

原位溶胶-凝胶法制备光固化3D打印大豆油基杂化材料及其性能分析

曹力铸¹, 李少辉¹, 刘晓暄^{1,2*}, 崔艳艳^{1*}

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东省功能软凝聚态物质重点实验室, 广东 广州 510006;
2. 化学与精细化工广东省实验室揭阳分中心, 广东 揭阳 522000)

摘要:以2.7官能度大豆油多元醇(SBOP)与甲基丙烯酸乙酯二异氰酸酯(MOI)为原料,成功制备了2.7官能度可自由基光固化的大豆油基光敏树脂SBO-2.7A。将SBO-2.7A作为基体树脂,通过添加一定比例活性稀释剂丙烯酸羟乙酯(HEA),制备出了3D打印大豆油基光敏树脂。通过原位溶胶-凝胶法,将不同正硅酸乙酯(TEOS)添加量的大豆油基打印树脂配方进行3D打印成型,优选出最佳的酸性蒸汽后处理条件后,最终制备出具有机械性能提高的打印大豆油基材料。通过红外光谱仪、电子显微镜、哈克旋转流变仪、拉伸试验机等对3D打印树脂的黏度、光固化行为及其对3D打印样品的热力学性能、机械性能等的影响进行分析,结果表明,原位溶胶-凝胶法生成纳米SiO₂使得3D打印制品拉伸性能、储能模量均得到提高,其中拉伸强度由起始的9.96 MPa增加到了14.14 MPa,提高了42%;储能模量由293 MPa提高至567 MPa,提高了93.5%。

关键词:大豆油基光敏树脂;3D打印;原位溶胶-凝胶法;大豆油基杂化材料;纳米二氧化硅

中图分类号:TQ323.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S1-0191-10

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.035

Preparation of light-curing soybean oil-based hybrid materials for 3D printing by in situ sol-gel method and analysis of their properties

CAO Li-zhu¹, LI Shao-hui¹, LIU Xiao-xuan^{1,2*}, CUI Yan-yan^{1*}

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Soft Condensed Matter, School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Jieyang Sub-center, Guangdong Provincial Laboratory of Chemistry and Fine Chemistry, Jieyang 522000, China)

Abstract: SBO-2.7A, a 2.7-functional free radical light-curing soybean oil-based photosensitive resin, is successfully prepared from 2.7-functional soybean oil polyol (SBOP) and ethyl methacrylate diisocyanate (MOI). As a matrix resin, SBO-2.7A is then mixed with a certain proportion of HEA reactive diluent to prepare soybean oil-based photosensitive resin for 3D printing purpose. Soybean oil-based printing resin formulations with varying TEOS dosages are 3D printed and molded through in situ sol-gel method. After selecting the optimal acidic steam post-treatment conditions, the soybean oil-based materials with improved mechanical properties are printed. The viscosity and light-curing behavior of the resin, as well as the thermomechanical and mechanical properties of the printed samples are analyzed through FT-IR, SEM, Hacker rotational rheometer, and tensile testing. Results indicate that the in situ sol-gel method leads to the generation of nano-SiO₂, which improves the tensile properties and energy storage modulus of the 3D printed products. The tensile strength increases by 42%, from 9.96 MPa to 14.14 MPa. Similarly, the energy storage modulus increases by 93.5%, from 293 MPa to 567 MPa.

Key words: soybean oil-based photosensitive resin; 3D printing; in situ sol-gel; soybean oil-based hybrid material; nano silicon dioxide

基于大豆油基光敏树脂的3D打印树脂可以实现原料和生产制造两个途径的绿色可持续化^[1-2]。但是由于大豆油大部分由脂肪族链组成,大豆油基材料通常无法达到许多应用所需的必要刚度和强度,大大限制了其在工业应用上的开发和利用^[3-5]。

有机-无机纳米复合材料已成为先进材料的主要来源,因为它们通常表现出传统复合材料和传统材料所不具备的独特性能,它们结合了无机材料(刚性、高热稳定性)和有机聚合物(柔韧性、介电性、延展性和可加工性)的优点^[6-9]。溶胶-凝胶法

收稿日期:2024-01-09;修回日期:2024-04-18

基金项目:揭阳市(扬帆计划)引进创新创业团队和领军人才项目(CXTD2021001)

作者简介:曹力铸(1999-),男,硕士生,研究方向为植物油基、生物基树脂,347216530@qq.com;刘晓暄(1957-),男,博士,教授,研究方向为光固化、3D打印,通讯联系人,p-xxliu@gdut.edu.cn;崔艳艳(1980-),女,博士,副教授,研究方向为光固化、生物基材料,通讯联系人,lunwenfp@126.com。

作为合成各种有机-无机材料杂化最通用的方法之一,它能够精确控制材料的物理和化学性质,从而创造出具有高纯度、优异均匀性、可控形态和独特微观结构的材料。通过溶胶-凝胶法制备有机-无机纳米复合材料能够大大改善柔性材料的机械性能和热稳定性。纳米颗粒与聚合物基体的相容性在极大程度上决定纳米复合材料的力学性能^[10-12]。因此,实现坚韧的纳米复合材料的关键步骤是解决无机纳米材料与聚合物基体之间的相容性问题。原位溶胶-凝胶法被认为是提高纳米颗粒与聚合物基体相容性和纳米复合水凝胶强度最有效的方法之一^[13-15]。

Chiappone 等^[16]结合了 3D 打印技术和通过溶胶-凝胶技术原位生成无机纳米粒子的三维(3D)结构杂化材料。将那些由与有机聚合物共价互连的二氧化硅纳米域组成的材料以复杂的多层结构进行 3D 打印,在合适的光引发剂存在下将液态二氧化硅前体掺入光固化低聚物中,并将其暴露于数字光系统中。在酸性蒸汽中进行溶胶-凝胶后处理可以在专用步骤中原位生成无机相。所得的有机无机杂化材料显示出改善的机械性能,在各种先进技术中具有巨大的应用潜力。

Dong 等^[17]受木材多孔结构的启发,提出了一种新的技术,该技术可通过溶胶-凝胶法在木材中原位生成有机-无机杂化聚合物,来构建具有更高比强度和令人满意的耐久性的木基纳米复合材料,这种材料作为轻质和高强度材料,在建筑和汽车工业领域具有应用潜力。

受大豆油基光敏树脂分子结构的限制,大多数的大豆油基材料力学强度都不理想,为改善其力学性能,本实验通过加入正硅酸乙酯(TEOS)参与 3D 打印成型配方,经过原位溶胶-凝胶法得到 3D 打印大豆油基杂化材料,通过调节 TEOS 加入量及 LCD 打印机打印参数,在不影响打印效果的情况下克服了 3D 打印大豆油基材料力学强度差的缺点。

1 实验

1.1 主要原料

甲基丙烯酸异氰酸基乙酯(MOI):分析纯,新沂市永诚化工有限公司;大豆油多元醇(SBOP-2):工业级,张家港市飞航科技有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、4-甲氧基苯酚(MEHQ)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、2,4,6-三甲基苯甲酰基膦酸乙酯(TPO-L):分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;TEOS、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570):工

业级,广州双桃精细化工有限公司;盐酸:分析纯,广州化学试剂厂;无水乙醇:分析纯,天津市大茂化学试剂公司;去离子水:实验室自制。

1.2 大豆油基光固化树脂的合成

将 SBOP-2 与 MOI 以摩尔投料比 1:2.8 反应,将一定质量的 SBOP-2、占 SBOP-2 与 MOI 总质量分数为 2 wt% 的 MEHQ 与 2 wt% 的 DBTDL 加入烧瓶中加热搅拌 30 min,待温度稳定在 55℃ 后用恒压滴液漏斗以每秒 1 滴的速度将 MOI 滴入烧瓶中,待到反应体系中的 -NCO 含量不变时,加入适量无水乙醇终止反应,将产物在 60℃ 下进行减压旋蒸,直到去除完体系中的乙醇后,得到产物大豆油基光敏树脂 SBO-2.7A。大豆油基光固化树脂(SBO-2.7A)合成路线如图 1 所示。

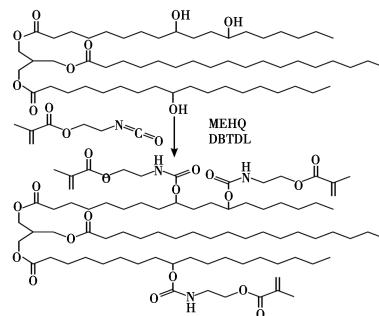


图 1 大豆油基光固化树脂(SBO-2.7A)合成路线

1.3 3D 打印配方设计及 3D 打印成型

根据 3D 打印树脂的光固化动力学选用对应的光引发剂及其用量,通过相容性测试,TEOS 在树脂中的最大溶解度约为树脂总质量的 15 wt%。因此,将大豆油基光敏树脂 SBO-2.7A、活性稀释剂 HEA、TEOS 与 KH-570 按照质量分数进行复配,分别命名为 SBOA₀、TEOS-7.5% 和 TEOS-15%。将复配好的 3D 打印树脂混合均匀,在室温条件下避光储存备用。3D 打印树脂配方见表 1。

表 1 3D 打印树脂配方

样品名称	SBO-2.7A	HEA	TEOS	KH-570	TPO-L	SiO ₂
						理论含量
SBOA ₀	8	4	0	0	2 wt%	0
TEOS-7.5%	8	4	1	0.1	2 wt%	3.7 wt%
TEOS-15%	8	4	2	0.2	2 wt%	7.4 wt%

3D 打印参数设置通过测试树脂的临界曝光量与透射深度进行确定。逐层打印的厚度设置为 100 μm ,曝光时间为 30 s;底层设置为 5 层,曝光时

间为40 s。预设模型3D打印成型结束后,将模型从构建平台取下,用异丙醇将模型表面的树脂清洗干净,置于在光强为25 mW/cm²的405 nm紫外光后固化箱中30 min进行后固化处理,得到最终的3D成型器件。

1.4 酸蒸汽溶胶-凝胶后处理

使用酸性蒸汽作为溶胶-凝胶反应的催化剂,将3D打印样品分别置于室温、60℃和80℃,0.5 wt%、1 wt%、2 wt%酸性蒸汽氛围下后处理48 h,进行二氧化硅前驱体TEOS和KH-570的溶胶-凝胶反应。通过全反射红外光谱(ATR)、SEM测试比较不同条件后处理下的样品的纳米二氧化硅的生成量、粒径大小、分布等,选出最佳的后处理条件。

1.5 性能测试及表征

(1) 红外光谱:测试使用美国Thermo Fisher Scientific公司的Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪,扫描波数范围400~4 000 cm⁻¹。

(2) 黏度测试:测试使用美国Thermo Fisher Scientific公司的HAAKE MARS旋转流变仪,测试温度为25℃,测试转速区间为0.1~10 001/s,转子为直径20 mm的平板转子,选择稳态模式测试黏度,测试期间的法向力 F_n 要保持在0.1 N以下。

(3) 实时傅里叶变换红外光谱(real time FT-IR):测试使用美国Thermo Fisher Scientific公司的Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪,使用real time FT-IR研究3D打印树脂的光固化行为。将该树脂作为背景涂在BOPP(双向拉伸聚丙烯)膜上,并用波长为405 nm的点光源(深圳兰普利克技术有限公司UVEC III-4)照射。使用UV-A辐射计(北京师范大学光电仪器厂)测得的光强为4 mW/cm²(与3D打印机的光强一致)。UV光源与样品保持距离在10 cm以确保UV强度。检测810 cm⁻¹处的红外吸收峰,检测碳碳双键随时间峰面积的变化。根据公式(1)计算碳碳双键在光固化过程中的转化率:

$$\text{转化率}(C=C)/\% = (1 - A_{t,810}/A_{0,810}) \times 100\% \quad (1)$$

其中 $A_{0,810}$ 、 $A_{t,810}$ 分别代表初始和指定时间处对应的特征峰面积的积分面积。

(4) 临界曝光量与透射深度测定:将405 nm LED UV光源的辐照探头固定在一定高度位置的铁架台上,通过UV光强计调试辐照区域光强,固定该区域范围光强为30 mW/cm²。

将3D打印树脂测试样品注满半径为4 cm、高为2.5 cm的培养皿中,放置在辐照区域,调节紫外

光点光源的辐照时间(2、4、6、8、10 s),通过紫外光辐照计记录不同曝光时间的能量 E_0 (mJ/cm²);达到预定的辐照时间后,用镊子夹出固化后的样品,异丙醇洗净,用厚度计测量固化样品的平均厚度并记录,平均厚度为固化深度 C_d (mm)。得到一系列的曝光能量 E_0 及其对应的固化深度 C_d ,以 C_d 对 $\ln E_0$ 进行线性拟合得到对应的拟合曲线,根据公式(2)计算得到相应的临界曝光量和透射深度。

$$C_d = D_p \ln(E_0/E_c) \quad (2)$$

其中: D_p 为透射深度,mm; E_c 为临界曝光量,mJ/cm²。

(5) 全反射红外光谱:测试使用美国Thermo Fisher Scientific公司的Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪,扫描波数范围650~4 000 cm⁻¹。测试时,先将ATR附件置于红外光谱仪的光路中,扫描空气背景,然后将样品的待测表面紧贴于ATR附件的红外透光晶体面上,扫描得样品待测表面的红外光谱。

(6) 扫描电镜(SEM):测试采用日本Hitachi公司S-3400-II电子显微镜,先将待测3D打印成型样品置于60℃真空干燥烘箱中12 h进行干燥处理,使用液氮低温脆断样品,用洗耳球对样品进行表面与截面清洁处理后对其进行喷金,进行扫描电镜测试观察其微观形貌特征并拍照记录。

(7) 热重分析(TGA):测试采用TGA-2型热重分析仪进行热稳定性分析,氮气流速20 mL/min,升温速率为10℃/min。样品测试前置于60℃真空干燥烘箱中干燥10 h,测试样品质量为3~8 mg之间,测试温度范围为30~800℃。

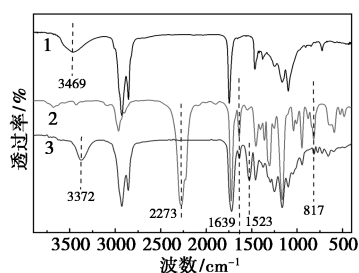
(8) 拉伸性能测试:根据国标GB/T 1040—1992测试,在室温下,通过试验机(MTC)以十字头速度为50 mm/min的速度对拉伸性能进行了测试。准备有效尺寸为15×4×2 mm³的3D打印哑铃状样品进行拉伸试验。对每个样品进行了6次试验,取其平均值。

(9) 动态热机械分析(DMA):采用法国Mettravi B公司的DMA50型动态热机械分析仪,测试频率为1 Hz,形变量为1%,升温速率为10℃/min,测试温度范围为-40~120℃,样品尺寸为10×5×1 mm³。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)

利用SBOP-2与MOI制备可光固化的大豆油基光固化树脂(SBO-2.7A),其合成原料SBOP-2、MOI与产物SBO-2.7A的红外光谱图见图2。



1—SBOP-2;2—MOI;3—SBO-2.7A

图 2 大豆油基光固化树脂(SBO-2.7A)及其原料的红外光谱

各特征吸收峰归属如下:

(1)大豆油多元醇(SBOP-2): $3\ 469\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动峰。

(2)甲基丙烯酸异氰酸基乙酯(MOI): $1\ 639\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为不饱和碳碳双键($-\text{C}=\text{C}-$)的伸缩振动峰, $1\ 722\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为羰基($-\text{C}=\text{O}-$)的特征吸收峰, $2\ 273\ \text{cm}^{-1}$ 位置处的吸收峰是异氰酸根($-\text{NCO}$)的特征吸收峰。

(3)大豆油基光敏树脂(SBO-2.7A): $817\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为支链上碳碳双键($-\text{C}=\text{C}-$)特征吸收振动峰, $1\ 523\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为氨基甲酸酯基上($-\text{NH}$)的弯曲振动峰, $1\ 639\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为不饱和碳碳双键($-\text{C}=\text{C}-$)的伸缩振动峰, $1\ 722\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为氨基甲酸酯基上羰基($-\text{C}=\text{O}-$)的伸缩振动峰, $3\ 372\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为氨基甲酸酯基上 $-\text{NH}$ 的伸缩振动峰。

通过以上分析可知,在反应结束后,SBO-2.7A的红外光谱出现了 $3\ 372\ \text{cm}^{-1}$ 的 $-\text{NH}$ 的伸缩振动峰和 $1\ 523\ \text{cm}^{-1}$ 的 $-\text{NH}$ 的弯曲振动峰;同时也在 $1\ 639\ \text{cm}^{-1}$ 和 $817\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 $-\text{C}=\text{C}-$ 的伸缩振动峰与弯曲振动峰,且MOI位于 $2\ 265\ \text{cm}^{-1}$ 的 $-\text{NCO}$ 红外特征吸收峰在反应后消失不见,说明光敏基团丙烯酸酯键成功接枝到大豆油多元醇上,SBO-2.7A制备成功。

2.2 3D 打印树脂黏度

3D 打印树脂的黏度也是影响 3D 打印成功率的重要因素之一,与打印速率、打印分辨率和精细度息息相关,因此,一般要求树脂有着比较低的黏度,以符合 3D 打印树脂的黏度范围。通过哈克旋转流变仪对树脂进行了黏度分析,3D 打印树脂黏度如图 3。

由图 3 中可以看出,在 $1\sim 1\ 000\ \text{s}^{-1}$ 的转速内 3 种树脂都表现出典型的牛顿流体现象,并且随着 TEOS 的添加量的增加,树脂的黏度降低。这是因

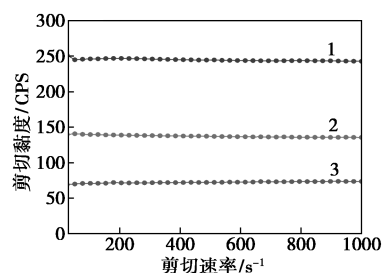
1—SBOA₀;2—TEOS-7.5%;3—TEOS-15%

图 3 3D 打印树脂黏度

为 TEOS 的黏度远小于 3D 打印树脂 SBOA₀ 的黏度,因此随着其添加比例的增加,黏度逐渐下降。由此能够看出,在相容性允许的情况下,TEOS 的加入能够充当稀释剂,降低 3D 打印树脂的黏度。

2.3 实时红外(real-time FT-IR)

对 3 种 3D 打印树脂在 $4\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $405\ \text{nm}$ 的紫外光曝光下进行了光固化行为研究,得出其碳碳双键转化速率和转化率的关系。3D 打印树脂在紫外光下的碳碳双键转化率见图 4。

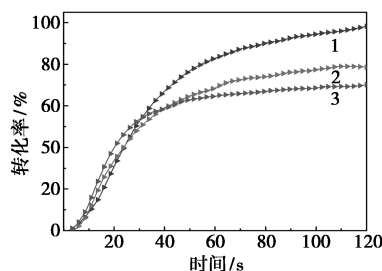
1—SBOA₀;2—TEOS-7.5%;3—TEOS-15%

图 4 3D 打印树脂在紫外光下的碳碳双键转化率

根据图 4 可知,3 种 3D 树脂的双键转化率均随着时间的延长而不断升高,最终维持在某一值,这是因为反应一段时间后到达了光固化反应的终点,其中,3D 打印树脂 SBOA₀ 的最终转化率高达 98%。随着 TEOS 添加比例的增加,树脂的双键转化速率相似,但是最终的转化率降低,由 98% 降低至 78.5% 与 70%。这是由于 TEOS 并不参与光固化反应,导致体系中的双键浓度下降,双键的总体活性降低,因此,随着 TEOS 加入,体系的最终转化率也随之降低。

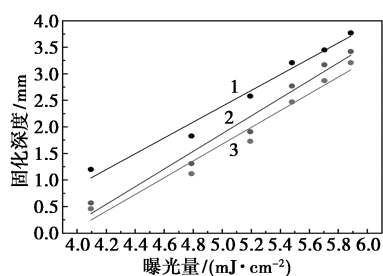
2.4 临界曝光量与透射深度

测试得到的 3D 打印树脂不同曝光量及其对应的固化深度见表 2。用各组测试的 C_d 对 $\ln E_0$ 进行线性拟合,得到 3D 打印树脂的曝光量与固化深度线性拟合曲线,见图 5;根据经验公式(2)计算得到

其临界曝光量、透射深度以及在固化深度为 100 μm 时的曝光能量见表 3。

表 2 3D 打印树脂的曝光量与固化深度

曝光时间/s	$E_0/(\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\ln E_0$	$C_d(\text{SBOA}_0)/\text{mm}$	$C_d(\text{TEOS-7.5\%})/\text{mm}$	$C_d(\text{TEOS-15\%})/\text{mm}$
2	60	4.09	1.20	0.46	0.57
4	120	4.79	1.83	1.12	1.31
6	180	5.20	2.58	1.73	1.91
8	240	5.48	3.21	2.47	2.77
10	300	5.70	3.45	2.87	3.17
12	360	5.89	3.77	3.21	3.42



- 1—SBOA₀ $Y=1.49X-5.06(R^2=0.973)$;
 2—TEOS-7.5% $Y=1.67X-6.45(R^2=0.96)$;
 3—TEOS-15% $Y=1.58X-6.22(R^2=0.959)$

图 5 3D 打印树脂的曝光量与固化深度线性拟合曲线

表 3 3D 打印树脂临界曝光量与透射深度

样品名称	$E_c/(\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2})$	D_p/mm	$E(C_d=100\mu\text{m})/(\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2})$
SBOA ₀	27.75	1.49	31.92
TEOS-7.5%	39.37	1.67	50.51
TEOS-15%	41.45	1.58	54.60

由表 3 可知,与 SBOA₀ 相比,加入了前驱体 TEOS 后,临界曝光量从 27.75 mJ/cm^2 提高到了 39.37 mJ/cm^2 与 41.45 mJ/cm^2 ,意味着树脂需要更大的能量才能开始进行固化,这是因为 TEOS 不参与光固化反应,TEOS 的加入会使得整个 3D 打印树脂体系的双键浓度有一定程度的降低;根据临界曝光量与透射深度参数,层厚设置为 100 μm ,根据线性拟合曲线算出固化 100 μm 所需的曝光能量,使其除以 3D 打印机的光强,便能得到 3D 打印时每层的曝光时间的最小值,在该范围内设置 3D 打印参数。以 TEOS-15% 的 3D 打印参数为主,设置如下:

分层层厚 100 μm ,曝光时间为 30 s,底层曝光时间 50 s。

2.5 全反射红外(ATR)分析

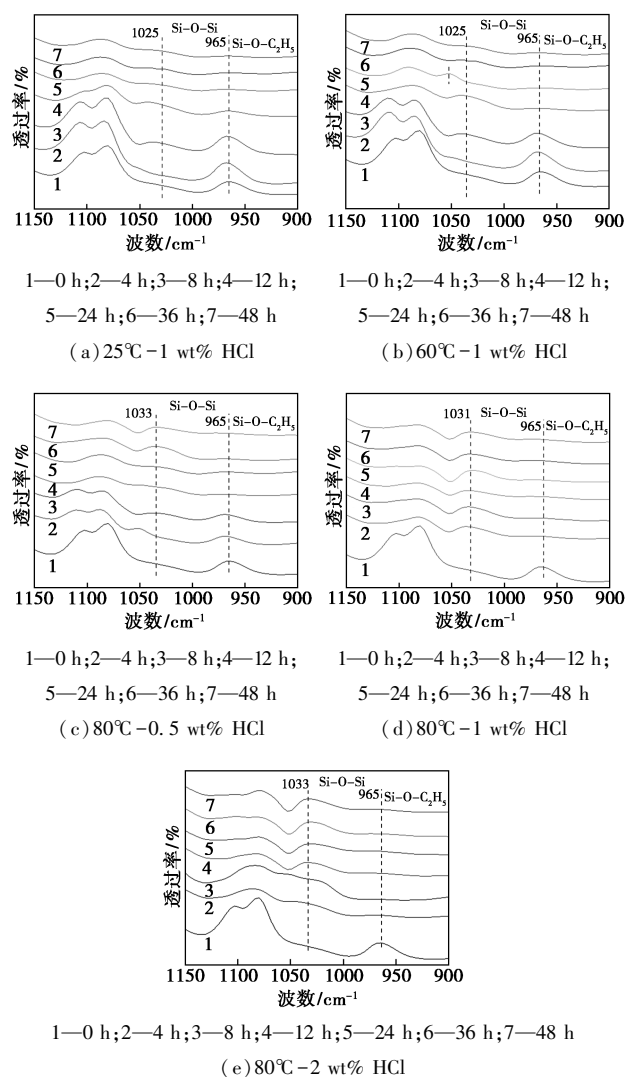
以 TEOS-15% 的 3D 打印成型后固化样品作为测试样品,分别在常温、60 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件以及 0.5 wt%、1 wt%、2 wt% 的 HCl 蒸汽催化条件下经过 0、4、8、12、24、36、48 h 后处理溶胶-凝胶过程后,通过对其进行 ATR 表征,以 1 730 cm^{-1} 处的羰基峰作为内标峰,分别对 965 cm^{-1} 的 Si—O—C₂H₅ 与 1 033 cm^{-1} 附近 Si—O—Si 红外特征峰进行积分,通过式(3)与式(4)计算得到了溶胶-凝胶过程 TEOS 水解缩合速率,以此选取最佳的后处理条件。

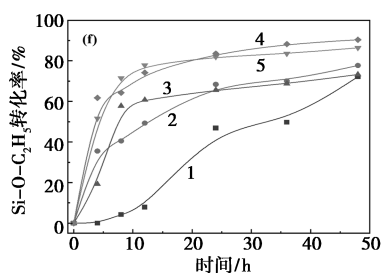
$$\text{转化率}(\text{Si—O—C})/\% =$$

$$\left[1 - (A_{t,965}/A_{t,1730}) / (A_{0,965}/A_{0,1730})\right] \times 100\% \quad (3)$$

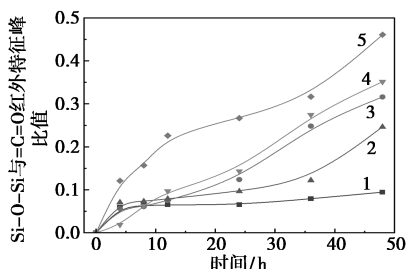
$$\text{Si—O—Si} / \text{C}=\text{O} = A_{t,1033} / A_{t,1730} \quad (4)$$

其中 $A_{0,965}$ 、 $A_{0,1730}$ 、 $A_{0,1033}$ 、 $A_{t,965}$ 、 $A_{t,1730}$ 、 $A_{t,1033}$ 分别代表初始和指定时间处对应的特征峰面积的积分面积。ATR 表征见图 6。





1—25℃-1 wt% HCl; 2—60℃-1 wt% HCl; 3—80℃-0.5 wt% HCl;
4—80℃-1 wt% HCl; 5—80℃-2 wt% HCl
(f) Si—O—C₂H₅ 转化率



1—25℃-1 wt% HCl; 2—60℃-1 wt% HCl; 3—80℃-0.5 wt% HCl;
4—80℃-1 wt% HCl; 5—80℃-2 wt% HCl
(g) Si—O—Si/—C=O 红外特征峰比值变化

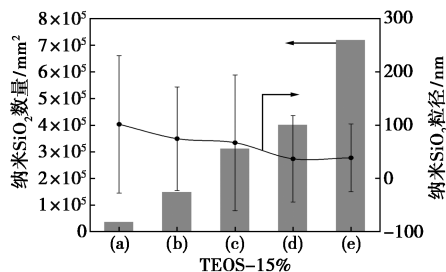
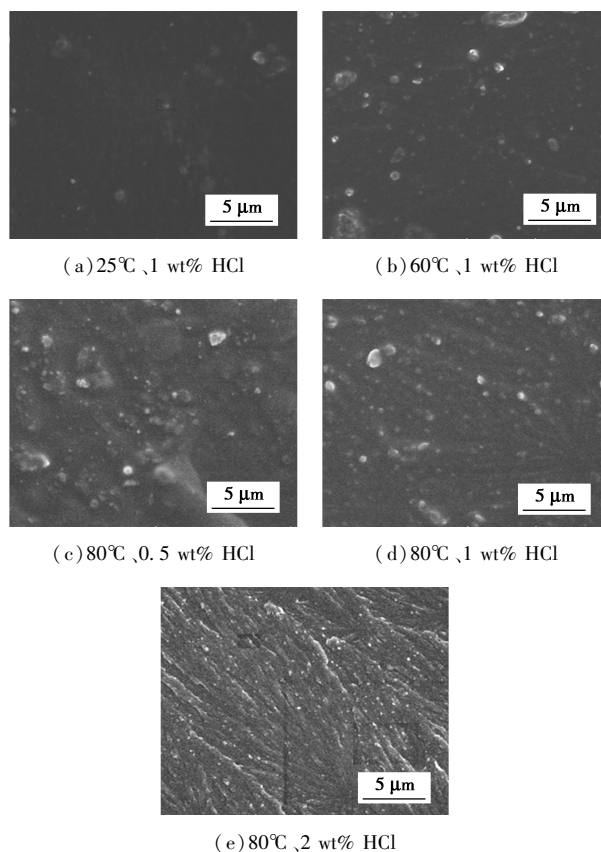
图 6 ATR 表征

图 6(a)~图 6(e) 分别为 TEOS-15% 在不同后处理条件下不同后处理时间的 ATR, 由图 6(f)、图 6(g) 水解缩合速率可知, 在 1 wt% HCl 酸性蒸汽催化条件下, 随着温度的提高, TEOS 的水解速率加快, 48 h 后的水解程度也增加, Si—O—Si 键的生成量也增加, 表明了 TEOS 缩合程度的增加, 这是因为温度较低时不利于水解与缩合反应的进行, 当温度升高, 水解速率增大, 分子动能增加, 碰撞几率增大, 聚合速率也会变快。在 80℃ 的温度条件下, 随着 HCl 蒸汽的浓度升高, 水解速率也加快, 最终的水解程度也增大, 这是因为体系中的 pH 值越低, 对 TEOS 的水解越有利; Si—OH 的生成量增大也会促进缩合反应的进行, 导致 Si—O—Si 键的生成量也增多。

2.6 扫描电镜分析

2.6.1 不同时间与后处理条件 3D 打印成型样品 SEM 表征

以 TEOS-15% 的 3D 打印成型后固化样品作为测试样品, 经过 48 h 不同条件下的后处理溶胶-凝胶过程后, 将样品低温脆断, 对断面进行 SEM 表征观测其微观形貌, 通过 imageJ 对 SEM 照片进行计算统计得到纳米 SiO₂ 的数量及粒径, 以选取最佳的后处理条件。48 h 不同后处理条件下的 TEOS-15% 3D 打印样品形貌见图 7。



(f) 根据 SEM 图像计算得到的纳米 SiO₂ 数量及粒径

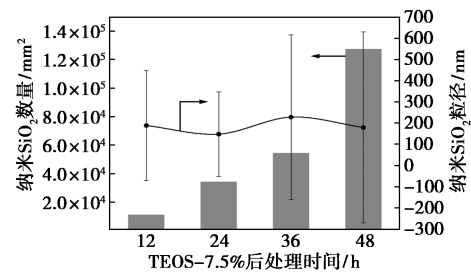
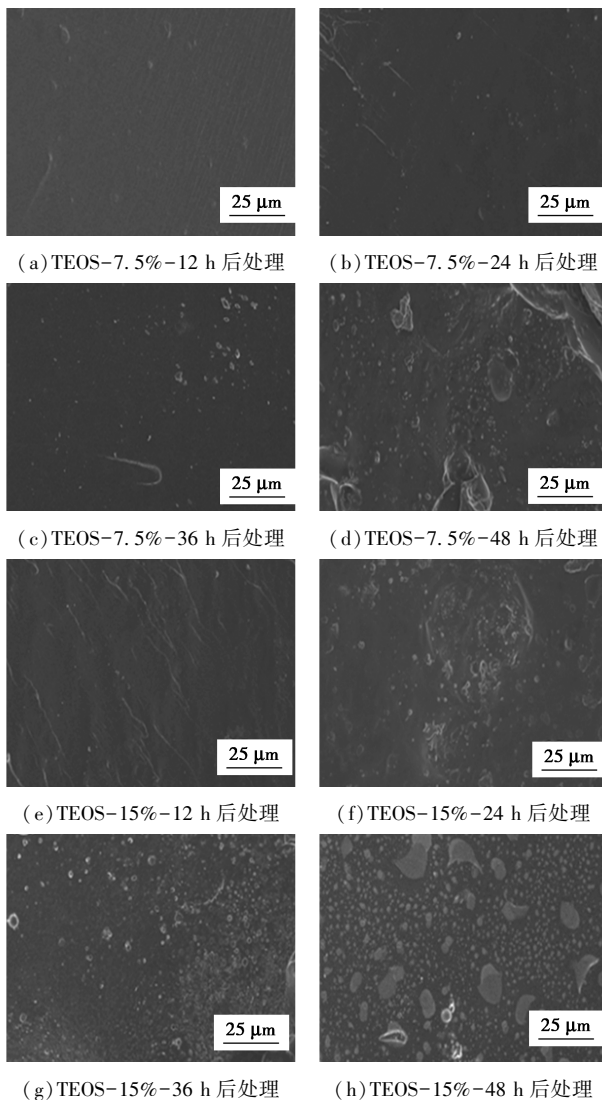
图 7 48 h 不同后处理条件下的 TEOS-15% 3D 打印样品形貌

由图 7(a)、图 7(b)、图 7(d)、图 7(f) 可知, 在 1 wt% 的酸蒸汽催化条件下, 随着后处理温度的升高, 纳米 SiO₂ 的生成数量变多, 粒径变小, 这是因为当温度较低时, 不利于水解的发生, TEOS 的水解速度降低, 当温度升高, 水解速率增大, 胶粒分子动能增加, 碰撞几率增大, 聚合速率变快, SiO₂ 晶核产量变高, 晶核增多不利于粒径的增大, 导致粒径减小。综上, 选用 80℃ 作为后处理的温度条件; 由图 7(c)、图 7(d)、图 7(e)、图 7(f) 可知, 在 80℃ 的温度条件下, 随着 HCl 酸蒸汽浓度的提高, 纳米 SiO₂ 粒子的数量增多, 粒径变小, 这是因为 HCl 蒸汽作为硅氧烷水解缩聚的催化剂对体系的反应速度起重要作用, 较高浓度的 HCl 使得体系中的 pH 值降低, 提

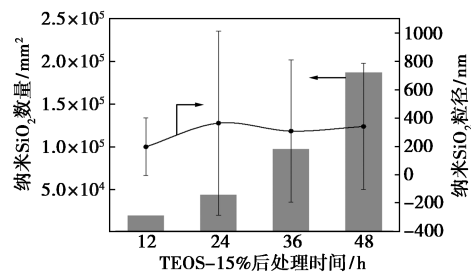
高了体系中水解反应的速度,更多的 Si—OH 基有利于后续的缩聚反应进行。但是由图 7(e) 中 2 wt% 的 HCl 蒸汽后处理条件下的样品表面形貌观测,能够发现样品表面疑似由于 HCl 蒸汽浓度过高发生了腐蚀,因此,为了避免过高的 HCl 酸蒸汽浓度会对样品性能造成的负面影响,选用 1 wt% 的 HCl 酸蒸汽浓度作为后处理催化条件。综上,最佳的后处理条件为 80℃ 下 1 wt% HCl 蒸汽。

2.6.2 80℃、1 wt% HCl 酸蒸汽条件下不同样品随时间增长的 SEM 表征

以 TEOS-7.5% 和 TEOS-15% 的 3D 打印成型后固化样品作为测试样品,在 80℃、1 wt% HCl 蒸汽作为后处理条件下经过 12、24、36、48 h 后处理溶胶-凝胶过程后,分别将样品低温脆断,对断面进行 SEM 表征来监测纳米 SiO₂ 粒子的微观形貌变化,通过 imageJ 统计计算得到样品纳米 SiO₂ 的数量及粒径。80℃、1 wt% HCl 下不同后处理时间 3D 打印样品形貌见图 8。



(i) 根据 SEM 图像(a~d)计算得到的 TEOS-7.5% 纳米 SiO₂ 数量及粒径



(j) 根据 SEM 图像(e~h)计算得到的 TEOS-15% 纳米 SiO₂ 数量及粒径

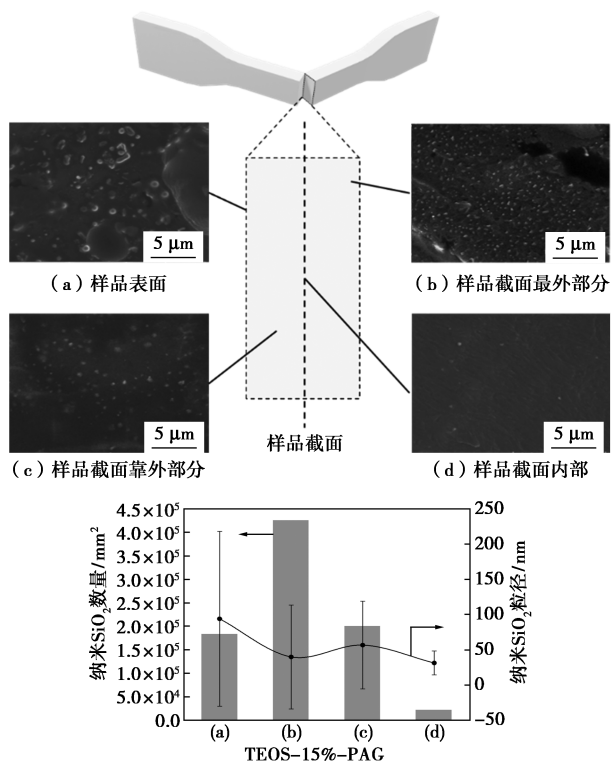
图 8 80℃、1 wt% HCl 下不同后处理时间 3D 打印样品形貌

图 8(a~d)、图 8(e~h) 分别为 TEOS-7.5% 与 TEOS-15% 随时间增长 SiO₂ 微观形貌变化,通过图 8(i~j) 能够发现,随着后处理时间的增加,TEOS-7.5% 与 TEOS-15% 的 3D 打印样品都表现出纳米 SiO₂ 粒子数量增多、粒径增大的现象,这是因为溶胶-凝胶反应过程中 SiO₂ 晶体由成核到生长需要较长的时间,随着时间的增加,体系中的 SiO₂ 聚合度增大,粒径也随之增大。与此同时,随着 TEOS 添加量的增多, SiO₂ 粒子的数量变多,粒径增大,这是因为 SiO₂ 前驱体 TEOS 越多,在水解过程中生成的 Si—OH 也会增多,有利于 SiO₂ 晶体成核与晶体生长,随着时间的推移, SiO₂ 晶体逐渐变多,粒径逐渐增大。

2.6.3 80℃、1%酸蒸汽后处理 3D 打印样品不同位置 SEM

考虑到 3D 打印样品是通过 80℃ 下 HCl 酸蒸汽后处理条件下进行溶胶-凝胶反应,在这种情况下,酸蒸汽需要通过渗透进入样品内部才能提供催化条件,因此样品的表面与内部所处的 pH 条件肯定不同。以 TEOS-15% 的 3D 打印后处理样品为测试样品,对样品的表面与断面的不同位置进行了 SEM 表征,通过 imageJ 计算统计了纳米 SiO₂ 的数量及粒径,探讨在 HCl 酸蒸汽催化条件下不同位置纳米 SiO₂ 粒子的微观形貌。3D 打印样品 TEOS-15% 截

面不同位置形貌见图 9。



(e) 根据 SEM 图像计算得到的纳米 SiO₂ 数量及粒径

图 9 3D 打印样品 TEOS-15% 截面不同位置形貌

图 9(a~d) 分别为测试样品不同位置的 SEM 图片,通过图 9(e) 能够发现,样品表面的 SiO₂ 粒子的粒径分布很宽,并且与 3D 打印样品内部的 SiO₂ 粒子相比粒径要大得多,这是因为在 HCl 蒸汽催化的条件下,样品表面的酸浓度必然高于材料的内部,此外,表面的 SiO₂ 生成还会进一步的阻挡酸蒸汽向样品内部渗透的过程,导致样品表面的 pH 比样品内部要低,水解程度也会变大,后续的缩聚聚合度也会增大,导致粒径变大,并且由于 SiO₂ 晶核生成速率过快会出现团聚现象;由图 9(b)、图 9(c)、图 9(d) 中可知,随着样品从外到内的位置变化,纳米 SiO₂ 粒子的数量逐渐变少,到了样品中心几乎没有纳米 SiO₂ 的生成,这也是与通过 HCl 酸蒸汽催化的这种后处理模式有关,样品的内部几乎没有酸性蒸汽的渗入,其 pH 值应该接近中性,在这种条件下,TEOS 的水解速率相当慢,这极大地延缓了缩合反应生成 SiO₂ 的速率,与此同时, SiO₂ 晶体的成核速率下降,但是 SiO₂ 晶核数量的减少反而有利于 SiO₂ 晶体的长大,从而使粒径增大。

2.7 热稳定性分析

将 3 种 3D 打印树脂经过打印成型后固化,在 80℃、1 wt% HCl 酸蒸汽溶胶-凝胶后处理 48 h 得到

测试样品,将测试样品进行热重测试,如图 10 和表 4 所示。

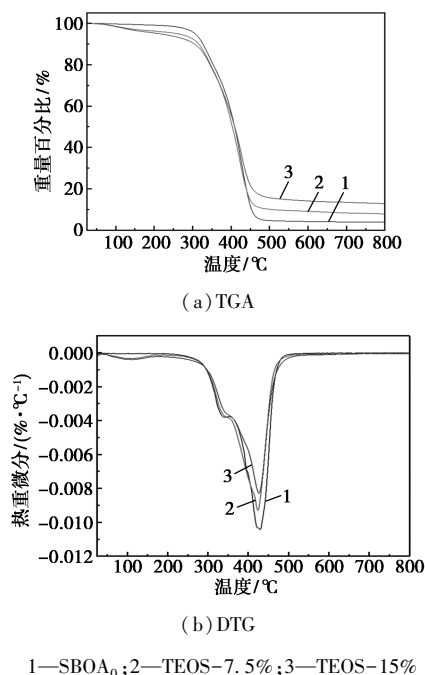


图 10 3D 打印成型样品热稳定性分析

表 4 3D 打印成型样品热失重分析

样品编号	T ₅ / °C	T ₅₀ / °C	T ₈₀ / °C	800℃ 残留量 / wt%	SiO ₂ 实际 残留量 / wt%	SiO ₂ 理论 残留量 / wt%
SBOA ₀	305.8	409.0	439.5	3.9	—	—
TEOS-7.5%	258.7	403.0	439.2	7.9	4.0	3.7
TEOS-15%	212.0	409.2	455.7	12.8	8.7	7.4

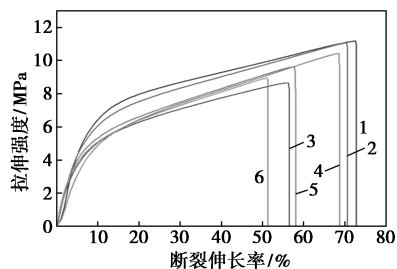
注:测试样品降解 5 wt%、50 wt% 和 80 wt% 时的温度分别标记为 T₅、T₅₀ 和 T₈₀。

从图 10(b) 与表 4 中可以看出,随着 TEOS 添加量的增加 3D 打印样品的热分解温度并无明显变化,这可能是因为 SiO₂ 的生成量并不是很多,对材料的热稳定性影响并不明显。由图 10(b) 可知,3D 打印样品有 3 个热分解过程,在 30~200℃ 范围内出现的小峰主要是体系中残留的水分、溶胶-凝胶过程生成的醇类小分子的蒸发;在 220℃ 附近出现的小肩峰是氨基甲酸酯键的热分解温度,在该温度下其热分解生成胺类、烯烃以及二氧化碳等,挥发后导致质量损失;在 350~500℃ 范围内主要是丙烯酸酯聚合物主链段发生降解。随着 TEOS 的添加量增高,800℃ 后残留的无机物越多,并且接近理论值,能够证明 TEOS 在溶胶-凝胶过程中生成了纳米二氧化硅。由热分解曲线可知,3D 打印样品的热失重曲线符合其分子结构,且其热稳定性随着 TEOS 添加

量的增加而提高。

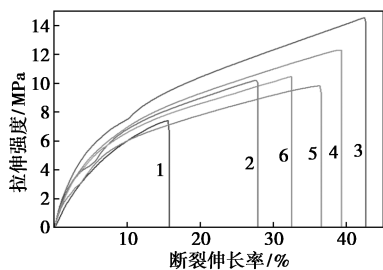
2.8 拉伸强度

将 3 种 3D 打印树脂经过打印成型后固化,在 80℃、1 wt% HCl 酸蒸汽溶胶-凝胶后处理 48 h 得到测试样品,其拉伸强度和断裂伸长率的结果如图 11 和表 5 所示。



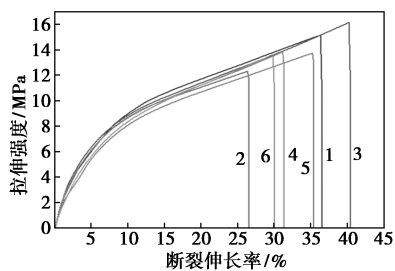
1—SBOA₀-样品 1;2—SBOA₀-样品 2;3—SBOA₀-样品 3;
4—SBOA₀-样品 4;5—SBOA₀-样品 5;6—SBOA₀-样品 6

(a) SBOA₀



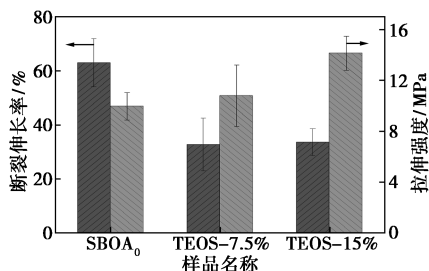
1—TEOS-7.5%-样品 1;2—TEOS-7.5%-样品 2;
3—TEOS-7.5%-样品 3;4—TEOS-7.5%-样品 4;
5—TEOS-7.5%-样品 5;6—TEOS-7.5%-样品 6

(b) TEOS-7.5%



1—TEOS-15%-样品 1;2—TEOS-15%-样品 2;
3—TEOS-15%-样品 3;4—TEOS-15%-样品 4;
5—TEOS-15%-样品 5;6—TEOS-15%-样品 6

(c) TEOS-15%



(d) 拉伸强度与断裂伸长率汇总

图 11 3D 打印样品拉伸性能测试

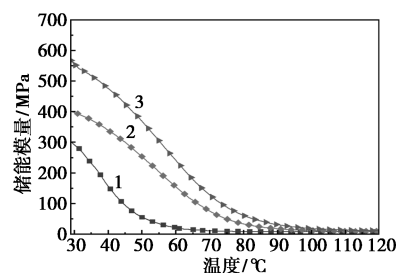
表 5 3D 打印样品拉伸强度与断裂伸长率

样品名称	SBOA ₀	TEOS-7.5%	TEOS-15%
拉伸强度/MPa	9.96	10.79	14.14
断裂伸长率/%	62.90	32.60	33.45

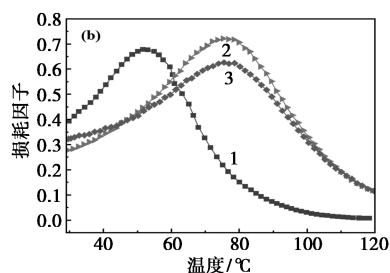
由图 11(d)与表 5 可知,随着 TEOS 含量的增加,拉伸强度逐渐增加,由起始的 9.96 MPa 增加到了 14.14 MPa,提高了 42%。与此同时,随着 TEOS 含量的增加,断裂伸长率逐渐降低,由 62.9% 降低至 32.6% 与 33.45%。这是因为随着 TEOS 的加入,体系中会生成纳米 SiO₂,且随着其含量的增加,纳米 SiO₂ 的数量也增多。纳米 SiO₂ 对样品有增强效果,因此,随着 TEOS 含量的增多,其力学强度增大。

2.9 动态热机械分析(DMA)

将 3 种 3D 打印树脂经过打印成型后固化,在 80℃、1 wt% HCl 酸蒸汽溶胶-凝胶后处理 48 h 得到测试样品,将测试样品进行 DMA 测试,测试结果如图 12 所示。



(a) 储能模量-温度曲线



(b) 损耗因子-温度曲线

1—SBOA₀;2—TEOS-7.5%;3—TEOS-15%

图 12 3D 打印样品 DMA 测试结果

从图 12(a)可知,随着体系中 TEOS 的添加,体系中常温下的储能模量 E' 逐渐增大,由 293 MPa 提高至 399 MPa 与 567 MPa,分别提高了 36.2% 与 93.5%。这是因为 TEOS 在体系中生成了纳米 SiO₂,SiO₂ 的生成能够阻碍聚合物链段的运动,从而提高机械强度。由图 12(b)可知,随着 TEOS 的添加,损耗因子-温度曲线都显示为单峰,表明体系为均相,并没有出现相分离的现象,并且其玻璃化转变温度也会随着

TEOS 含量的增加而升高,由 51.6℃ 提高至 76.8℃、77℃,这也与储能模量 E' 的提高趋势相吻合。因此,通过纳米 SiO_2 的原位生成能够有效提高 3D 打印样品的机械强度,提高玻璃化转变温度,使其适用温度变宽,能够让其在各领域有了更广泛的应用。

3 结论

以 2.7 官能度大豆油多元醇(SBOP)与甲基丙烯酸乙酯二异氰酸酯(MOI)为原料,利用 MOI 上的异氰酸根和大豆油多元醇的羟基之间的反应,将光固化活性基团不饱和碳碳双键接枝到大豆油的甘油三酯链上,成功制备了 2.7 官能度可自由基光固化的大豆油基光敏树脂 SBO-2.7A。将 SBO-2.7A 作为基体树脂,通过添加一定比例活性稀释剂 HEA,制备出了 3D 打印大豆油基光敏树脂。通过原位溶胶-凝胶法,将不同 TEOS 添加量大豆油基打印树脂配方进行 3D 打印成型,优选出最佳的酸性蒸汽后处理条件后,最终制备出了具有机械性能提高的 3D 打印大豆油基材料。

通过对合成产物的结构分析,对 3D 打印树脂的黏度、光固化行为,对 3D 打印样品的热力学性能、机械性能等进行分析,探讨了纳米 SiO_2 的原位生成对大豆油基材料的影响,得出如下结论:

(1)通过 FT-IR 对 SBO-2.7A 的结构进行表征,结果表明成功制备出了 SBO-2.7A。

(2)通过对 3 种 3D 打印树脂的黏度、光固化动力学、临界曝光量与透射深度进行表征分析,结果表明 3 种 3D 打印树脂的黏度均满足上机打印的要求;得到了基于 LCD 3D 打印机的最佳打印条件:分层层厚 0.1 mm,单层曝光时间为 30 s,底层曝光时间为 50 s。

(3)对 3 种 3D 打印树脂进行打印成型后固化,分别在不同的后处理条件下进行溶胶-凝胶处理,通过 ATR 与 SEM 表征探讨了溶胶-凝胶动力学,得到了最佳的溶胶-凝胶后处理条件为:80℃ 下 1 wt% HCl 酸性蒸汽。

(4)对溶胶-凝胶处理后的 3D 打印样品进行了热稳定性、拉伸性能、动态热机械分析表征,结果表明,与原样 SBOA₀ 对比,随着 TEOS 的增加其拉伸性能、储能模量均得到提高,其中拉伸强度由起始的 9.96 MPa 增加到了 14.14 MPa,提高了 42%;储能模量由 293 MPa 提高至 567 MPa,提高了 93.5%;其玻璃化转变温度由 51.6℃ 提高至 77℃,表现出较好的机械强度与较宽的温度适用范围。

参考文献

- [1] 于帅,马建中,吕斌.植物油基聚合物的研究进展[J].应用化工,2019,48(5):1197-1201.
- [2] 吴琼,胡云,张金帅,等.植物油基光固化树脂研究进展[J].高分子材料科学与工程,2020,36(1):183-190.
- [3] Xia Y, Larock R C. Vegetable oil-based polymeric materials: Synthesis, properties, and applications[J]. Green Chemistry, 2010, 12(11):1893-1909.
- [4] Eram S, Fahmina F, et al. Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 76:215-229.
- [5] Alam M, Akram D, Sharmin E, et al. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2014, 7(4):469-479.
- [6] Jeffrey C. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing[M]. London: Academic Press Limited, 1990:69-84.
- [7] Komarneni S, Abothu I R, Rao A V, et al. Sol-gel processing of some electroceramic powders[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1999, 15(3):263-270.
- [8] Jayaseelan A, Nachiappan S, Rangarajan G, et al. Synthesis and application of titanium dioxide photocatalysis for energy, decontamination and viral disinfection: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2022, 21(1):339-362.
- [9] Pandey S, Mishra S B. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: Synthesis, characterizations and applications[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011, 59(1):73-94.
- [10] Sowntharya L, Subasri R. A comparative study of different curing techniques for SiO_2 - TiO_2 hybrid coatings on polycarbonate[J]. Ceramics International, 2013, 39(4):4689-4693.
- [11] Taurino R, Fabbri E, Pospiech D, et al. Preparation of scratch resistant superhydrophobic hybrid coatings by sol-gel process[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(11):1635-1641.
- [12] Sowntharya L, Subasri R. A comparative study of different curing techniques for SiO_2 - TiO_2 hybrid coatings on polycarbonate[J]. Ceramics International, 2013, 39(4):4689-4693.
- [13] Macwan D P, Dave P N, Chaturvedi Shalini. A review on nano- TiO_2 sol-gel type syntheses and its applications[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(11):3669-3686.
- [14] Guo X, Zhang Q, Ding X, et al. Synthesis and application of several sol-gel-derived materials via sol-gel process combining with other technologies: A review[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 79(2):328-358.
- [15] Owens G J, Singh R K, Foroutan F, et al. Sol-gel based materials for biomedical applications[J]. Progress in Materials Science, 2016, 77:1-79.
- [16] Chiappone A, Fantino E, Roppolo I, et al. 3D Printed PEG-based hybrid nanocomposites obtained by sol-gel technique[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(8):5627-5633.
- [17] Dong X, Zhuo X, Wei J, et al. Wood-based nanocomposite derived by in situ formation of organic-inorganic hybrid polymer within wood via a sol-gel method[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10):9070-9078. ■