

3D 打印用紫外光固化衣康酸基不饱和聚酯树脂的制备与性能

仇宇昊^{1,2}, 朱国强², 赵平¹, 刘承果^{2*}, 周永红²

(1. 西南林业大学西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室, 昆明 650224;
2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042)

摘要:受传统化石资源的枯竭和环境污染的影响, 利用生物质资源开发新型高分子材料具有十分重要的意义。首先利用衣康酸(IA)和乙二醇(EG)与 3, 3'-二硫代二丙酸(DTPA)在高温下发生缩聚酯化反应, 得到生物基不饱和聚酯光敏预体(IED)。然后, 将 IED 和生物基活性稀释剂甲基丙烯酸四氢糠基酯(THFMA)、光引发剂 2, 4, 6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO)复配得到光固化不饱和聚酯树脂(IEDT)。通过 RT-IR 监测 IEDT 的双键转化率和最大转化速率等光固化动力学参数, 并测试了光固化材料的力学、热力学等性能。所得光固化材料具有较高的生物基含量(质量分数 45.0%~61.1%)和优异的力学性能(拉伸强度最高可达 35.3 MPa)。此外, 树脂材料中含有动态双硫键, 高温下可以发生动态交换, 实现了 IEDT 材料的热压回收和重复利用。将最优树脂进一步应用于数字光处理(DLP)-3D 打印, 并测量其工作曲线, 成功地打印了不同结构的模型。总体来说, 该生物基不饱和聚酯树脂(IEDT)在光固化 3D 打印等领域有良好的应用潜力。

关键词: 不饱和聚酯树脂; 衣康酸; 高生物基含量; 动态双硫键; 3D 打印

中图分类号: TQ321

文献标志码: A

文章编号: 2096-1359(2023)03-0182-08

Preparation and properties of UV-curable itaconic acid-based unsaturated polyester resin for 3D printing

QIU Yuhao^{1,2}, ZHU Guoqiang², ZHAO Ping¹, LIU Chengguo^{2*}, ZHOU Yonghong²

(1. Key Laboratory of State Forestry and Grassland Administration on Highly-Efficient Utilization of Forestry Biomass Resources in Southwest China, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. Key Lab of Biomass Energy and Material of Jiangsu Province, Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China)

Abstract: Due to the depletion of fossil resources and environmental pollution, the utilization of biomass resources to develop new polymer materials is of great significance. As a biomass product, itaconic acid can be prepared by fermentation of agricultural and forestry waste resources. It is widely available, inexpensive and chemically active because it contains conjugated double bonds and carboxyl groups. Moreover, traditional unsaturated polyester resins require to be prepared by fossil materials, and cannot be recycled after curing, causing serious waste pollution, which does not conform to the strategic concept of "green development" around the world. Therefore, the use of biomass resources to prepare recyclable unsaturated polyester resin is of extremely important significance. In this study, itaconic acid (IA) was used to the polycondensation with 3, 3'-dithiodipropionic acid (DTPA) and ethylene glycol (EG) at high temperatures to obtain a bio-based unsaturated polyester prepolymer (IED). A set of UV-curable unsaturated polyester resins (IEDT) was prepared by blending IEDs with the bio-based tetrahydrofurfuryl methacrylate (THFMA) diluent and 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenyl phosphine oxide (TPO) photoinitiator. The structure of the prepolymer (IED) was analyzed by the Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and Raman spectra. The UV curing kinetics of IEDT were investigated by RT-IR and the IEDT material gel, physics properties such as viscosity, solvent resistance, and coating were examined. The gel contents of the materials were between 90.8% and 94.7%, and the viscosities were between 323 and 359 mPa·s. The materials had excellent coating properties and solvent resistance, and the mechanical and thermal properties of the UV-cured materials were also studied. The resulting UV-curable materials showed a high bio-based contents (mass ratio of 45.0%–61.1%) and excellent mechanical properties (maxi-

收稿日期: 2022-09-30

修回日期: 2022-10-24

基金项目: 云南省“兴滇英才支持计划”; 中国林科院中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFYBB2020QA005)。

作者简介: 仇宇昊, 男, 研究方向为生物基高分子材料。通信作者: 刘承果, 男, 研究员。E-mail: liuchengguo@icifp.cn

mum tensile strength up to 35.3 MPa). The T_g of the material was 44.5–87.6 °C, and the material had good thermal stability (the initial decomposition temperatures of 251.2–258.3 °C and the maximum decomposition temperatures of 351.4–377.3 °C). In addition, the resin material contained dynamic disulfide bonds, which could be dynamically exchanged at high temperatures, thus the hot-pressing recovery and reuse of the IEDT materials were achieved. The optimal resin application was for digital optical processing (DLP)-3D printing, and its working curve was measured. Several models with different structures were successfully printed. In general, the bio-based UV-curable unsaturated polyester resins (IEDT) showed good application potential in 3D printing and other fields, it has great application prospect in recyclable photocuring 3D printing.

Keywords: unsaturated polyester resin; itaconic acid; high bio-based content; dynamic disulfide bond; 3D printing

不饱和聚酯树脂(unsaturated polyester resin, UPR)是一类重要的热固性高分子材料,在航空航天、交通运输、基础工程等领域具有广泛应用^[1]。然而,大部分不饱和聚酯树脂均来自传统的化石原料,不符合“绿色、可持续发展”的要求。因此,利用廉价易得、来源广泛的天然原料制备不饱和聚酯材料越来越受到研究者的关注与重视^[2–4]。此外,不饱和聚酯树脂固化后形成永久的交联网络,无法进行回收再利用,造成了严重的资源浪费与环境污染。因此,发展生物基可回收型不饱和聚酯树脂具有十分重要的意义。

衣康酸(itaconic acid, IA)被认为是最具潜在应用价值的生物基平台化学品之一,可由农林生物质如木质纤维素经微生物发酵而成^[5]。因其分子内部含有共轭的双键和羧基,化学性质十分活泼,广泛应用于高分子材料的制备^[6–7]。Panic等^[8]以IA和1,2-丙二醇为原料,使用低黏度和低挥发性的生物基稀释剂衣康酸二烷基酯一锅法合成了全生物基不饱和聚酯树脂。Bamane等^[9]用不同物质的量浓度的IA和马来酸酐,与间苯二甲酸和新戊二醇反应合成了部分生物基不饱和聚酯树脂。通过对比,引入IA后材料的机械性能得到提升。Dai等^[10]以IA为原料,采用共缩聚方法将丙三醇引入不饱和聚酯分子链中,与环氧大豆油丙烯酸酯混合制备了高生物基含量、涂抹性能优异的水性光固化涂料。此外,乙二醇同样可应用于不饱和聚酯树脂的制备。Papadopoulos等^[11]利用琥珀酸、马来酸酐与乙二醇进行反应,成功合成了高生物基含量的不饱和聚酯树脂。总之,虽然衣康酸基不饱和聚酯树脂已经在制备方法、高性能化方面取得了一定的进展,但这些材料仍然是不可回收的。

将动态共价键引入热固性材料,是解决热固性材料不可回收问题的最有效方法之一。动态共价键是一类具有可逆特性的共价键,受外界刺激时,可发生键的断裂与重组,赋予传统共价交联高分子材料可重复加工、可回收等性能^[12]。Montarnal

等^[13]构建了基于环氧树脂与酸酐交联的酯交换共价键网络,并首次提出“Vitrimers”的概念。在众多的Vitrimers体系中,由于双硫键(S—S)交换简单可控,因此有重要的研究价值^[14]。Zhou等^[15]合成了一种含S—S的动态环氧聚合物。经过连续3次破碎压缩成型,聚合物的性能无明显变化,将材料置于50 °C的DMF溶液中24 h,材料可完全溶解,实现对材料的回收利用。Amamoto等^[16]利用二硫化秋兰姆合成了含有S—S的聚氨酯(PU)弹性体。其自愈条件十分温和,仅在普通灯光照射下,S—S便可均匀分解,实现对材料裂痕的修复。因此,可利用S—S合成可回收生物基不饱和聚酯材料,实现废弃不饱和聚酯材料的重复利用。然而,到目前为止鲜有在生物基不饱和聚酯树脂中引入动态共价键的研究报道。

紫外光(UV)固化技术由于具有高效、节能、适应性广、经济、环保的5E优势,因此在涂料、油墨和3D打印领域应用广泛^[17]。本研究以生物基原料衣康酸(IA)和乙二醇(EG)为主体,在不饱和聚酯树脂合成过程中引入含S—S的3,3'-二硫代二丙酸(DTPA),合成了含有S—S的生物基光敏预聚体(IED),并进一步与生物基稀释剂甲基丙烯酸四氢糠基酯(THFMA)复配,得到生物基光固化不饱和聚酯树脂(IEDT),对树脂的光固化动力学、力学、热力学等性能进行了探讨。选用最优树脂应用于数字光处理(DLP)3D打印,并且利用材料中的动态S—S实现了打印模型的热压回收。本研究可为可持续性3D打印材料的制备提供一种新方案。

1 材料与方法

1.1 试验原料与仪器

衣康酸(分析纯,质量分数>99%)、3,3'-二硫代二丙酸(质量分数99%)、对苯二酚(质量分数99%)购于上海麦克林化学有限公司。对甲苯磺酸(*p*-TSA,质量分数99%)、甲基丙烯酸四氢糠基酯

(质量分数 97%)、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO)(质量分数 98%)购于上海阿拉丁有限公司。乙二醇(分析纯)、二氯甲烷、无水硫酸钠购于国药集团化学试剂有限公司。所有化学品无须进一步纯化,均可直接使用。

Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪,美国 Nicolet 公司;Renishaw Invia 型拉曼光谱仪,英国 Renishaw 公司;TA Q800 动态机械分析(DMA)仪,美国 TA 公司;STA409PC/PG 型热重(TG)分析仪,德国 Netzsch 公司;SANS7 CMT-4304 电子万能试验机,深圳新三思仪器有限公司;LD-002H 型 3D 打印机,深圳科瑞德三维技术有限公司。

1.2 衣康酸基光敏预聚体(IED)的合成

将 IA、DTPA、EG 与阻聚剂对苯二酚、催化剂对甲苯磺酸按照表 1 的物质的量比例加入配有搅拌器、温度计、氮气导管和回流冷凝管的 250 mL 四口烧瓶中,反应温度设置为 170 ℃。为了确保反应物中的酸酐完全参与反应,避免 EG 在高温下挥发导致反应不完全,故将酸酐物质的量比调整为 1:1.1。通过对酸值的追踪从而判断反应进行的程度,每隔 1 h 测量反应混合物的酸值。测定酸值过程中使用酚酞作为指示剂,用已知正常值的 KOH-乙醇溶液滴定样品。酸值(A_v)^[18]的计算公式如下:

$$A_v = \frac{56.11 \times C_{\text{KOH}} \times V}{M} \quad (1)$$

式中: C_{KOH} 是已知的 KOH 标定液浓度; V 是消耗的 KOH 标定液体积; M 为样品质量。

按照上述公式进行滴定操作,当酸值降低到 40 左右时,停止反应。将反应产物溶于过量的二氯甲烷,并加入一定量的无水硫酸钠,搅拌后避光静置 24 h,过滤旋蒸,减压蒸馏 2 h,得到浅黄色透明的光敏预聚体 IED。

表 1 IED 组分配比

样品	IA	DTPA	EG
IED1	0.6	0.4	1.1
IED2	0.7	0.3	1.1
IED3	0.8	0.2	1.1
IED4	0.9	0.1	1.1

注:催化剂对甲苯磺酸与阻聚剂对苯二酚的用量皆为酸酐总质量分数的 0.5%。

1.3 光固化不饱和聚酯树脂(IEDT)的固化

IEDT 命名与固化的配方如表 1 所示,按照表 1 中的配方,将合成的产物与 30% 质量分数的稀

剂 THFMA、2% 质量分数的光引发剂 TPO 混合后搅拌均匀,高速离心后将其倒入规格为 80 mm×10 mm×2 mm 的聚四氟乙烯模具中。使用美国 Uvitron International 公司的 Intelli-Ray 400W 紫外光固化微处理器对制备的样品进行固化,曝光强度 50 mW/cm²,样品的照射时间均为 10 min。

1.4 3D 打印

打印所用的模型均使用 ProE 3.0 设计。首先,使用 CHITUBOX 软件将设计的模型切成 50 μm 的片层,并保存为 ctb 格式。其次,将模型切片后,用 LD-002H 型 3D 打印机,按照切片设定的程序,使用波长为 405 nm 的紫外光将 IEDT 逐层固化,每个印刷层的照射时间为 8~10 s。打印结束后,用乙醇清洗打印模型,去除表面未固化的 IEDT,使用曝光强度为 100 mW/cm² 的 Intelli-Ray400W 紫外光固化微处理器进行 5 min 的后固化。

1.5 分析与表征

1.5.1 FT-IR 分析

采用 Nicolet iS10 型 FT-IR 仪分析样品特征基团,测试范围为 500~4 000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。

1.5.2 Raman 光谱分析

采用 Renishaw Invia 型拉曼光谱仪,激发波长 532 nm,波数范围 450~3 000 cm⁻¹,曝光时间 10 s。

1.5.3 RT-IR 分析

使用来自 Thermo-Nicolet Instrument Corporation 的改进 UV Nicolet 5700 光谱仪对 IEDT 的光固化行为进行测定,UV 曝光强度 100 W/cm²。双键(C=C)的转化率通过监测 810 cm⁻¹处的峰强度来确定。

1.5.4 凝胶含量与黏度测试

采用索氏提取法对样品的凝胶含量进行测试。使用精密电子天平称取质量约为 0.5 g 的样品(记为 m_1),在 60 ℃ 条件下用丙酮萃取 24 h,随后在 60 ℃ 的真空炉中干燥 12 h,并再次称质量(记为 m_2)。每组样品分别测试 3 次取平均值。凝胶含量通过 m_2/m_1 来确定。室温(25 ℃)下在配有小型样品适配器(Brookfield Corporation, USA)的 DVS+ 数字显示黏度计上进行黏度测试,转子为 s15,转速 100 r/min。

1.5.5 DMA 测试

采用 TA Q800 分析仪测试样品动态热机械性能。测试条件为拉伸模式,频率 1 Hz,升温速率 5 ℃/min,升温范围 -50~150 ℃,样条尺寸为 40 mm×5 mm×0.8 mm。

1.5.6 TG 分析

采用 STA409PC/PG 热重分析仪,在 50~600 ℃的 N₂ 条件下进行测试,升温速率为 10 ℃/min。

1.5.7 机械性能分析

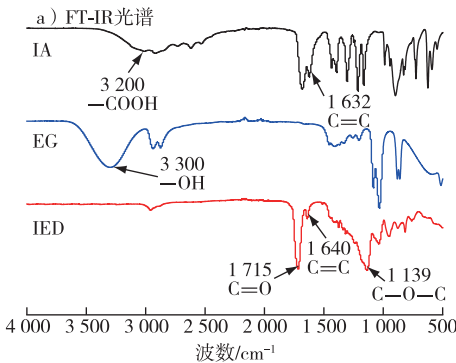
采用载荷为 5 kN 的万能拉伸试验机测定机械性能。测试条件为 25 ℃,拉伸速率 5 mm/min,样条尺寸为 80 mm×10 mm×1 mm。

1.5.8 涂膜性能测试

IEDT 的附着力根据 GB/T 1720—2020《漆膜划圈试验》来测定;IEDT 的涂膜铅笔硬度根据 GB/T 6739—2006《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》来测定;IEDT 的柔韧性根据 GB/T 1731—2020《漆膜、腻子膜柔韧性测定法》来测定;根据 ASTM D5402-06 “Standard practice for assessing the solvent resistance of organic coatings using solvent rubs”,使用无水乙醇、丙酮、四氢呋喃和甲苯作为溶剂进行耐溶剂性测试。

1.5.9 热压回收

将固化样品研磨成粉末,置于平板硫化热压机上 200 ℃热压 2 h,得到再加工样品,按照机械性能分析的测试方法对再加工后的样品进行力学强度测试。



2 结果与分析

2.1 IED 的合成与结构表征

IED 的合成路线如图 1 所示,利用 FT-IR 与 Raman 光谱对 IED 进行结构表征。IA、EG、IED 的 FT-IR 光谱如图 2a 所示。由 IED 的 FT-IR 光谱可知,反应物 IA 羧基(约 3 200 cm⁻¹)和 EG 羟基(约 3 300 cm⁻¹)的伸缩振动吸收峰几乎完全消失,在 1 715 和 1 139 cm⁻¹处出现了新生成的酯基 C=O 和 C—O—C 伸缩振动吸收峰,且在 1 640 cm⁻¹出现了 C=C 的吸收峰。另外,如 IED 的 Raman 光谱(图 2b)所示,在 506 和 738 cm⁻¹处出现了 *v*(S—S)和 *v*(C—S)的吸收峰。因此,根据 FT-IR 与 Raman 光谱,可证明成功合成了含动态 S—S 的预聚体 IED。

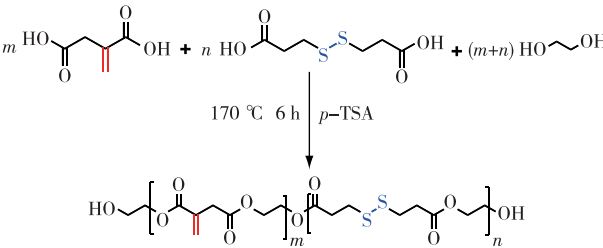


图 1 IED 的合成路线
Fig. 1 Synthetic route of IED

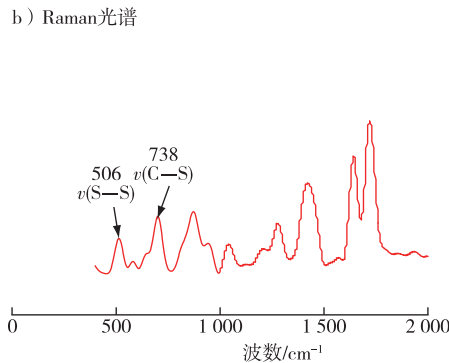


图 2 IED 的结构表征
Fig. 2 Structural characterization of IED

2.2 生物基含量、凝胶含量与黏度分析

根据生物基含量(*C_{bio}*)的定义,IA、EG、DTPA、THFMA 和 TPO 的 *C_{bio}* 值分别为 100%、0%、0%、55.6% 和 0%^[19]。IEDT 的物理性能见表 2。从表 2 可以看出,当 IA 与 DTPA 的物质的量比含量从 6:4 上升至 9:1 时,树脂的 *C_{bio}* 值从 45.0% 上升到 61.1%。因此,所合成的 IEDT 树脂均具有较高的生物基含量。

凝胶含量(*C_{gel}*)同样也是评价不饱和聚酯树脂性能的关键指标之一。如表 2 所示,随着 IA 含量的逐渐增加,*C_{gel}* 值由 90% 左右增加到 95% 左

右,所有固化的 IEDT 均具备较高的凝胶含量,凝胶含量的增加是由于材料内部交联密度的增加引起的^[20]。随着 IA 含量的逐渐增加,交联密度的增加引起凝胶含量的逐渐升高。

表 2 IEDT 的物理性能

Table 2 The physical properties of IEDT					
样品	生物基含量/%	凝胶含量/%	25 ℃黏度/(mPa·s)	C=C 转化率/%	C=C 转化速率/s ⁻¹
IEDT1	45.0	90.8	323	83.4	0.20
IEDT2	50.2	91.1	354	87.6	0.21
IEDT3	55.5	93.9	336	89.7	0.22
IEDT4	61.1	94.7	359	86.7	0.20

如表 2 所示,预聚体 IED 与 30%质量分数的 THFMA 复配后,所得到的树脂黏度为 323 ~ 359 mPa·s。DLP-3D 打印是逐层进行的,一层打印完成后平台提升一定的距离,新鲜的树脂需要重新填充到固化的位置。黏度较高的树脂则需要较长的流平时间,导致总的 DLP 打印时间较长。另外,大部分的精细结构如孔状结构中也会残存部分树脂,在打印过程中逐渐固化,严重影响打印精度和分辨率。根据报道,黏度低于 1 300 mPa·s 的树脂适用于商用 DLP-3D 打印机^[21];因此,4 种 IEDT 均可利用普通的 DLP-3D 打印机进行高精度打印。

2.3 IEDT 的 RT-IR 分析

采用 RT-IR 技术表征了 IEDT 的光固化动力学。IEDT 的实时 C=C 转换率如图 3 所示,相关数据见表 2。首先,所有 IEDT 均在 10 s 内达到最大聚合速率,这表明 IEDT 具有良好的光聚合反应

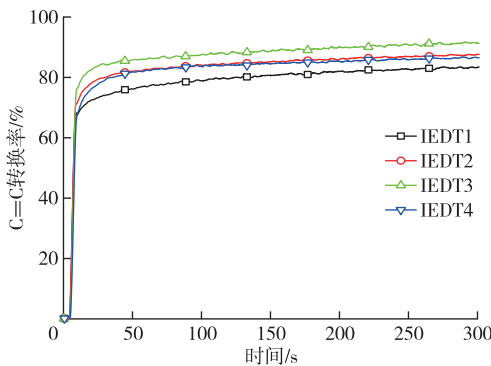


图 3 IEDT 的 UV 光固化动力学性能
Fig. 3 UV curing kinetics of IEDT

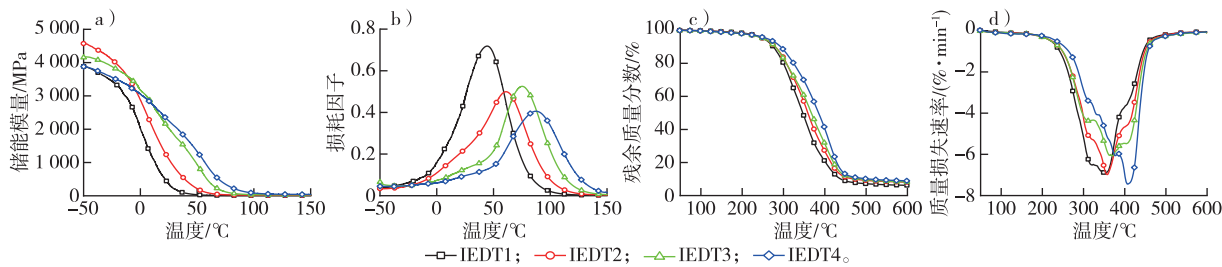


图 4 IEDT 的热力学性能曲线
Fig. 4 Thermodynamic properties curves of IEDT

表 3 IEDT 的热力学性能

Table 3 Thermodynamic properties of IEDT

样品	25 °C 储能模量/ MPa	玻璃化转变温度/ °C	交联密度/ ($\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	初始分解温度/ °C	最高分解温度/ °C	残余质量分数/ %
IEDT1	350.3	44.5	1.1	251.3	351.4	6.2
IEDT2	1 102.2	61.4	2.1	251.2	357.6	8.2
IEDT3	2 019.1	75.2	2.8	251.2	369.8	8.3
IEDT4	2 245.3	87.6	4.3	258.3	377.3	8.9

用热重法研究了 IEDT 的热降解,图 4c、d 分别为光固化后的 IEDT 在 N_2 条件下的 TG 及 DTG 曲

活性^[12];其次,IEDT 的 C=C 在 300 s 时的转换率为 83.4%~89.7%,表明树脂具有较高的 C=C 转换率。IEDT 良好的光聚合反应活性和较高的 C=C 转换率有助于快速的 DLP 打印。

2.4 IEDT 的热力学性能分析

固化后 IEDT 的储能模量 (E') 和损耗因子 ($\tan \delta$) 随温度变化的曲线分别如图 4a、b 所示,25 °C 时储能模量、玻璃化转变温度 (T_g) 和交联密度 (V_e) 的数值见表 3。固化后 IEDT 的 T_g 值由 $\tan \delta$ 的峰值温度确定,交联密度 (V_e) 由橡胶弹性动力学理论测定,计算公式^[22]如下:

$$V_e = E' / (3RT) \quad (2)$$

式中: E' 为 $T_g + 50$ °C 的储能模量; R 为理想气体常数; T 为 $T_g + 50$ °C 的绝对温度。由图 4a 可知,随着温度的逐渐升高,所有样品由玻璃态转变到高弹态,储能模量逐渐降低。根据图 4b 中 $\tan \delta$ 曲线的峰值,可以确定 IEDT 的玻璃化转变温度 (T_g),如表 3 所示。交联聚合物的 T_g 主要取决于其链段的化学结构和交联密度^[23],在聚合物内部链段化学结构基本相似的情况下, T_g 的变化主要取决于交联密度的变化,交联密度的降低通常会引起交联聚合物 T_g 的下降^[24]。由表 3 中的数据可知,随着 S—S 的逐渐加入,IEDT 的交联密度由 $4.3 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ 下降到 $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, T_g 也由最高的 87.6 °C 下降到 44.5 °C。当二元酸总量一定时,随着 S—S 含量的增加,IA 含量逐渐降低,IEDT 内部交联密度下降,进而导致 T_g 的下降。

线,相关数据见表 3,整个热分解可以分为 3 个阶段。第 1 阶段发生在初始温度至 250 °C,TG 曲线缓慢下

滑,IEDT 中的低聚物和杂质受热后开始分解;同时,当温度在 250 ℃ 以下时,IEDT 表现出较稳定的状态。第 2 阶段发生在 250~440 ℃,TG 曲线随着温度的升高迅速下降,这个阶段是 IEDT 主要的热分解阶段。IEDT 主体结构受热后迅速分解,树脂内部链段的交联网络被破坏,IEDT 也在此温度区间内达到最高热分解温度($T_{\max}$)。第 3 阶段发生在 440~600 ℃,TG 曲线趋于平缓,表明 IEDT 受热分解基本完成,IEDT 的残余质量分数为 6.2%~8.9%。总体来说,IEDT 具有较好的热力学稳定性。

2.5 IEDT 的机械性能分析

IEDT 的应力-应变曲线如图 5 所示,相关数据

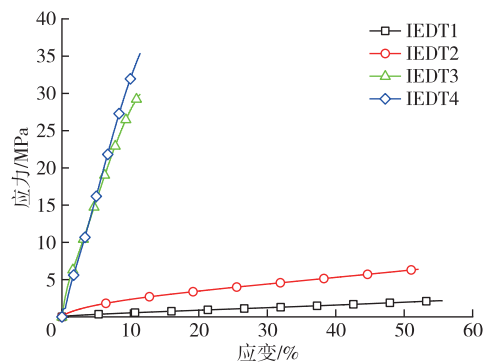


图 5 IEDT 的应力-应变曲线
Fig. 5 Stress-strain curves of IEDT

见表 4。从 IEDT1 到 IEDT4,材料的拉伸强度从 2.2 MPa 上升到 35.3 MPa。IEDT 材料内部交联密度由 1.1×10^{-3} mol/m³ 增加到 4.3×10^{-3} mol/m³,从而导致 IEDT 的机械性能大幅度提升。以上结果表明,通过调节 IA 与 DTPA 的物质的量比,可以获得不同机械性能的树脂材料。

表 4 IEDT 的力学性能
Table 4 Mechanical properties of IEDT

样品	拉伸强度/MPa	弹性模量/MPa	断裂伸长率/%
IEDT1	2.2±0.1	3.4±1.3	55.5±0.9
IEDT2	6.4±0.2	16.6±3.6	52.0±1.0
IEDT3	29.9±1.1	275.1±32.4	11.4±0.2
IEDT4	35.3±1.1	337.8±33.6	11.4±0.1

2.6 IEDT 的涂膜性能分析

IEDT 的涂膜性能见表 5,IEDT1~IEDT4 均具有优良的涂膜性能。首先,随着 S—S 的增加,IEDT 的附着力和柔韧性保持不变。相比之下,随着 IA 含量的逐渐增加,所得 IEDT 材料的铅笔硬度从 3B 增加到 3H。随着 IA 含量的增加,IEDT 内部交联密度的增加导致铅笔硬度的逐渐增加^[20]。此外,用不同溶剂(无水乙醇、丙酮、四氢呋喃和甲苯)对 IEDT 涂膜来回擦拭 200 次后,所有涂膜均没有损坏,说明 IEDT 具有优异的耐溶剂性^[12]。

表 5 IEDT 的涂膜性能
Table 5 Coating properties of IEDT

样品	附着力/级	铅笔硬度	柔韧性/mm	耐无水乙醇擦洗/次	耐丙酮擦洗/次	耐四氢呋喃擦洗/次	耐甲苯擦洗/次
IEDT1	3	3B	2	>200	>200	>200	>200
IEDT2	3	3B	2	>200	>200	>200	>200
IEDT3	3	3H	2	>200	>200	>200	>200
IEDT4	3	3H	2	>200	>200	>200	>200

2.7 可回收 DLP-3D 打印

由 IEDT 性能可知,该类光敏树脂符合光固化 3D 打印树脂的基本要求。由于 IEDT3 拥有更好的拉伸强度及更高的 S—S 含量,因此选用 IEDT3 来进行 DLP-3D 打印。首先,测量了 IEDT3 的打印工作参数:透射深度为 0.22 mm,临界曝光时间为 1.66 s,临界曝光能量为 4.98 mJ/cm²。在 DLP-3D 打印过程中,透射深度系数(D_p)和临界曝光能量(E_c)常用来评价光固化树脂的打印性能,这 2 个打印工作参数可以由比尔-朗伯定律推导出的 2 个公式^[25-26]来确定:

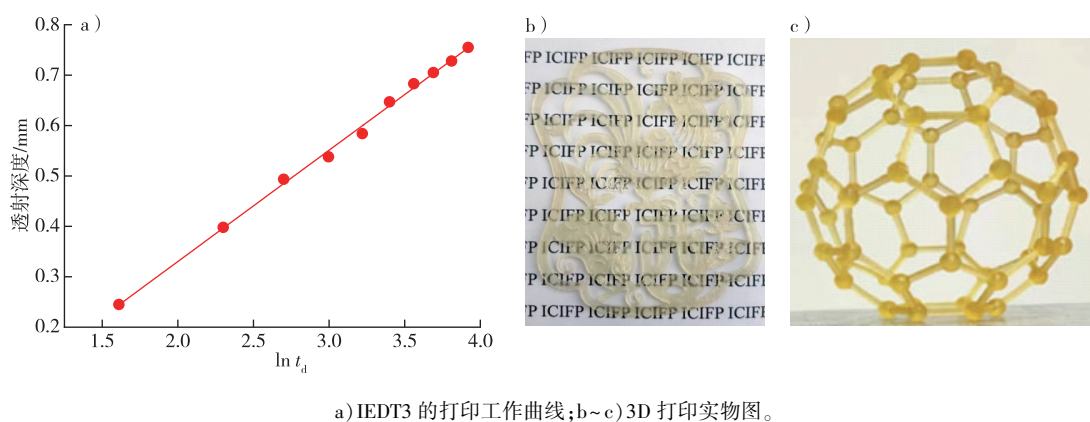
$$Z_d = D_p \ln \frac{t_d}{t_0} \tag{3}$$

$$E_c = I_0 t_0 \tag{4}$$

式中: Z_d 为透射深度; t_0 为临界曝光时间; t_d 为曝光

时间; I_0 为 $Z_d=0$ 处的光强度。以 $\ln t_d$ 为横坐标、 Z_d 为纵坐标绘制出 IEDT3 的打印工作曲线(图 6a),并由曲线的斜率与 x 轴截距可获得 D_p 和 t_0 值。IEDT3 的 D_p 值为 0.22 mm,可以满足高精度 DLP-3D 打印的要求。此外,IEDT3 的 E_c 值为 4.98 mJ/cm²,与其他研究中的生物基 3D 打印树脂相当^[27]。因此,将 IEDT3 应用于高精度 DLP-3D 打印,通过 IEDT3 成功地打印了不同结构的模型,模型外观清晰,打印精度较高(图 6b~c)。这也进一步验证了含动态共价键的生物基不饱和聚酯树脂可应用于高精度光固化 3D 打印。

由于打印材料中含有动态 S—S,废弃的打印模型可以再次回收利用。IEDT 的样品回收过程见图 7,如图 7a 所示,打印模型可通过热压工艺进行回收利用。首先将打印模型打磨成粉末,在 200



a) IEDT3 的打印工作曲线; b~c) 3D 打印实物图。

图6 打印工作曲线与3D打印实物图

Fig. 6 Printing work curves and 3D printing model pictures

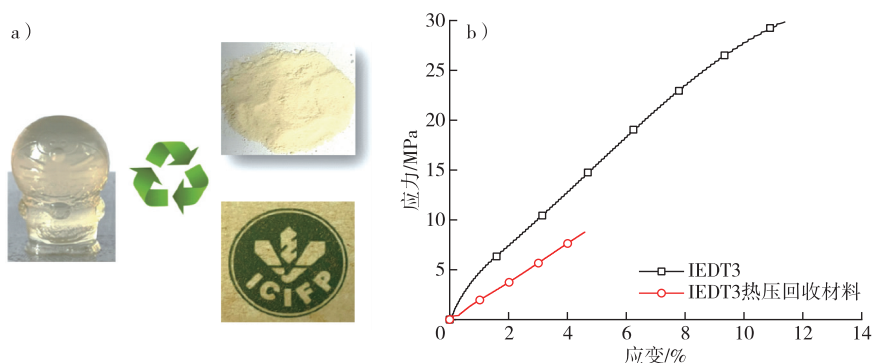


图7 IEDT 的样品回收及其应力-应变曲线

Fig. 7 Recycling of the IEDT sample and its stress-strain curves

℃、15 MPa 条件下将粉末置于平板硫化机下热压 2 h。在热压过程中, IEDT 内部的动态 S—S 发生交换, 网络拓扑结构重新排列, 样品粉末被压缩成一个透明的棕黄色薄膜。如图 7b 所示, 热压得到的薄膜拉伸强度和断裂伸长率分别达到初始材料的 41% 和 58%。尽管回收效率下降, 但是材料仍保持了较高的强度或模量, 因此具有一定的应用价值。

3 结 论

本研究以 IA、DTPA 与 EG 为原料, 合成了一种含有动态 S—S 的生物基光敏预聚单体 IED; 并与生物基稀释剂 THFMA 复配, 得到了一种新型的高凝胶质量分数 (90.8%~94.7%)、高生物基质量分数 (45.0%~61.1%) 的光固化不饱和聚酯树脂 (IEDT)。IEDT 材料初始分解温度为 251.3~258.3 ℃, 最高分解温度为 351.4~377.3 ℃, IEDT 材料具有良好的热稳定性。IEDT 材料拉伸强度为 2.2~35.3 MPa。进一步研究了 IEDT 材料的涂膜性能与耐溶剂性能, 结果表明 IEDT 材料具有优良的涂膜性能与耐溶剂性能。筛选出 IEDT3 应用于光固化 DLP-3D 打印, 成功地打印出不同结构的高精度模

型, 且打印材料可以再次回收利用。因此, 本研究利用 IA 等制备的光固化生物基不饱和聚酯树脂, 在可回收光固化 3D 打印中具有巨大的应用前景。

参考文献 (References):

- [1] 刘承果, 周永红. 油脂基不饱和聚酯树脂研究进展[J]. 林产化学与工业, 2020, 40(6): 107~117. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2417.2020.06.014.
LIU C G, ZHOU Y H. Progress in oil-based unsaturated polyester resins[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2020, 40(6): 107~117.
- [2] LI Q, MA S Q, XU X W, et al. Bio-based unsaturated polyesters [M]//Unsaturated Polyester Resins. Amsterdam: Elsevier, 2019: 515~555. DOI: 10.1016/b978-0-12-816129-6.00020-x.
- [3] 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. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0349.
WU Q, HU Y, ZHANG J S, et al. Progress in plant oil-based UV-curable resins[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(1): 183~190.
- [4] 卢言菊, 赵振东, 陈玉湘, 等. 多官能度松香聚合单体的微波辅助合成与 UV 光固化性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(3): 18~24. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2017.03.004.
LU Y J, ZHAO Z D, CHEN Y X, et al. Synthesis, characterization and UV curing application of tri-allyl maleopimarate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(3): 18~24.

- [5] 边均娜, 陈健, 吴国民, 等. 衣康酸光固化树脂的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2021, 55(5): 53–59. DOI: 10.3969/j.issn.1673-5854.2021.05.009.
- BIAN J N, CHEN J, WU G M, et al. Progress of itaconic acid light curable resins[J]. Biomass Chemical Engineering, 2021, 55(5): 53–59.
- [6] DAI J Y, MA S Q, LIU X Q, et al. Synthesis of bio-based unsaturated polyester resins and their application in waterborne UV-curable coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 49–54. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.10.007.
- [7] CHEN C W, HSU T S, RWEI S P. Isothermal kinetics of poly(butylene adipate-co-butylene itaconate) copolyesters with ethylenediaminetetraacetic acid[J]. ACS Omega, 2020, 5(6): 3080–3089. DOI: 10.1021/acsomega.9b04315.
- [8] PANIC V V, SESLIJA S I, POPOVIC I G, et al. Simple one-pot synthesis of fully biobased unsaturated polyester resins based on itaconic acid[J]. Biomacromolecules, 2017, 18(12): 3881–3891. DOI: 10.1021/acs.biomac.7b00840.
- [9] BAMANE P B, WADGAONKAR K K, CHAMBHARE S U, et al. Replacement of traditional unsaturated acid by bio-based itaconic acid in the preparation of isophthalic acid-based unsaturated polyester resin[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 147: 105743. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105743.
- [10] DAI J Y, MA S Q, WU Y G, et al. High bio-based content waterborne UV-curable coatings with excellent adhesion and flexibility[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 87: 197–203. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.05.030.
- [11] PAPADOPOULOS L, MALLETZIDOU L, PATSIAOURA D, et al. Synthesis and characterization of unsaturated succinic acid biobased polyester resins[J]. Applied Sciences, 2021, 11(3): 896. DOI: 10.3390/app11030896.
- [12] HUANG J, ZHANG J S, ZHU G Q, et al. Self-healing, high-performance, and high-biobased-content UV-curable coatings derived from rubber seed oil and itaconic acid[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 159: 106391. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106391.
- [13] MONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNILHAC F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. Science, 2011, 334(6058): 965–968. DOI: 10.1126/science.1212648.
- [14] ROWAN S J, CANTRILL S J, COUSINS G R L, et al. Dynamic covalent chemistry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2002, 41(6): 898–952. DOI: 10.1002/1521-3773(20020315)41:6<>1.0.CO;2-R.
- [15] ZHOU F T, GUO Z J, WANG W Y, et al. Preparation of self-healing, recyclable epoxy resins and low-electrical resistance composites based on double-disulfide bond exchange[J]. Composites Science and Technology, 2018, 167: 79–85. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.07.041.
- [16] AMAMOTO Y, OTSUKA H, TAKAHARA A, et al. Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light[J]. Advanced Materials, 2012, 24(29): 3975–3980. DOI: 10.1002/adma.201201928.
- [17] 刘莉, 单浩然, 贾晓珂, 等. 紫外光固化桐油基水性聚氨酯木器涂料的制备[J]. 林业工程学报, 2022, 7(4): 115–121. DOI: 10.13360/j.issn.2096-1359.202110032.
- LIU L, SHAN H R, JIA X K, et al. Study on UV curable tung oil based waterborne polyurethane wood coatings[J]. Journal of Forestry Engineering, 2022, 7(4): 115–121.
- [18] FATTAH R A, MOSTAFA N A, MAHMOUD M S, et al. Recovery of oil and free fatty acids from spent bleaching earth using sub-critical water technology supported with kinetic and thermodynamic study[J]. Advances in Bioscience and Biotechnology, 2014, 5(3): 261–272. DOI: 10.4236/abb.2014.53033.
- [19] MA S Q, JIANG Y H, LIU X Q, et al. Bio-based tetrafunctional crosslink agent from Gallic acid and its enhanced soybean oil-based UV-cured coatings with high performance[J]. RSC Advances, 2014, 4(44): 23036–23042. DOI: 10.1039/C4RA01311E.
- [20] 宋宾, 罗静, 刘仁. 云母填料对UV固化涂层防腐性能的影响[J]. 涂料工业, 2021, 51(10): 34–43.
- SONG B, LUO J, LIU R. Influence of mica filler on the anticorrosive performance of UV curing coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2021, 51(10): 34–43. DOI: 10.12020/j.issn.0253-4312.2021.10.34.
- [21] ZHU G Q, ZHANG J S, HUANG J, et al. High-performance 3D printing UV-curable resins derived from soybean oil and Gallic acid[J]. Green Chemistry, 2021, 23(16): 5911–5923. DOI: 10.1039/D1GC01934A.
- [22] LU J, KHOT S, WOOL R P. New sheet molding compound resins from soybean oil. I. Synthesis and characterization[J]. Polymer, 2005, 46(1): 71–80. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.10.060.
- [23] MA S Q, WEBSTER D C, JABEEN F. Hard and flexible, degradable thermosets from renewable bioresources with the assistance of water and ethanol[J]. Macromolecules, 2016, 49(10): 3780–3788. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00594.
- [24] LIU C G, WANG C N, HU Y, et al. Castor oil-based polyfunctional acrylate monomers: synthesis and utilization in UV-curable materials[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 121: 236–246. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.04.020.
- [25] GONG H, BEAUCHAMP M, PERRY S, et al. Optical approach to resin formulation for 3D printed microfluidics[J]. RSC Advances, 2015, 5(129): 106621–106632. DOI: 10.1039/C5RA23855B.
- [26] BHATTACHARJEE N, PARRA-CABRERA C, KIM Y T, et al. Desktop-stereolithography 3D-printing of a poly(dimethylsiloxane)-based material with sylgard-184 properties[J]. Advanced Materials, 2018, 30(22): 1800001. DOI: 10.1002/adma.201800001.
- [27] SUTTON J, RAJAN K, HARPER D P, et al. Lignin-containing photoactive resins for 3D printing by stereolithography[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(42): 36456–36463. DOI: 10.1021/acsami.8b13031.

(责任编辑 莫弦丰)