

光固化三维打印成形材料的研究进展

贺丽娟^{1,2*}, 赵 新^{1,2}, 王 琳^{1,2}

(1. 北京恒创增材制造技术研究院有限公司, 北京 100083; 2. 北京城市学院, 北京 100083)

摘要:光固化三维打印技术类似于喷墨打印,是一种集液滴喷射技术和分层制造技术为一体,以光敏树脂为原材料进行光固化成形的快速成形技术,具有成形精度高、成形速度快、成形温度较低、设备操作和维护简单、运行成本低等优势,这使其具有良好的发展潜力和广阔的应用前景。本文简单介绍了光固化三维打印成形技术的工作原理和发展现状,评价了该技术的优势,重点综述了光固化三维打印成形材料的特点及研究进展,并展望了未来材料的发展趋势。

关键词:光固化三维打印; 快速成形; 喷射材料; 光敏树脂; 预聚物

引言

三维打印成形技术(Three Dimensional Printing),是上世纪 80 年代末由美国麻省理工学院的 Scans 等提出的相对于二维平面打印的概念^[1,2],其工作原理类似于喷墨打印,是采用微滴喷射成形的快速成形技术,即在数字信号的激励下,喷嘴工作腔内的液体在瞬间形成液滴并以一定的速度和频率喷射到指定位置,液滴固化后按照一定路径逐层堆积成形,简称 3DP^[3~7]。

与熔融沉积、立体光固化、纸叠层实体制作和选择性激光烧结等快速成形技术相比,3DP 成形技术具有成形速度快、打印预热温度较低、操作简单、成形无污染、设备便宜、运行成本较低、成形材料类型广泛等优势^[8,9],具有良好的发展潜力和广阔的应用前景,尤其在航空航天、汽车工业、生物医学、文化创意和珠宝首饰等领域已有广泛的应用^[10~18]。

根据成形材料不同,3DP 成形技术可分为粘接材料三维打印(如图 1 所示)、光固化三维打印和熔融材料三维打印(如图 2 所示)三种工艺技术^[19,20],其中光固化三维打印具有较高的成形精度和成形效率^[21],已成为近年来快速成形行业研究和应用的热点。经过二十多年的研究,以美国 Z Corp 公司、3D Systems 公司、Solidshape 公司和以色列 Objet Geometries 等为代表的公司已经开发出多种基于 3DP 成形技术的新材料和新工艺,并已实现商品化^[6,19,22,23]。值得说明的是,3D System 公司和 Objet Geometries 公司生产的光固化三维打印机占据了绝大部分市场份额^[24,25]。在国内,有西安交通大学^[26]、同济大学^[27]、中国科学技术大学^[28]和南京理工大学^[29]等开展了三维打印快速成形设备、材料和工艺的研究,主要是针对粘结材料三维打印成形技术进行设备研制、成形材料配方优化和成形工艺试验,取得了一些初步研究成果,距离商品化尚远,然而在光固化三维打印成形技术方面的研究还未见报道。

1 光固化三维打印成形技术

光固化三维打印是根据微滴喷射技术以及分层制造技术,采用光敏聚合物作为成形材料,将其按照计算机设计的轮廓逐层打印的一种成形技术。具体工艺过程是,打印头沿 X 轴运动,同时喷射实体材料和支撑材料形成一层截面,经过紫外光辐照而迅速固化成形为实体模型,其工艺示意图如图 3 所示^[19]。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.05.002
收稿:2016-12-12;修回:2017-02-24;
基金项目:北京市科委计划项目(Z151100003715005);
作者简介:贺丽娟(1985—),女,博士研究生,主要从事高分子 3D 打印材料的研究;
* 通讯联系人,E-mail: helijuan@bcu.edu.cn; Tel: 010-62322714.

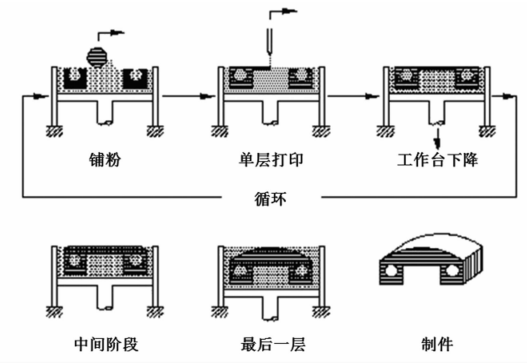


图 1 粘接材料三维打印工艺示意图

Figure 1 Schematic illustrations of powder-bonded three-dimensional printing process

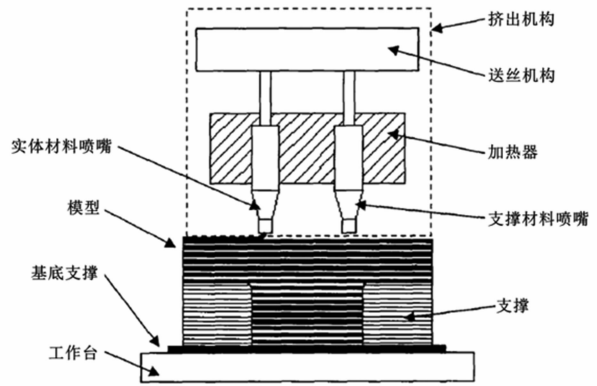


图 2 熔融材料三维打印工艺示意图

Figure 2 Schematic illustrations of fused-depositing three-dimensional printing process

目前,基于这种技术的具有代表性的打印机有 Objet Geometries 公司生产的 Eden 系列成形机和 3D Systems 公司生产的 In Vision 系列与 ProJet 系列三维打印机^[19]。Objet Geometries 公司开发的 Eden 系列三维打印机,通过逐层喷打液态的光敏树脂实体材料和光固化支撑树脂材料,并紫外光固化成形,最后用水枪去除支撑^[19,22],其成形精度很高,有利于制作精细零件^[19,23]。3D Systems 公司开发的光固化三维打印机,通过逐层喷射液态的光敏树脂和热熔蜡,并紫外光固化成形,最后通过加热熔化去除支撑,可以制作高精度和高表面质量的模型^[8,19,23]。

光固化三维打印成形技术将喷射成形和光固化成形技术的优点结合在一起,具有明显的技术优势。光固化三维打印成形技术与粘接材料三维打印成形技术相比,由于粘接材料成形技术受粉末材料性能和铺粉机构的限制,成形层厚不能太小,因而其成形精度不高,而光固化成形技术可以精确地控制从打印头喷嘴喷出的成形材料的喷射量,因此成形的层厚可以很小,成形精度较高。光固化三维打印成形技术与熔融材料三维打印成形技术相比,熔融材料成形技术的工作温度较高,固化速度较慢,而光固化成形技术的工作温度更低一些,对喷头的操作要求更低,使用更便捷,运行成本更低^[19]。由此看来,光固化三维打印成形技术在明显提高成形精度的同时也降低了运行成本,且成形速度快,成形温度较低,设备操作和维护简单,因此与此技术相关的设备和材料的开发引起了研究者的广泛关注。

2 光固化三维打印成形材料

在光固化三维打印成形技术中,液态成形材料在室温条件下即可迅速发生交联反应转变为固态聚合

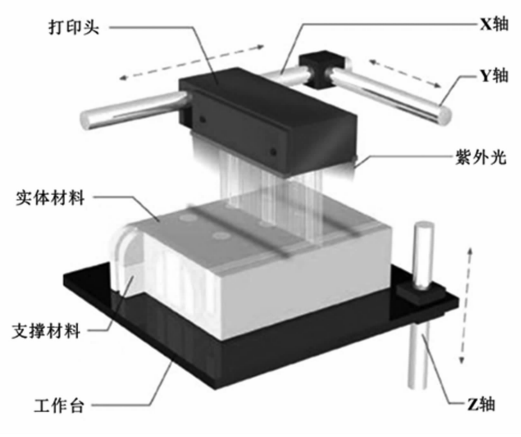


图 3 光固化三维打印工艺示意图

Figure 3 Schematic illustrations of UV-curing three-dimensional printing process

物,而且成形材料的性质与喷头的技术相适应,因此选择合适的成形材料显得尤为关键^[30,31]。光固化三维打印成形材料由实体材料和支撑材料两部分组成,其中负责建造实体模型的材料为实体材料,它在光辐照作用下发生反应逐层构建实体模型,因此亦称作光固化材料;对于结构比较复杂的模型,出现孔洞和延悬的结构部分,就需要用支撑材料进行填充,辅助实体材料成形,模型制作结束后,支撑材料从模型零件中除去^[9]。

2.1 光固化三维打印实体材料

光固化三维打印用实体材料为光敏树脂,其常温下为非流态,需要加热使用,成形时由打印头喷嘴喷射,在紫外光的照射下,光引发剂由基态跃迁到激发态,然后分解成为自由基或阳离子活性种,引发体系中的单体或齐聚物发生化学反应,迅速固化,层层堆积得到实体模型^[32]。

光敏树脂由预聚物、活性稀释剂、光引发剂和其它助剂组成,其中预聚物约为 30%(wt)~60%(wt),活性稀释剂约为 40%(wt)~80%(wt),光引发剂约为 1%(wt)~5%(wt),其它助剂约为 0.2%(wt)~10%(wt)。预聚物是光敏树脂的主体,是一种含有不饱和基团的化合物,其在光引发剂的存在下,经过光辐照就会产生活性种而引发聚合反应,促使分子链的增长,使得液态光敏树脂转变为固体。预聚物决定了光敏树脂的基本性能,如树脂粘度、固化收缩率、固化物力学性能和溶胀性等,主要包括丙烯酸酯类如环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、丙烯酸酯化聚丙烯酸酯和环氧类如缩水甘油基类、缩水甘油醚类、缩水甘油酯类、脂环族环氧、聚氨酯类环氧、不饱和双键氧化类环氧、芳香族环氧等。活性稀释剂即单体,一般是含有可聚合官能团的小分子,主要作用是溶解固体、稀释和调节体系粘度,并且参与光固化反应,主要包括丙烯酸酯类单体如单官能丙烯酸酯、双官能丙烯酸酯、多官能丙烯酸酯和乙烯基类以及乙烯基醚类单体。光引发剂是固化体系的关键组分,它关系到配方体系在光辐照时,预聚物及稀释剂能否发生交联固化。它具有一定的吸光能力,在直接或者间接吸收光能后,引发剂分子从基态跃迁到活泼的激发单线态,甚至跃迁至激发三线态,并产生能够引发单体聚合的活性碎片,可以是自由基、阳离子、阴离子或者离子自由基。固化体系所用到的光引发剂通常包括自由基引发剂和阳离子引发剂。自由基引发剂如安息香类、安息香醚类、苯乙酮类、苯乙酮缩酮类、苯偶酰类、二苯甲酮/叔胺、 α -羟环烷基苯酮类、 α -胺烷基苯酮类、酰基膦氧化物、硫杂蒽酮/叔胺类、蒽醌/叔胺、芳酮/硫醇类;阳离子引发剂如碘鎓盐、硫鎓盐、重氮盐、芳茂铁盐等。在实际应用中,除了上述组分外,还需要加入各种助剂,以达到使用要求,包括填料、染料、颜料、流平剂、消泡剂、润湿分散剂、阻聚剂、光稳定剂、防沉降剂、表面活性剂等。比如在有色体系中需要加入颜料或者染料等;为了达到良好的流动平整性,消除缺陷,需要加入流平剂;为了抑制体系中气泡的形成和消除已经形成的气泡,需要加入消泡剂;体系中有颜料、染料、填料组分时,为了使固体颗粒充分并稳定的分散,可以加入润湿分散剂等^[19,32]。

光固化三维打印光敏树脂与一般的光固化喷墨墨水的性质有所区别。光固化三维打印成形工艺的独特性对喷打材料的理化性能、喷射性能、光固化性能以及固化物的热学和力学性能都有特殊的要求。主要表现在:(1)理化性能:无毒、挥发性小、化学稳定的液态树脂;悬浮颗粒直径一般为 $1\mu\text{m}$ 以下,避免堵塞喷头;表面张力为 $26\text{mN/m}\sim 36\text{mN/m}$;室温粘度为 $30\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 300\text{mPa}\cdot\text{s}$,打印温度下的粘度为 $8\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 15\text{mPa}\cdot\text{s}$;pH 值控制在 $7\sim 8$ 之间,以免腐蚀喷头;(2)喷射性能:喷射液滴尺寸均匀且速度恒定;成形材料对打印头结构表面具有良好的润湿性;(3)光固化性能:在光辐照下能够迅速固化且固化收缩率小,无暗反应;(4)热性能和力学性能:固化物具有较好的热稳定性和较高的拉伸强度、弯曲强度、硬度和韧性以及耐化学试剂性能。

光固化三维打印的高精度和高效率取决于其所使用的光敏树脂的性质。光敏树脂的粘度、密度、表面张力、电导率会直接影响光敏树脂的可喷打性,预聚物的分子量和分子量分布等性质会影响其固化物的热性能和力学性能。目前,对于光固化三维打印光敏树脂的研究重点主要集中在降低其粘度以满足打印需求和提高其力学性能以满足应用需求两个方面。

研究表明,在光固化体系中加入大量的甲醇、乙醇等挥发性有机溶剂,是降低体系粘度、增加助剂溶解性并提高体系快干性的一种简单而有效的途径^[33,34]。但是,在使用过程中,光固化体系中溶剂的挥发容易引起打印头喷嘴的堵塞,而且会释放挥发性有机化合物和有毒物质而严重污染环境^[35,36]。鉴于此,对于满足打印需求的无溶剂光敏树脂的开发成为光固化三维打印材料的研发方向。预聚物是光固化产品中比例最大的组分之一,它和单体占到整个配方重量的 $90\%(\text{wt})$ 以上,是光固化配方的基体树脂,构成固化产品的基本骨架,即固化物的基本性能,包括硬度、柔韧性、附着力、光学性能、耐老化性等性能主要由预聚物的性质决定。一般情况下,光敏树脂体系的粘度主要取决于预聚物的粘度。多官能度丙烯酸酯是光固化三维打印用光敏树脂中最常用的一类预聚物,然而,其粘度较高往往导致体系粘度的上升而不利于喷打。研究发现,脂环族环氧树脂的粘度普遍较低,将其引入光敏树脂中可以在一定程度上降低体系的粘度。Zhang 等^[37]制备了一种无有机溶剂的阳离子光固化树脂,它的主要成分是环状脂肪族环氧树脂 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯,另外还有己内酯三元醇,光引发剂六氟磷酸芳基硫鎓盐,以及黑色染料。实验结果表明,该光敏树脂的粘度非常低,室温下小于 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$,但是该体系中加入了大量的黑色染料(约 $10\%(\text{wt})$),这就需要大大提高光引发剂的浓度来降低黑色染料对于光的吸收所引起的固化效率的降低。环氧丙烯酸酯因具有粘附力较强、硬度较高、耐溶剂性能良好、成本较低及固化速度较快等独特的优势,被广泛用来制备紫外光固化材料^[38]。然而,此类预聚物存在粘度较高和室外耐久性较差等不足之处,如果用于制备光敏树脂,需要加入大量的活性稀释剂来降低体系粘度达到使用要求。大量活性稀释剂的引入往往会使得固化物变得较脆且收缩变形严重。影响环氧丙烯酸酯粘度的因素有很多,包括分子量、分子量分布、官能度及其理化性质等,其结构中仲醇上的羟基所形成的氢键是影响粘度的主要原因^[39]。Oprea 等^[39]通过异氰酸酯基与环氧丙烯酸酯上的仲醇反应得到了柔韧性良好、粘度较低的光敏预聚物环氧聚氨酯丙烯酸酯。除此之外,通过预聚物分子结构的设计也可以得到低粘度的光敏树脂预聚物,从而降低光敏聚合物体系的粘度。例如,通过低分子量的聚醚二元醇^[40]或多元醇丙烯酸树脂^[41]可以合成低粘度的聚氨酯丙烯酸酯预聚体。在相对较温和的条件下,可以采用环氧大豆油的衍生物制备出新型的生物基紫外光固化预聚物,所得产物的粘度较低,且丙烯酸酯化程度较高^[42]。也有大量关于低粘度二缩水甘油醚二丙烯酸酯的制备研究,其可在不加入任何活性稀释剂的条件下作为可紫外光固化的预聚物来使用^[43~45]。Li 等^[46]通过聚乙二醇缩水甘油醚与丙烯酸合成了一种新型的低粘度的光敏预聚体环氧丙烯酸酯。制备的光敏树脂的组成为:预聚体环氧丙烯酸酯约为 $70\%(\text{wt})$,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯约为 $27\%(\text{wt})$,光引发剂 2-苯基苄-2-二甲基胺-4-吗啉代丙基苯基酮、异丙基硫杂蒽酮与 4-二甲氨基苯甲酸乙酯的组合物约为 $3\%(\text{wt})$ 。该体系中含有活性稀释剂,所得光敏树脂粘度较低,在 25°C 时的粘度为 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$,收缩率小,有作为光固化三维打印用光敏树脂预聚物的应用潜力。由此看来,在不使用有机溶剂的条件下,通过分子结构设计或者使用低粘度的预聚物可

以得到粘度较低的光敏树脂适用于光固化三维打印。

光固化三维打印制备的部件的强度和韧性是最受关注的力学性能,普通树脂在发生交联固化反应后所得固化物比较脆,这就限制了其应用^[47,48]。在过去的几年中,研究者在探索光固化工艺和提高光固化聚合物性能,尤其是提高固化物强度和韧性方面开展了大量的研究工作^[49]。一般情况下,提高快速成形树脂力学性能的途径主要有改进树脂配方、设计树脂配方各组分化学结构、添加无机填料(比如玻璃纤维、二氧化硅等)。相比之下,添加填料是最便捷的一种改性手段,然而,由于填料会吸收或者散射部分紫外光,所以很难保持树脂体系的高透明性和打印工艺的高分辨率^[50]。研究表明,纳米级填料的加入可以在一定程度上改善上述不足^[50]。例如,Gurr等^[51]通过加入一定量的纳米二氧化硅制备了纳米复合丙烯酸树脂。研究结果表明,纳米二氧化硅的加入明显提高了复合树脂固化物的韧性和刚度,同时明显提高了其成形精度。当纳米二氧化硅的加入量为17%(wt)时,复合树脂表现为光学透明性,其固化物的杨氏模量提高了25%;当纳米二氧化硅的加入量大于30%(wt)时,复合树脂固化物的硬度继续提高,然而复合树脂的透明性明显下降且粘度明显增加而不利于加工。Kumar等^[50]在光敏树脂体系中添加少量的(约5%(wt))纳米微晶纤维素,所得固化物的储能模量提高了587%,拉伸强度也得到类似幅度的提高。崔益华等^[52,53]在光敏树脂体系中加入碳纳米管和纳米二氧化硅,制备的复合树脂的附着力、加工性能以及固化物的强度和韧性等都有明显提高。上述这些方法均可明显提高光敏树脂材料力学性能,然而在实验过程中也存在很多难以解决的问题。例如,由于三维光固化打印设备的打印头喷嘴的直径大约为20 μm ,所以实现纳米微晶纤维素和碳纳米管长度的纳米量级控制就很具有挑战性。而且,纳米填料的加入量过多,会引起光敏树脂体系的粘度增加,而且存在分散不均匀的问题而影响其力学性能与光学透明性。为了解决上述问题,Liu等^[54]采用对纳米二氧化硅的表面进行环氧改性的手段,制备了填料分布均匀的光敏树脂复合材料。在加入少量的纳米二氧化硅的情况下,复合材料的力学性能就有明显提高。当改性纳米二氧化硅的加入量为1%(wt)时,复合材料固化物的弯曲模量和拉伸强度分别提高了189%和22.4%;当改性纳米二氧化硅的加入量为2%(wt)时,复合材料固化物的弯曲模量和拉伸强度分别提高了120%和43.6%。由此可见,表面经过改性的纳米二氧化硅,其较少的加入量就能明显提高复合光敏树脂材料的力学性能。Zhang等^[55]研究了硅烷偶联剂3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷改性的纳米二氧化硅对光敏树脂材料力学性能的影响。研究结果表明,当二氧化硅的加入量为0.3%(wt)时,复合光敏树脂材料的拉伸强度和冲击强度分别提高了46.7%和165.3%;当二氧化硅的加入量为0.7%(wt)时,其弯曲模量从1.7GPa增加到8.0GPa,而且当纳米二氧化硅的加入量少于1%(wt)时,其对复合材料的加工性能没有明显影响。Sandoval等^[56]开展了多壁碳纳米管改性环氧基光敏树脂性能的研究。作者采用剪切和超声分散的方式成功制备了碳纳米管均匀分散的光敏树脂基复合材料,研究发现,当多壁碳纳米管的加入量为0.025%(wt),复合材料固化物的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了5.7%和26%;当多壁碳纳米管的加入量为0.1%(wt)时,复合材料固化物的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了7.5%和33%。可以看出,在光敏树脂体系中加入表面改性的纳米级填料可以明显提高树脂固化物的力学性能。

在商业化应用方面,Objet Geometries公司生产的光固化设备使用的实体材料全部是光敏树脂,有FullCure®系列丙烯酸酯基光敏树脂,即FullCure 720透明材料;Vero®系列光敏树脂,包括Vero Blue、Vero White、Vero Gray和Vero Black;Tango®系列类橡胶光敏树脂材料,有柔软的黑色材料、坚硬橡胶状的灰色材料和极限拉伸率达218%的材料^[22]。用户可根据多样化模型、弹性限制、断裂前的拉伸和颜色的需求选择材料来制作模型和零部件。

2.2 光固化三维打印支撑材料

根据光固化三维打印支撑材料的固化原理的不同,该支撑材料可分为光固化支撑材料^[57,58]和相变蜡支撑材料^[59]。由于支撑材料在实体建造过程中起到填充和支撑的作用,而且实体建造完成后,支撑材料需要从实体模型上剥离,因此,支撑材料的性能会直接影响实体模型的精度。作为支撑材料,需要满足以

下要求:(1)具有良好的流动性和可喷打性;(2)能够迅速固化;(3)固化后收缩率低;(4)固化物有一定的机械性能;(5)容易从实体模型上去除,不损坏实体模型,且不影响其精度;(6)无毒、无污染;(7)储存稳定性好。

光固化支撑材料的组成与性质同实体材料基本一样,是一种可光固化的聚合物树脂,其原理就是用于支撑的树脂从打印头喷嘴喷射出来后,经过紫外光辐照固化而起到支撑作用。这种支撑材料的优点在于其喷射温度较低,喷射稳定性较高,收缩率低,但是由于这种支撑材料中加入了光固化单体,容易受热聚合形成凝胶而堵塞打印头喷嘴^[9]。在光固化支撑材料的开发方面,由于光固化三维打印技术起步时间相对其它快速成形工艺较晚,而且是一种跨学科的前沿技术,目前只有国外少数几家公司掌握了此种技术,除了一些光固化三维打印支撑材料的专利外,几乎没有与光固化支撑材料相关的文献。Napadensky等^[60~64]开发出了一系列组成简单,容易制备,具有不同粘度以及力学性能的光固化支撑材料,其主要成分大都是由具有活性的丙烯酸酯化合物、多环氧取代化合物、多乙烯基醚取代化合物、*N*-乙烯基己内酰胺、*N*-乙烯基吡咯烷酮的组合物以及自由基与阳离子光引发剂、颜料、表面活性剂和稳定剂等组成,室温粘度都在 200mPa·s 左右,加热后(约 85℃)的粘度低于 20mPa·s,非常适合光固化三维打印工艺。2000 年,Objet Geometries 公司将这种材料商品化,其成形精度相对较高,但经常会堵塞打印头喷嘴,且价格昂贵。国内对于光固化支撑材料的开发还处在基础研究阶段,其中华中科技大学以聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷的三嵌段共聚物为温敏材料,聚乙二醇二丙烯酸酯为光固化单体,利用两者之间的协同效应,制备了一种用于三维打印的水性光固化支撑材料预聚物,研究结果显示,这种支撑材料预聚物成形精度高,成形尺寸稳定,非常容易去除^[65]。

相变蜡支撑材料是利用混合蜡在不同温度时吸收或放出热量发生固-液两相转变的原理,在温度升高的过程中,混合蜡从外界吸收热量,当温度升高到其熔点温度时,混合蜡从固态转变为液态,并通过支撑打印头喷嘴进行喷射;当液态混合蜡喷射出来以后,熔体温度下降,当温度降至混合蜡的凝固点时,混合蜡由液态转变为固态,从而起到支撑作用^[9]。这种支撑材料的优点是原料价格便宜,且不容易堵塞喷头,但是其发生喷射的温度较高且固化时需要冷却,与光固化支撑材料相比,成形时间较长,成形精度相对较差。目前,3D System 公司的光固化三维打印技术多采用这种支撑材料,其在喷墨打印材料的研究基础上,在相变蜡材料中通过加入了异氰酸酯与脂肪酸或醇使得支撑材料粘度降低的同时韧性有所提高,解决了光固化支撑材料力学性能与粘度之间的矛盾^[59]。该公司开发出了牌号为 THERMOJET65 和 THERMOJET75 的热喷相变蜡三维打印支撑材料,需要在 120℃左右喷射^[65]。然而,国内对于光固化三维打印支撑材料的研究较少,还未见相关报道。

3 展望

综上所述,光固化三维打印需要使用实体光固化材料和支撑光固化材料成形,选择恰当的成形材料至关重要。三维打印快速成形技术的特殊性,其对材料的要求相当苛刻,因此成形材料的制备和性能研究是一个迫切需要解决的难题。国外有 3D Systems 公司和 Objet Geometries 公司销售光固化三维打印设备和材料,研究技术较为成熟,然而他们对我国进行技术封锁,只有专利发布,少有文献报道。国内的研究起步较晚,在三维打印光固化材料和成形机理方面的研究较少,还没有可商业化转化的技术成果。

目前,相对于其它快速成形技术,光固化三维打印成形技术可供选择的材料范围较小,材料性能有限,需进一步研究开发出具有良好综合性能的多样化成形材料,以满足各个行业的需求。未来光固化三维打印成形材料的研究方向主要集中在以下四个方面:(1)在保持打印稳定性的基础上,开发固化速率高、收缩变形小的光固化实体材料,以确保成形精度,同时拥有更好的力学性能,尤其是冲击性和柔韧性,以便可做功能测试或直接使用;(2)发展多种功能性材料,如导电、导磁、阻燃、耐高温的光固化实体材料,以满足不同行业的需求;(3)光固化支撑材料在继续提高其打印稳定性的同时,实现打印头不需要保护的

条件下的即时打印;(4)开发更容易去除的支撑材料,如可以完全水溶的支撑材料;(5)开展对实体材料和支撑材料的从喷射、铺展到固化整个过程的微观分析实验,并建立相应的模型和计算方法,以指导材料的配制和研究。

参考文献:

- [1] Sachs E M, Haggerty J S, Cima M J, Williamms P A. US 5204055. 1993-04-20.
- [2] Sachs E, Cima M, Williams P, Brancazio D, Cornie J. J Eng Ind, 1992, 114(4): 481~488.
- [3] Dimitrov D, Schreve K, Beer N D, Christiane P. S Afr J Ind Eng, 2012, 19(1): 195~213.
- [4] Sachs E, Cima M, Bredt J, Curodeau A, Fan T, Brancazio D. ASME, 1992, 5(2): 117~126.
- [5] Dimitrov D, Schreve K, Beer N D. Rapid Prototyping J, 2006, 12(3): 136~147.
- [6] 李晓燕. 3DP 成形技术的机理研究及过程优化. 上海: 同济大学博士学位论文, 2006.
- [7] Lam C X F, Mo X M, Teoh S H, Hutmacher D W. Mater Sci Eng C, 2002, 20(1/2): 49~56.
- [8] 伍咏晖, 李爱平, 张曙. 机械制造, 2005, 43(12): 62~64.
- [9] 黄兵. 三维打印支撑材料及成形工艺的研究. 武汉: 华中科技大学博士学位论文, 2009.
- [10] 杨伟东, 檀润华, 颜永年, 徐安平. 铸造技术, 2005, 26(1): 1~4.
- [11] Malone E, Lipson H. Rapid Prototyping J, 2007, 13(4): 245~255.
- [12] 颜永年, 熊卓, 张人佶, 王小红, 杨洪义, 陈立峰. 清华大学学报(自然科学版), 2005, 45(2): 145~150.
- [13] 卢秉恒, 吴永辉, 李涤尘, 王臻. 中国机械工程, 2000, 11(1/2): 149~153.
- [14] 颜永年, 刘海霞, 熊卓, 程捷, 王小红, 林峰, 吴任东, 王常勇. 科学通报, 2005, 50(11): 1159~1160.
- [15] Xu T, Jin J, Gregory C, Hickman J J, Boland T. Biomaterials, 2005, 26(1): 93~99.
- [16] Yan Y N, Wang X H, Pan Y Q, Liu H X, Cheng J, Xiong Z, Lin F, Wu R D, Zhang R J, Lu Q P. Biomaterials, 2005, 26(29): 5864~5871.
- [17] 余灯广, 刘洁, 杨勇, 杨祥良, 徐辉碧. 中国药学杂志, 2006, 41(14): 1080~1083.
- [18] Katstra W E, Palazzolo R D, Rowe C W, Giritlioglu B, Teung P, Cima M J. J Control Release, 2000, 66 (1): 1~9.
- [19] 刘海涛. 光固化三维打印成形材料的研究与应用. 武汉: 华中科技大学博士学位论文, 2009.
- [20] 刘厚才, 莫建华, 刘海涛. 机械科学与技术, 2008, 27(9): 1184~1186.
- [21] Lee W H, Kim D S, Kim J S, Lee M C. Key Eng Mater, 2006, 326/328: 151~154.
- [22] 郑利文. 模具工业, 2007, 33(7): 71.
- [23] 王位. 三维快速成型打印技术成型材料及粘结剂研制. 广州: 华南理工大学硕士学位论文, 2012.
- [24] Product information from Stratasys: www.stratasys.com.cn.
- [25] Product information from 3D system: www.3dsystem.com.
- [26] 劳奇成, 卢秉恒. 机械工程师, 2003, 10: 25~27.
- [27] 李晓燕, 张曙. 机械设计, 2005, 22(11): 57~59.
- [28] 耿鹏翱, 孔凡让, 王建平, 刘志刚. 机械制造, 2003, 41(6): 29~30.
- [29] 王建. 化学芯片的喷墨快速成型技术研究. 南京: 南京理工大学硕士学位论文, 2006.
- [30] Vlasea M, Toyserkani E, Pilliar R. Int J Appl Ceram Technol, 2015, 12(1): 62~70.
- [31] Fong J W, Johnson D. US 8182882. 2012-05-22.
- [32] 房巨强. 三维打印快速成型机理及其加工质量控制技术研究. 沈阳: 东北大学硕士学位论文, 2010.
- [33] Young A T. US 4303924. 1981-12-01.
- [34] Lent B A, Shevelev R F. US 5270368. 1993-11-14.
- [35] Rwei S P, Chen J D. Polym Bull, 2012, 68(2): 493~505.
- [36] Ibrahim M S, Mohamed H A, Kandile N G, Side H M, Mohamed I M. Mater Chem Phys, 2011, 130(1/2): 237~242.
- [37] Zhang H, Massingill J L, Woo J T K. J Coat Technol, 2000, 72(6): 45~52.
- [38] Uhl F M, Webster D C, Davuluri S P, Wong S C. Eur Polym J, 2006, 42(10): 2596~2605.
- [39] Oprea S, Vlad S, Stanciu A, Macoveanu M. Eur Polym J, 2000, 36(36): 373~378.
- [40] Huang Y, Cao B, Xu C, Fan Q, Shao J. Text Res J, 2015, 85(7): 759~767.
- [41] Pourreau D B, Smyth S. Jct Coatingstech, 2005, 2(15): 42~48.
- [42] Rengasamy S, Mannari V. Prog Org Coat, 2013, 76(1): 78~85.
- [43] Huang B W, Chen W Q, Yang Z H, Jiang A K, Weng Z X. J Wuhan Univ Technol, 2011, 26(1): 4~9.

- [44] Sun F, Jiang S L. Nucl Instrum Methods Phys Res, 2007, 254(1): 125~130.
- [45] Kumar V, Bhardwaj Y K, Sabharwal S. Prog Org Coat, 2006, 55(4): 316~323.
- [46] Li J, Cui Y H, Qin K, Yu J C, Guo C, Yang J Q, Zhang C C, Jiang D D, Wang X. Polym Bull, 2016, 73(2): 571~585.
- [47] Das D, Satapathy B K. Mater Des, 2014, 54(54): 712~726.
- [48] Salmi M, Paloheimo K S, Tuomi K S; Wolff J, Mäkitie A. J Cranio Maxill Surg, 2012, 11: 1~7.
- [49] Hsu C Y, Huang C K, Tzou G J. Rapid Prototyping J, 2008, 14(2): 102~107.
- [50] Kumar S, Hofmann M, Steinmann B, Foster E J, Weder C. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(10): 5399~5407.
- [51] Gurr M, Hofmann D, Ehm M, Thomann, Y, Kübler R, Mülhaupt R. Adv Funct Mater, 2008, 18(6): 2390~2397.
- [52] 崔益华, 张聪超, 张颖, 秦克, 李岱, 李娟, 营飞, 王祥, 姜丹丹. CN 104293116A. 2015-01-21.
- [53] 崔益华, 张聪超, 秦克, 张颖, 李娟, 李岱, 营飞, 姜丹丹, 王祥. CN 104292400A. 2015-01-21.
- [54] Liu H T, Mo J H. J Reinf Plast Compos, 2010, 29(6): 909~920.
- [55] Zhang C C, Cui Y H, Li J, Jiang D D. J Appl Polym Sci, 2015, 132(31): 42307.
- [56] Sandoval J H, Wicker R B. Rapid Prototyping J, 2006, 12(5): 292~303.
- [57] Napadensky E, Gothait H. WO 0168375A2. 2001-09-20.
- [58] Avraham L, Tikva P. US 6863859. 2005-03-08.
- [59] Nguyen M T, Doan V, Kwo K, Bui L V. EP 1099734A1. 2001-05-16.
- [60] Napadensky E, Gothait H. EP 2298540A2. 2001-03-23.
- [61] Napadensky E. US 20020016386A1. 2002-02-07.
- [62] Napadensky E. US 6569373. 2003-05-27.
- [63] Napadensky E, Gothait H, Brusilovsky D, Levy A. US 20050192372A1. 2005-09-01.
- [64] Napadensky E, Levy A. US 7479510B2. 2009-01-20.
- [65] 黄兵, 莫建华, 刘海涛, 刘厚才. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(6): 104~106.

Research Progress of UV-Curing Three Dimensional Printing Materials

HE Li-juan^{1,2*}, ZHAO Xin^{1,2}, WANG Lin^{1,2}

(1. *Beijing Hengchuang Additive Manufacturing Technology Research Institute Limited Liability Company, Beijing 100083, China*; 2. *Beijing City University, Beijing 100083, China*)

Abstract: UV-curing three-dimensional printing technology is similar to ink-jet printing, which is one of the Rapid Prototyping Manufacturing technologys integrating droplet ejection technology with layered manufacturing technology and using photosensitive resins as the printing materials. It has the advantages in many aspects such as molding precision, processing velocity, molding temperature, equipment operation, equipment maintenance and running cost. Consequently, UV-curing three-dimensional printing has better developing potentialities and expansive applying foreground. This paper briefly reviewed the working principle and development status of the UV-curing three-dimensional printing and evaluated the advantages of this technology. Special interests were focused on the characteristics of UV-curing three-dimensional printing materials and its research progress. Finally, we prospected the printing materials research trends in the future.

Key words: UV-Curing three dimensional printing; Rapid prototyping; Jetting materials; Photosensitive resin; Prepolymer