

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.005

用于3D打印光固化树脂的制备和性能测试

刘甜^{1,2,3}, 胡晓玲^{1,2,3}, 方淦^{1,2,3}, 于洁^{1,2,4}, 郭文勇^{1,2,4}, 尤庆亮^{1,2,3}

(1. 柔性显示材料与技术湖北省协同创新中心, 武汉 430056; 2. 光电化学材料与器件省部共建教育部重点实验室, 武汉 430056;
3. 江汉大学化学与环境工程学院, 武汉 430056; 4. 湖北省化学研究院, 武汉 430056)

摘要:以二缩水甘油醚和丙烯酸为主要原料,合成了一系列低黏度的二缩水甘油醚二丙烯酸酯预聚物,研究了反应温度、催化剂的种类及用量等条件对反应速率的影响。优化的合成反应条件为:反应温度95~105℃,以三苯基膦为催化剂,用量为0.5%。同时,将合成的产物作为光敏预聚物配成3D打印光固化树脂,并对其进行性能测试,结果表明,所配制的光固化树脂体积收缩率在5%左右,柔韧性优于以双酚A型环氧丙烯酸酯为预聚物的光敏树脂。

关键词:二缩水甘油醚; 丙烯酸; 合成; 性能测试

中图分类号: TQ 322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)10-0020-04

Preparation and Performance Testing of 3D Printing Photo-Curable Resin

Liu Tian^{1,2,3}, Hu Xiaoling^{1,2,3}, Fang Gan^{1,2,3}, Yu Jie^{1,2,4}, Guo Wenyong^{1,2,4}, You Qingliang^{1,2,3}

(1. Flexible Display Mater & Tech Co-innovation Center of Hubei province, Wuhan 430056, China; 2. Key laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices of Ministry of Education, Wuhan 430056, China; 3. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China; 4. Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan 430056, China)

Abstract: Glycol-diglycidyl ether diacrylate prepolymers with low viscosity were synthesized from various diglycidyl ethers and acrylic acid, and the effects of reaction temperature, the type and amount of catalyst on the reaction rate were studied. The experimental results indicate that the optimum reaction conditions are as follows: reaction temperature is 95℃ to 105℃; catalyst is triphenylphosphine in an amount of 0.5% by weight. Meanwhile, the synthesized products were formulated as 3D printing photo-curable resin as photosensitive prepolymer, and its performances were tested. The results show that the shrinkage of the photocurable resin is about 5%, the flexibility of the photocurable resin is superior to that of bisphenol A type epoxy acrylate ester as prepolymer of photo-curable resin.

Keywords: diglycidyl ether; acrylic acid; synthesis; performance test

3D打印技术是一种新兴的快速成型技术,目前正在成为一种迅猛发展的潮流。它由CAD模型、激光技术、新型材料等高新技术相结合制作三维实体,从根本上改变了传统制造的方法,极大地提高了生产效率和制造柔性。它从零件的CAD几何模型出发,通过软件分层离散,然后用计算机软件控制激光束,逐层扫描固化液体感光树脂,由各个层面的树脂累积成最终的立体目标产品^[1-3]。

光固化成型技术(SLA技术)是最早实用化的3D打印技术,成型速度快,精度高,采用液态光固化树脂为原料。光固化树脂的性能直接影响制造产品的精度及性能,所以制备高性能的光固化树脂是研究的热点^[4]。对于光固化树脂,一般需要从黏度、体积收缩率、力学性能等方面考虑。笔者所配成的光敏树脂黏度低,收缩率低(4.12%),柔韧性优于以双

酚A型环氧丙烯酸酯为预聚物的光敏树脂。现将其制备过程及性能作一介绍。

1 实验部分

1.1 主要原料

1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚:工业品,溧阳市开拓者化学技术服务中心;

丙烯酸:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

三苯基膦:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

三乙胺:分析纯,广东光华科技股份有限公司;

四丁基溴化铵:分析纯,国药集团化学试剂有

联系人:刘甜,硕士研究生,主要研究方向为光电化学材料

收稿日期:2014-07-12

限公司;

环氧丙烯酸酯:CN120,分析纯,沙多玛(广州)有限公司;

对苯二酚:分析纯,天津市化学试剂厂;

对羟基苯甲醚:分析纯,阿法埃莎(中国)化学有限公司;

光引发剂 819、光引发剂 184:分析纯,南京瓦力化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,巩义市予华仪器有限公司;

邵氏硬度仪:LX-A 型,深圳市新泰津贸易进出口有限公司;

万能材料试验机:SANS-E42 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

紫外光固化机:HWUV400X,天成华伟机电设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) 预聚物的合成。

称取一定质量的丁二醇二缩水甘油醚(丁二醇二缩水甘油醚和丙烯酸按环氧基:羧基=1.05:1进行投料),加入带有搅拌器、温度计、回流冷凝管的四颈烧瓶内,升温到 60~70℃,加入 0.1% 的对羟基苯甲醚阻聚剂,搅拌均匀后,加入丙烯酸,并加入一定比例的三苯基磷催化剂,用恒压滴液漏斗缓慢滴加,滴加完毕后逐步升温至 90~110℃。反应温度稳定后,每隔 60 min 取样,测量样品的酸值,直至酸值小于 5 mg/g KOH 时停止加热,出料,避光密封保存。

酸值的测定方法:准确称取 0.5~1 g 自制的预聚物于 250 mL 锥形瓶中,用 20 mL 丁酮充分溶解,加入 3 滴酚酞指示剂,用 0.1 mol/L 的 KOH-乙醇溶液滴定至粉红色为终点。通过计算混合物的酸值来计算反应转化率,具体计算见式(1)。

$$\text{转化率} = (1 - M/M_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: M ——体系的当前酸值;

M_0 ——体系的初始酸值。

(2) 紫外光固化实验。

将合成的不同类型的环氧丙烯酸酯按照表 1 进行配样,加入活性稀释剂、光引发剂等,将液态树脂倒入模具中,在紫外光固化机下固化成型制得厚度约为 3 mm 的试样。

表 1 光固化树脂配方

组分	质量分数/%
自制丙烯酸树脂	20
环氧树脂	60
活性稀释剂	16
光引发剂	4

1.4 性能测试

固化时间:利用线棒涂布器将液态树脂涂覆在玻璃片上,湿膜厚度为 0.15 mm,放入紫外光固化机中固化,指触干法测固化时间。

拉伸强度按 GB/T 2567-2008 测试。

弯曲强度按 GB/T 1039-1992 测试。

硬度用邵氏硬度仪测试。

固化体积收缩率:用比重瓶法测定 25℃ 下液态光敏树脂的相对密度和固化后样品的相对密度,然后按式(2)计算体积收缩率。

$$\gamma = (1 - \rho_L / \rho_S) \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_L ——固化前液态光敏树脂密度;

ρ_S ——固化后试样的密度。

2 结果与讨论

2.1 预聚物的合成反应

1,4-丁二醇二缩水甘油醚中加入三苯基磷作为催化剂时,环氧基很容易发生开环反应,然后与丙烯酸发生酯化反应,主要反应方程式见图 1。

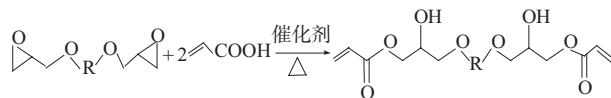


图 1 1,4-丁二醇二缩水甘油醚和丙烯酸反应的方程式

2.2 反应温度对反应的影响

图 2 为催化剂质量分数为 0.5% 时,不同反应温度下转化率随反应时间的变化规律。

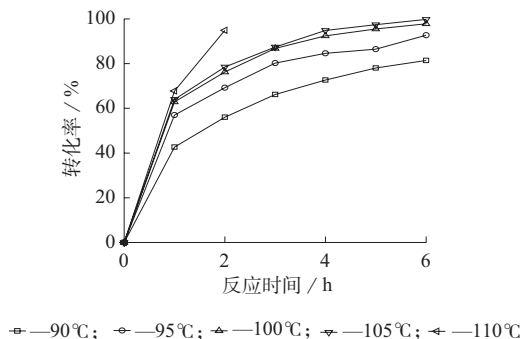


图 2 不同反应温度下转化率随反应时间的变化

从图 2 可以看出,反应温度越高,反应速率越快,当温度为 100℃ 时,反应 4 h 后转化率已达到 90% 以上,但是,如果采用过高的温度,例如 110℃,

反应 2.5 h 出现凝胶现象,原因是温度较高时容易引起双键热聚合及其他副反应的发生。因此,本实验的最佳反应温度为 95~105℃。

2.3 催化剂对反应的影响

(1) 催化剂种类对反应速率的影响。

图 3 为反应温度 95℃下,加入不同种类催化剂时转化率随反应时间的变化规律(催化剂质量分数为 0.5%)。

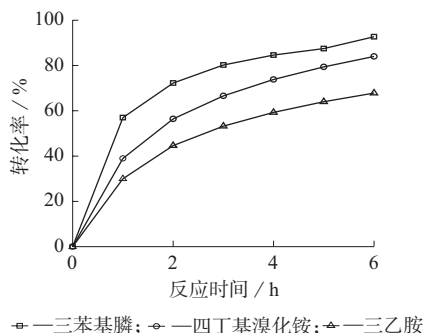


图 3 不同种类催化剂时转化率随反应时间的变化

由图 3 可以看出,以三苯基膦为催化剂时反应速率最快,催化剂的催化活性的大小顺序为:三苯基膦>四丁基溴化铵>三乙胺。因此,笔者主要选择三苯基膦作为反应的催化剂。

(2) 催化剂用量对反应的影响。

图 4 为反应温度 95℃下,加入不同量的三苯基膦催化剂时,转化率随反应时间的变化规律。

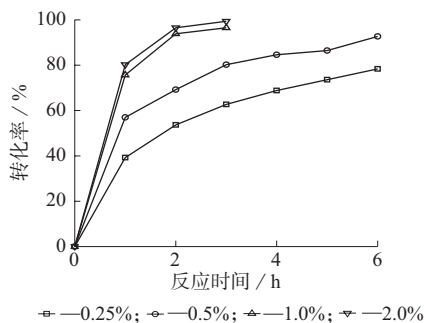


图 4 催化剂含量不同时转化率随反应时间的变化

由图 4 可以看出,提高催化剂浓度可加快反应速率,催化剂含量在 1% 以下时,随着含量的增加反应转化率提高较明显,催化剂含量在 1% 以上时,反应转化率的提高速率趋于平缓。这主要是因为酯化反应中催化剂先与环氧基结合使环氧基显正电性,有利于丙烯酸的进攻。因此当催化剂含量越多时,越有利于生成正电性的环氧基,反应速率就越快,但是当反应进行到一定程度时,具有正电性的环氧基

逐渐减少,此时多余的催化剂对反应没有多大影响,因此催化剂含量在 0.5%~1% 时经济合理^[5]。

2.4 预聚物种类对力学性能的影响

分别用丁二醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚合成预聚物,考察链长不同的自制环氧丙烯酸酯预聚物与商品环氧丙烯酸酯 CN120 在相同配方条件下对快速成型光固化树脂力学性能的影响,结果见表 2。

表 2 预聚物种类对力学性能的影响

预聚物种类	邵氏硬度	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	断裂伸长率 / %
丁二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯	91	17.61	68.53	8.67
己二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯	90	19.52	61.49	8.95
聚乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯	86	26.27	51.67	10.32
CN120	96	7.81	70.24	4.53

从表 2 可以看出,所有产品的邵氏硬度均在 85 以上,达到了快速成型光固化树脂的硬度要求。以 CN120 作为预聚物的产品硬度最高,主要原因是 CN120 分子结构中含有芳香环等刚性结构,有利于提高固化后产品的硬度。其他预聚物虽然是长链的丙烯酸酯,分子结构中没有刚性基团,但选用的稀释剂是多官能度的稀释剂,也能有效地提高产品的硬度。从表 2 还可看出,二缩水甘油醚二丙烯酸酯相对分子质量越大,光固化树脂的邵氏硬度越小,这是因为所合成的二缩水甘油醚二丙烯酸酯官能度较小,而且分子是直链结构,直链链长越长,柔韧性越好,硬度越小。

由表 2 还可以看出,以 CN120 为预聚物固化后得到的样品弯曲强度最大,拉伸强度和断裂伸长率最小,以聚乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯为预聚物固化后得到的样品拉伸强度最大。这是因为 CN120 是双酚 A 型环氧丙烯酸酯,分子结构中有芳香环等刚性基团,柔性基团较少,所以弯曲强度最大,拉伸强度和断裂伸长率较小。而二缩水甘油醚二丙烯酸酯分子柔韧性较好,所以拉伸强度和断裂伸长率比较大。因此,以长链二缩水甘油醚二丙烯酸酯为预聚物时,产品柔韧性得到了改善。

2.5 预聚物种类对表干时间与体积收缩率的影响

表 3 示出预聚物种类对光敏树脂固化速率和体积收缩率的影响。

由表 3 可以看出,当预聚物为 CN120 时,固化时间最短,表干时间为 5 s,而以长链缩水甘油醚二

表3 预聚物种类对光敏树脂固化速率和体积收缩率的影响

预聚物种类	表干时间/s	体积收缩率/%
丁二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯	6	5.56
己二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯	8	5.32
聚乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯	16	5.12
CN120	5	4.43

丙烯酸酯为预聚物时,分子链越长,固化速度越慢,所需的表干时间越长。这是因为CN120分子结构中含有苯环等基团,感光性优于二缩水甘油醚二丙烯酸酯。二缩水甘油醚二丙烯酸酯的分子链越长,分子中双键密度越小,固化时双键交联度越低,固化时间也越长,所以当预聚物为聚乙二醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯时固化速率最慢,所需固化时间最长。这4种光敏树脂体积收缩率均低于6%,达到了3D打印光固化树脂对体积收缩率的要求^[6]。

3 结论

以二醇二缩水甘油醚和丙烯酸为主要原料,合成了一系列低黏度的二元醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯预聚物,研究了反应温度、催化剂的种类及用量等条件对反应速率的影响。结果表明,优化的合成反应条件为:反应温度95~105℃;三苯基磷为催化剂,用量为0.5%;对甲氧基苯酚为阻聚剂,用量为0.1%。同时,将合成的产物作为光敏预聚物配成用于3D打印光固化树脂,并对其进行性能测试,结果表明配制的光固化树脂具有较高的硬度和较低的体积收缩率,柔韧性优于以双酚A型环氧丙烯酸酯为预聚物的光敏树脂。

参考文献

- [1] 王雪莹. 3D打印技术与产业的发展及前景分析[J]. 中国高新技术企业, 2012(26):3-5.
Wang Xueying. Development and prospect of 3D printing technology and industry[J]. Chinese High-tech Enterprises, 2012(26):3-5.
- [2] 王丞,郑冬喜. 基于光固化快速成型技术的产品开发与研究[J]. 中国高新技术企业, 2011(33):20-21.
Wang Chen, Zheng Dongxi. Development and research of products based on stereolithography technology[J]. Chinese High-tech Enterprises, 2011(33):20-21.
- [3] 陈小文,李建雄,刘安华. 快速成型技术及光固化树脂研究进展[J]. 激光杂志, 2011, 32(3):1-3.
Chen Xiaowen, Li Jianxiong, Liu Anhua. Rapid prototyping technology and research development of photocurable resin[J]. Laser Magazine, 2011, 32(3):1-3.
- [4] 付志强. 激光固化成型技术用光敏树脂的研制[D]. 广州:中山大学, 2008.
Fu Zhiqiang. Development of photosensitive resin based on laser curing technology[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2008.
- [5] 谢璇. 紫外光固化成型用混杂光敏树脂的研制[D]. 武汉:华中科技大学, 2004.
Xie Xuan. Development of photosensitive resin based on UV light curing[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2004.
- [6] 孙小英,曹瑞军,范圣强. 低体积收缩率光固化树脂的研究[J]. 西安交通大学学报, 2002, 36(7):765-767.
Sun XiaoYing, Cao Ruijun, Fan Shengqiang. Development of photosensitive resin with low volume shrinkage[J]. Xi'an Jiaotong University, 2002, 36(7):765-767.

英威达推出 Raptor™尼龙 66 塑料管道,进军油田服务领域

近日,英威达公司推出了Raptor™尼龙66管道。Raptor™尼龙管道是业界首个尼龙66同质单壁管线管道。该产品不仅可承受高达93℃的高温和高达每平方英寸500磅的压力,而且安装快速。在开发这款新的管线管道期间,英威达的技术团队首要考虑的是如何让该产品能够经受腐蚀性液体,以及冲击、磨损、高温和日常损耗的考验。

Raptor™尼龙管道一卷长达2000英尺,可以直接用来铺设,并适合应用于多相流动线、低压天然气采集和水路运输。

Raptor™尼龙管道的产品组合包括2英寸、3英寸、4英寸和6英寸以及SDRs 7,9和11。6英寸每秒的管道预计将在2014年第四季度推出。

Raptor™尼龙管道盘管安装快捷;无需调降液态碳氢化合物;比钢管和高密度聚乙烯管的耐磨性更强;比玻璃纤维、

高密度聚乙烯及其复合材料管道的抗冲击性更强。

英威达工程塑料解决方案技术部副总裁Vikram Gopal说:“市场非常需要一种坚硬的管道,可以抵御油田恶劣的条件,满足日常使用。同时,它安装快捷,使得工程塑料产业和中游企业可以灵活安排。因此,英威达的科技人才协力为石油领域开发出首个尼龙66管道系统产品。”

典型的Raptor™尼龙管道的安装时间大大少于钢管。若与标准的熔融对接技术和一系列现成可用的过渡管件一起使用,安装则更加简便。

Raptor™尼龙管道的强度和耐用性已经过不同环境下的安装、检测、快速磨损的验证。它可以更好地防静电,与高密度聚乙烯管道相比,耐磨损性是其25倍之多。此外,在抗冲击性能方面,它比玻璃纤维、高密度聚乙烯及其复合材料更胜一筹。“随着北美页岩气产量不断增加,我们期望我们公司的这款新的尼龙66管道将为石油、天然气和水的运输带来全新的解决方案。”Gopal说道。(英威达)