

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.05.003

聚四氢呋喃丙烯酸酯增韧改性3D打印光敏树脂

张亚飞,周志祥,申金福,朱银邦,王永江,韩小瑜

(浙江科技学院生物与化学工程学院,杭州 310023)

摘要:选择环氧树脂作为阳离子型预聚物,乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯作为自由基型预聚物,3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷为活性稀释剂,三芳基硫鎓盐和1-羟基环乙基苯基甲酮为光引发剂制备3D打印光敏树脂。以聚四氢呋喃醚二醇和丙烯酸为原料,制备合成不同分子量的聚四氢呋喃丙烯酸酯(PTHF650-DA),将其用于3D打印光敏树脂的增韧改性,并采用立体光刻成型(SLA)技术打印制品。结果表明,当添加5%(质量分数)的PTHF650-DA时,3D打印制备样件具有优异的力学性能,材料的韧性得到极大改善,断裂伸长率达16.34%,提高35%;缺口冲击强度达7.48 kJ/m²,提高46%;且该树脂的体积收缩率较低,为3.52%。所开发的光敏树脂具有优异的柔韧性,可经SLA-3D打印制得力学性能优异、精度高的成型样件。

关键词:聚四氢呋喃;丙烯酸酯;光敏树脂;3D打印;增韧

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)05-0014-08

Toughening Modification of Photosensitive Resins for 3D Printing by Polytetrahydrofuran Acrylate

Zhang Yafei, Zhou Zhixiang, Shen Jinfu, Zhu Yinbang, Wang Yongjiang, Han Xiaoyu

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract : The 3D printing photosensitive resin was prepared by using epoxy resin as cationic prepolymers, ethoxytrimethylolpropane triacrylate as free radical prepolymers, 3-ethyl-3-hydroxymethyloxyheterocyclobutane as active diluents, triarylsulfonium salt and 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone as photoinitiators. Polytetrahydrofuran acrylates with different molecular weight were synthesized from polytetrahydrofuran ether glycols and acrylic acid. The prepared polytetrahydrofuran acrylates (PTHF650-DA) were then used to toughen and modify photosensitive resins for 3D printing, and three-dimensional lithography molding (SLA) technology was used to print products. The results show that when 5% w/w PTHF650-DA is introduced, the generating photosensitive resin has good mechanical properties, the toughness is greatly improved. The results show that the elongation at break of the samples reaches 16.34%, increasing by 35%. The impact strength reaches 7.48 kJ/m², increasing by 46%. The volume shrinkage of the resin is 3.52%. The photosensitive resin developed in the test has excellent flexibility, and can be used to produce molding samples with excellent mechanical properties and high precision through SLA-3D printing.

Keywords : polytetrahydrofuran; acrylate; photosensitive resin; 3D printing; toughening

3D打印又称增材制造,是以数字化模型为基础,将材料逐层堆积打印出实体物品的新兴制造技术^[1-2]。3D打印具有制造周期短,节材节能的优势。对于复杂结构的成型,更是具有传统技术不可取代的优势。它与计算机人工智能高度融合,给传统制造业带来革命性影响,是新一轮工业革命的标志性技术之一。其中,在多种3D打印技术中,光固化

3D打印技术由于具有成型精度高、速度快、表面粗糙度低、环境友好等特点,而成为应用最广泛的3D打印技术^[3-6]。光敏树脂作为光固化3D打印技术的主体材料,对制件的性能与应用有着决定性影响。然而,目前商品化光敏树脂普遍存在固化制品韧性差、抗冲击强度不高等突出问题,成为制约3D打印产业发展的技术难题与行业瓶颈^[7]。通过对光敏树

基金项目: 浙江省基础公益计划项目/国际合作项目(LGJ22B020001)

通信作者: 韩小瑜,教授,主要研究方向为精细化学品合成及光固化功能材料的开发

收稿日期: 2023-03-06

引用格式: 张亚飞,周志祥,申金福,等.聚四氢呋喃丙烯酸酯增韧改性3D打印光敏树脂[J].工程塑料应用,2023,51(5):14-21.

Zhang Yafei, Zhou Zhixiang, Shen Jinfu, et al. Toughening modification of photosensitive resins for 3d printing by polytetrahydrofuran acrylate[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5): 14-21.

脂本身分子结构的改造、树脂配方的优化和添加改性材料等方法,可以显著改善光敏树脂的性能,提高光固化3D打印技术应用的多样性,从而推动光固化3D打印技术的应用^[8]。

聚四氢呋喃^[9-11]由四氢呋喃经过阳离子开环聚合得到,其分子链两个末端都带有羟基(—OH),分子主链中则含有脂肪族亚烷基重复单元,可作为聚氨酯(PUR)分子结构中的软链段^[12-15],改善PUR的柔韧性。聚四氢呋喃可从糠醛生物发酵转化制备所得,使用该生物基材料更符合绿色化学要求。以聚四氢呋喃醚二醇合成的聚氨酯丙烯酸酯^[16-17]由于固化速度快、柔韧性好,而被广泛应用于光固化材料中。宋彩雨^[18]等以聚四氢呋喃醚二醇(PTHF)、六亚甲基二异氰酸酯和羟丙基甲基丙烯酸酯为原料合成了一系列具有不同软/硬段比的可紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯预聚物(PMH),探索了预聚物不同软/硬段比对胶液黏度以及光固化后样品的力学性能、热力学性能和固化收缩率的影响,发现PMH具有优异的柔韧性和低玻璃化转变温度,且增加PMH结构中的软段比例有利于紫外光固化胶柔韧性的提高。但在3D打印光敏树脂中,聚醚多元醇本身既不能参与阳离子固化的环氧体系,也不能参与自由基固化的丙烯酸酯体系,因而不能作为主体结构引入到材料中来改善材料的性能。

笔者制备了用于SLA-3D打印的自由基-阳离子混杂型光敏树脂,并制备合成了系列聚四氢呋喃丙烯酸酯(PTHF-DA),探究了不同分子量以及含量的PTHF-DA对3D打印光敏树脂的增韧改性作用,并与加入不同含量聚四氢呋喃甲基丙烯酸酯(PTHF650-MDA)、聚乙二醇丙烯酸酯(PEG600-DA)、聚丙二醇丙烯酸酯(PPG600-DA)的光敏树脂进行性能比较,考察评价了材料改性固化后3D打印制品的性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

PTHF:数均分子量(M_n)=250,650,1 000,2 000,工业级,巴斯夫(中国)有限公司;

丙烯酸(AA):分析纯,安徽泽升科技有限公司;

对甲苯磺酸一水合物:分析纯,安徽泽升科技有限公司;

1-羟基环乙基苯基甲酮(光引发剂184)、甲基丙烯酸、聚乙二醇600(PEG600)、聚丙二醇600

(PPG600):分析纯,安徽泽升科技有限公司;

对羟基苯甲醚(MEHQ):工业级,上海引昌新材料有限公司;

环氧树脂、乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ETPTA):工业级,江苏开磷瑞阳化工股份有限公司;

3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷(OXA):工业级,南通新纳希新材料有限公司;

三芳基硫鎇盐(光引发剂1176):工业级,上海光易化工有限公司;

环己烷、乙酸乙酯、无水硫酸钠、无水乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

SLA-3D打印机:JS-100型,深圳市金石三维打印科技有限公司;

紫外光固化箱:PCU60型,上海联泰三维科技有限公司;

旋转式黏度计:NDJ-1型,上海高致精密仪器有限公司;

邵氏硬度计:D型,温州韦度电子有限公司;

万能试验机:CMT410型,深圳市新三思材料检测有限公司;

摆锤冲击试验机:EZ81型,毅测试验设备(杭州)有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:RV70型,德国Bruker公司;

核磁共振仪:AV500型,德国布鲁克公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,巩义仪器有限公司;

旋转蒸发仪:N-1300D-W型,日本东京理化器械株式会社;

电子分析天平:BSA224S型,德国赛多利斯集团;

扫描电子显微镜(SEM):SU1510型,株式会社日立高新技术那珂事务所。

1.3 丙烯酸酯的合成^[19]

按照表1的配方要求,称取PTHF 650(100 g),AA(24 g)、MEHQ(1.0 g)和对甲苯磺酸一水合物(1.5 g),将其加入到装有分水器和温度计及回流冷凝管的三颈烧瓶中,并加入溶剂环己烷(180 mL),在110℃下进行酯化反应8 h,至分出水量为理论计算值。旋蒸除去反应溶剂,乙酸乙酯萃取,有机相随

后经饱和碳酸氢钠溶液、5%的氢氧化钠溶液和水进行洗涤,最后用无水硫酸钠干燥,减压除去溶剂,真空干燥,得到产物 PTHF650-DA 99.1 g (131 mmol), 收率: 85%。按同样的反应步骤, 以 PTHF250, PTHF1000, PTHF2000, PEG600, PPG600 和 AA 为基本原料分别制得 PTHF250-DA, PTHF1000-DA, PTHF2000-DA, PEG600-DA, PPG600-DA, 以 PTHF650 和甲基丙烯酸为基本原料制得 PTHF650-MDA。

表1 丙烯酸酯的制备

编号	试验原料	分子量	物质的量比
1	PTHF	250/650, 1 000/2 000	1.0
2	PEG	600	1.0
3	PPG	600	1.0
4	AA	72.06	2.2
5	MEHQ	124.14	0.06
6	对甲苯磺酸—水合物	190.21	0.1
7	甲基丙烯酸	86.09	3.0

1.4 3D打印光敏树脂的制备

(1) 自由基-阳离子混杂型光敏树脂(A)的制备。

将环氧树脂作为阳离子型预聚物, ETPTA 作为自由基型预聚物, OXA 为活性稀释剂, 三芳基硫鎓盐和 1-羟基环乙基苯基甲酮为光引发剂且按照各组份质量比= 47:31.3:15.7:3.4:2.6 配制于烧杯中, 用锡纸包裹烧杯, 磁力搅拌 1 h, 转速为 240 r/min, 然后超声 0.5 h, 置于暗处储存。

(2) 改性光敏树脂的制备。

添加不同分子量的 PTHF250-DA, PTHF650-DA, PTHF1000-DA, PTHF2000-DA, PTHF650-MDA, PEG600-DA 和 PPG600-DA 至以上树脂配方中, 磁力搅拌 3 h, 转速为 240 r/min, 然后超声 0.5 h, 置于暗处储存, 配方见表 2。

表2 光敏树脂配方

组别	光敏树脂配方
A	基础配方
B	A+5%PTHF250-DA
C	A+5%PTHF650-DA
D	A+5%PTHF1000-DA
E	A+5%PTHF2000-DA
F	A+10%PTHF650-DA
G	A+5%PTHF650-MDA
H	A+5%PEG600-DA
I	A+5%PPG600-DA

上述制备光敏树脂均使用 3D 打印机打印出拉伸、弯曲和冲击样条, 激光器波长为 355 nm, 层厚设置为 0.1 mm, 激光功率 600 mW, 扫描速度为 5 500

mm/s。打印样件均用乙醇放置于超声机清洗 2 min, 并紫外固化箱二次固化 0.5 h, 避光储存备用。

1.5 结构表征与性能测试

采用 FTIR 和核磁共振仪对聚合物结构进行表征。

黏度按照 GB/T 22235-2008 测试, 测试温度为 25 °C。

凝胶率测试: 将一定量光敏树脂置于聚四氟乙烯模具中, 置于紫外光源下固化。在分析天平上称量固化后试样的质量 M_1 。然后将试样放入丙酮中浸泡 24 h, 以除去未固化的树脂液, 取出后置于 65 °C 干燥箱中干燥 2 h, 称量烘干后树脂固体的质量 M_2 。凝胶率计算公式如下:

$$\text{凝胶率} = (M_2/M_1) \times 100\% \quad (1)$$

体积收缩率测试: 选择蒸馏水作为参照物, 利用比重瓶法在室温下测试 3D 打印光敏树脂固化前后的密度, 从而求得体积收缩率, 公式如下:

$$S_v = \frac{\rho_{\text{后}} - \rho_{\text{前}}}{\rho_{\text{后}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\rho_{\text{后}}$ 为光敏树脂固化后成型件的密度, g/cm³; $\rho_{\text{前}}$ 为光敏树脂固化前的密度, g/cm³。

在万能拉伸试验机上进行拉伸和弯曲测试, 拉伸性能按照 GB/T 1040.1-2008 进行测试, 拉伸速度为 10 mm/min; 弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 进行测试, 弯曲速度为 5 mm/min。

在 SLA 3D 打印机上按照 GB/T 1843-2008 将缺口试样进行打印成型, 每组选取 5 个样条, 在室温下测定冲击强度, 公式如下:

$$\sigma = \frac{W}{h \times b} \quad (2)$$

式中: σ 为悬臂梁缺口冲击强度, kJ/m²; W 为试样吸收的冲击量, J; h 为试样厚度, mm; b 为试样剩余宽度, mm。

采用邵氏 D 型硬度计对固化后的样条进行硬度测试, 按照 GB/T 2411-2008 测量, 每个样条测量 5 个点并取平均值。

利用 SEM 观察冲击样条断裂面形貌。

2 结果与讨论

2.1 阳离子和自由组分比对比光敏树脂性能影响

图 1 为阳离子组分和自由组分质量比对比光敏树脂性能影响。从图 1 可以看出, 随着阳离子组分和自由组分质量比增大, 体系的凝胶含量不断提

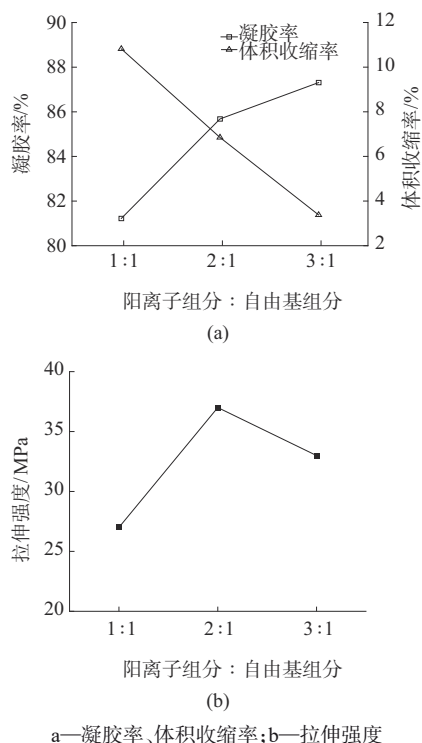


图1 阳离子组分和自由基组分不同质量比时光敏树脂的性能

高,体积收缩率逐渐下降,拉伸强度在阳离子组分:自由基组分为2:1时最高,随后降低。这是因为随环氧树脂含量的增加,体系在固化过程中受到的氧阻聚作用不断降低,凝胶率也随之增大。同时环氧树脂发生开环聚合反应,增加了反应物质间的距离,能有效减少光固化时的收缩率,与自由基体系形成互补。阳离子组分:自由基组分质量比为2:1时光敏树脂拉伸强度最高且体积收缩率较小。

2.2 环氧树脂与 OXA 比例对光敏树脂性能的影响

图2为环氧树脂与OXA质量比对光敏树脂性能影响。从图2可以看出,随着环氧树脂与OXA质量比增大,体积收缩率逐渐下降,体系的凝胶含量和拉伸强度均先上升后大幅下降。这是因为环氧树脂作为预聚物,是体系凝胶的主要成分,小分子活性单体的增加有助于固化速率加快,但超过一定量后反而会减弱预聚物的作用,造成凝胶率下降和体积收缩率增加。环氧树脂与OXA质量比为3:1时凝胶量最高且体积收缩率最小。

2.3 光引发剂比例对光敏树脂性能的影响

图3为不同光引发剂质量比对光敏树脂性能影响。从图3可以看出,随着体系中光引发剂1176占比增加,凝胶含量和拉伸强度逐渐增加,体积收缩率不断降低。这是因为体系中阳离子组分较多,当

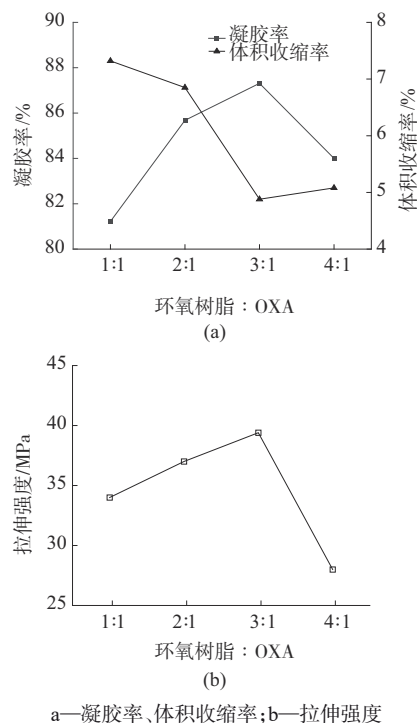


图2 环氧树脂与OXA不同质量比时光敏树脂的性能

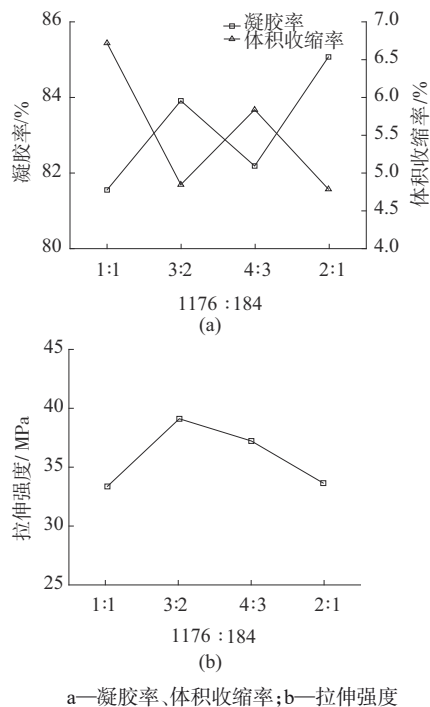


图3 光引发剂不同质量比时光敏树脂的性能

光引发剂1176占比增加,有助于阳离子聚合反应加快,但占比过大时又会导致固化速率较慢,导致拉伸强度降低。光引发剂质量比为4:3时光敏树脂拉伸强度最高且凝胶含量和体积收缩率较好。

2.4 光引发剂含量对光敏树脂性能的影响

图4为光引发剂含量对光敏树脂性能影响。从

图4可以看出,随着体系中光引发剂含量增加,凝胶含量和拉伸强度也逐渐增加,体积收缩率先大幅下降后缓慢上升。这是因为光引发剂含量影响体系的反应活性和反应速率,含量越高,固化时间越短^[20]。但体系中的光引发剂的添加量并不是越多越好,当高于6%添加量时,树脂性能没有太大提升反而会出现下降趋势。光引发剂含量为6%时凝胶含量较高且体积收缩率最小。

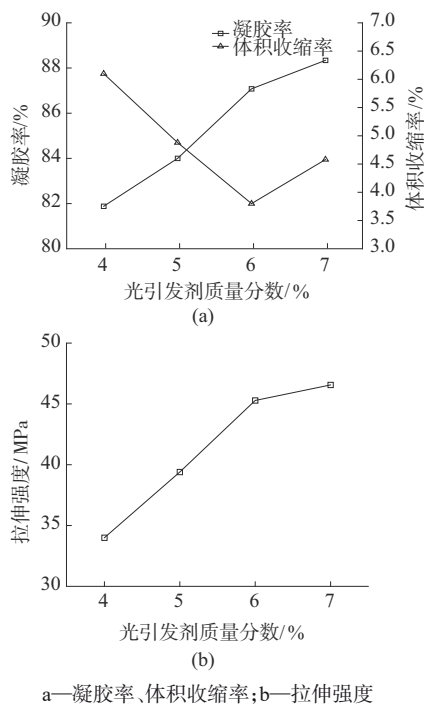


图4 光引发剂不同质量分数时光敏树脂的性能

通过上述试验结果分析,当环氧树脂、OXA, ETPTA,三芳基硫鎓盐,1-羟基环乙基苯基甲酮质量比=47:15.7:31.3:3.4:2.6时,光敏树脂的性能最佳。

2.5 PTHF-DA改性对光敏树脂性能的影响

(1) 黏度。

光敏树脂的黏度如图5所示。从图5可以看出,随着PTHF-DA分子量的增加,体系的黏度逐渐增加,当体系添加5%PTHF2000-DA(配方E)时,达到较大值450 mPa·s,这主要是因为随着PTHF分子量增加,其自身黏度也随之增加,当其与AA反应得到PTHF-DA,产物的黏度也逐渐变大。与配方C相比,增加PTHF650-DA用量,配方F黏度逐渐增加,此时黏度为380 mPa·s。当添加PPG600-DA时,配方I黏度为最大值580 mPa·s。由图5可知,上述光敏树脂配方体系黏度皆低于600 mPa·s,具有较好的流动性,可满足3D打印制件要求^[21]。

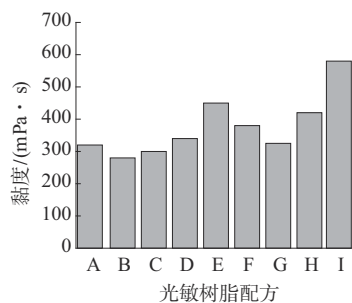


图5 光敏树脂的黏度

(2) 凝胶率。

光敏树脂固化后的凝胶率如图6所示。从图6可以看出,随着PTHF-DA分子量的增加,固化制品的凝胶率先增大后降低,当添加10% PTHF650-DA(配方F)时,固化制品的凝胶率达到最小值85.96%,这是因为相同含量下,随着分子量增加,体系中的双键含量下降,光敏性变差,在相同的固化条件下,凝胶率降低。与添加5% PTHF650-DA的配方C相比,添加PEG600-DA和PPG600-DA的配方的凝胶含量都较高,其中,配方C的凝胶含量达到最大值91.55%。

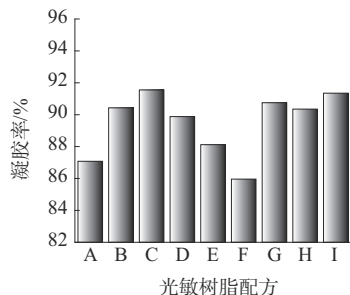


图6 光敏树脂的凝胶率

(3) 体积收缩率。

光敏树脂固化后体积收缩率如图7所示。从图7可以看出,随着PTHF-DA分子量的增加,固化后所制样件的体积收缩率先增大后降低,当添加5%PTHF250-DA(配方B)时,固化制品的体积收缩率达到较大值4.2%,这是由于PTHF-DA为自由基

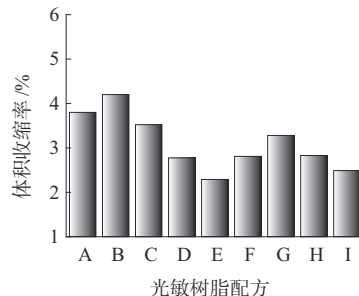


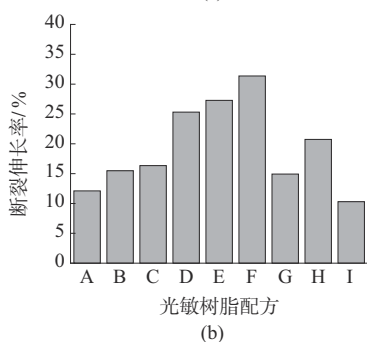
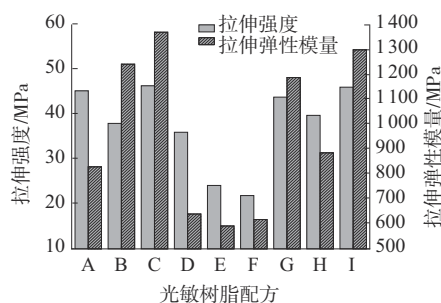
图7 光敏树脂的体积收缩率

型预聚物,固化过程中体系间的力由范德华力转变为共价键,分子间距离减小,导致体积收缩。随着 PTHF-DA 分子量增加,预聚物分子链增长而双键含量下降,使得体系收缩减小,当添加 5% PTHF2000-DA (配方 E) 时,体积收缩率最小为 2.29%。与 PTHF650-DA 相比,添加 PTHF650-MDA, PEG600-DA 和 PPG600-DA 的配方体积收缩率均小幅下降,原因是在相近的分子质量情况下,由于支链的影响以及交联密度较低,导致树脂体系收缩率下降。

(4) 力学性能。

① 拉伸性能。

光敏树脂固化后的拉伸性能如图 8 所示。从图 8 可以看出,随着 PTHF-DA 分子量的增加,固化制品的拉伸强度总体呈减小趋势,拉伸弹性模量先增加后减小,而断裂伸长率总体呈增大趋势。当体系为配方 A 时,固化制品的拉伸强度为 45.28 MPa,拉伸弹性模量为 829.9 MPa,断裂伸长率为最小值 12.11%;而当体系为配方 F 时,固化制品的拉伸强度为最小值 21.90 MPa,拉伸弹性模量为 618 MPa,断裂伸长率为最大值 31.36%。这是由于随着 PTHF-DA 分子量的增加,不同分子量 PTHF-DA 中软链段比例增加,改善了固化制品的柔韧性,断裂伸长率也随之变大。与 PTHF-DA 相比,添加 PPG600-DA 的配方 I 的拉伸强度较好,达到 46.11 MPa,但断裂伸长率下降较大为 10.3%。



a—拉伸强度及其弹性模量;b—断裂伸长率

图8 光敏树脂的拉伸性能

② 弯曲性能。

光敏树脂固化后的弯曲性能如图 9 所示。从图 9 可以看出,随着 PTHF-DA 分子量的增加,固化制品的弯曲强度和弯曲弹性模量总体呈减小趋势。当体系为配方 A 时,固化制品的弯曲强度为较大值 72.2 MPa,弯曲弹性模量为 1 740 MPa;而当体系为配方 F 时,固化制品的弯曲强度为最小值 21.6 MPa,弯曲弹性模量为 560 MPa。这是由于不同分子量 PTHF-DA 中软链段比例增加,导致树脂韧性增加,材料变软,所以弯曲强度和弯曲弹性模量出现下降的趋势。与 PTHF-DA 相比,其它配方呈上升趋势,树脂性能相差不大,尤其配方 I 性能最佳。

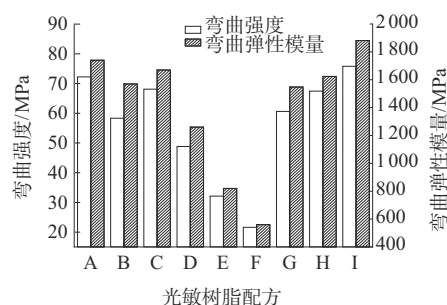


图9 光敏树脂的弯曲性能

③ 缺口冲击强度。

光敏树脂固化后的缺口冲击强度如图 10 所示。从图 10 可以看出,随着 PTHF-DA 分子量的增加,固化制品的缺口冲击强度也随之增加,这是由于不同分子量 PTHF-DA 中软链段比例增加,导致树脂韧性增加,当体系为配方 C 时,固化制品的缺口冲击强度较好为 7.48 kJ/m²,但随着分子量增加,交联程度变大,导致树脂变脆,韧性下降。与配方 C 相比,在配方 F 中加入的 PTHF650-DA 比例为 10% 时,缺口冲击强度最好为 8.52 kJ/m²。与配方 C 相比,配方 I 缺口冲击强度下降严重,韧性较差,但添加 PEG600-DA 的配方 H 性能变化不大,韧性较好。

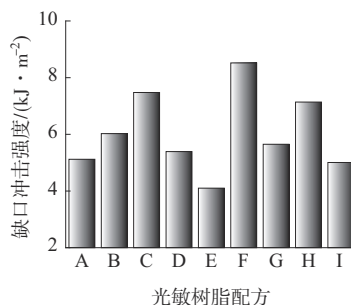


图10 光敏树脂的缺口冲击强度

④硬度。

光敏树脂的硬度如图11所示。从图11可以看出,随着 PTHF-DA 分子量的增加,固化后的制品硬度逐渐下降,但差别不大。这是由于不同分子量 PTHF-DA 中软链段比例增加,造成光敏树脂硬度下降。当体系为配方 A 时,体系硬度为最大值 85,在配方 A 中加入 10% PTHF650-DA 后(即配方 F),树脂固化后的邵氏硬度(D)变为 78。与配方 A 相比,添加 PTHF650-MDA, PEG600-DA 和 PPG600-DA 的配方的硬度变化不大。

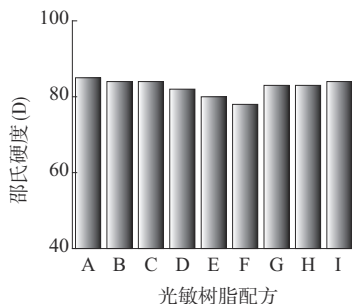


图11 光敏树脂的硬度

(5) 冲击断裂面形貌。

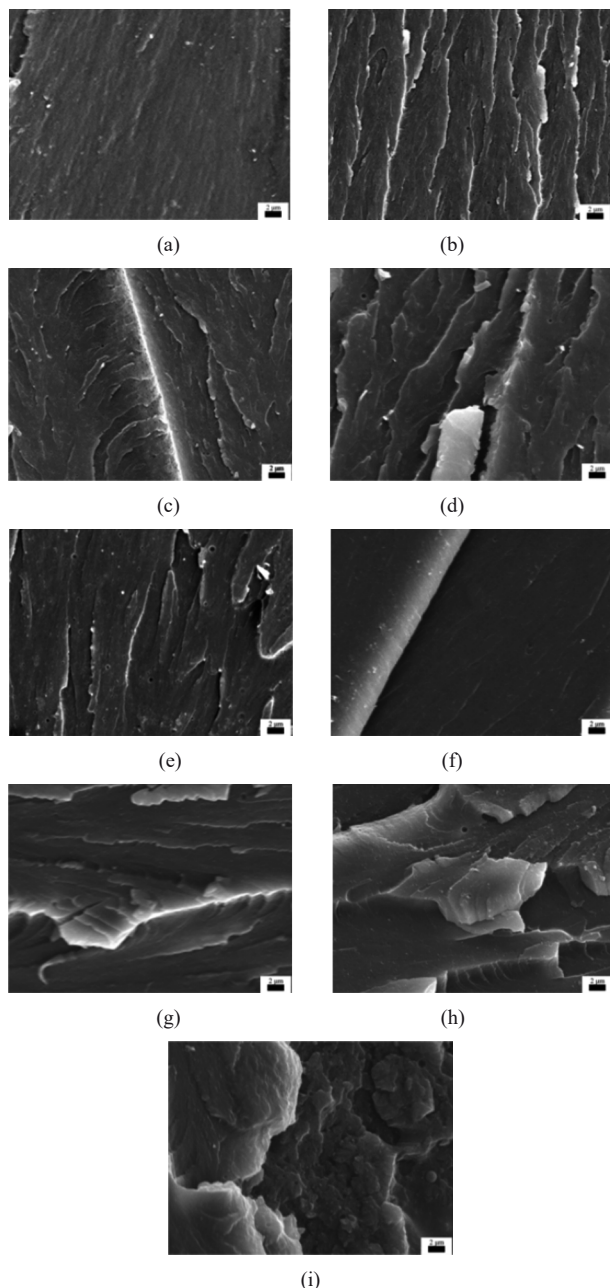
图12为光敏树脂的冲击断面SEM图。从图12可以看出,不同 PTHF-DA 及用量对光敏树脂样品的冲击断面有较大影响。未加 PTHF-DA 的树脂制品断面呈相对光滑、浅槽,影响强度较低。相比之下,添加 PTHF-DA 以及 PEG600-DA 的树脂制品断裂表面变得更加粗糙,呈现多层堆积的不规则瓦片状形貌,表现为韧性断裂^[22]。

3 结论

(1)以 PTHF 和 AA 为原料,合成了系列不同分子量的 PTHF-DA。

(2)以环氧树脂作为阳离子型预聚物,ETPTA 作为自由基型预聚物,OXA 为活性稀释剂,三芳基硫鎓盐和 1-羟基环乙基苯基甲酮为光引发剂制备配置 3D 打印光敏树脂,黏度为 320 mPa·s,凝胶率为 87.08%,体积收缩率为 3.8%,邵氏硬度(D)为 85,拉伸强度为 45.28 MPa,拉伸弹性模量为 829.9 MPa,断裂伸长率为 12.11%,弯曲强度为 72.2 MPa,弯曲弹性模量为 1 740 MPa,缺口冲击强度为 5.12 kJ/m²,满足 3D 打印光敏树脂的基本性能要求。

(3)通过添加不同分子量及含量的 PTHF-DA 对所配置树脂进行增韧改性,并与 PEG-DA 和 PPG-DA 进行比较,发现 PTHF650-DA 具有较好的增韧作用。当添加量为 5% 时,所得树脂材料经 3D 打印



a—光敏树脂;b—A+5%PTHF250-DA;c—A+5%PTHF650-DA;
d—A+5%PTHF1000-DA;e—A+5%PTHF2000-DA;
f—A+10%PTHF650-DA;g—A+5%PTHF650-MDA;
h—A+5%PEG600-DA;i—A+5%PPG600-DA

图12 光敏树脂的冲击断面SEM图

固化后具有优异的力学性能,材料的韧性得到极大改善,断裂伸长率达 16.34%,提高 35%;缺口冲击强度达 7.48 kJ/m²,提高 46%;且该树脂的体积收缩率较低,为 3.52%。改性后的树脂力学性能优越,具有潜在的商业应用价值。

参考文献

- [1] 徐荣健,李宗安,朱莉娅,等. 3D 打印产业及技术发展趋势概述[J]. 机械设计与制造工程, 2016, 45(3):11-16.

- Xu Rongjian, Li Zongan, Zhu Liya, et al. Overview of 3D printing industry and technology development trend[J]. *Mech Design Manufact Eng*, 2016, 45(3):11–6.
- [2] 李小丽, 马剑雄, 李萍, 等. 3D打印技术及应用趋势[J]. *自动化仪表*, 2014, 35(1): 1–5.
- Li Xiaoli, Ma Jianxiong, Li Ping, et al. 3D printing technology and its application trend[J]. *Process Automation Instrumentation*, 2014, 35(1): 1–5.
- [3] 贺永, 高庆, 刘安, 等. 生物3D打印—从形似到神似[J]. *浙江大学学报:工学版*, 2019, 53(3):407–419.
- He Yong, Gao Qing, Liu An, et al. 3D bioprinting: from structure to function[J]. *Journal of Zhejiang University: Engineering Science*, 2019, 53(3):407–419.
- [4] Maines E M, Porwal M K, Ellison C J, et al. Sustainable advances in SLA/DLP 3D printing materials and processes[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(18):6 863–6 897.
- [5] Bagheri A, Jin J. Photopolymerization in 3D printing[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(4):593–611.
- [6] 赵光华, 刘志涛, 李耀棠. 光固化3D打印: 原理, 技术, 应用及新进展[J]. *机电工程技术*, 2020, 49(8):1–6.
- Zhao Guanghua, Liu Zhitao, Li Yaotang. Stereolithography: principle, technologies, applications and novel developments[J]. *Mechanical & Electrical Engineering Technology*, 2020, 49(8):1–6.
- [7] 张恒, 许磊, 胡振华. 光固化3D打印用光敏树脂的研究进展[J]. *合成树脂及塑料*, 2015, 32(4): 81–84.
- Zhang Heng, Xu Lei, Hu Zhenhua. Research progress of photosensitive resin for UV-curable 3D printing[J]. *China Synthetic Resin Plastics*, 2015, 32(4): 81–84.
- [8] 宗学文, 周升栋, 刘洁, 等. 光固化3D打印及光敏树脂改性研究进展[J]. *塑料工业*, 2020, 48(1): 12–17.
- Zong Xuewen, Zhou Shengdong, Liu Jie, et al. Research progress in photo-curing 3D printing and photosensitive resin modification [J]. *China Plastics Industry*, 2020, 48(1): 12–17.
- [9] 汪家铭. 聚四氢呋喃生产应用及市场前景[J]. *化工科技市场*, 2008, 31(4): 10–15.
- Wang Jiaming. Research on productions application and the market prospect of poly tetramethylene ether glycol (PTMEG)[J]. *Chemical Technology Market*, 2008, 31(4): 10–15.
- [10] 刘志豪, 孙经武. 聚四氢呋喃催化合成研究进展[J]. *弹性体*, 1999, 9(1): 41–45.
- Liu Zhihao, Sun Jingwu. Advances in the synthesis of polytetrahydrofuran[J]. *China Elastomerics*, 1999, 9(1): 41–45.
- [11] 于剑昆. 聚四氢呋喃的经济概况及工艺进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2006, 4(4): 7–11.
- Yu Jiankun. Economics situation and technology progress of polytetrahydrofuran[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2006, 4(4): 7–11.
- [12] Wang Y, Ruan C, Sun J, et al. Degradation studies on segmented polyurethanes prepared with poly (D, L-lactic acid) diol, hexamethylene diisocyanate and different chain extenders[J]. *Polymer Degradation and stability*, 2011, 96(9): 1 687–1 694.
- [13] Rueda-Larraz L, D' Arlas B F, Tercjak A, et al. Synthesis and microstructure – mechanical property relationships of segmented polyurethanes based on a PCL – PTHF – PCL block copolymer as soft segment[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(7): 2 096–2 109.
- [14] 余翔. 大分子序列结构及不同软链段对聚氨酯性能的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- Yu Xiang. The effect of macromolecule sequence structure and soft segments on properties of polyurethane[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013.
- [15] 覃析月, 吴敏. 软链段的分子量对紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯膜性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(8): 179–182.
- Tan Xiyue, Wu Min. Influence of soft segment on performance of UV curable PUA film[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(8): 179–182.
- [16] Takeshita H, Poovarodom M, Kiya T, et al. Crystallization behavior and chain folding manner of cyclic, star and linear poly(tetrahydrofuran)s[J]. *Polymer*, 2012, 53(23): 5 375–5 384.
- [17] Luo K, Wang L, Chen X, et al. Biomimetic polyurethane 3D scaffolds based on polytetrahydrofuran glycol and polyethylene glycol for soft tissue engineering[J]. *Polymers*, 2020, 12(11): 2 631 – 2 644.
- [18] 宋彩雨, 孙明明, 张斌, 等. 聚氨酯丙烯酸酯的软/硬段比对紫外光固化胶粘剂性能的影响[J]. *中国胶粘剂*, 2020, 29(4): 1–7.
- Song Caiyu, Sun Mingming, Zhang Bin, et al. Effect of soft/hard segment ratio of polyurethane acrylate on properties of UV-curing adhesive[J]. *China Adhesives*, 2020, 29(4): 1–7.
- [19] Guan Y, Zhang W, Wan G, et al. Polytetrahydrofuran amphiphilic networks. I. Synthesis and characterization of polytetrahydrofuran acrylate ditelechelic and polyacrylamide-*I*-polytetrahydrofuran networks[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38(20): 3 812–3 820.
- [20] Zhang X, Xu Y, Li L, et al. Acrylate-based photosensitive resin for stereolithographic three - dimensional printing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(21): 47 487–47 496.
- [21] 朱岳. 3D打印用光敏树脂的研究[J]. *山西化工*, 2020, 40(5): 34–37.
- Zhu Yue. Study on photosensitive resin for 3D printing[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2020, 40(5): 34–37.
- [22] 成煦, 王海波, 杜宗良. 端活性聚丙二醇对环氧树脂的增韧改性[J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2016, 48(2): 213–218.
- Cheng Xu, Wang Haibo, Du Zongliang. Epoxy resin modified with different end group polypropylene glycol[J]. *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition*, 2016, 48(2): 213–218.