



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112778447 A

(43) 申请公布日 2021.05.11

(21) 申请号 202011639304.4

(22) 申请日 2020.12.31

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72) 发明人 陈小明 王春江 邵金友 李祥明
牛万灏 宋启航

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务
所 61215

代理人 弋才富

(51) Int. Cl.

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 222/38 (2006.01)

C08F 220/54 (2006.01)

C08F 222/04 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08K 5/08 (2006.01)

C08K 5/132 (2006.01)

C25F 1/00 (2006.01)

B33Y 70/10 (2020.01)

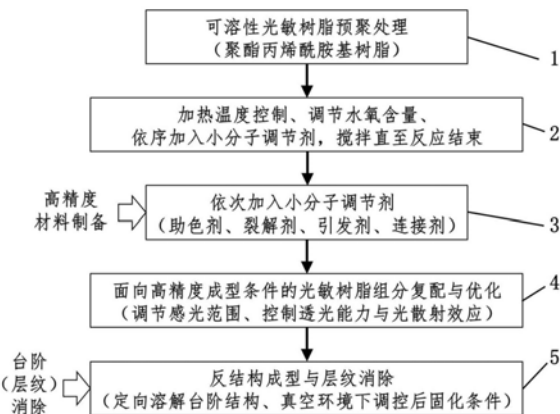
权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

一种可溶性光敏树脂及其制备与固化层纹抑制方法

(57) 摘要

一种可溶性光敏树脂及其制备与固化层纹抑制方法,原材料组成质量份数,包含70-80份的低聚物聚丙烯酰胺酯、5-10份的交联型裂解剂、9-12份的高分子连接剂、3~5份的裂解型自由基光引发剂、2-6份调控成型精度的阻光剂,原材料还包括0.05份的阻聚剂,在满足高效率制造、环境友好溶解的同时,成型精度提升至80um;层纹消除方法是在液体中处理抑制固化后层间纹路,以提高打印结构的表面光洁度;本发明提出性质稳定、制备工艺简单、在365nm至425nm范围内都有较强的光敏特征,可调控其光敏属性与机械性能,获得用于间接3D打印的复杂三维结构;此外,层纹消除方法在三维结构间接翻模成型过程中有助于脱模和提高表面质量,是实现基于布尔运算的三维反结构成型的关键处理方法。



1. 一种可溶性光敏树脂, 其特征在于, 原材料组成质量份数, 包含70-80份的低聚物聚丙烯酰胺酯、5-10份的交联型裂解剂、9-12份的高分子连接剂、3~5份的裂解型自由基光引发剂、2-6份调控成型精度的阻光剂。

2. 根据权利要求1所述的一种可溶性光敏树脂, 其特征在于, 原材料还包括0.05份的阻聚剂, 阻聚剂为对羟基苯甲醚、对苯二酚中的一种。

3. 根据权利要求1所述的一种可溶性光敏树脂, 其特征在于, 所述的低聚物聚丙烯酰胺酯采用丙烯酸基和丙烯酰胺基任意比例预聚, 所述丙烯酸基至少包含丙烯酸、甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、2-丙基丙烯酸中的一种或几种; 所述丙烯酰胺基至少包含丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺中的一种;

所述低聚物聚丙烯酰胺酯的组成还包含已经合成的低聚物, 包含聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、以及单官能团的N-乙基吡咯烷酮、多官能团的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯中的一种;

所述交联型裂解剂至少包含甲基丙烯酸酐、N,N-亚甲基双丙烯酰胺中的一种;

所述的高分子连接剂包括羧甲基纤维素、N-甲基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸钠、甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸钠中的一种;

所述的裂解型自由基光引发剂包含酰基膦氧化物类、 α -羟烷基苯酮类、 α -胺烷基苯酮类中的一种或几种, 以满足不同组分配比调控光敏树脂在365至425nm光敏范围的选配能力;

所述的阻光剂至少包含偶氮基或酚羟基助色团的一种, 含有偶氮基生色团的阻光剂至少选择苯偶氮-2-萘酚、对二甲基氨基偶氮苯磺酸钠、亚甲基蓝中的一种; 可选的, 含有酚羟基生色团的阻光剂至少选择苯偶氮-2-萘酚、1,4-二羟基蒽醌、2-羟基二苯甲酮、2,6-二羟基二苯并环己酮中的一种。

4. 根据权利要求3所述的一种可溶性光敏树脂, 其特征在于, 光敏树脂选择酰基膦氧化物类和 α -羟烷基苯酮类引发剂复配, 达到光敏范围在365-385nm波长范围内, 所述酰基膦氧化物类至少包含二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧磷、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、二(2,6-甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦中的一种, 所述 α -羟烷基苯酮类物质至少包含2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-羟基环己基苯基甲酮中的一种。

5. 根据权利要求3所述的一种可溶性光敏树脂, 其特征在于, 光敏树脂选择酰基膦氧化物类和 α -胺烷基苯酮类引发剂复配, 达到光敏范围在385nm-425nm波长范围内, 所述酰基膦氧化物类至少包含二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧磷、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、二(2,6-甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦中的一种, 所述 α -胺烷基苯酮类引发剂至少包含2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮、2-苯基苄-2-二甲基胺-1-(4-吗啉苄基)丁酮中的一种。

6. 基于权利要求3所述的一种可溶性光敏树脂的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 在厌氧干燥环境下, 密闭搅拌低聚物聚丙烯酰胺酯和阻聚剂的混合物, 直至得到混合均匀澄清的预聚物液体;

(2) 将高分子连接剂在加热皿中预热至60-80摄氏度, 研磨后边搅拌边加入预聚物中, 均匀混合, 得到具备机械性能和高分子交联性能的第一级合成物;

(3) 选择避光条件,保持搅拌状态,依次添加阻光剂、裂解型自由基光引发剂和交联型裂解剂,保持树脂温度为50-70摄氏度恒定,混合均匀,直至树脂颜色澄清透明为止,树脂产物在棕色石英器皿中密封储存。

7. 根据权利要求6所述的一种可溶性光敏树脂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的厌氧干燥环境下的氧含量应降低至1500ppm以下,相对湿度降低至10%以下,或选择在搅拌环境中通入干燥的氮气或者氩气;

步骤(1)中的环境温度控制应保持在45至65摄氏度,搅拌速度不能超过2000rpm,搅拌时间不少于1小时;

步骤(2)中的搅拌速度为500-2500rpm,搅拌时间为2-4小时;

步骤(2)中高分子连接剂的添加和步骤(3)中阻光剂的添加需要从搅拌流动速度最快处施加;

步骤(3)中光引发剂的添加应在阻光剂分散均匀之后;

所述的搅拌采用磁力搅拌机;

所述的加热采用恒温油浴加热锅。

8. 根据权利要求6所述的一种可溶性光敏树脂的制备方法所得的固化层纹抑制方法,其特征在于,具体步骤包括:

(1) 将固化成型零件置于电解氟化液中,浸泡10至15分钟,去除表面残留的光敏树脂,使成型后曲面状台阶的成型效果显现出来;

(2) 从电子氟化液中取出并在去离子水中清理干净表面,浸泡在氢氧化钠的乙醇溶液中,根据表面刻蚀效果,调整浸泡时间并取出,放置于电子氟化液中清理干净;

(3) 在真空干燥箱中对处理后的成型零件进行表面干燥处理,处理温度控制在70至90摄氏度,处理时间控制在20分钟以内,取出后放于干燥环境中储存;

所述的固化成型零件需要浸泡在电解氟化液或者氢氧化钠的乙醇溶液中,两次浸泡时溶液都不少于固化件体积的20倍,以至完全浸泡在液体中处理。

9. 根据权利要求8所述的固化层纹抑制方法,其特征在于,所述的步骤(1)中的电解氟化液为FC-40、FMD-50或FMD-120中的一种,对于大面积成型零件的表面处理,选用氢氟醚类电子氟化液对表面进行处理。

10. 根据权利要求8所述的固化层纹抑制方法,其特征在于,所述的步骤(2)中所述氢氧化钠醇溶液的浓度应控制在0.1至0.25mol/L,氢氧化钠粉末的溶解温度应控制在60至80摄氏度之间。

一种可溶性光敏树脂及其制备与固化层纹抑制方法

技术领域

[0001] 本发明属于增材制造技术领域,特别涉及适用于高精度间接3D打印的一种可溶性光敏树脂及其制备与固化层纹抑制方法,具体为适用于365nm至425nm紫外光区域的高精度、多组分、宽敏感范围可溶性树脂及其制备方法,并提出一种处理成型面台阶效应的层纹抑制方法。

背景技术

[0002] 当前军民用等各个领域核心器件的关键部件正在逐渐向功能集成、微精度、复杂形貌等方向发展,相关微结构的制造也体现出应用材料多样、工艺复杂、高精度三维成型等特点。近年来,以材料“离散-堆积”为特点的增材制造(3D打印)技术成为改善或优化功能零件制造性能的重要途径,其可设计维度大、制造效率高、数据可集成等优势为复杂微结构的高精度成型提供了便利,扩展了三维微结构的可设计空间与成型范围。

[0003] 但是,对于性质各异的微结构成型材料,其分层、挤出、固化、累积等工艺能力各不相同,相关悬臂梁、中空、多孔等结构的制造仍然是3D打印工艺的技术难点,对激光熔融沉积、选区激光烧结、光固化累积成型等典型工艺而言,仍然需要考虑在成型方向上设置支撑结构,以确保结构打印的完整度。

[0004] 针对传统3D打印工艺中存在的材料与工艺不匹配、设计范围与制造能力不匹配等问题,间接光固化3D打印技术为难成型材料的快速成型与性能优化提供了解决方案。该方法可通过材料的快速移除与三维模板辅助成型工艺提高复杂结构的制造效率,以高分子材料固化后的溶解、烧蚀、剥离等方法移除支撑材料,使高性能材料易成型、难成型材料成型性能提升。

[0005] 伴随高分子材料和光化学技术的发展,可溶性光敏树脂的研发是实现间接光固化3D打印工艺的技术基础。在成型精度上,现有的可溶性光敏树脂多数以丙烯酸基链段交联作为高分子材料体系的基本组成,在成型精度上所能达到的最高成型精度仅为500um,无法满足高精度三维微结构的成型需求。

[0006] 在材料组成和溶解效率上,满足高精度成型质量的光敏树脂由于高分子链段中缩聚键为化学单键,无法溶解在常见有机溶剂中,而含有断裂键的成型材料无法满足三维微结构制造的精度要求,并且在丙烯酸基、NVP基、PEGmA基等交联体系中,材料去除率只能达到50%左右,在三维微孔结构的翻模工艺中无法实现高去除率,严重影响间接制造效率。在溶解剂的选用上,大多数可溶性树脂的降解剂采用的都是有机溶剂,环境有害且人机相容性不好;在材料属性与成型特点上,多数可溶性光敏树脂的感光范围窄,微结构成型质量对光机的依赖性强,且成型机械强度较差,在微结构支撑上进一步制约了材料灌注工艺的可操作性。在成型质量上,多数单一组分制备的可溶性树脂由于材料组成的特点,对自然光敏感,易发生自交联、材料挥发或沉降等性质不稳定的现象,与此同时,受3D打印工艺分层成型特点的制约,几乎所有微结构表面均有台阶效应,降低了翻模成型材料的表面质量,进一步限制了成型工艺的精度范围。

[0007] 因此,根据目前已报道的资料不难得出结论,现有可溶性光敏树脂无法同时满足快速溶解与高精度成型的要求,而这两点都是三维微结构间接成型的核心工艺要求。为了拓展可溶性光敏树脂对3D打印工艺的环境自适应性,提高成型精度和溶解效率,提高三维结构微尺度的表面质量,需要研发一种溶解率高、高精度、宽光敏范围、可调控组分性能、性能稳定的可溶性光敏树脂,并开发一种面向3D打印台阶效应的层纹抑制方法,为高精度、高质量三维微结构的间接成型提供材料基础和工艺实现方案。

发明内容

[0008] 为了提高可溶性光敏树脂的成型精度、溶解效率、稳定性与性能可控性,针对现有可溶性光敏树脂成型精度与溶解速率、机械性能、光敏范围等属性的不匹配问题,本发明的目的提供了一种可溶性光敏树脂及其制备与固化层纹抑制方法,提高了间接3D打印的成型维度,并且针对常见光敏树脂3D打印工艺中微结构表面的台阶效应,给出一种台阶效应层纹抑制方法,该方法避免了三维结构间接成型过程中出现的表面质量降低、成型效果不良等缺点,使工艺效率提高,并使得成型结构光洁度更优。

[0009] 为了达到上述目的,本发明提供的具体方案为:

[0010] 一种可溶性光敏树脂,原材料组成质量份数包含,70-80份的低聚物聚丙烯酰胺酯、5-10份的交联型裂解剂、9-12份的高分子连接剂、3~5份的裂解型自由基光引发剂、2-6份调控成型精度的阻光剂。

[0011] 作为优选,原材料还包括0.05份的阻聚剂,阻聚剂为对羟基苯甲醚、对苯二酚中的一种。

[0012] 所述的低聚物聚丙烯酰胺酯采用丙烯酸基和丙烯酰胺基任意比例预聚,所述丙烯酸基至少包含丙烯酸、甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、2-丙基丙烯酸中的一种或几种;所述丙烯酰胺基至少包含丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺中的一种。

[0013] 所述低聚物聚丙烯酰胺酯的组成还包含已经合成的低聚物,包含聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、以及单官能团的N-乙烯基吡咯烷酮、多官能团的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯中的一种。

[0014] 所述交联型裂解剂至少包含甲基丙烯酸酐、N,N-亚甲基双丙烯酰胺中的一种。

[0015] 所述的高分子连接剂包括羧甲基纤维素、N-甲基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸钠、甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸钠中的一种。

[0016] 所述的裂解型自由基光引发剂包含酰基膦氧化物类、 α -羟烷基苯酮类, α -胺烷基苯酮类中的一种或几种,以满足不同组分配比调控光敏树脂在365至425nm光敏范围的选配能力。

[0017] 光敏树脂选择酰基膦氧化物类和 α -羟烷基苯酮类引发剂复配,达到光敏范围在365-385nm波长范围内,所述酰基膦氧化物类至少包含二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧磷、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、二(2,6-甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦中的一种,所述 α -羟烷基苯酮类物质至少包含2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-羟基环己基苯基甲酮中的一种。

[0018] 光敏树脂选择酰基膦氧化物类和 α -胺烷基苯酮类引发剂复配,达到光敏范围在

385nm-425nm波长范围内,所述酰基膦氧化物类至少包含二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧磷、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、二(2,6-甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦中的一种,所述 α -胺烷基苯酮类类引发剂至少包含2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮、2-苯基苄-2-二甲基胺-1-(4-吗啉苄基)丁酮中的一种。

[0019] 所述的阻光剂至少包含偶氮基或酚羟基助色团的一种,含有偶氮基生色团的阻光剂至少选择苯偶氮-2-萘酚、对二甲基氨基偶氮苯磺酸钠、亚甲基蓝中的一种;可选的,含有酚羟基生色团的阻光剂至少选择苯偶氮-2-萘酚、1,4-二羟基蒽醌、2-羟基二苯甲酮、2,6-二羟基二苯并环己酮中的一种。

[0020] 基于上述可溶性光敏树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0021] (1) 在厌氧干燥环境下,密闭搅拌低聚物聚丙烯酰胺酯和阻聚剂的混合物,直至得到混合均匀澄清的预聚物液体;

[0022] (2) 将高分子连接剂在加热皿中预热至60-80摄氏度,研磨后边搅拌边加入预聚物中,均匀混合,得到具备机械性能和高分子交联性能的第一级合成物;

[0023] (3) 选择避光条件,保持搅拌状态,依次添加阻光剂、裂解型自由基光引发剂和交联型裂解剂,保持树脂温度为50-70摄氏度恒定,混合均匀,直至树脂颜色澄清透明为止,树脂产物在棕色石英器皿中密封储存。

[0024] 步骤(1)中所述的厌氧干燥环境下的氧含量应降低至1500ppm以下,相对湿度降低至10%以下,或选择在搅拌环境中通入干燥的氮气或者氩气。

[0025] 步骤(1)中的环境温度控制应保持在45至65摄氏度,搅拌速度不能超过2000rpm,搅拌时间不少于1小时。

[0026] 步骤(2)中的搅拌速度为500-2500rpm,搅拌时间为2-4小时。

[0027] 步骤(2)中高分子连接剂的添加和步骤(3)中阻光剂的添加需要从搅拌流动速度最快处施加;

[0028] 步骤(3)中光引发剂的添加应在阻光剂分散均匀之后。

[0029] 所述的搅拌采用磁力搅拌机。

[0030] 所述的加热采用恒温油浴加热锅。

[0031] 一种可溶性光敏树脂的固化层纹抑制方法,具体步骤包括:

[0032] (1) 将固化成型零件置于电解氟化液中,浸泡10至15分钟,去除表面残留的光敏树脂,使成型后曲面状台阶的成型效果显现出来;

[0033] (2) 从电子氟化液中取出并在去离子水中清理干净表面,浸泡在氢氧化钠的乙醇溶液中,根据表面刻蚀效果,调整浸泡时间并取出,放置于电子氟化液中清理干净;

[0034] (3) 在真空干燥箱中对处理后的成型零件进行表面干燥处理,处理温度控制在70至90摄氏度,处理时间控制在20分钟以内,取出后放于干燥环境中储存。

[0035] 所述的固化成型零件需要浸泡在电解氟化液或者氢氧化钠的乙醇溶液中,两次浸泡时溶液都不少于固化件体积的20倍,以至完全浸泡在液体中处理。

[0036] 所述的步骤(1)中的电解氟化液为FC-40、FMD-50或FMD-120中的一种,对于大面积成型零件的表面处理,选用氢氟醚类电子氟化液对表面进行处理。

[0037] 所述的步骤(2)中所述氢氧化钠醇溶液的浓度应控制在0.1至0.25mol/L,氢氧化钠粉末的溶解温度应控制在60至80摄氏度之间。

[0038] 本发明的有益效果:

[0039] (1) 本发明所述可溶性光敏树脂能实现不同紫外光波长调节范围的高精度3D打印,三维结构的成型精度可提升至80 μ m,用于基于布尔运算的反结构三维微结构制造,是间接3D打印的材料实现基础。

[0040] (2) 本发明所述的可溶性光敏树脂制备工艺简单,材料来源广泛,材料合成环境易实现,且可以对高产量的树脂进行快速制备、快速溶解,溶解环境要求低,溶解效率高,环境污染小,树脂材料与溶解材料的性能稳定,存储时间长。

[0041] (3) 本发明所述可溶性树脂中的阻光剂可以定量调控成型工艺与成型精度,如图2中不同阻光剂的选用对成型精度的影响曲线所示;所述裂解型光引发剂的复配能定量调控可溶性光敏树脂与不同设备的匹配性,如图3中不同光引发剂组成与紫外光敏感峰位所示,扩展了材料的成型条件与相应3D打印设备的许用范围。

[0042] (4) 本发明所述的可溶性树脂光固化3D打印成型件的层纹抑制方法具备高效率的台阶效应抑制效果,有助于三维结构的脱模与反结构成型后表面质量的提升。

附图说明

[0043] 图1是本发明实施例中所提供的层纹抑制方法所能实现的效果示意图。

[0044] 图2是本发明内容中所提供的不同阻光剂的选择对成型精度的影响关系曲线。

[0045] 图3是本发明内容中所提供的不同光引发剂的选择对紫外光敏感范围的影响曲线。

[0046] 图4是本发明实施例中三种不同材料配比下的微结构扫描电子显微镜图,图4中的(a)是实施例二的微结构扫描电子显微镜图,图4中的(b)是实施例四的微结构扫描电子显微镜图,图4中的(c)是实施例五的微结构扫描电子显微镜图。

[0047] 图5是本发明实施例中树脂透光率与高精度不可溶解的两种商用树脂对比曲线。

[0048] 图6是本发明实施例中固化成型中的收缩率与材料组分中裂解剂的调控关系。

[0049] 图7是本发明实施例中对层纹消除处理前后的表面形貌对比图。

[0050] 图8是本发明的制备及层纹抑制的流程示意图。

具体实施方式

[0051] 下面结合本发明优选的实施例,对本发明进行进一步详细说明。

[0052] 一种可溶性光敏树脂,原材料组成质量份数,包含70-80份的低聚物聚丙烯酰胺酯、5-10份的交联型裂解剂、9-12份的高分子连接剂、3~5份的裂解型自由基光引发剂、2-6份调控成型精度的阻光剂。

[0053] 作为优选,在光敏树脂体系中添加阻聚剂0.05份,用于提高可溶性光敏树脂在存储与使用过程中的质量稳定性,防止自聚,阻聚剂为对羟基苯甲醚、对苯二酚中的一种。

[0054] 本发明该部分所述高精度可溶性光敏树脂组成的原理在于,由交联型裂解剂所组成的高分子低聚物网络可以在碱性环境下使裂解剂发生水解,并因为水解反应的正向进行促进高分子网络降解为高分子长链。并且,本发明中采用不同种类的阻光剂和光引发剂可在复合配比的相互作用下,分别调控可溶性光敏树脂对紫外光引发自由基的反射与吸收效果,提高成型精度。

[0055] 所述的低聚物聚丙烯酰胺酯采用丙烯酸基和丙烯酰胺基任意比例预聚,所述丙烯酸基至少包含丙烯酸、甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、2-丙基丙烯酸中的一种或几种;所述丙烯酰胺基至少包含丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺中的一种。

[0056] 所述低聚物聚丙烯酰胺酯的组成还包含已经合成的低聚物,包含聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、以及单官能团的N-乙烯基吡咯烷酮、多官能团的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯中的一种。低聚物聚丙烯酰胺酯作为本发明材料体系中的稀释剂,起到降低材料体系粘度的作用。

[0057] 所述交联型裂解剂作为材料组分中提供溶解断裂键的主要来源,选用甲基丙烯酸酐作为光敏树脂预聚物的交联剂,可选的,N,N-亚甲基双丙烯酰胺作为高精度成型过程中可选择用于提升成型精度的交联剂使用。

[0058] 所述高分子连接剂至包括羧甲基纤维素、N-甲基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸钠、甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸钠中的一种。

[0059] 为了改善光敏树脂在不同光机下的光敏效果和光敏范围,所述裂解型自由基光引发剂应包含酰基膦氧化物类、 α -羟烷基苯酮类, α -胺烷基苯酮类中的一种或几种,以满足不同组分配比调控光敏树脂在365至425nm光敏范围的选配能力。

[0060] 可选的,在365-385nm波长范围内的光敏树脂选择酰基膦氧化物类和 α -羟烷基苯酮类引发剂复配,所述酰基膦氧化物类至少包含二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧磷、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、二(2,6-甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦中的一种,所述 α -羟烷基苯酮类物质至少包含2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-羟基环己基苯基甲酮中的一种。

[0061] 可选的,在385nm-425nm波长范围内的光敏树脂选择酰基膦氧化物类和 α -胺烷基苯酮类引发剂复配,所述酰基膦氧化物类引发剂的选择与上述相同表述,所述 α -胺烷基苯酮类引发剂至少包含2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮、2-苯基苄-2-二甲基胺-1-(4-吗啉苄基)丁酮中的一种。

[0062] 所述的阻光剂至少包含偶氮基或酚羟基助色团的一种,含有偶氮基生色团的阻光剂至少选择苯偶氮-2-萘酚、对二甲基氨基偶氮苯磺酸钠、亚甲基蓝中的一种;可选的,含有酚羟基生色团的阻光剂至少选择苯偶氮-2-萘酚、1,4-二羟基蒽醌、2-羟基二苯甲酮、2,6-二羟基二苯并环己酮中的一种。偶氮基在光敏树脂体系中起生色团的作用,降低光引发剂反应过程中紫外光的透射率,含酚羟基的助色团在光敏树脂体系中起助色团的作用,降低光引发反应过程中光引发剂与活性自由基的相互作用速率。

[0063] 相应的,本发明提供一种适用于高精度3D打印的可溶性光敏树脂合成制备方法,所述光敏树脂具备宽响应范围和稳定存储性能,所述存储性能体现在不易挥发、避光密闭环境下可存储一年时间不变质,所述合成制备工艺简单,具体工艺参照图8,包括以下步骤:

[0064] (1) 在厌氧干燥环境下,密闭搅拌聚丙烯酰胺酯低聚物和阻聚剂的混合物,根据不同预聚物的特点与合成组分含量,控制不同光敏树脂组成下的搅拌时间,得到初步交联且澄清透明的预聚聚丙烯酰胺酯材料。

[0065] (2) 将高分子连接剂在加热皿中预热至60-80摄氏度,研磨后边搅拌边加入预聚物中,均匀混合,得到具备机械性能和高分子交联性能的第一级合成物。

[0066] (3) 选择避光条件,保持搅拌状态,依次添加阻光剂、裂解型自由基光引发剂和交联型裂解剂,保持树脂温度为50-70摄氏度恒定,混合均匀,直至树脂颜色澄清透明为止,最终产物在棕色石英器皿中密封储存。

[0067] 优选的,步骤一中所述预聚物的氧含量应降低至1500ppm以下,相对湿度降低至10%以下,或选择在搅拌环境中通入干燥的氮气或者氩气等。

[0068] 优选的,在满足预聚物组成与含量特点的条件下,步骤一中的环境温度控制应保持在45至65摄氏度,为了防止爆聚,加热环境中的搅拌速度不能超过2000rpm,搅拌时间不少于1小时。

[0069] 步骤(2)中的搅拌速度为500-2500rpm,搅拌时间为2-4小时。

[0070] 优选的,步骤二中高分子连接剂的添加和步骤三中阻光剂的添加需要从树脂搅拌流动速度最快处施加,防止分散速率过低导致的结块现象;步骤三中光引发剂的添加应在阻光剂分散均匀之后,防止出现局部自聚的现象。

[0071] 所述的搅拌采用磁力搅拌机。

[0072] 所述的加热采用恒温油浴加热锅。

[0073] 得到的树脂在棕色石英器皿中密封储存,并严格控制使用环境中的水氧含量,有助于提高高精度可溶性树脂的有效期。

[0074] 所述高精度可溶性光敏树脂在光固化3D打印工艺中可稳定使用,室温环境下保存时间在一年左右,本发明提供所述高精度可溶性光敏树脂快速溶解方法,可实现固化高分子网络的快速溶解。

[0075] 本发明所制备的可溶性光敏树脂成型后可以用溶解液进行溶解,应用于各种适用的场合,溶解液为碱溶剂,至少包含氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氨水、硫化钠水溶液、三乙胺、三乙烯二胺、正丁胺等溶剂中的一种。作为优选,所选碱性溶剂中水溶液的溶度在0.5至2mol/L时,溶解效果较优,水溶液溶解剂的环境相容性较有机溶剂更好。作为优选,所选有机溶剂在溶解过程中需要在通风橱中开展溶解,防止有机溶剂挥发污染环境。

[0076] 所述可溶性光敏树脂固化后由于3D打印原理会产生台阶效应,如图1所示,典型斜面产生的台阶状层纹1所示,本发明提出一种抑制固化后层间纹路效应的处理方法,降低层纹沿理想成型面2的偏移量,得到如图1所示的抑制层纹3,具体步骤包括:

[0077] (1) 将固化成型零件置于电解氟化液中,浸泡10至15分钟,去除表面残留的光敏树脂,使成型后曲面状台阶的成型效果显现出来。

[0078] (2) 从电子氟化液中取出并在去离子水中清理干净表面,浸泡在氢氧化钠的乙醇溶液中,根据表面刻蚀效果,调整浸泡时间并取出,放置于电子氟化液中清理干净。

[0079] (3) 在真空干燥箱中对处理后的成型零件进行表面干燥处理,处理温度控制在70至90摄氏度,处理时间控制在20分钟以内,取出后放于干燥环境中储存。

[0080] 所述的固化成型零件需要浸泡在电解氟化液或者氢氧化钠的乙醇溶液中,两次浸泡时溶液都不少于固化件体积的20倍,以至完全浸泡在液体中处理。

[0081] 步骤(1)中的电解氟化液至少选择蒸发速度快、化学性质惰性的FC-40、FMD-50或FMD-120中的一种,对于大面积成型零件的表面处理,可选用氢氟醚类电子氟化液对表面进行处理。

[0082] 步骤(2)中所述氢氧化钠醇溶液的浓度应控制在0.1至0.25mol/L,氢氧化钠粉末

的溶解温度应控制在60至80摄氏度之间,根据实际溶解情况和表面层纹的抑制情况作以选择。

[0083] 下面结合具体实施例做叙述。

[0084] 实施例一

[0085] 本实施例适用于成型精度150至200um,紫外光365至385nm敏感的材料制备。

[0086] 表1实施例一中高精度3D打印可溶性光敏树脂的材料组成

材料组分	材料选用(单一选配或复合选配)	质量份数	混合温度(°C)
预聚物	丙烯酸	35.7	60
	羟甲基丙烯酰胺	35	60
阻光剂	1,4-二羟基蒽醌	2	50
	2-羟基二苯甲酮	4	50
[0087] 光引发剂	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦	1.5	50
	2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮	1.75	50
交联型裂解剂	N,N-亚甲基双丙烯酰胺	10	65
阻聚剂	对羟基苯甲醚	0.05	60
高分子连接剂	N-甲基吡咯烷酮	10	65

[0088] 基于上述可溶性光敏树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0089] (1) 在联通惰性干燥气氛的三颈烧瓶中按顺序加入丙烯酸35.7份、羟甲基丙烯酰胺35份和0.05份的对羟基苯甲醚,在60摄氏度的混合温度下,以500rpm转速磁力搅拌2小时后混合均匀,得到丙烯酸-丙烯酰胺基的可溶性光敏树脂预聚物(低聚物)。

[0090] (2) 在石英皿中加入高分子连接剂,并在惰性气氛中升高温度至70摄氏度,调节预聚物的转速至1500rpm,将温度预热均匀的10份N-甲基吡咯烷酮加入65℃的低聚物中,磁力搅拌2小时,得到混合均匀,粘度提高的混合物。

[0091] (3) 将合成环境温度降低至50摄氏度,将合成环境避光处理,保持1500rpm的搅拌转速,按顺序向混合物中加入2份1,4-二羟基蒽醌、4份2-羟基二苯甲酮、1.5份双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦和1.75份2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮,搅拌1小时后得到混合均匀的树脂。温度冷却至室温,得到淡褐色粘稠状树脂,转移至棕色瓶中避光、密封保存,得到满足以上制备需求的可溶性光敏树脂。

[0092] 一种可溶性光敏树脂的固化层纹抑制方法,具体步骤包括:

[0093] (1) 将固化成型零件置于电解氟化液FC-50中,浸泡10至15分钟,去除表面残留的光敏树脂。

[0094] (2) 从电解氟化液中取出并在去离子水中清理干净表面,浸泡在0.25mol/L氢氧化

钠的乙醇溶液中20分钟,而后放置于FC-50中清理干净。

[0095] (3) 在真空干燥箱中进行干燥处理,处理温度控制在70摄氏度,处理15分钟,取出后放于干燥环境中储存,得到高精度3D打印的层纹抑制微结构件。

[0096] 实施例二

[0097] 本实施例适用于成型精度150至200um,紫外光385至425nm敏感的材料制备。

[0098] 表2实施例二中高精度3D打印可溶性光敏树脂的材料组成

	材料组分	材料选用(单一选配或复合选配)	质量份数	混合温度(°C)
[0099]	预聚物	甲基丙烯酸	35.70	60
		二甲基丙烯酰胺	40.00	60
	阻光剂	1,4-二羟基蒽醌	2.00	50
		2,6-二羟基二苯并环己酮	2.00	50
	光引发剂	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化磷	1.50	50
		1-羟基环己基苯基甲酮	1.50	50
[0100]	交联型裂解	N,N-亚甲基双丙烯酰胺	8.00	65
	剂			
	阻聚剂	对羟基苯甲醚	0.05	60
	高分子连接剂	N-甲基吡咯烷酮	9.25	65

[0101] 基于上述可溶性光敏树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0102] (1) 在联通惰性干燥气氛的三颈烧瓶中按顺序加入丙烯酸35.7份、二甲基丙烯酰胺40份和0.05份的对羟基苯甲醚,在60摄氏度的混合温度下,以500rpm转速磁力搅拌2小时后混合均匀,得到丙烯酸-丙烯酰胺基的可溶性光敏树脂预聚物(低聚物)。

[0103] (2) 在石英皿中加入高分子连接剂,并在惰性气氛中升高温度至70摄氏度,调节预聚物的转速至1500rpm,将温度预热均匀的9.25份N-甲基吡咯烷酮加入65℃的低聚物中,磁力搅拌2小时,得到混合均匀,粘度提高的混合物。

[0104] (3) 将合成环境温度降低至50摄氏度,将合成环境避光处理,保持1500rpm的搅拌转速,按顺序向混合物中加入1.5份1,4-二羟基蒽醌、1.5份2,6-二羟基二苯并环己酮、1.5份双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化磷和1.5份1-羟基环己基苯基甲酮,搅拌1小时后得到混合均匀的树脂。温度冷却至室温,得到淡褐色粘稠状树脂,转移至棕色瓶中避光、密封保存,得到满足以上制备需求的可溶性光敏树脂。

[0105] 一种可溶性光敏树脂的固化层纹抑制方法,具体步骤包括:

[0106] (1) 将固化成型零件置于电解氟化液FC-50中,浸泡10至15分钟,去除表面残留的光敏树脂。

[0107] (2) 从电解氟化液中取出并在去离子水中清理干净表面,浸泡在0.25mol/L氢氧化钠的乙醇溶液中20分钟,而后放置于FC-50中清理干净。

[0108] (3) 在真空干燥箱中进行干燥处理,处理温度控制在70摄氏度,处理15分钟,取出后放于干燥环境中储存,得到高精度3D打印的层纹抑制微结构件,如图4(a)所示。

[0109] 实施例三

[0110] 本实施例适用于成型精度80至100um,紫外光365至385nm敏感的材料制备。

[0111] 表3实施例三中高精度3D打印可溶性光敏树脂的材料组成

材料组分	材料选用(单一选配或复合选配)	质量份数	混合温度(°C)
预聚物	甲基丙烯酸	35.50	60
	N,N-二甲基丙烯酰胺	35.50	60
阻光剂	1,4-二羟基蒽醌	2.00	50
	苯偶氮-2-萘酚	2.40	50
[0112] 光引发剂	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦	2.00	50
	2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮	1.75	50
交联型裂解剂	N,N-亚甲基双丙烯酰胺	3.80	65
	甲基丙烯酸酐	5.00	65
阻聚剂	对苯二酚	0.05	60
高分子连接剂	聚乙烯吡咯烷酮	12.00	65

[0113] 基于上述可溶性光敏树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0114] (1) 在联通惰性干燥气氛的三颈烧瓶中按顺序加入甲基丙烯酸35.5份、N,N-二甲基丙烯酰胺35.5份和0.05份的对苯二酚,在60摄氏度的混合温度下,以500rpm转速磁力搅拌2小时后混合均匀,得到可溶性光敏树脂预聚物(低聚物)。

[0115] (2) 在石英皿中加入高分子连接剂,并在惰性气氛中升高温度至70摄氏度,调节预聚物的转速至2000rpm,将温度预热均匀的12份聚乙烯吡咯烷酮加入65℃的低聚物中,磁力搅拌2小时,得到混合均匀,粘度提高的混合物。

[0116] (3) 将合成环境温度降低至50摄氏度,将合成环境避光处理,保持2000rpm的搅拌转速,按顺序向混合物中加入2份1,4-二羟基蒽醌、2.4份苯偶氮-2-萘酚、2份双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦和1.75份2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮,搅拌1小时后得到混合均匀的树脂。温度冷却至室温,得到淡红色粘稠状树脂,转移至棕色瓶中避光、密封保存,得到满足以上制备需求的可溶性光敏树脂。

[0117] 一种可溶性光敏树脂的固化层纹抑制方法,具体步骤包括:

[0118] (1) 将固化成型零件置于电解氟化液FC-120中,浸泡10至15分钟,去除表面残留的光敏树脂。

[0119] (2) 从电解氟化液中取出并在去离子水中清理干净表面,浸泡在0.25mol/L氢氧化钠的乙醇溶液中20分钟,而后放置于FC-120中清理干净。

[0120] (3) 在真空干燥箱中进行干燥处理,处理温度控制在70摄氏度,处理15分钟,取出后放于干燥环境中储存,得到高精度3D打印的层纹抑制微结构件。

[0121] 实施例四

[0122] 本实施例适用于成型精度80至100um,紫外光385至425nm敏感的材料制备。

[0123] 表4实施例四中高精度3D打印可溶性光敏树脂的材料组成

	材料组分	材料选用(单一选配或复合选配)	质量份数	混合温度(°C)
[0124]	预聚物	甲基丙烯酸	37.30	60
		N,N-二甲基丙烯酰胺	36.45	60
	阻光剂	苯偶氮-2-萘酚	1.80	50
		2-羟基二苯甲酮	1.50	50
	光引发剂	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化磷	1.50	50
			1.50	50
		1-羟基环己基苯基甲酮		
	交联型裂解剂	N,N-亚甲基双丙烯酰胺	3.80	65
		甲基丙烯酸酐	4.10	
	阻聚剂	对苯二酚	0.05	60
[0125]	高分子连接剂	聚乙烯吡咯烷酮	12.00	65

[0126] 基于上述可溶性光敏树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0127] (1) 在联通惰性干燥气氛的三颈烧瓶中按顺序加入甲基丙烯酸37.3份、N,N-二甲基丙烯酰胺36.45份和0.05份的对苯二酚,在60摄氏度的混合温度下,以500rpm转速磁力搅拌2小时后混合均匀,得到可溶性光敏树脂预聚物(低聚物)。

[0128] (2) 在石英皿中加入高分子连接剂,并在惰性气氛中升高温度至70摄氏度,调节预聚物的转速至2000rpm,将温度预热均匀的12份聚乙烯吡咯烷酮加入65℃的低聚物中,磁力搅拌2小时,得到混合均匀,粘度提高的混合物。

[0129] (3) 将合成环境温度降低至50摄氏度,将合成环境避光处理,保持2000rpm的搅拌转速,按顺序向混合物中加入1.8份苯偶氮-2-萘酚、1.5份2-羟基二苯甲酮、1.5份双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化磷和1.5份1-羟基环己基苯基甲酮,搅拌1小时后得到混合均匀的树脂。

[0130] (4) 温度冷却至室温,得到淡红色粘稠状树脂,转移至棕色瓶中避光、密封保存,得到满足以上制备需求的可溶性光敏树脂。

[0131] 一种可溶性光敏树脂的固化层纹抑制方法,具体步骤包括:

[0132] (1) 将固化成型零件置于电解氟化液FC-120中,浸泡10至15分钟,去除表面残留的光敏树脂。

[0133] (2) 从电解氟化液中取出并在去离子水中清理干净表面,浸泡在0.25mol/L氢氧化钠的乙醇溶液中20分钟,而后放置于FC-120中清理干净。

[0134] (3) 在真空干燥箱中进行干燥处理,处理温度控制在70摄氏度,处理15分钟,取出后放于干燥环境中储存,得到高精度3D打印的层纹抑制微结构件,如图4(b)所示。

[0135] 实施例五

[0136] 本实施例适用于成型精度80至120um,紫外光365至425nm敏感的材料制备。

[0137] 表5实施例五中高精度3D打印可溶性光敏树脂的材料组成

材料组分	材料选用(单一选配或复合选配)	质量份数	混合温度(°C)
预聚物	甲基丙烯酸	28.00	60
	N,N-二甲基丙烯酰胺	26.00	
	N,N-亚甲基双丙烯酰胺	25.04	
阻光剂	苯偶氮-2-萘酚	1.20	50
	1,4-二羟基蒽醌	0.72	50
	2,6-二羟基二苯并环己酮	0.54	50
[0138] 光引发剂	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化磷	1.20	50
	2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮	1.00	50
	2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮	1.00	50
交联型裂解剂	甲基丙烯酸酐	5.75	65
阻聚剂	对苯二酚	0.05	60
高分子连接剂	聚乙烯吡咯烷酮	9.50	65

[0139] 基于上述可溶性光敏树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0140] (1) 在联通惰性干燥气氛的三颈烧瓶中按顺序加入甲基丙烯酸28份、N,N-二甲基丙烯酰胺26份、N,N-亚甲基双丙烯酰胺25.04份和0.05份的对苯二酚,在60摄氏度的混合温度下,以500rpm转速磁力搅拌2小时后混合均匀,得到可溶性光敏树脂预聚物(低聚物)。

[0141] (2) 在石英皿中加入高分子连接剂,并在惰性气氛中升高温度至70摄氏度,调节预聚物的转速至2000rpm,将温度预热均匀的9.5份聚乙烯吡咯烷酮加入65℃的低聚物中,磁力搅拌2小时,得到混合均匀,粘度提高的混合物。

[0142] (3) 将合成环境温度降低至50摄氏度,将合成环境避光处理,保持2000rpm的搅拌

转速,按顺序向混合物中加入1.2份苯偶氮-2-萘酚、0.72份1,4-二羟基蒽醌、0.54份2,6-二羟基二苯并环己酮、1.2份双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、1份2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮和1份2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮,搅拌1小时后得到混合均匀的树脂。温度冷却至室温,得到暗红色粘稠状树脂,转移至棕色瓶中避光、密封保存,得到满足以上制备需求的可溶性光敏树脂。

[0143] 一种可溶性光敏树脂的固化层纹抑制方法,具体步骤包括:

[0144] (1) 将固化成型零件置于电解氟化液FC-120中,浸泡10至15分钟,去除表面残留的光敏树脂。

[0145] (2) 从电解氟化液中取出并在去离子水中清理干净表面,浸泡在0.25mol/L氢氧化钠的乙醇溶液中20分钟,而后放置于FC-120中清理干净。

[0146] (3) 在真空干燥箱中进行干燥处理,处理温度控制在70摄氏度,处理15分钟,取出后放于干燥环境中储存,得到高精度3D打印的层纹抑制微结构件,如图4(c)所示。

[0147] 性能测试:

[0148] 本发明提供的高精度可溶性光敏树脂,实施例五中所配置的材料,其透光率与高精度不可溶解的两种商用树脂对比如图5所示;在不同实施例中,固化成型中的收缩率与材料组分中裂解剂的调控关系如图6所示。

[0149] 将实施例四中的成型件放在扫描电子显微镜下观察,对比层纹消除处理前后的表面形貌,可以得到如图7所示的效果对比图。本发明包括但不限于以上所述实施例,凡在本发明精神原则保护之下所进行的任何等同替换或局部改进,都被视为在本发明所保护的范围之内。

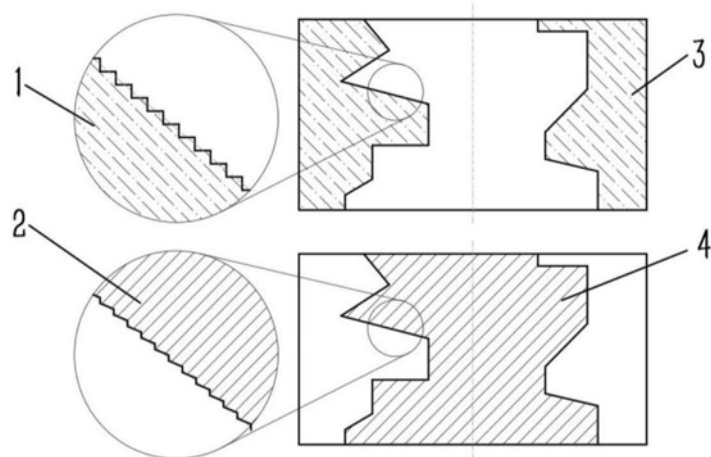


图1

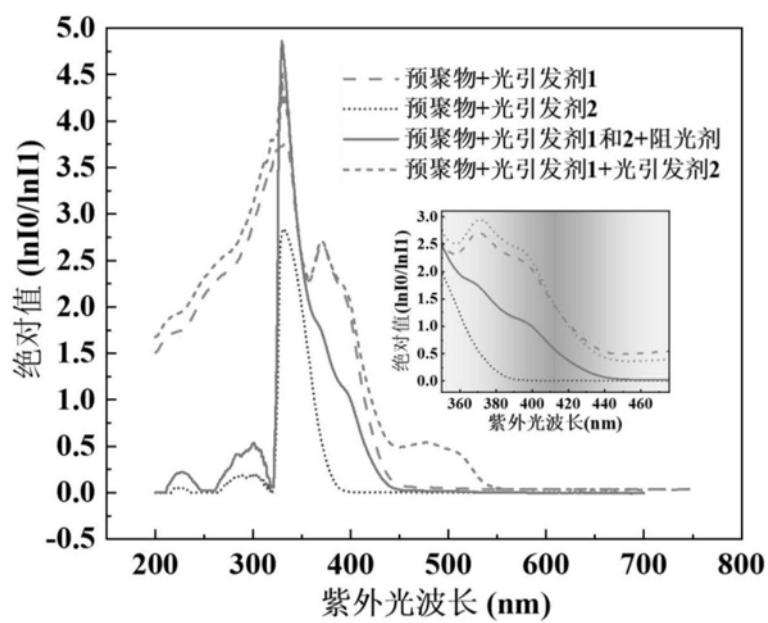


图2

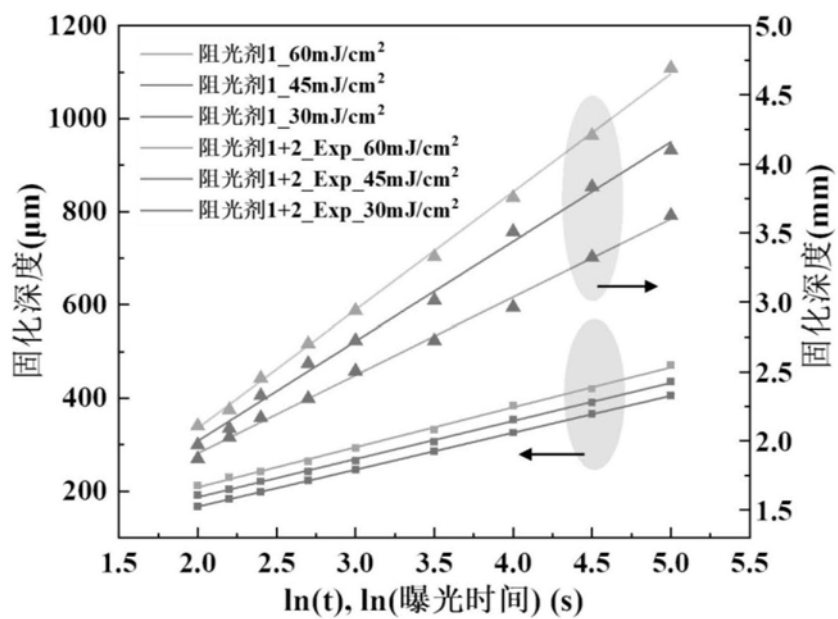


图3

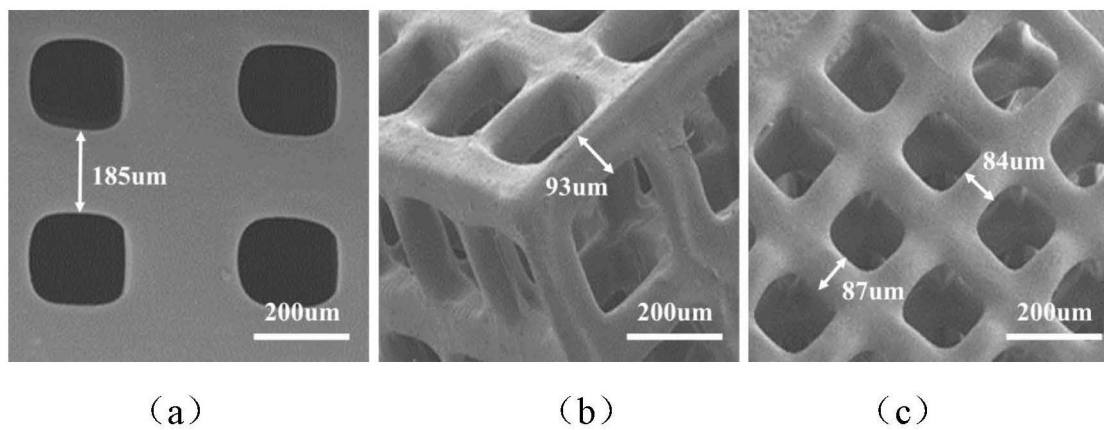


图4

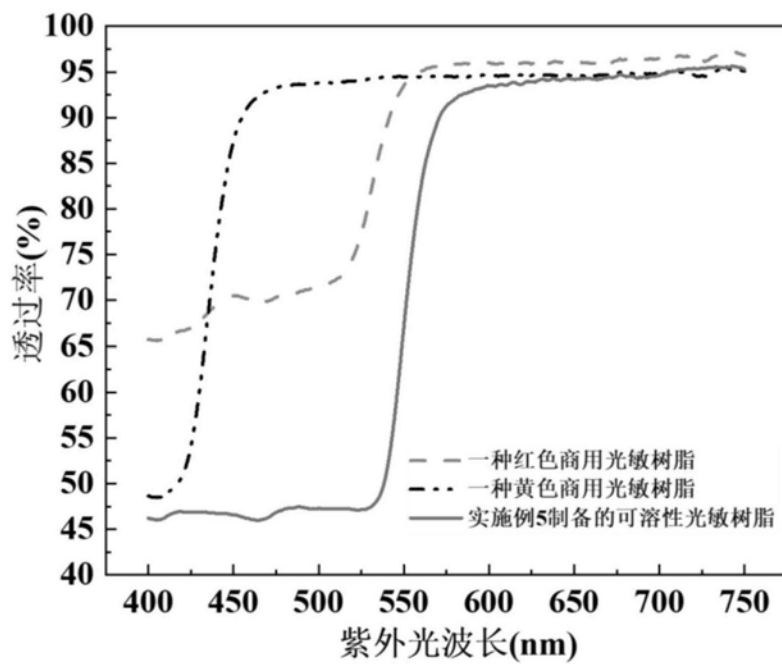


图5

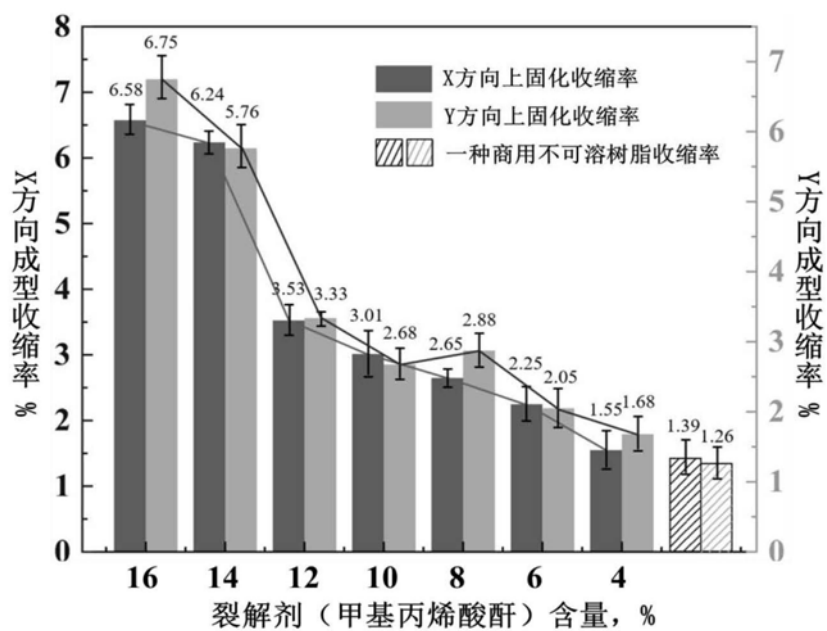


图6

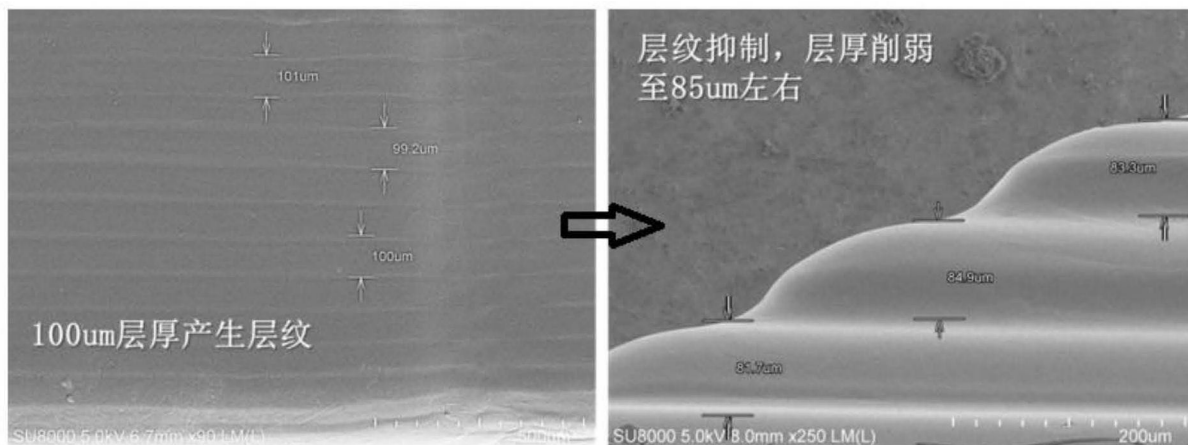


图7

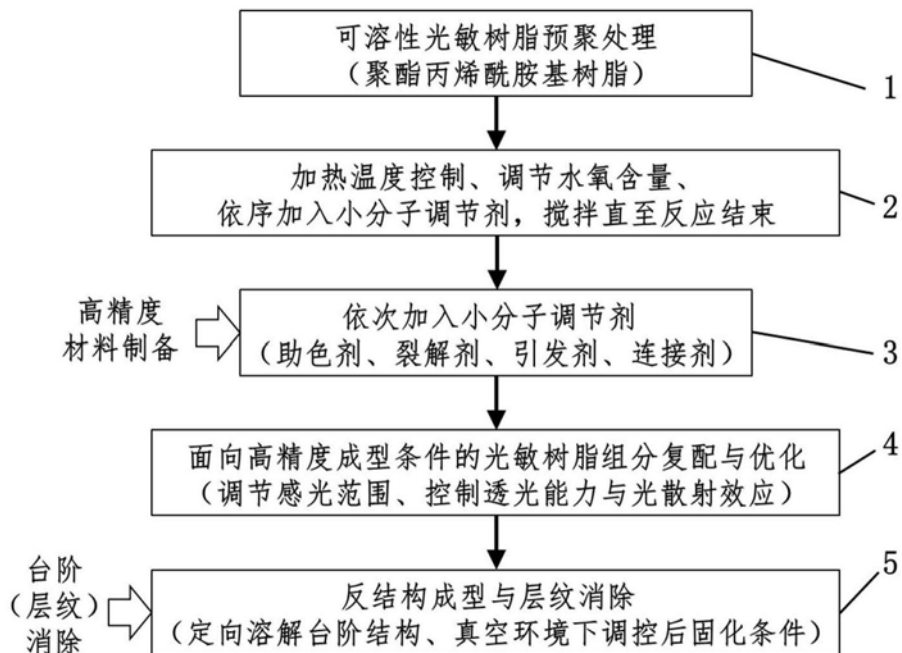


图8