

立体光造型法用光固化树脂的研究述评

孙小英

(浙江科技学院 生物与化学工程学系,浙江 杭州 310012)

摘 要:介绍了用于立体光造型技术的自由基型、阳离子型及混杂型树脂体系,阐述了它们各自的优缺点,展望了立体光造型法用光固化树脂的研究前景和发展趋势。

关键词:立体光造型法;光固化树脂;研究

中图分类号: TQ316.31

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2002)04-0016-05

快速成型技术(Rapid Prototyping,简称 RP)是20世纪80年代后期发展起来的一种全新的制造技术,也是近20年来制造技术领域的一次重大突破^[1,2]。它不同于传统的材料递减法(Material Removal Manufacturing),即将整块材料切削成样件的制造方法,而是由CAD数据驱动扫描装置,将材料一层层地直接累加成三维实体,无需任何刀具、工具夹等,称为材料递增法(Material Increase Manufacturing)^[3]。快速成型技术具有快速、高生产柔性、特别适合制造复杂零件等优点,它集机械工程、数控技术、激光技术、材料科学技术为一体,成为世界各国的研究热点。

立体光造型法(Stereolithography,简称 SL)是最早商品化、市场占有率最高的RP技术^[4,5]。它所用的材料是激光固化树脂,这种树脂在固化前呈液体状态,当计算机控制激光束扫描在液面上时立刻转变为固态。液态激光固化树脂盛在一个池子里面,池子里有一个由计算机控制的可以升降的托盘,将托盘升到液面顶部,距液面有一定的距离时,由计算机控制偏转镜扫描一个确定的二维平面图形,则在托盘上形成一个固态平面样件。计算机控制升降托盘下降一定的高度,待液面铺平后再由计算机控制偏转镜扫描另一个二维平面图形,这样一层复一层就形成一个与原设计模型完全相同的三维立体模型,整个制造过程全部由计算机控制自动进行^[6](图1)。这一方法的优点是成型精度高、成型零件表面质量好、原材料利用率接近100%,而且不产生环境污染,特别适合于制作含有复杂精细结构的零件。SL法用光固化树脂必须满足低黏度、好的铺展性及从液态转变为固态时体积收缩小等要求。目前所用的有自

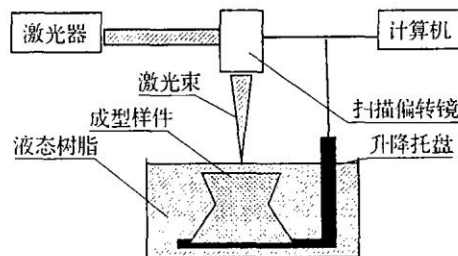


图1 SL法制造过程示意

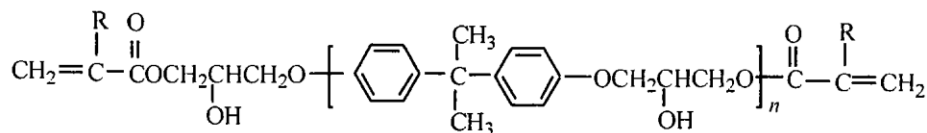
收稿日期:2002-09-03

作者简介:孙小英(1975-),女,湖北嘉鱼人,浙江科技学院生物与化学工程学系助教,硕士,主要从事化学工程学的教学与研究工作。

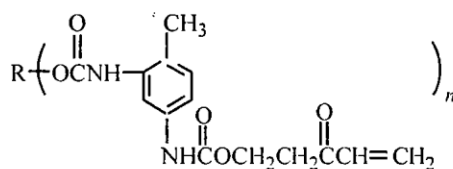
由基型光固化树脂、阳离子型光固化树脂及混杂型光固化树脂。

1 自由基型光固化树脂

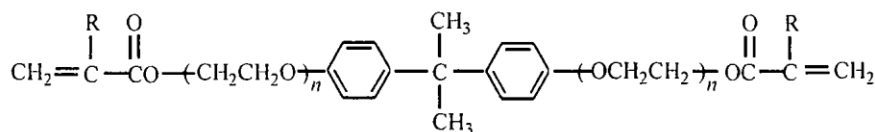
自由基型光固化树脂是最早应用于立体光造型技术的,这种树脂的优点是固化速度快、黏度低、成本低,基本满足快速成型的要求。其化学原理是通过加成反应将双键转化为共价单键,主要以环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯和乙氧化-双酚 A 丙烯酸酯作为齐聚物,其结构如图 2 所示。



(a) 环氧丙烯酸酯齐聚物



(b) 聚氨酯丙烯酸酯齐聚物



(c) 乙氧化-双酚 A 丙烯酸酯齐聚物

图 2 自由基型齐聚物分子结构式

从结构式中可以看出,聚氨酯丙烯酸酯齐聚物分子中含有大量的酰胺键,极性较大,分子间作用力较大,在稀释剂的含量相同时,一般聚氨酯丙烯酸酯齐聚物树脂体系的黏度比环氧丙烯酸酯齐聚物大得多。而且通过实验得出,在其他添加组分含量都相同的条件下,聚氨酯丙烯酸酯齐聚物树脂体系的固化速度比环氧丙烯酸酯齐聚物小得多,并且固化后的硬度小^[7]。所以,现在商品化或者大量研究的自由基型 SL 法用光固化树脂体系一般都很少用聚氨酯丙烯酸酯齐聚物。对于乙氧化-双酚 A 丙烯酸酯齐聚物,由于其分子间没有氢键,并且属于弱极性或非极性分子,分子之间主要靠范德华力结合,作用力较小,黏度较小,但这也会造成树脂固化后的硬度较小;不过,若能配合以合适的刚性稀释剂则可对树脂固化硬度给予一定的补偿。因此,环氧丙烯酸酯齐聚物和乙氧化-双酚 A 丙烯酸酯齐聚物是 SL 法用光固化树脂较理想的齐聚物。

自由基型树脂体系存在的最大缺点是固化后体积收缩较大。这种体积收缩是由于树脂固化时液态单体分子之间的范德华距离转化为共价键距离,同时聚合后分子的有序性提高而引起的。体积收缩大会使成型零件精度降低,而且成型零件容易翘曲变形,特别是对于悬臂和大平面零件,更容易造成层间开裂和刮平障碍而使制作过程中断。因此,许多研究者都致力于采用各种方法来降低自由基型光固化树脂体系的体积收缩率。Zak^[8]等用玻璃纤维填充光固化树脂,既降低了树脂的体积收缩,又提高了材料的力学性能;但却因树脂黏度高而增加了施工难度。Karrer^[9]等采用多孔性聚苯乙烯和石英粉对光固化树脂体系进行改性,树脂体积收缩率可下降到 2% 左右,但同样是树脂黏度过高。段玉岗^[10]等采用树脂本体聚合物微细粉进行改性处理,以不引起光固化树脂黏度增加过大

为前提,也使树脂体积收缩有较大改进.笔者^[11]选用一类黏度低且分子量大的齐聚物改进树脂,得到一种体积收缩率为5.4%的光固化树脂,且树脂的其他性能均能满足成型要求.图3是齐聚物的加入对树脂体积收缩率的影响.

褚衡等^[12]采用改性的环氧丙烯酸酯齐聚物,使得体积收缩率降到3.89%.如何在保持树脂较低黏度而不影响其加工性的前提下降低树脂的体积收缩率是自由基型树脂体系所面临的关键问题,也将是今后进一步研究的热点.

2 阳离子型树脂体系

阳离子型光固化树脂属于第二代树脂.它一般具有体积小、黏度低、附着力强等优点,特别适用于需要高精度的激光快速成型技术(立体光造型)和需要附着力强的光盘等方面^[13].但它也有固化速度慢,容易受碱和湿气的影响,且齐聚物和活性稀释剂的种类少、价格高等缺点,从而限制了其实际应用.目前常用的两类阳离子型齐聚物是环氧化合物和乙烯基醚,结构如图4所示.

环氧类化合物的固化机理是在阳离子光引发剂存在下发生开环聚合反应,如图5所示.环氧化合物开环聚合时,一方面环氧单体间的距离由固化前的范德华作用距离变为固化后的共价键之间的距离,这一过程造成体积收缩;而另一方面环氧单体聚合时单体上的环打开形成的结构单元尺寸大于单体分子,

两者总的结果是使环氧化合物固化前后体积收缩减小,因此,成型样品翘曲性小,力学性能优异.对乙烯基醚类树脂而言,由于其固化速度比较慢,应用不如环氧类广泛.另外,还有一些多环体系发生阳离子开环聚合体系时可以达到零收缩或体积膨胀,这类单体主要有螺环原酸酯、双环原酸酯、螺环原碳酸酯及环内酯.对阳离子型树脂体系而言,关键的问题在于引发剂的选用,它直接决定固化交联速度以及穿透深度.最初开发的阳离子引发剂是重氮盐^[14],但这种引发剂的缺点是光解时有氮气放出,在产品中产生气泡或针眼.后来人们又开发出了碘鎓盐和硫鎓盐新一代阳离子引发剂^[15],这类引发剂的最大吸收光谱在远紫外区,一般必须加入增感剂组成复合引发剂.虽然阳离子型固化树脂体系有很多的优点,但是价格昂贵的光敏引发剂阻碍了其大规模的工业应用(基本上还处于实验室阶段).因此,开发新的高效引发剂或优化现有光引发剂生产工艺从而降低引发剂的成本,将是阳离子型树脂体系所必须解决的重要问题.

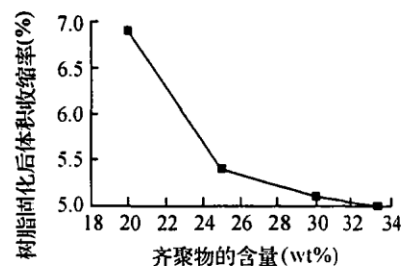


图3 齐聚物含量对树脂固化后体积收缩率的影响

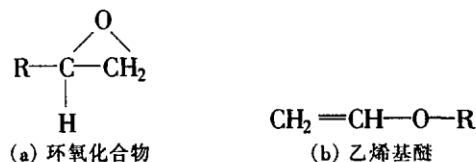


图4 阳离子型齐聚物结构式

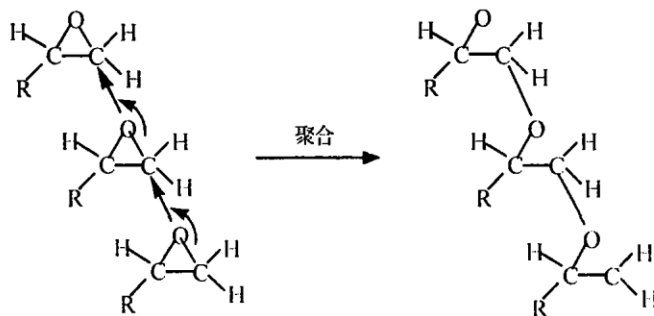


图5 环氧化合物的固化机理

3 混杂型树脂体系

鉴于自由基型和阳离子型树脂各自的优缺点,近几年又发展了自由基-阳离子混杂光固化树脂体系,它充分发挥了自由基和阳离子光固化体系各自的特点,以达到功能互补、协同提高的效应^[16].自由基-阳离子混杂光固化体系包括两大类,一类是由不饱和丙烯酸酯与环氧化合物组成的混杂体系,另一类是由不饱和丙烯酸酯与乙烯基醚类化合物组成的混杂体系.自由基-阳离子混杂光固化体系在光引发、体积变化互补、性能优化等方面具有很好的协同效应.对于光引发过程,自由基光引发剂和阳离子光引发剂的配合使用而产生的协同效应可以大大提高自由基-阳离子混杂光固化体系的引发效率.混杂型树脂体系聚合引起的体积变化如图6所示.

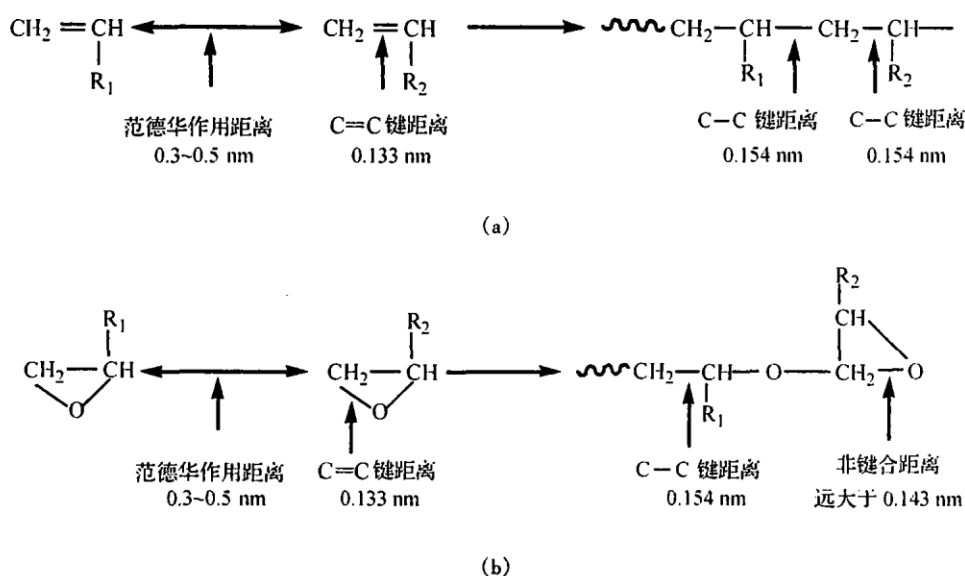


图6 混杂型树脂体系的聚合引起的体积变化示意

可以看出,将阳离子聚合与自由基聚合相结合,可以在降低成本的同时,得到固化后体积收缩小或“零收缩”的光固化体系.段玉岗^[17]等以双酚A环氧树脂(DA)、丙烯酸环氧树脂(E-44)、乙氧化己二醇二丙烯酸酯(EODA)、1,4-羟甲基环己烷二乙烯基醚(VE)单体配制的混杂光固化体系,在具有高的固化速度和好的力学性能的同时,也具有低的体积收缩率,用该树脂在激光固化成型机上制作零件,制作精度达到0.2%.对混杂型树脂体系而言,配方和工艺的研究是一个难点,混杂体系涉及诸多的组分,因此,选择合适的齐聚物、引发剂以及交联剂等,并且进行配方的优化,就可以兼顾固化速度、黏度以及力学性能的要求,从而得到物理和化学性能优异的聚合物材料.

4 SL法用光固化树脂的研究前景

立体光造型法的快速发展对光固化树脂体系提出了更高的要求,随着科学的发展和研究的深入,现有树脂体系所存在的问题必将逐步得到解决,同时新的树脂体系也将不断推出.进一步的发展必将在以下方面体现:光固化树脂具有更低的黏度、更高的固化速度和低的体积收缩性,能保证零件的成型精度;树脂成型后具有更好的力学性能,特别是冲击性和柔韧性;树脂更绿色和环保,无毒害;开发出具有生物相容性的树脂,可以用来制作生物活性材料.

参考文献:

- [1] Hull C. Rapid prototyping and manufacturing: fundamentals of stereolithography[M]. Dearborn: SME, MI, 1992.1 - 20.
- [2] Ashely S. Rapid prototyping systems[J]. Mechanical Engineering, 1991, 113(4): 34 - 42.
- [3] Kruth J P. Material in-process manufacturing by rapid prototyping techniques[J]. Annals of the CIRP, 1991, 40(2): 603 - 614.
- [4] Xue Y, Gu P. Review of rapid prototyping technologies and systems[J]. Computer-Aided Design, 1996, 28(4): 307 - 318.
- [5] Dickens P M. Research development in rapid prototyping[J]. Proc. Mech. Engrs. Part B: Journal of Engineering Manufacture, 1995, (209): 261 - 165.
- [6] 尹希猛, 王运赣. 快速成型技术——90年代新的造型工具[J]. 中国机械工程, 1994, 28(6): 25 - 27.
- [7] 曹瑞军. SL法用光固化树脂的研究[D]. 西安: 西安交通大学环境与化学工程学院, 1999.
- [8] Zak G, Chan A Y F, Park C B, et al. Viscosity analysis of photopolymer and glass-fibre composites for rapid layered manufacturing[J]. Rapid Prototyping Journal, 1996, (23): 16 - 23.
- [9] Karrer P, Corbel S, Andre J C, et al. Shrinkage effects in photopolymerizable resins containing filling agents: application to stereolithography [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1992, 30(13): 2715 - 2723.
- [10] 段玉岗, 王素琴, 卢秉恒. 用于立体光造型法的光固化树脂的收缩性研究[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(3): 45 - 48.
- [11] 孙小英, 曹瑞军, 范圣强. 低体积收缩率光固化树脂的研究[J]. 西安交通大学学报, 2002, 36(7): 765 - 767.
- [12] 褚衡, 陈绪煌, 吴幼军, 等. 快速成型用光敏树脂固化收缩率的研究[J]. 塑料工业, 2001, 29(5): 48.
- [13] Pappas S P. Radiation curing science and technology[M]. NJ: Plenum Press, 1992. 1 - 16.
- [14] Fouassier J P, Rabek J F. Radiation curing in polymer science and technology-volume 1 fundamentals and methods[M]. New York: Elsevier Applied Science, 1993. 1 - 47.
- [15] Crivello J V, Lam J H W. Cationic polymerization of epoxide resin[J]. Macromolecules, 1977, 10(6): 1307 - 1315.
- [16] Fouassier J P, Rabek J F. Radiation curing in polymer science and technology-volume 3[M]. New York: Elsevier Applied Science, 1993. 177 - 217.
- [17] 段玉岗, 王学让, 王素琴, 等. 一种用于激光固化快速成型的低翘曲光敏树脂的研究[J]. 西安交通大学学报, 2001, 35(11): 1156 - 1158.

Review of photo-curable resins for stereolithography

SUN Xiao-ying

(Dept. of Biological and chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Radical, cationic and hybrid photocurable resins used for stereolithography (SL) are introduced. Their advantages and disadvantages are described in detail. In addition, the prospect and developing trends of the photocurable resins are proposed.

Key words: stereolithography; photocurable resin; study