

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.006

快速成型光固化树脂的制备

刘丹丹,王欣,刘甜,于洁,郭文勇

(江汉大学,武汉 430074)

摘要: 主要选用 4 种环氧树脂与丙烯酸制备了快速成型光固化树脂的预聚物,探讨了反应温度及催化剂对反应速率的影响,确定最佳反应温度为 100℃和三苯基膦为最佳催化剂。以自制的预聚物、光引发剂、稀释剂等为组分制备了一系列的快速成型光固化树脂,通过性能检测表明, E-51 环氧丙烯酸酯是最佳预聚体, 819 是最佳的光引发剂,并且得到的快速成型光固化树脂可以在 65℃下长期避光保存而不变质。研究的快速成型光固化树脂已经投入生产,具有非常优异的商业价值。

关键词: 快速成型光固化; 反应温度; 催化剂; 光引发剂

中图分类号: O632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)04-0023-04

Preparation of Stereolithography Resin

Liu Dandan, Wang Xin, Liu Tian, Yu Jie, Guo Wenyong

(Jiangnan University, Wuhan 430074, China)

Abstract : Four different prepolymers applied for stereolithography resin were synthesized by utilizing four different kinds of epoxy resins to react with acrylic add respectively. The effect of different types of reaction temperature and catalysts on the reaction rate were discussed. The optimum synthetic conditions were that the reaction temperature was 100℃, and the most suitable catalyst was triphenylphosphine. Then a series of stereolithography resins were prepared with the prepolymer synthesized before, photoinitiators, diluents as components. The properties of the cured resin were determined. The results show that E-51 epoxy acrylate is optimal prepolymer and 819 is the best photoinitiator, the stereolithography resin can be stored away from light without deterioration at 65 ℃. The stereolithography resins have been put into production which have very excellent commercial value.

Keywords : stereolithography; reaction temperature; catalysts; photoinitiator

快速成型光固化技术是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新型绿色环保的技术,是由计算机辅助设计(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的一门新技术,它从根本上改变了传统制造的方法,推动了现代制造行业的迅速发展。它是将一个目标零件的形状分解成一个个层面的形状,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^[1-2]。

在快速成型光固化技术中,光固化树脂直接影响制造产品的精度及产品的性能。所以制备高性能的光固化树脂是必要的,也是研究的热点。对于光固化树脂,一般需要从黏度、收缩率、力学性能等方面考虑。①黏度低有利于树脂快速流平,易于操作;②收缩率低有利于防止固化后试样的翘曲、变形等;③固化速率高,有利于提高成型速率,提高经济效益;④固化后硬度等力学性能要好^[3]。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂: E-44, E-51, F-44, DEN-431, 武汉申士化工有限公司;

丙烯酸: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

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;

四丁基溴化铵: 分析纯, 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;

光引发剂: 369, 907, 819, 分析纯, 南京瓦力化

联系人: 于洁, 教授级高级工程师, 从事新型材料研究

收稿日期: 2014-01-17

工有限公司。

1.2 仪器及设备

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、405 nm 激光机: 自制。

1.3 预聚体的合成

称取一定质量的环氧树脂, 倒入带有搅拌器、控温设施的烧瓶内, 并通入氮气进行保护, 升温到 60~80℃时, 加入一定质量比的对苯二酚阻聚剂, 搅拌均匀; 按环氧树脂与丙烯酸物质的量之比 1:2 称取丙烯酸, 并加入一定比例的四丁基溴化铵, 搅拌至全部溶解后倒进恒压滴液漏斗中, 开始滴加混合液, 约 2 s 每滴, 缓慢升温至 90~110℃。反应稳定后, 每隔 30 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, 产物即为环氧丙烯酸酯预聚物^[4-5]。

1.4 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、助剂等, 将液态树脂装入到磨具中, 在 1000 W 的紫外光固化机下固化成型制得试样。

表 1 快速成型光固化树脂配方

组分	质量分数/%
自制环氧丙烯酸酯	16
环氧树脂	50
活性稀释剂	30
光引发剂	4

1.5 测试方法

拉伸强度按 GB/T 2567-1995 测试;

弯曲强度按 GB/T 1039-1993 测试;

用邵氏硬度仪测试邵氏硬度;

使用紫外光固化机测量固化时间, 在 1000 W 的紫外光固化机下固化, 制备的试样厚度约为 2 mm, 将配好的液体光敏树脂避光储存在不同的温度条件下, 并确保不发生变质。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对反应速率的影响

以四丁基溴化铵 (0.5%) 作催化剂, 对苯二酚 200 μg/g 作阻聚剂, 环氧树脂 E-44 与丙烯酸进行酯化反应, 在不同时刻取样测体系酸值, 残余酸值率 P 定义为反应至某时刻 t 时的酸值与初始酸值之比。计算不同温度下, 不同反应时间对应的 $\ln(1/P)$, 绘

出 $\ln(1/P)$ 与 t 的关系图, 如图 1 所示。

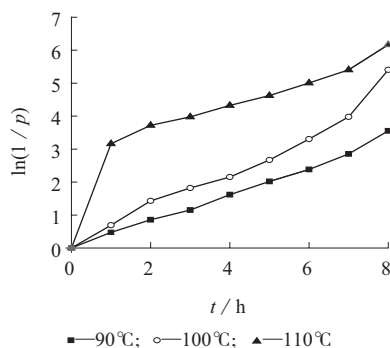


图 1 不同温度下 $\ln(1/P)$ 与 t 的关系

由图 1 可知, 当其它条件不变时, 酯化反应速率随着反应温度升高而加快。当反应温度为 110℃时, 反应速率过快, 曲线不标准, 同时高温下也容易引起双键热聚合与醚化反应等副反应, 甚至导致凝胶。当反应温度为 90, 100℃时, 曲线较接近直线, 由于 100℃时的反应速率较快, 故在其它条件不变的情况下, 最佳的反应温度为 100℃。

2.2 催化剂对反应速率的影响

以环氧树脂 E-44 为原料, 考察反应温度为 100℃的条件下, 四丁基溴化铵, 三乙胺与三苯基膦 3 种催化剂对反应的影响。计算不同温度下, 不同反应时间对应的 $\ln(1/P)$, 绘出 $\ln(1/P)$ 与 t 的关系图如图 2 所示。

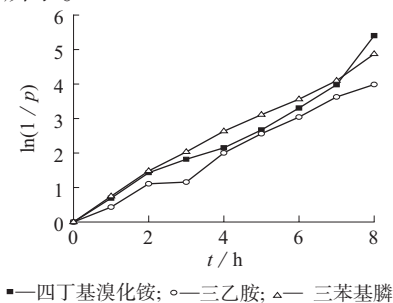


图 2 不同催化剂下 $\ln(1/P)$ 与 t 的关系

在图 2 中, 直线斜率代表反应速率常数, 表明了催化剂的催化活性大小。同时由图 2 也可以得到, 催化剂的催化活性的大小: 三苯基膦 > 四丁基溴化铵 > 三乙胺。所以实验主要选择三苯基膦作为反应的催化剂。

选择温度为 100℃, 催化剂为 0.5% 的三苯基膦, 以环氧树脂 E-44, E-51, F-44, DEN-431 与丙烯酸合成了环氧丙烯酸酯树脂, 发现合成的产品为无色或者微黄, 黏度适中。

2.3 预聚物对力学性能的影响

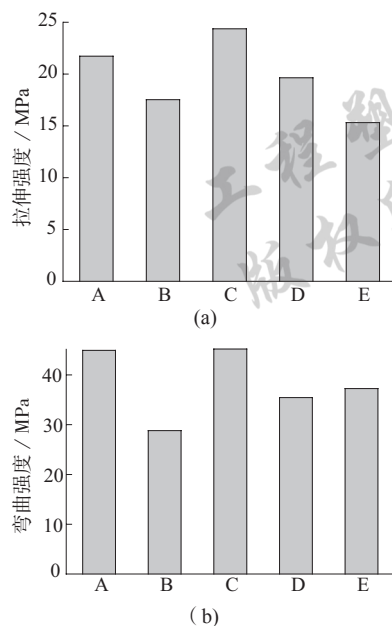
主要研究了不同种类的自制环氧丙烯酸酯预

聚物与环氧丙烯酸酯 CN120 在相同的配方条件下对快速成型光固化树脂力学性能的影响,从硬度、拉伸强度、弯曲强度进行对比,筛选最优的环氧丙烯酸酯。不同种类的环氧丙烯酸酯快速成型光固化树脂的硬度如表 2 所示,拉伸强度和弯曲强度如图 3 所示。

表 2 不同种类的环氧丙烯酸酯制备光固化树脂的邵氏硬度值

预聚物种类	邵氏硬度
CN120	93
E-44	91
E-51	93
F-44	94
DEN-431	90

从表 2 可以得到,所有产品的邵氏硬度均在 90 以上,达到了快速成型光固化树脂的硬度要求。主要原因是原料中含有苯环或者芳香环等刚性结构,有利于提高固化后产品的硬度。并且选用的稀释剂也是不同官能度的稀释剂,能有效地提高产品的硬度等性能。



A—CN120; B—E-44; C—E-51; D—F-44; E—DEN-431

a—拉伸强度; b—弯曲强度

图 3 不同种类的环氧丙烯酸酯制备的光固化树脂的拉伸和弯曲强度

从图 3 可以看出,不同种类的环氧丙烯酸酯对快速成型光固化树脂力学性能的影响也不同,主要原因是它们的结构及分子量不同。其中 E-51 环氧丙烯酸酯的拉伸强度最高,其与 CN120 的弯曲强度最高。CN120, E-51 环氧丙烯酸酯均是双酚 A 型环氧丙烯酸酯,双酚 A 基团对提高固化后树脂的模量和强度是有利的,因为这类树脂的主链或侧链含

有芳杂环或脂肪环等基团,可使分子链的刚性增加,导致分子运动的阻力增大、模量升高,因此具有较高的拉伸强度与弯曲强度。F-44 和 DEN-431 环氧丙烯酸酯均是酚醛型环氧树脂丙烯酸酯,具有酚醛树脂和环氧树脂的性能,有较好的耐热性及环氧树脂的主反应性。但固化后的产品较脆,不易成型,力学性能一般,不适用于快速成型体系。

2.4 固化速度与储存性

光引发剂是影响快速成型光固化树脂的关键因素,不同的光引发剂的引发效率也不同。目前,国内外光引发剂的种类越来越多,吸收波长的范围也较广,通过大量筛选及对比光引发剂吸收波长和光引发效率,确定了适合快速成型光固化树脂的引发剂。在确定其它组分的条件下,对比了由光引发剂 369, 907, 819 等 3 种自由基型引发剂引发光固化树脂的固化速率和储存性,结果如表 3 所示。

表 3 不同光引发剂引发的光固化树脂的固化时间和最高储存温度

光引发剂	369	907	819
固化时间 / s	13	9	7
最高储存温度 / °C	60	65	65

从表 3 可以看出,由光引发剂 819 引发的光固化树脂的固化速率和最高储存性都是最好的,是最理想的自由基型光引发剂。819 是酰基磷氧类化合物,是一类新型的光引发剂,性能优良且应用广泛。在紫外光区和可见光区有更大的吸收,并且对于含有颜料的体系,能比其它光引发剂更有效地引发固化,有利于厚膜彻底固化。几乎不发生黄变,对光线有漂白作用,射线可以穿透涂层。但是,819 需要与其它光引发剂复配使用,其自身达不到优异的固化效果。

3 结论

使用 5 种环氧丙烯酸酯得到的固化树脂的邵氏硬度均达到快速成型光固化树脂的硬度要求,其中 E-51 环氧丙烯酸酯的固化树脂的拉伸强度最高,使用 E-51 环氧丙烯酸酯和 CN120 的产品的弯曲强度最高,综合考虑, E-51 环氧丙烯酸酯是最佳的预聚体,得到的快速成型光固化树脂的性能最优。通过筛选及复配光引发剂,确定了光引发剂 819 是快速成型光固化树脂体系中最优的自由基型光引发剂,并且得到的快速成型光固化树脂可以在 65 °C 下长期避光保存而不变质。研究的快速成型光固化树脂已经投入生产,具有非常优异的商业价值。

参考文献

- [1] 赵清,方芳,王鹏. 光固化快速成型制件的精度研究 [J]. 机械工

程与自动化,2012(4):96-98.

Zhao Qing, Fang Fang, Wang Peng. Research on part precision of stereolithography apparatus[J]. Mechanical Engineering and Automation, 2012(4):96-98.

- [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 Cheng, Zheng Dongxi. Develop and research on the stereolithography[J]. China's High-tech Enterprise, 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. Research progress of

rapid prototyping and photocurable resin[J]. Laser Journal, 2011, 32(3):1-3.

- [4] 郭卫卫,王爱玲,朱利梅,等. SL 中光敏树脂固化速度的影响因素研究[J]. 兵器材料科学与工程,2009,32(4):84-85.

Guo Weiwei, Wang Ailing, Zhu Limei, et al. Study on the effect of factors on curing rate of photosensitive resin in stereolithography[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2009, 32(4):84-86.

- [5] 后晓慧,徐晓燕,吴璧耀. 混杂型光固化树脂的合成与机构表征[J]. 武汉工程大学学报,2010,32(12):27-29.

Hou Xiaohui, Xu Xiaoyan, Wu Biyao. Synthesis and characterization of hybrid photocuring resin[J]. Journal of Wuhan University of Engineering, 2010, 32(12):27-29.

工程塑料的供应商开发高性能塑料新技术

(1) 聚酰胺。

英威达已经提交了聚酰胺(PA)12原料的多项专利,进军PA12市场。这项新技术将让总部位于美国的英威达公司成为重要的“尼龙12聚合物供应商”。

PA12被广泛用于燃油管和制动系统中,这致使汽车供应商四处寻找PA12的替代材料。

该公司将着手征求市场意见和反馈,预计将在2015年获得PA12产品的资格认定。在该材料通过资格认定后,英威达计划着手扩大这一生产工艺,为PA12全面投产做好准备。

同时,Radici公司已推出了长玻纤填充的PA6和PA66改性产品。这家意大利公司称,这两种级别以Radistrong商标名上市销售,用来取代金属材料并应用到标准工程树脂无法胜任的场合中。

Radistrong材料的纤维负荷为20%~60%,而且在高温下的抗冲击性能更好。其潜在的汽车应用包括泵壳、发动机支架和结构支架。Radici公司还在着重打造新系列的PA12长链聚合物,用于燃油管。新级别“对氯化钠和氯化钙等盐类有极佳的耐受性”。

(2) 生物塑料潜力。

许多工程聚合物生产商都开始关注生物基材料,设法减少对石化燃料的依赖和减少碳足迹。

工程聚合物巨头杜邦公司已改进了其生物基和传统级PA6/10树脂的性能。

开发经理Richard Bell表示,杜邦在去年投资新技术改进了其Zytel品牌树脂的柔韧性和耐应力开裂性。随着更多的企业开始关注可持续发展,对杜邦可再生来源级别的PA610和PA1010树脂的需求日益增长。

这两种产品都以蓖麻子作为原料,可被加工成癸二酸。其中,PA610的生物材料含量最高可达70%,而PA1010的生物含量最高为100%。

杜邦正在开发新一代技术,使材料可以耐更高的温度。同时,通过与Genomatica公司签订合作协议,帝斯曼也将其ArnitelEco生物基高性能聚酰胺的生物含量提高至73%。

该公司目前在对用Genomatica的生物基1,4-丁二醇制成的材料进行测试。其生物来源是菜籽油,但Genomatica公司可灵活使用各种不同的原材料。ArnitelEco在不断改进,现已包含73%的生物含量,视材料的硬度而定。

帝斯曼的Eco Pax生物基410材料以印度出产的蓖麻油作为原料,现被用于大众集团开发的最新一代的柴油发动机中,以及用于梅赛德斯A级汽车的引擎罩中,因为该材料具有更好的耐温性,而且美观大方。

高性能聚酰胺生产商EMS-Grivory公司已推出生物级别聚酰胺用于生产气动管。随着其新型高黏度生物基挤出级Grilamid1 SXE4281和Grilamid2 SXE4282的推出,克服了PA1010和PA610材料的刚性和脆性,可用于柔性、透明的高抗冲气动管。(慧聪网)

新技术助力低端塑料薄膜循环再生

据英国资源回收公司Axion Consulting(以下简称Axion)称,随着新型塑料转换技术的问世,废弃塑料薄膜直接填埋或焚烧将成为一种过去式。通过先进的科学技术,人们可将低端塑料垃圾转换成燃料或其它具有附加值的产品。

受限于资金、设备、技术等因素,全球大多数塑料薄膜再生行业多年来发展一直止步不前。与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)这些高密度硬质塑料制品相比,废弃塑料薄膜的处理依旧处于最原始的初级阶段。

为减少塑料薄膜废弃物对环境的污染,各国相继出台了一些传统的强制性政策,包括一次性塑料袋禁令、塑料袋税收等。然而,Axion认为这些措施只能算是治标不治本。要想彻底解决这一问题,必须从技术方面入手,将其真正变废为宝。

在第12届欧洲塑料薄膜再生会议上,Axion首席工程师指出,当前大面积回收低端塑料薄膜,并将其转换成燃料和其它可再生产品的时代已经来临。

塑料薄膜质量轻便,其废弃物在处理的过程中可与废纸等再生流混合,从而进行二次生产。随着热解、解聚、气化等生物处理技术的不断推广,相信在不久的将来,低端塑料薄膜废弃物转换的成本也会越来越低,从而真正实现环保和经济效益的统一。(中聚网)