

软质光固化树脂的制备及其性能研究

张吉,姚跃飞

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘要:以异佛尔酮二异氰酸酯、聚乙二醇、乙二醇和丙烯酸羟乙酯为主要原料,通过分子结构设计合成聚氨酯丙烯酸酯(PUA)预聚物树脂,并以2,4,6-(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(2,4,6-Trimethyl benzoyldiphenyl phosphine oxide, TPO)为光引发剂、丙烯酸异辛酯(2-Ethylhexyl acrylate, 2-EHA)为稀释剂,制备了可快速固化的软质光固化树脂。同时研究了不同光引发剂及稀释剂含量对固化件的固化时间、拉伸性能、刚度和扩张度的影响。研究表明:当光引发剂TPO的质量分数为3%时,树脂在1s内快速固化;当稀释剂2-EHA质量分数为10%时,固化件的柔性最佳并表现出良好的机械性能;傅里叶红外光谱显示固化后的树脂双键完全聚合。制备的软质光固化树脂可用于光固化3D打印。

关键词:光固化树脂;快速固化;软质;机械特性

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2017)05-0647-05

0 引言

光固化3D打印是利用立体平板印刷(stereo lithography appearance, SLA)和数字光处理(digital light procession, DLP)等方法,经紫外光照液态光敏树脂后层层累加固化成型的一种3D打印技术,具有成型精度高、打印速度快、力学性能好等特点^[1-2]。但是,目前大多数光固化3D打印件柔软性较差^[3-5],故有必要研究用于3D打印的软质光固化树脂。3D打印用光固化树脂的主要成分包括:预聚物、光引发剂、稀释剂和其他助剂^[6]。其中,预聚物树脂是主体材料,光引发剂受特定波长的紫外光辐射后提供活性中心,影响光固化树脂的固化时间;稀释剂中含有活性官能团,可通过与活性中心反应而改变光固化树脂的交联密度和结晶度,影响固化件的柔软性和力学性能。

在众多预聚物中,聚氨酯丙烯酸酯(polyurethane acrylate, PUA)预聚物既具有聚氨酯的柔韧性、附着力和耐低温性能,又具有丙烯酸酯良好的光学性能和

耐候性^[7-8]。本文通过分子结构设计合成出综合性能良好的PUA预聚物树脂为光固化基材,以TPO为光引发剂,2-EHA为稀释剂,制备了一种软质光固化树脂,并讨论了光引发剂种类和含量、稀释剂含量对树脂的固化时间、柔软性及力学性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料与主要仪器

实验原料:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,分析纯)、聚乙二醇600(PEG600,化学纯)、丙烯酸羟乙酯(HEA,分析纯)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL,分析纯)、对苯二酚(HQ,分析纯),均来自阿拉丁试剂有限公司;乙二醇(EG,分析纯),杭州高晶精细化工有限公司;TPO(分析纯)、1-羟基环己基苯基甲酮(184,分析纯)、2-EHA(分析纯),上海光易化工有限公司;消泡剂(分析纯)、流平剂(分析纯),上海撒拉弗化工有限公司。

主要仪器:电子天平(CP213,奥豪斯仪器(上海)有限公司)、电热式真空干燥箱(XMTD-8222,上

海精宏试验设备有限公司)、集热式加热搅拌器(DF-101S,常州普天仪器制造有限公司)、循环水式多用真空泵(SHB-Ⅲ,杭州惠创仪器设备有限公司)、顶置式搅拌器(EUROSTAR 200 digital,艾卡(广州)仪器设备有限公司)、405 nm 激光模组(功率为 1 W,广州至高光电有限公司)、傅里叶红外光谱仪(Nicolet 5700,美国热电公司)、紫外分光光度计(Lambda 900,美国 Perkin Elmer 公司)、万能材料试验机(Instron 3360,英斯特朗公司)、电子顶破强力机(YG031D,温州方圆仪器有限公司)。

1.2 PUA 的分子结构设计及合成工艺

采用两步法合成 PUA,并以二正丁胺-甲苯滴定法测定两步反应中异氰酸根的含量。第一步反应通过 IPDI/EG/PEG600 合成 PU,设定异氰酸根指数 $R(-NCO/-OH)$ 为 1.4,硬段含量(即 IPDI 和 EG 的质量占总质量的百分数)为 40.0%。根据计算结果,向装有 0.0145 mol IPDI 的三口烧瓶中加入 0.0020 mol EG 和 0.0084 mol PEG600 的混合物,设定反应温度为 65 °C,每隔 1 h 测量一次异氰酸根含量,至其达到理论值 4.2% 后反应终止。第二步反应通过 PU/HEA 合成 PUA 预聚物,合成的 PU 中加入 0.0083 mol HEA 和少量催化剂及阻聚剂,调整反应温度为 55 °C,每隔 1 h 测量一次异氰酸根含量,至其低于 0.5% 时反应终止,得到 PUA 预聚物。

1.3 软质光固化树脂配方

表 1 为软质光固化树脂的配方。将各种原料进行配比,采用顶置式搅拌器,以 200 r/min 转速避光搅拌 30 min,使树脂混合均匀,静置 10 min 后收集,制得软质光固化树脂,后采用 405 nm 激光模组扫描固化。

表 1 软质光固化树脂配方

原料	自制 PUA	稀释剂	光引发剂 TPO	其他助剂
质量分数/%	80.0~95.0	5.0~20.0	2.0~4.0	0.3~0.5

1.4 分析测试

1.4.1 紫外吸收光谱分析

采用紫外分光光度计对光引发剂的吸收光谱进行分析,波长范围 300~500 nm。

1.4.2 固化时间测试

用孔径为 1.19 mm 的针筒抽取 0.5 mL 树脂,挤出 1 cm 长度,并在 30 cm 高处用 405 nm 激光模

组(功率为 1 W)按 1 cm/s 的速度反复来回移动垂直照射树脂。若被照射的树脂表面及边缘无液体流动,用力按压后内部也无液态树脂溢出,则以反复来回的照射次数确定固化时间。

1.4.3 拉伸性能测试

标准大气条件下($(20 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度 $(65 \pm 2)\%$),按 GB/T 1040.3-2006 测试试样件的拉伸性能,拉伸速度为 5 mm/min。

1.4.4 刚柔性测试

按 JIS-L1096 中的 B 法测试试样件的刚柔度。试样大小为 150 mm×20 mm。材料刚度按式(1)计算:

$$B = \frac{WL^4}{8\delta} \quad (1)$$

其中: B 为材料的刚度, $\text{N} \cdot \text{cm}$; L 为试样的被测试长度, cm ; δ 为试样的弯曲长度, cm ; W 为试样单位面积的重量, N/cm^2 。刚度越小,则材料越柔软。

1.4.5 顶破性能测试

标准大气条件下,按 GB/T 19976-2005 测试试样件的扩张度,即试样在胀破瞬间的顶部与膨胀前上表面之间的距离,以表征试样件的柔韧性。

1.4.6 傅里叶红外光谱分析

采用 FTIR-ATR 法对软质光固化树脂固化前后的特征基团进行分析,波数范围 400~4000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。固化前测试样品按表 1 配方制备;固化后测试样品按固化时间测试的要求将固化前测试样品固化 1 s 制得。

2 结果与讨论

2.1 光引发剂的影响

光引发剂是光固化树脂体系中的重要组成部分,通过吸收能量产生活性自由基,从而引发活性基团发生交联反应。按作用机理,光引发剂可分为自由基型和阳离子型两大类。目前使用较多的光引发剂包括 TPO、184、1173 和 819 等,都属于自由基 I 型光引发剂。此类引发剂在吸收特定波长的紫外光能量后,每个分子中与羰基相邻的碳碳 σ 键发生断裂,产生两分子活性自由基以引发聚合反应,大大提高了固化速度^[9]。对光引发剂 TPO 和 184 的紫外吸收光谱进行分析,根据两种引发剂对特定波长范围紫外光能量吸收的情况,确定合适的光引发剂以提高反应效率。图 1 为光引发剂 TPO 和 184 的紫外吸收光谱。由图 1 可知,光引发剂 TPO 的吸收峰波长在 300~410 nm。光引发剂

184 的吸收峰波长在 300~375 nm,吸收峰强度小于光引发剂 TPO。对于光固化树脂来说,光引发剂的紫外光吸收范围越大,吸收强度越高,对光源的适应性就越强,更容易在不同类型的光固化机器上进行固化,这对于光固化 3D 打印有利。故本文选用 TPO 作为光引发剂及 405 nm 的激光模组作为固化光源。

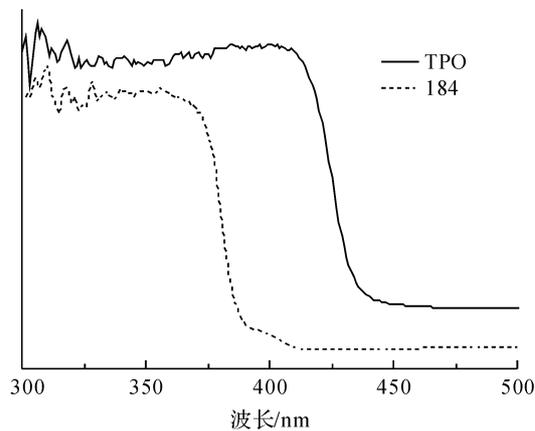


图 1 两种光引发剂的紫外吸收光谱

光固化 3D 打印要求打印速度快,即树脂的固化时间短。在晏恒峰等^[10]的研究中,使用光源功率为 5 W,分辨率为 96 DPI 的 DLP 方式打印时,每层树脂的固化时间为 10 s。而要缩短树脂的固化时间,最为直接有效的方法是增加光引发剂的含量^[11]。表 2 为光引发剂 TPO 质量分数对固化时间的影响。从表中可以看出,当光引发剂 TPO 质量分数较低时,固化时间较长,不利于 3D 打印成型,增加光引发剂 TPO 的质量分数,固化时间明显缩短,但是当光引发剂 TPO 质量分数过高时,固化时间反而增加。这种现象称之为“笼壁效应”^[12],即引发速率与引发剂含量成正比,而聚合速率与引发剂含量的平方根成正比,在其他条件相同的情况下,当光引发剂含量较低时,聚合速率与光引发剂浓度成线性关系^[13];当光引发剂浓度较高时,引发速率远大于聚合速率,导致活性中心偶合几率增大,发生链终止反应的概率也增大,活性中心浓度降低,致使固化时间延长^[14]。本实验中较佳的光引发剂 TPO 质量分数为 3%,此时树脂能够在 1 s 内固化,达到 3D 打印树脂快速固化的要求。

表 2 光引发剂 TPO 质量分数对固化时间的影响

TPO 质量分数/%	1	2	3	4
固化时间/s	8	3	1	2

2.2 稀释剂含量的影响

光固化树脂中预聚物粘度较大,需要加入一定量的稀释剂以降低粘度并改善固化件的力学性能。由于本实验需要保证目标产物良好的柔软性,故考虑引入单官能团稀释剂以降低体系的交联密度,从而达到降低固化件硬度的要求。单官能团稀释剂 2-EHA 由于自身分子链较长,柔顺性好,较适合作为本实验中 PUA 预聚物的稀释剂。图 2 为 PUA 预聚物与稀释剂 2-EHA 的作用机理,稀释剂 2-EHA 末端的碳碳双键与 PUA 预聚物主链端基的碳碳双键发生加成反应,消耗活性中心,减少了 PUA 预聚物主链间的交联密度和结晶度,从而提高固化产物的柔软性^[15]。

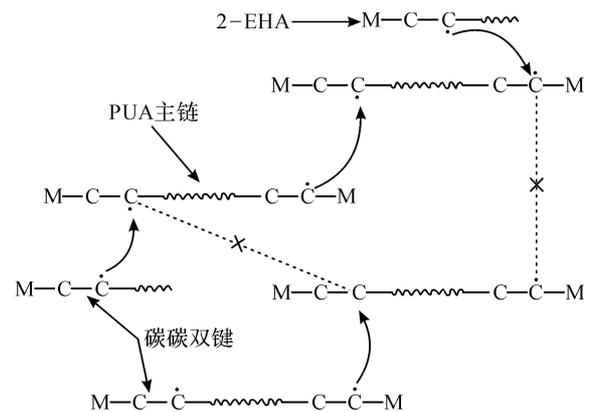


图 2 PUA 与 2-EHA 的作用机理

稀释剂含量对固化件的柔软性、力学性能都有着重要的影响。图 3 为稀释剂 2-EHA 质量分数对光固化试样拉伸性能的影响曲线,随着稀释剂 2-EHA 质量分数的增加,试样件的拉伸强度逐渐减小,当稀释剂 2-EHA 质量分数增至 10% 时,试样件的断裂伸长率逐渐增加,当稀释剂 2-EHA 质量分数超过 10% 以后,试样件的断裂伸长率下降。图 4 为稀释剂 2-EHA 质量分数对光固化试样刚度及扩张度的影响曲线。随着稀释剂 2-EHA 质量分数的增加,试样件刚度逐渐减小,手感变柔软,扩张度先增大后减小,当稀释剂 2-EHA 质量分数为 10% 时,试样件的扩张度达到最大值。这主要是因为稀释剂 2-EHA 分子链较柔顺,润湿能力较强,使得树脂光固化后的交联密度减小,柔性提高;当稀释剂 2-EHA 超过一定浓度后,光固化树脂中 PUA 预聚物的比例减小,试样件的力学性能降低^[16]。在本实验中,当稀释剂 2-EHA 质量分数为 10% 时,固化件的力学强度较高,柔软性好。

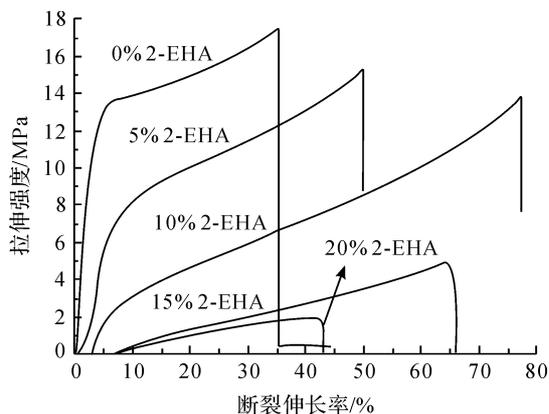


图3 稀释剂 2-EHA 质量分数试样件拉伸性能的影响曲线

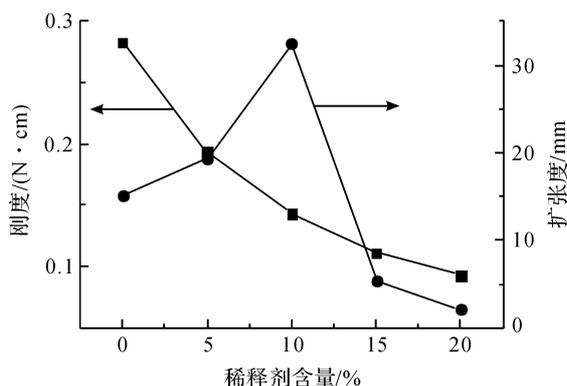


图4 稀释剂 2-EHA 质量分数对试样件刚度和扩张度的影响曲线

2.3 红外光谱分析

为了验证合成产物,以及判断树脂的光固化程度,图5对软质光固化树脂固化前后进行了红外分析。红外图谱显示,软质光固化树脂固化前未出现 -NCO 的特征吸收峰(2260.00 cm^{-1} 附近),而分别出现了一 NH 的伸缩振动峰(3335.64 cm^{-1})和弯曲振动峰(1533.11 cm^{-1}),以及氨基甲酸酯羰基的特

征吸收峰(1720.51 cm^{-1}),表明 -NCO 与 -OH 反应生成 -NHCO- 基团,即合成产物中出现聚氨酯链段结构。当软质光固化树脂固化之后,位于HEA上碳碳双键的伸缩振动峰(1636.26 cm^{-1})和碳碳双键上的 C-H 键面外歪曲振动峰(811.54 cm^{-1})消失,表明碳碳双键全部聚合,自制光固化树脂完全交联固化^[17-18]。

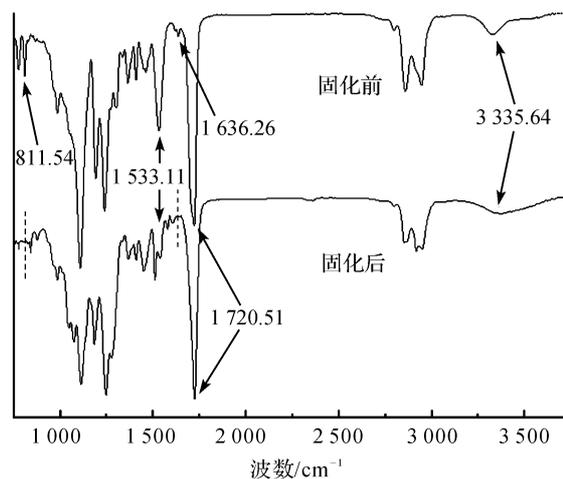


图5 软质光固化树脂固化前后的红外图谱

2.4 光固化过程展示

图6为实验制备的软质光固化树脂的光固化照片。在图6(a)中,液态树脂正在顺利、连续地从针筒中挤出字母“Z”的起笔;图6(b)中,激光光源紧随针筒的运动轨迹对字母“ZSTU”进行快速连续照射;图6(c)中,字母“Z”被揭下,表明树脂已固化,并且将字母“Z”经多道弯曲折叠后,仍未被破坏,表明固化件具有良好的柔软性。从实际光固化过程来看,实验制备的软质光固化树脂成型效果较好、固化速度快,固化件柔软性好,基本满足光固化3D打印的要求。

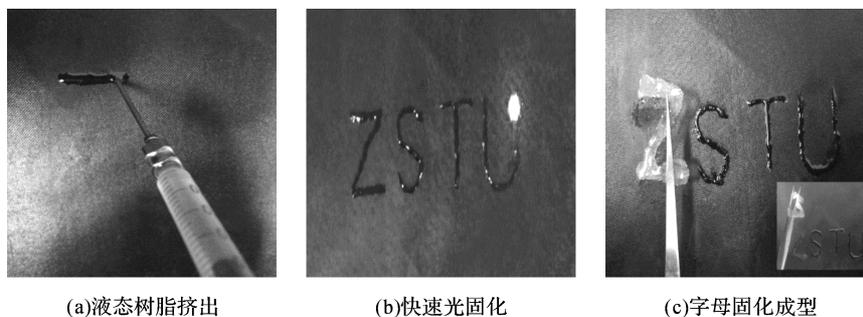


图6 软质光固化树脂的光固化照片

3 结论

a) 以异佛尔酮二异氰酸酯、聚乙二醇、乙二醇和丙烯酸羟乙酯为原料,通过分子结构设计合成

PUA 预聚物,并以 TPO 为光引发剂、2-EHA 为稀释剂,制备了软质光固化树脂。

b) 随着光引发剂 TPO 质量分数的增加,树脂

的固化时间先减少后增加,当光引发剂 TPO 含量为 3 %时,树脂在 1 s 内固化。随着稀释剂 2-EHA 质量分数的增加,固化件的柔软性提高,拉伸强度下降,而断裂伸长率和扩张度先增大再减少,当稀释剂 2-EHA 的质量分数为 10 %时,固化件的断裂伸长率和扩张度达到最大值,机械特性最好。傅里叶红外测试表明,固化前的软质光固化树脂中出现聚氨酯链段结构;在紫外光照射 1 s 后,树脂已完全固化。

c) 实际光固化过程显示,制备的软质光固化树脂成型效果较好、固化速度快、固化件柔软性好,基本满足光固化 3D 打印的要求。

参考文献:

- [1] 刘甜,胡晓玲,方滢,等.用于 3D 打印光固化树脂的制备和性能测试[J].工程塑料应用,2014(10):20-23.
- [2] 李振,张云波,张鑫鑫,等.光敏树脂和光固化 3D 打印技术的发展及应用[J].理化检验-物理分册,2016,52(10):686-689.
- [3] 路丰军,洪雅真,王士斌.光固化 3D 打印及其打印材料改性的研究进展[J].应用化工,2016,45(8):1563-1565.
- [4] GROSS B C, ERKAL J L, LOCKWOOD S Y, et al. Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(7):3240-3253.
- [5] 何岷洪,宋坤,莫宏斌,等.3D 打印光敏树脂的研究进展[J].功能高分子学报,2015,28(1):102-108.
- [6] 彭威.紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯的制备及性能研究[D].株洲:湖南工业大学,2011:2-10.
- [7] 赵子千,杨同华,姚伯龙,等.UV 涂料用聚氨酯丙烯酸酯弹性预聚体[J].江南大学学报:自然科学版,2008,7(3):354-358.
- [8] BI Y, LI Z, WANG N, et al. Preparation and characterization of UV/thermal dual-curable polyurethane acrylate adhesive for inertial confinement fusion experiment[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2015, 66:9-14.
- [9] 王云,张尧.光引发剂及其在紫外光固化粘合剂中的应用研究进展[J].中国胶粘剂,2007,16(1):48-52.
- [10] 晏恒峰,方浩博,陈继民,等.绘图仪式高速激光树脂 3D 打印设备研制[J].北京工业大学学报,2015,41(12):1832-1835.
- [11] 黄蓓青,王连芝,金养智.复合光引发剂对 UV 油墨固化速度影响的研究[J].热固性树脂,2001,16(6):35-37.
- [12] 韩俊凤,卢双,王正平.光引发剂对自由基型 UV 固化反应的影响[J].应用科技,2006,33(4):57-59.
- [13] 刘波.聚氨酯丙烯酸酯紫外光固化工艺[D].杭州:浙江大学,2007:5-6.
- [14] 王永祯,王爱玲,许并社.光固化成型材料中光引发剂对固化性能的影响研究[J].材料热处理学报,2007,28(S1):314-318.
- [15] 邵建中,黄益.用于纺织品数码印花的蓝光固化聚合体系性能研究[J].纺织学报,2015,36(2):121-127.
- [16] 陈士杰. HPA、EHA 对水性聚氨酯压敏胶性能的影响[J].精细石油化工,2016,33(2):63-66.
- [17] HUNG Y, CAO B, XU C, et al. Synthesis process control and property evaluation of a low-viscosity urethane acrylate oligomer for blue light curable ink of textile digital printing[J]. Textile Research Journal, 2014, 85(7):759-767.
- [18] 杨春海.紫外光(UV)固化聚氨酯丙烯酸酯涂料的合成及其性能研究[D].南京:南京理工大学,2006:16-17.

Preparation and Characterization of Soft UV-curing Resin

ZHANG Ji, YAO Yuefei

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A feasible method was proposed for synthesizing fast curing soft UV-curing resin by using TPO as photoinitiator and 2-EHA as diluent. PUA was prepared through the method of molecular structure design by using polyphenone diisocyanate, polyethylene glycol, ethylene glycol and hydroxyethyl acrylate as raw material. The influence of the content of photoinitiator and diluent on the curing time, tensile properties, stiffness and expansion ratio of the cured specimens were studied. It was found that the resin curing within 1 s at the mass fraction of photoinitiator TPO with 3 %. Additionally, when the mass fraction of diluent 2-EHA reaches to 10 %, the flexibility of the curing specimen is the best and also shows good mechanical properties. The cured double bonds of the resin are completely polymerized via the fourier transform infrared (FTIR) test. The soft UV-curing resin prepared in this study is suitable for UV 3D printing.

Key words: UV-curing resin; fast curing; soft; mechanical properties

(责任编辑:唐志荣)