

光固化 3D 打印光敏树脂的研究

郑 佩

武汉大学 材料科学与工程学院 湖北武汉 430000

摘要: 光固化 3D 打印成型技术是一种环境友好的新型制造技术, 被誉为 21 世纪具有“5E”特点的绿色工业技术。光敏树脂对打印器件的性能影响重大, 但目前用于光固化 3D 打印的聚丙烯酸类光敏材料存在价格昂贵、稳定性差、毒性较高等问题, 难以满足其在不同领域的应用。本文概述了光敏树脂的组成, 介绍了光敏树脂的类型和功能需求。性能优异、多功能个性化的 3D 打印光敏树脂将成为研发重点, 使其更有效的服务于各行业的发展。

关键词: 3D 打印; 光固化; 光敏树脂

Study on photocured 3D printing photosensitive resin

Pei Zheng

Wuhan Institute of Technology, School of Materials Science and Engineering, Hubei Wuhan, 430000

Abstract: Photopolymerization 3D printing technology is an environmentally friendly new manufacturing technology, which is praised as a “5E” characteristic green industrial technology in the 21st century. The photopolymer resin has a significant impact on the performance of printed devices, but currently, polyacrylic acid-based photopolymer materials used in photopolymerization 3D printing have problems such as high price, poor stability, and high toxicity, which make it difficult to meet their applications in different fields. This article outlines the composition of photopolymer resins and introduces the types and functional requirements of photopolymer resins. High-performance, multifunctional, and personalized 3D printing photopolymer resins will become a research focus, making them more effective in serving the development of various industries.

Keywords: 3D printing; Photocuring; Photosensitive resin

前言

3D 打印是一种增材制造技术, 是基于离散 / 堆积的原理, 通过设计三维数字模型将原料逐层堆积在一起制造复杂物体。与传统的减材制造和等材制造相比, 3D 打印具有成本低、时间短、不需要模具、精度高等优点。在过去二十年中, 3D 打印技术发展迅速, 从个性化消费品 (如珠宝等)、牙科、食品工业到药物输送、外科、生物材料和组织工程, 在各个领域都得到了广泛的应用¹。

根据不同的成型工艺, 3D 打印可分为熔融沉积成型 (FDM)、选择性激光烧结 (SLS)、三维立体光刻 (SLA)、光固化成型、数值光处理技术 (DLP)、挤出沉积成型、分层实体制造 (LOM) 等²。光固化 3D 打印成型技术具有更高的打印精度、更低的打印温度、更小的能耗、更短的打印时间, 因此光固化 3D 打印技术发展十分迅速。

但目前, 光敏树脂成本高、精度低、强度低、储存稳定性差等缺点, 影响了光固化 3D 打印技术在更多其他领域的应用。因此, 探索更多性能良好、多功能的光敏树脂以满足更广泛的应用将是未来的研究热点。

一、光敏树脂的组成

光敏树脂主要由低聚物、活性单体、光引发剂和少量其他添加剂组成³。光敏树脂在特定光源的照射作用下, 体系中的光引发剂发生光解反应产生的超强质子酸或自由基与低聚物发生交联聚合反应, 生成高分子固化物。

低聚物是光敏树脂的主体部分, 是构建 3D 打印器件交联网络结构的主要组分, 是一类分子量较低的光敏聚合物, 含有不饱和双键或环氧基等活性基团, 能通过聚合反应生成高分子聚合物。低聚物在光敏树脂中的质量比为 70% - 80%, 对光敏树脂和固化器件的物理性能和化学性能有着重要的影响。一般要求低聚物具有黏度低、固化快、无毒性、流动性好、产品收缩率低、有特殊功能等特点。

活性单体又称为活性稀释剂, 在光敏树脂体系中的质量比为 10% - 60%, 是含有活性基团的小分子化合物, 也是光敏树脂中的重要成分。稀释剂能稀释和溶解低聚物, 调节光敏树脂的粘度, 还可以作为连接反应体系中具有不同分子质量低聚物的桥梁参与反应, 提高反应的

光固化速率。具有双官能团和多官能团的单体甚至可以在反应过程中参与形成交联网络结构。同时,它还影响产品的硬度、柔软度、耐磨性等。并表现出低挥发性、低粘度、高光反应性、低体积收缩率、无毒性、良好的热稳定性及力学性能等特点。

光引发剂是光固化过程中不可缺少的物质,决定着光敏树脂体系的固化速率,充当着光源和光敏树脂之间的桥梁,可使紫外线或可见光触发它引起光敏树脂固化,其在光敏树脂体系中的质量比为3%-8%。一种好的光引发剂必须表现出引发效率高、溶解性好、贮存稳定、热稳定性好、固化后不黄变、毒性低、易于合成、成本低等特点。

在3D打印领域,为了提高光敏树脂的耐磨性、降低体积收缩率、增强机械性能和耐用性能等,经常添加一些添加剂来完善产品的性能。常用的添加剂主要有消泡剂、阻聚剂、流平剂、颜料、抗菌剂、纳米无机物等。一般情况下,添加剂在光敏树脂体系中的比例仅为1%左右。光敏树脂的流平度较低,会出现缩孔、橘皮、流挂、针眼等缺陷,加入流平剂可以增强流动性,使固化器件形成均匀、平整、光滑的固化表面;阻聚剂的加入是为了防止光敏树脂在存放过程中发生缓慢聚合导致凝胶的产生,影响光敏树脂的稳定性及固化产品的精度;在光敏树脂中添加一些颜料,也能丰富固化产品的外观;也可以添加一些抗菌剂等特殊功能助剂,按需改善光敏树脂的性能。

二、光敏树脂的类型

根据聚合机理的不同,3D打印光敏树脂可分为自由基光敏树脂、阳离子光敏树脂、自由基-阳离子混杂光敏树脂和巯基-烯光固化体系四大类型⁴。

2.1 自由基光敏树脂

光敏树脂中的光引发剂在紫外光的照射下负责将光分解能量转化为反应性的自由基以引发光聚合。自由基光敏树脂体系所用预聚物通常为丙烯酸类单体,是最早发现的对光固化敏感的单体之一,也是目前广泛应用于光固化工行业的主要单体。目前使用最广泛的自由基光敏树脂预聚物是环氧丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯单体。

聚氨酯丙烯酸酯(PUAs)因其良好的附着力、柔韧性、耐化学性被广泛应用于光固化涂料中。但涂层的硬度和固化速度还不能满足实际应用的要求,因此在优化光交联基团的密度和含量以提高涂层性能方面,已经投入了大量的研究工作。如Junchao Fu等的研究⁵中,将PUA单体的两侧接枝季戊四醇三丙烯酸酯,得到含有6个丙烯酸酯基团的单体,高交联的涂层具有优异的力学性能、热性能、附着力和柔韧性,具有作为保护膜对PC表面进行良好保护的潜力。

自由基光固化作为一种重要的引发机制,因其单体库庞大、反应活性高、反应温度低、无溶剂、成本相对较低等特点,被广泛应用于涂料、胶粘剂、口腔修复、

全息摄影、光刻等形成交联网络的领域。但其仍存在氧阻聚、力学性能稍差、固化收缩率高等问题。

2.2 阳离子光敏树脂

阳离子光引发剂在紫外光的照射下能分解产生质子酸或路易斯酸类阳离子活性中心,能引发低聚物的聚合和交联反应。从理论上讲,阳离子固化过程是沿着聚合物主链以大量交联点的链生长机制进行的,这导致了聚合物的脆性增加。阳离子紫外光固化工艺的一个独特优势是聚合过程中没有氧抑制,消除了固化过程中惰性气氛的需要⁶,这是区别于自由基诱导光固化的关键。阳离子光固化制品较自由基光固化制品体积收缩率和残余应力更低,黏附性能更好。阳离子光敏树脂体系中常用的低聚物多为分子量较大的环氧树脂单体,具有无毒性和无刺激性的特征,但其粘度大,流动性差。例如,Al Mousawi等⁷合成了新型叠氮烯,利用此种叠氮烯与双(4-叔丁基苯基)-六氟磷酸碘作为可见光光引发剂,引发环氧树脂的阳离子聚合,相对于自由基聚合,固化制品的体积收缩率较小,合成的聚合物薄膜具有超长寿命的发光性能。

2.3 自由基-阳离子混杂光敏树脂

阳离子光引发剂可与裂解型自由基光引发剂组合使用,其中由自由基引发产生的自由基中间体可与碘鎓或铈阳离子试剂反应生成自由基-阳离子。将具有不同官能团(如丙烯酸酯和环氧化合物)的混合单体组合成一种多功能单体,其兼具对水不敏感的自由基光聚合和不受氧影响的阳离子光聚合的潜力。因此,自由基-阳离子混合光敏树脂在兼顾打印速度的同时,可以参与形成互穿的光聚合物网络,可以改善材料的力学性能,降低材料的体积收缩率,达到优异的协同作用。

Julie Kirschner等⁸提出了硅基乙醛酸盐/碘离子体系作为高性能光引发剂用于阳离子和自由基单体的混合聚合。硅基乙醛酸酯可在不同近紫外和蓝色LED照射下进行自由基聚合,并与碘盐结合引发阳离子聚合,可原位形成高分子互穿网络结构。与其他成熟的光引发剂(如樟脑醌)相比,该体系具有优异的聚合性能和特殊的漂白性能。

2.4 巯基-烯光固化体系

巯基-烯光固化具有聚合速度快、无需溶剂、效率高、能形成均匀交联网络、得到的聚合物透光性好、机械性能优异等优点,已广泛应用于3D打印多功能有机硅弹性体器件。特别是,巯基-烯光固化光响应速度快,不受氧阻聚干扰,适用于各种不同结构、反应和功能的单体,因此,巯基-烯光固化被人们进行了深入的研究。巯基-烯光固化通过添加硫醇到乙烯基官能团的阶梯生长机制进行。现有的巯基-烯光固化生产的产品通常出现断裂韧性不足、断裂伸长率低和抗撕裂强度低等缺陷⁹。为了保持产品的最佳性能,开发新的巯基-烯单体,对满足其最终产物的独特性能至关重要。

刘珠等¹⁰人通过水解缩合法制备的线性聚硅氧烷与端乙烯基硅油的巯基-烯反应,设计出可快速光固化及自修复的交联网络,弹性体的力学性能和自修复效率均提高,该方法拓宽了聚硅氧烷弹性体自修复合成方法,在可穿戴电子器件及生物相容性材料等方面具有巨大的潜在应用价值。

三、结束语

近年来,随着3D打印技术的发展,光固化3D打印技术前景巨大,但目前常用的光敏树脂成本较高、精度低、强度低、储存稳定性差,影响了光固化3D打印技术在更多其他领域的应用,因此探索性能优异、多功能的3D打印光敏树脂以满足更广泛的应用将成为研究重点。从可再生资源中设计和开发新型光固化单体,用于生产具有安全性、可回收性、可定制功能的高性能光交联网络材料,是可取的,也是具有挑战性的,也将是未来的发展趋势。

参考文献:

- [1] Nulty, A., A comparison of trueness and precision of 12 3D printers used in dentistry. *BDJ Open* 2022, 8 (1), 14.
- [2] 朱岳, 3D打印用光敏树脂的研究. *山西化工* 2020, 40(5), 4.
- [3] 赵杰; 李伶; 沈涛, 光固化3D打印中光敏树脂的研究进展. *山东陶瓷* 2021, 44(5), 5.
- [4] 王世崇; 朱雨薇; 吴瑶, 光固化3D打印技术及光敏树脂的开发与应用. *功能高分子学* 2022, 35(1), 17.

[5] Fu, J.; Yu, H.; Wang, L.; Fahad, S., Preparation and properties of UV-curable diamine-based polyurethane acrylate hard coatings - *ScienceDirect. Applied Surface Science* 2020, 533 (12), 147422.

[6] Decker, C., Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing. *Macromolecular Rapid Communications* 2002, 23 (18), 1067-1093.

[7] Al Mousawi, A.; Dumur, F.; Garra, P.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Goubard, F.; Bui, T.-T.; Graff, B.; Gigmes, D.; Pierre Fouassier, J.; Lalev é e, J., Azahelicenes as visible light photoinitiators for cationic and radical polymerization: Preparation of photoluminescent polymers and use in high performance LED projector 3D printing resins. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2017, 55 (7), 1189-1199.

[8] Kirschner, J.; Bouzrati-Zerelli, M.; Fouassier, J. P.; Becht, J.-M.; Klee, J. E.; Lalev é e, J., Silyl glyoxylates as high-performance photoinitiators for cationic and hybrid polymerizations: Towards better polymer mechanical properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2019, 57 (13), 1420-1429.

[9] 王冲, DLP型3d打印用巯烯光敏树脂的制备与性能研究. *影像科学与光化学* 2018, 36(5), 9.

[10] 刘珠; 洪鹏; 向洪平; 黄梓英; 罗青宏; 杨先君; 刘晓暄, 双交联网络有机硅弹性体的制备及其自修复性能研究. *高分子学报* 2020, 51(06):656-676.