

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.008

自由基-阳离子混杂固化型 3D 打印光敏树脂研究

苏少珍¹, 黄丽婕², 零平¹, 苏少新¹

(1. 广西春景环保科技有限公司, 南宁 530004; 2. 广西大学轻工与食品工程学院, 南宁 530004)

摘要: 选择丙烯酸酯作为自由基型预聚物, 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯作为阳离子型预聚物, 三丙二醇二丙烯酸酯为活性稀释剂, 2,2-二甲苯- α -羟基苯乙酮和三芳基硫鎓盐为光引发剂来制备一种混杂固化光敏树脂。将聚氨酯丙烯酸酯(PUA)加入到上述制备的光敏树脂中, 探究 PUA 作为辅助预聚物对光敏树脂性能的影响, 用超声分散法制备了纳米氧化石墨烯(GO)改性光敏树脂复合材料。当 PUA 的质量分数为 20% 时, 力学性能最优; GO 对光敏树脂的力学性能有改善的作用, 拉伸强度从 17.84 MPa 最大增强至 27.84 MPa, 提高了 56%; 且该混合体系的体积收缩率在 3% 左右, 线收缩率也很小。

关键词: 混杂; 光敏树脂; 改性; 3D 打印

中图分类号: TP391.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0040-08

Study on Free Radical-Cationic Hybrid Curing Photosensitive Resin Material for 3D printing

Su Shaozhen¹, Huang Lijie², Ling Ping¹, Su Shaoxin¹

(1. Guangxi Chunjing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanning 530004, China;

2. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: A hybrid curing photosensitive resin was prepared by using acrylate as free radical prepolymer, 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexylformate as cationic prepolymer, tripropylenediol diacrylate as active diluent, 2,2-dimethyl- α -hydroxyacetophenone and triarylsulfonium salt as photoinitiators. Polyurethane acrylate (PUA) was added to the photosensitive resin, and the effect of PUA as auxiliary prepolymer on the properties of photosensitive resin was investigated. Nano graphene oxide (GO) modified photosensitive resin composite was prepared by ultrasonic dispersion method. When the mass fraction of PUA is 20%, the mechanical properties are the best. GO can improve the mechanical properties of the photosensitive resin, and the tensile strength increases from 17.84 MPa to 27.84 MPa, increasing by 56%. The volume shrinkage of the mixed system is about 3%, and the linear shrinkage is very small.

Keywords: hybrid; photosensitive resin; modification; 3D printing

3D 打印的诞生,可以追溯到 1984 年左右,美国人 Charles Hull 发明了立体光刻设备,一种由数字数据创建 3D 产品的打印技术。早期的 3D 打印技术主要用于产品开发的快速原型。经过三十多年的发展,3D 打印技术因计算机技术、新设计软件开发、互联网的进步而迅速发展。3D 打印机的功能范围、材料种类也随之扩大,工艺变得更快、更经济^[1]。常用的 3D 打印材料可分为金属材料、无机非金属材料和高分子材料三大类,其中用量最大、应用范围最

广、成型方式最多的是高分子材料,主要包括高分子丝材、高分子粉末和光敏树脂等^[2]。光固化树脂作为一种高性能材料,在 3D 打印领域得到了广泛的应用^[3-4],例如包装印刷、电子通信、汽车工业、医疗卫生等领域^[5]。除此之外,石膏、人造骨粉、细胞生物原料以及食品材料也在 3D 打印领域得到了应用^[6]。多领域的专家普遍认为,3D 打印技术将会深刻地改变未来的社会,是未来制造业信息化和智能化的发展方向^[7]。一些材料由于材料本身的特点、相

基金项目: 南宁市科技型中小企业技术创新资金项目 (20195215)

通信作者: 黄丽婕,博士,副研究员,主要研究方向为生物质可降解材料 E-mail: jiely165@163.com

收稿日期: 2021-02-02

引用格式: 苏少珍,黄丽婕,零平,等. 自由基-阳离子混杂固化型 3D 打印光敏树脂研究 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):40-47.

Su Shaozhen, Huang Lijie, Ling Ping. Study on free radical-cationic hybrid curing photosensitive resin material for 3D printing[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):40-47.

应技术的要求、与设备的兼容性、成本等诸多问题在商业化上还不成熟。例如金属材料由于高熔点、高强度等特性,在成型过程中容易产生应力集中、变形等问题,造成金属零件打印困难^[8]。原料是生产的物质基础,目前整个 3D 打印行业都面临原材料种类有限、成本过高的问题,未来 3D 打印行业发展重点之一就是高性能 3D 打印材料的研发和应用。3D 打印技术具有将作业流程数字化,无需开模成型,设备材料支持用户端制造等技术上的优势^[9]。根据技术原理和所适用材料的不同,目前市场上发展较为成熟的 3D 打印技术主要有光固化立体成型技术(SLA)、熔融层积成型技术、分层实体制造技术、选择性激光烧结技术以及立体三维印刷技术。其中,SLA 技术是最早提出并商品化的 3D 打印技术,也是应用最广泛、成型精度最高的 3D 打印技术之一^[10]。但是,目前的 SLA 原料和设备成本较高、固化制品的脆性大、耐候性差、后处理工艺复杂等问题限制了它的发展^[11]。

根据聚合机理的不同,光敏树脂可分为自由基型、阳离子型和自由基-阳离子混杂型。自由基型光敏树脂的优点是光敏性强,紫外光源停止后立即停止反应,固化速度快,成本低,性能易通过改变体系中预聚物、活性单体或引发剂的种类和用量来进行调节。阳离子体系成本高,固化反应速率低,固化时间较长,固化制品性能不易调节,且固化条件需严格控制低温、无水^[12]。混杂型光敏树脂的优势不是简单的加和效果,而是两种不同的体系结合会产生协同效应^[13],最终不仅能有效地避免单一体系固化的缺点,还能综合自由基和阳离子体系的优点,在性能上互相弥补对方的缺陷。

徐豪等^[14]以二官能度纯丙烯酸酯(2-AE)和六官能度聚氨酯丙烯酸酯(6-PUA)为基础树脂,三缩丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA)为活性稀释剂,2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(HMPP)为光引发剂,采用自由基聚合的光固化方式制备可用于 3D 打印的双组分光敏树脂,研究光敏树脂中低聚物的稀释比例、两种低聚物的质量比以及光引发剂用量对于光固化树脂性能的影响。确定体中各组分的质量比为 2-AE : 6-PUA : TPGDA : HMPP = 12.8 : 25.6 : 57.6 : 4 时,光敏树脂的邵氏硬度为 90.5,凝胶含量为 99.22%,线收缩率为 $(2.26 \pm 0.03)\%$,断裂伸长率为 4.97%,拉伸强度为

28.98 MPa,拉伸弹性模量为 841.11 MPa。

笔者制备并表征了一种自由基-阳离子混杂固化型光敏树脂,并分别将脂肪族聚氨酯丙烯酸酯(PUA)和氧化石墨烯(GO)加入到上述制备的光敏树脂中,探究改性前后固化制品性能的变化,并且进行了 3D 打印光敏树脂的制备及性能表征,以期获得拉伸强度和硬度较高、收缩率较低的实用型光敏树脂,降低 3D 打印材料的进口依赖,提高 3D 打印成形产品的质量。

1 实验部分

1.1 主要原材料

3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯(环氧树脂):分析纯,日本大赛璐化学集团;

2,2-二甲基- α -羟基苯乙酮:1173,化学纯,上海引昌新材料有限公司;

丙烯酸酯、PUA、TPGDA:化学纯,南京嘉中化工科技有限公司;

三芳基硫鎓盐(I-160):化学纯,惠州大亚湾华鑫新材料有限公司;

2,2-二甲基- α -羟基苯乙酮:工业级,上海引昌新材料有限公司;

丙酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

GO:化学纯,深圳市中森领航科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电子分析天平:ME204E 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

数显恒温磁力搅拌器:HJ-4A 型,江苏金怡仪器科技有限公司;

数显恒温水浴锅:HH-S 型,常州普天仪器制造有限公司;

超声波清洗器:XC-1000C 型,济宁鑫欣超声电子设备有限公司;

旋转式黏度计:NDJ-79 型,上海精晖仪器设备有限公司;

UVA 光固化灯管:TL-K40W/10R 型,飞利浦照明公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DGG-9053AF 型,上海森信实验仪器有限公司;

电子万能材料试验机:3360 型,美国英斯特朗公司;

同步热分析仪:STA449F5 型,德国 NETZSCH 公司。

1.3 光敏树脂试样的制备

(1) 自由基-阳离子混杂型光敏树脂的制备: 在分析天平上分别称量各组分, 丙烯酸酯与 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯质量比为 1:1, 2:1, 3:1; I-160=1:1, 两者用量占总量的 3%, 4%, 5%; 稀释剂 TPGDA 分别取丙烯酸酯和环氧总量的 20%, 30%, 40%, 配制于烧杯中, 用锡纸包裹烧杯, 磁力搅拌 30 min, 转速为 300 r/min, 然后冰浴超声 30 min, 避光储存以备。

(2) PUA 改性光敏树脂的制备: 将 PUA 加入到上述制备的光敏树脂中, PUA 与光敏树脂质量之比分别为 1:10, 3:20, 1:5, 1:4, 使用分析天平称取一定质量的各组分于烧杯中, 磁力搅拌 30 min, 超声震荡脱泡 30 min, 避光储存备用探究 PUA 的添加量对光敏树脂性能的影响。

(3) GO 改性光敏树脂的制备: 上述制备的自由基-阳离子混杂型光敏树脂为基体, 分别配制 GO 质量分数为 0.2%, 0.5%, 0.7%, 1% 的 GO 填充光敏树脂共混体系, 45℃ 恒温磁力搅拌 30 min, 然后冰浴超声 1 h, 得到无气泡且分散均匀的 GO 填充光敏树脂共混体系, 密封避光保存备用。

1.4 性能测试

黏度按照 GB/T 22235-2008 测试, 测量温度为 25℃。

凝胶率测试: 将一定量光敏树脂浇铸在聚四氟乙烯模具中, 置于紫外光源 (功率 20 mW/cm²) 下固化 2 min。在分析天平上称量固化后试样的质量 M_1 , g。然后将试样放入足量丙酮中浸泡, 以除去未固化的树脂液, 24 h 后取出试样, 放在 45℃ 鼓风干燥箱中干燥 4 h, 称量烘干后树脂固体的质量 M_2 , g。凝胶率的计算公式见式 (1)。

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

体积收缩率测试: 选择蒸馏水作参照物, 采用比重瓶法测量固化前后树脂的密度, 从而求得体积收缩率。

拉伸强度是指试样在拉伸过程中, 沿拉伸方向上所能经受的最大应力, 用 σ_b (MPa) 表示, 按式 (2) 计算。

$$\sigma_b = \frac{F}{b \times d} \quad (2)$$

式中: F 为断裂载荷, N; b 为试样宽度, mm; d 为试样厚度, mm。

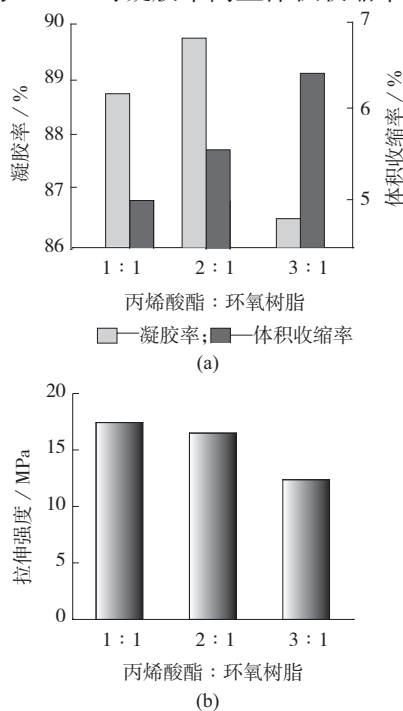
热稳定性测试: 测试前样品需在 45℃ 鼓风干燥箱中干燥 24 h。将固化物研磨成粉末, 取 10 mg 放

入氧化铝坩埚中, 用同步热分析仪进行测试。测试在氮气保护下进行, 升温范围为 30~600℃, 升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 低聚物比例对光敏树脂性能的影响

图 1 为丙烯酸酯与环氧树脂的质量比对光敏树脂性能的影响。如图 1 所示, 丙烯酸酯与环氧树脂的质量比越大, 体系的拉伸强度下降越多, 体积收缩率不断提高, 凝胶率在 2:1 处有所提高, 但随后降低。原因如下: 使用的自由基预聚物是二官能度的丙烯酸酯, 其质量分数越大, 不饱和双键越多, 光敏树脂的固化速度越快, 相等固化时间下的固化程度更高, 但自由基组分的持续增大会使固化过程中受到的氧气阻聚作用增强, 导致凝胶率的下降。固化前, 自由基型预聚物是液态, 分子间作用力主要是范德华力, 固化后变成了共价键连接, 分子间距离较固化前缩短, 导致体积的收缩^[15]。环氧树脂在固化过程中发生开环聚合反应, 未开环共价键距离变成开环后范德华力距离, 可在一定程度上抵消自身其它反应的缩聚作用, 还能与自由基体系形成互补。增大体系的自由基组分, 不仅削弱了环氧树脂的体积互补效果, 造成体积收缩率的提高, 还使得环氧树脂无法提供足够的力学强度。丙烯酸酯与环氧树脂的质量比为 1:1 时凝胶率高且体积收缩率最小。



a—凝胶率、体积收缩率; b—拉伸强度

图 1 丙烯酸酯与环氧树脂不同质量比时光敏树脂的性能

2.2 活性稀释剂比例对光敏树脂性能的影响

图 2 为低聚物稀释比例 (即加入不同质量分数稀释剂) 对光敏树脂性能影响。

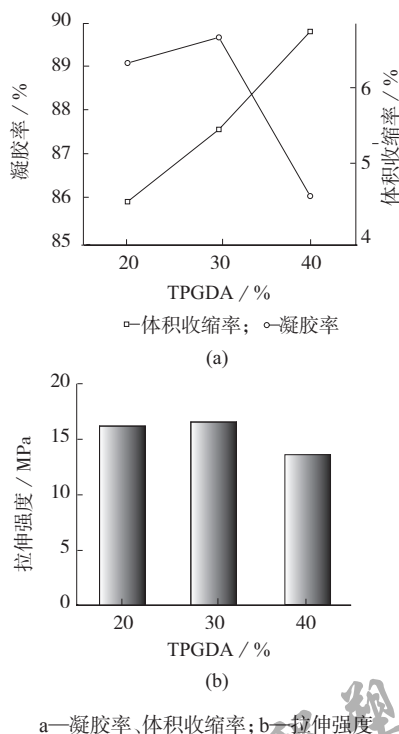


图 2 稀释剂 TPGDA 不同含量时光敏树脂性能

如图 2 所示,随着活性稀释剂 TPGDA 质量分数的增大,体积收缩率也增大,凝胶率和拉伸强度均先小幅上升后大幅下降,在 30% 处得到一个拐点。这是因为 TPGDA 分子结构中含有两个双键,增大其在体系中的质量分数,体系中的双键就越多,固化速率得到一定的提高,但效果要弱于大分子预聚物。预聚物是体系凝胶的主要成分,小分子活性单体的增加,超过一定量后反而会削弱预聚物的作用,不仅导致凝胶率下降,还使得体积收缩率增大,造成固化物的打印尺寸精度较低。活性稀释剂质量分数为 20% 时凝胶率高,体积收缩率最小。

2.3 光引发剂质量分数对光敏树脂性能的影响

图 3 为光引发剂 2,2-二甲基- α -羟基苯乙酮 (1173) 的质量分数对光敏树脂性能的影响。光引发剂在树脂体系中只起到引发聚合反应的作用,从而影响了光敏树脂的固化速率和固化程度。如图 3 所示,聚合反应中随着光引发剂的质量分数越大,体系的凝胶率越大,大约从 85.2% 增加到 91.6%,但树脂体系中的光引发剂的添加量并不是越多越好,而是有一个最佳添加量。低于此添加量,体系固化慢且不完全,无法满足打印的需求;高于此添加量,体系

的固化速率和固化程度可能不会有太大的提高,反而会使贮存性变差和成本变高。从图中可以看出,光引发剂的质量分数达到 4% 时,光敏树脂的凝胶率较高且体积收缩率最小,而达到 5% 时,光敏树脂的凝胶率最高。

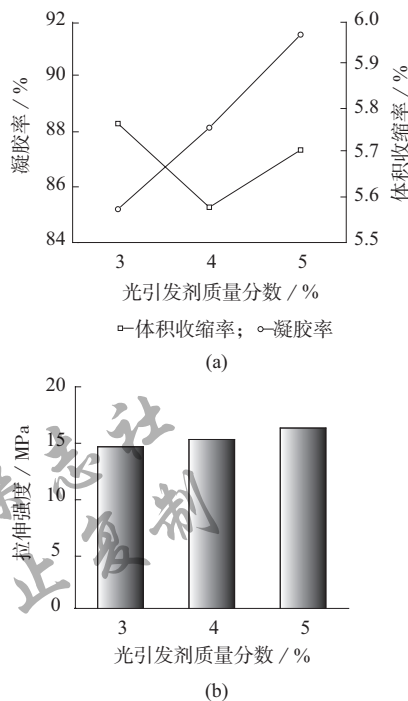


图 3 光引发剂 1173 不同质量分数时光敏树脂的性能

2.4 PUA 改性对光敏树脂性能的影响

(1) 黏度。

图 4 为 PUA 的质量分数对黏度的影响。由于黏度是光敏树脂体系一个重要的指标。当光敏树脂应用于 3D 打印时,若黏度过高,会使光敏树脂难以从喷头喷出,黏度过低则会造成漏液和飞溅。在 SLA 打印时,光敏树脂的黏度过高会使其较难流平覆盖前一固化层。在 3D 打印光固化中,要求树脂在 25℃ 下的黏度在 200 ~ 600 mPa·s。PUA 的官能度为 6,相对分子质量为 1160。如图 4 所示,随着 PUA 质量分数的增加,光敏树脂体系的相对分子

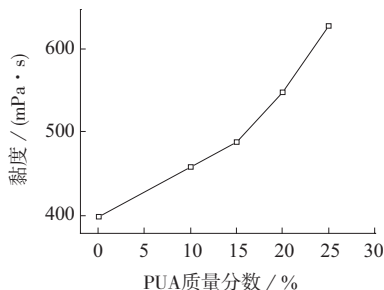


图 4 PUA 不同质量分数时光敏树脂黏度

质量增大,液态树脂的黏度越大,PUA的质量分数从0增加至25%,黏度从400 mPa·s增加至630 mPa·s,因此在合理的黏度范围内,预聚物与单体的质量比值越大,固化时间越短;单一光引发剂所释放的自由基越多,固化速率越高,光引发剂质量分数越高,固化时间越短。

(2) 凝胶率。

图5为PUA质量分数对光敏树脂凝胶率影响。

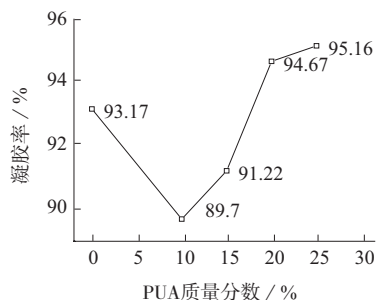


图5 PUA不同质量分数时光敏树脂凝胶率

PUA作为大分子量预聚物,是体系凝胶的主要成分。PUA的质量分数越大,体系中的双键数目越多,体系光敏性越好,在相同固化时间下,凝胶率越高。如图5所示,当PUA质量分数为25%时,光敏树脂体系凝胶率达到95.16%。而作为自由基型固化组分,PUA的添加量越多,体系中的自由基组分越多,固化时越容易受到氧气的阻聚作用,使凝胶率降低,当PUA的质量分数为10%时,凝胶率降低到89.7%。但当PUA的添加量使体系达到一定黏度后,氧气难以向黏度较大的液态光敏树脂内部扩散,氧阻聚的影响就会减小,而此时大量的PUA贡献了较多的凝胶率,所以体系的凝胶率不降反升,从图中可以看出,凝胶率从89.7%升至95.16%。

(3) 收缩率。

图6为PUA的质量分数对光敏树脂收缩率的影响。由图6可知,PUA质量分数从0增加至25%,线收缩率从0.25%增加至0.62%,体积收缩率

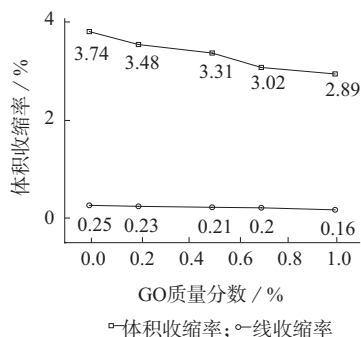
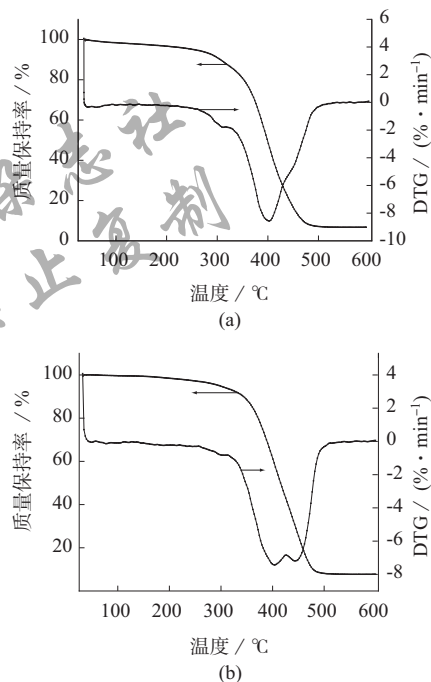


图6 PUA不同质量分数时光敏树脂的收缩率

从3.74%增加至5.71%。这是因为使用的PUA具有高官能度和高分子量的特性,PUA的质量分数越大,其对体系贡献的活性双键越多,固化物的交联密度越大,易引起收缩。但是PUA的超高分子量特性使得分子链运动能力较小,可以减弱甚至抵消由于交联密度增大所导致的固化收缩。总体上看,收缩率可能会升高,但是幅度不会太大,图中线收缩率升高的幅度并不是特别大。由图6可以看出,体积收缩率和线收缩率存在同步效应,都是有所上升的。

(4) 热稳定性。

图7为光敏树脂和光敏树脂/PUA固化物TG分析曲线。



a—光敏树脂; b—光敏树脂/PUA固化物

图7 光敏树脂及光敏树脂/PUA的TG曲线

从图7可看出,与未添加PUA的光敏树脂相比,TG曲线的快速失重温度区间稍稍后移,DTG曲线在400℃和440℃处出现两个失重峰,前一个失重峰与双键断裂和环氧基的开环有关,后一个失重峰可能与PUA中的强极性基团氨基甲酸酯键的断裂有关,且最大失重速率温度升高,这表明改性后的光敏树脂耐热性提高。因为PUA的双键官能度高,固化后形成的交联网络更致密,链段的运动更困难,需要的能量更大,使得材料的玻璃化转变向高温区移动,得到更高的玻璃化转变温度,所以光敏树脂/PUA的热稳定性上升,得到了改善。

(5) 力学性能。

图 8 为 PUA 质量分数对光敏树脂拉伸性能的影响。如图 8 所示,随着 PUA 用量增加,拉伸强度从 0 到 20% 先增大,从 17.84 MPa 增加至 26.8 MPa,然后在 25% 处下降至 16.04 MPa,而断裂伸长率的变化则相反,从 822.12% 下降到 317.91%,然后有所上升到 455.68%。当 PUA : 光敏树脂 = 20% : 1 时,拉伸强度为 26.8 MPa,拉伸弹性模量为 317.91 MPa,这是由于 PUA 具有氨基键,相较于未添加 PUA 的光敏树脂,拉伸强度提高了 50.22%,断裂伸长率下降了 61.33%,表明了 PUA 对光敏树脂的力学性能有明显的增强和增韧效果,拉伸强度为 17.84 MPa,可满足 3D 打印光敏树脂的拉伸强度的性能要求。

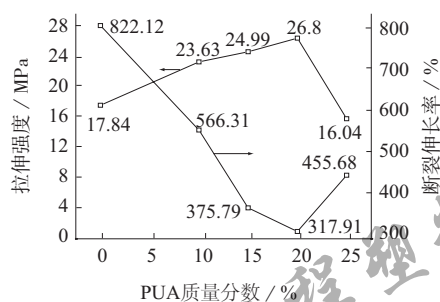


图 8 PUA 不同质量分数时光敏树脂拉伸性能

2.5 GO 改性对光敏树脂性能的影响

(1) 黏度。

图 9 为光敏树脂 / GO 体系的黏度。如图 9 所示,随着 GO 质量分数增加,树脂体系的黏度先降低后增加,在 0.7% 时下降到最低,为 280 mPa · s, 0.7% 后黏度值有所回升至 310 mPa · s,这是因为片层结构的 GO 分散在光敏树脂体系中,降低了分子间作用力,使分子间距离增大。随着 GO 质量分数增大,树脂体系的黏度是减小的,但当加入 GO 过量时,树脂黏度也会上升。由于 GO 只作为主体材料的辅助改性物质,其质量与总体系质量之比较小,所以 GO 对黏度的影响作用是有限的。

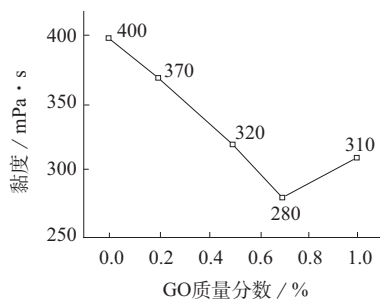


图 9 光敏树脂 / GO 体系的黏度

(2) 凝胶率。

图 10 为光敏树脂 / GO 体系的凝胶率。从图 10 可知,随着 GO 的质量分数的增加,光敏树脂体系的凝胶率从 93.17% 下降至 77.46%,这是因为 GO 作为有色纳米无机材料,只是以独立的相存在于光敏树脂中,并不与光敏树脂体系发生化学反应。在光敏树脂聚合固化的过程中,GO 不仅会阻碍分子链的运动,还会吸收或反射一部分紫外光,减缓聚合反应的速率,导致光敏树脂内部固化缓慢,从而使光敏树脂体系的凝胶率下降。

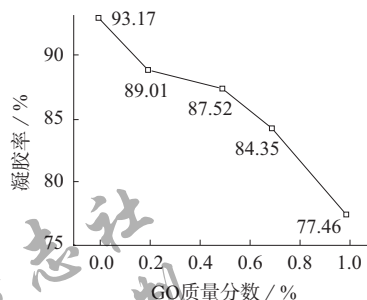


图 10 光敏树脂 / GO 体系的凝胶率

(3) 收缩率。

图 11 为光敏树脂 / GO 体系的收缩率。如图 11 所示,随着 GO 质量分数的增加,光敏树脂体系的收缩率皆有所下降,体积收缩率从 3.74% 下降至 2.89%,线收缩率从 0.25% 下降至 0.16%。下降的幅度不大,这是因为 GO 均匀分散在光敏树脂体系中起到无机填充体的作用,可以降低体系的收缩率,但 GO 在光敏树脂中的添加量并不是越多越好,也要考虑其对其他因素的影响,该混合体系的体积收缩率在 3% 左右,线收缩率较小。

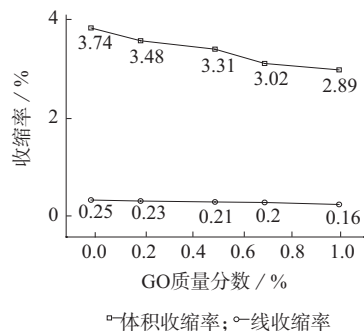


图 11 光敏树脂 / GO 体系的收缩率

(4) 热稳定性。

图 12 为光敏树脂 / GO 体系的 TG 及 DTG 曲线。如图 12 所示,光敏树脂 / GO 的 TG 曲线比图 7a 中纯光敏树脂的 TG 曲线更为平缓,初始失重温度由 343.8℃ 提高到 348.1℃, DTG 曲线显示两者的

最大失重温度相近。原因是 GO 表面带有大量的含氧官能团,这些官能团的热稳定性并不高,在 80℃ 左右就会发生少量的分解,反映在 DSC 曲线上有一个 74.5℃ 的放热峰。氧化石墨烯表面含氧官能团的存在反而会对环氧树脂复合材料的热性能造成一定程度负面影响。但从 TG 和 DTG 曲线可以证明,制备的光敏树脂 /GO 体系热稳定性并没有下降。

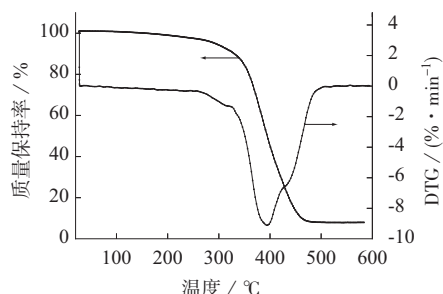


图 12 光敏树脂 /GO 体系的 TG 及 DTG 曲线

(5) 力学性能。

图 13 为光敏树脂 /GO 体系的拉伸性能。

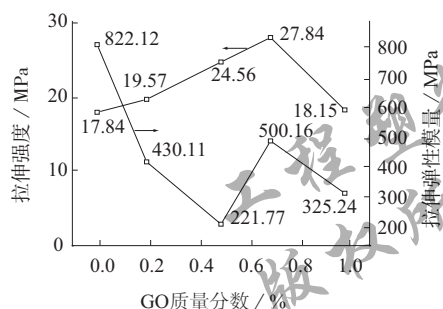


图 13 光敏树脂 /GO 体系的拉伸性能

从图 13 可知,光敏树脂 /GO 复合材料的拉伸强度最大值增加了 56%,证明了 GO 对光敏树脂的增强和增韧作用。复合材料拉伸强度从 17.84 MPa 增加至 27.84 MPa,然后下降到 18.15 MPa,这是因为当 GO 添加量达到 1% 时,GO 在光敏树脂中的分散性变差,团聚的石墨烯片层成为了复合材料中存在的缺陷,使得拉伸性能先提高后下降。

3 结论

(1) 以丙烯酸酯作为自由基型预聚物,3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯作为阳离子型预聚物,TPGDA 为活性稀释剂,2,2-二甲基- α -羟基苯乙酮和三芳基硫鎓盐为光引发剂所制备的混杂固化光敏树脂,丙烯酸酯与环氧树脂的质量在 1 : 1 时,活性稀释剂的质量分数在 20%、光引发剂的质量分数 5% 时制备的光敏树脂在 25℃ 下的黏度为 400 mPa·s,120 s UV 光(强度 750 W)照后的凝胶率为 93.17%,固化制品的线收

缩率为 0.25%,体积收缩率为 3.74%,拉伸强度为 17.84 MPa,满足 3D 打印光敏树脂的基本性能要求。

(2) PUA 与自由基-阳离子混杂型光敏树脂共混改性,当 PUA 的质量分数为 20% 时,力学性能最优,拉伸强度提高了 50.22%,且该配比的光敏树脂黏度适中,凝胶率较高,收缩率符合要求,热稳定性也得到了改善。

(3) TG 测试显示 GO 没有对光敏树脂热性能造成负面影响,拉伸测试表明了 GO 对光敏树脂的力学性能有改善的作用,拉伸强度从 17.84 MPa 最大增强至 27.84 MPa,提高了 56%。GO 对黏度影响有限,凝胶率下降。且该混合体系的体积收缩率在 3% 左右,线收缩率也很小,热稳定性没有发生改变。

参考文献

- [1] 张浩.3D 打印的文创产品设计定制化服务研究[J]. 包装工程, 2019,40(14):1-6.
Zhang Hao. Customized service of cultural and creative product design of 3D printing[J]. Packaging Engineering, 2019,40(14):1-6.
- [2] 张云波,乔雯钰,张鑫鑫,等.3D 打印用高分子材料的研究与应用进展[J]. 上海塑料, 2015(1):1-5.
Zhang Yunbo, Qiao Wenyun, Zhang Xinxin, et al. Research and application progress of polymer materials used in 3D printing[J]. Shanghai Plastics, 2015(1):1-5.
- [3] 崔可建,朱才镇,轩钦,等.3D 打印用光敏树脂的高性能化及功能化研究进展[J]. 高分子通报, 2017(12):28-38.
Cui Kejian, Zhu Caizhen, Xuan Qin, et al. Research developments on high performance and functional photosensitive resin for 3D printing[J]. Polymer Bulletin, 2017(12):28-38.
- [4] 唐林川.3D 打印高分子材料的研究进展[J]. 当代化工研究, 2016(8):102-103.
Tang Linchuan. Research development of 3D printing high polymer material[J]. Modern Chemical Research, 2016(8):102-103.
- [5] 陈彩珠,潘汉军.3D 打印高分子材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2016,44(9):137-140.
Chen Caizhu, Pan Hanjun. Research progress of 3D Printing polymer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9):137-140.
- [6] 杜宇雷,孙菲菲,原光,等.3D 打印材料的发展现状[J]. 徐州工程学院学报:自然科学版, 2014,29(1):20-24.
Du Yulei, Sun Feifei, Yuan Guang, et al. Current status of materials for three-dimensional printing[J]. Journal of Xuzhou Institute of Technology: Natural Sciences Edition, 2014,29(1):20-24.
- [7] 侯利业.3D 打印技术对工业产品形态的影响分析[J]. 包装工程, 2019,40(14):41-44.
Hou Liye. Influence of 3D printing technology on industrial product form[J]. Packaging Engineering, 2019,40(14):41-44.

- [8] 柳建,雷争军,顾海清,等. 3D 打印行业国内发展现状[J]. 制造技术与机床,2015(3):17-21.
Liu Jian, Lei Zhengjun, Gu Haiqing, et al. Domestic developing status of 3D printing in China[J]. Manufacturing Technology & Machine Tool, 2015(3):17-21.
- [9] 王珂,刘扬. 定制化产品的 3D 打印服务设计[J]. 包装工程, 2019,40(14):25-30.
Wang Ke, Liu Yang. Service design of 3D printing for customized products[J]. Packaging Engineering, 2019,40(14):25-30.
- [10] 钟亚洲. 3D 打印材料光敏树脂的合成及其改性研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
Zhong Yazhou. Study on synthesis and modification of photosensitive resin for 3D printing materials[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2018.
- [11] 李振,张云波,张鑫鑫,等. 光敏树脂和光固化 3D 打印技术的发展及应用[J]. 理化检验(物理分册), 2016,52(10):686-689.
Li Zhen, Zhang Yunbo, Zhang Xinxin, et al. Development and application of photosensitive resin and photo-curing 3D printing technology[J]. Ptca(Parta:phys.Test.), 2016, 52(10):686-689.
- [12] 翟缓萍,侯丽雅,贾红兵. 快速成型工艺所用光敏树脂[J]. 化学世界, 2002(8):437-440.
Zhai Huanping, Hou Liya, Jia Hongbing. Photocurable resins used for rapid prototyping[J]. Chemical World, 2002(8):437-440.
- [13] 闵玉勤,王浩仁,黄伟,等. 适应 3D 打印技术的聚合物材料研究进展[J]. 粘接, 2016,37(1):36-41.
Min Yuqin, Wang Haoren, Huang Wei, et al. Development of polymeric materials for 3D printing technology[J]. Adhesion, 2016,37(1):36-41.
- [14] 徐豪,黄丽婕,何鹏,等. 3D 打印用双组分丙烯酸酯光敏树脂制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(9):72-77.
Xu Hao, Huang Lijie, He Peng, et al. Preparation and properties of two component acrylate photosensitive resin for 3D printing[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9):72-77.
- [15] 张志明,刘秀军,赵高升,等. 双酚 F 型环氧丙烯酸酯光敏树脂的制备[J]. 精细化工, 2018,35(3):383-387.
Zhang Zhiming, Liu Xiujun, Zhao Gaosheng, et al. Preparation and characterization of bisphenol F type epoxy acrylate photosensitive resin[J]. Fine Chemicals, 2018, 35(3):383-387.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,我刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 15 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆“工程塑料网”(http://www.epa1973.net),进入杂志社之页,点击“网上投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。