

# 探针组分对紫外光固化材料表面性能的影响

王德海 骆燕 蔡延庆

(浙江工业大学化学工程与材料学院 杭州 310014)

**摘要** 光固化快速成型技术 (Stereolithography, SL) 采用材料逐层固化累加法来形成三维实体模型, 因此固化材料的表面性质对层与层之间的结合力有着非常大的影响。为了研究环氧丙烯酸酯类紫外光固化材料所形成表面的性质及影响因素, 通过使用探针组分, 对固化涂层进行接触角的测定和表面能的计算, 并用衰减全反射-傅立叶变换红外光谱 (Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared, ATR-FTIR) 对固化膜的表面组成进行了表征。结果表明: 固化过程中组分发生了迁移, 其含量由表及里存在分布不均现象, 最终对固化层的表面能产生了影响, 且质量分数为 0.01% 的探针组分含量就能使表面能的变化显得相当敏感 (Deuchem 467 使涂层表面能由  $51.32\text{mJ m}^{-2}$  骤降至  $35.05\text{mJ m}^{-2}$ )。不同结构的探针组分迁移程度有差异, 使涂层表面能发生了不同的改变。同时, 组分的迁移程度也与涂层的两种接触介质 (固化气氛与基材) 的性质有关, 引起涂层气氛面和基材面表面能的较大差异。

**关键词** 涂层, 表面能, 探针组分, 迁移, 衰减全反射-傅立叶变换红外光谱

**中图分类号** TQ314.24, TB303, TB324

紫外光固化技术一个重要的应用就是光固化快速成型技术 (Stereolithography, SL)。它是由计算机辅助设计 (Computer-Aided design, CAD) 模型、激光技术、新型材料等技术相结合制作三维实体的一门新技术, 将传统的“去除”加工改为“增加”加工, 生产方便且周期短<sup>[1]</sup>。其基本工作原理是: 将一个目标零件的形状分解成一个个层面形状, 然后以计算机控制特定波长 (如 325nm) 的紫外激光束, 逐层扫描固化液体光敏树脂, 由各个层面的树脂固化累积成最终的立体目标零件<sup>[2,3]</sup>。SL 法普遍存在的问题是制成品的尺寸精度和力学性能不好。如树脂在固化过程中会引起体积收缩, 造成样件翘曲变形或层间开裂, 甚至使成型过程无法继续进行<sup>[4]</sup>。孙小英等<sup>[1]</sup>通过改进树脂配方来解决这一问题, 如将相对分子质量较大的齐聚物与环氧丙烯酸酯齐聚物混合, 以降低光固化树脂的体积收缩率。谢璇等<sup>[5]</sup>合成了一种光敏树脂稀释剂——长链脂肪烃缩水甘油醚丙烯酸酯, 使体积收缩率减小到 6.78%。也有人采用改进固化工艺的方法: 等高线扫描路径<sup>[6]</sup>、分区域扫描策略<sup>[7]</sup>和二次曝光法<sup>[2]</sup>, 可显著减小成型过程中零件的翘曲变形, 提高尺寸精度。但是, 上述逐层固化实现成型还存在不少问题: 固化层表面性质以及液体树脂在其表面的铺展能力的好

坏, 对固化成品的精度和力学性能起着关键作用, 层与层之间润湿性能不好, 会造成固化误差的累加, 很难得到尺寸精度良好的产品。本工作在配方中引入不同组成结构和含量的探针组分, 采用不同的固化基材和控制固化氛围, 对涂层进行表面能计算和 ATR-FTIR 表征, 就环氧丙烯酸酯类紫外光固化材料表面能的影响因素进行了研究。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验原料

齐聚物: 双酚 A 环氧丙烯酸树脂 621A-80 (Epoxy acrylate, EA), 长兴化学工业股份有限公司; 引发剂: Irgacure 184, 汽巴精化有限公司; 单体: 二缩三丙二醇二丙烯酸酯 (Tripropylene glycol diacrylate, TPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (Trimethylolpropane tricrylate, TMPTA), 均为东莞宏德化学工业公司; 探针组分: BYK®-163、BYK®-331, 杭州凯诺化工有限公司, Deuchem ADP、Deuchem 467、Deuchem 837, 德谦企业股份有限公司; 标准测试液体: 蒸馏水, 杭州洁露纯净水厂; 二碘甲烷, 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司。

浙江省自然科学基金 (Z503236) 资助

第一作者: 王德海, 男, 1963年5月出生, 1990年于中国科学院化学研究所获博士学位, 教授, 主要从事光固化技术方面的研究

收稿日期: 初稿 2006-01-17, 修回 2006-04-21

## 1.2 主要实验仪器与设备

JC2000A 静滴接触角、界面张力测量仪, 上海中晨仪器制造厂; LT2000 型 UV 固化机, 河北蓝天特种灯具发展有限公司; Nexus FTIR 光谱仪及其 ATR 附件, 美国 Nicolet 公司。

## 1.3 实验方法

将齐聚物、引发剂、单体、探针组分(先用丙酮溶解)以一定比例配制成涂料, 在洁净的基材上进行涂布, 湿膜厚度为 30 $\mu\text{m}$ , 然后在高压汞灯下固化。固化氛围为氮气或空气, 采用一玻璃小室, 由进气和排气阀充灌氮气, 用石英玻璃(不吸收紫外光)封口, 形成氮气氛围。固化涂膜的接触角测定如下: 将标准液滴水 and 二碘甲烷润湿固化材料的气氛面和基材面(对于基材面, 将涂层从基材上取下, 待测面朝上固定于基材上进行测定), 分别测出它们的接触角, 五组测量取平均值, 并计算表面能。将固化层样品从玻璃基材上取下, 分别对气氛面和基材面做 ATR-FTIR 测试分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同探针组分对紫外光固化涂层表面能的影响

在配好的液体树脂中分别加入质量分数为 0.01% 的上述 5 种探针组分, 在氮气中固化。对固化所得涂层用水和二碘甲烷作为探针物质进行接触角测定, 再由测得的接触角数值计算色散力、极性力以及表面能<sup>[8,9]</sup>:

$$\gamma_S^d = \frac{1}{\gamma_{\text{dim}}^d} \times \left[ \frac{\gamma_{\text{dim}} \times (\cos \theta_{\text{dim}} + 1)}{2} \right]^2 \quad (1)$$

$$\gamma_S^p = \left[ \frac{\gamma_w (\cos \theta_w + 1)}{2} - \frac{\gamma_{\text{dim}} (\cos \theta_{\text{dim}} + 1)}{2} \right] \times \left[ \frac{\gamma_w^d}{\gamma_{\text{dim}}^d} \right]^{0.5} \quad (2)$$

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3)$$

式中:  $\gamma_{\text{dim}}^d$  (二碘甲烷的色散力) = 49.5  $\text{mN m}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{dim}}$  (二碘甲烷的表面张力) = 50.8  $\text{mN m}^{-1}$ ,  $\gamma_w$  (水的表面张力) = 72.8  $\text{mN m}^{-1}$ ,  $\gamma_w^d$  (水的色散力) = 21.8  $\text{mN m}^{-1}$ 。

其表面能与不加探针组分的纯固化树脂(参照)相比较, 结果如图 1。

由图 1 可见, 各探针组分对光固化材料的表面能有不同影响。在 UV 固化涂料中添加 0.01% 的 Deuchem ADP 与 BYK®-163, 材料的表面能略大于对照样品(不加探针组分); 而添加 0.01% 的

BYK®-163、Deuchem 837 与 Deuchem 467, 表面能明显下降。说明不同结构的探针组分导致光固化材料表面的组成及结构的不同, 而这种差异反映为表面能的差别。其中, BYK®-331、Deuchem 837 与 Deuchem 467 分别含有氟、硅类元素, 而含有氟、硅类的树脂能显著降低材料的表面能<sup>[10-12]</sup>。不加探针组分时表面能为 51.32  $\text{mJ m}^{-2}$ , 而添加 0.01% Deuchem 467 后, 材料的表面能降为 35.05  $\text{mJ m}^{-2}$ 。

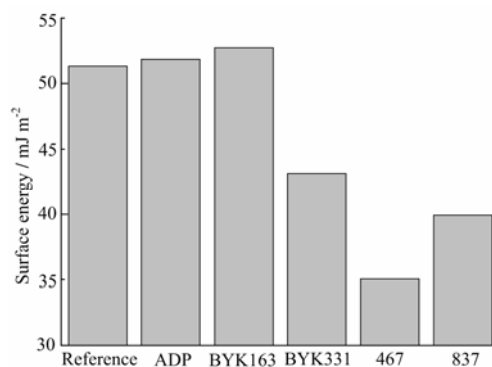


Fig.1 Effect of different probe components on the surface energy of UV cured layers

### 2.2 探针组分含量对紫外光固化涂层表面能的影响

氮气或空气固化氛围下, 改变探针组分的含量得到表面能变化规律, 结果见图 2 和图 3。

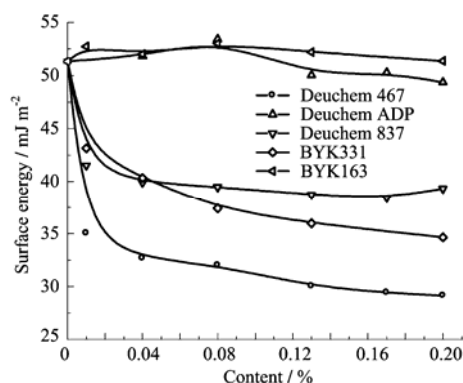


Fig.2 Surface energy of the layers cured in  $\text{N}_2$  with different contents of the probe components

由图 2 可见, BYK®-163 和 Deuchem ADP 的含量的增加, 固化所得材料的表面能大小变化不大, 也与不加组分时差不多。可能因为添加了 BYK®-163 和 Deuchem ADP, 材料的表面组成并未发生很大变化, 或是这两种探针组分并不能起到降低材料表面能的作用。但添加了 BYK®-331、Deuchem 467 与 Deuchem 837 后, 涂层的表面张力明显下降, 且随着探针组分含量的增加, 材料表面

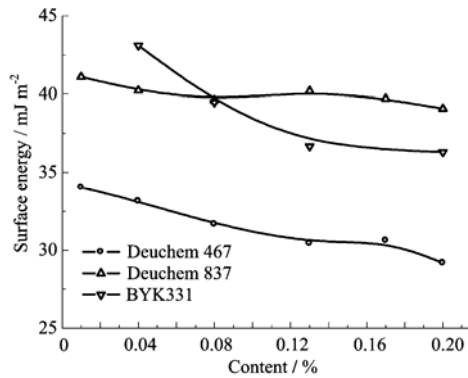


Fig.3 Surface energy of the layers cured in air with different contents of the probe components

能呈下降趋势, 但下降幅度较小。如添加 0.01% 的 Deuchem 467 时, 材料的表面能从原无探针组分的  $51.32 \text{ mJ m}^{-2}$  降到  $35.05 \text{ mJ m}^{-2}$ , 而添加 0.2% 时只从 0.01% 的  $35.05 \text{ mJ m}^{-2}$  降到  $29.14 \text{ mJ m}^{-2}$ 。说明只需少量的 BYK@-331、Deuchem 467 与 Deuchem 837, 就能起到降低紫外光固化材料的表面能的作用。图 3 和图 2 的规律类似, 即随着 BYK@-331、Deuchem 467 与 Deuchem 837 含量的增加, 涂层的表面能呈下降趋势。

另外, 虽然 BYK@-331、Deuchem 467 与 Deuchem 837 含量的变化都能单调地降低光固化涂层的表面张力, 但下降程度有差异。添加 Deuchem 467 的下降幅度最明显, 从原来的  $51.32 \text{ mJ m}^{-2}$  降到  $30 \text{ mJ m}^{-2}$  以下, 其他两种则降为  $30\text{—}40 \text{ mJ m}^{-2}$ 。探针组分对其含量的敏感程度也不一样, 含量较小时, 含氟的探针组分 (Deuchem 837) 可使材料的表面能很快降到较小值, 但随着其含量的增加, 下降趋势变得较为平缓。而含硅组分 (BYK@-331) 对表面能的下降效果则开始不明显, 随后呈较为明显的整体下降趋势。因此, 图 2 和图 3 中含有这两种组分的表面能曲线出现交点。

### 2.3 涂层气氛面和基材面的比较

为考察探针组分是否会使涂层气氛面和基材面表面性质产生差异, 分别将含有 Deuchem 467、Deuchem 837 和 BYK@-331 探针组分 (因为它们对表面能改变程度明显) 的树脂在空气中固化, 测其空气面和玻璃面的表面能 (见图 4)。

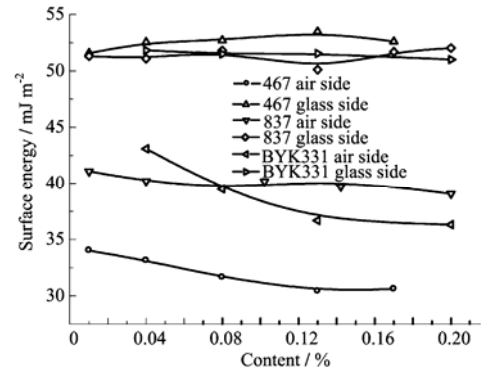


Fig.4 Surface energy of the layer/air and layer/glass interfaces of the layers

由图 4 可见, 空气固化时, 产物两面的表面能相差较大。因为在固化过程中, 表面张力小的组分迁移至涂膜表面, 以降低表面能。BYK@-331、Deuchem 467 与 Deuchem 837 等探针组分能降低材料表面能, 添加后富集在紫外光固化材料的表面, 而材料的基材面所表现出来的性质和不加探针组分时相差不多。也即探针组分的加入只是改变了材料的表面性质, 而材料基材面的性质并无多大改变。

我们还选取聚四氟乙烯作为基材, 比较其与玻璃基材固化所得涂膜的两面表面能。探针组分为 Deuchem 467, 含量为 0.01%, 氮气下固化。表 1 列出了两种不同基材上的固化涂层氮气面和基材面的表面能。

Table 1 Surface energy of the layer/N<sub>2</sub> and layer/substrate interfaces of the layers using glass and PTFE as substrates, respectively

Faces	Surface energy / mJ m <sup>-2</sup>	Dispersion force / mJ m <sup>-2</sup>	Polar force / mJ m <sup>-2</sup>
N <sub>2</sub> side (glass substrate)	35.05	29.72	5.33
Glass side	52.65	45.53	7.12
N <sub>2</sub> side (PTFE substrate)	34.18	31.20	2.97
PTFE side	42.54	34.02	8.52

从表 1 可以看出, 以玻璃为基材时, 紫外光固化材料两个面的表面能相差较大, 而以聚四氟乙烯为基材时, 这种差别相对较小。聚四氟乙烯的表面

能较小, 玻璃的表面能则较大, 故以聚四氟乙烯为基材时, 涂层两接触介质的性质差别小于玻璃基材, 因此探针组分在固化过程中迁移现象不如以玻璃为

基材那样明显, 在涂层中的分布也较均匀。涂层接触介质的性质差别越大, Deuchem 467 在材料中分布越不均匀, 涂层两个面的表面能差异也越大。

## 2.4 红外反射分析

ATR-FTIR 分析可进一步证实探针组分对涂层气氛面和基材面基团分布的影响, 图 5 是 Deuchem 467 含量分别为 0.01% 和 5% 的试样氮气面和玻璃面的 ATR-FTIR 谱。图 5 中, 1100—1000  $\text{cm}^{-1}$  是 Si—O—Si 的特征吸收范围<sup>[13]</sup>, 其中 1103  $\text{cm}^{-1}$  和 1062  $\text{cm}^{-1}$  两吸收峰较为明显, 1252  $\text{cm}^{-1}$  处是 Si—CH<sub>3</sub> 的吸收峰<sup>[14]</sup>, 1729  $\text{cm}^{-1}$  处为环氧丙烯酸树脂中 C=O 的吸收峰<sup>[15]</sup>。将 1180  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰作为基准峰, 比较

上述四特征吸收峰值, 结果见表 2。

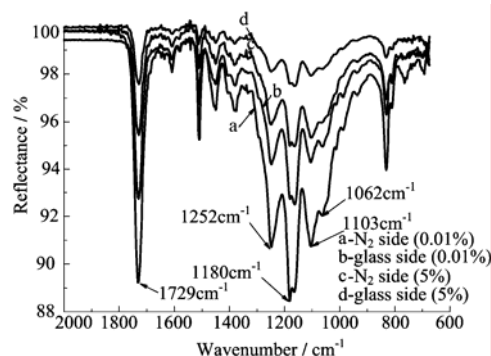


Fig.5 FTIR/ATR spectra of the two contact interfaces of samples containing Deuchem 467 of 0.01% and 5%, respectively (cured in N<sub>2</sub>)

Table 2 Ratios of characteristic peak to the 1180  $\text{cm}^{-1}$  peak of layer/N<sub>2</sub> and layer/glass interfaces

Wave numbers	1103 $\text{cm}^{-1}$	1062 $\text{cm}^{-1}$	1252 $\text{cm}^{-1}$	1729 $\text{cm}^{-1}$
N <sub>2</sub> side (0.01%)	0.80	0.69	0.81	0.93
Glass side (0.01%)	0.78	0.68	0.79	0.99
N <sub>2</sub> side (5%)	0.93	0.80	0.84	0.90
Glass side (5%)	0.86	0.74	0.79	0.99

由表 2 可见, 在 1103  $\text{cm}^{-1}$ 、1062  $\text{cm}^{-1}$  和 1252  $\text{cm}^{-1}$  处, 两种试样峰值均为氮气面的大于玻璃面。峰值强弱可反映对应基团的数量, 也即氮气面的 Si—O—Si 和 Si—CH<sub>3</sub> 含量要大于玻璃面, 而 Deuchem 467 为改性硅氧烷, 其中富含 Si—O—Si 和 Si—CH<sub>3</sub> 基团, 因此两种试样氮气面的 Deuchem 467 含量均大于玻璃面的含量。这就进一步证明了固化过程中探针组分的表面迁移现象, 且含 5% Deuchem 467 的试样, 其氮气面和玻璃面的差异比含 0.01% Deuchem 467 的试样明显, 这说明涂料配方中探针组分含量的增加会使组分向表面迁移的程度增强, 从而两面的基团含量差异会加大。在 1729  $\text{cm}^{-1}$  处, 两种试样的峰值都是氮气面小于玻璃面, 由此可推测: 两种试样的氮气面环氧丙烯酸树脂的含量要小于玻璃面。这恰好印证了前文的讨论, 即探针组分的表面迁移导致了其在涂层中由表及里分布不均, 因此增加了氮气面探针组分的含量, 而相对减少了其环氧丙烯酸树脂的含量。

## 3 结论

UV 固化材料表面/界面性质的研究, 不仅对材料表面设计具有重要作用, 而且对于解决光固化快

速成型中的层间作用力和结合问题, 以及提高产品力学性能和尺寸精度等都具有积极意义。通过以上研究我们发现, 探针组分的种类和含量, 以及不同的基材和环境等因素都会影响光固化材料的表面性能。以下是所得结论:

(1) 固化过程中组分发生了迁移, 从而涂层中其含量由表及里存在分布不均现象。其中气氛面的探针组分含量大于基材面的含量。且配方中探针组分含量的增加会使气氛面和基材面的基团含量差异更大。

(2) 固化时组分的迁移程度与其组成结构有关, 即不同结构的组分会对光固化材料表面能产生不同影响。其中一些含氟、硅类组分, 如 Deuchem 467、Deuchem 837 与 BYK®-331 能明显地降低涂膜表面能, 且只需加 0.01% 效果便很大。若再增加探针组分含量, 表面能下降幅度会减小。

(3) 固化膜的两种接触介质(固化气氛与基材)的性质也会影响探针组分的迁移程度, 从而引起涂层气氛面和基材面表面能的较大差异。且当涂层的两种接触介质(固化气氛和基材)的性质差别越大时差异越大。

## 参考文献

- 1 孙小英, 曹瑞军, 范圣强. 西安交通大学学报, 2002, **36**(7):765-767  
SUN Xiaoying, CAO Ruijun, FAN Shengqiang. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2002, **36**(7): 765-767
- 2 马雷, 李涤尘, 段玉岗, 等. 西安交通大学学报, 2001, **35**(1): 57-61  
MA Lei, LI Dichen, DUAN Yugang, *et al.* Journal of Xi'an Jiaotong University, 2001, **35**(1): 57-61
- 3 Luan B, Liu X Y, Nagata J, *et al.* Surface and Coatings Technology, 2005, **192**(2-3): 323-330
- 4 李彦生. 机械科学与技术, 2001, **20**(3): 417-420  
LI Yansheng. Mech Sci Technol, 2001, **20**(3): 417-420
- 5 谢璇, 莫健华, 黄树槐, 等. 材料科学与工艺, 2004, **12**(3):238-241  
XIE Xuan, MO Jianhua, HUANG Shuhuai, *et al.* Mater Sci Technol, 2004, **12**(3): 238-241
- 6 Huang Y M, Jeng J Y, Jiang C P. J Mater Process Technol, 2003, **140**(1-3 SPEC): 191-196
- 7 赵万华, 李涤尘, 卢秉恒. 西安交通大学学报, 2001, **35**(7): 705-709  
ZHAO Wanhua, LI Dichen, LU Binheng. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2001, **35**(7): 705-709
- 8 Owens D, Wendt R. J Appl Polym Sci, 1969, **13**(8): 1741-1747
- 9 Asif A, Huang C, Shi W. Polym Adv Technol, 2003, **14**(9): 609-615
- 10 Grundke K, Michel S, Osterhold M. Progress in Organic Coatings, 2000, **39**(2-4): 101-106
- 11 Sangermano M, Bongiovanni R, Malucelli G, *et al.* J Appl Polym Sci, 2003, **89**(6): 1524-1529
- 12 Wulf M, Uhlmann P, Michel S, *et al.* Progress in Organic Coatings, 2000, **38**(2): 59-66
- 13 SUN Qiuju, ZHANG Baoyan, JIA Yinggang, *et al.* J Appl Polym Sci, 2005, **97**(3): 1196-1201
- 14 ZOU Mingxuan, HUANG Fangzhi, NIE Jun, *et al.* Polym Int, 2005, **54** (6): 861-869
- 15 DAI Qiu, WU Dazhen, ZHANG Zhicheng, *et al.* Polymer, 2003, **44**(1): 73-77

## Effect of the probe components on the surface properties of the UV cured materials

WANG Dehai LUO Yan CAI Yanqing

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

**ABSTRACT** Stereolithography (SL) is a process in which the 3D object is finished by the layer-by-layer curing, so the surface properties of the cured materials have notable effects on the bonding power between the layers. In order to investigate the properties and influence factors of the UV cured surface formed by the epoxy acrylate, probe components were used, and the surface properties of the cured films were characterized by means of contact angle measurement and ATR-FTIR analysis. The results showed that the probe components migrated during the curing process, which causes the inhomogeneity distribution of their contents from surface to inner of the layer, and in turn influences the surface energy of the cured layers. Notwithstanding their very low concentrations (0.01%), the probe components caused a drastic change in the surface energy of the layers (Deuchem 467 made the surface energy decrease from  $51.32 \text{ mJ m}^{-2}$  to  $35.05 \text{ mJ m}^{-2}$ ). Besides, the diversity of the surface energy of the surface and interface was also observed. In conclusion, both chemical nature of the probe components and the curing process (curing atmosphere and substrates, etc) can affect the migration extent of the probe components.

**KEYWORDS** Layers, Surface energy, Probe components, Migration, Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared

**CLC** TQ314.24, TB303, TB324