

一种立体光刻快速成型光敏树脂及制备方法

申请号：[201110255401.8](#)

申请日：2011-09-01

申请(专利权)人 [南昌大学](#)

地址 330031 江西省南昌市红谷滩新区学府大道999号

发明(设计)人 [黄笔武](#) [陈新平](#)

主分类号 [G03F7/027\(2006.01\)I](#)

分类号 [G03F7/027\(2006.01\)I](#)

公开(公告)号 102436145A

公开(公告)日 2012-05-02

专利代理机构 [南昌新天下专利商标代理有限公司](#) [36115](#)

代理人 [施秀瑾](#)



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102436145 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 02

(21) 申请号 201110255401. 8

(22) 申请日 2011. 09. 01

(71) 申请人 南昌大学

地址 330031 江西省南昌市红谷滩新区学府
大道 999 号

(72) 发明人 黄笔武 陈新平

(74) 专利代理机构 南昌新天下专利商标代理有
限公司 36115

代理人 施秀瑾

(51) Int. Cl.

G03F 7/027(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种立体光刻快速成型光敏树脂及制备方法

(57) 摘要

一种立体光刻快速成型光敏树脂,其特征是按质量配比,由以下原料组成:5~30% 乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯、5~75% 环氧树脂、5~55% 氧杂环丁烷化合物、1~12% 阳离子型引发剂、5~50% 丙烯酸酯预聚物、1~10% 自由基型光聚合引发剂;将所述原料组份按所述的质量配比混合;然后,加热、搅拌,即在温度 20~80℃,搅拌 5~120 分钟,使之成为透明的淡黄色均匀液体。本发明光敏树脂刺激性小和挥发物少;光敏性好,其临界曝光量 E_c 小于 16.5mJ/cm²;成型零件的精度高,成型零件的翘曲因子 CF(6) 在 ±0.01 范围内,CF(11) 在 ±0.03 范围内;可以直接制造出任意复杂形状的、具有高精度的零件,并且制造成本很低。

1. 一种立体光刻快速成型光敏树脂,其特征是按质量配比,由以下原料组成:
5 ~ 30% 乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯
5 ~ 75% 环氧树脂
5 ~ 55% 氧杂环丁烷化合物
1 ~ 12% 阳离子型引发剂
5 ~ 50% 丙烯酸酯预聚物
1 ~ 10% 自由基型光聚合引发剂。
2. 根据权利要求1所述的立体光刻快速成型光敏树脂,其特征是所述环氧树脂为双酚A型环氧树脂、酚醛型环氧树脂、脂环族环氧树脂或称脂环族环氧化合物中的一种或者两种以上的混合物。
3. 根据权利要求2所述的立体光刻快速成型光敏树脂,其特征是所述环氧树脂为3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯。
4. 根据权利要求1所述的立体光刻快速成型光敏树脂,其特征是所述的氧杂环丁烷化合物为含有氧杂环丁烷基团的有机物。
5. 根据权利要求4所述的立体光刻快速成型光敏树脂,其特征是所述的氧杂环丁烷化合物为含有二个氧杂环丁烷基团、三个氧杂环丁烷基团或者多个氧杂环丁烷基团的有机物。
6. 根据权利要求1所述的立体光刻快速成型光敏树脂,其特征是所述的阳离子型引发剂为碘鎓盐或者铈鎓盐。
7. 根据权利要求6所述的立体光刻快速成型光敏树脂,其特征是所述的阳离子型引发剂为二芳基碘鎓六氟磷酸盐、二芳基碘鎓六氟砷酸盐、二芳基碘鎓六氟铋酸盐、三芳基铈鎓六氟磷酸盐、三芳基铈鎓六氟砷酸盐或者三芳基铈鎓六氟铋酸盐。
8. 根据权利要求1所述的立体光刻快速成型光敏树脂,其特征是所述的丙烯酸酯预聚物为环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、氨基丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、纯丙烯酸酯、有机硅或者有机氟丙烯酸酯。
9. 根据权利要求8所述的立体光刻快速成型光敏树脂,其特征是所述的丙烯酸酯预聚物为双酚A型环氧丙烯酸酯。
10. 根据权利要求1所述的立体光刻快速成型光敏树脂,其特征是所述的自由基型光聚合引发剂为能引发所有含有碳-碳双键的不饱和单体进行聚合的自由基型引发剂。
11. 根据权利要求10所述的立体光刻快速成型光敏树脂,其特征是所述的自由基型光聚合引发剂为二苯甲酮、安息香二甲醚、氯化二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-羟基环己基苯甲酮或者2,4-二乙基硫杂蒽酮中的一种或者两种以上的混合物。
12. 一种权利要求1-11任一项所述的立体光刻快速成型光敏树脂的制备方法,其特征是将所述原料组份按所述的质量配比混合;然后,加热、搅拌,即在温度20 ~ 80℃,搅拌5 ~ 120分钟,使之成为透明的淡黄色均匀液体。

一种立体光刻快速成型光敏树脂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于快速成型制造领域,涉及快速成型光敏树脂及制备。

背景技术

[0002] 自从 1988 年美国 3D Systems 公司最早推出立体光刻快速成型机器以来,这种成型机以能全自动地制造出各种加工方法难以制作的复杂了立体形状物体,在加工技术领域中具有划时代的意义。它是以液态光敏树脂为原料,在计算机的控制下,紫外激光按零件各分层截面数据对液态光敏树脂表面逐点扫描,使被扫描区域的树脂薄层产生光聚合反应而固化,形成零件的一个薄层;一层固化完毕后,工作台下降,在原先固化好的树脂表面再涂覆一层新的液态树脂以便进行下一层扫描固化;新固化的一层又牢固地粘结在前一层上;如此重复,直到整个零件制作完毕。在立体光刻快速成型工艺中,光敏树脂是其基础,它的组成与紫外光固化涂料、油墨组成有点相同,即由光引发剂、预聚物、稀释剂及少量添加剂组成。但是,立体光刻快速成型工艺对其光敏树脂具有特殊要求,它要求光敏树脂具有以下特点:(1)黏度低,低黏度树脂有利于成型中树脂能较快流平;(2)刺激性小和挥发物少,有利于操作者的健康和不造成环境污染;(3)固化收缩小,光固化树脂在由液态转化为固态的过程中会产生内应力收缩,这种收缩会引起原件在制作过程中的变形、翘曲、开裂等,使成型零件的精度降低;(4)溶胀小,湿态成型件在液态的树脂中的溶胀会造成零件尺寸偏大;(5)对光的敏感度高,即所吸收波长的范围要窄,以提高零件的制作精度;(6)与光源匹配性良好,以充分利用光能,提高固化收率;(7)树脂粘接性强,以保证后固化过程不产生层间剥离;(8)固化速率快,以提高生产效率;(9)贮存稳定性良好,一般贮存有效期至少应一年;(10)成本低,以利于商品化。由于立体光刻快速成型所需光敏树脂需要同时满足以上这些特点,致使其光敏树脂研究和开发具有一定的难度。

[0003] 现在,国外应用于立体光刻快速成型的光敏树脂主要是自由基-阳离子型混杂型光敏树脂,这种光敏树脂的特点是预聚物和稀释剂以环氧树脂为主,丙烯酸酯为辅。这种光敏树脂集中了丙烯酸酯固化速度快和环氧树脂固化收缩小的优点,使之光敏树脂既具有光敏性好,又具有成型件精度高的特点。例如,美国 DSM Somos 公司的光敏树脂和 Huntsman 公司的光敏树脂就属于自由基-阳离子型混杂型光敏树脂。现在,这两家公司以销售价格为每公斤高达 1500 元人民币向我国销售,并垄断着我国立体光刻快速成型光敏树脂的市场。

[0004] 在国内,近十几年来,有许多大学和科研院、所在开展立体光刻快速成型光敏树脂的研究,取得了一些成绩。但研究还不深入,目前,国内在立体光刻快速成型光敏树脂的研究方面有发明专利两份。广州机械科学研究院刘海涛,钟汉荣和薛纪东提出了“一种立体光刻快速成形光敏树脂及其制备方法和应用”,申请专利号为 200910040526.1。浙江工业大学王海德,马国杰,孙兴平等提出了“一种快速成型注塑模具用紫外光固化光敏树脂”,申请专利号为 200910095846.7。在这两份申请中,他们制备光敏树脂时所用稀释剂为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,三丙二醇二丙烯酸酯和 1,6-己二醇二丙烯酸酯等等,而这些稀释剂挥发性

大和刺激性大,对工作环境有一定的污染。因此,这两份专利都显得有点不足。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述现有技术的不足之处,把挥发性小、刺激性小和黏度低的乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为稀释剂来制备立体光刻快速成型光敏树脂。

[0006] 本发明是通过以下技术方案来实现的。

[0007] 本发明所述的立体光刻快速成型光敏树脂按质量配比,由以下原料组成:

5 ~ 30% 乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯

5 ~ 75% 环氧树脂

5 ~ 55% 氧杂环丁烷化合物

1 ~ 12% 阳离子型引发剂

5 ~ 50% 丙烯酸酯预聚物

1 ~ 10% 自由基型光聚合引发剂。

[0008] 本发明所述环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂、酚醛型环氧树脂、脂环族环氧树脂或称脂环族环氧化合物中的一种或者两种以上的混合物。优选脂环族环氧树脂,例如,3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯。

[0009] 本发明所述的氧杂环丁烷化合物为含有氧杂环丁烷基团的一系列有机物,它包括含有一个氧杂环丁烷基团,二个氧杂环丁烷基团,三个氧杂环丁烷基团和多个氧杂环丁烷基团的系列有机物。优选含有二个氧杂环丁烷基团,三个氧杂环丁烷基团和多个氧杂环丁烷基团的系列有机物。

[0010] 本发明所述的阳离子型引发剂为碘鎓盐或者铈鎓盐,其中主要是指二芳基碘鎓六氟磷酸盐、二芳基碘鎓六氟砷酸盐、二芳基碘鎓六氟铋酸盐以及三芳基铈鎓六氟磷酸盐、三芳基铈鎓六氟砷酸盐、三芳基铈鎓六氟铋酸盐等。优选三芳基铈鎓六氟磷酸盐、三芳基铈鎓六氟砷酸盐和三芳基铈鎓六氟铋酸盐。

[0011] 本发明所述的丙烯酸酯预聚物为环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、氨基丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、纯丙烯酸酯和有机硅或者有机氟丙烯酸酯等。优选环氧丙烯酸酯,主要是指双酚 A 型环氧丙烯酸酯。

[0012] 本发明所述的自由基型光聚合引发剂为能引发所有含有碳-碳双键的不饱和单体进行聚合的自由基型引发剂。优选二苯甲酮、安息香二甲醚、氯化二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-羟基环己基苯甲酮或者2,4-二乙基硫杂蒽酮中的一种或者两种以上的混合物。

[0013] 本发明还提供了立体光刻快速成型光敏树脂的制备方法,是将所述原料组份按所述的质量配比混合;然后,加热、搅拌,即在温度 20 ~ 80℃,搅拌 5 ~ 120 分钟,使之成为透明的淡黄色均匀液体。

[0014] 本发明所述的乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯的合成方法见“黄笔武等. 乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯的合成及应用 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版),2004, 32(11): 27-29”。

[0015] 本发明的基本原理如下。

[0016] 现在,国内市场上流行的作为稀释剂的丙烯酸酯单体是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

(TMPTA)、三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA) 和 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 等等, 由于它们具有较大的气味以及对皮肤较大的刺激性和较大的挥发性, 而将会逐步被市场淘汰。因此, 开发出新型的低气味以及对皮肤低刺激性、低毒性的丙烯酸酯单体显得非常重要。鉴于乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯具有刺激性小、挥发性小和黏度低的特点, 可考虑选择它作为光敏树脂的稀释剂来制备立体光刻快速成型光敏树脂。

[0017] 为了使制备的立体光刻快速成型光敏树脂固化时具有较小的收缩性, 制件具有较高的精度, 本发明对于光敏树脂的预聚物适当多采用环氧树脂、氧杂环丁烷或者它们的混合物, 适当少用乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯和丙烯酸酯预聚物, 因为环氧树脂、氧杂环丁烷的聚合是开环聚合, 收缩小, 而乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯和丙烯酸酯预聚物的聚合是碳-碳双键断裂变成单键的聚合, 收缩极大。然而, 为了使制备的光敏树脂具有较好的光敏性, 需要尽量多采用乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯和丙烯酸酯预聚物作为原料, 少用环氧树脂、氧杂环丁烷作为原料, 因为乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯和丙烯酸酯预聚物在紫外光照射下其固化速率快于环氧树脂和氧杂环丁烷的固化速率。为了使光敏树脂在制件时能保持高精度性而又兼顾光敏树脂的光敏性, 配制光敏树脂时既要采用环氧树脂和氧杂环丁烷又要采用乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯和丙烯酸酯预聚物, 要掌握好这个平衡。为了配制立体光刻快速成型光敏树脂, 本发明对紫外光引发剂也进行了选择。引发剂优选地选择包括引发丙烯酸酯聚合的自由基型引发剂和引发环氧树脂和氧杂环丁烷聚合的阳离子型引发剂。在选择引发剂时要注意考虑到引发剂对紫外激光器所发出的特定波长紫外光具有较好的响应性, 即对 355nm 紫外光有较好的响应性。

[0018] 本发明具有如下有益效果。

[0019] 相对于以往的商品化光敏树脂, 本发明制备的光敏树脂其主要特点在于: 首先, 由于是加入乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为稀释剂, 所以光敏树脂刺激性小和挥发物少。其次, 光敏树脂的光敏性好, 其临界曝光量 E_c 小于 16.5 mJ/cm^2 ; 其次, 成型零件的精度高, 成型零件的翘曲因子 $CF(6)$ 在 ± 0.01 范围内, $CF(11)$ 在 ± 0.03 范围内。

[0020] 采用本发明制备的光敏树脂可以直接制造出任意复杂形状的、具有高精度的零件, 并且该光敏树脂的制备成本价为每公斤大约 300 元, 远低于 DSM Somos 公司和 Huntsman 公司的光敏树脂的销售价格 (每公斤约 1500 元人民币)。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例, 对本发明做进一步地详细说明, 但本发明的实现方式并不局限于此。

[0022] 实施例 1。

[0023] 1. 在装有搅拌器和冷凝管的特制 5000 毫升的玻璃三口瓶中, 加入 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯 900 克, 双酚 A 型环氧树脂 (E-51) 600 克, 3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷 400 克, 双酚 A 型环氧丙烯酸酯 (EA-612) 680 克, 乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯 150 克, 安息香二甲醚 100 克, 三芳基铈六氟铈酸盐 170 克。

[0024] 2. 加热至 50°C , 搅拌 30 分钟, 使之成为透明的淡黄色均匀液体, 这种液体即为配制的一种光敏树脂。测得它的临界曝光量 E_c 为 16.2 mJ/cm^2 , 测试方法是采用“赵毅. 激光快速成形中光敏树脂特性的实验研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (1):184-186”

所报道的方法。

[0025] 3. 利用 3D Systems 公司生产的 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备制作了一些测试件,然后,在功率为 500 毫瓦紫外箱里,后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的翘曲因子 $CF(6)=0.01$, $CF(11)=0.03$ 。对于紫外激光固化快速成型光敏树脂制作件的精度评价标准现流行的是翘曲因子评价方法,其方法采用的是 1991 年召开的第二届国际快速成形会议上所制定的方法。

[0026] 实施例 2。

[0027] 1. 在装有搅拌器和冷凝管的特制 5000 毫升的玻璃三口瓶中,加入 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯 1000 克,双酚 A 型环氧树脂(E-51)500 克,3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷 400 克,双酚 A 型环氧丙烯酸酯(EA-612)530 克,乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯 300 克,2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 100 克,三芳基铈六氟铈酸盐 170 克。

[0028] 2. 加热至 40℃,搅拌 30 分钟,使之成为透明的淡黄色均匀液体,这种液体即为配制的一种光敏树脂。测得它的临界曝光量 E_c 为 15.4 mJ/cm^2 。

[0029] 3. 利用 3D Systems 公司生产的 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备制作了一些测试件,然后,在功率为 500 毫瓦紫外箱里,后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的翘曲因子 $CF(6)=0.01$, $CF(11)=-0.02$ 。

[0030] 实施例 3。

[0031] 1. 在装有搅拌器和冷凝管的特制 5000 毫升的玻璃三口瓶中,加入 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯 1000 克,双酚 A 型环氧树脂(E-51)400 克,3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷 500 克,双酚 A 型环氧丙烯酸酯(EA-612)430 克,乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯 400 克,安息香二甲醚 100 克,三芳基铈六氟铈酸盐 170 克。

[0032] 2. 加热至 50℃,搅拌 20 分钟,使之成为透明的淡黄色均匀液体,这种液体即为配制的一种光敏树脂。测得它的临界曝光量 E_c 为 14.6 mJ/cm^2 。

[0033] 3. 利用 3D Systems 公司生产的 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备制作了一些测试件,然后,在功率为 500 毫瓦紫外箱里,后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的翘曲因子 $CF(6)=-0.01$, $CF(11)=0.02$ 。

[0034] 实施例 4。

[0035] 1. 在装有搅拌器和冷凝管的特制 5000 毫升的玻璃三口瓶中,加入 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯 1000 克,双酚 A 型环氧树脂(E-51)400 克,3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷 400 克,双酚 A 型环氧丙烯酸酯(EA-612)480 克,乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯 450 克,1-羟基环己基苯甲酮 100 克,三芳基铈六氟铈酸盐 170 克。

[0036] 2. 加热至 35℃,搅拌 60 分钟,使之成为透明的淡黄色均匀液体,这种液体即为配制的一种光敏树脂。测得它的临界曝光量 E_c 为 13.6 mJ/cm^2 。

[0037] 3. 利用 3D Systems 公司生产的 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备制作了一些测试件,然后,在功率为 500 毫瓦紫外箱里,后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的翘曲因子 $CF(6)=0.01$, $CF(11)=-0.01$ 。

[0038] 实施例 5。

[0039] 1. 在装有搅拌器和冷凝管的特制 5000 毫升的玻璃三口瓶中,加入 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯 1000 克,双酚 A 型环氧树脂(E-51)450 克,3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷 350 克,双酚 A 型环氧丙烯酸酯(EA-612)430 克,乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯 500 克,1-羟基环己基苯甲酮 95 克,三芳基铈六氟铈酸盐 175 克。

[0040] 2. 加热至 65℃,搅拌 10 分钟,成为透明的淡黄色均匀液体,这种液体即为配制的一种光敏树脂。测得它的临界曝光量 E_c 为 12.9 mJ/cm^2 。

[0041] 3. 利用 3D Systems 公司生产的 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备制作了一些测试件,然后,在功率为 500 毫瓦紫外箱里,后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的翘曲因子 $CF(6)=-0.01$, $CF(11)=-0.02$ 。

[0042] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它的任何未背离本发明的精神实质与远离下所做的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。