

二元复合齐聚物对 SL 法用光固化树脂的 协同增强效应

孙小英

(浙江科技学院 生物与化学工程学系,浙江 杭州 310023)

摘要:采用一种新的高分子量、低黏度的齐聚物 NX-2013 与环氧丙烯酸酯组成复合齐聚物,通过配方优化,得到体积收缩率为 5.4% 的 SL 法用光固化树脂。进一步将 NX-2013 进行改性,复合后树脂体系在保持低体积收缩率、较低黏度优点的同时,拉伸强度由改性前的 27.6 MPa 提高到 39.6 MPa。

关键词:立体光造型;光固化树脂;协同增强

中图分类号: TQ316.31

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2004)01-0024-04

立体光造型法(Stereolithography),简称 SL 法,是最早商品化、市场占有率最高的一种快速成型技术^[1]。它以光固化树脂为材料,工作时紫外激光束在计算机控制下,按零件各分层截面数据对液态光固化树脂表面逐点扫描,使被扫描区域的树脂薄层产生光聚合反应而固化,形成零件的一个薄层;一层固化完毕后,工作台下降,在原先固化好的树脂表面再敷上一层新的液态树脂以便进行下一层扫描固化,新固化的一层牢固地在前一层上,如此反复,直至整个零件的原型制作完毕。SL 法特殊的制造工艺,对其所用的光固化树脂提出了较高要求,一般必须具有高固化速度、低黏度、低固化体积收缩率以及固化后良好的机械性能等特点^[2]。目前,所采用单一的齐聚物很难同时满足这些要求,因此,很多方法如通过添加玻璃纤维^[3]以及多孔性聚苯乙烯^[4]等对树脂进行改性。这些方法虽然可以提高树脂固化后的力学强度以及降低体积收缩率,但同时也存在着树脂黏度过高造成加工困难等缺点。本文采用了复合的方法,用一种高分子量、低黏度的齐聚物(NX-2013)与环氧丙烯酸酯齐聚物共同组成复合齐聚物,以起到优势互补、协同增强的作用。研究表明,采用复合齐聚物的光固化树脂通过配方优化,其固化体积收缩率可以达到 5.4%,而且具有较低的黏度和较高的光固化速度。进一步将 NX-2013 进行改性,得到改性齐聚物,复合后所得树脂在满足低体积收缩率、低黏度和较高固化速度时,其固化后拉伸强度更是由原来的 27.6 MPa 升高到 39.6 MPa,基本满足了实用化的要求。

1 实验

1.1 原材料

实验所用原材料为:环氧丙烯酸酯齐聚物,工业品,沙多玛公司生产;NX-2013 齐聚物(结构如图 1 所示),工业品,卡德莱公司生产;NX-2013 改性齐聚物(NX-2013-G,实验室合成,结构如图 2 所示);己二醇二丙烯酸酯(HDDA),工业品,UCB 公司生产;安息香二甲醚(Irgacure 651),Ciba 公司生产。

收稿日期:2003-08-24

基金项目:浙江科技学院科研基金资助(ZF200301)

作者简介:孙小英(1975—),女,湖北嘉鱼人,硕士,主要从事化学工程的教学与研究工作。

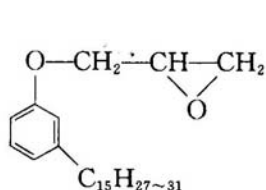


图 1 NX-2013 的化学结构

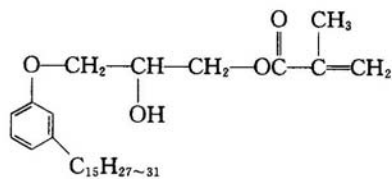


图 2 NX-2013-G 的化学结构

1.2 实验

在 60~80 ℃ 下按一定比例将光引发剂 Irgacure 651 溶于活性稀释剂 HDDA, 再加入一定量的环氧丙烯酸酯齐聚物和 NX-2013 齐聚物(或 NX-2013-G 齐聚物), 加热, 搅拌均匀, 得到所需的光固化树脂。然后用 500 W 的高压汞灯作为光源, 取少量配制成的光固化树脂倒入模具中, 放在光源正下方垂直距离 10 cm 处, 使其完全固化。

1.3 性能测试

黏度(μ): 采用 NDJ-1 型旋转黏度计测定树脂的黏度。

体积收缩率: 用 AG204 型电子天平分别测定光固化树脂固化前、后的密度 ρ_1 和 ρ_2 , 体积收缩率可按下式计算:

$$\gamma_v = (1 - \rho_1 / \rho_2) \times 100\%$$

光固化速度: 用 500 W 的高压汞灯作为光源, 将样品平行地滴在玻璃板上, 放在光源正下方垂直距离 10 cm 处, 记录表固所需要的时间。

树脂固化后的拉伸强度按照美国标准 ASTM D638-84 进行。

2 结果与讨论

2.1 环氧丙烯酸酯齐聚物的质量分数对光固化树脂性能的影响

光固化树脂的配方及相关性能如表 1、表 2 所示。

表 1 NX-2013 齐聚物与环氧丙烯酸酯齐聚物复合

配方	$\omega(A)/\%$	$\omega(B)/\%$	$\omega(D)/\%$	$\omega(E)/\%$	$\mu/\text{mPa} \cdot \text{s}$	ν/s	$\gamma_v/\%$	σ/MPa
1	40.0	40.0	20.0	4.0	280	2.0	5.8	5.6
2	50.0	30.0	20.0	4.0	520	3.0	5.2	29.2
3	50.0	25.0	25.0	4.0	360	3.0	5.4	27.6
4	50.0	20.0	30.0	4.0	200	2.0	6.9	25.6
5	60.0	40.0	—	4.0	2 720	3.0	2.8	45.3
6	60.0	20.0	20.0	4.0	980	3.0	5.6	30.5
7	60.0	—	40.0	4.0	500	2.0	7.3	37.1

表 2 NX-2013 改性齐聚物与环氧丙烯酸酯齐聚物复合

配方	$\omega(A)/\%$	$\omega(B)/\%$	$\omega(D)/\%$	$\omega(E)/\%$	$\mu/\text{mPa} \cdot \text{s}$	ν/s	$\gamma_v/\%$
8	40.0	40.0	20.0	4.0	360	1.0	6.0
9	50.0	30.0	20.0	4.0	570	2.0	5.4
10	50.0	25.0	25.0	4.0	480	2.0	6.4
11	50.0	20.0	30.0	4.0	320	1.0	7.2
12	60.0	40.0	—	4.0	2 960	2.0	2.4
13	60.0	20.0	20.0	4.0	1 120	2.0	5.8
7	60.0	—	40.0	4.0	500	2.0	7.3

注: A 为环氧丙烯酸酯齐聚物; B 为 NX-2013; C 为 NX-2013-G; D 为稀释剂 HDDA; E 为光引发剂 Irgacure 651; ν 为表固速度; σ 为拉伸强度; 黏度 μ 在 30 ℃ 下测定。

光固化树脂的主要成分是齐聚物, 它们是多官能团大分子化合物, 在光固化树脂体系中占有很大的比例, 它们决定液态树脂的黏度、光固化速度以及固化后树脂的硬度、强度等主要机械性能。从表 1、表 2 中可

以看出:以三种不同质量分数的环氧丙烯酸酯齐聚物进行实验,当环氧丙烯酸酯齐聚物的质量分数为 40% (如配方 1 和配方 8) 时,虽然树脂的黏度很小,但是树脂固化后的力学强度小;当其质量分数为 60% 时,如果使用较少的活性稀释剂 HDDA,虽然固化后树脂的体积收缩率较小,但是所得液态树脂的黏度太大(如配方 5 和配方 12),应用困难,如果为了达到较为理想的应用黏度,就必须加入大量的活性稀释剂 HDDA,这样就会导致树脂固化后的体积收缩率有较大幅度的增加(如配方 7),这不是我们所期望的;当环氧丙烯酸酯齐聚物的质量分数为 50% 时,实验结果比较好,液态树脂黏度达到较理想值时所需的稀释剂量不是很大(质量分数为 20%~25%),此时树脂的固化体积收缩率较小,而且树脂强度较高(如配方 9)。

2.2 NX-2013(NX-2013-G)齐聚物的质量分数对体系粘度的影响

图 3 为体系中环氧丙烯酸酯齐聚物的质量分数为 50% 时,NX-2013(NX-2013-G)齐聚物的含量对体系黏度的影响。从图 3 中可以看出,随着 NX-2013(NX-2013-G)齐聚物含量增加,体系的黏度也升高,而且在相同条件下,NX-2013-G 齐聚物树脂体系比 NX-2013 齐聚物树脂体系的黏度高。这是由于,当体系中环氧丙烯酸酯齐聚物含量一定时,NX-2013(NX-2013-G)齐聚物的含量增加,HDDA 的含量却随之减少,而相同的温度下,NX-2013(NX-2013-G)齐聚物的黏度比 HDDA 的要大(25℃ 时,NX-2013 的黏度为 50 mPa·s, NX-2013-G 齐聚物的黏度为 120 mPa·s,而 HDDA 的黏度仅为 9 mPa·s)。

2.3 NX-2013(NX-2013-G)齐聚物的质量分数对树脂固化体积收缩率的影响

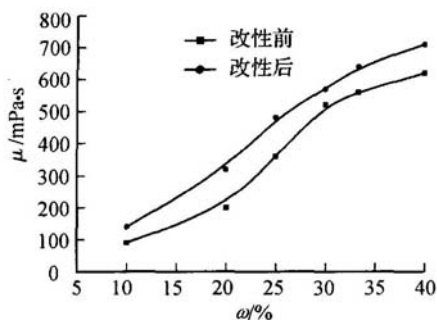


图 3 NX-2013(NX-2013-G)齐聚物的质量分数对体系黏度的影响

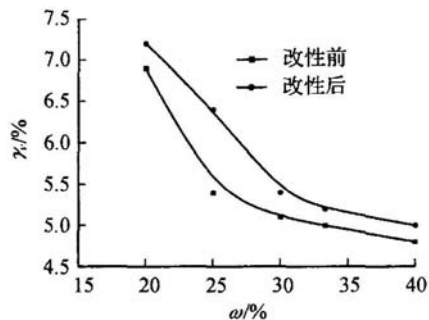


图 4 NX-2013(NX-2013-G)齐聚物的质量分数对树脂固化体积收缩率的影响

图 4 为体系中环氧丙烯酸酯齐聚物的质量分数为 50% 时,NX-2013(NX-2013-G)齐聚物的质量分数对树脂固化体积收缩率的影响。从图 4 可以看出,随着 NX-2013(NX-2013-G)齐聚物的含量增加,光固化树脂固化后的体积收缩率减小。这是由于,NX-2013(NX-2013-G)齐聚物的相对分子量较大,在光固化树脂体系中可作为齐聚物使用,而且其黏度较小,它们的加入降低了 HDDA 在体系中的质量分数,从而降低了光固化树脂体系中双键的含量,使体积收缩率减小。另外,双键键合原子上的取代基($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ 中的 R)对体积收缩率也有影响,这是由于双键聚合后,如果键合原子间的空间位阻较大,则其形成的共价键较长,体积收缩率较小,而 NX-2013(NX-2013-G)齐聚物的 R 基团为 $\text{C}_{13}\text{H}_{24\sim 28}$,聚合时空间位阻很大,故对降低体积收缩率是有利的。从图 4 还可以看出,在其他条件不变的情况下,使用 NX-2013-G 较使用 NX-2013 时树脂固化后体积收缩率大。这是由于,NX-2013-G 分子结构中引进了 $-\text{C}=\text{C}-$,这样,体系中双键的含量增加,固化后体积收缩率增大。

2.4 NX-2013(NX-2013-G)齐聚物对树脂光固化速度以及固化后树脂力学强度的影响

从表 1、表 2 可以看出,在其他条件不变的情况下,使用 NX-2013-G 齐聚物,与 NX-2013 齐聚物相比,光固化树脂固化后的拉伸强度有明显的提高,光固化速度也有所提高。这是由于,NX-2013-G 为双官能团的齐聚物,而且其分子量比 NX-2013 的要大,而树脂固化过程就是分子量增加、形成交联网络的过程,作为树脂主体成分的齐聚物的结构、分子量等都直接影响树脂的光固化速度和树脂固化后的力学强度,显然,齐聚物的分子量越大,树脂的光固化速度就越快,树脂固化后的力学强度就越大。

3 结 论

选用相对分子质量大且黏度低的 NX-2013-G 齐聚物与环氧丙烯酸酯齐聚物组成复合齐聚物,配合适量的活性稀释剂,配制成的光固化树脂(配方 9)固化体积收缩率为 5.4%,拉伸强度为 39.6 MPa,而且树脂的其他性能也较好,达到实用化的要求。

参考文献:

- [1] Xue Y, Gu P. Riview of rapid prototyping technologies and systems[J]. Computer-Aided Design, 1996, 28(4): 307—318.
- [2] 孙小英. 立体光造型法用光固化树脂的研究述评[J]. 浙江科技学院学报, 2002, 14(4): 16—20.
- [3] Zak G, Chan A Y F, Park C B, *et al.* Viscosity analysis of photopolymer and glass-fibre composites for rapid layered manufacturing[J]. Rapid Prototyping Journal, 1996, 2 (23): 16—23.
- [4] Karrer P, Corbel S, Andre J C, *et al.* Shrinkage effects in photopolymerizable resins containing filling agents: application to stereolithography[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1992, 30(13): 2715—2723.

Synergetically enhanced properties in the photo-curable resins for stereolithography composed with binary oligomers

SUN Xiao-ying

(Dept. of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The volumetric shrinkage around 5.4% is attained in the photo-curable resins composed by binary oligomers of epoxy acrylate and NX-2013 with big relative molecular mass. On the other hand, when the NX-2013 is improved, high performance resin with tension strength enhanced from 27.6 MPa to 39.6 MPa is obtained along with low shrinkage and low viscosity.

Key words: stereolithography; photocurable resin; synergetic enhancement