

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.11.003

纳米碳化硅对 3D 打印光敏材料性能的影响

宗学文, 刘亮晶, 叶凡, 庞盈

(西安科技大学机械工程学院, 增材制造技术研究所, 西安 710054)

摘要: 为评价纳米碳化硅(SiC)含量和粒径对光敏树脂基复合材料的黏度、固化特性、收缩率及邵氏硬度的影响,以光敏树脂为基体,不同粒径的纳米 SiC 为填料,采用硅烷偶联剂 KH550 对填料进行表面处理,利用面成型光固化 3D 打印技术制备了光敏树脂/纳米 SiC 复合材料。结果表明,在相同含量下,增加纳米 SiC 粒径可降低光敏复合材料的黏度,利于打印过程中树脂的流动。结合 Beer-Lambert 模型方程发现,填料含量相同时,在相同曝光能量下,添加大粒径 SiC 的光敏复合材料具有更优的固化深度和固化速度,利于打印成型。不同含量和粒径的纳米 SiC 对光敏树脂的邵氏硬度和固化收缩作用提升效果不同,随着纳米 SiC 含量增加和粒径的减小,光敏复合材料的收缩率逐渐降低,成型精度提高,但邵氏硬度会随纳米 SiC 含量增加先增大后减小,平均粒径为 50 nm 的 SiC 含量为光敏树脂预聚物质量 1% 时,光敏复合材料的邵氏硬度即可达到最大值 93.1。

关键词: 光固化 3D 打印; 纳米碳化硅; 粒径; 复合材料; 固化特性; 收缩率; 硬度

中图分类号: TB332, TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)11-0017-08

Effect of nano-SiC on Properties of 3D Printing Photosensitive Materials

Zong Xuewen, Liu Liangjing, Ye Fan, Pang Ying

(Institute of Additive Manufacturing Technology, College of Mechanical Engineering,
Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract : In order to evaluate the effects of nano-silicon carbide (SiC) content and particle size on the viscosity, curing characteristics, shrinkage and shore hardness of photosensitive resin matrix composites, photosensitive resin was used as matrix, nano-SiC with different particle sizes as fillers, silane coupling agent KH550 as surface treatment agent for treating the fillers, the photosensitive resin/nano-SiC composites were prepared by using surface forming UV-curing 3D printing technology. The results show that photosensitive composites with larger nano-SiC particle size present lower viscosity and facilitate the flow of resin in the printing process at the same nano-SiC content. Combined with Beer-Lambert model equation, it is found that when the filler content is the same, under the same exposure energy, the photosensitive composite with larger nano-SiC particle size displays better cure depth and cure speed, which is conducive to print forming. The effects of nano-SiC with different content and particle sizes on the shore hardness and curing shrinkage of the photosensitive resin are different. With the increase of nano-SiC content and the decrease of nano-SiC particle size, the shrinkage of the photosensitive composite gradually decreases, and the forming accuracy improves, but the shore hardness increases first and then decreases with the increase of nano-SiC content. When the content of nano-SiC with 50 nm of average particle size is 1% of photosensitive resin prepolymer mass, the shore hardness (HD) of the photosensitive composite reaches the maximum value of 93.1.

Keywords : UV-curing 3D printing ; nano-SiC ; particle size ; composite ; curing characteristics ; shrinkage ; hardness

光固化增材制造技术是结合计算机辅助设计将零件的三维模型转化为一层层掩膜图像,促使可

光聚合的液态光敏树脂选择性逐层累积固化成型的一种 3D 打印技术^[1]。光敏树脂作为光固化快速

基金项目: 国家自然科学基金项目(51875452),陕西省重点研发计划项目(2022KXJ-012)

通信作者: 宗学文, 博士, 副教授, 主要研究领域为增材制造技术

收稿日期: 2022-07-08

引用格式: 宗学文, 刘亮晶, 叶凡, 等. 纳米碳化硅对 3D 打印光敏材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(11): 17-24.

Zong Xuewen, Liu Liangjing, Ye Fan, et al. Effect of nano-SiC on properties of 3D printing photosensitive materials[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11): 17-24.

成型技术的原料,其主要成分包括低聚物、活性单体、光引发剂^[2]。该技术主要利用光化学反应,使光引发剂吸收紫外光由基态转变为激发态释放能量,进而使低聚物与活性单体交联固化成型,这一过程中往往会伴随材料体积收缩、固化后内应力释放不完全等现象,影响成型精度的同时也使成型件质脆,抵抗裂纹产生的能力和耐冲击性能不足^[3]。3D打印光固化树脂通常要求具有稳定性好、黏度低、固化速度快、固化收缩小、透光深度合适等性能^[4],纳米技术的发展为光敏树脂的增强增韧提供了新途径,通过在光敏树脂中加入纳米碳化硅(SiC)填料,可显著提升光敏树脂复合材料的综合性能^[5]。纳米SiC因其具有弹性模量高、强度高、热稳定性好及耐腐蚀性优良等特性,被认为是复合材料最理想的增强补韧剂之一,广泛应用于聚合物复合材料^[6]。与此同时,SiC填充基体的含量及粒径对所制备的复合材料的成型工艺和力学性能起着重要的作用^[7],因此研究SiC含量和粒径对光敏树脂性能的影响,有利于纳米级SiC增强光敏树脂复合材料的发展及应用。

目前立体光固化(SLA)技术和数字光处理(DLP)技术为发展较为突出的聚合物/无机填料复合材料光固化快速成型技术,多应用于制造性能优异的多功能陶瓷件。但是由于高固相含量的纳米无机填料在树脂体系中散射效应严重,难以控制成型精度^[8],使制备成本上升,同时纳米级填料的高表面能和大的比表面积使颗粒在树脂基体中极易团聚,高固相含量下均匀分散困难,直接影响打印成型效果。相较于SLA和DLP,液晶显示(LCD)面成型光固化技术具有成型效率高、精度高、工艺成本低、易于操作等优势,在纳米填料用量较小的情况下也可显著提高聚合物复合材料的性能^[9]。笔者注意到采用LCD工艺制备光敏树脂/纳米SiC复合材料的研究较少,同时为降低复合材料制备成本,基于该工艺研究纳米SiC不同含量和粒径对光敏树脂复合材料成型工艺及性能的影响可为纳米级SiC填料的选择提供新思路,为进一步采用多种光固化3D打印技术制备高固相含量的聚合物/纳米SiC复合材料提供一定参考。

为了提高纳米SiC填料在树脂中的分散性,笔者采用硅烷偶联剂KH550对不同粒径的纳米SiC表面进行接枝处理,与光敏树脂混合制备3D打印复

合材料,系统研究了不同含量和粒径的纳米SiC对光敏树脂体系的流变性能、固化特性、固化收缩率及邵氏硬度的影响,为开发桌面级3D打印应用的光敏树脂复合材料提供实例。

1 实验部分

1.1 主要原料

双官能团环氧丙烯酸酯树脂(双酚A型)、脂肪族聚氨酯丙烯酸酯(PUA)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO):成都四城光电材料有限公司;

SiC纳米颗粒:粒径分别为50,100,500 nm(记作1[#],2[#],3[#]),山东泰鹏金属材料有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷:KH550,东莞市鼎海塑胶化工有限公司;

无水乙醇:天津市富宇精细化工有限公司;

去离子水:深圳市华南高科集团环保生物科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

光固化成型机:PHOTON3D型,深圳市纵维立方科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Thermol IN10&iZ10型,上海零露仪器设备有限公司;

数字式黏度计:NDJ-8S型,上海邦西仪器科技有限公司;

数显游标卡尺:0.01 mm,深圳艾瑞泽科技有限公司;

邵氏硬度计:D型,东莞市广汇仪器设备经营部;

紫外辐照计:LS125型,深圳市林上科技有限公司;

数显千分尺:G5130型,南京苏测计量仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1)纳米SiC粉体的表面改性。

首先将三种不同粒径的纳米SiC粉体(1[#],2[#]和3[#])在110℃下干燥24 h。按照体积比1:1.5制备适量无水乙醇和去离子水的混合溶液,称取适量的纳米SiC粉体加入到混合溶液中,超声搅拌30 min,使粉体在溶液中均匀分散。然后加入适量硅烷偶联剂KH550,在50℃油浴环境下磁力搅拌反应4 h。最后,将悬浊液离心进行固液分离、洗涤,于100℃

鼓风干燥箱中烘干,研磨,过200目筛,干燥备用。

(2)光敏树脂/纳米SiC复合材料的制备及打印成型。

光敏树脂混合溶液制备:称取质量分数5%的光引发剂TPO,溶解在分别按质量分数15%混合的活性稀释剂TPGDA和HDDA溶液中,在40℃油浴环境下搅拌30 min至完全溶解,再先后加入质量分数26%和质量分数39%的预聚物PUA和双酚A环氧丙烯酸酯,充分搅拌后获得光敏树脂混合溶液。

光敏树脂/纳米SiC复合体系制备:将偶联剂处理过的三种不同粒径的纳米SiC(1[#],2[#]和3[#])按预聚物总质量的0%,0.5%,1%,1.5%,2%和2.5%(即纳米SiC含量为0%,0.5%,1%,1.5%,2%和2.5%)分别加入光敏树脂体系中,室温下磁力搅拌5 h,转速800 r/min,避光静置12 h消泡,避光储存待用。

复合材料打印成型:使用LCD光固化成型设备制备光敏树脂/纳米SiC复合材料打印样件。该设备的紫外光强度和波长分别是555 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 和405 nm,设置切片厚度为50 μm ,曝光时间为20 s的成型参数,将打印完成的样件置于盛有无水乙醇的超声波清洗机中清洗2 min。成型精度测试样件尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,硬度测试样件尺寸为直径40 mm、厚度5 mm。

1.4 性能测试与表征

(1)FTIR分析。

采用FTIR仪研究改性前后SiC有机官能团的变化,测试范围为4 000~500 cm^{-1} 。

(2)流变性能分析。

采用数字式黏度计测定树脂的黏度,在烧杯中取150 mL混合均匀的树脂,用数字黏度计的2号转子测量树脂黏度,设定转速为12~60 r/min,温度为25℃,在5个不同位置测量每份复合树脂的黏度,并取平均值。

(3)固化特性分析。

采用紫外辐照计和数显千分尺分别测量树脂曝光能量和单层固化深度,对光敏树脂/纳米SiC复合材料的固化特性进行系统表征。

(4)固化速度测试。

采用线棒涂布器将制备的光敏树脂/纳米SiC复合材料以50 μm 厚均匀涂在马口铁片上,在405 nm的紫外灯下固化,依据GB 1728-1979的规定,以压滤纸法测定复合材料的表干时间。

(5)收缩率测试。

采用比重瓶排水法,依据GB/T 1033-1986中B法的规定,在25℃下测定复合树脂密度 ρ_1 ,测试复合树脂固化样件的密度 ρ_2 ,用公式(1)计算体积收缩率 V 。

$$V = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \times 100\% \quad (1)$$

采用数显游标卡尺分别测量每个样件的长(X)、宽(Y)、高(Z)三个方向的尺寸各5次,并取平均值,用公式(2)计算尺寸收缩率 L :

$$L = \{ |X - X_0|/3X_0 + |Y - Y_0|/3Y_0 + |Z - Z_0|/3Z_0 \} \times 100\% \quad (2)$$

式中: L ——尺寸收缩率;

X_0, Y_0, Z_0 ——设计尺寸理论值;

X, Y, Z ——样件实测尺寸。

(6)邵氏硬度测试。

采用邵氏硬度计,依据GB/T 2411-2008的规定,分别在直径40 mm、厚度5 mm的每个样件不同位置测得5个点的硬度,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 纳米SiC表面改性

图1为纳米SiC改性前后的FTIR谱图。从图1可以看出,未改性的三种粒径的SiC在波数3 419.06 cm^{-1} 处曲线分别存在一个宽峰,证明SiC颗粒表面存在—OH基团^[11],改性后的SiC在波数2 925.9 cm^{-1} 和2 854.88 cm^{-1} 处为KH550与SiC反应完成后形成的C—H伸缩振动吸收峰,1 558.14 cm^{-1} 处出现的新峰为N—H基团的吸收峰,这说明表面改性后的SiC含有氨基基团,1 032.26 cm^{-1} 处出现Si—O的对称振动伸缩吸收峰,在波数3 419.06 cm^{-1} 处—OH吸收峰减弱,表明偶联剂与SiC粉体表面的羟基发生反应,KH550于纳米SiC分子表面接枝成功^[12]。

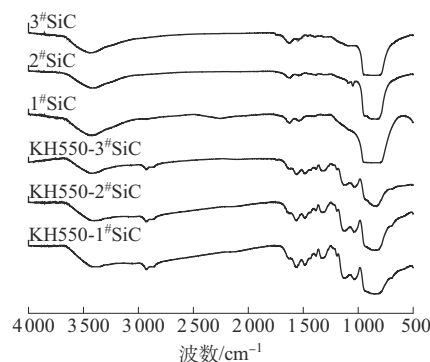


图1 纳米SiC改性前后FTIR谱图

2.2 流变性能分析

黏度是光敏树脂流变性能的常用表征手段,低黏度可保证流动性,提升打印精度和打印效率^[13],同时良好的流变性可保证树脂在打印过程中的存储和流平。图2为不同含量和粒径的改性纳米SiC对3D打印光敏树脂黏度的影响。

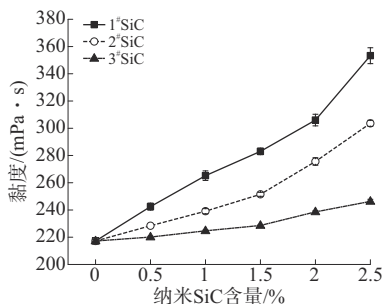


图2 不同纳米SiC含量和粒径下3D打印树脂体系的黏度

从图2可以看出,与纯光敏树脂相比,加入改性纳米SiC填料会使整个体系黏度增加,三种粒径下光敏复合材料的黏度都随着纳米SiC含量的增加而逐渐增大。这是因为改性后的SiC颗粒表面含有有机基团,可与光敏树脂的分子链反应形成紧密的交联网络,降低分子链段的流动性和运动能力,阻止光敏树脂在受剪切力作用时发生界面滑移^[14],添加的改性SiC越多,阻碍效果越明显,使体系黏度逐渐增大。同时在相同的含量下,不同粒径对光敏复合材料黏度的影响也存在显著差别。为充分讨论改性纳米SiC粒径对光敏复合材料黏度的影响,取纳米SiC含量为2.5%的复合材料黏度进行对比分析。三种粒径的纳米SiC粉体比表面积和光敏复合材料对应黏度值见表1。

表1 纳米SiC的基本信息和光敏复合材料黏度

纳米SiC记号	纳米SiC平均粒径/nm	纳米SiC比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	光敏复合材料黏度/(mPa·s)
1 [#]	50	60	353.3
2 [#]	100	50	303.6
3 [#]	500	20	246.3

从表1可以发现,在相同条件下,光敏复合材料的黏度随着纳米SiC粒径的减小逐渐增大。这是因为小粒径的纳米SiC具有更大的比表面积和比表面积能,导致SiC颗粒与树脂间的接触面积及颗粒彼此间的吸附能力更大,更容易发生团聚现象,不利于粉体在树脂体系中的分散^[15]。可见,SiC填料粒径适中时,更有利于提升光敏复合材料的流变性能。

2.3 固化特性分析

光敏树脂的临界曝光能量(E_c)和透射深度(D_p)

是光敏树脂固化特性的首要指标参数,只有精确测定这两个特性参数,才能选定光固化3D打印设备在零件成型工艺时的工作参数,即合适的紫外光能量及成型时的分层厚度等参数。对于光敏树脂/纳米SiC复合材料,复合材料的 D_p 与SiC的含量、粒径及其与树脂单体的折射率差有关^[16],因此制备的复合材料的固化特性不同。不同浓度无机填料随曝光时间变化的拟合曲线均符合Beer-Lambert半对数模型^[17]:

$$C_d = D_p \ln E_i - D_p \ln E_c \quad (3)$$

式中: C_d ——固化深度;

E_i ——入射曝光能量。

入射曝光能量的计算公式^[18]如式(4)所示:

$$E_i = It \quad (4)$$

式中: I ——曝光强度;

t ——曝光时间。

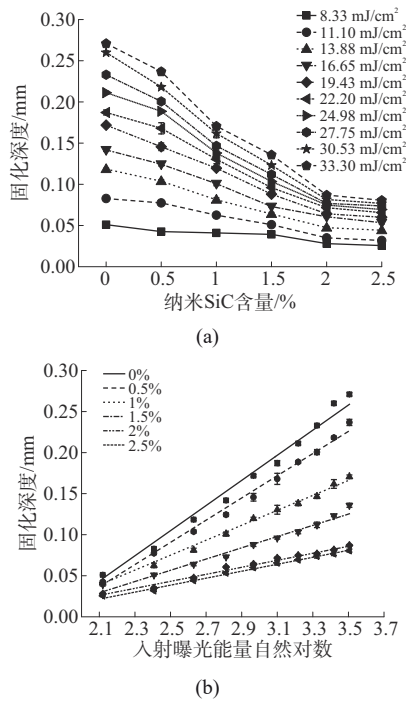
笔者使用的LCD工艺3D打印机的紫外光源曝光强度为555 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$,通过控制曝光时间可以控制入射曝光能量,设计曝光时间分别为15,20,25,30,35,40,45,50,55 s和60 s,对应入射曝光能量分别为8.33,11.10,13.88,16.65,19.43,22.20,24.98,27.75,30.53 mJ/cm^2 和33.30 mJ/cm^2 。在不同入射曝光能量下测量复合树脂的单层固化深度。

(1)纳米SiC含量对3D打印光敏树脂复合材料固化特性的影响。

选用粒径为100 nm (2[#])的改性纳米SiC粉体,制备纳米SiC含量不同的光敏树脂/SiC复合材料。图3为纳米SiC含量对3D打印光敏树脂复合材料固化深度的影响规律。

从图3a可以看出,相比于纯光敏树脂,引入改性纳米SiC填料会使光敏树脂体系单层固化深度降低,在同一入射曝光能量下,随着纳米SiC含量的增加,固化深度逐渐降低。根据公式(3),对图3a的数据进行拟合,得到不同纳米SiC含量下光敏复合材料的固化特性曲线,如图3b所示,并计算对应的 D_p 和 E_c ,数值见表2。

从图3b及表2可以看出,光敏树脂/纳米SiC复合材料的固化深度与曝光时间的自然对数呈高度线性关系, R^2 都大于0.97,非常吻合Beer-Lambert定律所推导的公式(3)表述的半对数模型,且纳米SiC含量不改变该关系;在纳米SiC含量相同时,随着曝光时间的增加,固化深度逐渐增加,提高入射曝光



a—不同入射曝光能量下纳米SiC含量与固化深度的关系;
b—不同纳米SiC含量下入射曝光能量与固化深度的关系

图3 不同纳米SiC含量和入射曝光能量下3D打印
光敏复合材料的固化深度

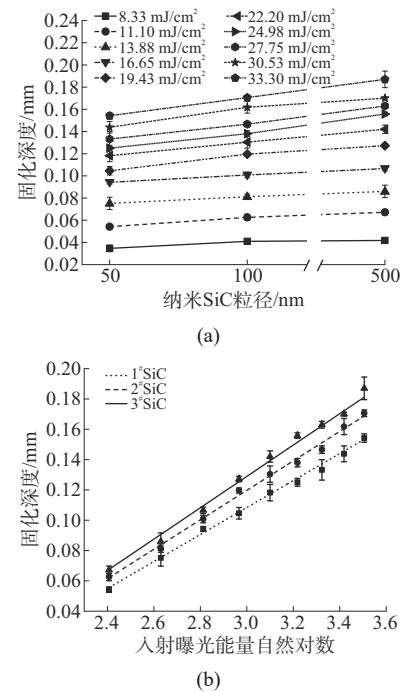
表2 不同纳米SiC含量时光敏复合材料的 D_p 与 E_c

纳米SiC含量/%	D_p /mm	E_c /(mJ·cm ⁻²)	固化曲线方程	R^2
0	0.153	6.139	$C_d = 0.153 \ln(E_i/6.139)$	0.992
0.5	0.135	6.252	$C_d = 0.135 \ln(E_i/6.252)$	0.996
1	0.091	5.339	$C_d = 0.091 \ln(E_i/5.339)$	0.997
1.5	0.068	5.383	$C_d = 0.068 \ln(E_i/5.383)$	0.975
2	0.043	4.378	$C_d = 0.043 \ln(E_i/4.378)$	0.985
2.5	0.042	4.994	$C_d = 0.042 \ln(E_i/4.994)$	0.990

能量有利于提高复合树脂的固化深度从而保持良好的层间结合性;随着纳米SiC含量的增加,光敏复合材料的 D_p 逐渐减小,纳米SiC含量从0%增加到2.5%, D_p 从0.153 mm下降到0.042 mm。这是因为在光敏树脂中填充SiC无机颗粒,当紫外光照射到液态复合树脂表面时,SiC颗粒会吸收或者反射一部分紫外光能量,衰减紫外光在树脂体系中的传输^[19],且随着纳米SiC含量增加,散射作用增强,同时部分SiC颗粒会发生团聚而遮挡紫外光,导致树脂体系中光引发剂吸收的紫外光能量减弱,影响预聚物和单体之间的交联反应,使 D_p 降低,进而对树脂的固化性能产生影响。

(2)纳米SiC粒径对3D打印光敏树脂复合材料固化特性的影响。

选用50,100,500 nm三种不同粒径的改性纳米SiC粉体(1[#],2[#]和3[#]),制备纳米SiC含量为1%的光敏树脂/SiC复合材料。图4为纳米SiC粒径对3D打印光敏树脂复合材料固化深度的影响规律。



a—不同入射曝光能量下纳米SiC粒径与固化深度的关系;
b—不同纳米SiC粒径下入射曝光能量与固化深度的关系

图4 不同纳米SiC粒径和入射曝光能量下3D打印
光敏复合材料的固化深度

从图4a可以看出,在同一入射曝光能量下,光敏树脂/纳米SiC复合材料的纳米SiC粉体粒径与固化深度呈正相关的关系,添加3[#]SiC的固化深度最大,添加2[#]SiC的次之,添加1[#]SiC的固化深度最小。在纳米SiC含量和入射曝光能量相同时,适当提高纳米SiC粒径有利于提高复合树脂的单层固化深度,在相同的打印工艺下试样的层间结合强度更高。根据公式(3),对图4a的数据进行拟合,得到不同纳米SiC粒径下光敏复合材料的固化特性曲线,如图4b所示,并计算对应的 D_p 和 E_c ,数值见表3。

从表3可以看出,随着纳米SiC粒径的增大,光

表3 不同纳米SiC粒径时光敏复合材料的 D_p 与 E_c

纳米SiC记号	纳米SiC平均粒径/nm	D_p /mm	E_c /(mJ·cm ⁻²)	固化曲线方程	R^2
1 [#]	50	0.089	5.939	$C_d = 0.089 \ln(E_i/5.939)$	0.996
2 [#]	100	0.091	5.339	$C_d = 0.091 \ln(E_i/5.339)$	0.997
3 [#]	500	0.103	5.816	$C_d = 0.103 \ln(E_i/5.816)$	0.992

敏复合材料的 D_p 逐渐增大。添加1 μ m SiC的光敏树脂/纳米SiC复合材料的 D_p 仅有0.089 mm,添加3 μ m SiC的光敏树脂/纳米SiC复合材料的 D_p 达到0.103 mm。这是因为大粒径的纳米SiC比表面积和比表面能相对较小,团聚现象相对较弱,在相同含量下改性的纳米SiC粉体在树脂体系中分散更加均匀^[20]。另一方面在纳米SiC含量相同情况下,含大粒径纳米SiC的光敏树脂/纳米SiC复合材料中SiC颗粒数量相对较小,颗粒与颗粒之间的空隙较大^[21],增加了入射紫外光照射到树脂体系的概率,增大紫外光对光敏树脂的层间辐射面,从而提高了光敏复合材料的 D_p 。

2.4 固化速度分析

图5为不同含量和粒径的改性纳米SiC对3D打印光敏树脂固化速度的影响。从图5可以看出,与纯光敏树脂相比,加入改性纳米SiC填料会使光敏复合材料的表干时间增加,且随着纳米SiC含量的增加,三种纳米SiC粒径下的光敏复合材料的表干时间都逐渐增大,固化速度逐渐降低,过高的纳米SiC含量会对打印效率造成影响。这是因为纳米SiC对紫外线具有折射和吸收效应,导致树脂体系中光引发剂吸收的紫外能量不足,激发聚合物发生交联反应的能量降低;另一方面,随着纳米SiC含量的增加使得树脂体系的黏度上升,不利于树脂体系中小分子的运动,反应活性基团彼此之间碰撞的概率下降,不利于交联反应的发生,使得光固化3D打印复合材料的光固化速度降低^[22]。相较于添加1 μ m SiC和2 μ m SiC的光敏复合材料,在纳米SiC含量相同时,添加3 μ m SiC的光敏树脂/纳米SiC复合材料的表干时间最短,对应的固化速度最快,这是因为含大粒径SiC的光敏复合材料具有更低的黏度和更深的固化深度,更有利于树脂体系的光化学反应,从而使光敏复合材料的固化速度加快。

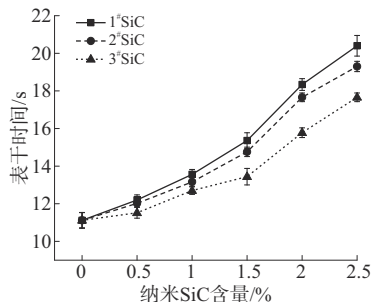
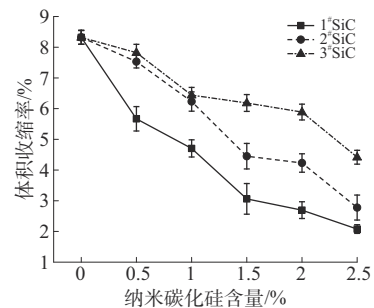


图5 不同纳米SiC含量和粒径下3D打印光敏复合材料的固化速度

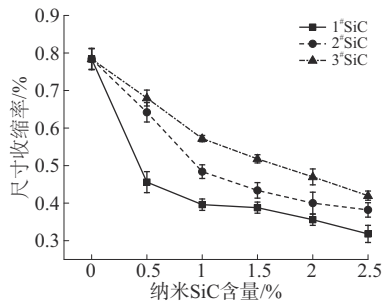
2.5 固化收缩率分析

图6为不同含量和粒径的改性纳米SiC对3D

打印光敏树脂体积收缩率和尺寸收缩率的影响。从图6可以看出,随着纳米SiC含量的增加,光敏复合材料的体积收缩率和尺寸收缩率逐渐降低。这是因为纳米SiC为无机刚性粒子,在树脂体系固化过程中改性纳米SiC均匀分布在聚合物间的交联点处,不会涉及双键的反应,弥补了因交联反应过程中化学键的变化而引起的分子间距缩短,从而降低了光敏复合材料的固化收缩,同时随着纳米SiC含量的增加,在3D打印过程中SiC粒子会发生沉降引起团聚,树脂体系的透光性下降,光固化聚合反应的程度降低,也会达到降低收缩率的效果。在相同含量时,添加1 μ m SiC的光敏树脂/纳米SiC复合材料的体积收缩率和尺寸收缩率最低。这是因为小粒径的SiC具有更好的纳米尺寸优势,更容易镶嵌在树脂分子收缩聚合的界面间隙处,且偶联剂改性后其表面新增有机基团,使复合材料在界面处的结合能力进一步增强,进一步保证成型精度。



(a)



(b)

a—体积收缩率; b—尺寸收缩率

图6 不同纳米SiC含量和粒径下3D打印光敏复合材料的固化收缩率

2.6 邵氏硬度分析

图7为不同含量和粒径的改性纳米SiC对3D打印光敏树脂邵氏硬度(HD)的影响。从图7可以看出,相比于纯光敏树脂,引入改性纳米SiC可提升树脂体系固化后的硬度,且随着纳米SiC含量的增加试件的硬度呈先增大后减小的趋势。三种粒径的

SiC对应的最优添加量不同,添加1[#]SiC的光敏树脂/纳米SiC复合材料,在添加改性纳米SiC含量为1%时,其硬度由纯光敏树脂的88.2提升到了93.1,而添加2[#]SiC和3[#]SiC的光敏树脂/纳米SiC复合材料,在添加改性纳米SiC含量分别为1.5%和2%时,其硬度分别提升到了93和92.3。这是因为1[#]SiC粒径最小,比表面积最大,粒子与树脂体系中聚合物发生物理结合的机会更多,且改性后纳米SiC粉体表面的氨基基团与树脂体系中的聚合物分子基团键合,加强交联网状结构,使得光敏复合材料的表面硬度增强^[23]。2[#]和3[#]SiC粒径较大,在较低含量时,成型试件的致密度较低,无法充分利用纳米SiC无机颗粒的优异特性,但相应的光敏复合材料具有更深的固化深度和更好的纳米SiC分散效果,可通过增加纳米SiC含量来提升光敏复合材料的性能。但当添加量超过各自的最优值后,纳米SiC粒子会发生沉降和聚集,树脂与粒子之间缺乏界面粘合,易形成应力集中点,无机粒子的力学性能不足以补偿降低的交联点^[24],导致打印成型材料力学性能下降。

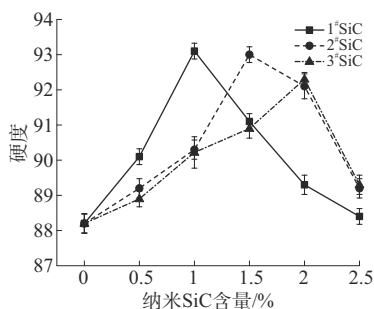


图7 不同纳米SiC含量和粒径下3D打印光敏复合材料的硬度

3 结论

(1)含不同粒径改性纳米SiC填料的光敏复合材料的黏度都随着纳米SiC含量的增加而升高,在相同含量下,光敏复合材料的黏度随着改性纳米SiC粒径的增大逐渐减小,因此SiC填料含量和粒径适中时,更有利于3D打印光敏复合材料的流动性。

(2)纳米SiC含量和粒径对光敏复合材料的固化特性影响显著,其固化深度和固化速度随着改性纳米SiC含量的增加而降低,在相同含量下,增大SiC粒径有利于提升3D打印光敏复合材料的固化深度和固化速度,有利于提高打印过程的层间结合强度和打印效率。

(3)加入改性纳米SiC,可降低3D打印光敏树脂的收缩率,且随着纳米SiC含量的增加收缩率逐渐降低,在相同含量下,光敏复合材料的收缩率随着

纳米SiC粒径的减小而降低,有利于提升3D打印光敏材料的成型精度。

(4)添加适量的改性纳米SiC后,3D打印光敏复合材料的邵氏硬度均明显增大,降低SiC粒径时,在较低的含量下3D打印光敏复合材料表面硬度即可达到最优,但树脂的固化收缩改善效果会降低,因此应选择合适的纳米SiC含量和粒径以保证成型精度与强度。

参考文献

- [1] Vidakis N, Petousis M, Michailidis N, et al. Multi-functional 3D-printed vat photopolymerization biomedical-grade resin reinforced with binary nano inclusions: The Effect of cellulose nanofibers and antimicrobial nanoparticle agents[J]. *Polymers*, 2022, 14(9). DOI: 10.3390/polym14091903.
- [2] 黄宇刚,宋旺奕,赵素华,等.光敏树脂3D打印适用性的流变学表征方法[J].*工程塑料应用*,2022,50(1):122-126.
Huang Yugang, Song Wangyi, Zhao Suhua, et al. Rheological characterization scheme of 3D printing applicability for photosensitive resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(1):122-126.
- [3] Tan S J, Wu Y, Hou Y, et al. Waste nitrile rubber powders enabling tougher 3D printing photosensitive resin composite[J]. *Polymer*, 2022, 243. DOI:10.1016/j.polymer.2022.124609.
- [4] Li J, Boyer C, Zhang X W. 3D printing based on photopolymerization and photocatalysts: Review and prospect[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022. DOI:10.1002/mame.202200010.
- [5] Raju P, Raja K, Lingadurai K, et al. Glass/caryota urens hybridized fibre-reinforced nanoclay/SiC toughened epoxy hybrid composite: Mechanical, drop load impact, hydrophobicity and fatigue behaviour [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021. DOI: 10.1007/s13399-021-01427-8.
- [6] Liu C, Li M J, Shen Q, et al. Preparation and tribological properties of modified MoS₂/SiC/epoxy composites[J]. *Materials*, 2021, 14 (7). DOI:10.3390/ma14071731.
- [7] Nigral A, Buddi T, Rana R S, et al. Development of epoxy/nano SiC composites and their mechanical studies[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 18:4 384-4 391.
- [8] Chen Z W, Li Z Y, Li J J, et al. 3D printing of ceramics: A review [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 39(4):661-687.
- [9] Dorich A, Pour M F, Movahed S G, et al. A review of recent progress in melamine-formaldehyde resin based nanocomposites as coating materials[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 165. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106768.
- [10] Xu J B, Chen M X, Zhao Z H, et al. Printability and efflorescence control of admixtures modified 3D printed white Portland cement-based materials based on the response surface methodology[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 38. DOI: 10.1016/j.job.2021.102208.
- [11] Nicolay A, Lanzutti A, Poelman M, et al. Elaboration and charac-

- terization of a multifunctional silane/ZnO hybrid nanocomposite coating[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 327:379–388.
- [12] 焦晓岚, 邓鑫, 郑玲, 等. 改性石墨填充环氧复合材料的摩擦性能和力学性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(6):19–24.
- Jiao Xiaolan, Deng Xin, Zhen Ling, et al. Tribological and mechanical properties of modified graphite filled epoxy resin composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(6):19–24.
- [13] Lu Z, Zhou W H, Yin Z Y. Effect of viscosity on slurry infiltration in granular media[J]. *International Journal of Geomechanics*, 2022, 22(9). DOI:10.1061/(ASCE)GM.1943-5622.0002513.
- [14] Wu Z J, Shangguan Y G, Zhang C H, et al. Effects of crosslinking and silicone coupling agent on properties of EVA composite hot melt adhesive[J]. *Polymers*, 2021, 13(23). DOI:10.3390/polym13234101.
- [15] 李明月, 汪启轩, 王竹梅, 等. 粉体粒径对 CSLST 微波介质陶瓷烧结温度的影响[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(2):333–338.
- Li Yueying, Wang Qixuan, Wang Zhumei, et al. Effect of powder particle size on the sintering temperature of CSLST microwave dielectric ceramic[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, 43(2):333–338.
- [16] 秦煌. 碳化硅陶瓷激光 3D 打印研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- Qin Huang. Study on laser 3D printing of silicon carbide[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [17] Gentry S P, Halloran J W. Light scattering in absorbing ceramic suspensions: Effect on the width and depth of photopolymerized features[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35, 1895. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.006.
- [18] 钱波, 陈子龙, 王明义, 等. 面曝光固化快速成型曝光时间的参数优化研究[J]. *机械科学与技术*, 2018, 37(2):313–317.
- Qian Bo, Chen Zilong, Wang Mingyi, et al. Optimization study on exposure time for mask projection stereolithography system[J]. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering*, 2018, 37(2):313–317.
- [19] Ding G J, He R J, Zhang K Q, et al. Stereolithography-based additive manufacturing of gray-colored SiC ceramic green body[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(12): 7 198–7 209.
- [20] Yang Z Y, Wu J B, Ma G Z, et al. Effect of the particle sizes of silica on the properties of UV-curing matting coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2021, 18(1):183–192.
- [21] Hu C Q, Chen Y F, Yang T S, et al. Effect of SiC powder on the properties of SiC slurry for stereolithography[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(9):12 442–12 449.
- [22] 李文利, 周宏志, 刘卫卫, 等. 光固化 3D 打印陶瓷浆料及流变性研究进展[J]. *材料工程*, 2022(7):40–50.
- Li Wenli, Zhou Hongzhi, Liu Weiwei, et al. Research progress in ceramic slurries and rheology via photopolymerization-based 3D printing[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022(7):40–50.
- [23] Włoch M, Bagiński F, Koziński P, et al. Submicron inorganic particles as an additional filler in hybrid epoxy matrix composites reinforced with glass fibres[J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2020, 28(7):484–491.
- [24] Park J E, Seok B Y. Mechanical properties of inorganic particle reinforced epoxy composites for gas insulated switchgear[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2020, 34(7): 2 795–2 799.

(上接第 7 页)

- [11] 何和智, 陈鸣, 湛志明, 等. 原位反应增容制备可生物降解 PLA/PCL 复合材料[J]. *塑料工业*, 2020, 48(4):37–41.
- He Hezhi, Chen Ming, Zhan Zhiming, et al. Preparation of biodegradable PLA/PCL composites by in-situ reactive compatibilization[J]. *China Plastics Industry*, 2020, 48(4):37–41.
- [12] Fortelny I, Ujčić A, Fambri L, et al. Phase structure, compatibility, and toughness of PLA/PCL blends: A review[J]. *Frontiers in Materials*, 2019, 6:206–218.
- [13] Visco A, Nocita D, Giamporcaro A, et al. Effect of ethyl ester l-lysine triisocyanate addition to produce reactive PLA/PCL bio-polyester blends for biomedical applications[J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2017, 68:308–317.
- [14] Chen J L, Rong C Y, Lin T T, et al. Stable co-continuous PLA/PBAT blends compatibilized by interfacial stereocomplex crystallites: Toward full biodegradable polymer blends with simultaneously enhanced mechanical properties and crystallization rates[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(6):2 852–2 861.
- [15] Zenner M D, Xia Y, Chen J S, et al. Polyurethanes from isosorbide-based diisocyanates[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(7):1 182–1 185.
- [16] Liu H Z, Chen N, Shan P J, et al. Toward fully bio-based and supertough PLA blends via in situ formation of cross-linked biopolyamide continuity network[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(21):8 415–8 429.
- [17] Liu Z W, Luo Y L, Bai H W, et al. Remarkably enhanced impact toughness and heat resistance of poly(L-lactide)/thermoplastic polyurethane blends by constructing stereocomplex crystallites in the matrix[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016, 4(1):111–120.
- [18] Wu B G, Zeng Q T, Niu D Y, et al. Design of supertoughened and heat-resistant PLLA/elastomer blends by controlling the distribution of stereocomplex crystallites and the morphology[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(3):1 092–1 103.
- [19] Phetwarotai W, Tanrattanakul V, Phusunti N. Mechanical characteristics and thermal behaviours of polylactide blend films: influence of nucleating agent and poly(butylene adipate-co-terephthalate)[J]. *Plastics Rubber and Composites*, 2016, 45(8):333–345.
- [20] Han Y, Shi J W, Mao L X, et al. Improvement of compatibility and mechanical performances of PLA/PBAT composites with epoxidized soybean oil as compatibilizer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(50):21 779–21 790.