

超支化水性聚氨酯丙烯酸酯在 3D 打印中的应用*

高洪坤¹ 杨 恒¹ 张 恒^{1,2**}

(1. 青岛科技大学海洋科学与生物工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘 要

综述了超支化水性聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂的研究进展, 阐述了水性聚氨酯丙烯酸酯超支化改性的特性与优点. 主要介绍了超支化水性聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂的合成以及在光固化 3D 打印领域的应用, 并对其应用前景进行了展望, 为光固化 3D 打印用光敏树脂的改进提供了参考.

关键词: 超支化, 聚氨酯丙烯酸酯, 光敏树脂, 光固化 3D 打印.

中图分类号: TQ323.8

0 前 言

紫外光(UV)固化技术是 20 世纪 60 年代开发的一种新的高效、节能与环保的新技术, 自德国 Bayer 公司开发了第一代紫外光固化涂料之后, 迅速商业化, 一直保持着 12% ~ 15% 的年增长速度. 与传统的自然干燥或热固化涂料相比, 光固化涂料具有固化速度快、节省能源、涂膜性能优良、对基材的适用范围广等优点. 紫外光固化技术使用的材料中聚氨酯丙烯酸酯(polyurethane acrylate, PUA)综合性能优异, 是目前应用和研究较多的一种光敏树脂^[1], 它具有聚氨酯树脂的高附着和高耐磨性能^[2], 并且具备丙烯酸树脂的耐冷热水性、耐腐蚀性和良好柔韧性^[3-5]. 其中, 水性聚氨酯丙烯酸酯(waterborne polyurethane acrylate, WPUA)更具有机械性能优良、安全可靠、相容性好、无污染等优点. 但 PUA 水性化后导致耐水性变差、力学性能下降、光学性能不够好, 因此在使用前必须加入活性单体稀释以调节其粘度, 改善流动性, 活性稀释剂虽然挥发性很低, 对环境污染较小, 固化后成为涂膜的一部分, 但是它具有强烈的气味, 对皮肤及呼吸系统有一

定的刺激性, 对产品的安全卫生和长期性能造成不良影响, 这些不足也阻碍了 WPUA 在各领域的推广和应用. 因此对水性聚氨酯丙烯酸酯的改进具有重要意义, 其中超支化改性是目前的发展方向.

在超支化聚氨酯合成及应用方面已有较多的研究, Johansson 等^[8]合成了一系列超支化型聚氨酯丙烯酸酯, 这类多分支聚合物具有低黏度、高溶解性、快速光固化、良好热稳定性等优点, 可避免或减少活性稀释剂的使用, 这些特性使其在 UV 固化涂料的应用中具有诸多优点^[6-7]. Asif 等^[9]通过把超支化聚酯上部分羟基引入到丙烯酸酯的酸性基团上, 合成一系列新型热稳定性好、黏度低的超支化水性聚氨酯丙烯酸酯. WPUA 的超支化改性, 赋予了 WUPA 更好的理化性能和力学性能, 能够更好地应用于光固化 3D 打印.

1 水性聚氨酯丙烯酸酯的超支化改性

1.1 超支化聚合物的结构与特性

1.1.1 定义与简介

超支化聚合物可以简单地描述为具有高度支化结构的聚合物, 它既与支化聚合物不同, 也与树形分子有别. 也就是说, 其支化度大于支化聚合物, 而小于树形分子^[10].

超支化聚合物和树枝状聚合物一样, 都是在每一个重复单元中将含有两个或两个以上活性基团引入潜在的支链活性点的反应, 但区别是: 超支化聚合物是多分散的, 不是每一个重复单元都完全参与反

收稿日期: 2017-07-16

* 山东省自然科学基金(ZR2017MC032); 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室开放基金(KF201705); 山东省科技重大专项(产业转型升级)(2015ZDZX11011).

**通讯作者

应,而树枝状聚合物具有规则的和单分散的结构^[11]。树枝状聚合物因结构完整,因此需通过复杂的、精确的多步反应合成,每一步都需分离纯化,故造价非常昂贵,不利于实现工业化生产。相比而言,超支化聚合物可通过“一步法”或“准一步法”合成而得,反应过程中不需要进行纯化或很少需要纯化,生产工艺简单,价格便宜,而其性质同树枝状聚合物相近,故在工业应用上具有很大的潜力^[12-13]。

根据合成单体的结构特点,一般说来,可将超支化聚合物的合成方法分为以下三类:① AB_x ($x > 1$) 型单体自缩聚;② 多支化开环聚合;③ 自缩合乙烯基聚合。也有人把多个官能度单体共聚(如 $A_2 + B_3$ 单体共聚)得到的超支化聚合物的方法单独作为一类^[12],称为多官能度单体共聚法。在以上几种方法当中 AB_2 型单体自缩聚和多支化开环聚合研究和应用的较多。目前而言,人们已经利用上述方法合成出了超支化聚酯、超支化聚醚、超支化聚酰胺、超支化聚氨酯等多种超支化聚合物^[13-15]。其中,超支化聚酯是超支化聚合物家族中最主要的成员之一,它合成较早、工艺成熟、应用性强,且是唯一具有中试规模工业化生产的产品,Perstorp 公司的 Boltorn 系列是其典型代表。

1.1.2 结构与特性

与传统的线型聚酯相似,构成超支化聚酯分子的主要链段也是酯基($-COO-$),但与传统的线型聚酯相比,超支化聚酯具有高度支化结构、分子内存在空腔、具有大量的端基官能团等结构特点,典型的超支化聚酯分子的分子结构如图 1 所示^[16]。典型的超支化聚氨酯合成的反应方程式如图 2 所示^[17]。

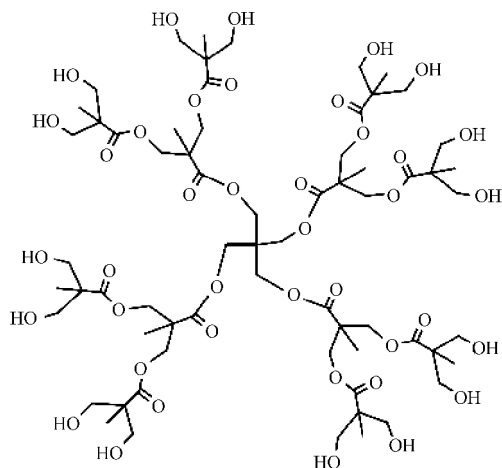


图 1 典型的超支化聚酯分子结构

以上结构特点使超支化聚酯具备一些线型聚酯

所不具有的特性,具体归纳如下^[16]:

(1) 流动性好、黏度低

一般说来,只有小分子流体才可以看作牛顿流体,而相对于线型聚酯,超支化聚酯分子结构更加紧密,且其具有类似球形的空间三维立体结构,因此往往能表现出牛顿流体行为。图 3 为 Boltorn 超支化聚酯树脂第 2~5 代的稳态流动黏度随剪切速率的变化规律^[18]。由图可以明显看到,4 代以上的超支化聚酯表现出牛顿流体的特征,黏度几乎不随剪切速率而改变。

(2) 不易结晶、成膜性好

线型聚酯中含有的柔性链段和极性羰基使得某些线型聚酯容易结晶,如 PET, PBT 等。超支化聚酯由于高度支化结构的存在,使分子链的规则排列程度大幅降低,从而显著降低了其结晶性能。超支化聚酯的这种特性,对于透明度要求较高的应用领域显得非常重要。另外,超支化聚合物因具有良好的流动性,也使其更容易成膜。

(3) 多功能性及高的反应活性

存在于超支化聚酯末端的大量官能团可以是羟基、羧基等不同类型,这本身使得超支化聚酯适用于不同的用途。另外,这些官能团大多具有较高的反应活性,通过对这些末端官能团的修饰、改性,即可得到新种类的超支化聚酯,进一步拓宽了用途。

(4) 良好的溶解性

线型聚酯由于其分子质量一般较高,且分子链相互缠绕严重,使得溶解性不佳,一般很难溶于传统溶剂。而对于超支化聚酯由于其引入了高度支化结构,同等分子量下,在有机溶剂中的溶解性显著提高。

(5) 良好的耐候性

传统的线型聚酯由于分子链中易于水解的酯基很容易暴露于空气当中,往往存在较强的水敏感性,易水解,耐候性不好^[19]。而超支化聚酯的高度支化结构能够对分子链中的酯基形成包埋,有效地阻止酯基与空气中的水分直接接触,从而降低了水解的概率。

由于这些特性的存在,将超支化聚合物用于 UV 固化水性聚氨酯丙烯酸酯体系可有效增加体系的双键含量,从而有效地提高 UV 固化速率,以及固化膜的力学性能;另一方面,在相同固含量下,可显著降低体系的黏度,利于施工,且节省能耗。

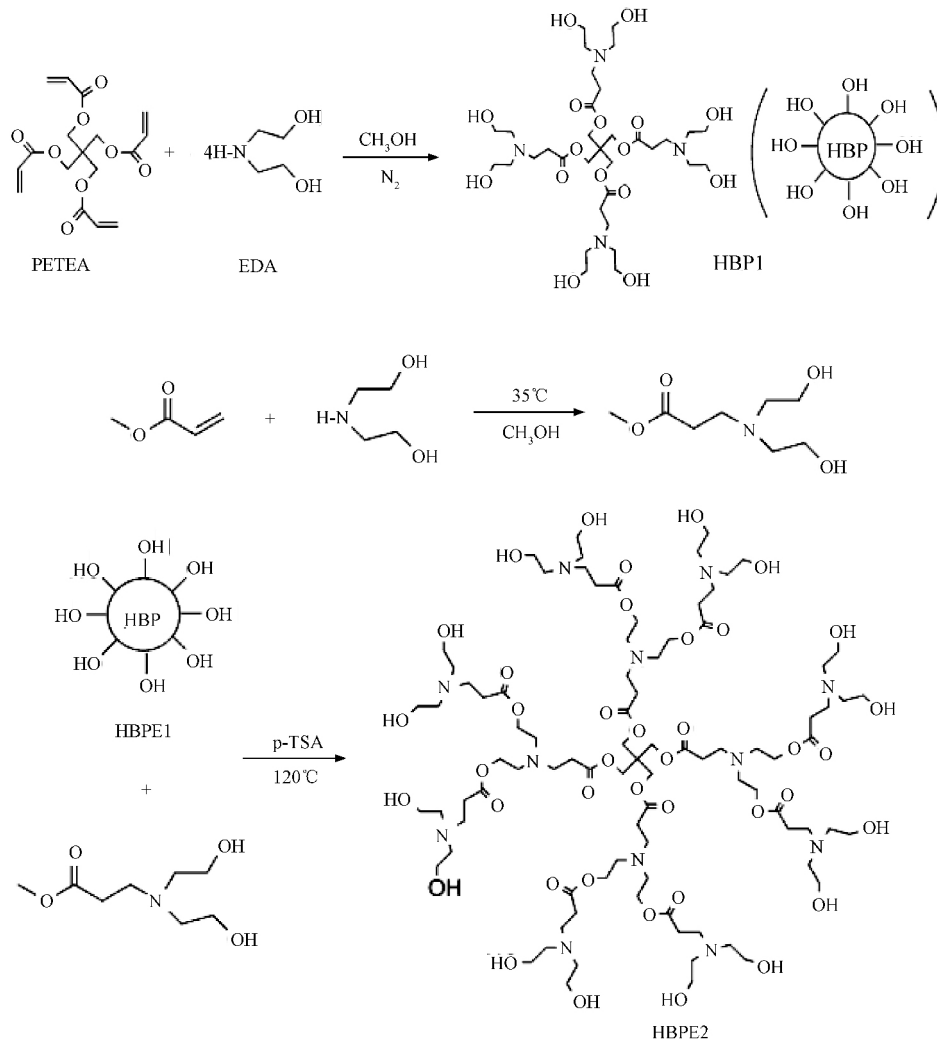


图 2 典型超支化聚氨酯合成的反应方程式

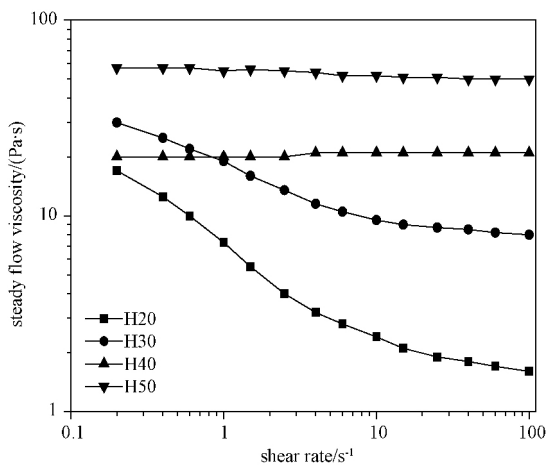


图 3 不同代数 Boltorn 树脂稳态流动黏度随剪切速率的变化关系

1.2 水性聚氨酯丙烯酸酯的超支化改性

超支化树脂应用于 UV 体系的报道还是很多的, Chattopadhyay 和 Raju^[20] 在 2007 年于 *Progress in*

Polymer Science 杂志上发表的一篇综述对此有过很好的总结. 但其在水性 UV 固化体系中的应用便寥寥可数. 中科大的施文芳教授及她的博士研究生 Asif 所做工作是其中的代表.

Asif 等^[21] 先通过琥珀酸酐对二代的 Boltorn 超支化树脂端羟基进行改性, 接下来再将甲基丙烯酸缩水甘油酯滴加到上述改性物中制备了末端为丙烯酸结构的产物, 再经胺中和及水分散步骤后得到了可 UV 固化的水性聚氨酯体系. 他们发现结构中成盐结构 (salt-like structure) 含量越高, 水溶性越好, 添加少量的水或升高温度均可以使体系黏度快速降低. 另外, 在光引发剂存在下, UV 固化速率随结构中丙烯酸基团含量增加呈上升趋势. Asif 等^[9] 还在合成的超支化聚酯上进行类似的改性, 发现具有超支化结构的 WPUA 体系的黏度较商业化线型的水性聚氨酯产品 EB 2002 要低得多, 另外体系双键含

量对膜的交联密度及热稳定性影响很大。

在UV固化水性涂料体系中,由于光引发剂一般为油溶性,与水性体系相容性不佳,导致固化速度低和固化效果不好。另一方面,小分子光引发剂由于在固化过程中往往不能全部消耗,会残留在固化膜中或迁移至固化膜表面,影响其机械性能。为此,陈梦茹等^[22]通过化学改性方法,在超支化聚酯的末端接枝上丙烯酰基和羧基以及光敏基团,得到含有光敏基团的UV固化水性超支化聚酯,并与传统添加光引发剂的体系进行了对比。结果表明,在不外加光引发剂的情况下,该体系能够作为高分子引发剂引发固化水性涂料,引发效果要好于外加小分子引发剂的传统UV固化水性涂料。

2 超支化水性聚氨酯丙烯酸酯的应用

2.1 光固化3D打印光敏树脂

光固化3D打印用光敏树脂要求在高温条件下喷射,在室温条件下固化,对黏度有一定要求,此外,树脂需具有挥发性低、喷射性和流变性良好,不发生沉降、堵塞现象,固化后,要求树脂精度高、力学性能好。因此,充分利用各类光敏树脂的特点,掌握树脂性能,通过改性树脂来提高3D打印产品性能,对3D打印技术的发展至关重要。

不同光敏树脂具有不同的性能,应用范围也不尽相同。使用前,必须综合考虑光敏树脂的各项性能(如黏度、收缩性、硬度、化学稳定性等)是否适合3D打印技术,对于其缺点要设法用物理或化学方法改性,使之对3D打印产品性能不产生显著影响。目前,对光敏树脂改性还有很大的研发空间。此外,某些光敏树脂可能不只有一种合成方法,应综合能耗、价格、环保、可行性等因素结合实际操作条件选择最合适的合成方法。

聚氨酯丙烯酸酯柔韧性好、耐磨性高、附着力强、光学性能良好^[23-24],但用于生产环保型产品的水性聚氨酯丙烯酸酯综合性能并不理想,影响其使用规模,树脂着色稳定性、黏度、强度、硬度、疏水性、亲水性、热稳定性等都需通过改性分子结构加强^[25]。对水性聚氨酯丙烯酸酯进行超支化改性可以显著降低树脂的黏度、表面张力,增加树脂的溶解性、成膜性能、低温柔顺性,减少有机稀释剂的应用,有利于对环境的保护,大幅度提高水性聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂在3D打印中应用,因此对于水性聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂的超支化改性具

有重要意义。

国内外对于光固化3D打印用光敏树脂的研究主要集中在:(1)不同光敏树脂的性能及应用。通过研究光敏树脂的各种性能(如黏度、硬度、固化速率、抗压能力等)选择具有相应特性树脂来获得理想3D打印产品^[26]。(2)光敏树脂的改性研究。通过对光敏树脂的改性,减小小分子光引发剂对光敏树脂体系的影响^[22]。(3)新材料的开发与创新。只有在原有光敏树脂合成、改性理论研究的基础上开发新型树脂,才能推动该领域的快速发展^[27]。

2.2 其他应用

超支化有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯也可应用于医学领域。英国医疗装置生产商Aortech国际公司超支化有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯用于新型人工心脏阀门,并探索它用于一系列植入人体装置的可能性,将聚氨酯丙烯酸酯与有机硅、超支化聚合物结合起来,具有较好的耐久性、柔韧性及安全性^[28]。

现在有研究将聚硅氧烷超支化聚氨酯丙烯酸酯共聚物用于液晶领域。液晶聚硅氧烷聚氨酯丙烯酸酯兼具液晶的性质和橡胶的弹性,具有良好的成膜性能,可制成各种液晶膜^[29]。

3 展望

近些年来,随着超支化聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂合成工艺的改进,使得超支化水性聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂在光固化3D打印领域的应用更加广泛。但还有很大的研究空间:(1)在超支化水性聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂作为光固化3D打印材料时,需要加入活性稀释剂,在其固化过程中会对环境产生影响,应当进一步减少或避免活性稀释剂的使用,寻找一种挥发性较低并且能够很好地调节体系粘度的试剂代替活性稀释剂;(2)对超支化聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂进行改性研究,从原料上调节体系黏度、理化性能、光固化性能以及成膜性能,能够进一步符合光固化3D打印的需求,从而减少活性稀释剂的使用;(3)尝试超支化水性聚氨酯丙烯酸酯与光引发剂进行键合联结,减少小分子光引发剂的使用,从而提高光固化速率。

4 结论

对聚氨酯丙烯酸酯进行超支化改性可以进一步改进其流化性质,超支化体系的大量端基活性官能团使其具有了更好的反应活性。而且超支化分子之

间不易缠结的特性使超支化聚氨酯丙烯酸酯的黏度大幅度降低,从而提高了体系的流变性,从而使得超支化聚氨酯丙烯酸酯具有更广泛的应用。

光固化 3D 打印技术具有速度快、适用性强、自

动化程度高、易于控制等优点,这些优点决定了研究超支化水性聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂具有重要意义,3D 打印技术的普遍使用也会促进光敏树脂朝着多样化、高性能方向发展。

参 考 文 献

- [1] Fouassier J P ,Rabek J F. Radiation curing in polymer science and technology: fundamentals and methods [M]. New York:Elsevier Applied Science ,1993:1 - 47.
- [2] 韩建祥,胡孝勇. UV 固化聚氨酯丙烯酸酯涂料的研制及其应用 [J]. 涂料工业 2013 43(1) :15 - 18.
- [3] Kunwong D ,Sumanochitraporn N ,Kaewpirom S. Curing behavior of a UV - curable coating based on urethane acrylate oligomer:the influence of reactive monomers [J]. Songklanakarin J Sci Technol 2011 33(2) :201 - 207.
- [4] Roose P ,Fallais I ,Vandermiers C ,et al. Radiation curing technology:an attractive technology for metal coating [J]. Progress in Organic Coatings 2009 64:163 - 170.
- [5] 康小孟,黄莉,谢晖,等. 紫外光固化松节油聚氨酯丙烯酸酯的合成 [J]. 南京工业大学学报:自然科学版 2009 31(2) :25 - 29.
- [6] Liu D ,Zeng S M ,Yao C ,et. al. Synthesis and properties of hyperbranched aqueous poly(urethane-urea) via $A_2 + bB_2$ approach [J]. Polym Bull 2009 63:213 - 224.
- [7] Gao C ,Yan D. Hyperbranched polymers:from synthesis to applications [J]. Progress in Polymer Science 2004 29(3) :183 - 275.
- [8] Johansson M ,Malmström E ,Jansson A ,et al. Novel concept for low temperature curing powder coatings based on hyperbranched polyesters [J]. Journal of Coatings Technology 2000 72(7) :49 - 54.
- [9] Asif A ,Hu L H ,Shi W F. Synthesis ,rheological ,and thermal properties of waterborne hyperbranched polyurethane acrylate dispersions for UV curable coatings [J]. Colloid Polym Sci 2009 287(9) :1041 - 1049.
- [10] 谭惠民,罗运军. 超支化聚合物 [M]. 北京:化学工业出版社 2005.
- [11] Kim Y H ,Webster O W. Hyperbranched polyphenylenes [J]. Polymer Preparation ,1988 29(2) :310 - 311.
- [12] Gao C ,Yan D. Hyperbranched polymers:from synthesis to applications [J]. Progress in Polymer Science 2004 29(3) :183 - 275.
- [13] Hult A ,Johansson M ,Malmstrom E. Hyperbranched polymers [J]. Advances in Polymer Science ,1999 143:1 - 34.
- [14] 魏焕郁,施文芳. 超支化聚合物的结构特征、合成及其应用 [J]. 高等学校化学学报 2001 22(2) :338 - 344.
- [15] 张传海,李化毅,张明革,等. 超支化聚合物制备方法的研究进展 [J]. 高分子通报 2008(2) :16 - 26.
- [16] 罗运军,夏敏,王兴元. 超支化聚酯 [M]. 北京:化学工业出版社 2009.
- [17] Han W S ,Lin B P ,Zhou Y D ,et al. Synthesis and properties of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate oligomers containing photoinitiator [J]. Polym Bull 2012 68(3) :729 - 743.
- [18] Hsieh T T ,Tiu C ,Simon G P. Rheological behaviour of polymer blends containing only hyperbranched polyesters of varying generation number [J]. Polymer 2001 42(18) :7635 - 7638.
- [19] 黄发荣,焦杨声,郑安呐. 不饱和聚酯树脂 [M]. 北京:化学工业出版社 2001.
- [20] Chattopadhyay D K ,Raju K V S N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications [J]. Progress in Polymer Science 2007 32(3) :352 - 418.
- [21] Asif A ,Shi W F. Synthesis and properties of UV curable waterborne hyperbranched aliphatic polyester [J]. European Polymer Journal 2003 39(5) :933 - 938.
- [22] 陈梦茹,龙宇,金养智. 含光敏基团的光固化水性超支化聚酯的合成与性能研究 [J]. 影像技术 2003(2) :18 - 21.
- [23] Lee C Y ,Kim J W ,Suh K D. Synthesis of water-soluble urethane acrylate anionomers and their ultra-violet coating properties [J]. Journal of Materials Science ,1999 34(21) :5343 - 5349.
- [24] 王邦清. 聚酯型聚氨酯丙烯酸酯的合成及应用 [D]. 广州:华南理工大学 2012.
- [25] Suh K D ,Chon Y S ,Kim J Y. Preparation of UV curable emulsions using PEG-modified urethane acrylates and their

- coating properties III: effects of epoxy acrylate [J]. Polymer Bulletin ,1997 ,38(3) :287 - 294.
- [26] 张恒,许磊,胡振华. 光固化 3D 打印用光敏树脂的研究进展 [J]. 合成树脂及塑料 ,2015 ,32(4) :81 - 84.
- [27] 谢彪,王小腾,邱俊峰,等. 光固化 3D 打印高分子材料 [J]. 山东化工 ,2014 ,43(11) :70 - 72.
- [28] 刘益军译. 聚氨酯有机硅医用材料用于人工心脏 [J]. 聚氨酯工业 ,2000 ,15(4) :30.
- [29] 何向东,贾叙东,丁霞,等. 主链型液晶聚硅氧烷聚氨酯的合成及性质 [J]. 高分子学报 ,1996(3) :304 - 309.

Application of Hyperbranched Waterborne Polyurethane Acrylate in 3D Printing

Gao Hongkun¹ Yang Heng¹ Zhang Heng^{1,2}

(1 . College of Marine Science and Biological Engineering ,Qingdao University of Science & Technology ,Qingdao Shandong 266042; 2 . Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control ,Nanning Guangxi 530004)

Abstract

In this paper ,the research progress of hyperbranched waterborne polyurethane acrylate photosensitive resin was reviewed. The characteristics and advantages of hyperbranched modification of waterborne polyurethane acrylate were expounded. The synthesis of hyperbranched waterborne polyurethane acrylate photosensitive resin and its application in the field of stereolithography 3D printing were introduced. The prospect of its application was also discussed ,which provided a reference for the improvement of photosensitive resin for 3D printing.

Key words: hyperbranched , polyurethane acrylates , photosensitive resin , UV-curable 3D printing.