

可持续光固化材料的研究进展

汪慧 庞来兴 陈丽宇

广东博兴新材料科技股份有限公司 广东广州 510000

摘要: 针对石油资源的不可再生以及环境污染问题,近年来,随着全球对可持续发展的迫切需求,在自然界中含量丰富、来源广泛的生物原料正日益被发掘,研究者们将生物原料改性后与紫外光固化技术相结合形成一种可持续光固化材料被广泛应用于不同领域,大力促进了生物资源开发与利用,并有望在未来代替由石油基材料的地位。本文综合描述近年来生物基紫外光固化材料的应用研究进展,分析影响生物基材料发展的因素,并展望其未来的发展趋势。

关键词: 可持续;生物基;紫外光固化;材料

前言

目前,涂料作为国民经济的重要配套材料之一,被广泛应用于汽车、建筑、木器、家具等领域。而传统涂料主要以溶剂型为主,但在使用过程中会产生大量的挥发性有机物(VOCs),对环境和人体健康造成显著威胁。随着不可再生的石油资源逐渐枯竭、环境污染问题愈加严重以及石油价格的不断攀升,生物基材料作为一种可持续材料正作为石油来源产品的替代物逐步走上了国际舞台,并且正在不断发展壮大。根据美国《生物质技术路线图》规划,到2030年,生物基化学品预计将替代25%的有机化学品。^[1]紫外光(UV)固化技术是一种利用光能实现材料固化的技术,具有高效、环保、节能、实用和经济等“5E”优点,因此被誉为面向21世纪绿色工业的关键技术。目前,使用生物质材料部分或完全替代石油化工原料并采用UV固化技术来合成生物基光固化材料,可以能够为材料产业提供“双重绿色”解决方案,是实现可持续发展的一个重要方向。

1. 生物基紫外光固化材料的分类及研究

生物基材料是指利用生物质为原料或者生物衍生原料,然后再通过化学反应、生物发酵、或者物理加工等手段所得到的一类新型材料,该材料具有原料可再生性、低碳排放及环境友好性等特征,部分材料还具有良好生物可降解性,是替代传统石油基材料的关键发展方向。通过化学改性(如酯化修饰、环氧基团开环反应)在生物基材料中引入高活性的光敏官能团(如丙烯酸酯基、环氧基),结合UV固化技术可实现快速交联成型,可将其应用在涂料、建筑、电子产品、汽车等领域。下面将简单介绍几种生物基紫外光固化材料的

研究。

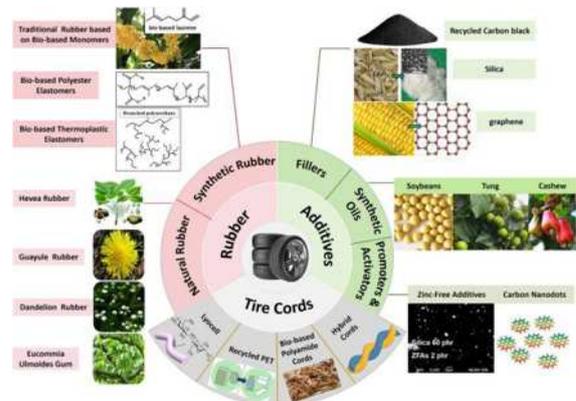


图1 汽车轮胎中可用的生物质材料^[2]

1.1 植物油基紫外光固化材料

植物油是从各种植物上提取的可再生的生物基资源,其结构主要是甘油和各种脂肪酸形成的甘油三酯,其化学性质和物理状态则是由脂肪酸链的长短,链上双键立体结构和饱和度所决定的。常规植物油(如蓖麻油、大豆油、亚麻油)因缺乏末端双键结构且脂肪酸侧链空间位阻效应显著,导致其双键光聚合活性不足,除了含有活泼共轭双键体系的桐油外,难以直接用于光固化领域。因此需要对其定向引入光敏基团如(甲基)丙烯酸酯,构建具有可控交联密度的植物油基预聚体,制备绿色环保涂料从而助力绿色行业的发展。

Jinshuai Zhang 等人以蓖麻油为前驱体,制备了基于受阻胺键动态共价网络的无催化剂紫外光固化材料,以此为基础制备的聚氨酯低聚物与光引发剂共混制备紫外光固化材料,所得到的材料表现出良好的可修复性、可回收性和可移除性。此外,所制备的涂层还具有良好的力学性能、热性能、

涂层性能和疏水性能^[3]。管晓媛等人以蓖麻油、巯基乙醇为原料,制备的蓖麻油多元醇,通过与异佛尔酮二异氰酸酯与丙烯酸羟丙酯制备的端异氰酸酯丙烯酸酯进行反应,制备出多官能度的蓖麻油基聚氨酯丙烯酸酯,利用该树脂制备的光固化涂层具有良好的附着力及较高的硬度(4H)^[4]。

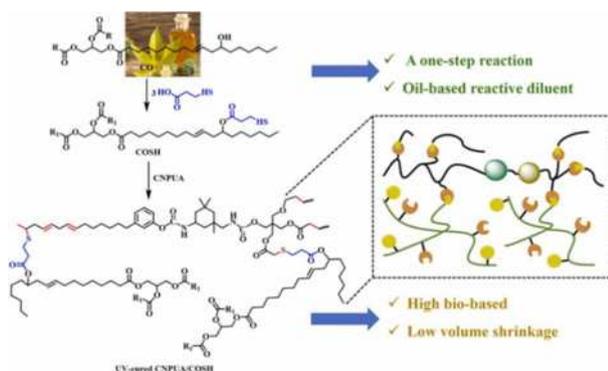


图1 改性蓖麻油基紫外光固化材料^[5]

近年来,针对植物油基紫外光固化材料的研究,许多学者进行持续且深入的探索,取得了显著的成果。作为典型的含非共轭高度不饱和植物油、含共轭双键高度不饱和干性植物油、含羟基植物油和含共轭双键低度不饱和植物油的代表,已成为研究的重点。随着技术的不断进步,利用天然植物油替代石油资源制备紫外光固化材料展现出广阔的应用前景。

1.2 聚乳酸基紫外光固化材料

聚乳酸(PLA)主要来源于可再生资源,如淀粉、玉米和甘蔗等高糖植物,是一种具备生物相容性和可降解性的高分子生物材料。因此,聚乳酸材料能够在自然环境中实现绿色可持续的循环利用^[6]。通过化学改性方法,引入目标物质(如甲基丙烯酸酯)来制备聚乳酸基单体或低聚物,随后与其他组分结合,形成聚乳酸基紫外光固化材料。这些材料目前已广泛应用于环保涂料、生物医用器械和包装等领域,并有望在未来逐步取代石油基材料。

徐建明等人采用生物基聚乳酸二元醇与脂肪族二异氰酸酯作为前驱体,通过两步法制备了具有光固化特性的聚乳酸-聚氨酯丙烯酸酯低聚物。该低聚物经与多种功能单体复合后,制备了一种力学性能优异的光敏树脂,适用于3D打印技术^[7]。李明哲等人以聚乳酸为原料,通过液晶显示光固化技术设计并制造了PLA支架,并与其他原料复配,得到了一种具有优良生物相容性的生物基材料。这种材料能

够满足骨再生和组织修复的初步需求,具有潜力成为未来骨科修复的替代材料^[8]。



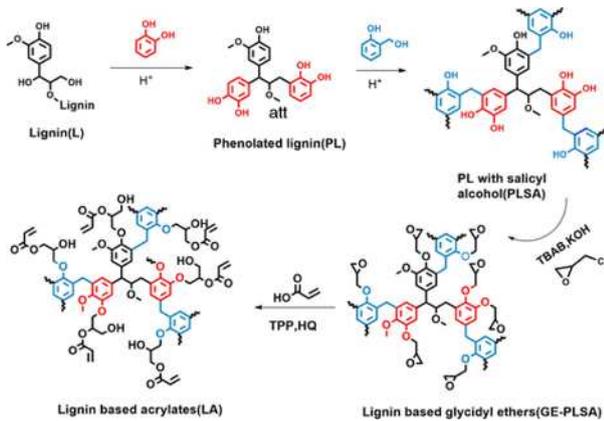
图2 UV光固化简易制备可再生可降解的聚乳酸共价自适应网络^[9]

聚乳酸基紫外光固化材料不仅具有生物材料的绿色环保特性,还兼具光固化技术的高效性,现已在多个领域得到广泛应用,展现出巨大的发展潜力。随着聚乳酸基紫外光固化材料性能的持续优化、生产成本的降低以及规模化生产的推进,其未来应用前景将更加广阔。

1.3 木质素基紫外光固化材料

木质素是一种具有苯环、酚羟基结构的生物基原料,主要由碳、氢、氧三种元素构成,其含量仅次于纤维素,是地球上第二大可再生的天然有机聚合物。木质素根据所含甲氧基官能团数量的不同可分为愈创木基、紫丁香基和对羟基苯基。利用木质素进行化学改性制备成高附加值的木质素基紫外光固化材料应用在不同领域,可以实现对生物资源的有效利用和保护环境,具有重大的研究意义^[10]。

杨大雷等人通过将木质素与环氧树脂进行开环反应后接枝丙烯酸,成功制备了木质素基环氧丙烯酸酯。经过紫外光固化处理后,该材料可作为生物基漆膜材料使用^[11]。Bassett等人以4-二甲氨基吡啶作为催化剂,将木质素与甲基丙烯酸酐发生酯化反应得到具有适中的粘度木质素活性稀释剂,有效提高体系的热稳定性,可以应用于3D打印领域,未来有望替代毒性较大且不可再生的石油基活性剂^[12]。Paul等人则将木质素、腰果酚和亚麻籽油为原料制备一种新型生物基紫外光固化压敏胶(PSA),其生物量含量约为50%,通过改变木质素的添加量可以调节PSA的性能为将来替代石油基胶黏剂打下良好的基础,进一步拓展了木质素原料的应用方向^[13]。


 图3 丙烯酸酯改性木质素的合成^[13]

目前,木质素基紫外光固化材料虽取得一部分应用成果,但还存在成分复杂、对光产生散射或吸收影响固化效果、过量添加影响体系流变性能等问题,还需要针对木质素进行改性以满足不同行业的使用要求。

1.4 其他生物基紫外光固化材料

除了上述三种的生物基紫外光固化材料,还有许多的生物质和生物基衍生物可作为紫外光固化材料。仇宇昊等人以衣康酸、乙二醇和3,3'-二硫代二丙酸为原料,制得生物基不饱和的聚酯低聚物,再与单体、光引发剂复配制得一种可热压回收和重复利用的生物基紫外光固化材料,该材料在光固化3D打印等领域具有良好的应用潜力^[15]。贺倩等人将淀粉、丙烯酸及不饱和聚酯酰胺脲树脂为原料,制备一种可降解的生物基树脂,实验结果表明该树脂不加光引发剂也可紫外光固化成膜,具有不含小分子、吸液快、可降解等优点,将有望应用于生理卫生用品^[16]。谢素斌等人通过开环反应合成含有疏水侧链的生物基聚癸内酯二元醇,并制备聚氨酯丙烯酸树脂,与单体混合后制备生物基紫外光固化涂层。结果表明,该涂层具有优异的耐水性和防腐性能,可以在金属防腐领域具有良好的发展前景^[17]。Hu等人以葡萄糖来源的酒石酸与甲基丙烯酸酯甘油酯为原料,进行开环反应得到可紫外光固化树脂,可应用在3D打印领域。实验表明,该材料还具备良好的可修复性和可再加工性能,为解决生物基高分子材料回收和减少塑料污染提供了研究方案。

总体而言,生物基紫外光固化材料具有来源丰富、绿色环保、节能高效等优点,虽性能与石油基材料相比较弱,但随着技术的不断创新改进,总有一天会赶超石油基产品,并有望在未来取代其在不同行业中的地位,具有广阔的应用

前景。

2 结语与展望

紫外光固化技术作为一种高效、环保的新型技术,与可再生、资源丰富的生物质材料相结合,不仅实现了材料制备技术的绿色化,还确保了原料来源的可持续性,成为开发生物基材料的重要途径之一。目前,有关于生物基光固化的树脂、单体及助剂得到了广泛研究,并展现出巨大的发展潜力,为解决石油资源紧缺局面提供了一大助力,而且生物基材料不仅局限于光固化方面,在未来开发性能更好和更高生物基含量的涂料将会成为一个研究方向。然而,目前生物基紫外光固化材料仍面临一些挑战,例如植物油的提纯难度较高、木质素的相容性问题以及材料力学性能不足,没有实现生物基材料高性价比等,这些问题均限制了其在实际应用中的广泛推广。

中国作为农业大国,可以为生物基材料提供丰富多样的原料资源,这将有力推动生物基紫外光固化材料的创新与发展,在未来利用可再生原料开发出性能优异和生物基含量更高的材料将会成为一个热门的研究方向。随着技术的进步,预计在未来能够构建完整的生物基材料产业链,逐步替代石油基产品,从根本上解决环境污染问题。

参考文献:

- [1] 白京羽,林晓锋,尹政清.全球生物产业发展现状及政策启示[J].生物工程学报,2020,36(08):1528-1535.
- [2] Deng Sai, Chen Ruixin, Duan Shiyu 等. 轮胎关键材料可持续性研究进展[J]. SUSMAT, 2023,3(5):581-608.
- [3] Zhang Jinshuai, Shang Qianqian, Hu Yun 等. 具有自愈性、可回收性、可去除性和疏水性的蓖麻油基紫外线固化混合涂料[J]. PROG ORG COAT, 2022,165:106742.
- [4] 管晓媛,陈广学,何明辉. 巯基-烯光点击反应辅助合成多官能度蓖麻油基聚氨酯丙烯酸酯[J]. 影像科学与光化学, 2016,34(02):159-165.
- [5] Hu Yun, Li Zekun, Huang Qin 等. 采用蓖麻油基活性稀释剂通过一步反应制备低体积收缩率、高生物基和紫外光固化涂料[J]. IND CROP PROD, 2024,209:117951.
- [6] Nagarajan Vidhya, Mohanty Amar K., Misratt Manjusri. 基于聚乳酸(PLA)的耐用材料的可持续应用前景:关注韧性和耐热性[J]. ACS SUSTAIN CHEM ENG, 2016,4(6):2899-2916.
- [7] 徐建明,杨义许,陈锐. 一种生物基聚氨酯丙烯酸酯

的制备及其在光固化 3D 打印中的应用 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018,16(06):56-60.

[8] 李明哲, 叶翔凌, 王冰, 等. 负载纳米钼的液晶显示光固化聚乳酸支架制备及促成骨性能 [J]. 中国组织工程研究, 2025,29(04):670-677.

[9] Wei Xiaobo, Zhang Xiutao, Chen Tianyu 等. 紫外线介导的鲁棒、完全可再生和可控生物降解聚乳酸基共价适应性网络的简便制造 [J]. ACS MACRO LETT, 2024.

[10] Goliszek Marta, Podkościelna Beata, Klepka Tomasz 等. 木质素紫外线固化聚合物生物复合材料的制备, 热学和机械表征 [Z]. 2020.

[11] 杨大雷, 易千, 李勃润, 等. 木质素基环氧丙烯酸酯树脂的合成及表征: 2015 年全国高分子学术论文报告会, 中国江苏苏州, 2015[C].

[12] Bassett A. W., Rogers D. P., Sadler J. M. 等. 木质素模型化合物制得的反应性稀释剂中的杂质对乙烯基酯树脂性能的影响 [J]. J APPL POLYM SCI, 2016,133(45).

[13] Paul Rhiya, John Ben, Sahoo Sushanta K. UV 固化生物

基压敏粘合剂: 通过加入液相碱木质素丙烯酸酯调整性能 [J]. BIOMACROMOLECULES, 2022,23(3):816-828.

[14] 仇宇昊, 朱国强, 赵平, 等. 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 [J]. 林业工程学报, 2023,8(03):182-189.

[15] 贺倩, 郭文迅. 丙烯酸接枝淀粉基可降解紫外光固化高吸水性树脂的制备与性能 [J]. 应用化工, 2011,40(03):431-434.

[16] 谢素斌, 童杰祥, 罗静, 等. 疏水侧链改性聚氨酯丙烯酸酯的制备及其在光固化金属涂层中的应用 [J]. 涂料工业, 2024,54(01):1-9.

[17] Hu Yun, Dai Yan, Zhu Guoqiang 等. 通过三维 (3D) 打印从酒石酸中提取可回收紫外线 (UV) 固化树脂以减少塑料污染的绿色可持续战略 [J]. J CLEAN PROD, 2024,436.

作者简介: 汪慧 (1985—), 女, 汉族, 广东工业大学高分子化学与物理专业硕士研究生毕业, 化工工艺工程师 (中级职称), 现任职于广东博兴新材料科技股份有限公司, 担任研发部经理。