

羧基丙烯酸树脂 3D 打印粉末材料的制备及分析

聂建华¹ 程 江² 杨卓如² 吴皎皎² 王 俊¹

(1. 中山职业技术学院, 中山 528404; 2. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘 要 以甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)以及丙烯酸丁酯(BA)为原料,通过溶液聚合法制备羧基丙烯酸树脂,再以其作为 3D 打印粉末材料,并以稀碱溶液作为粘接溶液,经 3D 打印制备实体成品。分别考察了 MAA 用量、树脂相对分子质量以及粉末材料配方对 3D 打印成品性能的影响规律,确定了树脂最优合成工艺与粉末材料最优配比。最优条件下,3D 打印成品的弯曲强度为 9.4MPa、抗压强度为 26.7MPa,满足不同的应用需求。

关键词 三维打印,粉末材料,粘接溶液,丙烯酸树脂

Preparation and analysis of carboxyl acrylic resin as prototyping powder for three dimensional printing

Nie Jianhua¹ Cheng Jiang² Yang Zhuoru² Wu Jiaojiao² Wang Jun¹

(1. Zhongshan Polytechnic, Zhongshan 528404; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract The carboxyl acrylic resin used as prototyping powder for three dimensional printing (3DP) was copolymerized by solution polymerization from MAA, MMA and BA. Afterwards 3DP production was prepared from prototyping powder and dilute alkali used as adhesive solution. The effects of MAA dosage, the molecular weight of resultant resin and formula of prototyping powder on the properties of 3DP production were investigated separately, and the optimum synthetic conditions and the optimum ratio of prototyping powder were determined. The flexural strength and compressive strength of optimum 3DP production were 10.2MPa and 27.7MPa respectively, which met application requirement under some different occasions.

Key words three dimensional printing, prototyping powder, adhesive solution, acrylic resin

3D 打印(Three Dimensions Printing, 三维打印)技术是现代制造技术一次质的飞跃,堪称“第三次工业革命”核心,已被欧美发达国家广泛应用于航空航天、工业制造、生物医学等领域^[1-3]。严格意义上的 3D 打印技术是基于“离散/堆积”原理,通过喷墨打印方式,将粘接溶液选择性地喷洒在粉末材料表面,主要依靠粘接溶液对粉末材料颗粒表面进行粘接,从而制得实体成品。即使是粘接溶液起到有效胶粘作用,粉末材料颗粒之间相互作用仍旧比较微弱,因而从根本上导致 3D 打印成品粘接强度低,导致其应用范围受到较大限制;这一点是 3D 打印技术固有属性,也是当前最大的技术瓶颈之一^[4-5]。国外现有商业化打印材料是经过特殊处理的淀粉、聚乳酸、蒙脱石等,不仅价格相当昂贵,而且还有意

识地进行一定程度的技术封锁。因此,开发具有自主知识产权的成本低廉、高粘接强度的打印材料具有重要意义。鉴于此,本研究以丙烯酸酯单体为原料,采用溶液聚合方法制备羧基丙烯酸树脂,并将其用作粉末材料,同时以稀碱溶液为粘接溶液;通过考察单体用量等因素对打印成品的影响规律,从而制得适合打印高粘接强度产品的打印材料。

1 实验部分

1.1 主要化学试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;甲基丙烯酸(MAA)、偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,天津市大茂试剂有限公司;硅酸铝镁,牌号 Neusilin FH2,工业级,日本

基金项目:广东省公益研究与能力建设科技项目(2015A010104003);中山市社会公益科技研究项目(2017B11118)

作者简介:聂建华(1984-),男,硕士,工程师、实验师,主要从事高性能 3D 打印材料等特种功能材料的开发及打印成型机制研究。

富士化学公司。

1.2 树脂制备与结构表征

1.2.1 树脂合成反应过程

在装有温度计、冷凝管、电动搅拌机的四口烧瓶中,首先加入无水乙醇和 1/3 引发剂 AIBN,然后将反应体系升温至 $(85\pm 1)^{\circ}\text{C}$,再缓慢滴入已混合均匀的混合单体与 2/3 AIBN;控制滴加时间为 1~1.5h,滴定完毕并保温反应 3~4h;然后停止加热,并将无水乙醇通过蒸馏方式回收使用;最后将产物在真空干燥箱中室温下干燥至恒重,即制得羧基丙烯酸树脂,并以其作为 3D 打印粉末材料。

树脂合成反应基础配方如下:MAA 20 份, MMA 40 份, BA 40 份。其中,反应体系中混合单体总质量分数为 40%, AIBN 占混合单体总质量 2%。

1.2.2 树脂分析表征

数均分子量 M_n 测试:采用 Waters1515 凝胶渗透色谱仪(色谱系统为 Waters 1515 泵,配用 R2414 型示差检测器)测定树脂相对分子质量;流动相为四氢呋喃,流速为 1mL/min。

红外光谱分析:将树脂粉末以 KBr 压片法制样,采用 370 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)进行 FT-IR 分析表征(测试范围为 400~4000 cm^{-1} ,定位精度为 4 cm^{-1})。

1.3 粉末材料配制、3D 打印参数设置及打印成品性能检测

将羧基丙烯酸树脂和流动助剂硅酸铝镁在研钵中研磨均匀,然后筛分并收集 60~75 μm 的粉末作为 3D 打印粉末材料。将粉末材料和稀碱溶液(0.01mol/L NaOH)分别装入 Z 310 型 3D 打印机(美国 Z Corporation 公司)的供粉缸和墨盒中,在室温下进行打印操作。打印完毕,静置 4~5h 后取出并老化 24h,即制得实体产品。打印参数:饱和度 0.7、层厚 0.175mm、打印时间 35s。

弯曲强度测试:首先打印制得规格为 80mm×10mm×4mm 的成品,再利用 CMT-6104 型万能试验机(美国 MTS 公司)进行三点法测试。

抗压强度测试:首先打印制得规格为 40mm×40mm×30mm 的成品,再利用 WHY 3000 微机控制全自动压力试验机(上海华龙测试仪器有限公司)进行测试。

耐水性测定:首先打印制得规格为 120mm×25mm×0.2mm 的成品,再根据 GB/T 1733—1993《漆膜耐水性测定法 常温浸水法》对打印成品的耐

水性进行评级。

2 结果与讨论

2.1 MAA 用量对打印成品强度的影响

保持其他条件不变,改变 MAA 用量,打印成品的强度和耐水性检测结果如表 1 和图 1 所示。

表 1 MAA 用量对打印成品耐水性的影响

MAA 用量/份	10	15	20	25	30
耐水性	无变化	无变化	无变化	略有失光	出现膨松、变黄

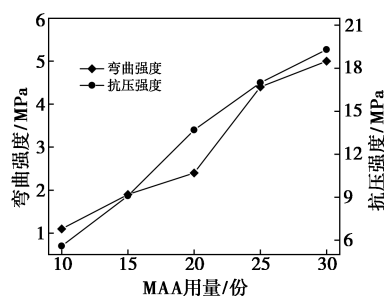


图 1 MAA 用量对打印成品性能的影响

由图 1 可知,随着 MAA 用量增加,打印成品的弯曲强度和抗压强度逐渐变大,而耐水性缓慢变差。当稀碱溶液喷洒在粉末材料表面,首先羧基丙烯酸树脂颗粒表面被稀碱溶液润湿;因为树脂分子链上—COOH 逐渐生成强水溶性—COONa,所以树脂分子链在水分子作用下逐渐舒展开来,已处于溶胀状态的树脂颗粒彼此之间通过树脂分子链的互相缠绕而紧密粘接在一起,直至最终形成实体成品^[6-7]。

MAA 主要功能是赋予树脂一定数量—COOH,其用量越多,则树脂中—COOH 数量越多,导致树脂分子链之间缠绕程度越大,树脂颗粒之间的粘接力越大,因此打印成品的弯曲强度和抗压强度越大。但是,树脂中—COOH 越多,打印成品的吸水性越强,耐水性变差。综合考虑强度和耐水性,MAA 最佳用量为 25 份。

2.2 树脂相对分子质量对打印成品的影响

固定 MAA 用量为 25 份,保持其他条件不变,改变引发剂 AIBN 用量(占混合单体总质量的质量分数),树脂相对分子质量和打印成品的强度检测结果如表 2 和图 2 所示。

表 2 AIBN 用量对树脂相对分子质量的影响

$w(\text{AIBN})/\%$	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
数均分子量 $M_n/\times 10^4$	1.52	1.46	1.17	1.03	0.98

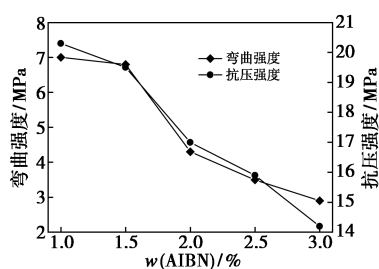


图 2 AIBN 用量对打印成品性能的影响

由表 2 和图 2 可知,随着 AIBN 用量增加,树脂数均分子量和打印成品强度逐渐降低。这是因为 AIBN 用量越多,其分解出的活性自由基越多,导致分子链数量增加,从而使树脂分子链变短(即相对分子质量变小);此时打印成型过程中树脂分子链缠绕程度降低,导致树脂颗粒之间粘接力减小,直接造成打印成品强度变差。但是,AIBN 用量过少,自由基的生成速率、活性中心以及分子链数量减小,导致单体转化率显著降低。综合考虑强度和单体转化率,AIBN 最优用量为 1.5%。

2.3 树脂结构表征

综上所述,树脂合成最优工艺参数:MAA 用量为 25 份、AIBN 用量为 1.5%;最优条件下所制备的羧基丙烯酸树脂的 FT-IR 谱图如图 3 所示。

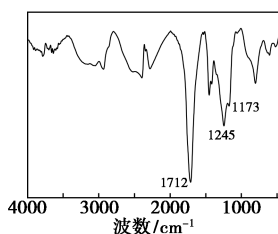


图 3 羧基丙烯酸树脂优化产物的 FT-IR 谱图

从图 3 可知:1712cm⁻¹处为酯基 C=O 伸缩振动的特征吸收峰;1245cm⁻¹和 1173cm⁻¹处为树脂中 C—O—C 键伸缩振动,是丙烯酸树脂的特征谱带;而 1620~1680cm⁻¹处(对应丙烯酸单体中 C=C)伸缩振动的吸收峰全部消失,表明 MAA/MMA/BA 成功共聚^[8-10]。

2.4 粉末材料配方优化

保持其他条件不变,羧基丙烯酸共聚树脂中加入不同量的流动助剂硅酸铝镁,打印成品的强度检测结果如图 4 所示。

由图可知,随着粉末材料中硅酸镁铝用量的增加,打印成品的强度先缓慢增加,然后逐渐降低。硅酸镁铝主要功能是提高树脂颗粒的流动性,不仅有效提高打印时铺粉效果和成型精度,而且能够增加

打印成品的密度和孔隙率,从而一定程度地提高粘接力。因此,在一定范围内,硅酸铝镁用量越多,打印成品的强度越大^[6,11]。但是,硅酸铝镁用量过多,主要起粘接作用的丙烯酸树脂含量则相对减少,直接导致打印成品的强度降低^[12-13]。因此,硅酸铝镁最优用量为 6%,此时打印成品弯曲强度为 9.4MPa,抗压强度为 26.7MPa。

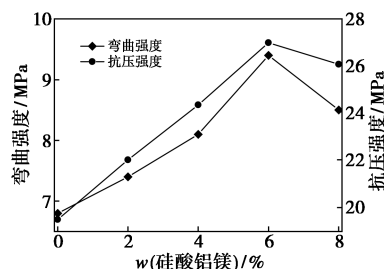


图 4 硅酸铝镁用量对打印成品性能的影响

3 结论

通过溶液聚合法合成制备了 MAA/MMA/BA 共聚丙烯酸树脂,分别考察 MAA 用量、树脂相对分子质量以及流动助剂的用量对打印产品强度和耐水性的影响规律,确定了树脂最优合成工艺参数与粉末材料最优配比:MAA 用量为 25 份、 $w(\text{AIBN})$ 为 1.5%、 $w(\text{硅酸铝镁})$ 为 6%。最优条件下 3D 产品的弯曲强度和抗压强度分别达到 9.4MPa、26.7MPa,满足不同应用需求,打印成品性能基本达到国外同类产品性能。

参考文献

- [1] Dimitrov D, Schreve K, Beer N de. Advances in three dimensional printing-state of the art and future perspectives[J]. Rapid Prototyping Journal, 2006, 12(3): 136-147.
- [2] 聂建华, 李洲祥, 林跃华. SLS 工艺三维打印用高性能快速成型粉末材料和粘接溶液的研制[J]. 塑料工业, 2014, 42(2): 60-63.
- [3] Ben U, Duane S, Rhonda A, et al. A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP)[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2008, 10(2): 96-104.
- [4] Hashmi M S J, Yilbas B S, Naher S. Three dimensional printing for casting applications: a state of art review and future perspectives[J]. Advanced Materials Research, 2010, 83-86: 342-349.
- [5] B-J de Gans, Duineveld P C, Schubert U S. Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments[J]. Advanced Materials, 2004, 16(3): 203-213.

(下转第 244 页)