturing. *Addit. Manuf.*, **2018**, 20, 68–76.
- 15 Monteferrante, M.; Montessori, A.; Succi, S.; Pisignano, D.; Lauricella, M. Lattice Boltzmann multicomponent model for direct-writing printing. *Phys. Fluids*, **2021**, 33(4), 042103.
- 16 Gosset, A.; Barreiro-Villaverde, D.; Becerra Permy, J. C.; Lema, M.; Ares-Pernas, A.; Abad López, M. J. Experimental and numerical investigation of the extrusion and deposition process of a poly(lactic acid) strand with fused deposition modeling. *Polymers*, **2020**, 12(12), 2885.
- 17 Mollah, M. T.; Comminal, R.; Serdeczny, M. P.; Šeta, B.; Spangenberg, J. Computational analysis of yield stress buildup and stability of deposited layers in material extrusion additive manufacturing. *Addit. Manuf.*, **2023**, 71, 103605.
- 18 Poole, R. J.; Alves, M. A.; Oliveira, P. J.; Pinho, F. T. Plane sudden expansion flows of viscoelastic liquids. *J. Non Newton. Fluid Mech.*, **2007**, 146(1-3), 79–91.
- 19 Wang, Z.; Smith, D. The effect of polymer melt rheology on predicted die swell and fiber orientation in fused filament fabrication nozzle flow. In: *Proceedings of the 2017 International Solid Freeform Fabrication Symposium*. Austin, TX: University of Texas at Austin, **2017**. 1082–1095.
- 20 Xia, H. X.; Lu, J. C.; Tryggvason, G. A numerical study of the effect of viscoelastic stresses in fused filament fabrication. *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, **2019**, 346, 242–259.
- 21 Heller, B. P.; Smith, D. E.; Jack, D. A. Effects of extrudate swell and nozzle geometry on fiber orientation in fused filament fabrication nozzle flow. *Addit. Manuf.*, **2016**, 12, 252–264.
- 22 Alves, M. A.; Oliveira, P. J.; Pinho, F. T. Numerical methods for viscoelastic fluid flows. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **2021**, 53, 509–541.
- 23 Thien, N. P.; Tanner, R. I. A new constitutive equation derived from network theory. *J. Non Newton. Fluid Mech.*, **1977**, 2(4), 353–365.
- 24 Phan-Thien, N. A nonlinear network viscoelastic model. *J. Rheol.*, **1978**, 22(3), 259–283.
- 25 Yuan, W. J.; Zhang, M. Q.; Khoo, B. C.; Phan-Thien, N. Dynamics and deformation of a three-dimensional bubble rising in viscoelastic fluids. *J. Non Newton. Fluid Mech.*, **2020**, 285, 104408.
- 26 Comminal, R.; Pimenta, F.; Hattel, J. H.; Alves, M. A.; Spangenberg, J. Numerical simulation of the planar extrudate swell of pseudoplastic and viscoelastic fluids with the streamfunction and the VOF methods. *J. Non Newton. Fluid Mech.*, **2018**, 252, 1–18.
- 27 Zhang, H. F.; Luan, Q. L.; Yuan, W. J.; Liu, D. J.; Chen, F. Model analysis of thixotropic polymer flow in extrusion-based additive manufacturing. *Soft Matter*, **2026**, 22(10), 2171–2183.
- 28 Habla, F.; Marschall, H.; Hinrichsen, O.; Dietsche, L.; Jasak, H.; Favero, J. L. Numerical simulation of viscoelastic two-phase flows using openFOAM®. *Chem. Eng. Sci.*, **2011**, 66(22), 5487–5496.
- 29 Serdeczny, M. Numerical and experimental analysis of filament-based material extrusion additive manufacturing. Doctoral Dissertation of Technical University of Denmark, **2020**.
- 30 Yuan, W. J.; Zhang, M. Q.; Khoo, B. C.; Phan-Thien, N. On peculiar behaviours at critical volumes of a three-dimensional bubble rising in viscoelastic fluids. *J. Non Newton. Fluid Mech.*, **2021**, 293, 104568.