

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.012

光固化模塑成型制品收缩形变演化规律的研究

宋乐,李月林,谢鹏程,丁玉梅,杨卫民

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:研发了一套实时动态分析光固化树脂收缩形变演化的测试装置,研究了三种材料在不同光照时间以及光照强度下的收缩形变演化规律。结果表明,光照时间主要决定固化完成程度,而对总收缩率无显著影响。随着光照强度的提高,制品的总收缩量、最大收缩速度均随之提高;到达最大收缩速率的时间随之缩短,而后期收缩则随之降低。以此为基础,探讨分析了光固化模塑成型的精度控制方法。

关键词:光固化树脂;收缩率;模塑成型

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0048-05

Study on Evolution Regular Pattern of Shrinkage in Light-Curing Molding

Song Le, Li Yuelin, Xie Pengcheng, Ding Yumei, Yang Weimin

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A device was developed to simulate molding condition and to monitor material shrinkage during UV-curing molding, coordinating with buoyancy method. The shrinkage evolution of three materials in different illumination time and light intensity was researched. The results show that illumination time has main effects on degree of curing completion, but has no effect on final shrinkage. Increasing light intensity can increase final shrinkage and max shrinkage rate, it reduces time cost to max shrinkage rate, it also decreases post shrinkage. Based on the research, the way to control accuracy of UV-curing molding products was described.

Keywords: UV-curing resin; shrinkage; molding

光固化模塑成型是高效生产精密微细制品的新技术^[1-2]。其基本原理是将光固化与注射成型相结合,通过将紫外光固化材料注塑进带有透明模板的模具型腔内,实施光照并保持注塑压力直至制品固化成型后,再取出制品。相比于传统聚合物注射成型,由于小分子结构的光固化树脂具有极好的流动性,成型制品的流长比可达到100以上,更适合加工具有复杂结构的微纳制品。光固化注塑设备相比传统微型注塑设备,不存在小尺寸螺杆加工难度大、使用寿命有限和塑化时间长等缺点^[3-4],可以方便实现微型化及精密化。同时,光固化模塑成型过程无需加热和冷却,活性稀释剂直接参与固化反应,不会排放有毒溶剂,具有节能、环保、生产效率高等突出优点^[5]。但是,光固化过程是小分子单体向长链大分子聚合体转变的过程,其分子结构发生了很大变化^[6],会产生明显的收缩形变,会对光固化模塑制品精度、内应力等造成影响^[7-8]。成型过程中光照条件一方面作为固化反应的主要驱动因素^[9],另一方面光照场在材料内部呈非均匀分布,将会导致制品的收缩变形以及力学性能在时空上呈现非均匀、非稳

态、强耦合的特点。因此,揭示光固化模塑成型制品收缩形变演化规律,并发展材料固化变形的调控机制具有十分重要的意义。笔者拟通过实验研究,掌握光固化树脂在成型条件下随光照条件的收缩形变演化规律,为进一步了解树脂成型性能,制定合适成型工艺,实现高精度、高效率光固化模塑成型加工提供指导。

对于光固化树脂的收缩规律的研究主要集中于牙科修补用光固化材料,其测试方法多集中于非接触测量方法,如Acuvol法^[10]、激光测量法^[11]、密度法^[12]等,其优点是测试条件接近牙齿表面真实状态并且结果准确。但是,这些测量方法均处于一个开放环境中,材料收缩的限制因素以及传热条件与高压封闭条件下的模塑成型完全不同,同时开放条件下影响材料收缩的一个重要因素是氧阻聚效应^[13],因此开放条件下的非接触测量方法并不适用于研究模塑成型条件下光固化收缩形变演化规律。

联系人: 谢鹏程,副教授,主要从事聚合物成型加工原理及设备研究工作

收稿日期: 2014-01-02

对于传统的热塑性材料模塑成型过程, PVT(压力-比容-温度)测试仪常用来研究聚合物熔体收缩形变演化,如高速冷却速率等成型条件下熔体收缩的动态演化特性等^[14-15],对于提高模塑制品精度、预测产品成型质量等方面具有重要指导作用。本研究基于课题组前期研制的聚合物 PVT 测试仪的基本原理^[16],开发出一套实时动态测量光固化树脂模塑成型制品收缩形变演化规律的测量方法及装置(简称测试仪法),并就光照条件对模塑成型过程收缩形变演化的影响开展实验研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

主要实验原材料如下,树脂配方见表 1。

聚氨酯丙烯酸酯: LE6702, LE6706, 鹤山励志门贸易有限公司;

聚氨酯丙烯酸酯: MR-80, MI-100, 江阴摩尔化工新材料有限公司;

光引发剂 907、活性稀释剂三羟甲基丙烯酸酯(TMPTA): 广州冠川贸易发展有限公司。

表 1 实验所用树脂材料

树脂配方代码	材料组分(型号,百分比)
A	聚氨酯丙烯酸酯 LE6702: 70%; 聚氨酯丙烯酸酯 LE6706: 10%; 光引发剂: 2%; TMPTA: 18%
B	聚氨酯丙烯酸酯: MR-80, 98%; 光引发剂 907: 2%
C	聚氨酯丙烯酸酯 MI-100: 70%; 光引发剂 907: 2%; TMPTA: 28%

1.2 主要仪器与设备

测试仪: 压力控制精度 ± 0.05 MPa, 位移测量精度 ± 0.5 μm , 自制;

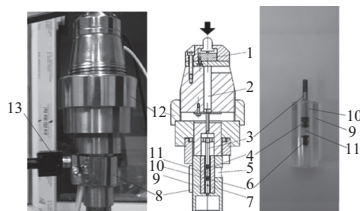
可调紫外线冷光源: $0 \sim 1000$ mW/cm^2 , 深圳市尤蓝谱科技有限公司;

分析天平: FR124CN 型, 测量精度: 0.1 mg, 加装阿基米德测试模块具有密度测量功能, 密度直读, 美国 OHAUS 公司;

千分尺: 上海量具刃具厂。

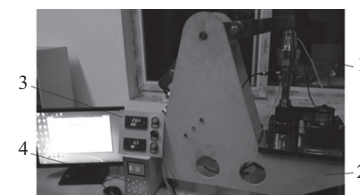
1.3 测试仪法装置及原理

测试仪法实验装置主要由自主设计的测试装置及数据采集软件组成, 测试装置基于直接加压式测试原理, 主要包括固化圆筒、柱塞、可调紫外线光源、LVDT 位移传感器、压力控制系统、温度控制系统及 PC 卡数据采集系统。测试原理及装置图分别见图 1 和图 2。固化圆筒是盛放试样的固化腔, 是一个透明双层套管, 见图 1 右图, 其内层为聚丙烯、外层为玻璃, 玻璃管可保证圆筒具有足够的刚度, 而



1—压力传感器; 2—位移传感器; 3—柱塞; 4, 6—密封; 5—光照孔; 7—温度测量点; 8—加热圈; 9—玻璃管; 10—聚丙烯管; 11—试样; 12—位移传感器调节螺纹套; 13—LED 紫外线光源

图 1 测试原理图(从左至右依次为装置图、原理图、柱塞圆筒图)



1—光固化测试部分; 2—PVT 测试仪施力系统; 3—温度、压力控制器; 4—紫外线光源控制器

图 2 试验装置图

光固化树脂不易粘附聚丙烯内层, 从而可以减小粘附作用以及摩擦阻力造成的误差; 液态试样(直径 4 mm, 高度 5 mm)盛放在固化圆筒内, 上下使用柱塞密封, 紫外线光源设置在圆筒侧面并且紧贴圆筒, LVDT 位移传感器通过相关连接装置与柱塞圆筒相连, 可测得其相对位移, 并可通过数据采集系统同步采集, 压力控制系统由控制表、压力传感器、电气比例阀、气缸构成, 其作用是给柱塞施加一个恒定的压力, 以模拟真实模塑环境的压力条件; 温度控制系统包括加热圈、温控表、热电偶, 可模拟不同模腔温度。实验时, 因为圆筒内径保持不变, 因而树脂的体积收缩量及收缩率可由柱塞及圆筒的相对位移计算得出。

$$\Delta v_t = (\pi d^2) / 4 \times (l_t - l_0) \quad (1)$$

$$v_1 = (\Delta v_t) / v_c \times 100\% \quad (2)$$

式中: Δv_t 为 t 时刻试样体积变化, mm^3 ; d 为试样直径, mm ; l_0 为位移传感器初始时刻的位移, mm ; l_t 为位移传感器 t 时刻的位移, mm ; v_1 为树脂体积收缩率; v_c 为液态试样的体积, mm^3 。

1.4 密度法测试原理

分别利用定容瓶盛取一定容积的液态树脂与无水酒精, 通过比较质量得到液态树脂的密度; 利用密度天平称取固态试样的密度; 代入密度法收缩率计算公式^[11], 得到固化的总收缩率:

$$v_2 = [(\rho_g - \rho_c) / \rho_g] \times 100\% \quad (3)$$

式中: ρ_g , ρ_c 分别为固化后、固化前树脂的密度,

g/cm^3 。

2 实验步骤

2.1 光照时间影响研究

将试样装入测试仪中,在 20°C , 7.5 MPa 条件下,以 $10\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线分别照射 10, 20, 30, 40, 60 s, 并同步采集光固化树脂的收缩形变演化曲线 200 s (采集频率: 每秒 10 次), 对每种材料重复以上步骤 5 次。

2.2 光照强度影响研究

将试样装入测试仪中,在 20°C , 7.5 MPa 条件下,分别以 10, 20, 40, 80 mW/cm^2 光照强度的紫外线照射令其完全固化 (实验所用时间为 60 s), 并同步采集光固化树脂的收缩形变演化曲线 200 s (采集频率: 每秒 10 次), 重复以上步骤 5 次。

将固化的试样取出利用密度天平称取密度,用密度法计算总收缩率。

利用 SPSS 软件将以上两步所获得的总收缩率求平均值与标准差,并对光照强度做单因素方差分析 (LSD 法, 检验水准 0.05)。将第一步所获得的收缩形变演化曲线求导,平滑处理滤去杂波干扰 (FFT 法, 窗函数内点: 30), 得到材料的收缩速率-时间曲线。

3 结果与讨论

3.1 光照时间对三种树脂的收缩形变影响

图 3~图 5 为不同光照时间条件下 A, B, C 三种树脂的收缩形变演化曲线。由图 3~图 5 可见,光照后树脂迅速开始收缩,以较高速度维持一段时间后逐渐放缓,之后曲线逐渐趋于水平。三种树脂在光照 10, 20, 30 s 条件下的收缩曲线表现出较大差异,而在 30 s 以上光照条件下总收缩率则几乎无差异,说明 30 s 以下曲线的差异是由固化反应进行不完全导致的,当固化充分进行后继续增加光照时间并不会导致制品收缩量继续增加。

以树脂 A 为例,如图 3 所示,对比光照 10, 20 s 的收缩曲线与光照 60 s 的收缩曲线,可发现光照 10 s 的曲线在光照停止后仍旧与光照 60 s 的曲线保持重合,直至约 16 s 才开始明显放缓;而光照 20 s 的曲线与光照 60 s 的曲线直至 28 s 才表现出放缓趋势,这说明光照停止后,光照产生的自由基仍旧还有剩余,从而维持反应使得收缩继续进行下去,此结果表明光固化树脂的收缩存在着一定的惯性,并不会随着光照的停止立刻停止。

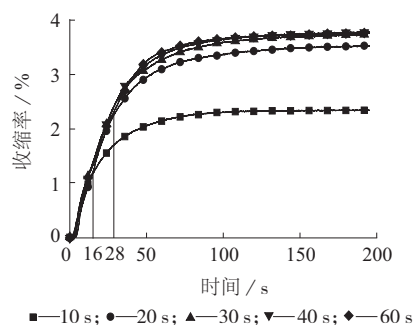


图 3 不同照射时间下树脂 A 的收缩形变演化曲线

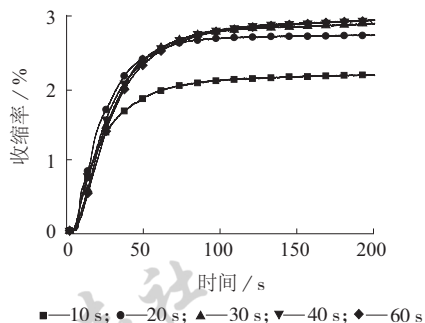


图 4 不同照射时间下树脂 B 的收缩形变演化曲线

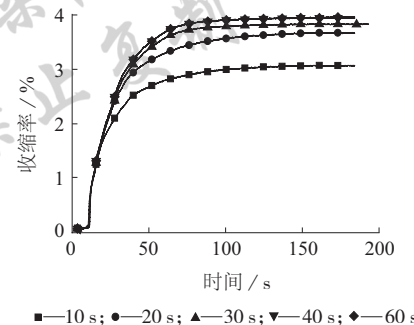


图 5 不同照射时间下树脂 C 的收缩形变演化曲线

3.2 光照强度对三种树脂的收缩形变影响

图 6~图 8 分别为不同光照强度下, A, B, C 三种树脂的收缩形变演化曲线。如图 6~图 8 所示,随着光照强度的提高,三种树脂的总收缩率都有所提高,利用 SPSS 数据分析软件对测试仪法获得的数据进行最小显著性法 (LSD) 分析,三种树脂的收缩率平均值随着光照强度升高而提高,且结果差异显著。

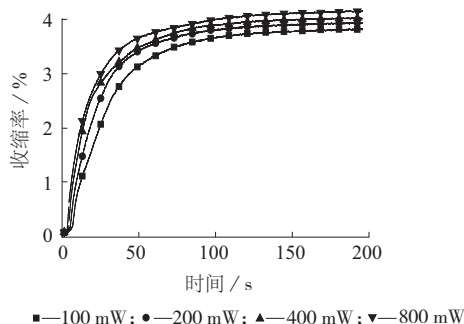


图 6 不同光照强度下树脂 A 的演化曲线

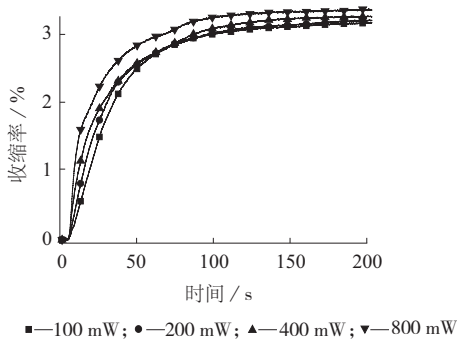


图7 不同光照强度下树脂 B 的演化曲线

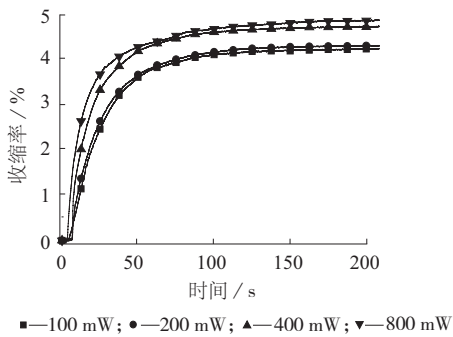


图8 不同光照强度下树脂 C 的演化曲线

表 2 为光照强度对三种材料最终收缩率的影响。密度法求出的结果也获得了相同的结论。这说明照射充分的情况下,提高光照强度可增大光固化制品的总收缩量。

3.3 不同光照条件下三种树脂的收缩速率

对三种树脂在不同光照强度下的收缩形变演化曲线进行求导,得到制品的收缩速率曲线,见图 9 ~ 图 11。由图 9 ~ 图 11 可见,收缩速率曲线为单峰曲线,收缩速率从光照后迅速增加,到达峰值后逐渐减小,最终趋于静止,即收缩完成。随着光照强度的提高,树脂的收缩速率峰值明显提高,并且收缩率到

达峰值的时间明显缩短。树脂在 20 s 前的收缩速率随着光照强度的提高而提高,而在 25 s 后则随光照强度的增大而逐渐缩小,说明提高光强对于前期收缩速率有增大作用,对后期收缩有抑制作用。

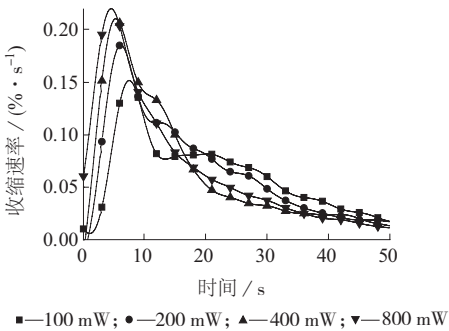


图9 不同光照条件下树脂 A 收缩速率演化曲线

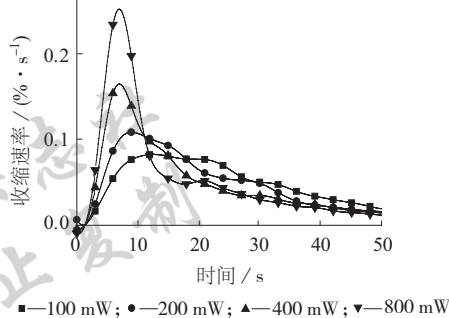


图10 不同光照条件下树脂 B 收缩速率演化曲线

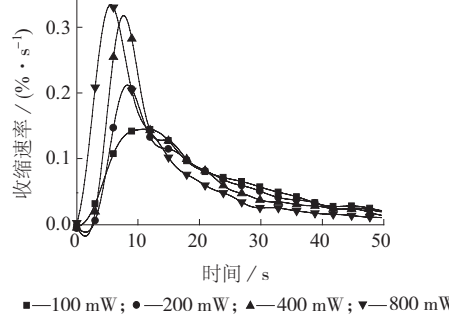


图11 不同光照条件下树脂 C 收缩速率演化曲线

表 2 光照强度对三种材料最终收缩率的影响

光照强度 / mW	树脂 A		树脂 B		树脂 C	
	测试仪法 / %	密度法 / %	测试仪法 / %	密度法 / %	测试仪法 / %	密度法 / %
10	3.73 ± 0.11	4.04 ± 0.16	3.27 ± 0.09	3.46 ± 0.06	4.09 ± 0.10	4.54 ± 0.04
20	3.86 ± 0.16	4.24 ± 0.20	3.29 ± 0.06	3.55 ± 0.10	4.31 ± 0.08	4.66 ± 0.07
40	3.93 ± 0.10	4.33 ± 0.15	3.35 ± 0.06	3.67 ± 0.09	4.40 ± 0.12	4.78 ± 0.14
80	4.02 ± 0.06	4.46 ± 0.15	3.42 ± 0.09	3.76 ± 0.10	4.60 ± 0.08	4.97 ± 0.12
<i>F</i>	5.249	5.632	3.618	11.47	23.603	16.025
显著性水平	<0.01	<0.01	0.03	<0.001	<0.001	<0.001

4 结论

笔者提供了一种分析光固化模塑成型制品收缩形变演化的研究方法,并分析了制品在不同光照条件下的收缩形变演化规律。本方法材料的压力、传热条件以及收缩限制因素都最接近于真实模塑条件,且结果证明本方法用于分析光固化模塑成型过

程的收缩形变演化是可行的。

光照时间是影响光固化模塑成型的一个重要因素,其主要影响制品固化完成的程度,而对完全固化后的收缩率无显著影响,为保证制品的充分固化,在成型中应选择适当过量的光照时间,由于固化反应具有惯性,通过控制光照时间来控制成型收缩形

变演化会存在较大延迟。

光照强度是影响制品收缩形变演化的最主要因素,在保压时间一定时,提高光照强度可以降低保压结束后制品的收缩量,因此有利于控制制品尺寸重复精度,提高光强后,收缩速率峰值会明显增高并且提前,应合理控制保压压力以及补缩量以避免缺陷的产生;同时高光强会导致最终收缩率提高,因而需要更大的补缩量。

由于材料对光线有阻隔作用,制品内部光强场存在不均匀性,表现为靠近光源处光强较高,远离光源处光强较低,在成型中会造成收缩速率、总收缩量在时空分布上呈现不均匀性,从而容易造成变形,收缩不均匀等缺陷,应配合数值模拟等手段加以分析,找到最佳的调控方法,另一方面在模具设计中应加以充分考虑,以减弱不良影响。

参考文献

- [1] Kitahara H, Hashimoto Y, Omagari H, et al. Molding method of photosetting material e.g. UV-ray cured resin for manufacturing molded object e.g. lens array, involves supplying photosetting material to upper mold and lower mold comprised with material that does not pass UV ray: Japan, JP2012176591-A [P]. 2011-02-28.
- [2] 谢鹏程, 常乐, 焦志伟, 等. 一种光固化注射成型模具: 中国, 201320223941.2 [P]. 2013-07-17.
Xie Pengcheng, Chang Le, Jiao Zhiwei, et al. Mould of UV cured injection molding: China, 201320223941.2 [P]. 2013-07-17.
- [3] 杨卫民. 高分子材料先进制造的微积分思想 [J]. 中国塑料, 2010, 24(7):1-6.
Yang Weimin, A Concept of Differential and Integral Method in Advanced Processing of Polymer Materials [J]. China Plastics, 2010, 24(7):1-6.
- [4] 王小华, 丁玉梅, 谢鹏程, 等. 微注射成型工艺及装备研究进展 [J]. 现代塑料加工应用, 2012, 24(1):50-53.
Wang Xiaohua, Ding Yumei, Xie Pengcheng, et al. Recent Development of Micro-Injection Molding Technology and Equipments [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2012, 24(1):50-53.
- [5] 何芳, 王玉林, 万怡灶, 等. 光固化树脂基复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2003, 31(11):67-70.
He Fang, Wang Yulin, Wan Yizao, et al. Advance in the research of photopolymerization resin matrix composites [J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(11):67-70.
- [6] 杨媛丽, 王永祯, 王爱玲. 光固化快速成型中光敏树脂固化机理研究 [J]. 材料开发与应用, 2006, 21(6):8-10.
Yang Yuanli, Wang Yongzhen, Wang Ailing. Solidification mechanism of photosensitive resins in the UV curing of rapid prototyping [J]. Development and Application of Materials, 2006, 21(6):8-10.
- [7] 段玉岗, 王素琴, 陈浩, 等. 激光快速成型中影响光固化材料收缩变形的研究 [J]. 化学工程, 2000, 28(6):53-56.
Duan Yugang, Wang Suqin, Chen Hao, et al. Study on the material shrinkage deformation in Laser Rapid Prototyping [J]. Chemical Engineering, 2000, 28(6):53-56.
- [8] 陈志, 钱欣, 金杨福, 等. 冷却速率对 HDPE 厚壁制品收缩及缩孔形成的影响 [J]. 塑料, 2010, 39(3):113-114, 68.
Chen Zhi, Qian Xin, Jin Yangfu, et al. The Influences of cooling rate on shrink and shrinkage formation of HDPE thick parts [J]. Plastics, 2010, 39(3):113-114, 68.
- [9] 袁慧雅, 王志明, 曾兆华, 等. 聚氨酯丙烯酸酯光固化反应动力学的研究 [J]. 热固性树脂, 2011, 16(3):5-8.
Yuan Huiya, Wang Zhiming, Zeng Zhaozhua, et al. Studies on the photocuring kinetics of polyurethane-acrylates process [J]. Thermosetting Resin, 2011, 16(3):5-8.
- [10] Long J R. Microstrain and shrinkage of composites cured with different light sources and curing modes [J]. J Dent Res, 2000, 79(2):599.
- [11] 高博韬, 郑刚, 林红, 等. 实时动态分析牙科光固化复合树脂固化收缩的新方法 [J]. 北京大学学报 (医学版), 2011, 43(6):895-899.
Gao Botao, Zheng Gang, Lin Hong, et al. A new dynamic approach to monitoring dental composite curing kinetics [J]. Journal of Peking University (Health Sciences), 2011, 43(6):895-899.
- [12] Rosin M, Urban A D, Gartenr C, et al. Polymerization shrinkage-strain and microleakage in dentin-bordered cavities of chemically and light-cured restorative materials [J]. Dental Materials, 2002, 18(7):521-528.
- [13] 吕建波. 紫外光固化涂料的氧阻聚效应 [J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(1):64-68.
Lv Jianbo. Oxygen inhibition of polymerization for ultraviolet curable coatings [J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(1):64-68.
- [14] Forstner R, Peters G W M, Rendina C, et al. The influence of shear flow, cooling rate, and pressure on the specific volume of iPP and P/E random copolymers [J]. Thermal Calorim 2009, 98:683-691.
- [15] 杨卫民, 王建, 谢鹏程, 等. 聚合物 PVT 关系测试技术研究进展 [J]. 中国塑料, 2008, 22(2):81-89.
Yang Weimin, Wang Jian, Xie Pengcheng, et al. Study progress in testing technologies for PVT relationships of polymers [J]. China Plastics, 2008, 22(2):81-89.
- [16] 谢鹏程, 宋乐, 李月林, 等. 一种柱塞圆筒式聚合物 PVT 关系测试装置: 中国, 2012205292197 [P]. 2012-10-16.
Xie Pengcheng, Song Le, Li Yuelin, et al. A piston-cylinder type polymer PVT relationship testing device: China, 2012205292197 [P]. 2012-10-16.