连续液面成型工艺中约束基底微观特征对阻聚气体传质行为的影响

王权岱*, 梁民, 程林凯, 郭美玲, 李鹏阳, 李淑娟, 李言

西安理工大学机械与精密仪器工程学院, 西安 710048

* E-mail: quandaiw@163.com

收稿日期: 2020-01-20; 接受日期: 2020-02-29; 网络版发表日期: 2020-04-26

国家自然科学基金(批准号: 51775431, 51675422, 51905423)资助项目

摘要 连续液面成型(continuous liquid interface production, CLIP)工艺给3D打印成型速度带来了颠覆性的进步, 为光固化3D打印用于功能零件直接打印提供了可能. CLIP工艺的关键点在于巧妙地利用了氧气对固化过程的阻聚作用, 因而阻聚气体在成型室基底的传质行为是影响阻聚区厚度及其稳定性的关键因素. 本文提出了一种多孔玻璃支撑板+微孔浇注PDMS膜低成本实现阻聚区的方案, 并围绕PDMS特性及基底微观孔隙特征对阻聚氧气在基底传质行为的影响规律进行了系统研究. 在通过分子动力学模拟对PDMS膜的氧扩散系数计算的基础上, 采用COMSOL软件对基底透氧性的影响因素及影响规律进行了数值模拟, 制备了透氧基底, 并搭建了试验装置对基底的透氧性进行了试验测量. 结果表明, PDMS膜具有较好的透氧性, 氧气在PDMS膜中的扩散系数为 $4.018 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; PDMS膜厚度、支撑玻璃基底上的微孔面积率及微孔孔径影响氧气的渗透性, 在满足强度要求的前提下, 通过减小PDMS膜的厚度、增加孔隙面积率或同样面积率条件下减小微孔孔径均有利于提高氧气的透过率. 研究结果可以为约束基底的制备提供工艺改进的方向和理论依据.

关键词 连续液面成型, 扩散系数, 约束基底, 透氧性, 阻聚区

1 引言

快速成型制造技术缩短了从设计思想到实体成型的时间, 可以制造出复杂的形状^[1]. 光固化成型工艺作为快速成型制造领域中最成熟、最早商业化的3D打印技术具有打印精度高、速度快等优点^[2,3]. 因此, 光固化成型技术在医学、航空航天、汽车等领域有着广泛的应用. 固化成型技术可分为扫描式与面曝光成型

技术, 面曝光成型技术中液态光敏树脂通过光源照射经过一系列光聚合反应且一次成型固化零件一个截面最终形成实体零件^[4,5]. 根据光源投影方向的不同, 面曝光成型技术可分为自由式和约束式成型技术^[6,7]. 相较于自由面曝光成型, 约束面曝光成型技术具有材料利用率高、成型质量好、成型速度快、装置简单、不需要额外刮平装置等优点^[8-10]. 然而约束面曝光成型技术存在工艺缺陷, 即固化层与约束基底之间分离时

引用格式: 王权岱, 梁民, 程林凯, 等. 连续液面成型工艺中约束基底微观特征对阻聚气体传质行为的影响. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 1497–1508
Wang Q D, Liang M, Cheng L K, et al. Influence of micro-feature parameters of a constrained substrate on mass transfer of photopolymerization inhibition gas in continuous liquid interface production (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 1497–1508, doi: [10.1360/SST-2020-0020](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0020)

较大的黏附力会导致固化层变形、断裂以及约束基底损坏^[11~14]。

为了克服上述工艺缺陷, 国内外许多学者进行了大量研究^[15~19]。Huang等人^[10]提出延长固化时间提高固化层与打印托板之间的强度; Jin等人^[15]提出一种振动辅助的方法; 德国EnvisionTEC公司开发了Perfactory系统, 该系统通过倾斜树脂槽的方式将固化层与约束基底分离形式由面分离转化为线分离^[16,17]; 美国南加州大学的Zhou等人^[18,19]提出了双通道系统, 该系统使界面分离所需克服的法向固相界面间的黏结力转换成侧向剪切力。上述方法虽然可以减小分离力, 但附加的运动增加了打印时间, 影响了打印效率。解决该工艺缺陷的另一种常用方法是在约束基底底部镀敷中间功能膜层^[11~13](如PDMS膜, Teflon膜), 然而中间功能膜层减小分离力的作用有限, 且中间功能膜层与约束基底的附着能力随着打印次数的增多而降低, 最终导致中间功能膜层的脱落。Tumbleston等人^[20]提出了一种颠覆性的3D打印新技术——连续液面成型工艺(continuous liquid interface production, CLIP), CLIP技术利用氧抑制作用^[21~23], 在约束基底与固化层之间形成一层未固化的液态树脂区(“死区”), 从而将固化层与约束基底之间的分离由固-固分离转变为固-液分离, 使分离力显著减小。利用该工艺可以在不影响工艺可靠性的前提下将传统光固化成型速度提高25~100倍。CLIP工艺显著减小了分离力, 然而对于大面积截面结构的打印, 液态树脂在微间隙的填充速度及光固化反应产生热量造成的温升仍然制约着打印速度和工艺可靠性。Wu等人^[24]受猪笼草口部表面超低黏着能特性的启发, 采用将PDMS膜浸入全氟溶液中24 h制备超低黏着固化界面膜, 减小了垂直方向的黏附和水平方向的流动剪切力, 从而提高了工艺可靠性, 实现了复杂三维零件的快速打印; Walker等人^[25]提出一种大面积高速打印(high-area rapid printing, HARP)工艺, 该工艺采用流动的不混溶氟化油替代氧阻聚区实现CLIP工艺“死区”功能, 同时流动的氟化油构造出滑移界面并可以带走光固化放出的热量, 从而减小了界面黏附和温升, 因而实现了大面积高速打印。

实现阻聚区的关键是制备对固化光源具有高透过率并且对阻聚氧气具有良好渗透性的成型室基底, 而CLIP工艺中所采用的非晶特氟龙薄膜昂贵的价格是工程化应用的障碍。为此, 本文提出一种以多孔玻璃

+微孔浇注PDMS膜作为低成本约束基底实现阻聚区的方案, 并围绕约束基底微观特征影响氧气透过率的规律进行数值模拟和试验研究, 旨在揭示基底特征影响阻聚氧气传质行为的机理, 从而为成型室透氧基底的制备提供优化的方向和理论依据。

2 CLIP工艺中阻聚区的形成机理

图1为CLIP技术的原理示意图。首先, 通过切片软件将打印零件切成二维图像, 通过DLP投影仪将二维切片图像投影至约束基底上表面, 与此同时, 氧气通过氧气仓扩散至约束基底上的光敏树脂中, 用以形成氧阻聚区。氧气抑制光敏树脂固化的基本机理在于, 在聚合反应中, 氧气与光敏树脂中光引发剂分解的自由基结合, 生成比较稳定的过氧化物, 造成了自由基的消耗, 降低了聚合反应的速率。自由基与氧气的反应速率比与单体分子的聚合反应速率快 $10^4 \sim 10^5$ 倍。因此, 当存在氧气时, 自由基与氧气会快速反应, 从而抑制了聚合反应的发生^[26]。氧气在光敏树脂中的浓度随着扩散距离的增加而减小, 当自由基光敏树脂聚合能力大于氧气对自由基的抑制作用时, 聚合反应开始。在氧气被全部消耗而自由基仍存在的临界距离, 固化反应开始, 该临界距离即为氧阻聚区厚度 H ^[20]:

$$H = C \left(\frac{D_{O_2}}{\varphi_0 \alpha_{PI}} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

式中, φ_0 为单位时间单位面积入射光子数量; α_{PI} 为光引发剂浓度和波长相关吸收率乘积; D_{O_2} 为树脂反应活

图1 (网络版彩图) CLIP工艺原理图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of CLIP process.

性; C 为比例常数.

根据氧气拟制聚合反应的机理, 成型区氧气的浓度决定了所消耗的自由基的多少, 比如氧气浓度增加时, 将消耗更多的自由基, 相当于降低了光引发剂的有效浓度, 即式(1)中的 α_{PI} 减小, 因而阻聚厚度增大. 可见, 基底的透氧性是影响阻聚区的主要因素之一. 在多孔玻璃支撑体+微孔浇注PDMS膜构成的约束基底条件下, PDMS膜的特性及约束基底微观特征会影响约束基底的透氧性, 因此, 需要对影响阻聚氧气透过基底的传质行为的因素及影响规律进行研究.

3 氧气通过约束基底传质的数值模拟

3.1 氧气在PDMS膜扩散系数的分子动力学计算

本文提出的实现阻聚区的基底方案中, 选择兼备无机与有机材料性能、具有低表面活化能、气体渗透性强、高透光性的PDMS膜作为透氧窗. 浇注在支撑玻璃微孔的PDMS及基底表面的PDMS膜层均是阻聚氧的传质通道, 因此阻聚氧气在基底传质的数值模拟中, 氧气在PDMS膜的扩散系数是关键参数之一. 因此首先通过分子动力学方法对氧气在PDMS膜中的扩散系数进行计算.

动力学软件Materials Studio中的Discover模块可以用于计算气体的扩散系数^[27]. 本文首先构建了PDMS和氧分子, 通过Discover中Minimizer模块进行分子优化用来降低非键参数(库仑相互作用和范德华力)的相互作用, 并通过Amorphous cell中的Construction功能建立一个包含10个PDMS和5个氧气分子的边长为21.98 Å的立体型周期性晶胞, 仿真温度设定为29 K, 初始密度为0.95 g/cm³. 同样对建立的立体型周期性晶胞进行能量最小化优化, 以获得最接近实验的分子结构.

本文采用微正则系综(micro-canonical ensemble, NVE)进行动力学模拟, 相对于正则系综(canonical ensemble, NVT)而言, NVE系统具有不被系统热力学干扰的特性. 模拟中时间步长为1.0 fs, 时间步数为5000. 图2给出了利用NVE系统实现周期性立方体晶胞平衡时, 相关参数随时间变化达到平衡的过程. 图2(a)中显示的是平衡晶胞过程中非键能与势能随迭代时间增大而趋于定值的过程, 当该能量值稳定不变时, 表明NVE系统达到平衡; 图2(b)中表示的是NVE系统平衡晶胞

过程中系统温度随迭代时间的变化, 可以看出随着迭代时间的增加, 系统温度逐渐增大至平衡值.

图3(a)下部为氧气分子与PDMS分子, 构建立体型周期性晶胞后进行一次结构优化, 目的是降低初始状态的势能, 以得到接近实际状态的氧气分子与PDMS分子混合的无定形立方体周期性晶胞, 作为模拟氧气分子在PDMS膜中的扩散模型(图3(a)上部). 通过对氧气在PDMS中扩散的均方位移来估算扩散系数. 采用Discover Analysis工具得到立体周期性晶胞中氧气分子的均方位移见图3(b). 在此基础上, 通过爱因斯坦方程分析氧气分子的均方位移得到氧气分子在PDMS膜中的扩散系数:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{t} \right) [r(t) - r(0)]^2, \quad (2)$$

式中, $r(0)$ 代表氧气分子初始位置, $r(t)$ 代表 t 时刻氧气分子到达位置, $[r(t) - r(0)]$ 代表 t 时刻内分子的扩散距离.

式(2)中的微分部分可近似表示均方位移随时间变化曲线的斜率, 因此可以画出均方位移随时间变化的曲线(图3(b)), 直线方程拟合曲线为

$$y = 24.1124x - 2.9394, \quad (3)$$

其中, 斜率 a 为 $24.1124 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 根据爱因斯坦方程可得到扩散系数 $D = \frac{a}{6} = 4.018 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

3.2 氧气在约束基底传质仿真的计算模型

基底微观孔隙特征及PDMS特性影响阻聚区的氧气浓度分布, 从而影响阻聚区的厚度及稳定性. 因此通过COMSOL软件对基底微观特征影响透氧性能的规律进行了仿真计算. 本文的约束基底方案是直接将PDMS膜浇注到多孔玻璃微孔中, 氧气从PDMS膜浇注到微孔的下表面流入, 从PDMS膜上表面流出. 所建模型如图4所示.

采用COMSOL软件中的稀物质传递模块进行仿真, 其中, 多孔玻璃和PDMS膜长度为58 mm, PDMS膜密度为970 kg/m³, 基底下氧气浓度恒为20 mol/m³, 氧气在PDMS膜中的扩散系数为 $4.018 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 网格采用正方形网格, 网格边长尺寸为50 μm, 求解器采用瞬态研究, 时间步为500 s, 步长为1. 改变多孔玻璃微孔尺寸、面积率以及PDMS膜厚进行计算, 研究基

图2 (网络版彩图)NVE系统非键参数和温度随时间的变化图。(a) 非键能和势能随时间的变化图; (b) 温度随时间的变化图
Figure 2 (Color online) Variation curves of non-bond parameters and temperature versus time in NVE ensemble. (a) Time dependence of non-bond energy and potential energy; (b) temperature versus time.

图3 (网络版彩图)氧气分子在PDMS膜中的模型及均方位移。(a) 氧分子扩散模型, 上: 经过结构优化得到的接近实际状态的分子结构; 下: PDMS和O₂分子结构; (b) 均方位移与拟合曲线

Figure 3 (Color online) Model mean square displacement of oxygen molecular diffusion in PDMS membrane. (a) Oxygen molecule diffusion model, top: molecular structure close to actual state obtained by structural optimization; bottom: molecular structures of PDMS and oxygen; (b) mean square displacement and fitting curve.

底参数对透氧性的影响规律。

3.3 仿真结果及分析

(1) PDMS膜厚对氧气传质的影响

为了研究PDMS膜厚度 h 对约束基底透氧率的影响规律, 厚度分别取1, 1.5, 2, 3 mm进行计算, 其他参数如下: 支撑玻璃微孔孔径为50 μm , 支撑玻璃厚度为2 mm, 微孔面积为0.345。氧气在基底浓度分布云图如图5所示。为了得到透过约束基底的氧气在成型室侧

的浓度, 提取了约束基底上表面的氧气浓度数据, 不同厚度PDMS膜时约束基底上表面氧气浓度如图6所示。

由图5可知, 氧气入口端氧气浓度最大。随着氧气在Y方向上扩散, 氧气浓度逐渐减小, 在远离氧气入口端处, 氧气浓度接近于0。由图6(a)可知, 随着PDMS膜厚度的增加, 透过约束基底聚集到基底上表面的氧气浓度减小, 透过微孔正上方的氧气浓度最大, 但透过基底后会向周围扩散。PDMS膜厚为1 mm时, 透过率最大为24.0%, 当PDMS膜厚度为3 mm时, 透过率仅为

图 4 (网络版彩图)约束基底透氧仿真模型

Figure 4 (Color online) Simulation model of oxygen diffusion through constrained substrate.

1.5%. 可见, PDMS膜厚对透氧性有显著影响, 实际应用中, 在满足强度等要求前提下应减小PDMS膜的厚度.

(2) 基底微孔孔径对氧气传质的影响

为了研究微孔孔径 D 对约束基底透氧性的影响规律, 在保证微孔面积率相同的情况下, 建立了微孔孔径分别为50, 100, 200, 400 μm 的基底进行仿真分析, 其他参数: PDMS膜厚为1 mm, 支撑玻璃厚度为2 mm, 微孔面积率为0.345. 氧气在基底的浓度分布云图如图7所示, 提取了约束基底上表面的氧气浓度数据, 不同孔径时约束基底上表面透氧浓度如图8所示.

由图7可知, 面积率相同, 随着孔径的增大, 约束基底上表面透氧浓度差变大. 由图8(a)可知, 孔径越小, 约束基底上表面透氧浓度曲线越平整, 有利于形成稳定平滑的阻聚区. 当孔径为50 μm 时, 在微孔正上方氧气浓度透过率最大为24%, 当孔径为400 μm 时, 氧气浓度透过率最大为31.5%, 然而随着孔径增大, 约束基底上表面氧气浓度差增大, 该氧气浓度曲线分布不利于形成稳定平滑的阻聚区. 由图8(b)可知, 面积率相同,

图 5 (网络版彩图)不同PDMS膜厚 h 时约束基底透氧云图. (a) $h=1$ mm; (b) $h=1.5$ mm; (c) $h=2$ mm; (d) $h=3$ mm

Figure 5 (Color online) Oxygen concentration distribution contour through constrained substrate under different PDMS film thickness h . (a) $h=1$ mm; (b) $h=1.5$ mm; (c) $h=2$ mm; (d) $h=3$ mm.

图 6 (网络版彩图)不同PDMS膜厚条件下约束基底上表面透氧浓度曲线图和平均氧气浓度. (a) 上表面氧气浓度分布; (b) 上表面平均氧气浓度值

Figure 6 (Color online) Oxygen concentration distribution and oxygen mean concentration on upper surface of constrained surface under different PDMS film thickness. (a) Oxygen concentration distribution on upper surface of constrained substrate; (b) mean oxygen concentration on upper surface.

图7 (网络版彩图)相同面积率、不同孔径 D 时约束基底透氧云图. (a) $D=50\ \mu\text{m}$; (b) $D=100\ \mu\text{m}$; (c) $D=200\ \mu\text{m}$; (d) $D=400\ \mu\text{m}$
 Figure 7 (Color online) Oxygen concentration distribution contour through constrained substrate under conditions with different micro-pore diameter D and the same area ratio. (a) $D=50\ \mu\text{m}$; (b) $D=100\ \mu\text{m}$; (c) $D=200\ \mu\text{m}$; (d) $D=400\ \mu\text{m}$.

图8 (网络版彩图)不同微孔孔径条件下约束基底上表面透氧浓度曲线图和平均氧气浓度. (a) 上表面氧气浓度分布; (b) 上表面平均氧气浓度值
 Figure 8 (Color online) Oxygen concentration distribution and mean oxygen concentration on upper surface of constrained surface under different micro-pore diameter. (a) Oxygen concentration distribution on upper surface of constrained substrate; (b) mean oxygen concentration on upper surface.

随着孔径增大, 透过约束基底的平均氧浓度减小, 即透过约束基底的总氧浓度减小, 其原因可以根据伯努利方程解释. 因为当其他条件相同时, 孔径越小, 流速越大, 氧气渗透的距离越大, 最终导致氧气扩散至阻聚区的浓度增加. 因此, 在面积率相同时, 小孔径有利于形成稳定平滑和厚度更大的阻聚区, 从而提高工艺可靠性和打印速度.

(3) 基底微孔面积率对氧气传质的影响

为了研究面积率 δ 对约束基底透氧率的影响规律, 建立了面积率分别为0.172, 0.258, 0.345, 0.431的计算模型进行仿真分析, 其他参数: 支撑玻璃微孔孔径为 $100\ \mu\text{m}$, PDMS膜厚为 $1\ \text{mm}$, 支撑玻璃厚度为 $2\ \text{mm}$, 氧气在基底的浓度分布云图如图9所示, 提取约束基底上表面的氧气浓度数据, 不同面积率时约束基底上表面透氧浓度如图10所示.

由图9可知, 约束基底上表面在微孔正上方氧气浓

度最大, 在远离微孔处, 氧气浓度接近于0. 由图10(a)可知, 孔径相同, 随着面积率的增加, 由于孔密度增加, 透过约束基底在成型室一侧的氧气浓度增加, 同时均匀性也变好. 由图10(b)可知, 随着面积率的增加, 透过约束基底的平均氧气浓度增大, 即透过约束基底的总氧气浓度增加. 可见, 面积率增大有利于稳定平滑和厚度更大的阻聚区的形成, 为打印大面积零件提供有利条件. 当然, 由于玻璃基底需要完成对膜的支撑作用, 对强度有一定要求, 过大的微孔面积率会影响玻璃基底的强度, 实际应用中, 需要综合考虑对阻聚区和支撑强度的要求.

4 实验研究

为了验证仿真得到的约束基底对透氧性能的正确性, 对不同约束基底微观特征参数下透氧性进行了试

图 9 (网络版彩图)相同孔径、不同面积率 δ 时约束基底透氧云图. (a) $\delta=0.172$; (b) $\delta=0.258$; (c) $\delta=0.345$; (d) $\delta=0.431$

Figure 9 (Color online) Oxygen concentration distribution contour through constrained substrate under conditions with different area ratio δ and the same micro-pore diameter. (a) $\delta=0.172$; (b) $\delta=0.258$; (c) $\delta=0.345$; (d) $\delta=0.431$.

图 10 (网络版彩图)不同微孔面积率条件下约束基底上表面透氧浓度曲线图和平均氧气浓度. (a) 上表面氧气浓度分布; (b) 上表面平均氧气浓度值

Figure 10 (Color online) Oxygen concentration distribution and mean oxygen concentration on upper surface of constrained surface under different area ratio. (a) Oxygen concentration distribution on upper surface of constrained substrate; (b) mean oxygen concentration on upper surface.

验测量.

(1) 透氧性测量方法及装置

本文所采用的基底透氧性测量原理示意图及测量装置如图11所示, 进气孔与工业氧气瓶相连为约束基底透氧窗提供持续的氧气来源, 排气孔2与U型压力计相连来测量下方进气仓的压强, 排气孔1与大气相通, 使上方气仓的压强稳定在大气压强0.1 MPa, 透过约束基底的氧气浓度通过外接氧浓度测试仪测出, 实验时, 同时打开排气孔1和排气孔2, 工业氧气瓶中的氧气从进气孔进入, 下方进气仓内的压强通过调节氧气瓶的压力阀和观测U型压力计的液面高度差控制通入氧气的压强为0.3 MPa, 用氧浓度测试仪记录上方气仓的平均氧浓度. 氧气浓度采用便携式氧气检测仪(PLT-BX-02, 深圳市普利通电子科技有限公司)测量, 测量精度: 0.01%.

(2) 透氧基底制备

石英玻璃由宏典石英制品有限公司提供, 微孔阵

列通过纳米激光加工方法得到, 激光波长: 532 nm, 功率: 12 W, 重复频率: 10~100 KHz, 重复定位精度: 5 μm , 所制备的透氧基底如图12所示. 首先, 通过超声波清洗机将多孔玻璃支撑板清洗15分钟, 以去除支撑板上的杂质. PDMS膜的制备采用液态浇铸法, 主要工艺流程如下: 首先, 将PDMS胶按预聚物(Sylgard-184, 道康宁, 美国)与固化剂以10:1的质量比充分混合; 然后, 将混合好的PDMS胶直接浇铸到多孔玻璃中, 在多孔玻璃上方设置不同高度的垫片, 用已得到不同厚度的PDMS膜和约束基底, 将上述约束基底放入抽真空机抽真空30分钟, 直到约束基底中的气泡被完全抽离; 最后, 将此约束基底在烘干机上加热固化30分钟, 固化温度设置为75 $^{\circ}\text{C}$, 待约束基底冷却后, 采用刀具将其分离.

所制成的约束基底参数如下: 多孔玻璃边长为 60 mm $\times$ 60 mm, 厚度为2 mm, 微孔直径 D 分别为400, 600和800 μm , W 为孔间距, 微孔的疏密程度用 D/W 表

图 11 (网络版彩图) 基底透氧性测量原理及装置. (a) 测量原理示意图; (b) 测量装置

Figure 11 (Color online) Measuring principle and instrument of oxygen permeability of the substrate. (a) Schematic diagram of measuring principle; (b) measuring instrument.

示. 实验中采用微孔孔径分别为400, 600和800 μm 不同疏密程度的孔, 微孔面积率 δ 为0.0314, 0.014, 0.00785, 0.00502. 需要说明的是, 由于制备工艺限制, 所制备的微孔孔径比较大, 同时计算中考虑计算能力和计算效率, 采用的是二维模型, 面积率与实验中有差别. 然而, 仿真结果中的趋势均通过实验定性地得到了验证.

(3) 试验结果及分析

首先验证仿真中PDMS膜厚度对约束基底透氧性的规律, 采用图11中的测氧装置测量厚度为1, 1.5, 2, 3 mm的PDMS膜对约束基底透氧性的影响规律, 微孔孔径为400 μm , 微孔面积率 δ 为0.0314, 测试结果如图13所示, 实验测得的氧气浓度为空气中氧气所占的体积分数.

由图13可以看出, 在氧气扩散的初期, PDMS膜厚度对基底透氧性的影响并无规律, 其原因是氧气的扩散需要一个过程, 起初测量的氧浓度实际上就是空气中的氧浓度. 随着时间的推移, 不同膜厚基底的透氧性表现出明显差异, 1 mm PDMS膜透过约束基底的平均氧气浓度最大, 透过基底的氧气浓度随PDMS膜厚

图 12 (网络版彩图) 制备的透氧基底. (a)和(b) 微孔阵列的石英玻璃基底; (c) 通过在微孔中浇铸PDMS制备的透氧基底; (d) 微结构分布示意图

Figure 12 (Color online) Fabricated constrained substrate with oxygen permeability. (a) and (b) Fabricated quartz glass with micro-pore array; (c) fabricated constrained substrate with oxygen permeability by injecting PSMD liquid into the micro-pore; (d) schematic of micro-features distribution and parameters.

图 13 (网络版彩图) 不同PDMS膜厚时基底透氧性测量结果

Figure 13 (Color online) Measuring results of oxygen permeability of substrate under different PDMS film thickness.

度增加而减小, 实验测量结果与仿真结果吻合. 因此, 在实际应用中, 在满足强度等其他要求条件下, 应尽量减小 PDMS膜的厚度以得到更好的透气性能.

为了验证相同面积率、不同微孔孔径对约束基底透氧性的规律, 选择微孔面积率为0.0314和0.014的多

孔玻璃, 微孔孔径为400, 600和800 μm , PDMS膜厚度为1 mm, 测试结果如图14所示。

由图14可以看出, 同样在起始阶段, 孔径对氧气扩散的影响无明显规律, 但是随着时间推移, 孔径差异的影响显现出来, 微孔孔径为400 μm 的约束基底透过的平均氧浓度最大, 而孔径为800 μm 的基底上方平均氧浓度最小, 实验测量的结果与仿真结论一致。说明面积率相同的条件下, 减小微孔孔径更有利于氧气的渗透。其原因可以由伯努利方程解释。当压力一定时, 多孔玻璃孔径越小, 氧气流动的流速越大, 从而氧气渗透的距离越大, 最终导致氧气扩散至阻聚区的浓度增加。因此在基底制备时, 同一面积率下, 减小微孔孔径有利

于氧气的渗透。微孔孔径减小也有利于光的透过以及避免微孔形成的附加结构^[26], 因此, 透氧性与透光性对微孔孔径的要求并不矛盾, 当然, 减小微孔孔径对制备工艺提出了更高要求。

为了验证相同孔径、不同面积率对约束基底透氧性的规律, 选择微孔面积率为0.0314, 0.014, 0.00785, 0.00502的多孔玻璃, 微孔孔径为400 μm 和600 μm , PDMS膜厚为1 mm, 测试结果如图15所示。

由图15可以明显看出, 氧气在基底扩散达到稳定阶段时, 基底透氧性随面积率的增大而增大; 对于孔径为400 μm 的基底, 当面积率为0.0314时, 透过基底到达基底上方的氧气体积浓度约为31.5%, 当面积率为

图 14 (网络版彩图)相同面积率、不同微孔孔径时基底透氧性测量结果. (a) 面积率 $\delta=0.0314$; (b) $\delta=0.014$

Figure 14 (Color online) Measuring results of oxygen permeability of substrate under conditions with different micro-pore diameter and the same area ratio. (a) Area ratio $\delta=0.0314$; (b) $\delta=0.014$.

图 15 (网络版彩图)相同孔径、不同面积率时约束基底透氧图. (a) 孔径 $D=400 \mu\text{m}$; (b) $D=600 \mu\text{m}$

Figure 15 (Color online) Measuring results of oxygen permeability of substrate under conditions with different area ratio and the same micro-pore diameter. (a) Diameter $D=400 \mu\text{m}$; (b) $D=600 \mu\text{m}$.

0.00502时, 基底上方氧气体积浓度约为25.8%; 对于孔径为600 μm 的基底, 相应面积率下基底上方氧气浓度均比400 μm 的基底略低. 实验结果与仿真结论吻合较好, 同时微孔密度大有利于改善光源透过基底在成型区光强的均匀性^[25], 因此, 在制备基底时, 在工艺允许并满足支撑强度要求的条件下, 应提高微孔阵列的密度.

5 结论

本文针对CLIP工艺存在的由于成本高而难以实现大规模工程化应用的问题, 提出了一种多孔石英玻璃+微孔浇注PDMS膜的低成本实现阻聚区的约束基

底方案, 围绕约束基底特征对透氧性能进行了数值模拟, 并通过实验测量定性地对仿真结论进行了验证, 研究结果可以为约束基底的制备提供工艺改进的方向和理论依据. 主要结论如下:

(1) 本文提出的约束基底方案具有较好的透氧性, 能够满足形成阻聚区对透氧性的要求;

(2) PDMS膜厚度显著影响约束基底透氧性能, 在满足强度要求前提下, 应尽量减小膜的厚度, 另外, 通过表面改性或优化膜的制备工艺以提高膜的透氧系数也是有效的手段和课题接下来的研究内容;

(3) 约束基底微观特征影响基底的透氧性能, 透氧性随微孔面积率增大而增大, 当面积率相同时, 减小微孔孔径有利于改善基底透氧性.

参考文献

- Emami M M, Barazandeh F, Yaghmaie F. Scanning-projection based stereolithography: Method and structure. *Sens Actuat A-Phys*, 2014, 218: 116–124
- Li D C, Lan H B, Lu B H. Micro-and nanoscale 3D printing (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2015, 45: 919–940 [兰红波, 李涤尘, 卢秉恒. 微纳尺度3D打印. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 919–940]
- Vaezi M, Seitz H, Yang S. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies. *Int J Adv Manuf Technol*, 2013, 67: 1721–1754
- Pan Y, He H, Xu J, et al. Study of separation force in constrained surface projection stereolithography. *Rapid Prototyping J*, 2017, 23: 353–361
- Ha Y M, Park I B, Kim H C, et al. Three-dimensional microstructure using partitioned cross-sections in projection microstereolithography. *Int J Precis Eng Manuf*, 2010, 11: 335–340
- Lian Q, Yang F, Xin H, et al. Oxygen-controlled bottom-up mask-projection stereolithography for ceramic 3D printing. *Ceramics Int*, 2017, 43: 14956–14961
- Gibson I, Rosen D W, Stucker B. Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing. New York: Springer, 2015
- Zhou C, Ye H, Zhang F. A novel low-cost stereolithography process based on vector scanning and mask projection for high-accuracy, high-speed, high-throughput, and large-area fabrication. *J Computing Inf Sci Eng*, 2015, 15: 011003
- Liravi F, Das S, Zhou C. Separation force analysis and prediction based on cohesive element model for constrained-surface stereolithography processes. *Comput-Aided Des*, 2015, 69: 134–142
- Huang Y M, Jiang C P. On-line force monitoring of platform ascending rapid prototyping system. *J Mater Processing Tech*, 2005, 159: 257–264
- Pan Y, Zhou C, Chen Y. A fast mask projection stereolithography process for fabricating digital models in minutes. *J Manufacturing Sci Eng*, 2012, 134: 051011
- Chen Y, Zhou C, Lao J Y. A layerless additive manufacturing process based on CNC accumulation. *Rapid Prototyping J*, 2011, 17: 218–227
- Pan Y Y, Chen Y, Zhou C. Fast recoating methods for the projection-based stereolithography process in micro- and macro-scales. In: Proceeding of Solid Freeform Fabrication Symposium. Austin, 2012. 846–862
- Ye H, Venkateswaran A, Das S, et al. Investigation of separation force for constrained-surface stereolithography process from mechanics perspective. *Rapid Prototyping J*, 2017, 23: 696–710
- Jin J, Yang J F, Mao H C, et al. A vibration-assisted method to reduce separation force for stereolithography. *J Manuf Process*, 2018, 8: 793–801
- Srivatsan T S, Sudardhan T S. Additive Manufacturing: Innovations, Advances, and Applications. New York: Taylor & Francis Group, 2016
- Wang Y Q, Jia Z Y, Zhao W H, et al. The key technology and research status of mask projection stereolithography (in Chinese). *Mach Des Res*, 2009, 25: 96–100 [王伊卿, 贾志洋, 赵万华, 等. 面曝光快速成形关键技术及研究现状. 机械设计与研究, 2009, 25: 96–100]

- 18 Cheng Y L, Li M L, Lin J H. Development of dynamic mask photolithography system. In: Proceedings of the 2005 IEEE International Conference on Mechatronics. Taipei, 2005. 467–471
- 19 Zhou C, Chen Y, Yang Z, et al. Digital material fabrication using mask-image-projection-based stereolithography. *Rapid Prototyping J*, 2013, 19: 153–165
- 20 Tumbleston J R, Shirvanyants D, Ermoshkin N, et al. Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science*, 2015, 347: 1349–1352
- 21 Vitale A, Quaglio M, Chiodoni A, et al. Oxygen-inhibition lithography for the fabrication of multipolymeric structures. *Adv Mater*, 2015, 27: 4560–4565
- 22 Ligon S C, Husár B, Wutzel H, et al. Strategies to reduce oxygen inhibition in photoinduced polymerization. *Chem Rev*, 2014, 114: 557–589
- 23 Wang Q, Sun Y, Guo B, et al. CFD analysis and prediction of suction force during the pulling-up stage of the continuous liquid interface production process. *AIP Adv*, 2019, 9: 015225
- 24 Wu L, Dong Z, Du H, et al. Bioinspired ultra-low adhesive energy interface for continuous 3D printing: Reducing curing induced adhesion. *Research*, 2018, 2018: 4795604
- 25 Walker D A, Hedrick J L, Mirkin C A. Rapid, large-volume, thermally controlled 3D printing using a mobile liquid interface. *Science*, 2019, 366: 360–364
- 26 Wang Q D, Liang M, Shi B H, et al. Influence of micro-pores in substrate on light transmittance in constraint surface projection stereolithography process (in Chinese). *Acta Photonica Sin*, 2020, 49: 0124001 [王权岱, 梁民, 史卜辉, 等. 约束投影成型基底微观特征对透光性的影响. *光子学报*, 2020, 49: 0124001]
- 27 Tao C G, Feng H J, Zhou J, et al. Molecular simulation of oxygen adsorption and diffusion in polypropylene (in Chinese). *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, 25: 1373–1378 [陶长贵, 冯海军, 周健, 等. 氧气在聚丙烯内吸附和扩散的分子模拟. *物理化学学报*, 2009, 25: 1373–1378]

Influence of micro-feature parameters of a constrained substrate on mass transfer of photopolymerization inhibition gas in continuous liquid interface production

WANG QuanDai, LIANG Min, CHENG LinKai, GUO MeiLing, LI PengYang,
LI ShuJuan & LI Yan

School of Mechanical and Precision Instrument Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China

The continuous liquid interface production (CLIP) process has dramatically improved the fabrication speed of 3D printing technology, which makes it possible for Stereolithography to be used for direct manufacturing of functional parts. The effect of the CLIP process is significant owing to the skillful application of the photopolymerization inhibition effect of oxygen; therefore, the mass transfer behavior of the oxygen across the substrate is the key factor affecting the thickness and stability of the inhibition zone. In this paper, a low-cost scheme for a constrained substrate with good oxygen permeability that is made of PDMS membrane has been proposed, and the paper focuses on the effect of PDMS membrane and microscopic pore characteristics on the oxygen mass transfer behavior in the substrate. Based on the calculation result of the oxygen-diffusion coefficient in the PDMS membrane through molecular dynamics simulation, the influencing factors and laws of oxygen permeability of substrate are numerically studied using COMSOL software. The substrates with oxygen permeability that was measured based on the constructed experiment device were fabricated. The results show that the PDMS membrane possesses good oxygen content and the diffusion coefficient of the content in the PDMS film is $4.018 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. The thickness of the PDMS film and the area ratio and diameter of the micro-pores in the supporting glass substrate affect the oxygen permeability. Reducing the thickness of the PDMS film, increasing the pore-area ratio, and reducing the micro-pore diameter facilitate the oxygen permeability improvement under the premise of meeting the strength requirements. The research results can provide process improvement direction and theoretical basis for the preparation of constrained substrates.

continuous liquid interface production, diffusion coefficient, constrained substrate, oxygen permeability, inhibition zone

doi: [10.1360/SST-2020-0020](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0020)