

# 3D打印用呋喃树脂粘结剂及其固化剂的合成

张雪茹

共享智能装备(安徽)股份有限公司 安徽 芜湖 241000

**摘要:** 本文聚焦3D打印用呋喃树脂粘结剂及其固化剂的合成。先阐述相关理论与技术基础,包括呋喃树脂、固化剂特性及适配性要求。接着详细介绍树脂粘结剂的合成与优化,涵盖原料、工艺、参数及性能表征。再说明固化剂的合成与调控。然后验证树脂-固化剂体系匹配性及应用性能。结果表明,优化后的体系在砂型3D打印中性能良好,能满足实际工业生产需求。

**关键词:** 3D打印; 呋喃树脂; 粘结剂; 固化剂; 合成工艺

**引言:** 在铸造行业转型升级的浪潮中,砂型3D打印技术凭借其高精度、高效率、柔性化制造等优势,成为推动行业变革的关键力量。而3D打印用呋喃树脂粘结剂及其固化剂作为该技术的核心材料,其性能直接影响砂型成型质量与铸件精度。然而,当前市场上相关材料在适配性、固化速率、环保性能等方面仍存在不足。因此,开展3D打印用呋喃树脂粘结剂及其固化剂的合成研究具有重要的现实意义。

## 1 相关理论与技术基础

### 1.1 3D打印专用呋喃树脂

3D打印专用呋喃树脂是砂型3D打印核心粘结剂,其性能影响砂型成型与铸件精度。它以糠醇、甲醛为原料,经缩聚形成含呋喃环的聚合物,兼具粘结强度与热稳定性。与传统树脂不同,它需低粘度、快固化、高浸润性,以适配打印头喷射与砂粒包覆。理论上,呋喃环结构赋予其耐热性,分子链基团可调节粘结性能。实际应用中,粘度要控制在10 - 30mPa·s,保证喷射流畅,且室温储存期不低于3个月,防止提前交联固化影响使用。

### 1.2 配套固化剂

配套固化剂是3D打印用呋喃树脂快速固化成型的关键,能催化树脂分子链交联成三维网状结构,让砂型有足够强度。主流固化剂以酸类体系为主,对甲苯磺酸等因固化速率可控性好被广泛应用。酸值和活性组分含量影响固化效率,过高易使砂型开裂,过低会延长成型周期<sup>[1]</sup>。其作用机制是氢离子攻击树脂活性位点促缩合。此外,固化剂要储存稳定、与树脂相容,混合无沉淀分层,固化产物无刺激性气味,固化时间10 - 30分钟,适配3D打印节奏。

### 1.3 砂型3D打印适配性

砂型3D打印适配性是衡量呋喃树脂 - 固化剂体系能

否满足打印工艺的核心指标,包括浸润性、固化与打印速度匹配性、尺寸稳定性等。浸润性上,树脂要快速均匀包覆砂粒,接触角小于30°。固化速率要与打印层厚、速度匹配,打印速度50 - 80mm/s、层厚0.2 - 0.3mm时,15分钟达脱模强度,24小时抗压强度不低于2.5MPa。尺寸稳定性要求线收缩率低于0.2%。适配性还涉及与设备兼容,混合液不腐蚀喷头,固化无大量气体,砂型溃散性好。

## 2 3D打印用呋喃树脂粘结剂的合成与优化

### 2.1 原料与仪器

原料选择直接决定呋喃树脂的基础性能,核心原料包括工业级糠醇(纯度 ≥ 98%,含水量 ≤ 0.5%)、甲醛溶液(质量分数37%)、乙二醇(分析纯,作为增塑剂)、氢氧化钠(分析纯,作为催化剂)。糠醇提供呋喃环结构,甲醛作为交联单体,乙二醇可改善树脂柔韧性,氢氧化钠调节反应体系pH值。辅助原料选用苯甲醇(分析纯)作为稀释剂,降低树脂粘度,提升浸润性。实验仪器包括500mL四口烧瓶(配备温度计、搅拌器、回流冷凝管)、恒温水浴锅(控温精度±0.5℃)、旋转蒸发仪(用于脱除多余水分)、粘度计(测量范围1-1000mPa·s)、电子万能试验机(测试粘结强度)、傅里叶变换红外光谱仪(表征分子结构)。所有原料使用前需经预处理,糠醇通过蒸馏去除轻组分,甲醛溶液加入少量甲醇防止聚合,确保原料纯度满足合成要求。

### 2.2 合成工艺设计

合成工艺采用分步缩聚法,具体流程为:首先将计量的糠醇、甲醛溶液加入四口烧瓶,启动搅拌器,转速设定为200r/min,通过恒温水浴锅升温至50℃,加入氢氧化钠调节体系pH值至8.0-8.5,保温反应1.5小时,完成羟甲基化反应,生成含羟基的中间产物。随后升温至80℃,加入苯甲醇稀释剂,继续反应2小时,促进分子链

增长。反应过程中通过回流冷凝管收集挥发分，每隔30分钟取样测量粘度，当粘度达到10 - 30mPa·s时，停止加热，加入草酸调节pH值至6.0-6.5，终止反应。最后将反应液转移至旋转蒸发仪，在70℃、真空度0.08MPa条件下脱除水分30分钟，得到淡黄色透明呋喃树脂产品<sup>[2]</sup>。

### 2.3 工艺参数优化

以树脂粘度、粘结强度、储存稳定性为评价指标，采用单因素变量法优化合成工艺参数。确定的关键参数优化结果如下：糠醇与甲醛摩尔比为1:0.8时，树脂粘结强度最高，达到3.2MPa，摩尔比过高会导致未反应糠醇残留，降低强度，过低则交联过度使树脂变脆；羟甲基化反应温度50℃、时间1.5小时最优，温度升高至60℃会使反应速率过快，分子链分布不均，粘度波动大；缩聚反应温度80℃、时间2小时为宜，温度低于70℃反应不完全，树脂粘结力不足，高于90℃易发生交联固化，影响储存期；最终脱除水分含量控制在3%-5%，水分过高会降低粘度但影响粘结强度，过低则树脂流动性变差。优化后树脂综合性能提升，粘度稳定在10 - 30mPa·s，储存期延长至4个月。

### 2.4 树脂性能表征

采用多种检测方法对优化后呋喃树脂性能进行全面表征。粘度测试采用旋转粘度计，在25℃恒温条件下测量，结果显示树脂粘度为15mPa·s（在10 - 30mPa·s范围内），偏差 $\leq 2\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，满足打印喷射要求；粘结强度测试通过制备标准砂芯试样，使用电子万能试验机进行抗压强度测试，24小时抗压强度为3.3MPa，远超行业标准的2.0MPa；分子结构表征采用傅里叶变换红外光谱仪，在4000 - 400 $\text{cm}^{-1}$ 波数范围内扫描，谱图中1600 $\text{cm}^{-1}$ 处出现呋喃环特征吸收峰，1050 $\text{cm}^{-1}$ 处出现羟基特征峰，证明目标产物合成成功；储存稳定性测试通过室温密封储存，定期检测粘度变化，4个月后粘度升至25mPa·s（在10 - 30mPa·s范围内），仍在正常使用范围内；热稳定性测试采用热重分析仪，升温速率10℃/min，结果显示树脂在200℃以下质量损失率低于5%，满足砂型铸造高温要求；环保性能测试表明树脂游离甲醛含量 $\leq 0.1\%$ ，符合国家环保标准。

## 3 3D打印用呋喃树脂固化剂的合成与调控

### 3.1 固化剂体系选择

基于呋喃树脂催化固化机理，结合3D打印快固化、低刺激的要求，确定复合酸固化剂体系为最优选择。该体系以对甲苯磺酸（主固化剂，含量60%-70%）为核心，搭配磷酸二氢酯（辅助固化剂，含量20%-25%）和乙二醇单乙醚（稀释剂，含量5%-10%），相较于单一

酸固化剂，复合体系可实现固化速率与砂型强度的平衡。对甲苯磺酸作为强有机酸，能快速提供氢离子催化树脂交联，确保打印后快速成型；磷酸二氢酯为中强酸，可延缓后期固化速率，避免砂型因固化过快产生内应力开裂；乙二醇单乙醚可降低固化剂粘度，提升与树脂的混合均匀性。对比实验显示，单一对甲苯磺酸固化剂使树脂10分钟固化但砂型开裂率达8%，单一磷酸固化剂固化时间超过40分钟影响效率，而复合体系固化时间15-20分钟，开裂率降至1.2%，同时固化剂酸值控制在200-250mgKOH/g，兼顾活性与安全性<sup>[3]</sup>。

### 3.2 固化剂合成工艺

固化剂合成采用低温混合反应工艺，具体步骤为：将计量的对甲苯磺酸加入250mL三口烧瓶，启动搅拌机，转速150r/min，通过冰水浴将温度控制在10-15℃，缓慢加入磷酸二氢酯，持续搅拌30分钟，确保两种酸充分混合均匀，防止局部温度升高导致酸分解。随后升温至25℃，加入乙二醇单乙醚稀释剂，继续搅拌1小时，使体系形成均一透明液体。反应过程中需控制加料速率，磷酸二氢酯加料时间不少于20分钟，避免反应放热导致温度波动。合成完成后，对固化剂进行过滤处理，采用100目滤布去除可能存在的固体杂质，确保固化剂无颗粒，防止堵塞打印喷头。最终得到的复合固化剂为淡黄色透明液体，粘度控制在15-20mPa·s，储存温度5-30℃，储存期不低于6个月，无分层、沉淀现象。

### 3.3 固化剂性能调控机制

固化剂性能调控通过调整组分比例和添加改性剂实现，核心调控目标为固化速率、酸值及与树脂的相容性。固化速率调控机制：通过改变对甲苯磺酸与磷酸二氢酯的比例，当对甲苯磺酸占比65%、磷酸二氢酯占比25%时，固化速率18分钟最优，增加对甲苯磺酸占比可缩短固化时间，但易导致开裂，反之则延长固化时间；酸值调控通过控制总酸含量，添加少量三乙醇胺调节酸值，每添加0.1%三乙醇胺可使酸值降低5-8mgKOH/g，将酸值稳定在220-230mgKOH/g，平衡催化活性与腐蚀性；相容性调控通过调整稀释剂用量，乙二醇单乙醚占比10%时，固化剂与树脂混合后静置24小时无分层，稀释剂不足会导致混合不均，过量则降低固化活性。

## 4 树脂 - 固化剂体系匹配性及应用性能验证

### 4.1 体系配比优化

以砂型抗压强度、固化时间、溃散性为评价指标，采用正交试验优化树脂-固化剂体系配比。确定的最优配比为：树脂加入量占砂粒质量的1.2%，固化剂加入量为树脂质量的15%。该配比下，砂型24小时抗压强度达到

3.5MPa, 固化时间18分钟, 溃散性评分85分(满分100分)。配比影响规律如下: 树脂加入量低于1.0%时, 砂粒粘结不充分, 抗压强度低于2.8MPa; 高于1.5%时, 树脂过量导致砂型发脆, 溃散性评分降至70分以下。固化剂加入量低于12%时, 催化活性不足, 固化时间超过30分钟, 影响打印效率; 高于18%时, 固化过快使砂型产生微裂纹, 抗压强度下降至2.9MPa。另外, 需控制混合时间为3分钟, 混合不足会导致粘结不均, 过量则可能引发提前交联。优化后体系在不同温度(5-35℃)环境下, 性能波动幅度 $\leq 5\%$ , 具备良好的环境适应性。

#### 4.2 砂型3D打印性能测试

采用工业级砂型3D打印机(打印速度80mm/s, 层厚0.25mm)对优化后体系进行打印性能测试。尺寸精度测试: 打印标准长方体砂型(100mm×100mm×100mm), 采用三坐标测量仪检测, 长、宽、高尺寸偏差分别为+0.12mm、+0.10mm、+0.15mm, 尺寸精度达 $\pm 0.2\text{mm}$ , 满足铸件尺寸要求; 表面质量测试: 砂型表面粗糙度Ra值为6.3 $\mu\text{m}$ , 无明显喷射痕迹和砂粒脱落现象, 优于传统工艺的Ra12.5 $\mu\text{m}$ ; 强度稳定性测试: 连续打印50个砂型试样, 抗压强度平均值3.48MPa, 标准差0.05MPa, 稳定性良好; 打印效率测试: 打印体积为10L的复杂砂型(含曲面和孔结构), 总打印时间4.5小时, 相较于传统制芯工艺缩短60%; 环保性能测试: 打印过程中甲醛释放量为0.3mg/m<sup>3</sup>, 低于国家规定的0.5mg/m<sup>3</sup>限值, 无明显刺激性气味, 符合车间作业环保要求。

#### 4.3 实际应用验证

选取汽车发动机缸体铸件(材质灰铸铁, 重量50kg, 复杂曲面结构)进行实际应用验证, 采用优化后树脂-固化剂体系打印砂型, 进行铸造生产并检测铸件质量<sup>[4]</sup>。铸件尺寸检测: 关键尺寸(缸体孔径、端面平面度)偏差均在 $\pm 0.3\text{mm}$ 范围内, 符合设计图纸要求, 尺寸

合格率达98%, 较传统树脂体系提升12%; 表面质量检测: 铸件表面粗糙度Ra值为12.5 $\mu\text{m}$ , 无砂眼、气孔等缺陷, 表面缺陷率降至1.5%; 力学性能检测: 铸件抗拉强度为250MPa, 硬度HB180, 满足灰铸铁缸体的力学性能标准; 生产效率统计: 砂型制备周期从传统工艺的2天缩短至8小时, 单件生产成本降低20%, 生产批次合格率从85%提升至97%。后续跟踪3个月连续生产1000件铸件, 体系打印性能稳定, 未出现砂型开裂、铸件缺陷等问题, 验证了该树脂-固化剂体系在实际工业生产中的可行性和可靠性。

#### 结束语

本文成功完成3D打印用呋喃树脂粘结剂及其固化剂的合成研究。通过对树脂与固化剂合成工艺的优化及性能调控, 实现了两者在配比、性能上的良好匹配。经砂型3D打印性能测试与实际应用验证, 该体系在尺寸精度、表面质量、强度稳定性等方面表现出色, 显著提升生产效率与铸件质量, 降低成本, 为砂型3D打印技术在铸造领域的进一步推广应用提供了坚实技术支撑。

#### 参考文献

- [1]赵宁辉,杨建国,顾玉杰,等.砂型3D打印设备快速固化方法的研究及应用[J].中国铸造装备与技术.2023, 58(5).05-14.
- [2]万鹏,吴海军,殷亚军,等.氧化铁附加物对自硬呋喃树脂砂发气量与发气速率的影响[J].铸造,2021,70(8):952-957.
- [3]佟乐乐,周建新,殷亚军,等.原砂粒度、树脂加入量对呋喃树脂砂强度的影响[J].特种铸造及有色合金,2020, 40(2):139-142.
- [4]宗学文,周升栋,刘洁,等.光固化3D打印及光敏树脂改性研究进展[J].塑料工业,2020,48(1):12-17.