

文章编号:1673-9981(2010)04-0635-06

快速成型自由基光固化树脂的研究

陈小文, 李建雄, 刘安华

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:对以光引发剂 IHT-PI 910 和 TPO 与丙烯酸酯树脂组成的紫外光固化树脂体系的固化特性进行了研究,测定了不同光引发剂树脂体系的临界曝光量和透射深度系数,抽提测定了树脂体系曝光时间与凝胶含量的关系,并用 FTIR 分析了体系中 C=C 双键的转化率.结果表明:对光引发剂 IHT-PI 910 的树脂体系,曝光量对数与固化厚度的线性相关性差,透射深度系数非常数,随曝强度增加而变大;对光引发剂 TPO 的树脂体系,曝光量对数与固化厚度有好的线性相关性,测得体系的临界曝光量和透射深度系数分别为 2.65 mJ/cm^2 和 0.24 mm ;光引发剂 IHT-PI 910 比 TPO 对紫外辐射更敏感,但 TPO 可得到高的凝胶率和 C=C 转化率.

关键词:快速成型;光固化树脂;临界曝光量;固化性能

中图分类号: TQ320.61

文献标识码: A

快速光固化成型技术是利用紫外激光使树脂体系中的光敏物质发生光化学反应,产生具有引发活性的碎片,引发体系中的预聚体和单体产生聚合和交联,同时与计算机控制技术结合,快速得到固态制品的方法.由于紫外光固化树脂体系具有室温固化的特点,无需加热、能耗低,可做到真正地节能减排;体系固含量达 100%,不含溶剂、有机挥发份低,符合绿色环保的发展方向;固化速度快,新产品设计开发周期短;材料利用率高、总体生产成本低,经济效益好.因此,快速光固化成型技术有广阔的应用市场.图 1 为快速光固化成型机的示意图^[1].

目前,快速光固化成型的树脂体系按照反应机理可分为自由基型和阳离子型.自由基型光固化体系固化速度快、生产周期短,但固化过程中易受氧阻聚,固化后制品收缩严重,易发生翘曲.阳离子型光固化体系固化收缩率较小,不易受氧阻聚作用,但易受湿气影响,并且固化速度较慢,工作效率低^[2-5].快速成型光固化树脂体系中光引发剂的反应特性至关重要,它直接影响快速光固化树脂体系的临界曝光量和透射深度,从而影响快速成型时各操作参数的

选定,如激光功率、扫描速度、扫描宽度及分层厚度等.本文主要以自由基光固化体系为背景,研究不同光引发剂对紫外光固化树脂体系的临界曝光量和透射深度系数的影响,并对反应过程进行了探讨.

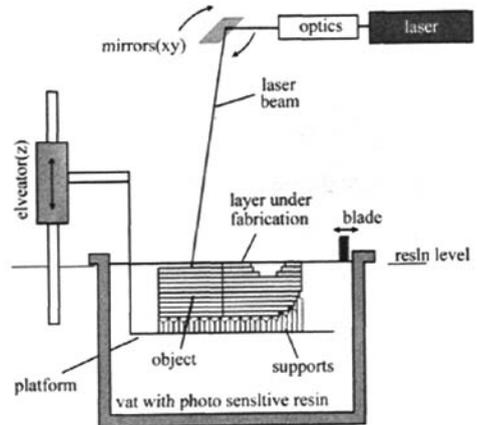


图 1 快速光固化成型机的示意图

收稿日期:2010-10-10

作者简介:陈小文(1986—),男,福建泉州人,硕士研究生.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双酚 A 环氧丙烯酸酯,台湾长兴化学工业股份有限公司产品(621A-80);二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA),台湾长兴化学工业股份有限公司产品(EM223);2-二甲氨基-2-苄基-1-(4-吗啉苯基)-1-丁酮,北京英力科技产品(IHT-PI 910);2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化磷(TPO),广州拓华化工科技有限公司生产。

配有紫外光源 INTELLIRAY 400 型全功能固化箱 RAYVEN,美国 UVITRON 公司生产;UV-A 型紫外辐照计,北京师范大学光电仪器厂生产;Zwick/Roell 2010 型万能材料试验机,德国 Zwick 公司生产;MAGNA-IR760 型傅立叶红外光谱仪,美国 Nicole 公司生产;GF300D 精密密度天平,广州市艾安得仪器有限公司生产;QBB 型涂料比重杯,天津永利达材料试验机有限公司生产;NDJ-1 型旋转粘度计,上海天平仪器厂生产;螺旋千分测厚仪,上海上一五金工具有限公司生产。

1.2 凝胶含量及固化收缩率的测定

称取 0.5~1.0 g 固化树脂于索氏提取器中,用丙酮抽提 24 h,抽提后的树脂于 80 °C 烘箱干燥 2 h 至恒重,质量残余率即为凝胶含量。

液态树脂的密度 ρ_1 由涂料比重杯测定,固化后树脂密度 ρ_2 由密度天平测定,则树脂固化收缩率为:

$$S = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \times 100\% \quad (1)$$

1.3 固化后树脂拉伸性能测试

在自制模具中浇铸出拉伸样条,样条厚度约 0.5 mm,室温下于万能材料试验机上进行拉伸测试,拉伸速率为 2 mm/min。

1.4 树脂体系双键转化率的测定

将未固化的液体树脂涂于 KBr 片表面,或将经紫外光照射了不同时间的树脂与 KBr 混合并研磨压片,再进行傅立叶红外光谱分析。依文献[6]提供的 C=C 转化率计算方法,选取 C=O 在 1730 cm^{-1} 处的特征吸收带作为内标,通过 C=C 在 810 cm^{-1} 处的弯曲振动吸收带的面积变化,按下式计算 C=C 的转化率:

$$C = \frac{(A_{810}/A_{1730})_0 - (A_{810}/A_{1730})_t}{(A_{810}/A_{1730})_0} \quad (2)$$

式(2)中, $(A_{810}/A_{1730})_0$ 和 $(A_{810}/A_{1730})_t$ 分别为固化前与固化 t 时所对应的 810 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} 吸收带的面积比。

1.5 固化厚度测定

将液体树脂注满可调节深度的样品槽中,然后在紫外光源下进行固化,固化后取出固化样品,再用 95% 酒精擦洗以除去底部未固化的液态树脂,最后用螺旋千分测厚仪测定固化样品的厚度。

1.6 临界曝光量和透射深度系数的测定

临界曝光量 E_c 是指能使树脂发生凝胶的最低能量,透射深度系数 D_p 为树脂本身特有的参数,表示树脂对紫外光吸收的强弱。根据 Beer-Lambert 定理,紫外光能量沿透射深度成负指数衰减,即

$$E(z) = E \exp(-z/D_p) \quad (3)$$

式(3)中 E 为紫外光入射能量, $E(z)$ 为透射到深度 z 时紫外光的能量。

当紫外光能量 E 大于临界曝光量时, $Z = D_p \ln(E/E_c)$, 此时树脂发生凝胶,则固化深度 $C_d = D_p \ln(E/E_c)$, 即 $C_d = D_p \ln E - D_p \ln E_c$ 。以曝光能量自然对数对固化深度作图,可得到一条以 $\ln E$ 为 X 轴, C_d 为 Y 轴的直线^[7], 直线斜率为 D_p , 直线与 X 轴的交点为 $D_p \times \ln E$, 从而可求得 E_c 。

2 结果与讨论

2.1 临界曝光量和透射深度系数

自由基固化树脂是由 73% 的环氧丙烯酸酯 621A-80, 24% 的稀释剂 EM223 和 3% 的光引发剂组成。光引发剂分别选用 α -氨基酮 IHT-PI910 和酰基磷氧化物 TPO。固定曝光时间为 2 s, 通过改变紫外光源的强度, 分别测定不同光引发剂的树脂体系在不同光强下树脂的固化厚度, 所得结果列于表 1。

表 1 不同光强下的固化厚度

辐照光强 /(mW · cm ⁻²)	曝光能量自 然对数 lnE	固化厚度 C_d /mm	
		IHT-PI 910	TPO
3.0	1.79	0.63	0.25
4.6	2.22	0.66	—
10.3	3.03	1.63	—

(续上表)

辐照光强 /(mW·cm ⁻²)	曝光能量自 然对数 lnE	固化厚度 C _d /mm	
		IHT-PI 910	TPO
22.0	3.78	2.2	0.59
36.6	4.29	2.41	0.71
46.6	4.53	4.85	0.84
64.4	4.86	6.7	0.99
99.2	5.30	8.43	1.10

由表1可知,以 α -氨基酮IHT-PI 910为光引发剂的树脂体系,曝光能量自然对数lnE与固化厚度C_d的线性相关性很差,以lnE为X轴,以C_d为Y轴,做曲线拟合如图2,该拟合曲线的可信度大于99%。从图2可见,拟合曲线的斜率随曝光量的增加而增大,透射深度系数并非常数,它随曝光强度的增加而增大。以曝光能量自然对数对树脂固化厚度作图,测算临界曝光量和透射深度系数的方法不适用以IHT-PI 910为光引发剂的紫外光固化树脂体系。由表1还可知,以酰基磷氧化物TPO为光引发剂的树脂体系,曝光能量自然对数lnE与固化厚度C_d的线性相关性好,拟合直线如图2,拟合直线的可信度大于98%。通过固化深度与能量关系的公式,计算出临界曝光量和透射深度系数分别为E_c=2.65 mJ/cm²和D_p=0.24 mm。即以3%的光引发剂TPO,73%的环氧丙烯酸酯621A-80及24%的稀释剂EM223组成的树脂体系,其临界曝光量为2.65 mJ/cm²,透射深度系数为0.24 mm。

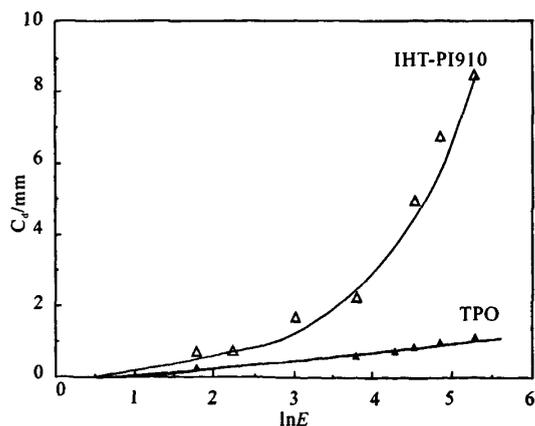


图2 光固化树脂的曝光能量自然对数lnE与固化厚度C_d的关系

在紫外光源能够设定的最小光强下,即紫外光源强度为3.0 mW/cm²时,IHT-PI 910配方的树脂体系的固化深度为0.63 mm,TPO配方的为0.25 mm,表明IHT-PI 910配方的树脂体系具有更大的透射深度系数。从图2还可以看出,当C_d趋于0时,IHT-PI 910配方的树脂体系的D_p×lnE小于TPO配方的树脂体系的D_p×lnE,以IHT-PI 910为光引发剂体系的临界曝光量较TPO体系的低,光引发剂IHT-PI 910较TPO对所用紫外光源更为敏感。对以IHT-PI 910为光引发剂的树脂体系,透射深度系数D_p随曝光强度而变,这应与引发剂IHT-PI 910光解碎片的反应特性有关。固化深度与能量关系公式的推导是以假设引发剂光解碎片就地反应为前提,并没有考虑引发剂光解碎片的扩散。也许引发剂IHT-PI 910的实质活性碎片有极大的传递(扩散)能力,曝光强度增加,活性碎片浓度提高,扩散作用增大,其结果是透射深度系数随曝光强度增加而增加。

2.2 固化树脂的性能

紫外光固化树脂的性能列于表2。由于树脂固化后的各项性能主要与预聚体及稀释剂的结构有关,为了尽快得到固化程度较高的固化制品,设定紫外光源强度为97.7 mW/cm²,曝光时间为2 s。自由基光固化树脂体系的粘度较大,旋转粘度计测得其粘度为1250 mPa·s。体系固化速度很快,2 s即固化定型,固化后拉伸强度在30~35 MPa之间,固化收缩率大于6%,这与文献[8]的实验结果相一致。

表2 光固化树脂性能

光引发剂	固化时间 /s	拉伸强度 /MPa	收缩率 /%	凝胶程度 /%
IHT-PI 910	2	29.48	6.24	89.73
TPO	2	34.98	6.80	92.04

由表2可见,以IHT-PI 910为光引发剂的树脂体系固化后在拉伸强度、收缩率和凝胶程度上均小于以TPO为光引发剂的树脂体系。图3示意自由基聚合前后的原子间距变化,它解释固化收缩产生的原因。当自由基聚合时,原本分子间的范德华距离在聚合后变为C—C共价键作用的距离,产生较大的体积收缩。由于TPO配方的体系比IHT-PI 910配

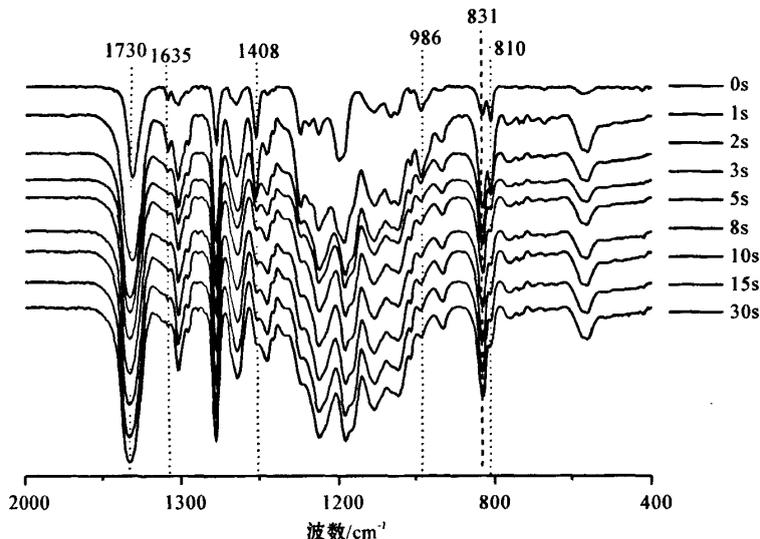


图5 不同光固化时间下固化样品的红外谱图

在 810 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{C}$ 弯曲振动吸收带面积计算方法如图6所示. 由于环氧丙烯酸树脂中含有大量的苯环, 所以在 831 cm^{-1} 处苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动吸收强烈. 以固化时间 5 s 的红外谱图为例, $\text{C}=\text{C}$ 弯曲振动吸收带面积范围确定方法见图6, 从 810 cm^{-1} 吸收带两肩上分别找到点 a_1 和 a_2 , 使 a_1 和 a_2 连接成的直线与 810 cm^{-1} 吸收带两肩相切, 再分别对直线段 $a_1 a_2$ 和曲线段 $a_1 a_2$ 到 $y=0$ 直线进行积分, 得到两个积分值差值的绝对值即为 810 cm^{-1} 吸收带的面积.

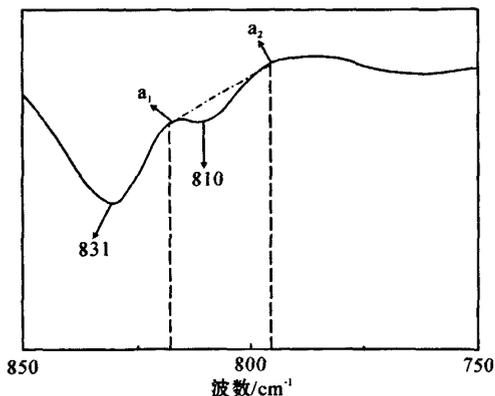


图6 810 cm^{-1} 吸收带范围及面积的确定

通过傅立叶红外光谱分析 IHT-PI 910 配方, 得到不同曝光时间下 $\text{C}=\text{C}$ 的转化率(图7). 从图7可以看到, 曝光时间小于 2 s 时的 $\text{C}=\text{C}$ 转化率急剧升高, 在曝光时间为 2 s 时, $\text{C}=\text{C}$ 的转化率就达到了 80% 以上, 之后趋于稳定, 这与凝胶程度测试的结果相吻合. 这是由于反应初期, 树脂体系粘度较低, 光引发剂分散均匀, 分子运动容易, 光照后活性很大, 致使 $\text{C}=\text{C}$ 快速聚合. 在曝光时间 3 s 以后, 由于体系粘度已经增大, 活性自由基和含 $\text{C}=\text{C}$ 的小分子运动受到束缚, 无法进一步聚合, 因此 $\text{C}=\text{C}$ 转化率基本保持不变.

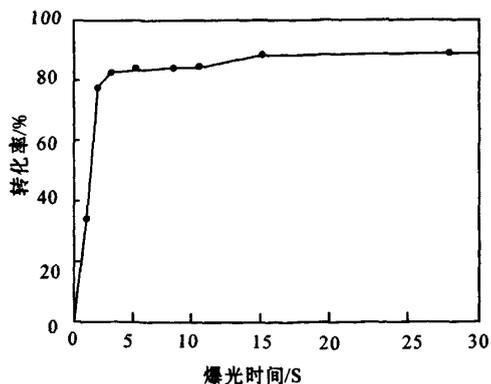


图7 双键转化率随固化时间变化的曲线

3 结论

(1)以 IHT-PI 910 为光引发剂时,光固化树脂体系的透射深度系数随曝光强度而变,曝光量对数与固化厚度关系的线性相关度低,不宜用直线外推法测算临界曝光量和透射深度系数;以 TPO 为光引发剂时,光固化树脂体系曝光量对数与固化厚度关系的线性相关性好,测得临界曝光量和透射深度系数分别为 2.65 mJ/cm^2 和 0.24 mm 。

(2)以 73% 的环氧丙烯酸酯 621A-80,24% 的稀释剂 EM223 及 3% 的光引发剂 IHT-PI 910 或 TPO 组成的光固化树脂体系,固化后的拉伸强度为 $30 \sim 35 \text{ MPa}$,固化收缩率为 $6\% \sim 7\%$ 。

(3)光引发剂 IHT-PI 910 具有比光引发剂 TPO 高的引发聚合活性,但固化后树脂体系碳碳双键 $\text{C}=\text{C}$ 残留量高,而光引发剂 TPO 可使树脂体系获得更高的凝胶率。加热自由基光固化样品对样品凝胶含量的影响不明显。

(4)在以 IHT-PI 910 为引发剂的自由基树脂体系中, $\text{C}=\text{C}$ 双键转化率在 2 s 内可跃升到近 80% ,而后变化缓慢,与实验测得的凝胶率变化结果相吻合。

参考文献:

- [1] SALMORIA G V, AHRENS C H. Evaluation of post-curing and laser manufacturing parameters on the properties of SOMOS 7110 photosensitive resin used in stereolithography[J]. *Materials and Design*, 2009, 30(3): 758 - 763.
- [2] 汤猷则. 材料成形技术基础[M]. 北京:清华大学出版社, 2008:282.
- [3] LISKA R. Photopolymers for rapid prototyping[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2007, 4(4):505-510.
- [4] MANSOUR S. A study of the impact of short-term ageing on the mechanical properties of a stereolithography resin[J]. *Materials Science and Engineering*, 2007, 447(1-2):277-284.
- [5] 葛春丽,何勇,聂俊. 环氧-丙烯酸酯混杂体系光聚合动力学及其力学性能的研究[J]. *电镀与涂饰*, 2009, 28(9):65-68.
- [6] 林金娜,曾幸荣,侯有军. 超支化聚氨酯丙烯酸酯涂料的 UV 固化动力学研究[J]. *应用化工*, 2009, 38(10):1413-1416.
- [7] 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]. *测量与分析*, 2007, 8(1):59-62.
- [8] 吴健伟. UV-固化胶黏剂收缩率的研究[J]. *化学与黏合*, 2005, 27(2):96-100.

Study on free-radical resins used in stereolithography

CHEN Xiao-wen, LI Jian-xiong, LIU An-hua

(School of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A epoxy-acrylate resin was incorporated with photoinitiator IHT-PI 910 or TPO and the curing features of two UV-curable resins were investigated. The critical exposure energy and UV penetrating coefficients of the resins were measured; the gel contents and the conversion of the $\text{C}=\text{C}$ double bonds were monitored. For IHT-PI 910 system, there is no linear relationship between exposure $\ln E$ and cured thickness; the coefficient of UV penetration is not constant and increases with increasing exposure energy. For photoinitiator TPO system, the cured thickness is linearly proportional to exposure $\ln E$, the critical exposure energy and the UV penetrating coefficient were calculated to be 2.65 mJ/cm^2 , and 0.24 mm , respectively. Though IHT-PI 910 is more UV sensitive for initiation it achieved lower gel content and $\text{C}=\text{C}$ conversion at high exposure.

Key words: stereolithography; photocurable resin; critical exposure energy; cured properties