

激光快速成型中影响光固化材料收缩变形的研究^①

段玉岗^② 王素琴 陈 浩 卢秉恒
(西安交通大学, 西安 710049)

制备了激光快速成型用光固化树脂, 分析了光固化树脂收缩的原因, 研究了光固化树脂的收缩行为对成型零件翘曲和变形的影响, 从树脂本身微观分子结构和引起翘曲的机理方面来解释零件的变形行为, 并且提出了从树脂和扫描工艺两个方面进行改进。

关键词: 激光快速成型 光固化树脂 收缩 翘曲变形

光固化技术早在 20 年前就发展成为一项重要的工业技术, 现已广泛应用于印刷油墨、粘接剂、涂料、制版印刷、电子工业等许多行业, 它在激光快速成型技术中的应用——SL (stereolithography) 是其又一个新的应用领域。该技术是一种最新成型技术^[1], 它由计算机控制激光光束, 通过 CAD 系统提供的数据, 用激光束逐层固化液态树脂, 这种层层粘接制造方法把激光的平面运动与平台的垂直运动相结合, 可以制造用其他方法难以制造的复杂物件。与传统加工方法比较, 该法制造模型耗时少、设计周期短、费用低, 同时可直接利用 CAD 图形对设计中的模型进行评估。应用日益受到重视并得到大力推广^[2], 做为快速成型的基本材料——光敏树脂, 在成型中对零件的变形、翘曲、尺寸精度等都有极为重要的影响, 故此, 我们对光敏树脂在零件成型中的行为做了一些研究。

1 光固化树脂的制备

1.1 仪器设备

GGZ500 型紫外线高压汞灯, 上海亚明灯泡厂; NDJ-1 型粘度计, 上海天平仪器厂; 超级恒温器, 上海市上海实验仪器厂; 秒表、千分尺、探针均自备。

1.2 主要药品

单官能团丙烯酸酯 XD5, 双官能团丙烯酸酯 XD9, 自制; HDDA, TM PTA, 市售工业品; 丙烯酸环氧酯, 上海树脂厂; 引发剂 501, 101, 自制; CY179, 二苯酮 (BP), 市售工业品。

1.3 光固化树脂制备及性能测试

树脂的配方如表 1 所示。从表中我们发现 2 号和 8 号配方固化表面不发粘, 说明这两个配方固化时受氧的阻聚作用下, 而且粘度都较小, 线收缩率也较小, 但 8 号配方固化速度过慢, 大大影响了制作效率, 综合考虑各种性能, 我们选用 2 号配方树脂作激光快速成型机光固化材料收缩性实验。

表 1 光固化树脂配方及性能

配方号	1	2	3	4	5	6	7	8
XD5		75.2%	47.34%	42.08%	36.82%	31.56%	26.31%	
XD9		15%	10.5%	10.5%	10.5%	10.5%	10.5%	
TM PTA		7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	10%
HDDA	28%							
丙烯酸环氧酯	69%		5.26%	10.52%	15.78%	21.04%	26.3%	
CY179								87%
501	3.0%	2.2%	1.54%	1.54%	1.54%	1.54%	1.54%	
BP								1.5%
101								1.5%
粘度 C.P.(30)	485	225	345	435	540	346	525	130
表固速度 s	1	1	1	1	1	1	1	6
线收缩率%	0.51	0.52	0.54	0.55	0.68	0.55	0.65	0.56
表面粘性	粘	不粘	稍粘	稍粘	稍粘	稍粘	粘	不粘

① 国家九五攻关项目 (96A22-02-01)

② 段玉岗, 男, 1971 年生, 博士生, 主要从事光固化方面的研究。

2 树脂收缩原因

树脂在固化过程中都会发生收缩，通常其体收缩率约为 10%，线收缩率约为 3%。从分子学角度讲，光敏树脂的固化过程是从短的小分子体向长链大分子聚合体转变的过程，其分子结构发生很大变化，因此，固化过程中的收缩是必然的。树脂的收缩主要有两部分组成，一是固化收缩，另外一部分是当激光扫描到液体树脂表面时由于温度变化引起的热胀冷缩。常用树脂的热膨胀系数为 10^{-4} 左右，同时，温度升高的区域面积很小，因此温度变化引起的收缩量极小，可以忽略不计^[3]。而光固化树脂在光固化过程所产生的体积收缩对零件精度（包括形状精度和尺寸精度）的影响是不可忽视的。从高分子物理学方面来解释，产生这种体积收缩的一个重要原因是，处于液体状态的小分子之间为范德华作用力距离，而固态的聚合物，其结构单元之间处于共价键距离，共价键距离远小于范德华力的距离，所以液态预聚物固化变成固态聚合物时，必然会导致零件的体积收缩^[4]。由上所述，无论从高分子物理还是从高分子化学角度分析，树脂收缩都是由于聚合反应时分子结构的变化而引起，是一个内部过程。

3 零件成型过程中树脂收缩产生的变形

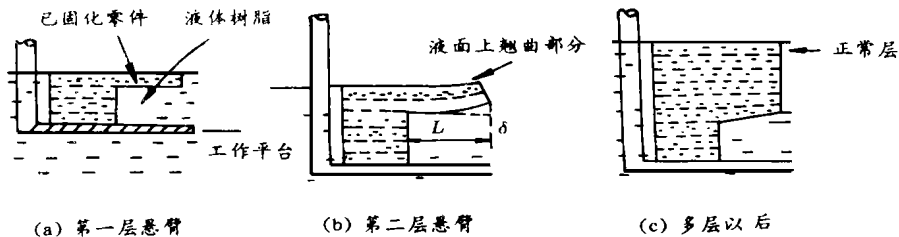


图 1 零件成型过程发生翘曲变形机理示意图

4 零件后固化时收缩产生的变形

尽管树脂在激光扫描过程中已经发生聚合反应，但只是完成部分聚合作用，零件中还有部分处于液态的残余树脂未固化或未完全固化，零件的部分强度也是在后固化过程中获得的，因此，后固化处理对完成零件内部树脂的聚合，提高零件最终力学强度是必不可少的。后固化时，零件内未固化树脂发生聚合反应，体积收缩产生均匀或不均匀形变。与扫描过程中变形不同的是，由于完成扫描之后的零件是由一定间距的层内扫描线相互粘结的薄层叠加而成，线与线之间、面与面之间既有未固化的树脂，相互之间又存在收缩应力和约束，以及从加工温度（一般高于室温）冷却到室温引起的温度应力。这些因素都使固化部分对未固

在零件成型过程中，被激光扫描到的树脂发生聚合反应而转化为固体，分子间距缩小，必然发生收缩，这种收缩有时是非常明显的，由树脂的固有特性决定。按照某一给定长度扫描一条线，其最终固化长度必小于给定长度，在收缩率不变的情况下，扫描线越长，绝对收缩量越大。这种新的材料累加成型方式要求零件层与层之间必须固化连接，当扫描至某一层时，该层产生固化收缩，此时这一层与其下已固化层之间的连接导致前一固化层受到一向上拉的力矩作用，极易发生高出该层所在平面的翘曲变形现象。典型的有悬臂梁翘曲，其发生翘曲变形过程如图 1 所示，零件的悬臂端最初生于液体树脂之上，因其底部没有支撑，故在固化过程中不受约束力作用，不表现出翘曲现象，但当扫描速度比较高时，这一层有轻微下弯趋势。当后累加层累加于其上时，开始受到前面固化层的约束作用，在收缩时对前一固化层产生一向上的拉应力作用，从而表现为翘曲变形。在一般情况下，不管成型件中有无悬臂梁存在，导致翘曲变形的翘曲力都会存在，最终表现为翘曲行为。实验中还发现，零件的几何形状不同，树脂固化时的绝对收缩量和零件内部各部分的应力分布不同，由此引起的变形也各不相同。此外，还有可能出现与辅助动作（如刮平）和树脂性能有关的表面不平（凸出或凹陷）现象，影响零件表面精度。

化树脂的后固化产生约束，因此，零件在后固化过程中也要产生变形，实验测零件后固化收缩占总收缩量的 30% ~ 40%。实验样件是四个 50mm × 50mm × 3mm 的薄壁方框，壁厚变化从 2.5mm ~ 12.5mm（见图 2），测量仪器为数字式千分尺。

制作参数如下：

扫描速度：200mm/s；扫描间距：0.1mm；

激光功率：30mW；树脂温度：40℃；

扫描方式：隔层交错扫描；扫描层厚：0.1mm。

制作过程完成后，将样件表面附着的液体树脂清洗干净，测量壁厚值，然后在紫外灯下后固化 1h，再测量一次壁厚值。后固化收缩率由下式计算：

$$S_{pc} = \frac{M_g - M_{pc}}{M} \times 100\%$$

M_g 后固化前测量的壁厚值, mm

M_{pc} 后固化后测量的壁厚值, mm

M 理论壁厚, mm

实验结果见表 2 和图 3。

式中

S_{pc} 后固化收缩率, %

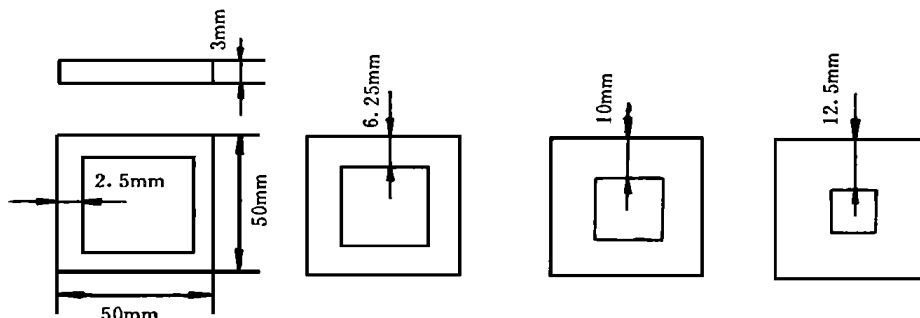


图 2 实验样件形状与尺寸

表 2 后固化收缩率实验数据

理论壁厚 M mm	2.50		6.25		10.00		12.50	
测量次数	M_g	M_{pc}	M_g	M_{pc}	M_g	M_{pc}	M_g	M_{pc}
1	2.47	2.46	6.15	6.08	9.77	9.66	12.28	12.30
2	2.50	2.50	6.13	6.04	9.80	9.72	12.25	12.30
3	2.45	2.46	6.17	6.00	9.78	9.80	12.19	12.20
4	2.48	2.38	6.10	6.20	9.83	9.58	12.23	12.02
5	2.53	2.40	6.08	6.14	9.81	9.80	12.26	12.08
6	2.42	2.40	6.14	6.12	9.80	9.74	12.24	12.08
7	2.47	2.48	6.11	5.98	9.79	9.80	12.25	12.16
8	2.45	2.52	6.13	5.94	9.82	9.76	12.26	12.06
9	2.46	2.50	6.12	6.00	9.78	9.72	12.23	12.10
10	2.50	2.42	6.14	6.00	9.80	9.58	12.27	12.00
11	2.45	2.49	6.16	6.10	9.82	9.60	12.24	12.00
12	2.46	2.47	6.16	6.20	9.81	9.58	12.28	12.00
平均值 mm	2.47	2.46	6.13	6.07	9.80	9.70	12.25	12.11
净收缩量 mm	0.03	0.04	0.12	0.18	0.20	0.30	0.25	0.39
总收缩率 S %	1.20	1.60	1.92	2.88	2.00	3.00	2.00	3.00
后固化收缩量 mm		0.01		0.06		0.10		0.14
后固化收缩率 S_{pc} %		0.4		0.9		1.0		1.1
后固化收缩占		25%		33%		33%		35.8%
总收缩百分率%								

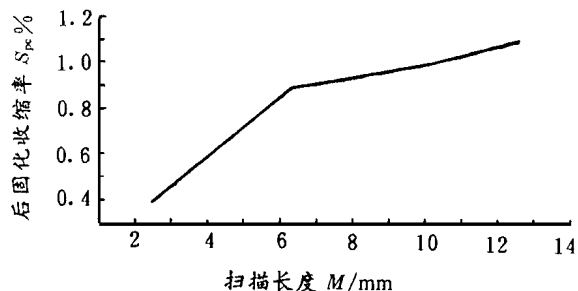


图 3 扫描长度-后固化收缩率曲线

(1) 后固化收缩非常不均匀, 且随着扫描长度增加而增加, 其原因是随着扫描长度增加, 其内部包含的未固化树脂量增加, 故收缩量增加。

(2) 通过观察发现, 后固化收缩随扫描路径的不同而有极大差异, 其主要取决于未固化树脂在零件中存在的数量和方式, 当然与树脂本身的收缩特性也有很大关系。所以零件成型时扫描路径的选择是非常重要的。

(3) 后固化收缩量占总收缩量的 25% ~ 40% 左右, 所以为保持零件最终尺寸稳定性, 后固化是非常重要的。

由此实验, 我们有以下结论:

5 减小翘曲变形的的方法

通过以上实验和分析, 我们知道树脂在成型过程中和后固化时所产生的收缩是引起零件翘曲变形的主要原因, 根据激光快速成型的方式, 可以通过以下两种方法来减小变形:

(1) 成型工艺的改进。后固化收缩主要受扫描完成后残存在零件内的未固化树脂量的影响, 因此, 可以通过选择合适的扫描轨迹和扫描间距离来减少残存液体树脂, 以减少后固化收缩和零件的变形。

(2) 树脂配方的改进。目前激光快速成型中使用最多的树脂是自由基聚合型丙烯酸酯类树脂, 这一类树脂的体积收缩率一般都在 6% 左右^[5], 树脂收缩率的存在是零件产生较大变形的关键因素, 因此解决零件变形的根本问题是树脂体系的改进。我们利用膨胀型聚合反应聚合时体积发生增大效应这一特点^[6], 在收缩性树脂中引入适当量的膨胀型单体来控制固化过程中产生的体积收缩, 使得材料最好既不收缩也不膨胀, 从而减小材

料的内应力, 以达到零件不变形的目的。

虽然这些工作还在进行中, 但随着研究的深入和新材料的发展, 激光快速成型技术必将获得很大进展和得到极大完善。

参 考 文 献

- 1 卢秉恒, 唐一平, 李涤尘. 激光快速成型制造技术的发展与应用. 全国高等学校机床学研究会会议论文, 1996.
- 2 尹希猛等. 快速成型技术——90年代新的造型术. 中国机械工程, 1994, 5(1): 18.
- 3 王军杰, 王素琴. 激光快速成型加工中光敏树脂收缩性能的研究. 化学工程, 1996, 2.
- 4 Paul F, Jacobs Ph d. Rapid Prototyping & Manufacturing Fundamentals of Stereolithography. Published by Society of Manufacturing Engineers. Deabom M I, 1992.
- 5 Jacobs P F. Stereolithography and other R P & M Technologies. Published by Society of Manufacturing Engineers, 1996.
- 6 潘才元著. 膨胀聚合反应及应用. 四川教育出版社, 1988.

【上接第52页】

- 2 崔海亭, 汪云. 强化型管壳式热交换器研究进展. 化工装备技术, 1999, 20(4): 25.
- 3 Kral D, Stehlik P, Van Der Ploec H J, et al. Helical Baffles in Shell-and-Tube Heat Exchangers, Part I: Experimental Varification. Heat Transfer Engineering, 1996, 17(1): 93.
- 4 Brown Fintube Co. Twisted Tube does more in the same space. CEP, 1996, 92(8): 9.
- 5 鱼津博久, 小川敬雄. 热交换器 进步と 期待. 化学装置 [日], 1995, (3): 44.
- 6 徐耀康. 新一代大面积焊接板壳式换热器. 炼油设计, 1999,

- 29(2): 35.
- 7 David Butterworth, Moscone C F. Heat Transfer Heads into the 21st Century. Chemical Engineering Progress, 1991, (9): 30.
- 8 позняк В Е, Савельев В Н. Исследования теп лпередача И Пддров лического Сопротив ления В Витых конденсаторох-испарителях из трубок С дефмированным срезрением. Химическое и нефтегазовое машиностроение, 1997, (2): 29.
- 9 Carborundum Co. Enhance you heat exchanger with Hexoloy^R SiC. Chemical Processing, 1999, 62(6): 78.

欢迎订阅 2001 年 《化工设备与管道》 (本刊 2001 年起由邮局发行, 邮发代号: 4- 669)

根据国家科学技术部国科发财字 (1999) 390 号文通知, 自 2000 年第 1 期起原 《化工设备设计》期刊更名为 《化工设备与管道》。

《化工设备与管道》由全国化工设备设计技术中心站, 全国化工工艺配管设计技术中心站联合主办。国内统一刊号: CN31-1833 TQ; 国际标准刊号: ISSN1009- 3281; 广告经营许可证号: 3101064000023; 邮发代号: 4- 669, 全国各地邮局 (所) 均可办理订阅。

《化工设备与管道》为全国性专业杂志, 读者对象为石油、化工、石化、医药、轻工等部门工程设计, 使用维护, 工程建设, 高等教育等有关技术人员。本刊向国内外公开发行, 自 1964 年创刊以来已出版 200 余期。《化工设备与管道》为双月刊, 大 16 开本, 彩色封面, 发行量大, 影响面广。

《化工设备与管道》主要栏目有: 单元设备、压力容器、管道、阀门、机泵、材料、应用软件、工程模型、信息交流等。

《化工设备与管道》从 2001 年起改为邮局发行, 读者可到当地邮局直接订阅。逾期订阅者请向全国化工设备设计技术中心站编辑部索取订单。

编辑部地址: 上海市延安西路 376 弄 22 号永兴商务大楼 11 楼 邮编: 200040

电话: (21) 32140342×24 或 16

传真: (21) 62489867 电子信箱: tcedmcd @ public. sta. net. cn 网址: www. tced. com

The Effects of De-amine After the Ion Exchange with NH_4^+ on the Acidity, Structure and Dealuminum of Zeolite β

Zhao Yan, Li Hua

(Institute of Analytical Science, Northwest University, Xi'an 710032)

Yang Xingbing, Duan Xue

(Department of Applied Chemistry, Beijing Chemical University)

The effects of de-amine after the ion exchange of Na β with NH_4^+ on the surface acidity and structure of Zeolite β and the effects of calcination temperature on the dealumination of NH_4^+ β Zeolite framework were investigated using Py-TPD, XRD and IR. The results indicate that de-amine at high temperature leads to the significant dealumination of β Zeolite framework and migration to surface acidic sites and results in the enrichment of aluminum on the outer surface than the body, the dealumination leads to the decrease of catalyst acidity; the higher the de-amine temperature is, the lesser the acid amount and acid strength will be, L acid mainly results from the tetrahedral framework Al, the acid strength of the tetrahedral framework Al is stronger than nonframework Al; It is shown that the crystalline structure and framework structure decrease with the increase of the calcinations temperature, in the de-amine process NH_4^+ nearly has no significant effect on the crystallinity of β Zeolite, but the framework aluminum species with Na^+ are more difficult to detach from the framework than those with NH_4^+ ; The thermal decomposition of NH_4^+ is also one of the reasons causing the decrease of crystallinity.

Keywords: Zeolite β ion exchange with NH_4^+ , de-amine, alumination, surface acidity, crystallinity

Introduction on New Types of Overseas Heat Exchangers

Cao Wei

(Lanzhou Petroleum Machinery Research Institute, Lanzhou 730050)

New high-effective heat exchangers at abroad in lasted years, for example, Helixchanger, Twisted-tube exchanger, Packinox, SRC, HiTRAN heat exchanger with Hexoloy SiC et al, are introduced. The performance and structure of new types of heat exchanges are outlined. Development and application of enhanced heat transfer elements are described.

Keywords: new type heat exchangers, heat transfer performance, enhanced heat transfer

Study on the Effect of Photocuring Resin Shrinkage on Parts Curl Distortion in the Process of Laser Rapid Prototyping

Duan Yugang, Wang Suqin, Chen Hao, Lu Bingheng

(Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710068)

The photocuring resin for Laser Rapid Prototyping & Manufacture was prepared, the shrinkage reasons of photocuring resin was analyzed, and the effect of the photocuring resin shrinkage on parts curl distortion was studied. It made also an explanation on parts distortion phenomenon from resin microstructure and curl mechanism, and putforwarded methods to improve it from the aspects of resin and scan technology.

Keywords: Laser Rapid Prototyping, photocuring resin, shrinkage, curl distortion