

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.01.020

表面无损等离子体处理聚丙烯粘结强度产生机理分析

李国明^{1,2,3}, 唐颂超², 左立增^{1,3}, 孙刚^{1,3}, 陈延安^{1,3}

(1. 上海金发科技发展有限公司, 上海 201714; 2. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237;

3. 上海工程塑料功能化工程技术中心, 上海 201714)

摘要:以空气为等离子体反应气体对聚丙烯(PP)样板表面进行常压低温等离子体处理,分别采用光学显微镜、电晕笔、傅里叶变换红外光谱分析表征了处理后PP样板的表面形貌、表面润湿张力以及表面基团类型。将处理后PP样板与聚氨酯粘合剂以及聚氯乙烯(PVC)皮革复合制得PP/PVC复合板,测试了三者之间的粘结强度,并对粘结强度产生的机理进行了分析。研究表明,通过调整等离子体处理工艺,可以获得表面形貌无损的PP样板;表面无损PP样板的表面润湿张力相较于未处理样板仅由28 mN/m提高至31 mN/m,但粘结强度由40 N/m提升至809 N/m;表面无损PP样板表面的酰胺基团与粘合剂中的异氰酸根之间的化学键作用是粘结强度产生的根本原因;增加表面无损PP样板可与粘合剂反应的表面基团含量,能有效提升表面无损PP材料与粘合剂之间的粘结强度。

关键词:表面无损;常压低温等离子体;聚丙烯;润湿张力;化学键作用;粘结强度

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)01-0116-06

Mechanism Analysis for Adhesion Strength Generation of Polypropylene with Non-surface Damaged Plasma Treatment

Li Guoming^{1,2,3}, Tang Songchao², Zuo Lizeng^{1,3}, Sun Gang^{1,3}, Chen Yan'an^{1,3}

(1. Shanghai Kingfa Science & Technology Development Co., Ltd., Shanghai 201714, China;

2. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

3. Shanghai Engineering Research Center of Functionalizing Engineering Plastics, Shanghai 201714, China)

Abstract: Polypropylene (PP) boards were treated by atmospheric pressure cold plasma using air as the reactive gas. The surface morphology, surface wetting tension and surface polar groups of PP boards were characterized by optical microscope, dyne test pens, and Fourier transform infrared spectroscopy, respectively. The treated PP boards and polyurethane adhesive as well as polyvinyl chloride (PVC) leather were combined for preparing PP/PVC composite board. Adhesion strength of the board was tested and the adhesion generating mechanism was analyzed. The results show that non-surface damaged PP boards can be obtained by regulating the plasma treating conditions. Additionally, compared with the untreated PP boards, the surface wetting tension of non-surface damaged PP boards only increases from 28 mN/m to 31 mN/m, but the adhesion strength increases from 40 N/m to 809 N/m. Besides, the chemical bonding between the amide group on the surface of non-surface damaged PP boards and isocyanate of adhesive is the key issues to increase the adhesion strength. At the same time, much stronger adhesion force of non-surface damaged PP can be achieved by increasing the reactive groups between non-surface damaged PP boards and adhesive.

Keywords: non-surface damage; atmospheric pressure cold plasma; polypropylene; wetting tension; chemical bonding; adhesion strength

聚丙烯(PP)改性材料因具有密度低、加工性能优良、环保无毒、易回收等优点^[1-3],被广泛应用于注塑汽车零部件,并成为该行业内应用范围最广、用量最大的车用热塑性塑料^[4-10]。目前改性PP注塑

件以皮纹注塑为主,但随着消费者对驾乘舒适性以及美观性要求的提升,现有工艺已难以满足消费者的触觉和视觉要求。因此,PP注塑皮纹件正逐步过渡为包覆件、搪塑发泡件、喷漆件等,以提升零部件

通信作者: 李国明,工程师,主要研究方向为车用聚丙烯复合材料

收稿日期: 2021-11-04

引用格式: 李国明,唐颂超,左立增,等. 表面无损等离子体处理聚丙烯粘结强度产生机理分析[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1): 116-121.

Li Guoming, Tang Songchao, Zuo Lizeng, et al. Mechanism analysis for adhesion strength generation of polypropylene with non-surface damaged plasma treatment[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1): 116-121.

档次感。其中,制作包覆件需要将 PP 与聚氯乙烯(PVC)皮革通过聚氨酯粘合剂进行粘结,然而,PP 材料因自身结晶度较高、表面能较低^[11]、表面含弱边界层^[12-14]等原因导致其与粘合剂等浸润性较差,通常会导致粘结失效^[15]。因此,对改性 PP 进行表面处理,提高其表面极性,改善其与粘合剂的粘结作用具有重要的理论和实际应用价值。

目前,火焰处理^[13,15]在汽车塑料零部件表面改性领域应用最广泛,但其具有的安全隐患、CO₂ 排放以及效率低等问题导致研究者和技术人员正在寻求更加安全、环保、高效的表面处理方式。等离子体表面改性技术是一种“干式”表面改性技术,即完全不用水的气固相干法处理工艺,可有效改善高分子材料的表面自由能、粘结性能、染色性、吸水性等性能,具有安全、环保、高效、操作简单、节省能源以及不改变材料基体性能等优点^[11,16-18]。目前,低温等离子体处理是实验室和工业中常用于高分子材料表面改性的处理方式。经等离子体处理后的高分子材料表面出现粗糙度增加^[19-20]、极性基团含量增加^[21]、表面能提高等物理或化学变化^[22],与粘合剂之间的粘结性具有明显改善。

低温等离子体表面改性 PP 与粘合剂之间的粘结性研究已取得一定进展^[16-18,23]。在这些研究中,处理后 PP 样品表面粗糙度增加,同时润湿张力提高。因此,研究人员普遍将处理后 PP 材料粘结强度的提升归结于基材表面粗糙度增加导致的机械互锁作用以及极性基团引入导致的表面能提升。然而,机械互锁作用建立在粘合剂与基板之间的润湿性能的基础上,忽略了处理后 PP 材料表面的极性基团与粘合剂之间的化学键作用,而且 PP 材料与粘合剂之间粘结强度产生的主要原因尚不明确。此外,处理后 PP 材料表面粗糙度增大是一种材料表面被过度损坏的表现,可能会对材料的老化性能及其它性能产生负面影响。因此,为进一步揭示 PP 基材与粘合剂之间粘结强度产生的机理,笔者以常压空气为反应性气体,将其进行低温等离子体化后作用于 PP 材料表面,使其对 PP 材料表面形貌不产生影响,同时以双组份聚氨酯为粘合剂,研究了等离子体处理后表面无损的 PP 基材与粘合剂之间的粘结强度产生的机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

均聚 PP: 熔体流动速率 15 g/10 min (230℃,

2.16 kg), 中海壳牌石油化工有限公司;

粘合剂 A 组分: 主要成分为聚酯多元醇, 市售;

粘合剂 B 组分(固化剂): 主要成分为多异氰酸酯, 市售;

PVC 皮革: 由 PVC 皮与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 网格布互相复合而成, 厚度 1.2 mm, 市售。

1.2 主要仪器与设备

注塑机: EM80-V 型, 震德注塑机有限公司;

等离子体表面处理机: Plasma clean-PL-5010 型, 温州科菱环保科技有限公司;

徕卡 3D 光学显微镜: DVM6A 型, 茂鑫实业(上海)有限公司;

电晕笔: 表面张力测试范围 28~60 mN/m, 美国爱莎公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR) 仪: Nicolet 6700 型, 美国 Thermal Fisher 公司;

万能材料试验机: Zwick Z005 型, 德国 Zwick 公司。

1.3 等离子体处理 PP 样板及 PP/PVC 复合板制备

将 PP 加入到注塑机中, 在 200℃ 下注塑成 100 mm×25 mm×2 mm 样板。将注塑后样板在温度 23℃、相对湿度 50% 条件下放置 48 h 后置于常压低温等离子体表面处理机(输入电压 220 V, 输入气流气压 0.05~0.20 MPa), 调整输入气流气压(0.05~0.15 MPa)、工作距离(5~20 mm)、等离子体火焰扫描速度(20~200 mm/s), 得到等离子体处理的 PP 样板。等离子体处理工艺以“气压*工作距离*扫描速率”的形式表示, 例如 0.10*18*100 即表示等离子体处理工艺为气压 0.10 MPa、工作距离 18 mm、等离子火焰扫描速率为 100 mm/s。

将处理后 PP 样板在温度 23℃、相对湿度 50% 条件下放置 1 h 后与 PVC 皮革进行复合, 整体过程描述如下: 将一定量的粘合剂 A 组分与固化剂称量后混合均匀, 在压缩空气带动下用喷枪均匀喷洒至 PP 样板和 PVC 皮革表面, 放置 15 min 后, 将两者进行贴合。贴合后放置 1 h, 随后将热压机压板间隙调整到 3.0 mm, 在 80℃ 热压 80 s, 冷却后得到 PP/PVC 复合板。

1.4 测试与表征

PP 样板表面形貌表征: 将 PP 样板直接置于徕卡 3D 光学显微镜样品台上, 在自然光源下观察样板的表面形貌。

采用 FTIR 仪并辅以衰减全反射(ATR) 附件对

PP 样板表面基团进行表征。

采用电晕笔测试 PP 样板的表面润湿张力。

粘结强度测试: 将 PP/PVC 复合板在温度 23℃、相对湿度 50% 条件下放置 48 h 后, 任选其一段将其剥开 25 mm, 两端分别夹住后沿 180° 进行粘结强度测试, 速度为 300 mm/min。将测试后的曲线从第一个峰值开始至结束点均分为 4 段, 舍弃第 1, 4 段, 剩余第 2, 3 段取平均值作为复合板的粘结强度值。

2 结果与讨论

2.1 表面无损等离子体处理 PP 样板工艺选择

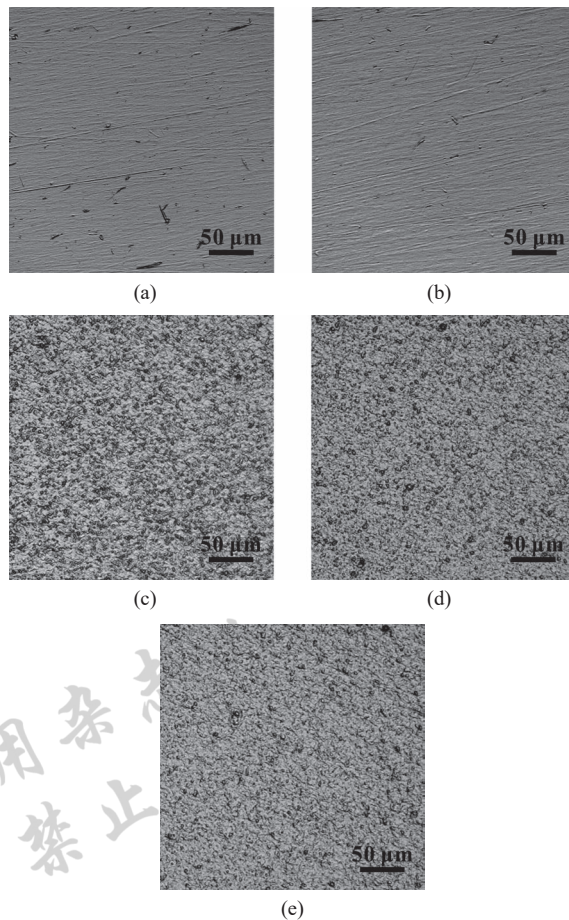
在前期常压低温等离子体处理 PP 研究工作的基础上^[24], 对输入气压、工作距离以及扫描速率进行调整, 制备具有梯度分布的 PP 表面润湿张力, 具体见表 1。未处理的 PP 样板表面润湿张力为 28 mN/m, 经不同等离子体工艺处理后的 PP 样板表面润湿张力分别为 31, 36, 46, 56 mN/m, 主要因为等离子体处理后在 PP 样板表面引入极性基团, 表面润湿张力提高。

表 1 不同等离子体处理工艺的 PP 样板表面润湿张力 /mN/m

样板编号	等离子体处理工艺	表面润湿张力
a	未处理	28
b	0.10*18*100	31
c	0.10*12*100	36
d	0.07*12*100	46
e	0.10*8*100	56

通过徕卡光学显微镜对处理前后 PP 样板的表面形貌进行表征, 如图 1 所示。由图 1a 可以看出, 未经处理的 PP 样板表面较为平整, 但也复制了模具表面的缺陷。经等离子体轻度处理后 (图 1b), PP 样板表面未见明显变化, 同时其表面润湿张力由未处理的 28 mN/m 增大至 31 mN/m。继续调整等离子体处理工艺 (图 1c~图 1e), PP 样板表面原有的缺陷消失, 替代为熔滴状颗粒物, 样板表面粗糙度明显增大, 表明此处理工艺在进行表面改性的同时导致了样板表面形貌的破坏。因此, 以表面润湿张力为 31 mN/m 时的处理工艺作为表面无损等离子体处理工艺进行后续研究。

以表面无损等离子体处理工艺对 PP 样板进行表面处理, 并将处理前后的 PP 样板与 PVC 皮革进行粘合, 随后进行粘结强度测试。发现未处理 PP 样板粘结强度较小, 为 40 N/m; 表面无损处理后 PP 样板的粘结强度有大幅提升, 可达 809 N/m, 满足粘结强度 ≥ 525 N/m 的客户实际要求。



表面润湿张力: a—28 mN/m (PP 处理前); b—31 mN/m; c—36 mN/m; d—46 mN/m; e—56 mN/m

图 1 等离子体处理前后 PP 样板的表面光学照片

2.2 表面无损等离子体处理 PP 样板粘结强度产生机理分析

研究认为, 基材与粘合剂之间的粘附作用主要由以下作用决定: 机械互锁、扩散理论、静电理论以及化学键作用力^[13,19]。由图 1a~图 1b 可知, PP 样板表面无损等离子体处理前后的表面形貌基本无差别, 而且机械互锁理论建立在粘合剂嵌入到基材表面的空隙、裂缝之中形成联锁, 因此, 机械互锁理论不适宜用于表面无损等离子体处理 PP 粘结强度产生机理的分析。扩散理论基于基材与粘合剂接触面分子之间的相互扩散, 形成分子链之间的缠结, 而 PP 为结晶性聚合物, 表面较为致密, 液态聚酯多元醇 / 固化剂无法向 PP 样板内部进行扩散, 因此, 扩散理论在本机理分析中亦不适用。静电理论基于基材和粘合剂之间存在不同电荷, 在两者表面形成电阻分离层, 在基材与粘合剂剥离时产生放电现象, 很明显静电理论在本机理分析中也不适用。另外, 处理后 PP 样板的润湿张力为 31 mN/m, 小于液体状

态的粘合剂/固化剂润湿张力(36 mN/m,数据由粘合剂供应商提供),因此,无损处理后的PP样板与粘合剂/固化剂之间的吸附作用较弱。

表面无损等离子体处理前后PP样板最大差异在于处理后样板的表面润湿张力较高。研究认为,经等离子体处理后聚合物基材表面极性基团的引入是导致基材润湿张力提升的关键因素。因此,鉴于机械互锁、扩散理论、静电理论以及润湿性在本机理分析中均不适用,PP样板表面产生的极性基团与粘合剂/固化剂之间的化学作用是提高粘结强度的直接原因。

为验证PP样板表面极性基团与粘合剂/固化剂之间的化学作用,对无损处理前后PP样板的表面进行FTIR扫描,如图2所示。由图2可知,处理后样板在 1680 cm^{-1} 处出现特征峰,为酰胺基团($-\text{CO}-\text{NH}_2$)的吸收峰,表明处理后样板表面被引入酰胺基团。固化剂多异氰酸酯中的异氰酸根($-\text{NCO}$)可与 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 中的 $-\text{NH}_2$ 进行反应,即 $\text{R}_1-\text{NCO}+\text{R}_2-\text{NH}_2\rightarrow\text{R}_1-\text{NHCONH}-\text{R}_2$ 。因此PP样板表面的 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 与固化剂中的 $-\text{NCO}$ 之间的反应可能是粘结强度产生的主要原因之一。

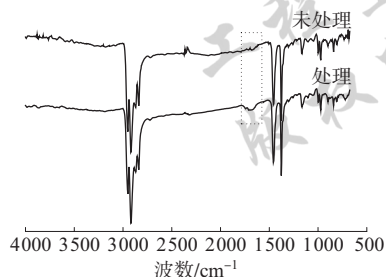


图2 表面无损等离子体处理前后PP样板的FTIR谱图

双组分粘合剂成分复杂,仅通过上述分析无法完全验证粘合剂中的固化剂在粘结强度产生中的作用,为进一步验证无损处理PP样板表面与粘合剂A组分及固化剂之间的化学反应,在粘合剂A组分与固化剂推荐质量比(100:7,粘合剂供应商推荐配比)的基础上缩减固化剂含量,并进行PP/PVC复合板粘结强度测试,其结果如图3所示。由图3可以看出,不含固化剂、仅用粘合剂A组分的PP/PVC复合板的粘结强度较低,仅为84 N/m,表明PP样板表面极性基团与粘合剂A组分之间的作用力较小。随着固化剂含量增加,粘结强度逐渐增大,当A组分与固化剂质量比为100:7时,粘结强度可达809 N/m。由此可知,粘合剂中的固化剂与PP样板表面之间的化学反应是产生粘结强度的主要因素。

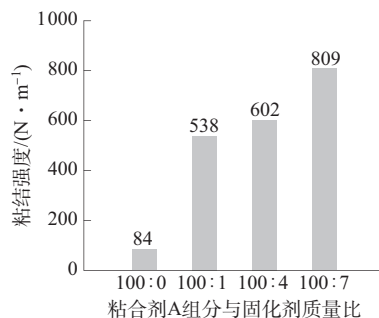


图3 不同固化剂含量的PP/PVC复合板的粘结强度

为深入了解PP样板与粘合剂/固化剂之间的作用原理,进一步研究了不同表面润湿张力PP/PVC复合板的粘结强度,如图4所示,其破坏形式见表2。由图4和表2可以看出,PP/PVC复合板的粘结强度随润湿张力的增大而逐渐提升。PP样板表面无损时(表面润湿张力为28,31 mN/m),复合样板破坏形式为板-胶界面破坏,样板表面无固化后粘合剂残留;PP样板表面润湿张力为36 mN/m时,表面粗糙度增加(见图1c),复合板破坏形式为板-胶-皮三者界面间破坏,在PP样板上出现固化后粘合剂残留,由此说明,此时PP样板表面对粘合剂开始起到润湿性作用;表面润湿张力增大至46,56 mN/m时,粗糙度并未出现明显变化(见图1d~图1e),但粘结强度进一步提高,在PP样板表面残留的粘合剂量进一步增加。

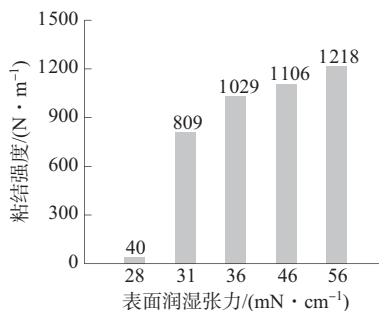


图4 不同表面润湿张力的PP/PVC复合板的粘结强度

表2 不同表面润湿张力的PP/PVC复合板剥离后的破坏形式

项 目	表面润湿张力/(mN·m⁻¹)				
	28	31	36	46	56
破坏形式	板-胶	板-胶	板-胶-皮	胶-皮	胶-皮

综上,不同表面润湿张力的PP/PVC复合板粘结强度产生原理示意图如图5所示。PP样板表面润湿张力 $\leq 31\text{ mN/m}$ (图5a),样板无法对粘合剂/固化剂形成润湿,两者之间的作用形式主要为化学键作用; $31\text{ mN/m} < \text{表面润湿张力} < 36\text{ mN/m}$ 时(图5b),PP样板表面形貌发生破坏,粗糙度增大,但仍无法对粘合剂/固化剂形成润湿,机械互锁作

用较弱,基材与粘合剂之间的主要作用力仍为化学键作用; $36 \text{ mN/m} \leq \text{表面润湿张力} \leq 56 \text{ mN/m}$ 时(图 5c), PP 样板可以对粘合剂形成润湿,粘合剂与基材之间除产生化学作用外,粘合剂还可以嵌入到表面的凹凸不平区域,形成机械互锁。因此,在 PP 基板表面形貌不受破坏以及破坏后基板对粘合剂无法润湿时,其与 PVC 皮革之间的粘结强度取决于 PP 基板与粘合剂之间的化学键作用;在 PP 基板表面形貌破坏且基板可以对粘合剂润湿时,其与 PVC 皮革之间的粘结强度取决于化学键、表面润湿以及机械互锁三种作用力的共同作用。

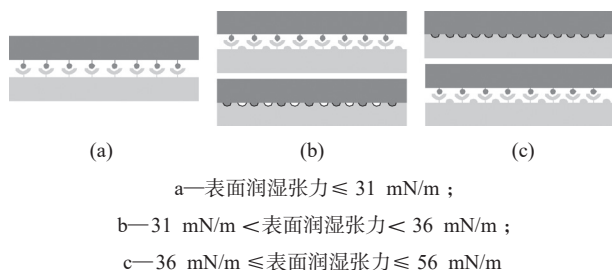


图 5 不同表面润湿张力 PP/PVC 复合板的粘结强度产生原理示意图

3 结论

通过对 PP 样板表面进行表面无损等离子体处理,研究了处理前后 PP 样板的表面形貌、润湿张力、粘结强度,并对粘结强度的产生机理进行了分析,得出以下结论:

(1) 通过工艺调整,获得了等离子体处理后表面形貌无损的 PP 样板;

(2) 表面无损 PP 样板的表面润湿张力相较于未处理样板仅由 28 mN/m 提高至 31 mN/m ;

(3) 表面无损 PP/PVC 复合板的粘结强度相较于未处理复合板由 40 N/m 提升至 809 N/m ;

(4) 表面无损 PP 样板表面的酰胺基团与固化剂中的异氰酸根之间的化学键作用是粘结强度产生的根本原因;

(5) 增加表面无损 PP 样板可与粘合剂/固化剂反应的表面基团含量,能有效增大样板与粘合剂之间的粘结强度。

参考文献

- [1] 左立增,陈延安,陈桂吉,等. 色粉对聚丙烯复合材料激光打标的影响[J]. 工程塑料应用,2021,49(1):70-74.
Zuo Lizeng, Chen Yanan, Chen Guiji, et al. Effects of pigments on laser marking properties of polypropylene based composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2021, 49(1):70-74.
- [2] Wang X, Yuan H Y, Pan Y M, et al. Creep behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene composites via twice melt injection molding[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, 2(3):102-109.
- [3] Haque M M, Goda K, Ito H, et al. Melt-viscosity and mechanical behaviour of polypropylene (PP)/wood flour composites:Effect of pulverization of wood flour with and without water[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, 2(1):42-50.
- [4] 赵福,庞院,任明辉,等. 车用聚丙烯复合材料气味控制技术综述[J]. 工程塑料应用,2021,49(1):146-151.
Zhao Fu, Pang Yuan, Ren Minghui, et al. Review on odor control technology of polypropylene composites for vehicles[J]. Engineering Plastics Applications, 2021, 49(1):146-151.
- [5] 姚七妹,赖先勤,黎造文. 车用聚丙烯注射成型针眼研究[J]. 工程塑料应用,2021,49(11):95-98.
Yao Qimei, Lai Xianqin, Li Zaowen. Study on pinhole of polypropylene materials for vehicle[J]. Engineering Plastics Applications, 2021, 49(11):95-98.
- [6] 苏昱,姜昊. 汽车内饰用聚丙烯复合材料制备与性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(6):20-26.
Su Yu, Jiang Hao. Preparation and properties of polypropylene composite for automobile interior parts[J]. Engineering Plastics Applications, 2020, 48(6):20-26.
- [7] 吴国峰,雷亮,杨波,等. 车用聚丙烯材料线性膨胀系数的影响因素分析[J]. 工程塑料应用,2017,45(3):134-137.
Wu Guofeng, Lei Liang, Yang Bo, et al. Analysis on influence factors of linear expansion coefficient of automotive polypropylene materials[J]. Engineering Plastics Applications, 2017, 45(3):134-137.
- [8] 陈延安,陈桂吉,孙刚,等. HDPE/POE 协同增韧改性聚丙烯[J]. 上海塑料,2016(4):35-39.
Chen Yanan, Chen Guiji, Sun Gang, et al. Study on synergistic toughening of PP by HDPE and POE[J]. Shanghai Plastics, 2016(4):35-39.
- [9] 罗忠富,陈锐,李永华,等. 车用聚丙烯复合材料线性膨胀系数的研究[J]. 现代塑料加工应用,2013,25(2):26-28.
Luo Zhongfu, Chen Rui, Li Yonghua, et al. Research on coefficient of linear thermal expansion of polypropylene composites for automobile[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(2):26-28.
- [10] 孙刚,李欣,陈延安,等. 一种低线性膨胀系数聚丙烯化合物及其制备方法:CN102504411B[P]. 2014-09-17.
Sun Gang, Li Xin, Chen Yanan, et al. Low-linear-expansion-coefficient polypropylene composite and preparation method thereof:CN102504411B[P]. 2014-09-17.
- [11] Masaeli E, Morshed M, Tavanai H. Study of the wettability properties of polypropylene nonwoven mats by low-pressure oxygen plasma treatment[J]. Surface and Interface Analysis, 2007, 39(9):770-774.
- [12] 邸哲. 碳纤维低压等离子体处理及其聚丙烯树脂复合材料界面

- 性能的研究[D].上海:东华大学,2020.
- Di Zhe. Low-pressure plasma treatment on carbon pressure plasma treatment on carbon fiber and its reinforced polypropylene resin composites'interfacial properties[D]. Shanghai:Donghua University,2020.
- [13] 蒲锐. 聚脲涂层与聚丙烯基材附着性能改性研究[D]. 青岛:青岛理工大学,2019.
- Pu Rui. Study on modification of adhesion between polyurea coating and polypropylene substrate[D]. Qingdao:Qingdao University of Technology,2019.
- [14] 燕飞. 聚丙烯表面改性涂层材料的研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2009.
- Yan Fei. Study on polypropylene surface modified coating material[D]. Wuhan:Wuhan University of Technology,2009.
- [15] Allen W K. A review of contemporary views of theories of adhesion[J]. Journal of Adhesion,1987,21(3-4):261-277.
- [16] Wolf R A. Plastic surface modification:Surface treatment, decoration, and adhesion[M]. Munich:Hanser Publishers,2010.
- [17] Sundriyal P, Pandey M, Bhattacharya S. Plasma-assisted surface alteration of industrial polymers for improved adhesive bonding[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives,2020,101. DOI:10.1016/j.ijadhadh.2020.102626.
- [18] Kwon O J, Shen T, Myung S W, et al. Surface characteristics of polypropylene film treated by an atmospheric pressure plasma[J]. Surface and Coatings Technology,2005,192(1). DOI:10.1016/j.surfcoat.2004.09.018.
- [19] 姜珊,万爱兰,缪旭红,等. 等离子体处理对聚吡咯/涤纶复合导电纱线性能的影响[J]. 纺织学报,2019,40(8):95-100.
- Jiang Shan, Wan Ailan, Miao Xuhong, et al. Influence of plasma treatment on electrical conductivity of polypyrrole/polyester composite yarn[J]. Journal of Textile Research,2019,40(8):95-100.
- [20] 唐丽华,任婉婷,李鑫,等. 低温等离子体亲水改性聚丙烯熔喷非织造布[J]. 纺织学报,2010,31(4):30-34.
- Tang Lihua, Ren Wanting, Li Xin, et al. Hydrophilic modification of PP nonwoven fabric by cold plasma[J]. Journal of Textile Research,2010,31(4):30-34.
- [21] 田书亚,王家俊,孙玉廷. 介质阻挡放电等离子体处理工艺对聚丙烯薄膜接枝改性的影响[J]. 浙江理工大学学报:自然科学版,2015(1):26-30.
- Tian Shuya, Wang Jiajun, Sun Yuting. The influence of dielectric barrier discharge plasma treatment process on polypropylene film graft modification[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University:Natural Sciences Edition,2015(1):26-30.
- [22] 赵馨彤,闫俊. 大气压低温等离子体技术对纤维表面改性的研究进展[J]. 纺织导报,2020(8):53-57.
- Zhao Xintong, Yan Jun. Research progress of fiber surface modification by non-thermal plasma at atmospheric pressure[J]. China Textile Leader,2020(8):53-57.
- [23] Awaja F, Gilbert M, Kelly G, et al. Adhesion of polymers[J]. Progress in Polymer Science,2009,34(9):948-968.
- [24] 孙刚,左立增. 常压低温等离子体处理工艺对聚丙烯表面性能影响[J]. 工程塑料应用,2021,49(11):84-88.
- Sun Gang, Zuo Lizeng. Effects of atmospheric pressure cold plasma treatment on surface properties of polypropylene[J]. Engineering Plastics Applications,2021,49(11):84-88.

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.01.021

光敏树脂 3D 打印适用性的流变学表征方法

黄宇刚, 宋旺奕, 赵素华, 张可

(湖南工业大学包装与材料工程学院, 湖南株洲 412007)

摘要: 通过旋转流变仪联用自制的光固化装置, 在光固化过程中采用动态流变测试的时间扫描模式研究液态光敏树脂光固化特性, 在光固化前采用稳态流动测试和动态频率扫描探测树脂的流动特性, 在光固化后采用动态应力扫描原位分析成型材料的力学性能。结果表明, 树脂光固化前的黏度约为 $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 流动性较好; 光固化中树脂固化需要的紫外光照射时长为 3.8 s , 光反应活性较好; 光固化后树脂的剪切弹性模量为 1.2 MPa , 质地较软, 剪切强度可达 21 kPa 以上。试验结果表明, 通过流变测试手段能够从流动性、光固化活性、固化物力学性能三个方面量化表征光敏树脂的 3D 打印适用性。

关键词: 光敏树脂; 3D 打印; 流变测试; 适用性

中图分类号: TB302.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)01-0122-05

Rheological Characterization Scheme of 3D Printing Applicability for Photosensitive Resin

Huang Yugang, Song Wangyi, Zhao Suhua, Zhang Ke

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract : Using a rotational rheometer combined with a self-made light curing device, the photo-curing characteristics of liquid photosensitive resin were studied by the time scanning mode of dynamic rheological tests during the light curing process. The flow characteristics of the resin were detected by the steady flow tests and the frequency scanning mode of dynamic tests before the light curing. The mechanical properties of the cured resin were analyzed in-situ by the stress scanning mode of dynamic tests after light curing. The results show that the viscosity of the resin before photo-curing is about $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, and the fluidity is good. The UV irradiation time required for curing the resin is 3.8 seconds in the light curing, and the photoreaction activity is good. After light curing, the shear modulus of the resin is about 1.2 MPa , the texture is soft, and the shear strength can reach more than 21 kPa . The experiments show that the adaptability of photosensitive resin for 3D printing can be quantitatively characterized by rheological testing from three aspects : fluidity, photo-curing activity and mechanical properties of cured resin.

Keywords : photosensitive resin ; 3D printing ; rheological test ; applicability

光敏树脂是光固化 3D 打印的原材料, 光固化 3D 打印是精度较高、应用普遍的一种成型工艺^[1-2]。不论是 3D 打印成型加工前进行树脂选择^[3], 还是研发新的 3D 打印材料^[4-6], 经常需要评判树脂对 3D 打印成型工艺的适用性。光固化 3D 打印成型工艺中树脂经历的过程主要包括: ①打印平台下沉至设定深度(一个层厚), 使新的待固化成型树脂材料能够流入打印平台上方; ②新流入的液态树脂被刮平; ③在光源照射下, 预定位置处的树脂光固化

定型, 完成目标模型的单层成型; ④循环继续下一层的成型, 直至目标模型所有层对应的树脂全部固化定型, 产品 3D 打印完成。从工艺流程可见, 光固化 3D 打印对树脂材料的要求有: 树脂材料在光固化前应当有较好的流动性, 不能太粘稠; 光固化定型应在平台动作之前完成, 因而树脂的光固化时间不能太长; 已经光固化的树脂要承受后续成型部分的重力, 应当具备足够的强度。

要考察树脂是否适用于光固化 3D 打印, 直接

基金项目: 湖南省教育厅科学研究重点项目 (19A141)

通信作者: 黄宇刚, 博士, 副教授, 从事 3D 打印材料与技术研究

收稿日期: 2021-10-21

引用格式: 黄宇刚, 宋旺奕, 赵素华, 等. 光敏树脂 3D 打印适用性的流变学表征方法 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1):122-126.

Huang Yugang, Song Wangyi, Zhao Suhua, et al. Rheological characterization scheme of 3D printing applicability for photosensitive resin[J].

Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):122-126.

用光敏树脂进行实际 3D 打印成型试验,是最简单的一种评价方式。然而,打印试验的树脂用量往往需要上百毫升、工业级成型机器需要的量甚至以 10 kg 为单位计,打印试验可能造成不必要的浪费和材料制备需求。流变测试是高分子材料加工性能表征的常用手段^[7-10],通常树脂的测试用量在 10 mL 以内。基于稳态流变测试获得的“黏度”是应用最广泛的流动性指标,基于动态流变测试获得的剪切弹性模量和损耗角,曾被学者们用作为光敏树脂固化后材料性能的评价依据^[11-13]。同时,相对于其它用少量树脂进行相关分析的测试手段,例如实时傅里叶变换红外光谱、在线差式扫描量热^[14]、原子力显微镜^[15]、拉曼光谱^[16]等,流变测试可以直观反映树脂的性态变化,具有“所见即所得”的表征优势。鉴于目前未见通过流变测试表征光敏树脂 3D 打印适用性的文献报道,笔者开展相关探索研究。以光固化成型设备的随机配套光敏树脂为原材料,通过旋转流变仪联用自制光固化装置,建立一套光敏树脂流变性能测试流程,研究其在固化过程中、固化前及固化后三个阶段的流变性能及变化情况。在此基础上,探讨光敏树脂材料 3D 打印适用性评价的流变学表征方案,为光固化 3D 打印的树脂原料选用和新材料开发提供测试参照。

1 实验部分

1.1 主要原料

光敏树脂:JS-UV-2016-B,规格 10 L/桶,深圳市金石三维打印科技有限公司。

1.2 测试仪器及装置

3D 打印设备:Kings 600H 型,深圳市金石三维打印科技有限公司;

旋转流变仪:AR2000ex 型,测试夹具为 20 mm 平行板,温控模块为 Peltier 平台,测试腔厚度为 0.3 mm,美国 TA 公司。

为将特定的光照引入流变测试腔,设计制作了联用光固化装置,如图 1 所示。需要进行联用光固

化流变测试时,接通开关,紫外线 (UV) 光源通电发光,树脂受到波长为 405 nm (由光路中的偏振片保证) 的光线辐照,照射时长由计时器控制。如果需要多次辐照,重复接通开关即可。经检测,所用 UV 光源在测试区域的光强约为 0.3 W/cm^2 。

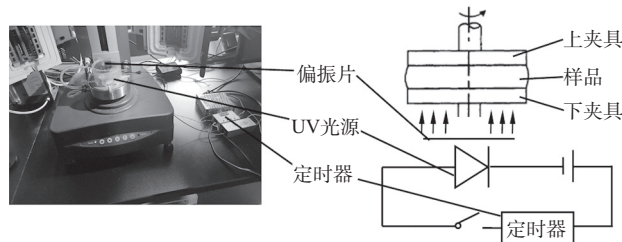


图1 流变测试腔联用光固化装置

1.3 测试流程与参数设置

按照如下序列逐个完成流变性能测试:动态测试(应变扫描→频率扫描)→应力松弛→稳态流动→动态时间扫描联用光固化→应力松弛→动态应力扫描→完成,如图 2 所示。固化前,采用动态频率扫描和稳态流动测试探测树脂的流动特性,获取流变曲线及损耗角、黏度等数据;固化时,采用动态流变测试的时间扫描研究液态树脂光敏特性,主要考察复数剪切弹性模量和损耗角随光固化进行的变化情况;固化后,采用动态应力扫描原位分析成型材料的力学性能,包括剪切弹性模量等指标。其中,固化前频率扫描中设定的应变由应变扫描测试来确定,以保证其在试样的线性黏弹性范围内;固化前的应力松弛测试,一方面可以作为光固化后应力松弛测试数据的参比基准,另一方面排除树脂存在屈服现象的可能性。各项测试的主要参数设置见表 1。

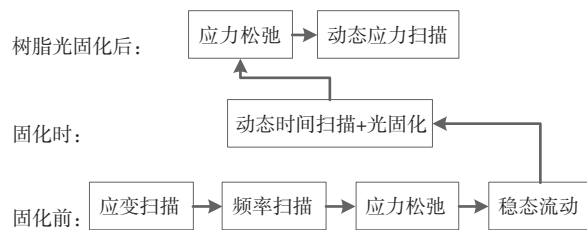


图2 光敏树脂的流变测试流程

表1 流变测试参数设置

光固化前		光固化中		光固化后	
测试模式	参数	测试模式	参数	测试模式	参数
应变扫描	$f=10 \text{ Hz}$; $\text{strain}=0.001\% \sim 100\%$	环境准备	$t=3 \text{ min}$	应力松弛	$\text{strain}=0.1\%$; $t=1 \text{ min}$
频率扫描	$f=0.01 \sim 100 \text{ Hz}$; $\text{strain}=1\%$	动态时间扫描 联用光固化	$t_{\text{UV}}=n \times 3.8 \text{ s}$; $t_{\text{sweep}} \leq 30 \text{ min}$; $f=10 \text{ Hz}$; $\text{strain}=0.01\%$	动态应力扫描	$f=10 \text{ Hz}$; $\text{stress}=0.1 \sim 105 \text{ Pa}$
应力松弛	$\text{strain}=1.0\%$; $t=3 \text{ min}$				
稳态流动	$\gamma=0.01 \sim 100 \text{ s}^{-1}$				

注: f 为动态测试频率, strain 为应变, t 为测试时长, γ 为剪切速率, t_{UV} 为光固化光照时长 (其中 n 为光照射次数), t_{sweep} 为动态时间扫描测试时长; stress 为应力。

2 结果与讨论

2.1 光固化前液态光敏树脂的流变性能

3D 打印成型中,树脂需要在每一层原材料固化定型前充分流平或被刮平,通常要求较好的流动性。另一方面,鉴于成型后材料性能的需要,树脂原材料往往要进行一定的改性或设计适当的反应物分子结构,可能导致树脂流动性降低。因而,光敏树脂的流动性是被关注的首要指标。

光敏树脂试样光固化前的流变性能如图3所示。由图3a可知,当角频率低于10 rad/s时,光敏树脂原材料的损耗角主要维持在70°附近的平台区域,属于较典型的黏弹性流体,其既有黏性又略有弹性,但以黏性为主。当角频率为10 rad/s时,损耗角开始下降,揭示树脂内部聚集结构受振荡剪切作用而出现了变化。此外,动态黏度数据显示,树脂流动黏度约为1.0 Pa·s。由图3b可知,在光固化前树脂原材料的模量处于1.0 kPa以下的较低值。图

3c所示的稳态流动曲线测试结果显示,测试范围内树脂材料的应力应变曲线呈显著的幂律关系,经图中的数据拟合分析可知,其非牛顿指数约为0.77、指前系数约为0.55;图中黏度曲线显示树脂具有显著的剪切变稀特性,剪切速率为1 s⁻¹时,黏度约为0.5 Pa·s;树脂属于非牛顿流体。

综上可知,通过流变测试可量化表征光敏树脂原材料在光固化前的流动性:其具有较低的黏度,为0.5 Pa·s(剪切速率为1 s⁻¹条件下);并且,其呈剪切变稀的非牛顿流体特征,属于黏弹性流体,初始损耗角为70°左右、以黏性为主。

2.2 光固化过程中树脂的流变性能

液态树脂的固化定型在表观上体现为不可流动,因而测定光敏树脂原材料在光固化过程的流动性变化情况可以表征其光固化性能。在光引发固化反应的同时,测得树脂材料在时间扫描模式下动态流变性能数据曲线,得到测试中UV光源信号、树脂的复数剪切弹性模量及损耗角随时间的变化情况,如图4所示。

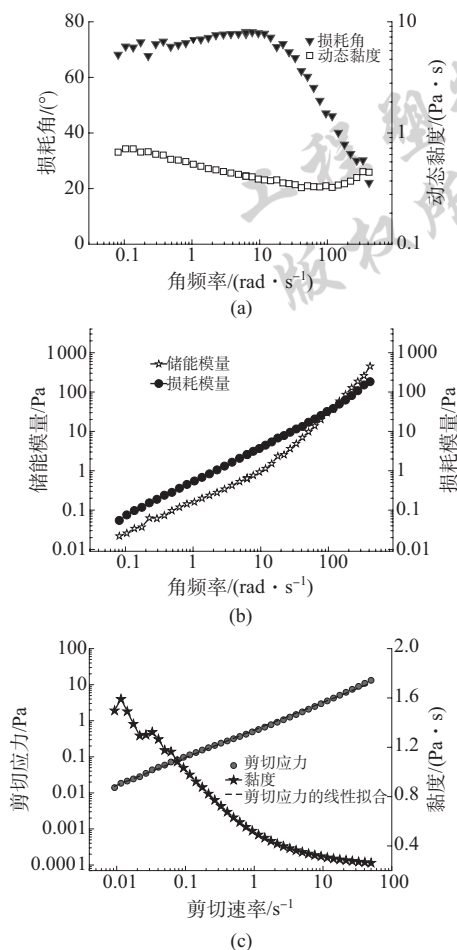


图3 树脂光固化前光敏树脂的流变性能
a—动态测试:损耗角与动态黏度;
b—动态测试:储能模量与损耗模量;c—稳态测试

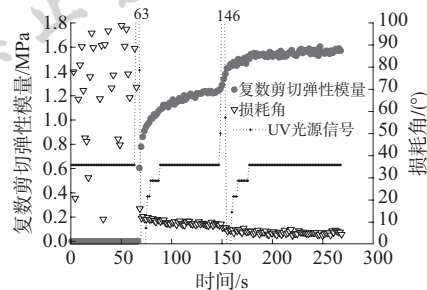


图4 树脂光固化过程中的时间扫描结果数据曲线

由图4可以看出,在振荡剪切动态流变测试的时间扫描过程中,UV光源信号数据在63,146 s两个时间点的波动(脉冲)提示树脂在相应时刻接受到了UV光(单次时长设定为3.8 s)的照射。63 s时,树脂经第一次照射后,复数剪切弹性模量由低位不断攀升,损耗角急剧下降收缩,反映树脂内部的剧烈变化。

图4的损耗角数据显示,测试前期,树脂的损耗角数据呈发散状,这是因为树脂弹性模量很低时损耗角数据远远偏离0°。树脂在光照之前呈液态,损耗角保持在60°以上,接受第一次3.8 s时长的UV照射后,损耗角急剧下降至12°左右。树脂材料的流变行为从黏性为主转变成弹性为主,达到了光固化定型的效果。并且,随着时间的延续,尽管UV照射停止,损耗角仍然不断减小。树脂接受第二次3.8 s时长的UV照射(对应于UV光源信号的第

二个脉冲)后,损耗角再次下行,降为 6° 左右,趋近于零值(理想弹性固体的损耗角值)。

图4的复数剪切弹性模量显示,树脂在UV光照之前模量保持在低位,接受3.8 s时长的UV照射后,复数剪切弹性模量从2.9 kPa跳升至900 kPa左右,随后不断升高。模量的显著变大佐证了树脂固化定型的可能。与损耗角的变化相比较,模量的持续升高更明显,非常直观地揭示了光引发树脂材料聚合反应的延续性和连锁性。正因如此,光照定型后(树脂的损耗角保持基本不变),材料内的光聚合反应还在改变着材料的内部结构,材料的性能仍然在变化过程中。

图4的第二次UV光照后复数剪切弹性模量变化的数据显示,定型后的光照增量仍然会引发树脂材料的光聚合反应,使得交联网络进一步密集,树脂模量进一步提高。可见,光照工艺不仅影响着光固化3D打印的成型过程,也是决定3D打印制品性能的重要因素。

光固化过程中流变测试获得的多项指标均表明,树脂在UV照射光强达到或超过 0.3 W/cm^2 的条件下照射3.8 s能够让0.3 mm厚的材料固化。3.8 s左右的时间长度,基本符合3D打印成型工艺的固化速度要求,因而该树脂可以用于光固化3D打印成型。

2.3 光引发反应后材料的流变性能

(1) 固化定型的验证确认。

图5是树脂在UV光照射结束后,原位进行的应力松弛测试结果数据。树脂在应变达设定值1%后,长达四十多秒时间内,应力基本保持在7 kPa左右,不会松弛。可见,树脂已经固化。

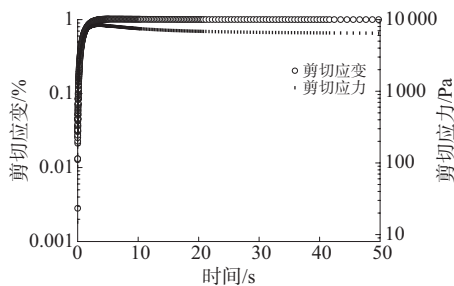


图5 树脂固化后的应力松弛测试结果

(2) 光固化材料力学性能的原位分析。

图6为树脂光固化后的力学性能表征情况。图6显示,树脂光固化后的剪切弹性模量约为1.2 MPa。依据这一指标,参照常见材料剪切弹性模量的数值范围,可以得知光敏树脂光固化后性态

介于橡胶(剪切弹性模量约0.3 MPa)与聚乙烯塑料(剪切弹性模量120 MPa)之间,属于软质塑料。同时,测试结果表明,树脂材料光固化后至少可以承受21 kPa的剪切应力。考虑到可能造成旋转流变仪的硬件损害和仪器的最大扭矩限制,应力扫描测试并未达到树脂光固化后的强度极限。

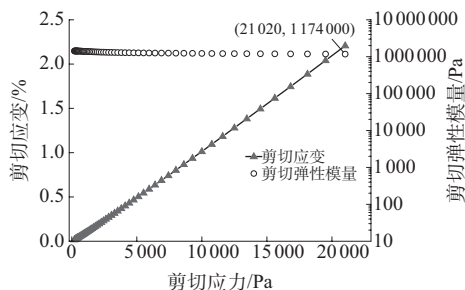


图6 树脂光固化后的力学性能

简而言之,通过动态应力扫描测试得到的固化树脂力学性能指标——剪切弹性模量数据,以及一定范围内树脂抗剪切作用的验证,可以作为3D打印成型光敏树脂材料固化物力学性能评价的量化依据。

3 结论

(1) 光固化前,树脂呈剪切变稀的非牛顿性、黏度约为 $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (剪切速率 1 s^{-1} 时),并属于以黏性为主的黏弹性流体;光固化过程中,树脂在接受3.8 s时长的UV光照射后即达到了固化定型的状态(损耗角急剧下降至 12° 左右),且光照停止后固化仍在延续进行,再行光照还能引发固化进一步深入;光固化后,树脂的剪切弹性模量为1.2 MPa、剪切强度可达21 kPa。光敏树脂的3D打印适用性,从流动性、光固化活性、固化物力学性能三个方面得以量化表征。

(2) 为了表征光敏树脂的3D打印适用性,采用稳态流动测试和动态频率扫描,能够探测液态树脂的流动特性;采用动态流变测试的时间扫描并联合光固化装置,可以了解树脂的光敏特性与固化程度;采用动态应力扫描,可以在光固化后原位分析成型材料的力学性能。

参考文献

- [1] 蒋三生. 基于SLA成型的光敏树脂3D打印工艺及性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1): 76-81.
Jiang Sansheng. Processing and properties of photosensitive resin for 3D printing based on SLA molding[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1): 76-81.
- [2] Kazemi M, Rahimi A. Stereolithography process optimization for tensile strength improvement of products[J]. Rapid Prototyping

- Journal, 2018, 24(4):688–697.
- [3] 黄笔武, 黄伯芬, 谌伟庆, 等. 光固化快速成形光敏树脂临界曝光量和透射深度的测试研究[J]. 信息记录材料, 2007, 8(1):59–62.
Huang Biwu, Huang Bofen, Shen Weiqing, et al. Determination of the critical exposure and the penetration depth of the photosensitive resin for Stereolithography[J]. Information Recording Materials, 2007, 8(1):59–62.
- [4] Huang B W, Wu B L, Han L L, et al. Preparation of a novel cationic photosensitive resin (3D-SLR01) for stereolithography 3D printing and determination of its some properties[J]. Journal of Wuhan University of Technology:Materials Science Edition, 2019, 34(4):761–768.
- [5] Zhang X Q, Xu Y, Li L, et al. Acrylate-based photosensitive resin for stereolithographic three-dimensional printing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(21). DOI:10.1002/app.47487.
- [6] 丰洪微, 范哲超. 光固化 3D 打印成型树脂改性及性能研究[J]. 铸造技术, 2018, 39(1):166–169.
Feng Hongwei, Fan Zhechao. Modification and properties of light cured 3D printing molding resin[J]. Foundry Technology, 2018, 39(1):166–169.
- [7] Sokolov P S, Komissarenko D A, Dosovitskii G A, et al. Rheological properties of zirconium oxide suspensions in acrylate monomers for use in 3D printing[J]. Glass and Ceramics, 2018, 75(1–2):55–59.
- [8] 吴丽珍, 邓昌云, 傅兵, 等. 3D 打印用光敏树脂的制备及改性研究进展[J]. 塑料科技, 2017, 45(7):112–119.
Wu Lizhen, Deng Changyun, Fu Bing, et al. Progress on preparation and modification of photosensitive resin used in 3D printing[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(7):112–119.
- [9] 陈敏翼, 陈锡强, 尚学峰. 立体光固化增材制造用陶瓷浆料流变性能优化的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2020, 41(5):633–643.
Chen Minyi, Chen Xiqiang, Shang Xuefeng. Research progress on rheological property optimization of ceramic slurries for stereo lithography additive manufacturing[J]. Journal of Ceramics, 2020, 41(5):633–643.
- [10] 刘克健, 高玉龙. 一种快速固化的环氧树脂基预浸料及其性能[J]. 材料导报, 2020, 34(z2):576–579.
Liu Kejian, Gao Yulong. A kind of fast-curing epoxy resin prepreg and its performance[J]. Materials Review, 2020, 34(z2):576–579.
- [11] Al-Ahdal K, Silikas N, Watts D C. Rheological properties of resin composites according to variations in composition and temperature[J]. Dental Materials, 2014, 30(5):517–524.
- [12] Yuksel O, Sandberg M, Baran I, et al. Material characterization of a pultrusion specific and highly reactive polyurethane resin system:Elastic modulus, rheology, and reaction kinetics[J]. Composites Part B, 2021, 207. DOI:10.1016/j.compositesb.2020.108543.
- [13] Kamarudin N, Biak D R A, Abidin Z Z. Rheological study of phenol formaldehyde resole resin synthesized for laminate application[J]. Materials, 2020, 13(11). DOI:10.3390/ma13112578.
- [14] Castell P, Wouters M, Fischer H. Kinetic studies of a UV-curable powder coating using photo-DSC, real-time FTIR and rheology[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2007, 4(4):411–423.
- [15] Fiedler-Higgins C I, Cox L M, Delrio F W, et al. Monitoring fast, voxel-scale cure kinetics via sample-coupled-resonance photo-rheology[J]. Small Methods, 2019, 3(2). DOI:10.1002/smt.201800275.
- [16] Strobel M E, Kracalik M, Hild S. In situ monitoring of the curing of a bisphenol-a epoxy resin by raman-spectroscopy and rheology[J]. Materials Science Forum, 2019, 955:92–97.