http://pmse.scu.edu.cn

墨水直书写光固化金属3D打印用光敏树脂的合成与性能

袁钧钊，卫 国，刘 仁
（江南大学 化学与材料工程学院，江苏 无锡 214122）

摘要：基于墨水直书写（DIW）的光固化金属3D打印因其优异的实时保型能力而受到广泛关注，其中作为关键组分的光敏树脂对金属打印浆料的可打印性和打印工件的性能具有重要影响。为探明其对光固化金属3D打印的影响规律，文中合成了多种不同结构的光敏树脂，并与金属粉末配置成一系列的光固化浆料，系统研究了树脂结构对浆料流变性能、固化行为、烧结过程和成型工件性能的影响。结果表明，树脂中侧羟基结构作为锚固基团可增强树脂基体与金属的相互作用，而苯环结构的存在可提高墨水黏度，二者均有利于获得高稳定性的金属浆料。苯环结构在脱脂过程中形成大量残炭，会显著降低打印工件性能。综合上述影响因素，得到了具有最佳综合性能的以RA-GMA为基体树脂的光固化铜3D打印浆料，该浆料具有良好的稳定性和可打印性，打印工件烧结后的拉伸强度可达到105.47 MPa，热导率达到203.88 W/(m·K)。

关键词：光敏树脂；直接墨水书写；金属浆料
中图分类号：TQ324.8 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）06-0133-11

与传统的材料成型方式[1,2]不同，增材制造（3D打印）是一种兼具灵活性和简便性的成型方法[3-6]。以金属粉末作为原料的金属3D打印目前也引起了广泛的关注。主流的3D打印技术，如选择性激光熔融（SLM）[7,8]、电子束熔融（EBM）[9,10]、选择性激光烧结（SLS）[11,12]等，都是通过高能激光束对金属粉末进行逐层熔融和烧结实现工件成型，然而，这些方法均需要在氮气保护下的惰性环境中实现，由于其需要高能激光束和苛刻的惰性环境[13]，设备的维护成本很高。

为了克服这些问题，一些学者提出了熔融沉积成型（FDM）[14]、黏结剂喷射（BJ）[15]等技术，这些技术不再需要高能激光和苛刻的制造环境，而是通过高分子聚合物辅助固化成型，然而其固化缺乏时效性，易导致打印生坯的变形。为了实现工件在打印过程中的高形状保真，Guo等[16,17]在DIW打印过程中原位UV辐照固化实现浆料的高形状保真。然而，金属粉末和光敏树脂配置成的浆料显示出复杂的性能，且光敏树脂种类繁多，不同的光敏树脂配置的浆料差异巨大[18]。目前，光敏树脂的结构对于浆料和工件的性能影响尚未可知。

在本文中，设计并合成了多种不同结构的光敏树脂，将其与铜粉、光引发剂等组分混合，制备成光敏金属浆料，实现了在UV光实时辐照下的DIW增材制造；系统研究了不同结构的光敏树脂对浆料流变性能、固化行为、烧结过程和成型工件性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

蓖麻油酸（RA）、甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）、丙烯酸（AA）、催化剂三苯基膦（TPP）、阻聚剂4-甲氧基苯酚（MEHQ）：由上海阿达玛斯试剂有限公司提供；油酸（OA）：购自国药集团化学试剂有限公司；辛酸（CA）：购自西格玛奥德里奇(上海)贸易

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0096
收稿日期：2023-07-18
通讯联系人：刘仁，主要从事光聚合基础、材料及应用技术研究，E-mail: liuren@jiangnan.edu.cn

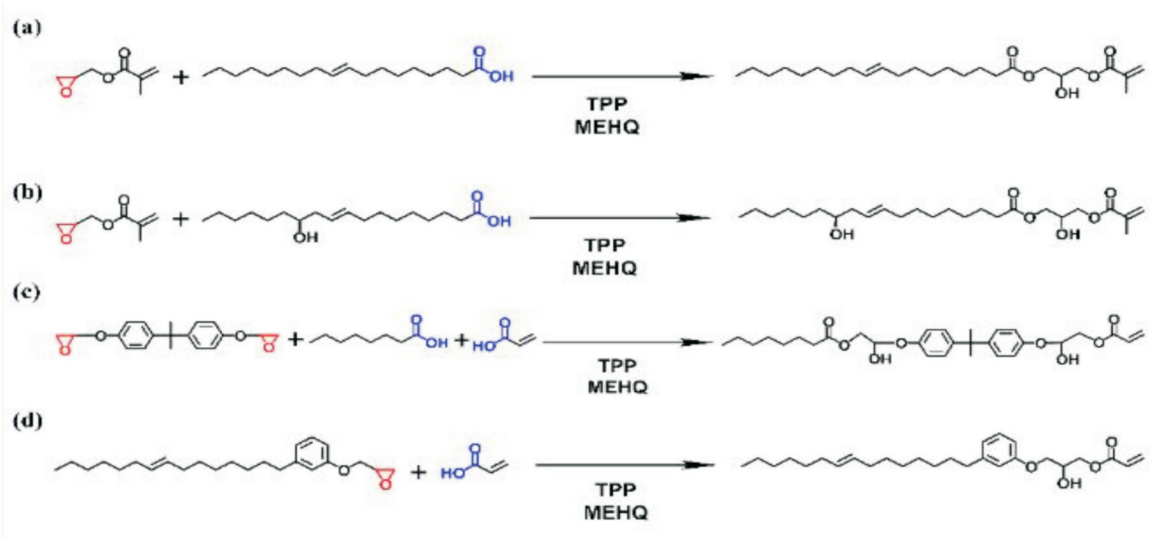


Fig. 1 Synthetic routes of photosensitive resins with different structures: (a) OA-GMA; (b) RA-GMA; (c) DEGBA-AA-CA; (d) ECN-AA

Tab. 1 Composition of the slurries

Component/%	Cu-OG	Cu-RG	Cu-DAC	Cu-EA
w(DPHA)	3	3	3	3
w(OA-GMA)	8	0	0	0
w(RA-GMA)	0	8	0	0
w(DGEBA-AA-CA)	0	0	8	0
w(ECN-AA))	0	0	0	8
w(BAPO)	1	1	1	1
w(Copper)	88	88	88	88

有限公司；双酚A环氧树脂（DGEBA）、双季戊四醇六丙烯酸酯（DPHA）：由江苏开磷瑞阳化工股份有限公司提供；腰果酚环氧树脂（ECN）：购自卡德莱(Cardolite)化工(珠海)有限公司；光引发剂苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦（BAPO）：由湖北固润科技股份有限公司提供；气雾化球形铜粉：40 μm，由清河县汇广金属材料有限公司提供。

1.2 制备过程

1.2.1 光敏树脂合成：在装有机械搅拌桨、水银温度计、空心玻璃塞的三口烧瓶中分别加入不同环氧单体：35.54 g（0.25 mol）GMA或93.05 g（0.25 mol）DGEBA或102.5 g（0.25 mol）ECN与羧酸单体——70.62 g（0.25 mol）OA或74.62 g（0.25 mol）RA或14.41 g（0.2 mol）AA、43.26 g（0.3 mol）CA或18.02 g（0.25 mol）AA。额外加入环氧基团物质的量0.5%的TPP作为催化剂和0.1% MEHQ作为阻聚剂。升温至95 ℃反应2 h时，随后升温至110 ℃反应8 h，每隔0.5 h测试体系的酸值，当酸值<5 mg·KOH/g时结束反应。合成树脂的编号分别为OA-GMA，RA-GMA，DGEBA-AA-CA和ECN-AA，反应路线如Fig.1所示。

1.2.2 浆料配置：将4种不同光敏树脂与光敏单体DPHA、光引发剂BAPO和铜粉分别以Tab. 1的比例混合，采用高速分散机以2500 r/min的速率对浆料混合1min，随后将浆料装入注射器中以500 r/min离心5min脱泡，避光保存。

1.2.3 DIW打印及其固化：使用自行搭建的DIW打印机进行打印，注射器固定在打印机上，其可以通过

计算机软件控制在*x-y-z*三轴方向运动,根据g代码编译获得打印路径,注射器末端安装0.6 mm内径的喷嘴,浆料可以在气体压力下从喷嘴中挤出,挤出浆料用紫外固化灯(OmniCure S2000, Excelitas Technologies Corp.)进行实时辐照以实现原位固化,此时工件表面的光敏材料发生交联固化达到凝胶点。整个工件打印完成后将其置于150 ℃烘箱1 h以实现后固化。

1.2.4 脱脂-烧结:固化后浆料已经成型,此时工件通过光敏材料的交联维持其微弱的强度,金属粉末间仍然是松散的堆叠。其后需要对生坯进行脱脂和烧结以得到最终的工件,脱脂与烧结连续在管式炉中进行,通入惰性气体氮气保护工件不被氧化,气体流速为20 mL/min,浆料中的有机组分在脱脂时被去除,在交联光敏材料的开始分解温度脱脂4 h以防止体系的快速脱脂导致的开裂,随后缓慢升温至体系交联光敏材料的结束分解温度脱脂5 h以获得更高的脱脂率。有机组分分解为气态物质从粉末颗粒的间隙中逸出,脱脂结束后,金属粉末只是简单发生了颗粒的重排,依然是松散堆叠的状态,随后在950 ℃烧结3 h使粉末致密化,金属粉末间在这一过程中产生烧结颈,颗粒间距缩小甚至消失,期间工件会产生一定的体积收缩。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外分析:利用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS50,美国Thermo Fisher)测试合成原料及合成产物的红外谱图。

1.3.2 核磁分析:利用核磁共振仪(AVANCEIIIHD 400 MHz,德国Bruker)测试合成原料及合成产物的核磁共振氢谱。

1.3.3 工件收缩比测定:使用数显千分尺量得脱脂烧结前后工件尺寸,计算工件收的缩比。

1.3.4 分子量及其分布表征:利用凝胶渗透色谱仪(HLC-8320,TOSOH)测试合成原料及合成产物的相对分子质量及其分布。

1.3.5 力学性能测试:利用万能拉伸试验机(MTS criterion model 43,MTS)对打印样条拉伸性能进行测试,负载为50 kN,拉伸速率为5 mm/s;采用便携式硬度计(934- 1S, Wenzhou JINCHE Measurement Equipment Co., Ltd)测量其维氏硬度。

1.3.6 形貌表征:数码照片由数码相机或超景深3D显微镜(VHX-1000C, Keyence)拍摄获得。通过场发射电子扫描显微镜(SEM, S- 4800, 日本Hitachi, Voltage 10 kV)观察工件断口形貌。

1.3.7 热稳定性分析:使用热重分析仪(TGA/DSC1/1100SF, 瑞士METTLER TOLEDO)在氮气氛围下(流速20 mL/min)测试浆料热稳定性,设置温度范围50~600 ℃,升温速率10 ℃/min。

1.3.8 导热性能分析:热扩散系数由激光导热仪(LFA467,德国NETZSCH)测得,并且通过式(1)计算得到热导率

$$\lambda = C_p \cdot \rho \cdot \alpha \tag{1}$$

式中:C_p——比热容,0.39 J/(g·K);ρ——密度,8.9 g/cm^3;α——热扩散系数,mm^2/s);λ——热导率,W/(m·K)。

1.3.9 流变性能分析:使用流变仪(HAAKE MARS60, 美国Thermo Fisher)表征浆料的黏度及模量,在剪切速率为10^0~10^3 s^{-1}下测试,得到黏度对于剪切速率的函数图像。实时红外(Nicolet iS10 series, 美国Thermo Fisher)-流变(HAAKE MARS60 equipped with Rheonaut annex, 美国Thermo Fisher)联用,分析浆料在近红外光辐照下的固化行为,通过监测基团特征峰的变化,反应固化过程,双键转化率(C_{db})可以用式(2)计算:

$$C_{db} = 1 - \frac{A_{rct,t}/A_{ref,t}}{A_{rct,0}/A_{ref,0}} \tag{2}$$

式中:$A_{rct,t}$,$A_{rct,0}$——分别是t时刻和初始状态下反应基团信号峰积分面积;$A_{ref,t}$,$A_{ref,0}$——分别是未反应参比基团在t时刻和0时刻信号峰积分面积。

1.3.10 固化厚度测定:打印生坯在管式炉(GLJZ1200- 35, Shanghai Jingzhao Machinery Equipment Co., Ltd)中进行脱脂和烧结,数显千分尺测量固化厚度。

1.3.11 试样密度测试:根据阿基米德原理,通过排水法测得,计算公式如式(3)

$$\rho = \frac{m}{m - (m_2 - m_1)} \tag{3}$$

式中:m——试样的质量;m_2——放入试样后水和容器质量;m_1——放入试样前水和容器质量。密度通过式(4)计算得到:

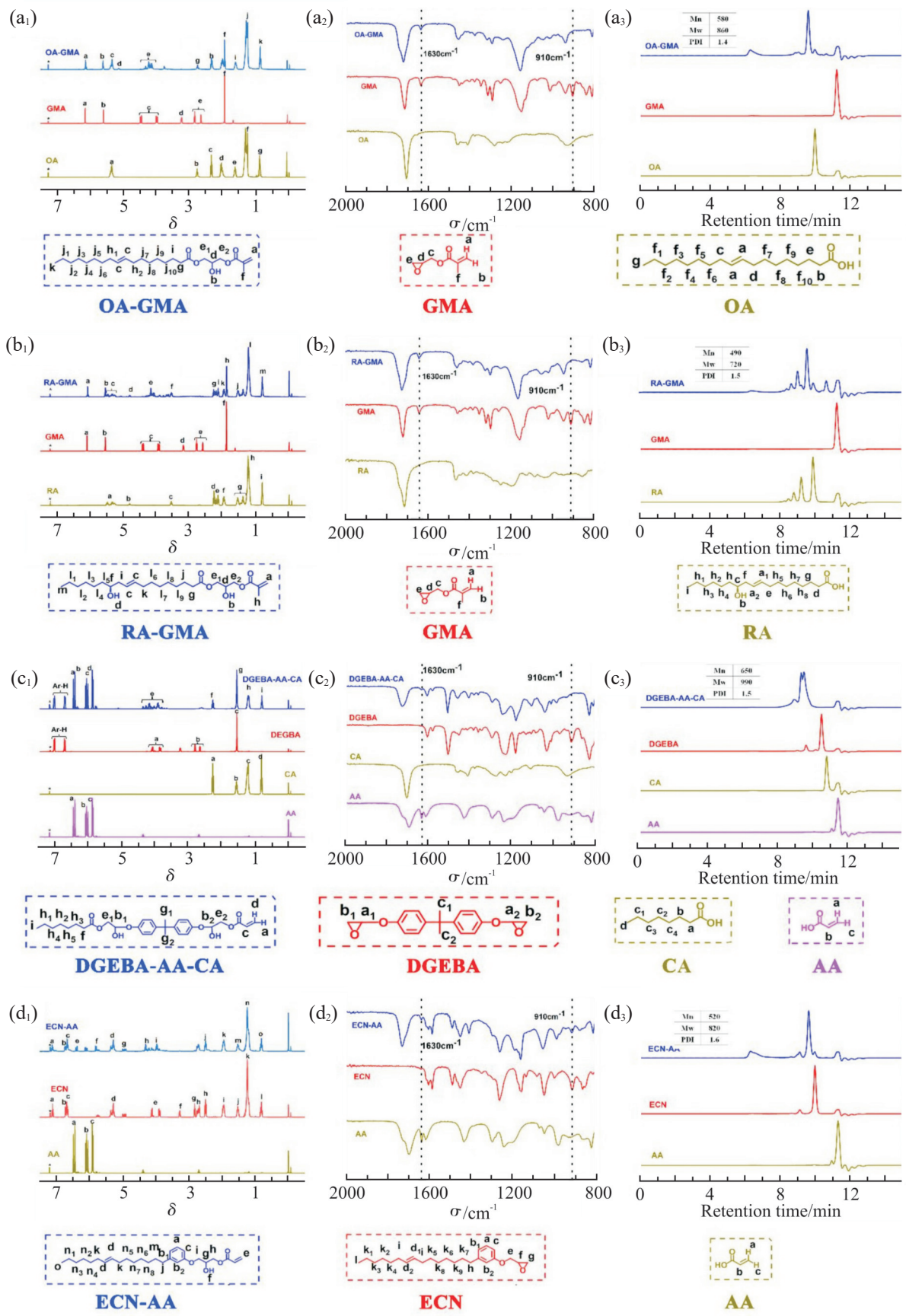


Fig. 2 ^{1}H-NMR spectra, infrared spectra, GPC curves and molecular weight distributions of photosensitive resins of (a) OA-GMA, (b) RA-GMA, (c) DGEBA-AA-CA and (d) ECN-AA

$$\rho_{ref}=\frac{\rho}{\rho_0} \quad (4)$$

式中：ρ——测得的试样密度；ρ_0——纯铜的密度，8.9 g/cm^3。

1.3.12　孔隙率测定：打磨、抛光烧结试样至镜面，通过软件ImageJ分析金相图像得到孔隙率。

1.3.13　电导率测定：电导率通过数字万用表测得电阻率换算得到。

2　结果与讨论

2.1　光敏树脂的结构分析

Fig.2为合成的4种光敏树脂的的^{1}H-NMR表征，在各核磁氢谱中均可以观察到δ7.26为氘代氯仿的溶剂峰。δ3.04为GMA和ECN的环氧基团上H的特征吸收峰，δ2.79和δ3.04为DGEBA的环氧基团上H的特征吸收峰，在合成的树脂中可以观察到以上环氧基团上H的吸收峰的消失，表明环氧基团在体系中反应完全，并且在产物中可以观察到δ6.2的双键特征峰。红外谱图中，910 cm^{-1}处为环氧基团的特征峰，1630 cm^{-1}处为双键的特征吸收峰，各个原料与合成产物的红外光谱中可以观察到双键特征峰的出现和环氧特征吸收峰的消失，表明环氧树脂中的环氧基团完全反应。从各个合成原料与产物的凝胶渗透色谱可以看到，相对于原料，合成的树脂流出时间更短，这说明合成了相对分子质量更大的低聚物。OA-GMA的数均分子量（M_n）为580，PDI为1.4；RA-GMA的M_n为490，PDI为1.5。DGEBA-AA-CA的M_n为650，PDI为1.5；ECN-AA的M_n为520，PDI为1.6。环氧丙烯酸酯的相对分子质量与理论值比较相近，分子量分布相对比较均一。以上结果均表明4种光敏树脂的成功合成。

2.2　光敏树脂的黏度

光敏树脂的黏度会显著影响最终配置的铜光敏浆料的黏度。Fig.3是树脂的黏度-剪切速率曲线，数据显示合成树脂的黏度与剪切速率无关，呈现牛顿流体的流变性质，但是由于其结构不同，表现出明显的黏度差异，长脂肪链结构OA-GMA和RA-GMA表现出最低的黏度，随着树脂中刚性苯环结构的增加，树脂的黏度也显著上升，树脂结构中带有2个苯环的DGEBA-AA-CA具有最高的黏度。

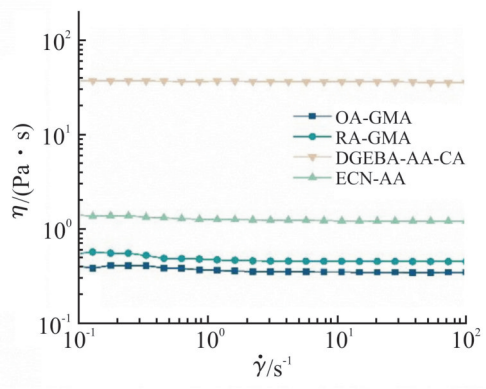


Fig. 3　Viscosities of synthetic photosensitive resins

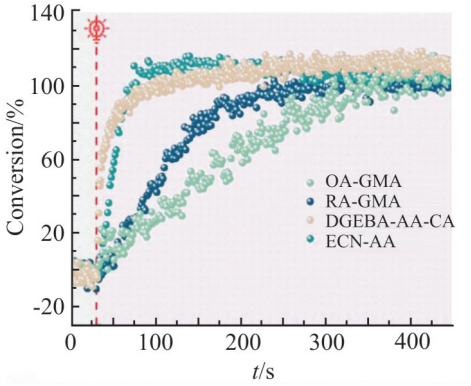


Fig. 4　Real-time FT-IR conversion-degree/time profiles of different synthetic photosensitive resins

2.3　光敏树脂的光固化活性分析

树脂需要有足够的光固化活性以确保浆料可以在UV的辐照下快速固化。如Fig.4所示，4种不同结构树脂与1%BAPO混合，在UV的辐照下（20 mW/cm^2）测试其双键转化率，其最终转化率都是相似的，其中RA-GMA和OA-GMA的转化速率较慢，活性较低，达到80%转化率需要117 s和193 s。而ECN-AA和DGEBA-AA-CA的转化速率相对较快，具有较高的活性，只需要28 s和15 s可以达到80%转化率。这是由于RA-GMA和OA-GMA的双键上含有1个甲基，其产生的位阻效应阻碍了自由基的进攻，导致树脂光固化活性较低。

2.4　光敏树脂的热稳定性

光敏树脂在脱脂烧结过程中的残炭会对成型工件的性能产生较大的影响。利用TGA对不同结构光敏树脂的残碳率进行了分析。从Fig.5的TGA曲线中可以看出，4种不同结构的树脂固化后，DGEBA-AA-CA残碳率最高达到了9.19%，OA-GMA和RA-GMA的最终残碳率相当，分别为2.48%

和3.03%，而ECN-AA的残碳率略高于OA-GMA和RA-GMA，约为4.31%。随着苯环结构的增多，残碳率显著提高。而不含有苯环的纯脂肪链树脂则残碳率较低。

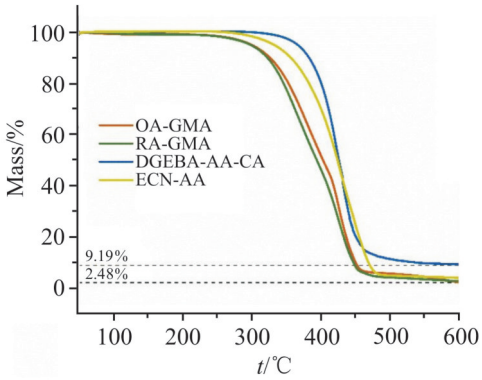


Fig. 5 TGA curves of different synthetic photosensitive resins

2.5 光敏浆料稳定性

铜（8.9 g/cm²）与有机的光敏材料有着较大的密度差，导致所制备的浆料难以稳定。不同结构的光敏树脂所制备的金属浆料稳定性存在较大差异。如Fig.6所示，4种不用的浆料分别在管内静置0 h，12 h，24 h和36 h，观察浆料的分层情况，其中Cu-EA与Cu-DAC浆料具有最好的稳定性，常温下放置36 h不存在明显的分层。ECN-AA，DEGBA-AA-CA树脂同时具有脂肪柔性链段和极性羟基结构对金属粉末具有良好的分散性；芳香结构使其获得较高黏度。这共同导致了优良的稳定性。黏度较低的Cu-OG的浆料稳定性较差，放置12 h就已经出现明显的分层，36 h时分层已经十分严重，而与Cu-OG黏度相当的Cu-RG则表现出相对更好的浆料稳定性。这是因为Cu-RG相对于Cu-OG的结构上在具有相似长脂肪链的基础上，含有更多的侧羟基，具有更高的极性和润湿性，与金属粉末具有更强的相互作用，有利于金属粉末的分散和稳定。

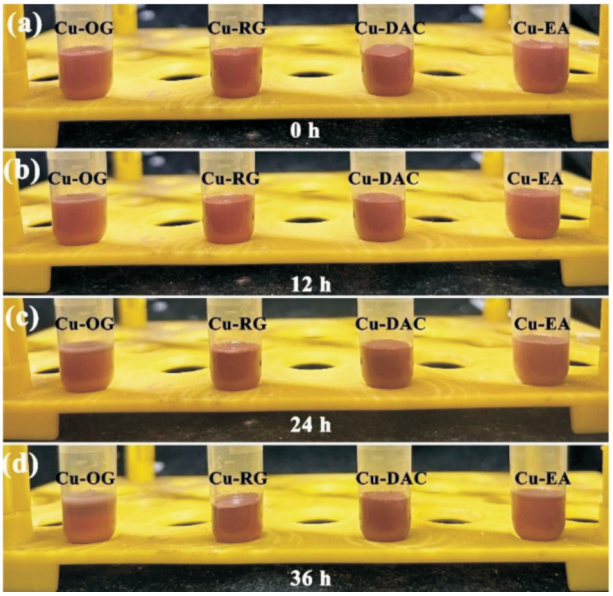


Fig. 6 Stability test of slurries stored for different times: (a) 0 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 36 h

2.6 光敏浆料的流变性能

光敏浆料的流变性能对打印来说至关重要。研究发现，与纯树脂的流变性能不同，4种光敏浆料均具有剪切变稀的特点，如Fig.7(a)，这有利于浆料的挤出，同时随着树脂结构中刚性苯环结构的减少，浆料的黏度也相应降低，较低的黏度同样有利于浆料的挤出。在Fig.7(b)的剪切应力-模量曲线中可以看

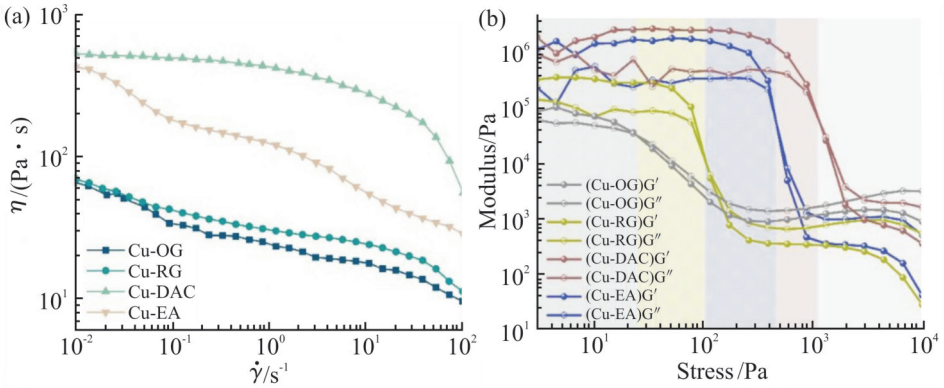


Fig. 7 (a) Viscosities of different printing slurry at different shear rates; (b) storage modulus (*G'*) and loss modulus (*G''*) at different shear stress;

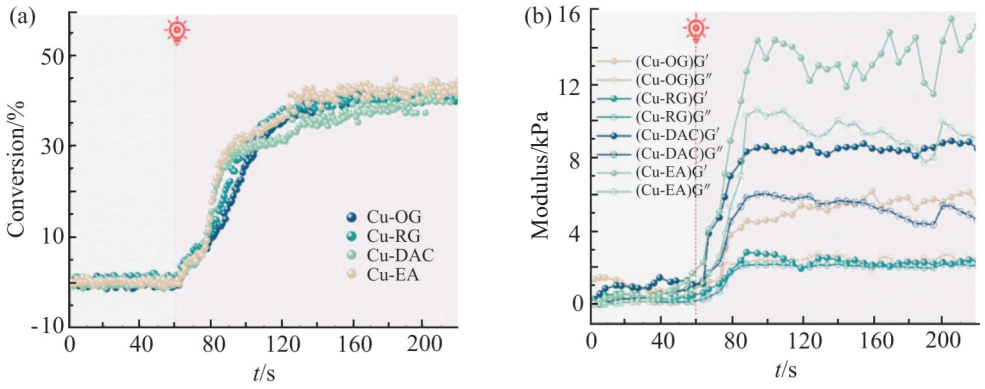


Fig. 8 (a) Real-time FT-IR conversion-degree/time profiles and (b)modulus-time profiles of different printing slurries

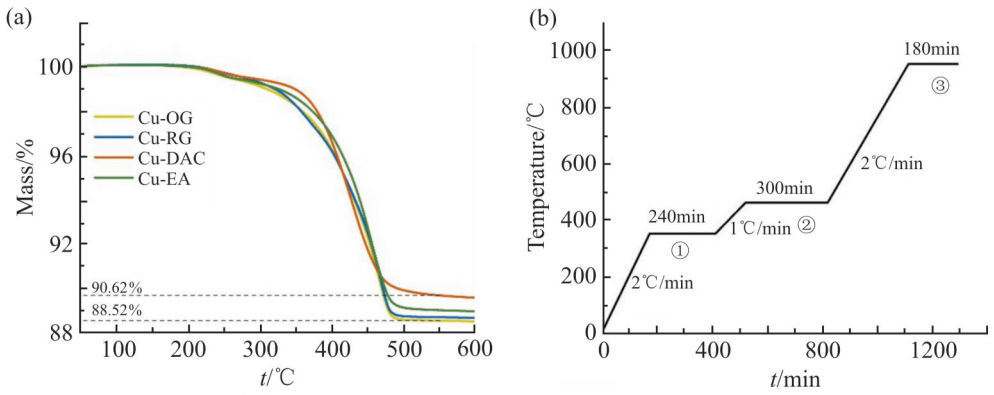


Fig. 9 (a)TGA curves of different printing slurries; (b) heat treatment curve of the printed green samples

到，所有的浆料在低剪切应力时，储能模量（*G'*）均大于损耗模量（*G"*），此时浆料呈现出固体的特性，具有良好的保型性，有利于浆料的保存，并且保证挤出后浆料不发生坍塌；随着剪切应力的升高，黏度较低的长脂肪链结构树脂如Cu-OG和Cu-RG率先发生*G'*<*G"*的固-液转变，固-液转变点分别在11 Pa和27 Pa应力处。随着树脂黏度的提高，其转变点也向高应力处偏移，Cu-DAC的固-液转化点最高，达到184 Pa。这也表明其需要更高的压力才能实现浆料的挤出。

2.7　光敏浆料的光固化活性分析

在UV辅助下的DIW中，浆料的光固化活性也会影响打印成型件的保型性。配置的浆料在UV的辐照(20 mW/cm^2)下转化率如Fig.8(a)所示，4种不同结构的光敏树脂在UV的辐照下，转化率升高，Cu-DAC和Cu-EA体系的转化速率最高，在开灯20 s就可以达到20%双键转化率，而Cu-RA和Cu-OA体系分别需要28 s和33 s才能达到20%转化率。最终转化率均可以达到40%左右。观察在UV辐照下浆料的实时模量，如Fig.8(b)所示，4种浆料在UV辐照后储能模量与损耗模量差值变大，说明浆料在UV辐照后自保型性能增强。UV辐照时，Cu-DAC和Cu-EA体系的模量在发生快速的升高这也对应实时双键转化率的快速升高，而Cu-RA体系的模量变化相对滞后，Cu-OA体系模量的变化最慢。这也对应了4种不同浆料的转化率变化。浆料的表面可以产生一层光固化膜，这层光固化膜将有利于挤出浆料的保型。在这种较好的光固化活性下，UV辅助下的金属浆料均可以实现较好的保型能力。

2.8　打印生坯的热处理

在生坯的热处理阶段，树脂的热性能会对最终成型的工件性能产生巨大的影响。4种不同树脂配置的浆料的热重分析如Fig.9(a)所示，4种浆料均在200 ℃左右就开始发生失重，这是由于体系中存在一些残留的小分子开始脱除。当温度达到350 ℃

时，生坯的质量开始快速下降，直到470 ℃，光敏材料的交联网络发生热解，体系的质量开始稳定下来。温度在470~600 ℃时，残炭已经形成，其质量几乎保持不变。根据其热重曲线，可以制定出合适的脱脂烧结参数，如Fig.9(b)所示。

从30 ℃开始以2 ℃/min的速率升温直到370 ℃，并且恒温240 min，称为恒温平台1，随后以1 ℃/min的速率缓慢升温直到470 ℃并且恒温300 min，称为恒温平台2，最后以2 ℃/min升温至950 ℃使铜发生烧结，恒温180 min，称为恒温平台3，平台结束后最终炉冷。

平台1和其与平台2中间的缓慢升温速率使为了防止前期的快速脱脂导致打印件发生的开裂、变形[19]，随后的平台2的设置是为了获得更高的脱脂率，在粉末颗粒形成烧结颈前充分脱脂[20]，脱脂完成后打印件在平台3期间完成烧结致密化。

不同的是，由于树脂结构的不同，体系的残碳率也有显著的差异，Cu-DAC体系具有最高的残碳率，体系剩余质量达到90.62%，Cu-OG和Cu-RG体系的残碳率是相当的，体系剩余质量约为88.51%，这是由于树脂结构中的苯环结构会导致较高的残炭。残碳率的高低会显著影响最终成型件的综合性能。

2.9 UV-DIW打印工件及其XRD物相分析

Fig.10为使用0.6 mm针头打印的多孔花瓶和蜂格结构，可以观察到在UV光的辐照下，挤出的细丝可以快速发生原位的固化保型，可以实现复杂结构的精准打印，展现出较高的精度和形状塑造能力。Fig.10(d)为4种不同浆料的打印件在烧结后的XRD

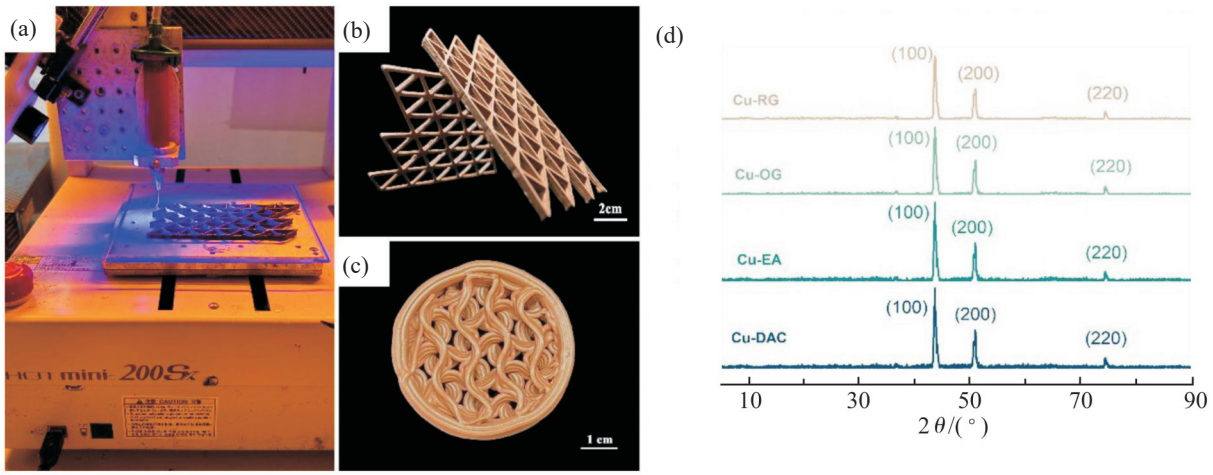


Fig. 10 Digital photos of (a) DIW printer; (b) honeycomb structure; (c) porous vase; (d) XRD patterns of different sintered samples

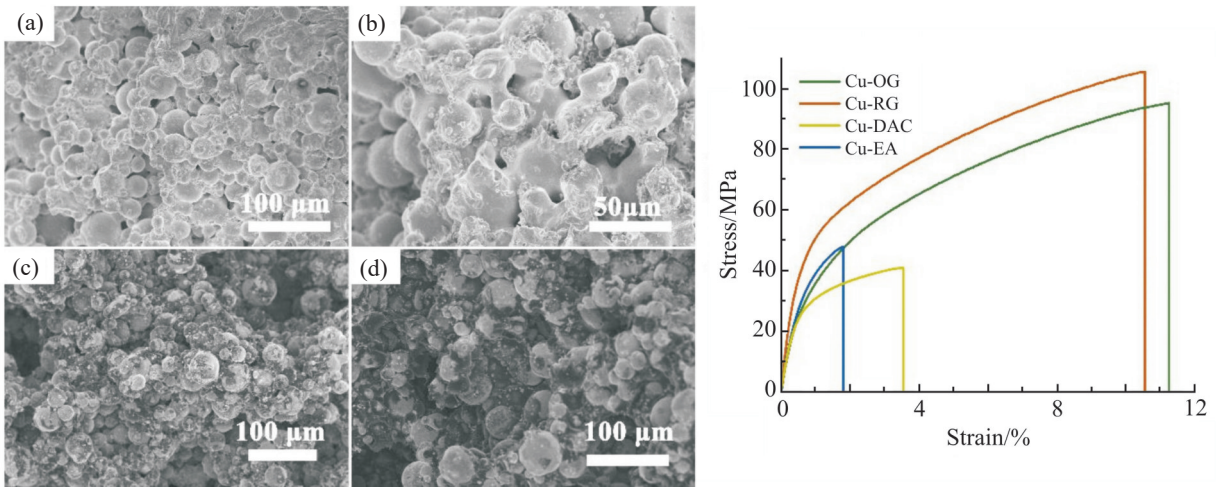


Fig. 11 Fracture morphology of the samples of (a) Cu-OG, (b) Cu-RG, (c) Cu-EA and (d) Cu-DAC after sintering; (e) stress-strain curves of different samples

Tab. 2 Basic performance of different samples

Performance	Cu-OG	Cu-RG	Cu-DAC	Cu-EA
Hardness (HV)	33	34	32	32
Porosity /%	9.91	9.62	12.38	11.97
Density/(g·cm^{-3})	7.39	7.71	6.98	7.04
Shrinkage ratio /%	19.54	19.81	18.69	18.36
Heat conductivity/(W·m^{-1}·K^{-1})	187.13	203.88	119.29	133.51
Conductivity×10^{-7}/(S·m^{-1})	2.44	2.73	1.78	1.98
Debinding ratio/%	92.66	93.28	86.75	89.12

分析，所有的烧结件都可以观察到(110)，(200)和(220)的铜特征衍射峰，而经过在氮气保护下的烧结过程中不会发生氧化而产生氧化铜相。

2.10　打印样品微观形貌及其性能

通过扫描电子显微镜观察样品截面的形貌如Fig.11(a~d)所示。可以观察到Cu-OG和Cu-RG长脂肪链的树脂制备的样品几乎不存在残炭，粉末颗粒之间也形成了明显的烧结颈。而Cu-EA和Cu-DAC这2种具有更多苯环结构的树脂制备的样品均可以观察到明显的残炭，并且均匀地分布在粉末颗粒的间隙。这是因为含有长脂肪链结构的树脂具有更低的残碳率，而带有苯环结构的树脂会在热处理过程中会原位产生残炭，这会阻碍铜粉末颗粒的烧结行为，因此烧结颈部相对更少。

对打印成型的样条进行了拉伸测试。如Fig.11(e)，可以观察到对于Cu-DAC和Cu-EA体系具有更低的拉伸强度分别为38.95 MPa和47.92 MPa，断裂伸长率也较低，分别为3.54%和1.79%，而Cu-OG和Cu-RG体系则具有更高的拉伸强度，分别为95.20 MPa和105.47MPa，断裂伸长率同样达到11.24%和10.55%。这可以归因于其不同的光敏树脂结构。如Tab. 2所示，Cu-OG和Cu-RG体系由于其长脂肪链的结构，不具备刚性的苯环结构，因此残炭较少，脱脂率更高，分别为92.66%和93.28%，烧结相对充分，金属颗粒紧密结合，形成致密的结构，烧结前后收缩比高，分别为19.54%和19.81%。工件内部孔隙较少，孔隙率分别达到9.91%和9.62%。密度更高，因此电/热性能均较好，Cu-RA样品电导率和热导率分别达到2.73×10^7 S/m和203.88 W/(m·K)。

而Cu-EA和Cu-DAC相对上述2个体系，光敏树脂结构中存在芳香结构，在脱脂过程中会产生更多的残炭（脱脂率分别为89.12%和86.75%）。残炭阻碍了烧结颈部的产生，烧结行为更难发生，粉末之间较为松散，烧结后孔隙率高达11.97%和12.38%。电/热性能较差，样品电导率分别为1.98×10^7 S/m和1.78×10^7 S/m，热导率分别为133.51 W/(m·K)和119.29 W/(m·K)。

3　结论

本文设计并合成了4种不同结构的光敏树脂，探索了树脂结构对浆料流变性能、固化过程、打印过程及最终打印工件性能的影响。研究发现，树脂中的侧羟基结构可增强树脂基体与金属的相互作用，而苯环结构的存在可提高墨水黏度，二者均有利于获得高稳定性的金属浆料。但是含有苯环结构的树脂在脱脂过程中形成大量残炭，这将会降低显著降低其打印工件力学、热、电性能。RA-GMA树脂结构中含有较多的侧羟基作为锚固基团，具有更好的浆料稳定性；均匀、稳定的浆料及其较低的残碳率可有效提高浆料可打印性和打印工件的综合性能，有助于光固化金属3D打印应用技术的发展。

参考文献：

[1] Ramadan M, Fathy N, Halim K S A, *et al*. New trends and advances in bi- metal casting technologies[J]. International Journal of Advanced and Applied Sciences, 2019, 6: 75-80.

[2] Baumeister G, Buqezi-ahmeti D, Glaser J, *et al.* New approaches in microcasting: permanent mold casting and composite casting

[J]. Microsystem Technologies, 2011, 17: 289-300.

[3] Gokuldoss P K, Kolla S, Eckert J. Additive manufacturing processes: selective laser melting, electron beam melting and binder jettingselection guidelines[J]. Materials, 2017, 10: 12.

[4] 邓宇豪, 张爱民, 包建军. 双固化3D打印弹性体光敏树脂的制备与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(7): 112-117.
Deng Y H, Zhang A M, Bao J J. Preparation and properties of photosensitive inks for double curing 3D printing elastomers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(7): 112-117.

[5] 徐奔, 张守玉, 水锋, 等. 连续碳纤维增强聚苯硫醚复合材料的3D打印及力学性能优化[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38 (7): 84-92.
Xu B, Zhang S Y, Shui F, *et al*. 3D printing and mechanical properties optimization of continuous carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composites[J]. Polymer Materials Science& Engineering, 2022, 38(7): 84-92.

[6] Zhu J, Zhang Q, Yang T, *et al.* 3D printing of multi- scalable structures via high penetration near- infrared photopolymerization [J]. Nature Communications, 2020, 11: 3462.

[7] Akita M, Uematsu Y, Kakiuchi T, *et al.* Defect-dominated fatigue behavior in type 630 stainless steel fabricated by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 666: 19-26.

[8] Vaithilingam J, Prina E, Goodridge R D, *et al.* Surface chemistry of Ti6Al4V components fabricated using selective laser melting for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 67: 294-303.

[9] Zhang L C, Liu Y J, Li S J, *et al.* Additive manufacturing of titanium alloys by electron beam melting: a review[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20: 16.

[10] Zhao X L, Li S J, Zhang M, *et al*. Comparison of the microstructures and mechanical properties of Ti- 6Al- 4V fabricated by selective laser melting and electron beam melting [J]. Materials & Design, 2016, 95: 21-31.

[11] Agarwala M, Bourell D, BEAMAN J, *et al.* Direct selective laser sintering of metals[J]. Rapid Prototyping Journal, 1995, 1: 26-36.

[12] Klocke F, Wagner C. Coalescence behaviour of two metallic particles as base mechanism of selective laser sintering[J]. CIRP Annals, 2003, 52: 177-180.

[13] Song B, Zhao X, Li S, *et al.* Differences in microstructure and properties between selective laser melting and traditional manufacturing for fabrication of metal parts: a review[J]. Frontiers of Mechanical Engineering, 2015, 10: 111-125.

[14] Ramazani H, Kami A. Metal F D M. A new extrusion- based additive manufacturing technology for manufacturing of metallic parts: a review[J]. Progress in Additive Manufacturing, 2022, 7: 609-626.

[15] Lores A, Azurmendi N, Agote I, *et al.* A review on recent developments in binder jetting metal additive manufacturing: materials and process characteristics[J]. Powder Metallurgy, 2019, 62: 267-296.

[16] Wang H J, Chen C G, Yang F, *et al.* Direct ink writing of metal parts with curing by UV light irradiation[J]. Materials Today Communications, 2021, 26: 8.

[17] Li Z B, Yang F, Wang H J, *et al*. Direct ink writing of porous Ti_6Al_4V alloys via UV light curing[J]. Advanced Engineering Materials, 2022, 24: 9.

[18] Liu J C, Nan Y P, Huang J F, *et al*. Preparation and characterization of cardanol- based coatings through O_2- drying/ epoxy- anhydride dual- curing strategy[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 161: 7.

[19] Zhang L, Huang J Y, Xiao Z H, *et al.* Effects of debinding condition on microstructure and densification of alumina ceramics shaped with photopolymerization- based additive manufacturing technology[J]. Ceramics International, 2022, 48: 14026-14038.

[20] Abedi M, Asadi A, Vorotilo S, *et al.* A critical review on spark plasma sintering of copper and its alloys[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 19739-19766.

Synthesis and Properties of Photosensitive Resins for Metal Photocuring 3D Printing

Junzhao Yuan, Guo Wei, Ren Liu

(*School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China*)

ABSTRACT: Photocuring metal 3D printing based on ink direct writing (DIW) has received widespread attention due to its excellent real-time shape retention ability. As a key component, photosensitive resins have a significant impact on the printability of metal printing slurry and performance of printed workpieces. To investigate their impact on photocuring metal 3D printing, in this article, various photosensitive resins with different structures were synthesized and mixed with metal powder into a series of photocured slurries. The effects of resin structure on the rheological properties, curing behavior, sintering process, and properties of formed workpieces were systematically studied. The results indicate that the side hydroxyl structure in the resin as anchoring group can enhance the interaction between the resin matrix and metal, while the presence of a benzene ring structure can improve the viscosity of the ink, both of which are beneficial for obtaining highly stable metal slurries. The benzene ring structure forms a large amount of residual carbon during debinding process, which significantly reduces the properties of the printed workpiece. Based on the above influencing factors, a UV curable copper 3D printing slurry with the best comprehensive properties using RA-GMA as matrix resin was obtained. The slurry has great stability and printability, and the tensile strength of the printed workpiece after sintering can reach 105.47 MPa, with a thermal conductivity of 203.88 W/(m·K).

Keywords: photosensitive resin; direct ink writing; metal slurry