

聚己内酯多元醇在光固化 3D 打印领域中的新应用

张晓琳² 徐建明² 杨义泮¹ 陈锐²

(1. 深圳光华伟业股份有限公司; 2. 孝感市易生新材料有限公司 邮箱: chenrui@brightcn.net)

摘要: 本文以聚己内酯二元醇与异佛尔酮二异氰酸酯等主要原料反应, 制得聚己内酯型聚氨酯丙烯酸酯低聚物 (PCL-PUA)。通过控制两步反应的原料和合成工艺得到低聚物, 应用于光固化 3D 打印, 具有高透明、低黄变的特点, 同时具有良好的韧性。

关键词: 聚己内酯多元醇; 高透明度; 低黄变; 光固化; 3D 打印

前言:

光固化 3D 打印技术利用光的波长和热作用可使液态树脂材料发生聚合反应的原理, 对液态树脂进行有选择地固化, 就可以在不接触的情况下产生所需的三维实体原形, 与其他 3D 打印技术的工艺相比, 光固化 3D 打印技术的突出优点就是精度高, 表面质量好、原材料利用率高 (接近 100%), 适合于制造形状复杂、特征精细的零件^[1]。光固化 3D 打印技术因其高精度的打印特点, 其有着广泛的应用前景, 如手办模型、牙科模型、耳机罩、装饰品、艺术雕塑、工业设计等。

其中光敏树脂一般由光引发剂、齐聚物(预聚物)、稀释单体 (活性稀释剂) 以及其他助剂构成^[2]。齐聚物(预聚物)是一种分子量相对较低的感光性树脂, 具有可以进一步光固化反应的基团, 在光固化产品的各组分中, 它是光固化产品的主体其性能基本上决定了固化后材料的主要性能, 因此低聚物的合成和选择无疑是光固化产品配方设计的重要环节^[3]。主要有不饱和聚酯、环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、纯丙烯酸树脂等。

ϵ -己内酯开环聚合得到的聚己内酯 (PCL), 无毒无害、100%生物降解, 是一种重要的合成高分子材料^[4-7]。PCL 多元醇具有反应活性高、黏度低、分子量分布窄、酸值和含水率低等特点。基于这些特点, PCL 多元醇与多异氰酸酯的反应可控性更好、稳定性更高、产品性能更优异; 在高档家私、高铁漆装、高端制造、航空航天、深海探测以及兵器装配等领域均有重要应用。PCL 材料制品在完成其应用使命之后, 能够完全生物降解为 CO₂ 和水, 重新进入自然界的“碳循环”, 是真正意义的生物降解材料^[8]。

本文以聚己内酯二元醇为原料, 合成出一种聚氨酯丙烯酸酯低聚物, 并用该低聚物作为主体调配出用于 LCD 3D 打印的高透明度、低黄变的光敏树脂, 为聚己内酯多元醇在聚氨酯领域的应用开辟出一条新的方向。

1、实验部分:

1.1 试验原料与设备

聚己内酯二元醇 (PCL205、PCL208、PCL210), 孝感市易生新材料有限公司; 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 山东烟台万华化学集团股份有限公司; 丙烯酸羟乙酯 (HEA), 江苏裕廊化工有限公司; 1,6-己二醇二丙烯酸 (HDDA), 帝斯曼新力美; 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦 (TPO), 艾坚蒙公司。

LCD 3.0 光固化打印机, 深圳光华伟业股份有限公司; LCD 13.3 光固化打印机, 深圳光华伟业股份有限公司; 数显旋转粘度计, DV-2+Pro, 上海尼润智能科技有限公司; 邵氏硬度计, D 型, 无锡市前洲测量仪器厂; 万能试验机, CMT6000, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司; 透光率/雾度测定仪, 广州标际包装设备有限公司; GDYS-101SB 色度测定仪, 长春吉大·小天鹅仪器有限公司; 油浴、搅拌、真空泵等。

1.2 低聚物合成

反应器中加入聚己内酯二元醇和催化剂, 设置 70°C 加热并搅拌; 缓慢加入异佛尔酮二

异氰酸酯，反应至 NCO 含量达理论值；缓慢加入丙烯酸羟乙酯，逐渐升温至 80℃反应 3-4 小时；取样检测 NCO 基团含量，低于 0.5%以下出料。即聚己内酯型聚氨酯丙烯酸酯低聚物

1.3 树脂配制

称取单体、光引发剂、助剂，50-60℃加热搅拌混合均匀；加入上述 PCL-PUA 低聚物，

200 结果与讨论 高速分散，滤去浮沫，得到光固化树脂。

2.1 低聚物合成

使用 PCL205、PCL208、PCL210 分别制得的聚氨酯丙烯酸酯 PUA1、PUA2、PUA3，对 PUA 性能进行比较。

2.1.1 投料比例

使用 PCL205，与 IPDI 按 NCO:OH 物质的量之比 2:1、3:1、4:1 (r=2、3、4) 进行反应，考察硬段比例对低聚物色度的影响。

表 1 不同投料比例制 PUA 色度

NCO:OH	2:1	3:1	4:1
色度	9	10	10

结果显示，随 IPDI 用量的增加，PCL-PUA 色度会增加但差异并不大，表示其对低聚物黄变没有直接影响。

2.1.2 多元醇分子量

分别使用数均分子量为 500、800、1000 的 PCL 二元醇，按 NCO:OH=2:1 (r=2) 的比例分别与异佛尔酮二异氰酸酯反应，再与丙烯酸羟乙酯反应掉剩余 NCO 基团，分别得到低聚物 PUA1、PUA2、PUA3。检测低聚物粘度，结果如下表示：

表 2 不同分子量 PCL 二元醇制 PUA 粘度

多元醇分子量 /g·mol ⁻¹	500	800	1000
粘度/mPa·s (60℃)	30729	46089	58521
色度	45	47	48
残余 NCO 含量/%	0.11	0.23	0.18

使用上述三种低聚物，按特定比例分别配制树脂，验证在光固化 3D 打印方面的性能。

(1) 光固化 3D 打印树脂

按重量比：PCL-PUA: HDDA: TPO=38:60:2 配制树脂。使用打印机打印，曝光时间 5s。

表 3 不同 3D 打印树脂性能对比

低聚物	PUA1	PUA2	PUA3
粘度/mPa·s	278	359	385
3D 打印树脂尺寸/mm	+0.021	+0.010	-0.019

随 PCL 二元醇分子量增加，3D 打印树脂成型尺寸减小，成型件柔韧性增强。分析因分子量增加，树脂双键浓度降低活性随之减小；分子量增加，己内酯重复结构占比增加，增加了树脂的柔韧性。

在 PUA3 这一组打印验证过程中，在树脂槽底部均出现了少量残渣。经过验证，发现因树脂粘度偏高离型不完全导致（如图所示）。因此，PUA1 一组综合性能最好，更适合用于 3D 打印树脂。



图 1 PCL 树脂打印精度模型



图 2 打印结束后的残渣

2.2 应用

2.2.1 高透明 3D 打印树脂

在 2.1.2 所述 3D 打印树脂配比基础上调整开发用于 3D 打印的透明树脂。并取市售树脂 Polymer HEX PX-88 高透光敏树脂 405、Siraya Tech Simple clear 树脂，分别记为树脂 4、树脂 5 并与其进行对比。

(1) 树脂打印性能对比如下表所示

表 4 不同 3D 打印树脂性能对比

低聚物	PUA1 树脂	树脂 4	树脂 5
粘度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	278	345	27.8
3D 打印树脂尺寸/ mm	+0.021	+0.040	+0.045
打印时间/ s	5	7	7

(2) 树脂产品参数对比如下表所示

表 5 树脂参数对比

外观	PUA1 树脂	树脂 4	树脂 5
比重 (水) (H ₂ O, 25°C)	1.088	1.098	1.112
比重 (固) (25°C)	1.184	1.196	1.214
固化收缩率	8.10%	8.19%	8.40%
树脂粘度 (25°C)	278.5mPa·s	345.2mPa·s	27.8mPa·s
透光率 T	85.6%	81.2%	78.6%
雾度 H	2.70%	2.96%	3.01%

说明：液体检测槽对透光率和雾度的测量有一定的影响。

(3) 成型件力学性能参数对比如下表所示

表 6 树脂性能对比

测试项目	测试方法	PUA1 树脂	树脂 4	树脂 5
拉伸强度/MPa	ASTM D 638	36.74	35.23	51.70
断裂伸长率/%	ASTM D 638	44.30	34.29	26.01
弯曲强度/MPa	ASTM D 790	40.31	39.52	52.54
冲击强度/KJ·m ²	GB/T 1843-2008	3.52	3.21	3.69
硬度/Shore	ASTM D 2240	75D	70D	78D

(4) 成型件实物对比

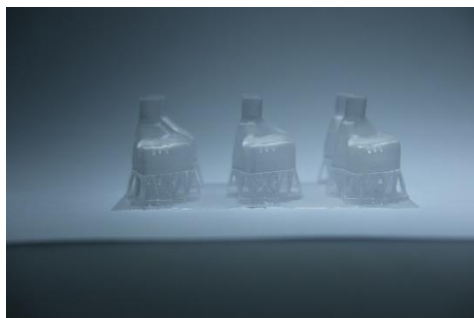




图 3 树脂 4（左）与 PUA1 树脂（右）实物模型图对比

(5) 应用展示

① 耳机罩



② 艺术设计



3、结论

(1) 我们确定了 PCL-PUA 低聚物合成最佳选择为：IPDI 为硬段，PCL 为软段， $r=2.0$ ，HEA 为封端剂，分子量为 500。我们合成的聚己内酯型聚氨酯丙烯酸酯低聚物配成的树脂与市售树脂 Polymer HEX PX-88 高透光敏树脂 405、Siraya Tech Simple clear 树脂相比，配制的树脂成型精度高、透光率更高、色度、雾度更低，综合力学性能更高，对比打印出来的实物模型更加高透明、低黄变。

(2) 用上述 PCL-PUA 低聚物成功制得了光固化树脂, 该树脂气味低、色度低、透光率较高、雾度低。打印时间短, 成型件精度好, 力学性能较为优异。该树脂打印的成型件久置后更白更透。

(3) 与常规光固化低聚物相比, 聚己内酯型聚氨酯丙烯酸酯低聚物作为主体可调配出用于 LCD 3D 打印的高透明度、低黄变的光敏树脂, 可应用在手办模型、牙科模型、耳机罩、装饰品、艺术雕塑、工业设计等多种领域。

参考文献

- [1] 史玉升.3D 打印技术概论[M].武汉:湖北科学技术出版社,2016: 55-56.
- [2] 宗学文,周升栋,刘洁,张佳亮,权坤.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.
- [3] 金养智.光固化材料性能及应用手册[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [4] Azimi B,Nourpanah P,Rabiee M,et al.Poly(epsilon-caprolactone) fiber:an overview[J].Journal of Engineered Fibers and Fabrics,2014,9:74-90.
- [5] Dash T K,Konkimalla V B.Poly-epsilon-caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering:a review[J].Journal of Controlled Release,2012,158:15-33.
- [6] Sinha V R,Bansal K,Kaushik R,et al.Poly-epsilon-caprolactone microspheres and nanospheres: an overview[J].International Journal of Pharmaceutics,2004,278:1-23.
- [7] Labet M,Thielemans W. Synthesis of polycaprolactone:an overview[J].Chemical Society Reviews,2009,38:3484-3504.
- [8] 吴慧昊.ε-己内酯产业化开发的现状与展望[J].高分子材料科学与工程.2021,1.