

一种用于快速成型工艺的红光光敏树脂的性能研究*

翟媛萍 章维一 侯丽雅

(南京理工大学机械工程学院 南京 210094)

摘 要 合成了一种吸收波长为 680 nm 的菁染料-有机硼盐复合物光引发剂 CDBC, 以 680 nm 激光二极管发射的激光作为光源, 研究了由 CDBC、EA612、POTMPTA 组成的红光光敏树脂在快速成型工艺中的应用, 考察了影响树脂几个主要性能即粘度、光固化速度、体积收缩率的因素。结果表明, EA612 含量高, POTMPTA 含量低, 树脂粘度大, 体积收缩率小; 相反, EA612 含量低, POTMPTA 含量高, 则树脂粘度低, 体积收缩率大; 光引发剂 CDBC 含量 5% 以内时对树脂粘度和体积收缩率没有影响, CDBC 含量增加, 树脂的表固速度加快, 但当 CDBC 含量大于 3% 时, 表固速度基本不变。预聚物 EA612 质量分数 70%, 单体 POTMPTA 质量分数 27%, 光引发剂 CDBC 质量分数 3% 时, 树脂粘度为 420 mPa·s, 表固时间为 1.0 s, 固化体积收缩率为 4.0%, 具有较好的综合性能。

关键词 立体光造型, 激光二极管, 光敏树脂, 固化机理, 树脂性能

快速成型 (Rapid prototyping, RP) 技术是当今世界飞速发展的全新的制造技术, 自 20 世纪 80 年代问世以来, 以其独特的加工法, 给制造技术领域带来了重大突破^[1,2]。

立体光造型技术 (Stereolithography, SL) 是快速成型工艺中最早实现、发展最快和应用最广的一种方法^[3,4]。SL 是集计算机技术、数控技术、激光技术和新材料于一体的先进制造技术, 它具备以下特点: 原型的复制性、互换性高, 制造工艺与制造原型的几何形状无关, 在加工复杂曲面时更现优越; 加工周期短, 成本低; 高技术集成, 实现了设计制造一体化。缘于以上各点, 该技术在工业制造、医学、航空、建筑等领域得到迅速良好的应用^[5,6]。

根据 SL 独特的加工法思想, 将所设计的三维计算图像数据转换成很薄的模型截面数据, 然后在快速成型机上用可控的紫外或可见激光束, 按计算机切片软件所得到的每层薄片的二维图形轮廓轨迹, 用精密的升降平台控制每层层厚, 对光敏树脂进行一定扫描方式、一定扫描速度的激光扫描固化, 从而形成模型的一个薄截面。下一薄截面以同样方法进行固化, 连续进行直到三维立体模型的制成, 最后从树脂液中取出, 进行硬化、打光、着色等处理, 至最终零件的制成。

目前, SL 所用光敏树脂主要为 UV 固化光敏

树脂。可见光固化光敏树脂所用激光光源价格便宜 (如激光二极管), 可大大降低 SL 系统的成本^[7]。因此, 作者合成了一种感 680 nm 红光的可见光引发剂, 菁染料-有机硼盐复合物 (Cyanine dye-borate complex, CDBC), 研究了树脂各组分对树脂固化前后几个主要性能即粘度、表固速度、体积收缩率的影响。目前用在 SL 的紫外光光敏树脂的表固速度一般在 1 ~ 5 s^[8,9], 本文研究的可见红光光敏树脂的表固速度在 0.7 ~ 2 s, 已经达到了紫外光固化树脂表固速度的水平。

1 实验部分

1.1 主要原材料及仪器

预聚物, 环氧丙烯酸酯 612 (EA612), 上海树脂厂; 单体, 丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (POTMPTA), UCB; 光引发剂, 菁染料-有机硼盐复合物 (CDBC), 参考文献自制^[10,11]; 激光二极管, 中科院半导体研究所; 台式快速成型机, 南京理工大学; TU-1900 紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器公司; NDJ-1 旋转粘度计, 进基科技公司。

1.2 实验

1.2.1 光敏树脂的配制 按配方比例称量预聚物 EA612、单体 POTMPTA、菁染料-有机硼复合物 CDBC, 混合, 加热搅拌均匀, 得到所需的光敏树脂, 避光贮存。进行固化实验时, 取少量配制好

* 2003-01-21 收稿, 2003-04-03 修稿; “十五 863” 计划资助 (基金号 2001AA423220); 国家自然科学基金资助项目 (基金号 50275079); 博士学科专项科研基金 (基金号 2001028013)

Table 1 Compose and properties of photosensitive resins

Compose	1	2	3	4	5	6	7	8	9
w(A)(%)	60	65	70	75	80	71.4	70.7	69.3	68.6
w(B)(%)	37	32	27	22	17	27.6	27.3	26.7	26.4
w(C)(%)	3	3	3	3	3	1	2	4	5
μ (mPa·s)	310	350	420	550	690	420	420	420	420
τ (s)	0.7	0.9	1.0	1.1	1.3	2.0	1.3	1.0	1.0
V(%)	7.9	5.7	4.0	3.8	3.7	4.4	4.4	4.4	4.4

Note: A-EA612, B-POTMPTA, C-CDBC; μ : the viscosity of the resin; τ : the curing time of resin; v : the volumetric shrinkage ratio of resin

2.3.1 对粘度的影响 从表 1 可以看出, 随 POTMPTA 的质量分数的增加, 树脂粘度降低幅度很大. 原因是 POTMPTA 为活性稀释单体, 可大大降低树脂的粘度. 另外随着 POTMPTA 的含量的增加, 高粘度的 EA612 的含量也降低了, 也使得光敏树脂的粘度降低了.

2.3.2 对固化速度的影响 从表 1 可以看出, POTMPTA 的含量越高, 树脂的固化速度越快. 原因是 POTMPTA 是三官能度化合物, 比预聚物 EA612 官能度高, 增加单体 POTMPTA 含量, 也就增加了体系官能度, 因而其固化速度也增加.

2.3.3 对体积收缩率的影响 POTMPTA 属于三官能度单体, 固化后生成三维网状结构, 其分子交联密度大, 因此, 随 POTMPTA 含量增加, 固化时体积收缩率增大.

另外, 由于 POTMPTA 是经过丙氧基化改性的三官能度环氧丙烯酸酯, 丙氧基化增加了单体柔

性长链的长度, 相比于三官能度的单体 TMPTA, 又降低了树脂固化时的体积收缩率. 这也是实验中未采用 TMPTA 而采用 POTMPTA 的原因.

综上可知, 如同预聚物一样, POTMPTA 的含量也有一个最佳值, 含量为 27% 时为好.

2.4 光引发剂 CDBC 含量对光敏树脂性能的影响

从表 1 的配方 3、6、7、8、9 可以看出, 光引发剂菁染料-有机硼盐复合物含量在一定范围内对体系的粘度和体积收缩率没有影响, 随着光引发剂 CDBC 含量的增加, 体系的表固速度加快, 但当 CDBC 含量在 3% 以上时, 表固速度不再加快, 固化后的树脂强度亦不再增大, 然而增大 CDBC 含量也会使树脂的贮存稳定性变差, 且由于复合物中 CDBC 浓度亦随之增大, 从而影响了光的穿透性, 使复合物 CDBC 的染料对光的吸收减弱, 从而影响到每一薄层的下层固化.

REFERENCES

1 Li Jing(李静). Plastics Processing(塑料加工), 2002, 37(4): 37 ~ 38
2 Duan Yugang(段玉岗), Wang Suqin(王素琴). Mater Sci & Eng(材料科学与工程), 2001, 19(2): 39 ~ 40
3 Dickens P M. Journal of Engineering, 1995, 209(3): 251 ~ 265
4 Pang T H. Stereolithography and Other RP&M Technologies. New York: ASME Press, 1995. 25 ~ 74
5 Liu Libing(刘立兵), Zhao Yi(赵毅). Minuteness Processing Tech(微细加工技术), 2002, (2): 5 ~ 7
6 Jeng J Y, Wong Y S, Ho C T. Advanced Manufacturing Technology, 2001, (17): 535 ~ 542
7 Zhang Shihai, Li Bin. Polymer, 2001(42): 7575 ~ 7582
8 Sun Xiaoying(孙小英), Cao Ruijun(曹瑞军), Fan Shengqiang(范圣强). J Xjt Univ(西安交通大学学报), 2002, 36(7): 766 ~ 767
9 Duan Yugang(段玉岗), Wang Suqin(王素琴), Chen Hao(陈浩). Chem Eng(化学工程), 2000, 28(6): 53 ~ 55
10 Yao Zuguang(姚祖光), Chen Xiahua(陈峡华), Zhang Qinghua(张清华). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 1995, 16(4): 579 ~ 581
11 Li Bin(李斌), Tang Liming(唐黎明). Chin J Appl Chem(应用化学), 1999, 16(2): 113 ~ 114
12 Chatterjee S, Gottschalk P, Davis P D. J Am Chem Soc, 1988, 110: 2326 ~ 2328

STUDIES ON RED-LIGHT PHOTOSENSITIVE RESIN USED IN RAPID PROTOTYPING

ZHAI Yuanping, ZHANG Weiyi, HOU Liya

(*School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094*)

Abstract A photoinitiator, cyanine dye-borate complex(CDBC), sensitive to light of 680 nm was synthesized, and the factors affecting the viscosity, the curing time and the volumetric shrinkage ratio of resins, composed of CDBC, EA612 and POTMPTA were also studied. The experimental results showed that a high weight content of EA612 and a low weight content of POTMPTA resulted in high viscosity and low volumetric shrinkage ratio of the resin, and vice versa. The curing time of the resin decreased with the increasing of the weight content of CDBC, when the weight content of CDBC was not more than 3%. However, the curing time of resin did not decrease with the increasing of the weight content of CDBC, when the weight content of CDBC is more than 3%. When the weight content of CDBC was not more than 5%, the viscosity and the volumetric shrinkage ratio of resin had no relationship with the weight content of CDBC. When the weight contents of EA612, POTMPTA and CDBC were 70%, 27% and 3%, respectively, the viscosity of the resin was 420 mPa·s, the curing time of the resin was 1.0 s, the volumetric shrinkage ratio of the resin was 4.0% and the cured resin exhibited good properties.

Key words Stereolithography, Laser diode, Photosensitive resin, Curing mechanism, Resin property