

光固化 3D 打印光敏树脂的临界能量和固化深度影响因素

陈静, 杨晓帅, 张鹏飞, 张爱平

河南省能碳研究院有限公司, 郑州 450000

摘要 不同的 3D 打印光敏树脂, 在同一 3D 打印机下进行光固化, 其固化性能有所差异。采用临界曝光量和固化深度 2 个特性参数来表征光固化树脂的光敏性, 探讨了临界曝光量和固化深度之间的数学关系, 研究了临界曝光量和固化深度的测定方法, 测定了光强和树脂的颜色对树脂固化的影响。在一定条件下, 固化深度通常随光照强度的增加而增加, 临界曝光量也随光照强度的增加而增加; 浅色比深色树脂固化深度高, 且所需临界曝光量更高。同时, 固化深度随着光引发剂的浓度增加而降低; 临界曝光量随着光引发剂浓度的增加先降低, 后趋于平缓。

关键词 3D 打印; 树脂; 固化深度; 临界曝光量

固化成型类 3D 打印技术是一种利用光敏树脂材料在光照下固化成型的 3D 打印技术的统称, 光固化材料的独特优势是它基本不含挥发性溶剂, 因此不会对环境造成污染, 同时也减少了对人体的危害及火灾的危险性。整体而言, 3D 打印直接应用于制造领域不仅便宜, 也更环保。与传统工艺的耗能相比, 3D 打印能减少 41%~64% 的能耗, 同时还可以节省原材料的使用。此外, 3D 打印能有效地减少制作过程中所产生的垃圾和二氧化碳, 有利于降低温室气体的排放^[1-3]。

1986 年, Charles Hull 率先推出光固化方法

(stereo lithography apparatus, SLA), 这是 3D 打印技术发展中的一个里程碑。同年, 他创立了世界上第一家 3D 打印设备的 3D Systems 公司。从全球 3D 打印现状来看, 近年来, 随着工业级 3D 打印机的应用场景不断扩宽, 其在工业领域所发挥的作用也日益重要, 许多企业为提升产品制造的效率和质量, 都开始购买工业级 3D 打印机, 这使工业级 3D 打印机的用户群体不断扩大, 市场份额不断提升。中国积极探索 3D 打印技术的研发, 自 20 世纪 90 年代初以来, 清华大学、西安交通大学、华中科技大学、华南理工大学、北京航空航天大学、西北工业大学等高

收稿日期: 2023-03-26; 修回日期: 2023-06-06

作者简介: 陈静, 工程师, 研究方向为低碳清洁能源等, 电子信箱: chenjing@hncyj.com

引用格式: 陈静, 杨晓帅, 张鹏飞, 等. 光固化 3D 打印光敏树脂的临界能量和固化深度影响因素[J]. 科技导报, 2024, 42(4): 110-114; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2024.04.011

校,在3D打印设备制造技术、3D打印材料技术、3D设计与成型软件开发、3D打印工业应用研究等方面,开展了积极的探索,已有部分技术处于世界先进水平^[4-5]。

3D打印技术的工作原理是基于液态光敏树脂的光聚合。这种液态材料在一定波长和强度的紫外光(如 $\lambda=405\text{ nm}$)的照射下能迅速发生光聚合反应,分子量急剧增大,材料也就从液态转变成固态^[6]。面成形是通过某种方法获得整个二维层面图形的掩膜后,用紫外光通过掩膜对液态树脂表面照射,一次成形整个层面。所有用于3D打印的树脂均为光固化材料,这意味着它们对光(具有正确波长)有反应。这种反应性控制着树脂在特定波长下的行为。关于其反应性的参数是临界能量(E_c)和固化深度(D_p),对光的反应性则是通过用不同剂量的能量曝光树脂来测量的。在大多数情况下,其是通过增加3D打印机的曝光时间来控制的^[7]。固化深度是评估黏合剂固化性能时需要考虑的重要性能指标,也是实际使用时的重要指导。影响固化深度的参数包括光强、光的类型、材质的不透明度和颜色、光引发剂类型等。

1 实验部分

1.1 光敏树脂与3D打印设备

光敏树脂由实验室制备,主要由丙烯酸树脂预聚物、单体稀释剂、光引发剂等制备而成,属于自由基体系;3D打印设备为黑格科技3D光固化打印机,波长 405 nm ;光强计型号为ST-86LB(北京师范大学);测厚仪为AICEY I0-12.7-25.4-50 mm。

1.2 紫外光固化方程

液态光敏树脂对紫外光的吸收通常遵循Beer-Lambert定理,紫外激光照射到光敏树脂液面上也符合Beer-Lambert定理,即紫外激光的能量沿照射深度呈负指数衰减,即

$$E(z) = E \times \exp(-Z/D_p) \quad (1)$$

式中, E 为紫外光入射能量密度; Z 为深度, $E(z)$ 为透过到 Z 深度的激光能量密度; D_p 为固化深度,是光敏树脂固有参数,表示对紫外激光吸收性能的强

弱, D_p 越小,表明树脂对紫外激光吸收越强。

临界能量(E_c)是形成固体层所需的最小能量值,因此是3D打印所需的最小能量值。当液态光敏树脂接受的紫外光的曝光量(E)超过一定的阈值即临界曝光量 E_c 后,即当

$$E \times \exp(-Z/D_p) > E_c \quad (2)$$

光敏树脂会发生相变,从液态变为固态,此时,

$$Z < D_p \ln(E/E_c) \quad (3)$$

则固化深度可进一步表示为

$$C_d = D_p \ln E - D_p \ln E_c \quad (4)$$

式(4)是紫外照射光敏树脂的光固化方程^[8-10]。

从固化深度表达式(4)可知,如果以 $\ln E$ 为横坐标, C_d 为纵坐标,可知 $\ln E$ 和 C_d 呈线性关系,直线的斜率为 D_p ,直线与 $\ln E$ 轴的交点为 $\ln E_c$ 。只要测得一系列的固化深度和曝光量,即可求得 D_p 值,如图1所示。

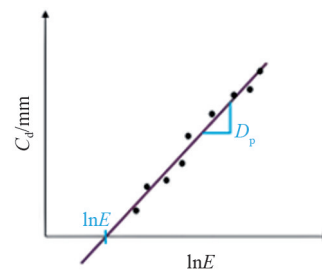


图1 紫外固化(UV)树脂的光固化曲线

1.3 测量方法

光强表示在指定的波长范围内单位面积内得到UV光能量的多少。UV光强说明了光子的流量,计量单位为 W/cm^2 或 mW/cm^2 。通过控制光强曝光树脂来测量光的反应性,在大多数情况下,可以通过增加3D打印机的曝光时间来控制光能量。首先将 $6.5\text{ cm} \times 6.5\text{ cm}$ 透明膜贴于3D打印机屏幕上,平铺适量树脂;然后将测量区域分为9个部分,分别控制曝光时间,即可得到不同厚度固化模片,如图2所示。

测厚仪测定固化树脂的层厚并绘制与相应能量输入的关系为

$$E = I \times t \quad (5)$$

式中, I 为光强, 单位为 mW/cm^2 , t 为曝光时间, 单位为 s 。结合公式(4)计算得到 E_c 和 D_p 值。

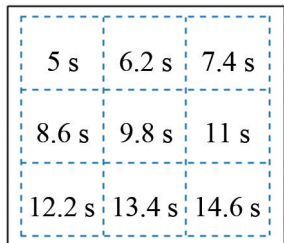


图2 曝光时间与固化膜片厚度平面示例

2 结果与讨论

2.1 光强对 E_c 和 D_p 的影响

在波长 405 nm 的黑格 3D 打印机上以不同的时间/功率曝光同一配方白色树脂。将光强设置为 $2.58 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 对树脂进行固化。通过测厚仪测定固化膜片厚度, 测得一系列固化深度和相应的入射曝光量, 如表 1 所示。

表1 $2.58 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 光强下能量和固化深度的关系

序号	t/s	$\ln E$	C_d/mm
1	5	2.56	0.264
2	6.2	2.77	0.320
3	7.4	2.95	0.347
4	8.6	3.10	0.400
5	9.8	3.23	0.452
6	11	3.35	0.490
7	12.2	3.45	0.515
8	13.4	3.54	0.529
9	14.6	3.63	0.571

根据表 1 数据, 结合式(4), 可绘制固化深度 C_d 和曝光量 $\ln E$ 关系图, 如图 3 所示。

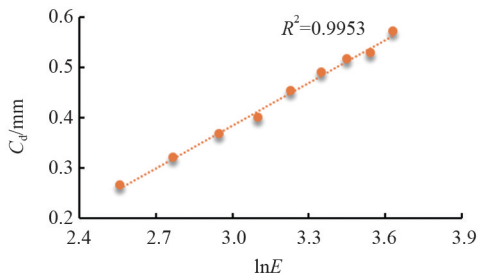


图3 $2.58 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 光强下白色树脂的光固化曲线

因为 C_d 和曝光量 $\ln E$ 呈线性关系, 可求出拟合直线的斜率, 从而得到 $D_p=0.29 \text{ mm}$, $E_c=6.50 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。

依据上述同样方法, 可以分别测得光强为 $0.67 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、 $1.46 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 时, 树脂的固化深度分别为 0.20 mm 、 0.11 mm , 临界曝光量分别为 $2.03 \text{ J}/\text{cm}^2$ 、 $3.88 \text{ J}/\text{cm}^2$, 如图 4 所示。

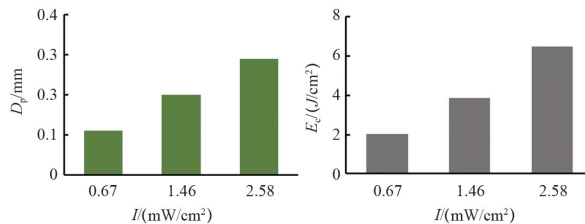


图4 不同光强下同一树脂固化深度和临界曝光量

可以看出, 随着光强从 $0.67 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、 $1.46 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 增加到 $2.58 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 固化深度 D_p 从 0.11 mm 、 0.20 mm 增加到 0.29 mm , 临界曝光量 E_c 从 $2.03 \text{ J}/\text{cm}^2$ 、 $3.88 \text{ J}/\text{cm}^2$ 上升到 $6.50 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。这再次证明, 在一定条件下, 固化深度通常随光照强度的增加而增加, 临界曝光量也随光照强度增加而增加。

D_p 显示了材料对光输出变化的敏感性, 这意味着 D_p 较低的材料在曝光时间/光源功率变化时具有更好的性能; 而 D_p 较高的材料, 更可能是一种更快的打印材料, 但对光输出偏差的故障也更敏感。在能量偏低的条件下, 有可能无法固化成型, 这是因为 UV 固化胶在较低的辐射能量下, 光引发剂分子的激发程度不够, 无法引发充分的交联反应。虽然在 3D 打印行业, 速度快的树脂更受欢迎, 但敏感性较低的树脂在实践中更有用。因此, 采用临界曝光量和固化深度 2 个特性参数来表征光敏树脂的光敏性, 探讨二者之间的关系以及研究临界曝光量和固化深度的测定方法, 不仅可以指导 UV 树脂的配方设计, 还可以对打印模型的精度进行指导^[11]。

2.2 颜色深浅对 E_c 和 D_p 的影响

如图 5 所示, 将光强设置为 $2.58 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 按照上述测定方法及计算方法测定得出: 橙色树脂的 $D_p=0.12 \text{ mm}$, $E_c=4.30 \text{ J}/\text{cm}^2$; 白色树脂的 $D_p=0.29 \text{ mm}$, $E_c=6.50 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。

如图 5 所示, 同样的光强下, 白色较橙色树脂

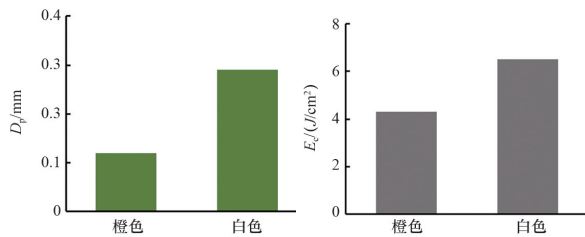


图5 橙色树脂和白色树脂固化深度和临界曝光量

固化深度偏高很多,且这种条件下所需临界曝光量更高。不同的颜料对光的吸收、反射和散射的特性不同,因此对UV固化的阻碍程度也不同,大多数颜料在部分UV光和可见光范围内都有一定的可透射区,称为该颜料的“光谱窗口”^[12]。

对于含有白色颜料的树脂,因为白色对所有可见光能全反射,因而固化时需要较高的能量,所以临界曝光量较高;而橙色树脂吸收光波长在480~490 nm,故对于3D打印机405 nm波长可见光吸收更多,所以临界曝光量较白色偏低。而白色树脂固化深度较橙色树脂高,这是由于不同颜色树脂的光学性能差异较大,深色树脂的吸收系数大于浅色树脂,浅色树脂反射光的能力要高于深色树脂;可见光固化树脂的固化受其颜色的影响,在相同深度处浅色树脂的硬度要高于深色树脂。由此可见,由于深色树脂的透射系数低,不利于入射固化光线的穿透,因而固化深度较低,相对应浅色树脂固化深度较高。

UV光线必须有足够的强度才能穿透树脂。如果光强不足,3D打印时固化深度不能达到设置的层厚,树脂得不到紫外光线照射,就无法进行彻底固化,可能会造成打印失败。因此,颜色选择对于3D打印树脂研发至关重要。

2.3 光引发剂浓度对 E_c 和 D_p 的影响

将光强设置为2.58 mW/cm²,按照上述测定方法以及计算方法依次测定白色树脂在光引发剂819(引发剂型号)质量浓度分别为0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%时的 D_p 和 E_c 。使用405 nm的3D打印机固化样品,固化时间是3 s。图6为0.5%~3%含量的引发剂819固化深度和临界曝光量示意图,显示了固化深度和光引发剂浓度的相关

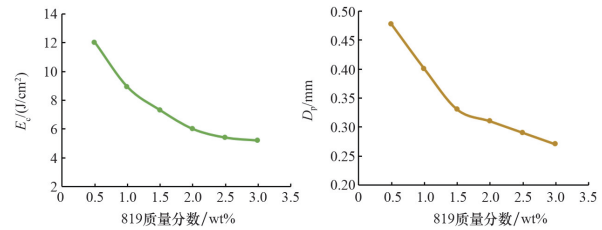


图6 不同浓度光引发剂819固化深度和临界曝光量

性以及临界曝光量和固化深度的相关性。结果显示,固化深度随着光引发剂浓度的增加而降低。随着光引发剂浓度的增加,固化速度加快,由于在树脂表面所形成的聚合物凝胶导致了对光的阻挡,固化深度随着光引发剂浓度的增加而减少。临界曝光量随着光引发剂浓度的增加先降低,然后趋于平缓。这主要是因为,随着光引发剂浓度的增加,可引发自由基增加,较低能量即可增加引发效率;一定光强可引发的引发剂数量有所限制,故随着引发剂浓度增加到一定程度,临界曝光量不再降低,而是趋于平缓。

3 结论

1) 在一定条件下,固化深度通常随光照强度的增加而增加,临界曝光量也随光照强度的增加而增加。 D_p 较低的材料在曝光时间/光源功率变化时具有更好的性能; D_p 较高的材料更可能是一种更快的打印材料,但对光输出偏差的故障也更敏感。

2) 同样光强,白色比橙色树脂固化深度偏高很多,且所需临界曝光量更高。深色树脂的透射系数低,不利于入射固化光线的穿透,固化深度较低,相对应浅色树脂固化深度较高。这对3D打印选材提供了重要信息。

3) 在一定条件下,固化深度和临界曝光量均与光引发剂浓度呈现一定相关性。固化深度随着光引发剂的浓度增加而降低。临界曝光量随着光引发剂浓度的增加先降低,后趋于平缓。这对3D打印树脂研发引发剂添加量提供了信息指导。

4) 采用临界曝光量和固化深度2个特性参数来表征光敏树脂的光敏性,探讨临界曝光量和固化

深度之间的数学关系,定量实验测定了光强和树脂的颜色对树脂固化的影响,不仅可以指导UV树脂的配方设计,还可以对打印模型的精度进行指导。

参考文献(References)

- [1] 金养智. 光固化材料性能及应用手册 [M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2022: 866.
- [2] 张颖, 朱金华, 文庆珍. UV光固化胶黏剂[J]. 胶体与聚合物, 2008, 26(3): 42-43.
- [3] 孙芳, 黄跃东, 熊军. 粘接塑料和玻璃用的新型紫外光固化胶粘剂的性能[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(5): 82-85.
- [4] Amit B, Bryan H. Additive manufacturing of multi-material structures[J]. Materials Science and Engineering, 2018, 129(1): 1-16.
- [5] Thomas G, Amit B. Additive manufacturing of compositionally gradient metal-ceramic structures: Stainless steel to vanadium carbide[J]. Materials & Design, 2018, 139(1): 419-428.
- [6] 陈用烈, 曾兆华, 杨建文. 辐射固化材料及其应用[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2003: 76.
- [7] Jacobs F. Rapid prototyping and manufacturing: fundamentals of stereolithography[M]. Dearborn: SME, 1992.
- [8] Jacobs F. Stereolithography and other RP&M technology from rapid prototyping to rapid tooling[M]. Dearborn: SME, 1994.
- [9] 刘海涛. 光固化三维打印快速成形材料的研究与应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [10] 俞未一, 梅预峰, 沈家平. 光敏复合树脂的光照时间和距离对其固化作用的实验研究[J]. 中华口腔医学杂志, 1994, 29(6): 366-367.
- [11] Aravamudhan K, Rakowski D, Fan P L. Variation of depth of cure and intensity with distance using LED curing lights[J]. DentMater, 2006, 22(11): 988-994.
- [12] 姬亚昆, 凌均柴, 陈罕, 等. 卤素和LED光固化灯照射复合树脂的机械强度比较[J]. 实用口腔医学杂志, 2006, 22(2): 227-229.

Studies on the influence factors on E_c and D_p of photocuring 3D printing photosensitive resin

CHEN Jing, YANG Xiaoshuai, ZHANG Pengfei, ZHANG Aiping

Henan Energy Carbon Research Institute Co., Ltd, Zhengzhou 450000, China

Abstract The curing performance of different 3D printing photosensitive resins varies, which are light cured under the same 3D printer. 2 characteristic parameters, critical exposure and transmission depth, were used to characterize the photosensitivity of photosensitive adhesives, and the mathematical relationship between critical exposure and transmission depth was explored. The measuring methods of critical exposure and penetration depth were studied. The effects of light intensity and resin color on resin curing were measured. Under certain conditions, the penetration depth generally increased with the increase of light intensity, and the critical exposure also increased with the increase of light intensity. Light colors have higher penetration depth than dark colors, and require higher critical exposure. The depth of cure decreases with increasing concentration of photoinitiator. The critical exposure decreases firstly with the increase of photoinitiator concentration, and then tends to be flat.

Keywords 3DP; resin; penetration depth; critical exposure ●



(责任编辑 王丽娜)