

含能材料光固化成型技术研究

韩瑞鑫^{1,2} 陶泽^{1,2} 曾鹏飞^{2,3} 郝永平^{2,3} 张嘉易^{2,3}

(1.沈阳理工大学机械工程学院,沈阳 110159;2.沈阳理工大学辽宁省先进制造技术与装备重点实验室,沈阳 110159;3.沈阳理工大学兵器科学与技术研究中心,沈阳 110159)

摘要 针对以液体含能材料为原料的3D打印,设计出适合含能材料挤丝工艺的直径不同的喷头,并构建了双向可调气路系统用以控制液体的挤出流量,实现了用不同直径的喷头均匀、稳定打印,保证了含能材料打印的安全性。采用丝状液体含能材料固化方法,实现了液体3D打印固化成型。制备出适合打印性能要求的光固化树脂,利用红外光谱分析技术,计算出各配方中紫外光照后C=C双键转化率,验证最优配方的正确性。进行光固化树脂和加入含能材料的含能油墨打印实验,并对含能油墨打印的模型进行点燃实验。结果表明,设计的打印喷头和气路系统适合于液体材料打印,制备的光固化树脂流动性、流平性、固化效率等符合打印性能要求。

关键词 光固化,气路控制,光固化树脂,含能材料

Research on light curing molding of energetic material

Han Ruixin^{1,2} Tao Ze^{1,2} Zeng Pengfei^{2,3} Hao Yongping^{2,3} Zhang Jiayi^{2,3}

(1.School of Mechanical Engineering,Shenyang University of Science and Engineering,Shenyang 110159;2.Liaoning Provincial Key Laboratory of Advanced Manufacturing Technology and Equipment,Shenyang University of Science and Engineering,Shenyang 110159;3.The Center of Weapons Science and Technology Research,Shenyang University of Science and Engineering,Shenyang 110159)

Abstract For the liquid printing for energetic materials in 3D printing, the extrusion process nozzle with different diameter for suiting the printing of energetic materials was designed, set up bidirectional and adjustable pneumatic system, controlled the extrusion flow of liquid, realized the uniform and stable printing of different diameter nozzle and ensured the safety of energetic materials printing. The silk liquid of energetic materials was processed using the curing method, accomplished 3D printing and solidification of liquid. The suitable resin for printing was prepared, used infrared spectroscopy analysis technology to calculate the conversion rate of C=C double bond after UV curing, verified the correctness of optimal formula. The printing experiments by photosensitive resin and ink included energetic materials were conducted, then lighted the printing model used energetic ink. The results showed that the printed nozzle and pneumatic system were suitable for the printing of liquid materials. The liquidity, levelling property and curing efficiency of photosensitive resin prepared was suitable for printing performance requirements.

Key words light curing molding, pneumatic control, photosensitive resin, energetic material

三维(3D)打印技术不需要制作实物模型,可以极大缩短零件原型的制造时间,降低开发成本。该技术具有成型速度快、精度高、环境友好等优点^[1],可用于新产品开发、复杂形状或不规则零件制造、大型零件制造、模具设计与制造等^[2]。随着增材制造技术的不断发展,使用各种原材料的打印机层出不穷,出现了许多不同的打印技术。

目前,火炸药增材制造领域的研究主要集中在含能油墨配制、含能芯片与传爆网络的打印等方

面^[3],即快速成型中的喷墨打印技术与传统火工技术相结合,将一种火工品中所需的不同含能材料,如起爆药、猛炸药等粘结剂和有机溶剂液化之后装入快速成型机的喷头,按照快速成型原理,将含能材料油墨打印到基片上,然后烘干或采用紫外光固化直接成型^[4]。2015年王景龙^[5]按照3DP快速成型原理,利用3D运动平台和紫外光固化光源组装了3DP打印系统。

本实验设计并构建了适合含能材料挤丝工艺的

喷头和双向可调气路系统,通过选取不同类型低聚物、单体和光引发剂制备光固化树脂,利用红外光谱分析法分析体系中 $C=C$ 双键转化率。含能油墨打印实验和模型打印实验结果表明,制备的光固化树脂流动性、流平性、固化效率等符合打印要求。

1 打印系统的构建

1.1 喷头设计

目前液滴喷射的方式主要有连续喷射和按需喷射^[6]。液滴连续喷射时,通过压电陶瓷对射流施加一定频率的扰动,使射流离散成大小和空间位置均匀的液滴。液滴按需喷射装置的驱动方式主要有压电式、热气泡式和气动式等,在液面上施加瞬时压力,使液体从喷嘴喷出。压电式喷头和热气泡式喷头在工作时对于以含能材料为原料的喷墨打印都存在极大的危险。因此,本研究采用气压提供动力源的针头式喷头,用于含能材料的喷墨打印。设计的液体打印喷头如图 1 所示。

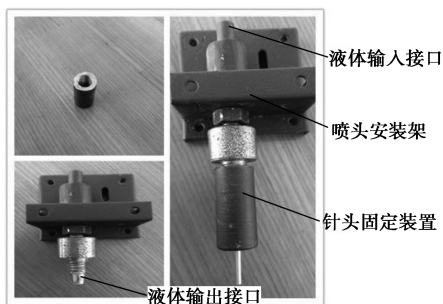


图 1 液体打印喷头示意图

喷头由打印液体输入口、输出口及固定装置组成。输出口可根据打印需要安装不同型号即不同内径的打印针头,固定装置用于固定针头防止针头脱落。

1.2 气路控制设计

采用气压作为动力源,利用气路控制模块对压力进行实时控制,给储液器内部供压,使原材料从打印机喷头均匀流出。气路原件包括过滤减压阀、电气比例阀、电磁换向阀、调速阀、真空发生器和微型气体压力传感器。

气路控制原理:采用数据采集卡和信号调理模块,数据采集卡与上位机配合获取上位机发出的指令信息,通过信号调理模块控制电磁阀,同时采集气体压力传感器的压力信息,再将这些信息传递给信号调理模块,通过信号调理模块调节电气比例阀。

2 光固化树脂配方研究

2.1 药剂

Robert 等^[7]采用含高能炸药或拟高能炸药的生物降解聚合物进行喷墨打印,通过研究论证了喷墨打印工艺的可行性。Ihnen 等^[8]将高分子溶剂和经过细化的纳米黑索金(RDX)混合,对含能油墨的研发和制备工艺进行研究,并用制备的含能油墨打印出纳米级 RDX 图形。

光固化成型技术所用喷射材料即光固化树脂由低聚物、单体、光引发剂和其他助剂组成。树脂配方中单体含量为 40%~80%(wt,质量分数,下同),低聚物含量为 30%~60%,紫外光引发剂含量为 1%~5%,其他助剂含量为 0.2%~10%^[9]。

实验表明,用不同单体和不同类型低聚物制备的光固化树脂更适合于喷墨打印。考虑到树脂固化速率与稀释单体官能度的关系以及低聚物对固化树脂黏度和固化速率的影响,实验选取的药剂如下:

光引发剂 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO);低聚物:脂肪族聚酯丙烯酸树脂(PUA)、环氧丙烯酸树脂(EA);单体:己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、新戊二醇二丙烯酸酯(NPGPA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA);助剂丙酮。

2.2 药剂配比研究

2.2.1 配比实验

影响含能油墨喷墨打印的主要参数为固化效率和打印线的流平程度,通过调整药剂配比并测量打印线固化时间及流平性,选择最优的光固化树脂配比进行打印实验。设计了一系列配方制备光固化树脂,考虑到固化时间及满足喷墨打印的黏度要求,通过实验确定光固化树脂中 TPO 最佳含量为 4%,丙酮最佳含量为 5%。以 HDDA 为单体,在其他组分不变的条件下,选用 18G(内径为 0.84mm)针头打

表 1 低聚物配比实验数据

配方序号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
$w(\text{PUA})/\%$	43	0	5	10	15	10
$w(\text{EA})/\%$	0	43	38	33	28	33
$w(\text{TPO})/\%$	4	4	4	4	4	4
$w(\text{丙酮})/\%$	5	5	5	5	5	5
$w(\text{HDDA})/\%$	48	48	48	48	48	48
固化时间/s	4	3	3	2	2	4
流平性/%	11.9	14.5	13.1	11.1	6.7	16.3

印短直线并用紫外光照射,计算出对应的固化时间和流平性,确定低聚物最佳含量,低聚物配比实验数据如表 1 所示。

由表 1 可知,5[#] 配方最优,即制备的光固化树脂固化时间最短且流平性最低,确定低聚物 PUA 和 EA 的最佳含量分别为 15% 和 28%。在低聚物最佳配比基础上调整各单体比例,进行打印照射实验,计算出对应的固化时间和流平性,以确定单体最佳含量,单体配比实验数据如表 2 所示。

表 2 单体配比实验数据

配方序号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
$w(\text{PUA})/\%$	15	15	15	15	15	15	15	15	15
$w(\text{EA})/\%$	28	28	28	28	28	28	28	28	28
$w(\text{TPO})/\%$	4	4	4	4	4	4	4	4	4
$w(\text{丙酮})/\%$	5	5	5	5	5	5	5	5	5
$w(\text{NPGPA})/\%$	10	10	10	10	10	48	0	0	0
$w(\text{TMPTA})/\%$	10	10	10	10	10	0	48	0	0
$w(\text{HDDA})/\%$	28	0	5	10	15	0	0	48	0
$w(\text{PETA})/\%$	0	28	23	18	13	0	0	0	48
固化时间/s	<2	<1	<1	<1	<2	<2	<2	<2	<1
流平性/%	6.3	7.5	8.0	5.0	7.6	8.0	7.1	6.7	4.0

在综合考虑固化时间和流平性的基础上,从表 2 可知 4[#] 配方最优,确定单体 NPGPA、TMPTA、HDDA、PETA 最佳含量分别为 10%、10%、10%、18%。

2.2.2 红外光谱实验

紫外光固化过程中,体系中 $\text{C}=\text{C}$ 双键转化率决定了固化涂层的大部分性能^[10]。双键转化率越高,在紫外光照能量相同的条件下光固化树脂的固化速率越高,固化硬度越大,因此利用红外光谱技术分析用不同配方制备的光固化树脂的双键转化率,以双键转化率作为光固化树脂固化速率的评价方法。

双键转化率计算方法:红外光谱中, 970cm^{-1} 处是 $\text{C}=\text{C}$ 的面外弯曲振动,其吸收峰强度随着紫外光照射时间延长(辐射能量提高)而减弱,因 $\text{C}=\text{O}$ 键在 1730cm^{-1} 处的吸收峰面积基本不变,故用作参比,目的是消除仪器和样品用量对测定结果的影响。将所制光固化树脂样品进行紫外光辐射固化后,测试树脂膜的红外吸收光谱曲线,通过不同辐射能量下谱带吸收强度比计算双键转换率,计算方法见式(1)^[11]:

$$C_r = \frac{A_o - A_x}{A_o} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_r 为对应条件下光固化树脂的双键转化率,%; A_o 为树脂膜未经紫外光辐射时 970cm^{-1} 处与 1730cm^{-1} 处谱带吸收强度的比值; A_x 为一定时间 t 时经紫外光辐射固化时 970cm^{-1} 处与 1730cm^{-1} 处谱带吸收强度的比值。

分别称取 1mg 用表 2 中 3[#]—5[#] 配方制备的光固化树脂,用紫外光照射 3s, 然后进行红外光谱测试,不同配方制备的光固化树脂固化前后的红外光谱图见图 2—图 4。

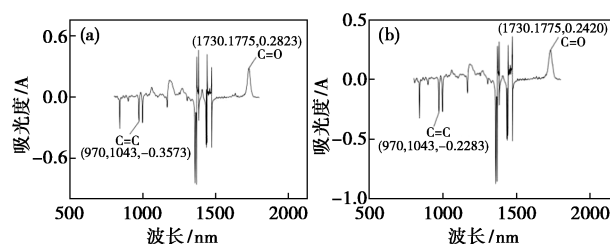


图 2 3[#] 配方制备的光固化树脂固化前后红外光谱图

[(a) 固化前; (b) 固化后]

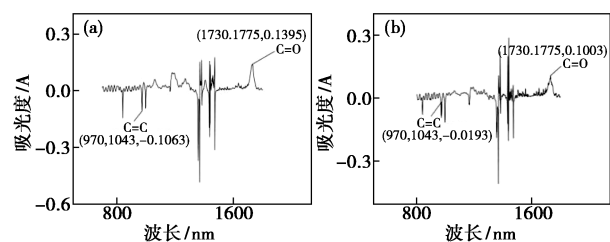


图 3 4[#] 配方制备的光固化树脂固化前后红外光谱图

[(a) 固化前; (b) 固化后]

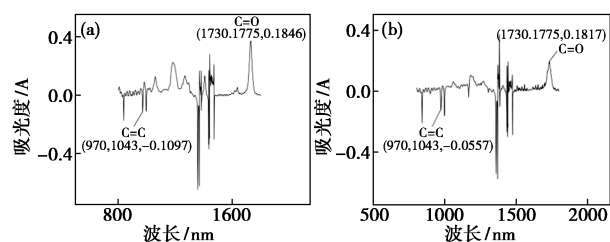


图 4 5[#] 配方制备的光固化树脂固化前后红外光谱图

[(a) 固化前; (b) 固化后]

从表 2 中选取 3[#]—5[#] 配方作为代表性配方,由光固化树脂固化前后的红外光谱图(见图 2—图 4)及公式(1)计算配方中光固化树脂 $\text{C}=\text{C}$ 双键转化率,结果见表 3。

表 3 3[#]—5[#] 配方中光固化树脂 $\text{C}=\text{C}$ 双键转化率

配方序号	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$w(\text{PUA})/\%$	15	15	15
$w(\text{EA})/\%$	28	28	28
$w(\text{TPO})/\%$	4	4	4

续表

配方序号	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$w(\text{丙酮})/\%$	5	5	5
$w(\text{NPGPA})/\%$	10	10	10
$w(\text{TMPTA})/\%$	10	10	10
$w(\text{HDDA})/\%$	5	10	15
$w(\text{PETA})/\%$	23	18	13
双键转化率/ $\%$	19.4	74.6	49.5

由表 3 可知,4[#] 配方制备的光固化树脂双键转化率最高,固化效率最好,进一步验证了 4[#] 配方为最优配方。

3 打印实验

使用 18G 针头,由气路系统提供动力源,紫外光源由 LED 式紫外点光源照射机(深圳市镭龙技术有限公司)发射,光源波长 365nm(与配方中所用光引发剂 TPO 相对应),选用 1[#] 配方制备的光固化树脂进行打印实验。建立打印模型,用 cura 切片软件生成 gcode 文件,控制喷头及紫外光源运动,完成整个层面打印实验。

从打印效果图可知,打印模型的尺寸和图形一定程度上符合模型形状,但是 cura 软件生成的打印路径控制喷头运动时出现交叉运动,严重影响打印精度,不适用于液体打印,因此通过 Visual C++ 6.0 编写程序初步生成适合液体喷射打印的路径,并使用标准 C++ 库 std::fstream() 中的 ofstream 流对象处理文件^[12],将程序的结果输出到指定的 TXT 文本中,直接控制打印机的运动,通过调整程序中的 m, X, Y 等参数确定打印的层数和模型的长宽等。

应用上述程序生成打印路径,在其他条件不变的情况下,分别用制备的光固化树脂和含能油墨(在光固化树脂中加入含能材料乌洛脱品),再次进行打印实验,打印结果如图 5 所示。

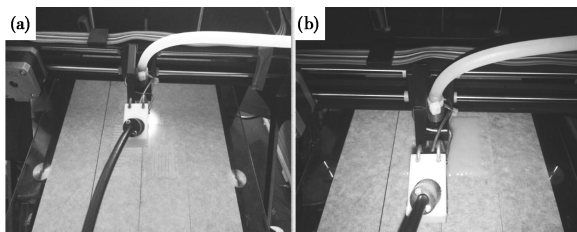


图 5 不同材料的打印效果图

[(a)光固化树脂;(b)含能油墨]

由图 5 可以看出,使用程序生成的路径打印时

精度明显改善,打印出的模型表面平整,基本符合建立的模型。对含能油墨打印的模型进行点火实验,实验结果表明含能油墨打印出的模型燃烧充分且能够完全燃尽,初步验证了含能油墨打印的可行性。

4 结论

(1)传统 3D 打印机使用的切片软件生成的路径不适合液体材料的打印,用自行编写的程序生成的运动路径能根据不同型号针头、不同打印线宽调整打印路径,最终得到良好的打印模型,但要打印复杂或任意形状的模型,程序还需要进一步完善。

(2)通过配比实验确定了光固化树脂的最优配方,光固化树脂的固化速率满足喷墨打印要求,流平性小,打印出的模型成型性较好。

(3)4[#] 配方制备的光固化树脂双键转化率最高,固化效率最好。在光固化树脂中加入含能材料不影响打印效果且固化后的打印件燃烧良好。

参考文献

- [1] Tang Chunyi, Liu Weiqu. Syntheses of novel photosensitive polysiloxanes and their effects on properties of UV-cured epoxy methacrylate coatings[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2010, 7(5): 651-658.
- [2] 王广春,袁圆,刘东旭.光固化快速成型技术的应用及其进展[J].航空制造技术,2011(6):26-29.
- [3] 张金勇.异形结构传爆药装药工艺研究[D].太原:中北大学,2006.
- [4] 张晓婷.用于喷墨打印快速成型技术的纳米铝热剂含能油墨研究[D].南京:南京理工大学,2013.
- [5] 王景龙.3DP 炸药油墨配方设计及制备技术[D].太原:中北大学,2015.
- [6] 黄菲,杨方,罗俊,等.均匀金属液滴喷射微制造技术的研究现状[J].机械科学与技术,2012,31(1):38-43.
- [7] Robert A F, Jacquelyn A B, Matthew E S, et al. Fabrication of polymer microsphere particle standards containing trace explosives using an oil/water emulsion solvent extraction piezoelectric printing process[J]. Talanta, 2008, 76(4): 949-955.
- [8] Ihnen A C, Petrock A M, Chou T, et al. Crystal morphology variation in inkjet-printed organic materials[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(2): 827-833.
- [9] 李剑,王夏琴.发展中的数码喷墨用 UV 固化油墨[J].信息记录材料,2004,35(5):30-34.
- [10] 马国章,吴建兵,许并社.紫外光固化暗反应过程中 C=C 双键转化率的红外光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2010,30(7):1780-1784.
- [11] 马晓旭,魏先福,黄蓓青,等. UV 油墨固化速率的影响因素研究[J].中国印刷与包装研究,2012,4(3):41-46.
- [12] 董志鹏,侯艳书. Visual C++ 编程从基础到应用[M].北京:清华大学出版社,2014:393-395.

收稿日期:2017-07-09

修稿日期:2018-08-29