

生物基光敏树脂的制备及其在3D打印中的应用研究

李建鹏, 蓝青, 熊宇豪, 伍家振, 惠永海, 余彪*

岭南师范学院化学化工学院, 海洋绿色精细化学品实验室, 广东 湛江

收稿日期: 2021年11月22日; 录用日期: 2021年12月24日; 发布日期: 2021年12月31日

摘要

将生物基材料运用于3D打印技术中, 制备生物基光敏树脂, 既可以推进3D打印行业的可持续发展, 又能有效缓解石油资源短缺, 减少环境污染。本论文以环氧大豆油丙烯酸酯(ESOA)为主要原料, 与三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA), 丙烯酸异冰片酯(IBOA)和乙氧化1,6-己二醇二丙烯酸酯(EM2211)制备出一系列3D打印用光敏树脂。通过实时红外光谱测试表明树脂中的双键(C=C)在60 s光照后转化率均在50%~80%之间, 树脂的体积收缩率均在5%~10%之间。硬度分析表明含有TEGDMA的树脂硬度最大, 达到72.58 HA。热重分析表明树脂的分解温度均高于250℃。拉伸强度测试表明, 含有IBOA树脂的断裂拉伸应变达到38.86%, 具有较大的韧性。弯曲强度测试表明, 含有TEGDMA树脂的弯曲模量和弯曲强度最大, 具有较大的硬度。冲击强度测试表明, 含有IBOA树脂的韧性最大, 含有TEGDMA的树脂吸收功最小。

关键词

3D打印, 光敏树脂, 生物基材料

Preparation of Bio-Based Thiol-Ene Photosensitive Resin and Its Application in 3D Printing

Jianpeng Li, Qing Lan, Yuhao Xiong, Jiazheng Wu, Yonghai Hui, Biao Yu*

Laboratory of Marine Green Fine Chemicals, School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang Guangdong

Received: Nov. 22nd, 2021; accepted: Dec. 24th, 2021; published: Dec. 31st, 2021

*通讯作者 Email: y.biao@lingnan.edu.cn

文章引用: 李建鹏, 蓝青, 熊宇豪, 伍家振, 惠永海, 余彪. 生物基光敏树脂的制备及其在 3D 打印中的应用研究[J]. 材料科学, 2021, 11(12): 1308-1316. DOI: 10.12677/ms.2021.1112150

Abstract

Using bio-based materials in 3D printing technology to prepare bio-based photosensitive resin can not only promote the sustainable development of 3D printing industry, but also effectively alleviate the shortage of oil resources and reduce environmental pollution. In this paper, Epoxy Soybean Oil Acrylate (ESOA) was used as the main raw material, and a series of photosensitive resins for 3D printing were prepared with TEGDMA, IBOA and EM2211. Real time infrared spectroscopy showed that the conversion of double bond ($C=C$) in the resin was between 50% and 80%. And the volumetric shrinkage of the resin was between 5% and 10%. Hardness analysis showed that the resin containing TEGDMA had the highest hardness, reaching 72.5 HA. Thermogravimetric analysis showed that the decomposition temperature of the resin was higher than 250°C. The tensile strength test shows that the fracture tensile strain of the resin containing IBOA reaches 38.9%, and it has great toughness. The flexural strength test showed that the resin containing TEGDMA had the highest flexural modulus and flexural strength, and had higher hardness. The impact strength test showed that the resin containing IBOA had the highest toughness and the resin containing TEGDMA had the lowest absorption energy.

Keywords

3D Printing, Photosensitive Resins, Bio-Based Materials

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

3D 打印技术兴起于 20 世纪八九十年代,并在 21 世纪初开始发展。作为一种新兴制造技术,3D 打印早已成为近年来科技界共同的研究方向,并被称为可能改变世界的第三次工业革命[1]。2012 年,在英国《经济学人》杂志中就已将 3D 打印技术列为第三次工业革命的标志之一[2]。不仅如此,美国总统奥巴马也提出将 3D 打印技术归入国家战略技术,并称之为“未来制造业发展的必然趋势”[3]。从此,3D 打印技术便开始风靡全球,不断影响着人们的生活方式,目前已经衍生出多种新工艺。进入 21 世纪后,3D 打印技术发展迅猛,作为一项先进技术,已经在军工、航空航天、高分子、生物医药、电子制造、建筑、汽车模具雕刻、首饰、考古等领域都有所应用[4]。

虽然 3D 打印技术经过相当一段时间的发展,在许多领域已有广泛的应用,但这项新兴工艺仍存在着一些问题亟待解决,其中的耗材问题便是最为急迫的。近几十年来,随着环境污染的愈加严重以及燃料的大量消耗,石油资源也渐趋枯竭。选用生物基材料代替石油资源,开发并生产环境友好的绿色材料已逐渐成为全世界共同关注的研究热点。生物基材料具有来源广泛、成本低廉、发展潜力大、绿色环保等优点。其中,环氧大豆油就是生物质植物油的一种,其原材料是大豆油,有着来源丰富、价格低廉的特点,且环保无毒、环境负担小,有一定的光和热稳定性[5]。环氧大豆油与丙烯酸经过开环酯化反应后制备出环氧大豆油丙烯酸酯(Epoxidized Soybean Oil Acrylate,简称 ESOA),反应过程的实质是环氧大豆油的环氧基和丙烯酸的羧基进行加成反应[6]。环氧大豆油丙烯酸酯作为一种光敏预聚体,含有大量不同的官能团,如环氧基和羰基,有着能耗低、污染小等优点,在光固化 3D 打印中具有良好

的应用前景。

本研究以环氧大豆油丙烯酸酯为树脂为主要单体，以三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、丙烯酸异冰片酯(IBOA)和乙氧化 1,6-己二醇二丙烯酸酯(EM2211)为稀释剂，以(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO)为光引发剂制备了一系列生物基 3D 打印用光敏树脂，研究了它们官能团转化率、体积收缩率和拉伸性能等理化性能。与传统的 3D 打印用光敏树脂相比，本研究所制备的生物基 3D 打印用光敏树脂具有更好的可再生性与环境友好性，也更安全环保，具有良好的应用价值。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

环氧大豆油丙烯酸酯(ESOA)，98.5%，新力美科技有限公司；三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)，98%，上海阿拉丁生化科技有限公司；乙氧化 1,6-己二醇二丙烯酸酯(EM2211)，99%，长兴特殊材料(珠海)有限公司；丙烯酸异冰片酯(IBOA)，99%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司，(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO) 98%，Adamas-beta 试剂有限公司。

2.2. 实验仪器

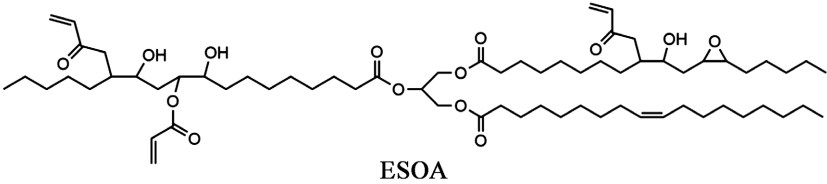
电子天平，XH1002，成都信赛克仪器仪表研究所；电子密度计，XF-120GY，厦门雄发仪器仪表有限公司；傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet6700 美国热电 Nicolet 公司；热分析仪，STA6000，美国 PerkinElmer 公司；邵氏硬度计，LX-A 温州莱泽气动科技有限公司；微机控制电子万能试验机，CMT6104，美国斯工业系统(中国)有限公司；摆锤式冲击试验机，ZBC7251-B，美国斯工业系统(中国)有限公司；光固化 3D 打印机，Photon Mono，深圳市纵维立方科技有限公司。

2.3. 光敏树脂的制备

在常温下，在 50 mL 的黑色塑料杯中将环氧大豆油丙烯酸酯、烯类单体和引发剂按照表 1 所述质量分数混合，在常温搅拌 50 min 至样品全部溶解，接着静置 30 min 以除掉气泡，即可得到浅黄色透明状的生物基光敏树脂。组成生物基光敏树脂各组分的结构如图 1 所示。

Table 1. Composition of bio-based photosensitive resin
表 1. 生物基光敏树脂配方

树脂	原料配比(质量百分比)				
	m(ESOA)/wt%	m(TEGDMA)/wt%	m(IBOA)/wt%	m(EM2211)/wt%	m(TPO)/wt%
ESOA-TEGDMA	69.3	29.7	0	0	1
ESOA-IBOA	69.3	0	29.7	0	1
ESOA-EM2211	69.3	0	0	29.7	1



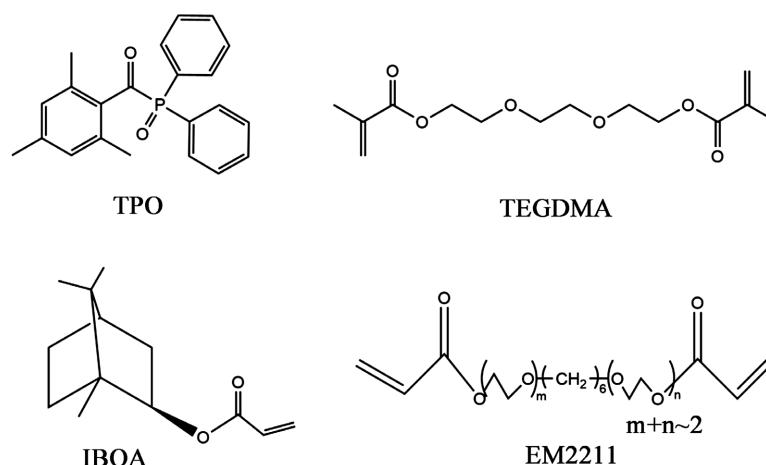


Figure 1. The chemical structure of monomers, photo initiator and stabilizer in this study
图 1. 本研究中单体、光引发剂和稳定剂的化学结构

2.4. 结构分析与性能测试

2.4.1. 官能团转化率

本实验采用傅里叶红外光谱仪对生物基光敏树脂进行实时红外的测试。在压好的 KBr 片上加入少量生物基光敏树脂，进行实时红外测试。实验采用的扫描范围为 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} ，扫描次数为 1 次，分辨率为 4 cm^{-1} ，同时使用点光源机(光源波长为 365 nm)照射 60 s ，实时监测双键($\text{C}=\text{C}$)在 1600 cm^{-1} 和羰基($\text{C}=\text{O}$)在 1750 cm^{-1} 附近红外特征吸收峰的面积变化，通过公式(2.1)可以计算得到双键的转化率。

$$D = \frac{(A_{\text{fun}}/A_{\text{C=O}})_0 - (A_{\text{fun}}/A_{\text{C=O}})_t}{(A_{\text{fun}}/A_{\text{C=O}})_t} \quad (1)$$

式中： D ——双键($\text{C}=\text{C}$)的转化率；

A_{fun} 和 $A_{\text{C=O}}$ ——是官能团的吸收峰面积($\text{C}=\text{C}$ 双键在 1600 cm^{-1} 处的吸收峰；和羰基在 1750 cm^{-1} 处的吸收峰)； $(A_{\text{fun}}/A_{\text{C=O}})_0$ ——初始无光照时的双键($\text{C}=\text{C}$)相对于羰基($\text{C}=\text{O}$)的峰面积，单位为 1； $(A_{\text{fun}}/A_{\text{C=O}})_t$ ——光照 t 秒后的双键($\text{C}=\text{C}$)相对于羰基($\text{C}=\text{O}$)的峰面积，单位为 1。

2.4.2. TGA 测试

把生物基光敏树脂固化后的材料研磨成粉末，取少量的粉末样品于铝坩埚中，放入热分析仪进行测试。采用氮气气氛保护，温度范围为 $25^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ ，升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2.4.3. 体积收缩率测试

本实验中，通过分别测定生物基光敏树脂在固化前液体的密度和固化后的固体的密度，通过公式(2)计算，得到体积收缩率(Volume Shrinkage Ratio)。

$$\Delta V = \frac{\rho_s - \rho_t}{\rho_t} \times 100\% \quad (2)$$

式中： ρ_s ——复合材料固化前液体的密度，单位： g/cm^3 ； ρ_t ——复合材料固化后固体的密度，单位： g/cm^3 。

2.4.4. 拉伸强度测试

通过 3D 打印机打印符合国家标准(GB/T 1040.2-2006)的哑铃型拉伸样条，使用电子万能拉力试验机按照 ASTM-D638 进行拉力测试，拉伸速度为 $10\text{ mm}/\text{min}$ ，每组平行测试 5 次后取平均值。

2.4.5. 弯曲性能测试

通过 3D 打印机打印符合国家标准(GB/T 9341-2008)的弯曲样条, 然后使用电子万能拉力试验机进行弯曲测试, 测试树脂的弯曲强度。把试样支撑成横梁, 在跨度中心以恒定速度进行三点弯曲, 直到发生断裂或形变。所用试样的尺寸为 80.0 mm × 10.0 mm × 4.0 mm, 每组平行测试 5 次后取平均值。

2.4.6. 冲击强度测试

通过 3D 打印机打印符合国家标准(GB/T 1043.1-2008)的冲击试样, 然后使用摆锤式冲击试验机进行冲击测试, 以测试树脂样条的冲击强度。测试冲击强度前, 在试验机上输入样条固定的厚度和宽度, 将试样水平置于支架台, 按下按钮落下摆锤, 并记录数据。标准试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 每组平行测试 5 次。冲击强度按式(3)计算。

$$\sigma_k = \frac{A}{b \cdot h} \quad (3)$$

式中: σ_k ——冲击强度, 单位: 千焦每平方米(kJ/m²)或是兆帕(MPa);

A ——试样被摆锤冲断时消耗的能量, 单位: 焦耳(J);

b ——试样中间部分的宽度, 单位: 毫米(mm);

h ——试样中间部分的厚度, 单位: 毫米(mm)。

2.4.7. 硬度测试

本实验采用邵氏硬度计, 按照国家标准(GB 2411-1980), 把样条置于测定架的试样平台上, 使压针头离试样边缘至少 12 毫米, 平稳而无冲击地使硬度计在下压板与试样完全接触后 1 秒内读数。每组平行测量 5 次, 并计算平均值。

3. 结果与讨论

3.1. 官能团转化率分析

三种树脂的双键峰在光照时间下的转化率如图 2 所示。可以从图中看出, 三种树脂的双键(C=C)转化率经过约 30 s 后基本趋于稳定, 树脂 ESOA-IBOA 的双键(C=C)转化率为 70%, 树脂 ESOA-EM2211 的双键(C=C)转化率为 72%, 而树脂 ESOA-TEGDMA 的双键(C=C)转化率为 55%。原因是丙烯酸酯单体经光引发剂 TPO 作为自由基光引发剂, 通过特定波长的紫外光光照后, 发生自由基式聚合, 导致体系的黏度迅速增大, 严重阻碍双键进一步聚合, 导致树脂双键转化率较低[7]。

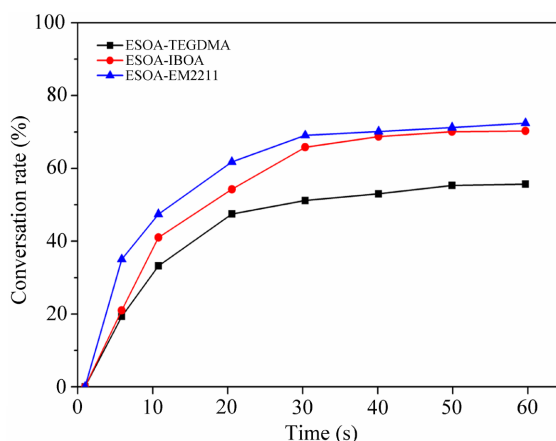


Figure 2. C=C double bond conversion under light irradiation
图 2. C=C 双键随光照时间的转化率

3.2. 体积收缩率测试

由表 2 中的数据可以得知，无论是液体还是固体的密度，树脂 ESOA-TEGDMA 密度都是最大，树脂 ESOA-IBOA 密度都是最小。但是通过公式(2)计算得出的结果发现：三种树脂的固化后密度都比固化前密度高，原因可能是因为分子在固化过程中形成共价键，分子间力变为共价键力，使分子间距变小，密度增大[8]。其中树脂 ESOA-EM2211 的体积收缩率最小，说明三种烯类单体中 EM2211 能有效降低树脂收缩率，在打印出的模型精度最高。

Table 2. The volumetric shrinkage of the resins
表 2. 树脂的体积收缩率

树脂	固化前密度(g/d)	固化后密度(g/d)	体积收缩率(%)
ESOA-TEGDMA	1.06 ± 0.001	1.13 ± 0.004	7.13
ESOA-IBOA	1.03 ± 0.001	1.09 ± 0.001	6.09
ESOA-EM2211	1.05 ± 0.003	1.11 ± 0.004	5.71

3.3. 拉伸强度测试

图 3 为打印后样条的应力 - 位移曲线。树脂 ESOA-EM2211 的杨氏弹性模量和断裂伸长率较低，说明树脂硬度较低，且拉伸强度和最大力都比树脂 ESOA-TEGDMA 低，说明加入 EM2211 后的树脂较软和脆；而树脂 ESOA-TEGDMA 和 ESOA-IBOA 的杨氏弹性模量较高，拉伸强度较大，树脂不易发生形变，但树脂 ESOA-IBOA 的断裂拉伸应变比树脂 ESOA-TEGDMA 大，断裂拉伸应变达到 38.9%，说明树脂 ESOA-TEGDMA 硬度最大，但树脂 ESOA-IBOA 的强度高，且不易断裂。可能是因为 IBOA 的双键通过自由基聚合与 ESOA 共聚后，其酯烷氧基部分为巨大的非极性二环烷基，给聚合物链产生了较强的空间位阻保护，从而增加树脂的柔韧性，使得分子在外力作用下，能够发生较很大的形变[9]。

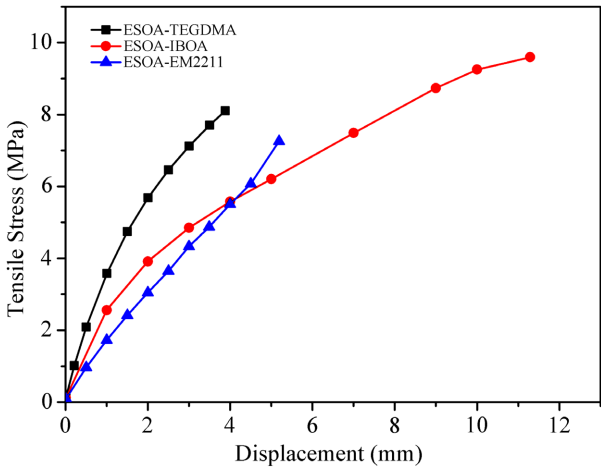


Figure 3. The tensile stress-strain curves of the cured resin
图 3. 各树脂的拉伸应力 - 位移曲线

3.4. 弯曲性能测试

弯曲强度在一定程度上也能够体现出树脂性能的好坏。对三种树脂样条的弯曲性能进行测试，可以看

出树脂 ESOA-TEGDMA 的弯曲模量和弯曲强度大大高于另外两种树脂，从相应的应力 - 位移曲线图 4 出可以看到树脂 EASO-TEGDMA 抗弯曲形变能力大，不易产生形变。

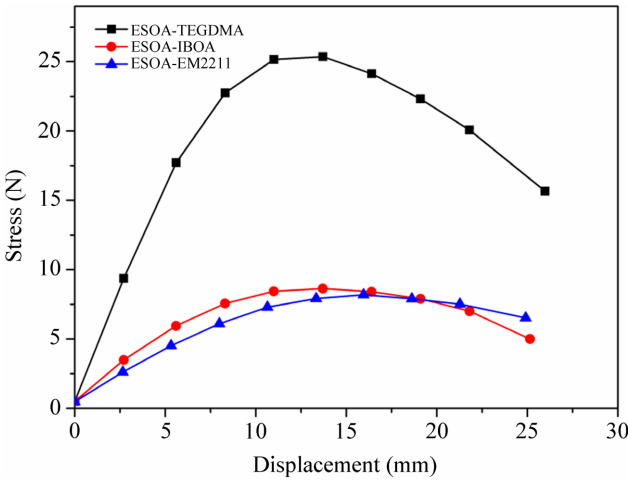


Figure 4. The bending stress-strain curves of the cured resin
图 4. 各树脂的弯曲应力 - 位移曲线

3.5. 冲击强度测试

对树脂样条的冲击强度测试结果如表 3 所示。对比三种试样，可以看出在三种树脂中，韧性排列大小为：ESOA-IBOA > ESOA-EM2211 > ESOA-TEGDMA。在相同条件下，ESOA-IBOA 的冲击功最大，说明树脂 ESOA-IBOA 在形变和断裂过程中吸收能量能力越强，更不容易发生断裂[10]。

Table 3. The impact properties of each resin
表 3. 各树脂的冲击性能

树脂	吸收功(J)	韧性(J/m)	冲击强度(KJ/m ²)
ESOA-TEGDMA	0.060 ± 0.007	233.41 ± 10.33	0.02 ± 0.0004
ESOA-IBOA	0.077 ± 0.006	288.66 ± 5.76	0.04 ± 0.0003
EASO-EM2211	0.074 ± 0.013	236.97 ± 3.87	0.47 ± 0.0007

3.6. 硬度分析

表 4 为使用邵氏硬度计对树脂的硬度测试数据，对比三种树脂，可以看出 ESOA-IBOA 和 ESOA-EM2211 的硬度相差不大，ESOA-TEGDMA 的硬度值最高，达到 72.5 HA。原因可能是由于烯类单体 TEGDMA 在与 ESOA 交联后，形成了刚性骨架结构，使树脂对外力抵抗作用较强，因此树脂 ESOA-TEGDMA 的硬度和抗形变能力显著提高[11]。

Table 4. Hardness test data
表 4. 各树脂的硬度

树脂	ESOA-TEGDMA	ESOA-IBOA	ESOA-EM2211
硬度(HA)	72.5 ± 0.3	56.7 ± 1.0	55.5 ± 0.5

3.7. 热失重测试分析

热失重分析是观察材料在温度变化过程中材料本身质量变化的一种方法,也是材料耐热性能测试比较通用的一种检测方法[12]。树脂 ESOA-TEGDMA, ESOA-IBOA 和 ESOA-EM2211 的 TG 和 DTG 曲线如图 5 所示。由图中可以得出,三个体系的热失重温度均在 250℃~470℃ 范围内, ESOA-TEGDMA 树脂失重质量为 5% 时的温度为 281.19℃,失重温度为 405.76℃,质量变化为 95.53%; ESOA-IBOA 光敏树脂失重质量为 5% 时的温度为 282.87℃,失重温度为 393.98℃,质量变化为 95.27%; ESOA-EM2211 光敏树脂失重质量为 5% 时的温度为 326.62℃,失重温度为 410.37℃,质量变化为 95.93%。由此可见,树脂在 250℃ 下均能保持良好的热稳定性,其中,树脂 ESOA-EM2211 的耐热性能最高,可能是由于交联密度大,耐热性能增加。在 260℃~410℃ 的时候出现急剧失重现象,可能是由于长链中 C-C 键的断裂[13]。

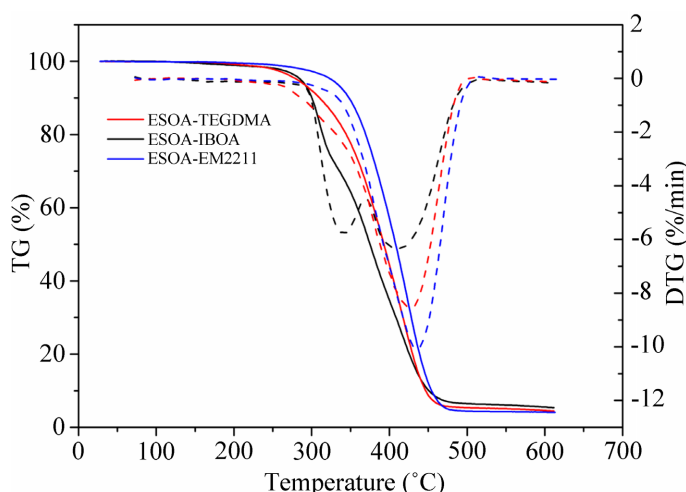


Figure 5. TG and DTG curves of the cured resins

图 5. 树脂的 TG 和 DTG 曲线图

4. 结论

本文基于生物基材料环氧大豆油丙烯酸酯(ESOA),分别与烯类单体三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA),丙烯酸异冰片酯(IBOA)和乙氧化 1,6-己二醇二丙烯酸酯(EM2211)按一定比例配置出一系列生物基光敏树脂。初步探索光敏树脂的官能团转化率、体积收缩率、机械性能强度和硬度的影响。实验结果表明,树脂 ESOA-TEGDMA 的弯曲模量相较另外两种树脂增加 323.49 MPa,杨氏弹性模量达到 103.77 MPa,硬度达到 72.58 HA,有着较大的硬度和抗弯曲变形能力。树脂 ESOA-IBOA 在拉伸测试中断裂拉伸应变比另外两种树脂增加 20.26%,在拉伸测试中韧性增加 55.25 J/m,官能团转化率达到 70%,有着较高的柔韧性,不易发生断裂。树脂 ESOA-EM2211 的官能团转化率达到 72%,耐热性好,打印精度高,但对比于另外两种树脂,硬度较小,脆度较大。本文为以环氧大豆油丙烯酸酯为生物基材料合成的光敏树脂提供参考。

基金项目

国家自然科学基金项目(21805125),岭南师范学院大学生创新创业项目(1240)。

参考文献

- [1] 黄健, 姜山. 3D 打印技术将掀起“第三次工业革命”[J]. 新材料产业, 2013(1): 62-67.

- [2] 杰里米·里夫金, 张一萌. 第三次产业革命[J]. 国际研究参考, 2013(6): 31-34.
- [3] 袁志彬. 3D 打印的发展趋势和政策建议[N]. 东方早报, 2013-05-21(11).
- [4] 王硕, 宋胜利. 浅析 3D 打印技术及其优势[J]. 中小企业管理与科技(下旬刊), 2020(4): 160-161.
- [5] 陈赛艳, 文静, 王金茹, 卢蓉, 周末. 环氧大豆油丙烯酸酯的合成工艺[J]. 包装工程, 2019, 40(11): 117-122.
- [6] 李勇, 巴发海, 许鹤君. 3D 打印技术的发展和挑战[J]. 理化检验(物理分册), 2018, 54(11): 799-804+825.
- [7] 余彪, 邱雪群, 张军, 等. 基于硫醇/甲基丙烯酸酯的 3D 打印用光敏树脂的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(2): 39-44+149.
- [8] 李聪, 袁妍, 刘仁, 等. 低收缩率光固化反应研究进展[J]. 涂料工业, 2017, 47(6): 81-87.
- [9] He, J.W., Sufyan, G., Vallittu, P.K., et al. (2018) Effect of Low-Shrinkage Monomers on the Physicochemical Properties of Experimental Composite Resin. *Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica*, **4**, 30-37. <https://doi.org/10.1080/23337931.2018.1444488>
- [10] Zhao, T.T., Yu, R., Li, X.P., et al. (2018) 4D Printing of Shape Memory Polyurethane via Stereolithography. *European Polymer Journal*, **101**, 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.02.021>
- [11] Barszczewska-Rybarek, I.M. (2009) Structure-Property Relationships in Dimethacrylate Networks Based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. *Dental Materials*, **25**, 1082-1089. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.01.106>
- [12] 袁金慧. 特种光缆用 UV 固化芳纶涂层的研制[D]: [硕士学位论文]. 淮南: 安徽理工大学, 2006.
- [13] Behera, D. and Banthia, A.K. (2008) Synthesis, Characterization, and Kinetics Study of Thermal Decomposition of Epoxidized Soybean Oil Acrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, **109**, 2583-2590. <https://doi.org/10.1002/app.28350>