

激光固化快速成型技术中环氧树脂/碘鎗盐的应用

王 静 莫健华 杨劲松 黄树槐 曾繁涤

(华中科技大学材料科学与工程学院,武汉 430074)

摘要 合成了三种不同二苯基碘鎗盐作为阳离子光引发剂应用于激光固化快速成型环氧树脂中。结果表明,碘鎗盐阴离子部分的结构对环氧树脂的光固化速度有很大影响;碘鎗盐的质量分数以3%~5%为宜;光敏剂的加入可提高光引发效率;激光功率和光束扫描速度等参数对固化过程有较大的影响;阳离子光引发剂引发固化体系的收缩率比自由基光引发剂的要小。

关键词 激光固化 快速成型 二苯基碘鎗盐 光引发剂 环氧树脂

快速成型技术是从20世纪80年代后期开始发展的一种先进制造技术^[1],光固化快速成型是成型精度最高、应用最广泛、市场占有率最大的一种快速成型技术^[2]。从20世纪50年代柯达公司将紫外光固化用于研究感光性树脂以来,光固化快速成型技术已得到迅猛发展,它具有快速固化、节能、无污染等优点。目前许多光固化快速成型材料体系中,大多采用自由基型光引发剂引发,但是其存在氧效应的干扰及收缩率过大等缺点。为克服这些不足,研究人员在20世纪70年代就开发出了阳离子光引发剂。这类光引发剂不受游离氧的干扰,在空气中即可快速而完全地引发聚合。70年代中期通用电气公司的 Crivello 和 Lam^[3]报道了二苯基碘鎗盐(DPI)作为阳离子光引发剂的研究和应用,立刻引起人们注意,并很快就转化成商品。DPI既继承了重氮盐光分解生成寿命阳离子、除去辐照可以继续引发聚合且对氧不敏感、不需N₂保护等优点,又克服了重氮盐不稳定且光分解有N₂生成使材料成膜后出现针眼的缺点,它的开发使得阳离子光引发聚合在理论研究与实际应用上得到了飞速发展。笔者研究了DPI阳离子光引发剂与环氧树脂体系在激光固化快速成型中的性能与应用。

1 实验部分

1.1 原材料

安息香双甲醚:CP级,扬中岳扬精细化工有限公司;

1-羟基环己基苯酮:Irgacure 184,AR级,天津化学试剂有限公司;

碘酸钾:AR级,天津市爱德华科技发展有限公司;

KPF₆:AR级,美国acros公司;

HBFe:AR级,上海试剂一厂;

KSbF₆:AR级,美国acros公司;

AgNO₃:AR级,中国人民解放军第九五零九工厂;

乙酸酐:AR级,上海试剂一厂;

环氧树脂:E-51、E-44,岳阳树脂厂;

环氧稀释剂:5748,上海树脂厂;

脂环族环氧树脂:ZH207,天津合成树脂研究所;

丙烯酸树脂:岳阳树脂厂。

1.2 仪器及设备

紫外/可见分光光度计:上分7530,上海分析仪器厂;

光固化快速成型系统:自制。

1.3 DPI的合成

按文献[3]的步骤合成的DPI有Ph₂ISbF₆、Ph₂IPF₆、Ph₂IBF₄,用甲醇重结晶。其性能与文献[3]所列表征情况基本相似。

1.4 光敏预聚物的配制及扫描固化

将环氧树脂和环氧稀释剂按质量比2:1的比例与相应的光敏剂配制成光敏预聚物,加入不同比例的DPI,待其溶解并混合均匀后,涂在洁净干燥的载波片上,树脂层厚约0.05 mm,置于激光器上进行扫描固化^[4]。

1.5 引发体系的紫外光谱测定

将3种DPI与相应的光敏剂按一定比例溶解在无水乙醇中配成浓度分别为0.001%、0.01%、0.1%(质量分数)的溶液。在紫外/可见分光光度计上测试其在200~400 nm波段的吸收。

1.6 树脂固化收缩率的测定

利用比重瓶法在40℃分别测定树脂体系固化前后相对水的密度 ρ 和 ρ_0 ,从而测得体系的体积固

化收缩率^[5]。

2 结果与讨论

2.1 阳离子光固化机理

DPI 在吸收一定波长紫外光后发生不可逆光分解,生成强质子酸和游离基等。光分解反应如下式所示:

$$\text{Ph}_2\text{I}^+\text{SbF}_6^- + h\nu + \text{YH} \rightarrow \text{PhI} + \text{Ph}\cdot + \text{Y}\cdot + \text{HSbF}_6$$
式中: YH 为固化体系中含活泼氢的化合物, $h\nu$ 为光子能量,光分解生成的强质子酸 HSbF_6 可在室温下引发多官能环氧预聚物进行阳离子开环聚合,使其最终交联成固体高聚物^[6]。

2.2 阳离子光固化速度

2.2.1 DPI 结构对光固化速度的影响

笔者制备的 3 种 DPI 阳离子部分结构相同,光分解速度差不多。它们引发的阳离子聚合实际上是由光分解生成的强质子酸引发的,因此强质子酸的酸性越强,即 DPI 阴离子的亲核性越弱,则它引发单体阳离子聚合的活性越强。故具有不同阴离子的 DPI 光引发单体阳离子聚合的活性顺序为:

$\text{Ph}_2\text{ISbF}_6 > \text{Ph}_2\text{IPF}_6 > \text{Ph}_2\text{IBF}_4$

2.2.2 DPI 质量分数对光固化速度的影响

表 1 为 Ph_2IPF_6 质量分数对脂环族环氧树脂 ZH207 光固化成膜时间的影响。

表 1 Ph_2IPF_6 质量分数对脂环族环氧树脂光固化成膜时间的影响

Ph_2IPF_6 质量分数 / %	1	3	5	7	10
成膜时间 / s	180	120	120	150	180

当 Ph_2IPF_6 质量分数小于 3% 时,光分解产生的强质子酸的浓度较低,体系光固化反应速度较慢;随着引发剂浓度的增加,光分解产生的强质子酸浓度增加,光固化反应速度加快,在 Ph_2IPF_6 质量分数为 3% ~5% 时,反应的速度较快;当 Ph_2IPF_6 质量分数大于 5% 时,光固化反应速度反而变慢,这可能是由于树脂表面的反应速度过快,使下层的树脂感光不足,从而使整个体系反应速度变慢^[7]。从表 1 可以看出,较合适的 Ph_2IPF_6 质量分数为 3% ~5%。

2.2.3 Irgacure 184 对光固化速度的影响

使用 Irgacure 184(简称 184)作为光敏剂,以提高环氧树脂的光固化速度。184 和安息香二甲醚对自由基型聚合树脂的引发效率非常高,能在短时间内使树脂固化^[8]。另外, DPI 本身也可以引发自由基聚合,这是因为在受紫外光辐照后, DPI 可以同时产生阳离子活性物质和自由基活性物质。这说明在混合体系中 DPI 可以起到双重作用,既引发阳离子

聚合,又引发自由基聚合。图 1 为 184 和 DPI 及其混合体系的紫外/可见光谱图。

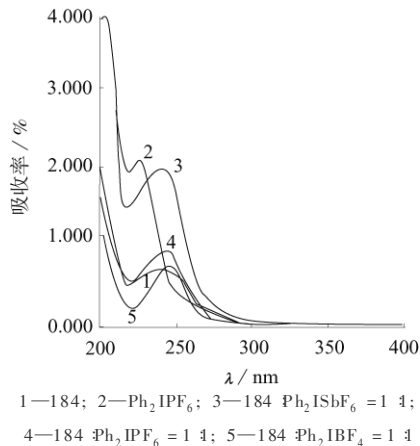


图 1 184 和 DPI 及其混合体系的紫外/可见光谱图

从图 1 可以看出,3 种 184 与 DPI 混合体系的紫外吸收峰与纯 184 的吸收峰位置几乎相同。而相对于纯 Ph_2IPF_6 的吸收峰,混合体系的吸收峰已经有了明显的红移。因此,184 对于树脂固化成膜的速度也有非常明显的影响。

表 2 是 3 种 DPI 及 DPI/184 体系对环氧树脂凝胶时间的影响。由表 2 可见,对于阳离子聚合体系,如果单独使用 DPI 引发阳离子体系聚合时,聚合速度很慢,凝胶时间长达 80 ~100 s。由于自由基光敏剂对阳离子引发剂有增感作用,因此在加入自由基型光敏剂后,聚合速度将迅速增加,例如加入 184 可使凝胶时间缩短到 30 s 以下。经试验,安息香二甲醚也可使凝胶时间缩短到 30 s 以下,但它的增感作用被认为是电荷转移^[9]。

表 2 3 种 DPI 及 DPI/184 体系对环氧树脂凝胶时间的影响

引发体系	Ph_2ISbF_6	Ph_2IPF_6	Ph_2IBF_4	Ph_2ISbF_6 : 184 = 1 : 4
凝胶时间 / s	80	90	100	30

2.2.4 激光束扫描辐照固化试验

试验在光固化成型系统中进行,对环氧树脂 / DPI 体系由于阳离子引发速率较低,必须降低扫描速度,增加激光功率或者减小扫描间距才能使其中的引发体系吸收更多的光子,更好地引发树脂固化成膜。

试验结果证明,如将 184 和 Ph_2IPF_6 按质量比 1 : 1 混合作为引发体系,以 4% 配入脂环族环氧树脂 ZH207 中,可缩短固化时间。适合的扫描参数为:激光波长 355 nm,扫描速度 60 mm/s,层厚 0.2 mm,激光功率 80 mW,扫描间距 0.07 mm。

2.3 固化收缩率

表3为几种环氧树脂和丙烯酸树脂的固化收缩率。

表3 不同引发剂和不同树脂体系的固化收缩率

主体树脂	引发剂	α	β	体积收缩率/%
环氧树脂 E44	Ph ₂ IPF ₆	1.0737	1.1185	4.005
环氧树脂 E51	Ph ₂ IPF ₆	1.1344	1.1779	3.693
脂环族环氧树脂	Ph ₂ IPF ₆	1.0731	1.1185	4.059
丙烯酸树脂	Irgacure 184	1.1281	1.1943	5.543

从表3可以明显的看出, DPI 引发阳离子树脂固化的收缩率明显小于自由基型光敏剂(184)引发的自由基型树脂。

3 结论

在激光固化快速成型环氧树脂/碘鎓盐体系中,二苯基碘鎓盐阳离子光引发剂的质量分数以3%~5%为宜;光敏剂可较大程度地提高阳离子光引发效率;激光功率和光束扫描速度等参数对固化过程有

较大的影响;阳离子光引发剂引发阳离子树脂的固化收缩率比自由基光引发剂的小。

参 考 文 献

1 黄树槐,张祥林.快速成型制造.中国机械工程,1997,8(5):8

2 Kimble L L. The selective laser sintering process: applications of the new manufacturing technology. PEM-Intell Des Manug Prot,1992,50:61

3 Crivello J V, Lam J H W. New photoinitiators for cationic polymerization. J Polymer Sci Symposium, 1976,14(56):383

4 曹松杰,印杰,陈一东.可见激光立体光造型树脂协同引发体系引发机理的研究.高分子材料科学与工程,2001,17(4):66

5 庞正智,林晓东.光固化涂层相对内应力与体积收缩率的研究.北京化工大学学报,1995,22(4):22

6 Crivello J V. UV and electron beam-induced cationic polymerization. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,1999,151:8

7 洪啸吟.立体光刻技术.感光科学与化学,1997,8(3):276

8 王文志,刘卫,孙群珍,等.二苯基碘鎓盐引发阳离子与自由基光固化的研究.高分子材料,1997,4(3):49

9 李润明,屈菊平,高青雨.芳基高价碘化合物用作光引发剂的研究进展.化学研究,1999,10(4):48

APPLICATION OF EPOXY RESIN/IODONIUMSALT SYSTEM
IN LASER-CURING RAPID PROTOTYPING

Wang Jing, Mo Jianhua, Yang Jinsong, Huang Shuhuai, Zeng Fandi

(Material Science and Technology Institute, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT Three different diphenyliodoniumsalt were synthesized and acted as cationic photoinitiators in the curing of epoxy resin with laser-curing rapid prototyping. The results showed that the structure of anion part in diphenyliodonium could affect the laser-curing velocity of epoxy resin greatly. The best content of diphenyliodoniumsalt was 3%~5%. The addition of photosensitizer could improve the efficiency of photoinitiation. Parameters such as laser power, beam scanning speed and so on had fair sized effects on the curing process. The shrinkage of curing initiated by cationic initiator was less than free radical initiator.

KEYWORDS laser-curing, rapid prototyping, diphenyliodoniumsalt, photoinitiator, epoxy resin

重庆市政建设青睐双壁波纹管

从2004年5月1日起,重庆在市政建设中禁止使用直径在500mm以下的钢筋混凝土、混凝土、埋地铸铁排水管三种管材,而代之以聚氯乙烯(PVC)双壁波纹管。根据建设部《建设领域推广应用新技术管理规定》,该市行政区域内新建、改建、扩建项目,限制、禁止使用《重庆市建设领域限制、禁止使用落后技术通告》(第一号)中所列的53项涉及建筑结构及施工、建筑门窗、建筑防水材料 and 涂料方面的落后技术。重庆市建委将加强对这些落后技术的监管,并将其列入设计审查和工程质量监督的重要内容。(重庆)

汽车用PP纳米复合材料上市

美国密执安州的 Nobel 聚合物公司与塑料加工厂 Cascade 工程公司经过两年的共同合作开发,于近日成功地推出工业化塑料纳米复合材料 Forte。这种新的聚丙烯(PP)纳米复合材料可作为传统的高填充 PP 牌号的替代材料,并已成功用于 Acura 牌汽车 2004 年新型轿车的座位靠背。

Forte 的密度(0.928 g/cm³)低,并具有优良的力学性能和制品外观。一般玻纤填充 PP 专用料存在制品外观有缺陷和翘曲等缺点。而 Forte 材料能明显地提高部件强度,降低材料用量和成本。它的另一个优点是填料添加量少,改进了材料回收性。(毅佳)

GE 公司开发宽耐温范围 PPO 共混物

美国 GE 塑料公司推出一种新的聚苯醚(PPO)系列树脂,具有食品包装要求的平衡的刚性和韧性,适用于从冷藏箱到微波炉的宽温度使用范围。这种材料是 PPO 与聚苯乙烯(PS)共混物,其定位是专门应用于食品等行业,性价比合理,用于制作各种食品容器、碟盘、盖和发泡包装。该系列树脂已获美国 FDA 认可与食品接触。

现在供应市场的有 2 个透明牌号和 3 个不透明牌号。其中透明牌号 Noryl PKN 4752 和 4766,应用目标是透明碟盘和盖子。4752 为高耐热牌号,维卡软化点 174℃;4766 是高流动性牌号,熔体流动速率 25 g/10 min。(唐伟家)