

活性稀释剂对环氧丙烯酸酯体系光敏树脂性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.06.004

宋旺奕 黄宇刚

湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

摘要: 活性稀释剂作为光敏树脂的重要组成部分, 对光敏树脂性能有显著影响。以环氧丙烯酸酯为预聚物, 选取丙烯酸异冰片酯等 5 种常用的不同官能度的活性(双键)稀释剂, 探究其对光敏树脂的黏度、固化收缩率、固化物耐热性能和力学性能的影响。结果表明: 在研究范围内, 随着活性稀释剂官能度的提高, 材料的耐热性能和力学性能提高, 同时黏度和固化收缩率也提高。活性稀释剂丙烯酰吗啉(ACMO)中存在刚性结构, 使得材料的玻璃化转变温度提高了 23.91 °C; 且 ACMO 含有能形成氢键的结构, 使材料的拉伸强度达到 48.56 MPa, 冲击强度达到 31.33 kJ/m²。在研究范围内, ACMO 的综合性能最好。

关键词: 光固化; 活性稀释剂; 黏度; 固化收缩率; 耐热性能; 力学性能

中图分类号: TQ323.5

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)06-0027-06

引文格式: 宋旺奕, 黄宇刚. 活性稀释剂对环氧丙烯酸酯体系光敏树脂性能的影响[J]. 包装学报, 2024, 16(6): 27-32.

与传统制造工艺相比, 3D 打印工艺降低了产能消耗和材料浪费, 具有成型速度较快、尺寸精度高等优点^[1-2], 已经逐步应用于航天航空、医疗健康、汽车制造等领域^[3-4]。立体光固化成型(stereo lithography apparatus, SLA)是最早出现的 3D 打印工艺, 也是成熟度最高, 应用最广泛的 3D 打印技术^[5-7]。与其他 3D 打印技术相比, 立体光固化成型技术具有设备造价便宜, 制造效率高, 成品表面质量好等特点^[8-9]。SLA 技术推广应用的核心问题之一是光敏树脂的开发。

用于 SLA 的光敏树脂一般由预聚物、活性稀释剂、光引发剂及各种助剂复配而成。A. Barkane 等^[10]研究了两种活性稀释剂 1, 6-己二醇二丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯对大豆油环氧丙烯酸酯性能

的影响。结果表明, 活性稀释剂的加入, 使得玻璃化转变温度和热分解温度分别提高了 10 °C 和 28 °C。Wang L. B. 等^[11]研究了活性稀释剂辛基缩水甘油醚和 C12-14 缩水甘油醚对环氧树脂性能的影响。结果表明, 随着活性稀释剂的加入, 环氧树脂的固化产物抗剪切强度增大。活性稀释剂作为光敏树脂的重要组成部分, 对光敏树脂性能有显著影响。本研究选用一种市售的环氧丙烯酸酯和 5 种常见的不同官能度的活性稀释剂与光引发剂混合, 制备了一系列树脂, 探究各活性稀释剂对树脂多种性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧丙烯酸酯(epoxy acrylate, EA), RJ351;

收稿日期: 2024-05-29

作者简介: 宋旺奕(1999-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为 3D 打印用光敏树脂,

E-mail: 1056580731@qq.com

通信作者: 黄宇刚(1976-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事 3D 打印材料与技术研究,

E-mail: huangyugang@hut.edu.cn

丙烯酸异冰片酯 (isobornyl acrylate, IBOA)；丙烯酸吗啉 (acryloyl morpholine, ACOMO)；二缩三丙二醇二丙烯酸酯 (tripropylene glycol diacrylate, TPGDA)；1, 6-己二醇二丙烯酸酯 (1, 6-hexanediol diacrylate, HDDA)；三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (trimethylolpropane triacrylate, TMPTA)；2, 4, 6-三甲基苯甲酰基苯基磷酸乙酯。以上试剂均为工业级，广州市利厚贸易有限公司。活性稀释剂的基本信息如表 1 所示。

表 1 活性稀释剂的基本信息

Table 1 Basic information of reactive diluents

活性稀释剂	结构式	官能度	相对分子质量
IBOA		1	208.30
ACMO		1	192.21
TPGDA		2	300.35
HDDA		2	226.00
TMPTA		3	428.47

1.2 仪器与设备

SLA 3D 打印机, Kings600H, 深圳金石三维科技有限公司；紫外光固化机, Kings600H, 深圳金石三维科技有限公司；旋转流变仪: AR2000ex, 美国 TA 仪器公司；热重分析仪, Q50, 美国 TA 仪器公司；动态热机械分析仪, 242 DMA 242 E Artemis, 德国耐驰仪器公司；电子万能材料试验机, CMT4104, 深圳市新三思材料检测有限公司；悬臂梁冲击机, 550J-2, 深圳万测试验设备有限公司；傅里叶红外光谱仪, Nicolet 380, 美国尼高力仪器公司。

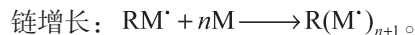
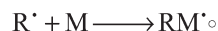
1.3 试样制备

1) 光敏树脂的制备

将一定量的环氧丙烯酸酯预聚物倒入干燥且干净的黑色试剂瓶内。在光线遮蔽环境下，按预聚物与活性稀释剂质量比为 6 : 4 的比例，向试剂瓶中添加适量活性稀释剂，搅拌至均匀后，加入适量的光引发剂，常温下避光搅拌 30 min，转速为 2000 r/min，使其充分混合；再放到真空干燥箱中 30 min，消除气泡，完成光敏树脂的制备。

2) 光敏树脂 3D 打印成型

光引发剂经过紫外光照射后分解产生自由基，这些自由基不断与预聚物和活性稀释剂的不饱和双键结合产生新的自由基，发生链增长和链转移，最后发生链终止。自由基型光敏树脂反应原理^[12]如下。



利用 SLA 3D 打印机，直接打印制备出用于拉伸强度测试哑铃型尺寸为 75 mm × 10 mm × 2 mm 的拉伸样条、用于冲击强度测试尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm 的冲击样条和用于动态热机械分析测试尺寸为 35 mm × 5 mm × 2 mm 的样条。SLA 3D 打印机的紫外激光功率为 500 mW，所有打印件先用无水乙醇清洗干净，再用紫外光固化箱进行二次固化 2 h。

1.4 测试与表征

1) 黏度测试

用旋转流变仪进行稳态测试，测试温度为 25 ℃。

2) 固化收缩率测试

用比重瓶法^[13]测试光敏树脂固化前的密度 ρ_1 。

$$\rho_1 = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \rho_0, \quad (1)$$

式中： ρ_0 为蒸馏水的密度； m_0 为比重瓶的质量； m_1 为蒸馏水加比重瓶的质量； m_2 为光敏树脂加比重瓶的质量。

用排水法测试光敏树脂固化后的密度 ρ_2 。

$$\rho_2 = \frac{m}{V}, \quad (2)$$

式中： m 为固化后样品的质量； V 为排出水的体积。

由 ρ_1 和 ρ_2 求出光敏树脂的固化收缩率 S_v ，

$$S_v = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \times 100\%. \quad (3)$$

3) 玻璃化转变温度测试

用动态热机械分析仪研究光敏树脂的玻璃化转变温度，频率为 1 Hz，测试温度范围为 30~100 ℃，升温速度为 5 ℃/min。

4) 热重分析

用热重分析仪研究光敏树脂的热分解温度，氮

气氛, 测试温度范围为 25~600 °C, 升温速度为 10 °C/min。

5) 拉伸强度和断裂伸长率

使用 SLA 3D 打印机, 根据 75 mm × 10 mm × 2 mm 的规格, 打印出哑铃形状的拉伸测试样品。测试时, 利用电子万能试验机以 10 mm/min 的速度进行拉伸, 每个测试组准备 5 个平行样品。

6) 冲击强度

使用 SLA 3D 打印机, 根据 80 mm × 10 mm × 4 mm 的规格, 打印无缺口冲击测试样条。采用悬臂梁冲击机进行冲击测试, 每个测试组准备 5 个样品。

7) 红外表征

用傅里叶红外光谱仪对固化前后环氧丙烯酸酯体系光敏树脂进行表征, 选择衰减全反射法, 扫描范围为 400~4000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 光敏树脂的表征

图 1 是以 EA 为预聚物, ACOMO 为活性稀释剂的光敏树脂固化前后的红外光谱图。由图可知, 1625 cm⁻¹ 附近为碳碳双键 (C=C) 的伸缩振动吸收峰, 对比光敏树脂固化前后的 C=C 峰面积, 固化后面积减小, 说明 C=C 参与固化反应, 致使数量减少。

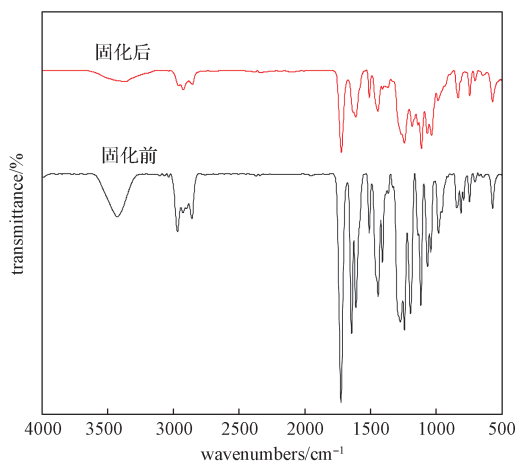


图 1 光敏树脂固化前后的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of photosensitive resin before and after curing

2.2 不同活性稀释剂对光敏树脂加工性能的影响

黏度是衡量光敏树脂加工性能的一个重要指标, 光敏树脂的黏度过高会影响成型精度, 不利于打印成型。活性稀释剂本身黏度较低, 加入后能使光敏树脂

的流动性提高。不同的活性稀释剂受到其自身的分子量和分子结构的影响, 对光敏树脂黏度的降低效果不同。图 2 为添加不同活性稀释剂的光敏树脂的黏度。

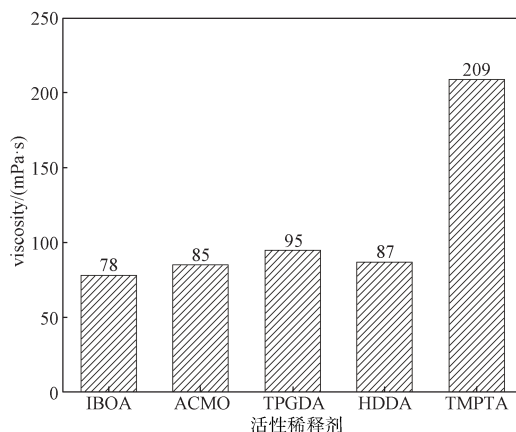


图 2 添加不同活性稀释剂的光敏树脂的黏度

Fig. 2 Viscosity of photosensitive resin with different reactive diluents

由图 2 可知: 1) 加入不同官能度的活性稀释剂后, 光敏树脂体系黏度有较大的梯度差, 树脂体系黏度的降低效果由高到低依次为 IBOA、ACMO、HDDA、TPGDA、TMPTA。这表明, 在研究范围内, 随着活性稀释剂官能度 (见表 1) 的提高, 其稀释预聚物的能力减弱。2) 通过 TPGDA 和 HDDA 的对比可知, 在相同官能度下, 活性稀释剂的分子量越大, 稀释效果有所降低。这表明, 随着活性稀释剂分子量的提高和分子结构复杂程度的提高, 其稀释预聚物的能力减弱。为了提高稀释效果, 应选用分子量小的活性稀释剂。

2.3 不同活性稀释剂对光敏树脂成型精度的影响

光敏树脂的固化收缩率不能过大, 否则成型零件会因为内应力大而产生翘曲变形, 影响成型精度。光敏树脂固化的过程是从小分子聚合成长链大分子的过程。在此过程中, 分子间的双键打开形成共价键, 分子间的部分作用力由范德华力变成共价键, 而共价键的距离小于范德华作用力的距离, 因此树脂固化后会产生体积收缩。此外, 树脂固化后会形成交联的三维网状结构, 限制了链段运动, 自由体积会因此变小, 也会产生体积收缩。图 3 为添加不同活性稀释剂的光敏树脂的固化收缩率。

由图 3 可知, 随着官能度的增大, 固化收缩率增大。这是因为官能度越大, 参与反应的双键浓度越大, 固化过程中产生的交联点更多, 交联密度增大, 固化收缩率增大。这表明, 光敏树脂成型件的固化收

缩率随着活性稀释剂官能度和分子量的增大而提高。在其他条件不变的情况下,为了保证光固化成型件具有较高的成型精度,应选用官能度低的活性稀释剂。

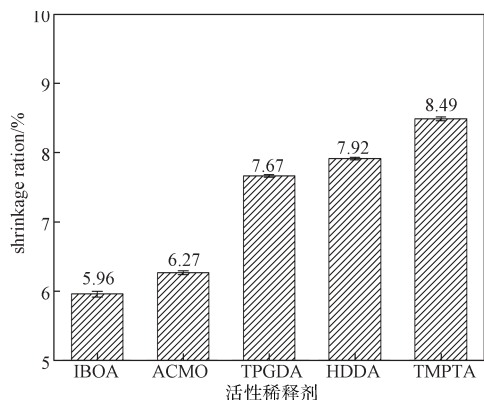


图3 添加不同活性稀释剂的光敏树脂的固化收缩率

Fig. 3 Curing shrinkage of photosensitive resin with different reactive diluents

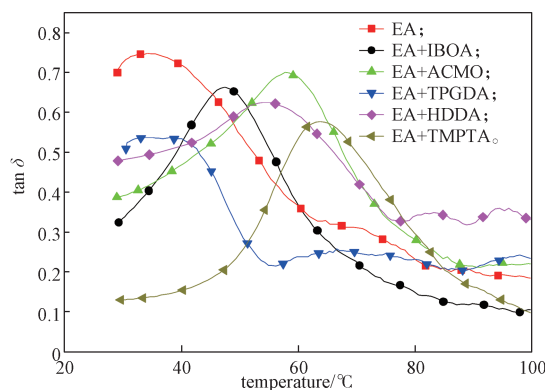
2.4 不同活性稀释剂对光敏树脂耐热性能的影响

玻璃化转变温度 (T_g) 是链段开始运动的温度,决定了树脂材料的使用温度上限。热分解温度是分子链间化学键断裂的温度,是材料加工成型的最大温度。为了探究不同活性稀释剂对树脂固化物热性能的影响,对相应的固化物进行了动态热机械分析仪检测和热重分析检测,结果如图4和表2所示。

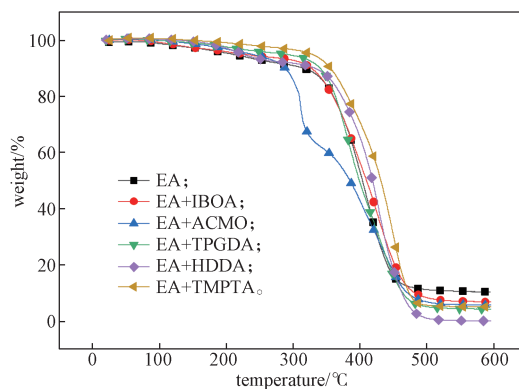
由图4a和表2可知,未添加活性稀释剂时,树脂EA的 T_g 为34.22℃,加入以上5种活性稀释剂后,树脂的 T_g 都有所提高。其原因是活性稀释剂的加入,提高了交联密度,导致链段活动能力下降, T_g 提高。一般来说,官能度越高,交联密度越大, T_g 越高,但单官能度IBOA和ACMO的 T_g 高于二官能度的TPGDA。其原因是IBOA具有不易旋转的脂肪环结构,ACMO含有刚性环结构,这两种结构使链段的柔顺性下降,从而导致 T_g 高于二官能度的TPGDA。并且在TPGDA的主链结构中含有更多的C—C和C—O,相较于其他活性稀释剂,TPGDA的链段柔顺性更好,因此它的 T_g 提高最低。因此,为提高光固化成型件的玻璃化转变温度,应该选择官能度高或存在刚性结构的活性稀释剂。

由图4b和表2可知,加入5种活性稀释剂后,树脂都有较好的热稳定性,在较高温度下不会分解产生小分子物质。初始分解温度 ($T_{10\%}$) 在100~300℃温度区间,此时的失重可能是由于未参与固化反应的小分子物质和水的挥发而引起。随着活性稀释剂官能度的增加,热分解温度升高,这是因为随着官能度的

增加,总键能增加,键能越大越难分解;但在加入单官能度的IBOA和ACMO后, $T_{10\%}$ 从326.59℃降低到288.45℃和288.17℃,树脂的热稳定性降低,可能是因为这两种活性稀释剂含有环结构,使得其键能较低,从而导致热分解温度降低。



a) 损耗因子随温度的变化曲线



b) 热失重温度曲线

图4 添加不同活性稀释剂的光敏树脂的耐热性能

Fig. 4 Heat resistance of photosensitive resin with different reactive diluents

表2 光敏树脂的玻璃化转变温度和热失重数据

Table 2 T_g and TGA datas of photosensitive resins

光敏树脂	T_g /℃	$T_{10\%}$ /℃	残留物/%
EA	34.22	326.59	10.44
EA+IBOA	47.41	288.45	6.89
EA+ACMO	58.13	288.17	5.73
EA+TPGDA	39.21	340.40	4.36
EA+HDDA	54.40	334.24	0.14
EA+TMPTA	64.03	356.53	5.17

2.5 不同活性稀释剂对光敏树脂力学性能的影响

表3为添加不同活性稀释剂的光敏树脂的力学性能。由表3可知,上述5种活性稀释剂中,相应的光固化材料的拉伸强度从大到小依次是TMPTA、

ACMO、HDDA、TPGDA、IBOA。从内部结构考虑, 活性稀释剂的官能度越高, 固化后交联密度越大, 拉伸性能越好, 因此三官能度 TMPTA 的拉伸强度最高。ACMO 拉伸强度大的原因是 ACMO 含有的吗啉基团在体系中能形成氢键, 提高了分子间的相互作用力, 有助于拉伸强度的提高; 且环状结构的吗啉基团具有较强的刚性, 相比于直链活性稀释剂, 分子链段不易旋转, 强度更高。这表明, 官能度高的活性稀释剂对光敏树脂成型件拉伸强度的提高有显著的影响。

单官能度的 IBOA 和 ACMO 作为活性稀释剂时, 光敏树脂成型件的冲击强度较高。这是因为它们参与反应的官能团浓度小, 交联密度小, 在受到冲击的情况下, 通过链段的运动, 冲击能量被扩散到更广泛的体积中; 并且能量会被链段运动所吸收转化为热能。TMPTA 的官能度比 TPGDA 和 HDDA 大, 固化后的交联密度大, 但三者的冲击强度却相差不大。这可能是因为三官能团活性稀释剂是长支链结构, 固化后形成的是网状结构, 对吸收和转换冲击能更有利。

表 3 添加不同活性稀释剂的光敏树脂的力学性能

Table 3 Mechanical properties of photosensitive resins with different reactive diluents

活性稀释剂	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	冲击强度 /(kJ · m ⁻²)
IBOA	23.76	55.16	43.38
ACMO	48.56	22.95	31.33
TPGDA	31.43	24.18	23.37
HDDA	31.52	27.10	24.01
TMPTA	51.80	24.41	22.36

3 结论

本文探究了 5 种常见的不同官能度的活性稀释剂对光敏树脂黏度、固化收缩率、耐热性、力学性能的影响, 可得如下结论:

1) 受活性稀释剂结构影响, 含有刚性结构活性稀释剂的光敏树脂, 其玻璃化转变温度提升较大, 如 IBOA 和 ACMO; 受官能度的影响, 含有大官能度活性稀释剂的光敏树脂, 其玻璃化转变温度也高。

2) 随着活性稀释剂官能度的增大, 其固化物的强度提高。若活性稀释剂 (如 ACMO) 中含有能形成氢键的结构, 则其固化物的强度会大大提高。

3) 光敏树脂的黏度和固化收缩率受活性稀释剂结构影响不明显; 但活性稀释剂官能度增大, 光敏树脂的黏度和固化收缩率增大。

4) 总体而言, 5 种活性稀释剂中, 以 ACMO 作为活性稀释剂的光敏树脂, 其综合性能最佳。

本研究结果可为活性稀释剂的开发和光敏树脂的配方设计提供参考。

参考文献:

- [1] 方莹, 吕莎. 浅谈 3D 打印材料产业发展现状及建议 [J]. 中国设备工程, 2022(14): 254-256.
FANG Ying, LÜ Sha. On the Development Status and Suggestions of 3D Printing Materials Industry[J]. China Plant Engineering, 2022(14): 254-256.
- [2] 马晓伟, 刘佳, 李静, 等. 3D 打印技术现状及发展趋势 [J]. 新材料产业, 2019(10): 51-54.
MA Xiaowei, LIU Jia, LI Jing, et al. Present Situation and Development Trend of 3D Printing Technology[J]. Advanced Materials Industry, 2019(10): 51-54.
- [3] 刘智, 赵永强. 3D 打印技术设备的现状与发展 [J]. 锻压装备与制造技术, 2020, 55(6): 7-13.
LIU Zhi, ZHAO Yongqiang. The Current Situation and Development of 3D Printing Technology Equipment[J]. China Metalforming Equipment & Manufacturing Technology, 2020, 55(6): 7-13.
- [4] SHAHRUBUDIN N, LEE T C, RAMLAN R. An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications[J]. Procedia Manufacturing, 2019, 35: 1286-1296.
- [5] TAORMINA G, SCIANCALEPORE C, MESSORI M, et al. 3D Printing Processes for Photocurable Polymeric Materials: Technologies, Materials, and Future Trends[J]. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, 2018, 16(3): 151-160.
- [6] 张琳, 吕坤, 朱健博. 3D 打印成型技术研究进展 [J]. 广东化工, 2021, 48(9): 168-169.
ZHANG Lin, LÜ Kun, ZHU Jianbo. Research Progress on 3D Printing Technology[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(9): 168-169.
- [7] 赖诗卿. 3D 打印技术在产品设计中的运用研究 [J]. 工业设计, 2020(10): 31-32.
LAI Shiqing. Research on the Application of 3D Printing Technology in Product Design[J]. Industrial Design, 2020(10): 31-32.
- [8] 任蕊, 曹晨茜, 皇甫慧君, 等. 基于高分子材料 3D 打印成型技术的研究 [J]. 应用化工, 2020, 49(9): 2370-2376.
REN Rui, CAO Chenxi, HUANGFU Huijun, et al. Research on 3D Printing Technology of Polymer

- Materials[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(9): 2370–2376.
- [9] 刘秘卿. 3D 打印技术的现状和关键技术分析 [J]. 数字技术与应用, 2019, 37(6): 221, 223.
- LIU Biqing. Present Situation and Key Technology Analysis of 3D Printing Technology[J]. Digital Technology and Application, 2019, 37(6): 221, 223.
- [10] BARKANE A, PLATNIEKS O, JURINOV S M, et al. Thermal Stability of UV-Cured Vegetable Oil Epoxidized Acrylate-Based Polymer System for 3D Printing Application[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 181: 109347.
- [11] WANG Linbing, 庞 鑫, 叶周景. 活性稀释剂对环氧树脂基的影响 [J]. 北京工业大学学报, 2023, 49(2): 235–244.
- WANG Linbing, PANG Xin, YE Zhoujing. Effect of Reactive Diluent on Epoxy Resin for Self-Healing[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2023, 49(2): 235–244.
- [12] 李 垒. 紫外光固化有机硅改性环氧丙烯酸酯树脂的合成与研究 [D]. 成都: 西南石油大学, 2020.
- LI Lei. Synthesis and Study of UV-Curable Silicone Modified Epoxy Acrylate Resin[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2020.
- [13] 衣惠君, 汤 明, 张清怡, 等. 3D 打印用光固化树脂产品性能研究 [J]. 中国塑料, 2022, 36(5): 43–46.
- YI Huijun, TANG Ming, ZHANG Qingyi, et al. Study on Properties of Light-Cured Resin Products for 3D Printing[J]. China Plastics, 2022, 36(5): 43–46.

(责任编辑: 邓光辉)

The Influence of Reactive Diluents on Properties of Epoxy Acrylate Photosensitive Resin System

SONG Wangyi, HUANG Yugang

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

Abstract: Reactive diluents, as an important component of photosensitive resins, have significant impacts on the properties of photosensitive resins. Using epoxy acrylate as a prepolymer, five commonly used reactive (double bond) diluents with different functionalities, including isobornyl acrylate, the effects of reactive diluents on photosensitive resins were investigated in terms of viscosity, curing shrinkage, heat resistance, and mechanical properties. The results show that within the scope of the study, as the functionality of the reactive diluent increased, the material's heat resistance and mechanical properties improved, while viscosity and curing shrinkage also increased. There was a rigid structure in the active diluent acryloyl morpholine (ACMO), which increased the glass transition temperature of the material by 23.91 °C. ACMO contained structures that could form hydrogen bonds, resulting in a tensile strength of 48.56 MPa and an impact strength of 31.33 kJ/m² for the material. Within the scope of research, ACMO had the best comprehensive performance.

Keywords: UV curing; reactive diluent; viscosity; curing shrinkage rate; heat resistance performance; mechanical property