

• 研究论文 •

复合助流剂调控动态聚氨酯弹性体粉末流动及其 选择性激光烧结 3D 打印

何唏文 赵启凡 夏和生* 费国霞*

(先进高分子材料全国重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘要: 针对选择性激光烧结(SLS)3D打印弹性体粉末流动性差、打印制件层间强度较低的问题,合成了DA键动态聚氨酯弹性体(PUDA),并通过粉碎、筛分制备了适合SLS 3D打印的PUDA粉体材料,通过SiO₂纳米颗粒与空心玻璃微珠(HGM)作为复合助流剂,通过物理混合改性制备PUDA/SiO₂/HGM复合粉末,系统探究了改性聚氨酯粉末流动性能、烧结行为以及打印制件的热性能、力学与自修复性能。结果表明,0.2 wt% SiO₂与0.5 wt% HGM协同作用时,PUDA粉末静态休止角从54.7°降至29.5°,基本流动能降低,松装密度提升,粉末流动性接近自由流动状态;改性PUDA复合粉末可成功实现SLS的致密化烧结,所得聚氨酯制件表观孔隙率降低至5.09%,打印制件抗拉强度达14.54 MPa,较单一助剂体系提升36.6%,并具有优异自修复性能,修复效率达124%。研究结果为粉末床3D打印聚合物材料改性提供了新途径。

关键词: 聚氨酯; 动态键; 粉末流动性; 选择性激光烧结

Using Hollow Glass Bead as Glidants to Improve Selective Laser Sintering 3D Printing of Polyurethane Covalent Adaptable Networks

HE Xi-wen, ZHAO Qi-fan, XIA He-sheng*, FEI Guo-xia*

(State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Polymer Research Institute, Sichuan University,
Chengdu 610065)

Abstract: Diels-Alder bonded polyurethane covalent adaptable networks (PUDA) were synthesized and pulverized to prepare PUDA powders for selective laser sintering (SLS) 3D printing. SiO₂ nanoparticles and hollow glass microspheres (HGM) were used as glidants to modify the PUDA powder. The modified composite powder fluidity, thermal properties, sintering behavior, and mechanical and self-repairing properties of SLS printed parts were systematically investigated. The results show that when 0.2 wt% SiO₂ and 0.5 wt% HGM are added together, the static angle of repose of the PUDA powder decreases from 54.7° to 29.5°, the basic flow energy decreases, the bulk density increases, and the fluidity is close to free flow. The composite powder can be successfully SLS sintered, and the minimum apparent porosity of the printed parts is 5.09%, and the tensile strength is 14.54 MPa, which is 36.6% higher than that prepared with the single additive system. In addition, the self healing efficiency reaches 124%–126% after 2 h of repair at 120 °C. The use of glidants can improve the SLS 3D printing of polymers and can be extended to other polymer powders.

Keywords: Polyurethane; Dynamic bond; Powder fluidity; Selective laser sintering

先进弹性体材料专题; 2026-01-29 收稿, 2026-03-18 录用, 2026-05-13 网络出版

基金项目: 国家重点研发计划 (项目号 2023YFB4603500)

* 通信联系人: 夏和生, E-mail: xiahs@scu.edu.cn; 费国霞, E-mail: feiguoxia@scu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.050

引用: 何唏文, 赵启凡, 夏和生, 费国霞. 复合助流剂调控动态聚氨酯弹性体粉末流动及其选择性激光烧结3D打印. 高分子通报, 2026, 39(6), 887–899.

Citation: He, X. W.; Zhao, Q. F.; Xia, H. S.; Fei, G. X. Using hollow glass bead as glidants to improve selective laser sintering 3D printing of polyurethane covalent adaptable networks. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(6), 887–899.

增材制造 (additive manufacturing, AM) 技术通常是利用层层堆积的方式来构建三维实体的成型方法, 能实现复杂结构的精准成型, 在个性化定制领域优势突出^[1]。选择性激光烧结 (selective laser sintering, SLS) 是一种基于粉末床的增材制造技术, 它利用激光逐层选择性地扫描并烧结粉末实现零件的自由成型。相较于其他增材制造成型方法, SLS 由于其广泛的原材料选择、不需要支撑材料以及较好的机械性能等突出优势得到了研究者的广泛关注^[2,3]。

然而, 受限於铺粉系统, SLS 的粉末铺展依赖于铺粉辊的运动, 进而在成型平台上形成均匀、致密的粉末层。因此, 粉末流动性成为 SLS 工艺中一项至关重要的特性, 它直接决定了烧结件的密度、孔隙率和力学性能, 甚至影响烧结过程的成败^[4]。目前, 低温研磨法已广泛应用于 SLS 用粉末的制备。该方法利用液氮 (−196 °C) 的超低温环境将物料冷却至脆化点以下, 并通过持续的机械冲击研磨将颗粒尺寸减小至微米级。理论上, 该方法具有普适性, 可适用于各类聚合物; 但所制得的颗粒通常表面粗糙、形状不规则且边缘尖锐, 导致粉末堆积密度低、流动性差, 进而对烧结行为产生不利影响^[5]。为改善粉末的不规则形状以增加粉末流动性, 目前主要有 2 类途径: 一是采用熔融共混萃取法^[6]、喷雾干燥法^[7]等可制备高球形度粉末的工艺, 这类方法通常需在大型化工设备中于高温熔融条件下进行; 二是借助机械手段对不规则颗粒进行圆角化或球化处理, 例如采用高速气流冲击球化^[8]、高能球磨^[9]或唐纳反应器倒圆^[10]等方法。将纳米颗粒或微粒 (如 SiO₂^[11]、玻璃珠^[12]等) 作为流动助剂是第三种常用方法。该方法具有成本低、普适性好、能耗低等突出优点。其助流机制在于小颗粒的润滑作用, 降低颗粒间的滑动摩擦阻力, 促进相对滑动; 填充颗粒表面的凹陷, 减少因表面粗糙度过高导致的机械咬合^[13]等, 蒽淑婷等^[14]通过用 SiO₂ 和导电 CB 纳米颗粒的干颗粒涂层作为流动剂, 消除摩擦引起的静电

效应, 从而提升低温研磨 PA12 粉末的流动性能和烧结件的综合性能。

聚氨酯弹性体因良好的柔性与成型适配性, 成为 3D 打印柔性构件的理想材料, 可通过粉末床熔融、光固化等工艺成型, 能精准制备复杂结构, 是 3D 打印功能弹性体的重要研究方向。随着增材制造技术的不断发展, 具有可逆键合特性的动态共价键聚合物——共价自适应网络 (covalent adaptable networks, CANs), 在 SLS 领域展现出独特优势: 其一, 在打印过程中, 动态键可在层间生成化学键合, 显著强化层间界面结合, 改善各向异性; 其二, 当材料内部出现损伤或微裂纹时, 其动态共价键能够赋予制件本征的自修复能力, 这显著提升了部件的可靠性与使用寿命; 其三, CANs 基体的动态界面与良好相容性, 为功能填料 (如导电纳米粒子) 的均匀分散与稳定复合提供了基础, 可实现高性能功能部件的直接打印。CANs 可回收、可重塑与可功能化的特性, 为 3D 打印技术的创新发展提供了新的材料方向。由于 CANs 材料的动态共价键网络在升温时易发生可逆交换, 致使材料发生热粘连, 其粉末通常依赖冷冻粉碎法制备。然而, 该工艺所制得的 SLS 专用粉末颗粒形状通常不规则。加之材料本身动态交换温度较低、氢键作用较强, 导致粉末在后续的加工与铺粉过程中仍易发生冷粘连, 流动性较差。因此, 在现有工艺路径下, 有效改善该类粉末的流动性, 已成为推进其 SLS 成型应用的关键前提。

本研究合成了新型的动态聚氨酯弹性体, 并制备了适合 SLS 3D 打印的粉体材料, 针对 SLS 工艺中非球形动态聚氨酯粉末流动性能差的难题, 提出了一种经济高效的粉末改性策略。该策略通过协同“静电消除”与“滚珠轴承效应”, 将 SiO₂ 纳米粒子与轻质空心玻璃微珠作为协效流动助剂引入动态聚氨酯 (polyurethane with DA bond, PUDA) 体系, 系统研究并阐明了其对粉末流动性及烧结件力学性能的改善作用与内在机制。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚己内酯二元醇 1000 (PCL-1000): 济宁华凯树脂有限公司; 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI): 纯度>98%, Adamas 试剂公司; 六亚甲基二异氰酸酯三聚体 (tri-HDI): 纯度>98%, 济宁华凯树脂有限公司; 羟基封端的 DA 加合物 (Diels-Alder dynamic bond): 由本课题组设计合成, 纯度>98%; 空心玻璃微珠 (HGM-BR60): 河南恒源新材料有限公司, 堆积密度 0.24 g/cm³, 粒径约 70 μm; 疏水性二氧化硅纳米颗粒 (Nano-SiO₂): 南京天行新材料, 粒径≤10 nm。热压机 R-32022015: 武汉启恩科技发展有限公司; 选择性激光烧结机 HT251P: 湖南华曙高科技有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 PUDA 弹性体的合成

在本课题组的前期工作中^[15], PUDA 的合成根据图 1 的步骤合成: 首先, 将 MDI 和 PCL-1000 以 2:1 的摩尔比在 80 °C 下预聚 2 h; 然后将所得预聚物、DA 小分子化合物和 tri-HDI 以 6:3:2 的摩尔比溶解在无水二氧六环中; 将混合物在室温下搅拌 30 min 使混合均匀, 然后浇注到聚四氟乙

烯模具中进一步聚合固化, 于 80 °C 下持续反应 96 h; 将该聚合物在真空中进一步干燥以获得黄色固体。

1.2.2 粉末材料的制备

将合成的动态聚氨酯基料经液氮冷冻低温研磨制备微米级粉末, 加工条件: -150 ~ -160 °C, 转速 500 r/min, 粉碎 3 次。将所得的粉末材料于 80 °C 的真空烘箱中干燥 24 h 后, 使用 100 目筛网对其进行筛分, 得到粒径合适的粉末材料。随后, 经由高速搅拌器将 PUDA 粉末与助剂粒子按一定比例混合: 其中纳米 SiO₂ 的添加质量分数为 0.2%, 空心玻璃微珠则分别以 0.5%、1.0% 及 2.0% 的质量分数混合。根据助剂含量, 所得复合粉末分别命名为 PUDA-0.2N、PUDA-0.5HGM、PUDA-0.2N-0.5HGM、PUDA-0.2N-1.0HGM 与 PUDA-0.2N-2.0HGM (详见表 1)。命名中“N”与“HGM”分别指代纳米 SiO₂ 与空心玻璃微珠。

1.2.3 SLS 3D 打印加工

采用选择性激光烧结机 (HT251P, 湖南华曙高科技有限公司), 配备中心波长为 10.6 μm 的连续波 CO₂ 激光器。粉末床成型温度设定在 60 °C, 供粉缸温度 50 °C, 激光扫描速度为 7.6 m/s, 激光功率 60 W, 边缘激光功率 5 W, 粉末层厚度

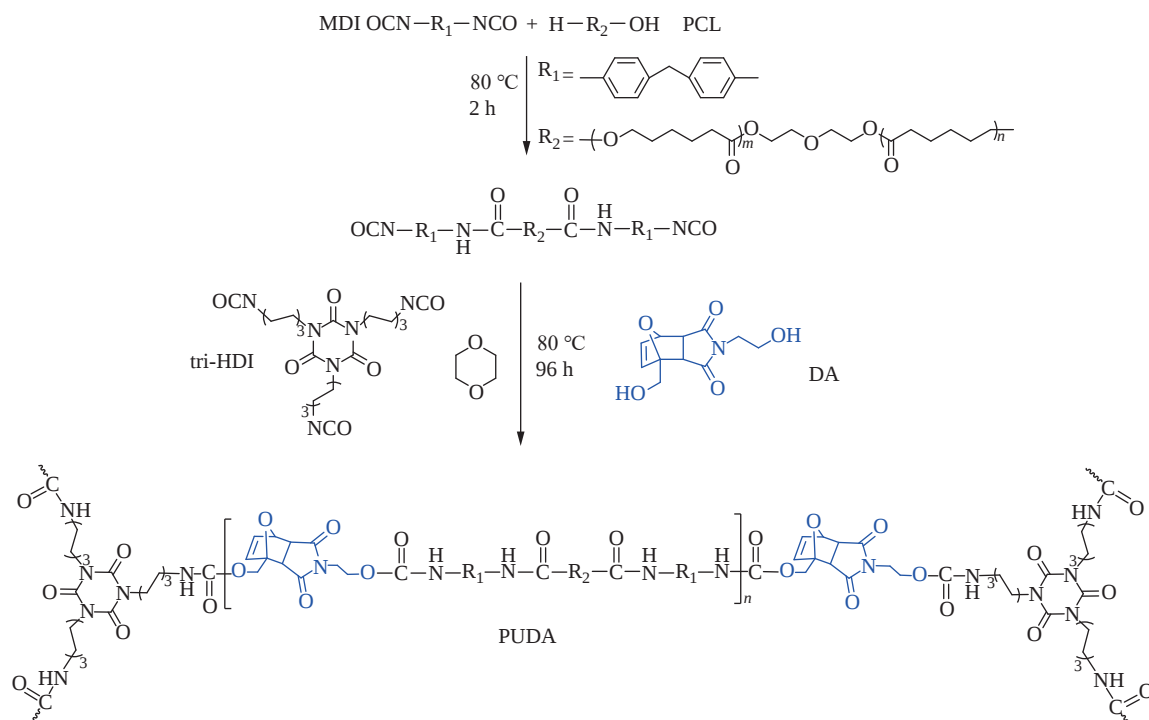


图 1 PUDA 的合成路线

Figure 1 Synthetic routes of PUDA

表1 不同PUDA粉中助剂的质量分数

Table 1 Mass fraction of additives in different PUDA powders

Material	SiO ₂ mass fraction (%)	HGM mass fraction (%)
PUDA-0.2N	0.2	0
PUDA-0.5HGM	0	0.5
PUDA-0.2N-0.5HGM	0.2	0.5
PUDA-0.2N-1.0HGM	0.2	1.0
PUDA-0.2N-2.0HGM	0.2	2.0

0.15 mm, 激光扫描间距为0.08 mm, 扫描次数为2次, 如表2所示。为保持研究一致性, 所有试件摆放平行于滚辊的移动方向, 并放置在建造区中部的固定位置, 如图2所示。此外, 将PUDA粉末材料以110 °C、15 MPa、30 min的加工条件进行热压成型, 得到热成型样件以作对比。

表2 SLS打印参数

Table 2 SLS printing parameter

SLS printing parameter	Value
Part bed temperature (°C)	60
Powder feed temperature (°C)	50
Laser power (W)	60
Laser scan times	2
Laser scan spacing (mm)	0.08
Laser scan speed (m/s)	7.6
Layer thickness (mm)	0.15

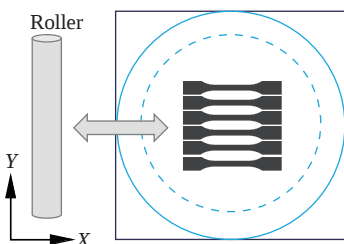


图2 烧结区域示意图

Figure 2 Schematic diagram of sintering area

1.3 测试与表征

1.3.1 粉末粒径

采用激光粒度分析仪(SYNC, Microtrac, USA)表征粉体的粒径和分布情况, 以乙醇为分散介质。

1.3.2 粉末流动性和压缩性

采用FT4多功能粉体流动性测试仪(Freeman Technology Ltd., UK)测得粉体的流动与压缩性能: 桨叶旋转时, 粉体颗粒与桨叶之间的摩擦阻力反

映了粉体颗粒相对运动的难易程度, 即粉体的流动性, 包括粉末的基本流动性能(basic flowability energy, BFE, mJ)、特别流动能(specific energy, SE, mJ/g); CBD (conditioned bulk density, g/mL)是粉末处于自然松散状态时的自然堆积密度; 施加外力使粉末从自然松散到逐渐压实状态中的粉末体积变化即为压缩比(compressibility percentage, CPS, %@15.0 kPa)。使粉体在相同高度自然下落到特定平台上, 粉末堆积斜面与底部所加的尖锐角为静态休止角(θ°), 该参数反映了粉体颗粒间的黏附与动态摩擦系数大小。

1.3.3 热性能分析

采用示差扫描量热仪(Netsch DSC 204F, Germany)测量材料的热力学温度。升温至120 °C保持3 min以消除材料热历史, 以30 °C/min的速率降温至-50 °C, 再以20 °C/min的速率再次升到200 °C, 得到材料的升温DSC曲线。采用热失重分析仪(TG 209, NETZSCH, Germany)对粉末的热稳定性进行分析, 测试温度为室温~800 °C, 升温速率为10 °C/min, 氮气氛围。

1.3.4 微观分析

采用场致发射扫描电子显微镜SEM(Apreo SHiVoc, FEI, USA)对粉末表面形貌和激光烧结样件的断面形貌进行表征。为观察样条断面形貌, 将样条浸入液氮中冷冻2 min后取出并折断, 在断面处做喷金处理。在热台显微镜(LV100NPOL, Nikon, Japan)上原位观察加热期间粉末的聚结行为: 取少量待测样品粉末均匀涂抹于载玻片上, 以30 °C/min的升温速率将粉末从室温加热到200 °C, 用摄像机记录粉末在加热过程中的熔化过程。

1.3.5 自修复性能测试

用刀片将SLS哑铃型样件从颈部切开, 保持裂纹深度>90%, 在120 °C下修复2 h后取出并自然冷却至室温, 同批次的未切割样品作为原始样品进行测试, 以评价该动态聚合物材料的自修复性能。

1.3.6 力学性能测试

采用高低温万能材料试验机(INSTRON 5966, USA)对材料进行拉伸性能测试。室温条件下, 以50 mm/min的拉伸速率对样品进行单轴拉伸。热压成型样条与SLS 3D打印样条均为哑铃型样条(GB/T 1040.2—2022《塑料 拉伸性能的测定 第2

部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件)), 细颈部分测试尺寸(厚度×宽度×长度)为2 mm×5 mm×30 mm。报告的每个数据点是5次重复实验的平均值。

1.3.7 表观孔隙率测试

基于 ASTM B962 阿基米德排水法, 测试 SLS 打印制件的表观孔隙率: 首先使用数字天平记录样品的干重(W_{dry}), 测量干重后, 将样品浸入去离子水中以去除内部孔隙中截留的空气, 真空浸润 3 h 以确保水完全渗入, 用湿布轻轻擦拭样品表面以去除多余水分后, 测量其饱和重量($W_{\text{saturated}}$), 随后, 将样品完全浸没在水中, 测定其悬浮重量($W_{\text{suspended}}$)。此步骤中需注意确保样品表面无气泡附着。样品的体积密度(ρ_{bulk})按以下公式计算:

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{W_{\text{dry}}}{W_{\text{saturated}} - W_{\text{suspended}}} \times \rho_{\text{water}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, ρ_{water} 是在测量温度下的水的密度(在 25 °C 下 1 g/cm³)。以材料的热压成型的表观堆积密度为该材料的理论密度(ρ_{theory})。SLS 样品的表观孔隙率(porosity)的计算公式为

$$\text{Porosity} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{theory}}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

为确保结果的可靠性和重现性, 每组样品的每次测量重复 3 次。

2 结果与讨论

2.1 动态聚氨酯复合粉体的制备及表征

采用端羟基的聚己内酯分子量约 1000、异氰酸酯 MDI、六亚甲基二异氰酸酯三聚体、自行合成的端羟基的 DA 小分子为原料, 采用常规聚氨酯合成路线制备了公斤级动态共价交联聚氨酯(PUDA CANs), 该聚合物的结构表征见参考文献^[15], 具有优异自修复性能以及机械性能。通过低温研磨方法获得的 PUDA 粉末具有相当大的平均尺寸(D_{50} 约 220.1 μm)(图 3a), 采用 100 目筛网过筛后, 粉末的粒径分布更窄, 中位粒径 D_{50} 降低至 126.8 μm (图 3b), 加入纳米二氧化硅和玻璃微珠, 粉末尺寸及分布无明显变化(图 3c); 由于研磨粉碎过程中颗粒受到叶轮的机械力不均一, 导致粉末颗粒表面粗糙, 边缘尖锐, 呈现出不规则的马铃薯状或片状, 并且大小不均(图 3a'~3c'), 使得颗粒间的空隙和摩擦阻力增大, 进而对材料的堆积密度和流动性产生影响^[16], 加工性能降低。SiO₂ 吸附在粉末颗粒表面, 微珠为表面光滑且形貌规整的球形颗粒, 分布于粉末基体中(图 3c')。

4 种 PUDA 粉末因助剂含量的差异, 流动性表现出显著差别。在粉体流动性评价中, 较低的静态休止角 θ 可确保粉末具有更好的流动性。对于未添加助剂的 PUDA 粉末, 颗粒形状不规则且

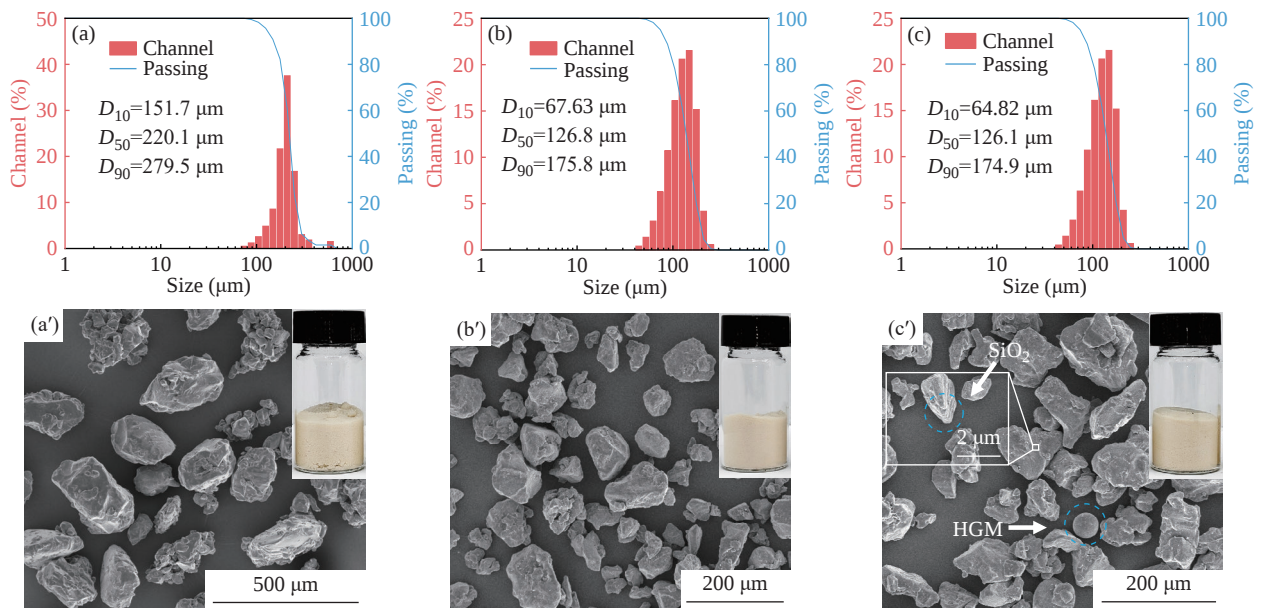


图 3 粉末粒径与形貌表征: (a, a')液氮粉碎后的粗粉末, (b, b') 100 目筛网过筛后的精制粉末; (c, c') PUDA-0.2N-0.5 HGM 粉末

Figure 3 Characterization of particle size and morphology of powder: (a, a') Coarse powder crushed by liquid nitrogen; (b, b') Refined powder sieved by 100-mesh screen; (c, c') PUDA-0.2N-0.5 HGM powder

表面摩擦作用显著,易产生强静电吸引力;在此静电力与动态交联网络的共同作用下,颗粒间发生团聚黏附现象,导致PUDA粉末沉积不均并伴随固结行为,属于典型的黏性粉末(图4a),此时粉末基本不流动($\theta=54.7^\circ$),这一特性直接导致未添加助流剂的PUDA粉末无法成功烧结。当仅添加单一助剂 SiO_2 或HGM时,粉末的流动性略有提升,休止角分别降低至 38.7° 和 46.0° ,但仍有部分粉末发生团聚固结(图4b~4c)。然而,PUDA-0.2N-0.5HGM复合粉末并未观察到类似的固结现象,静态休止角 θ 仅为 29.5° ,表明该体系粉末颗粒近乎自由的流动状态(图4d)。2种助剂通过不同机制协同改善流动性:其一,纳米二氧化硅通过空间位阻效应增加颗粒间距,有效屏蔽静电与黏附作用^[17];其二,空心玻璃微珠凭借其光滑正球形结构,在体系中产生“滚珠轴承效应”,将滑动摩擦转化为滚动摩擦,显著降低体系内聚力。二者协同,共同优化了粉末的流动行为(图4e)。

2.2 粉末流动性分析

流动性作为聚合物粉末床烧结工艺的核心属性,直接决定了粉层的沉积效率与均匀性,并最终影响烧结件的孔隙率与尺寸精度。为量化表征,采用粉体流变仪测定基本流动能(BFE)与内聚强度(CPS):BFE反映粉末在压缩状态下的宏观流动阻力,其值越低,流动性越佳;CPS则直接量化颗粒间微观内聚力的强弱,其值越高,团

聚倾向越强。测试结果(图5)清晰地揭示了未改性PUDA粉末的流动缺陷,其BFE(1428.39 mJ)与CPS值(20.33%)均为最高。微观上,高CPS值表征的强内聚力直接导致颗粒紧密团聚,这些团聚体在堆积时形成高空隙率的蓬松网络结构^[18]。宏观上,粉末表现出的高BFE,正是克服此内聚力并破坏其团聚结构所需高能量的体现。由此可见,高内聚力通过引发团聚、形成蓬松结构及产生强摩擦等多重机制,共同导致了该粉末体系的流动性最差。与之形成鲜明对比,PUDA-0.2N-2.0HGM复合粉末表现出最优的流动性能,其BFE(964.94 mJ)和CPS值(10.21%)最低。这表明复合助剂体系显著降低了颗粒间的粘接力与摩擦阻力,促使粉体排列更为紧密、压缩性下降,进一步证实了流动性的增强。

除了基本流动能(BFE)与内聚强度(CPS)之外,松装密度(CBD)也是评价SLS打印粉末的关键参数。较高的CBD值意味着粉末堆积紧密、空隙率低,这不仅为激光均匀烧结提供了致密且均匀的粉床基础,也确保了烧结过程中颗粒间能实现高效、均匀的热传导,从而避免因热不均引起的局部缺陷。因此,粉层的初始CBD直接决定了烧结件的最终致密度、尺寸精度与力学强度;较低的CBD值往往是导致零件孔隙率高、收缩变形及性能离散的直接原因。具体从助剂的作用效果来看(图5b~d):仅添加 SiO_2 纳米颗粒时,粉末BFE

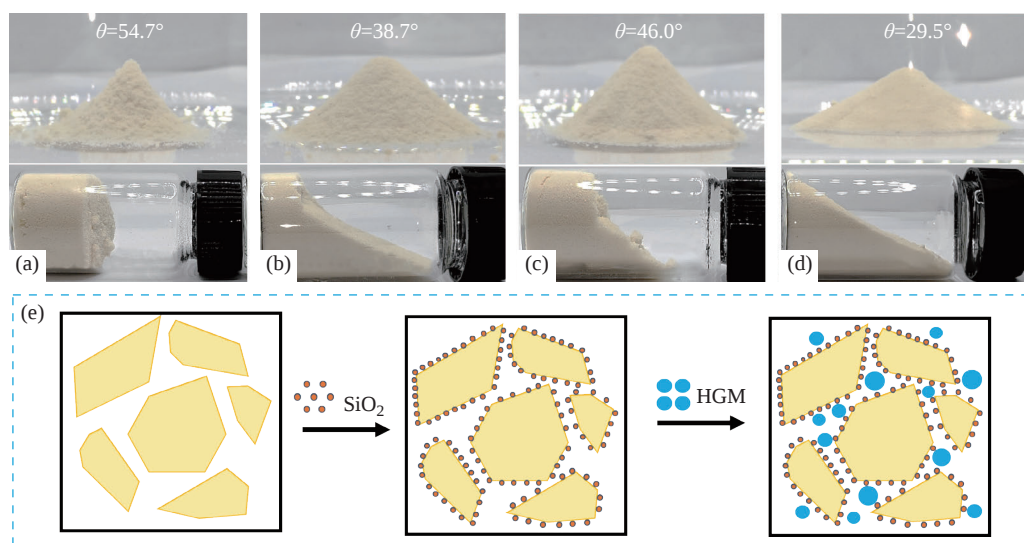


图4 低温研磨粉末的静态休止角和固结试验:(a) PUDA- 纯粉末,(b) PUDA-0.2N,(c) PUDA-0.5HGM,(d) PUDA-0.2N-0.5HGM;(e)助流剂对不规则粉末颗粒的作用机理

Figure 4 Static angle of repose and consolidation test of low temperature grinding powder: (a) PUDA-pure, (b) PUDA-0.2N, (c) PUDA-0.5HGM, (d) PUDA-0.2N-0.5HGM; (e) Mechanism of glidant on irregular powder particles

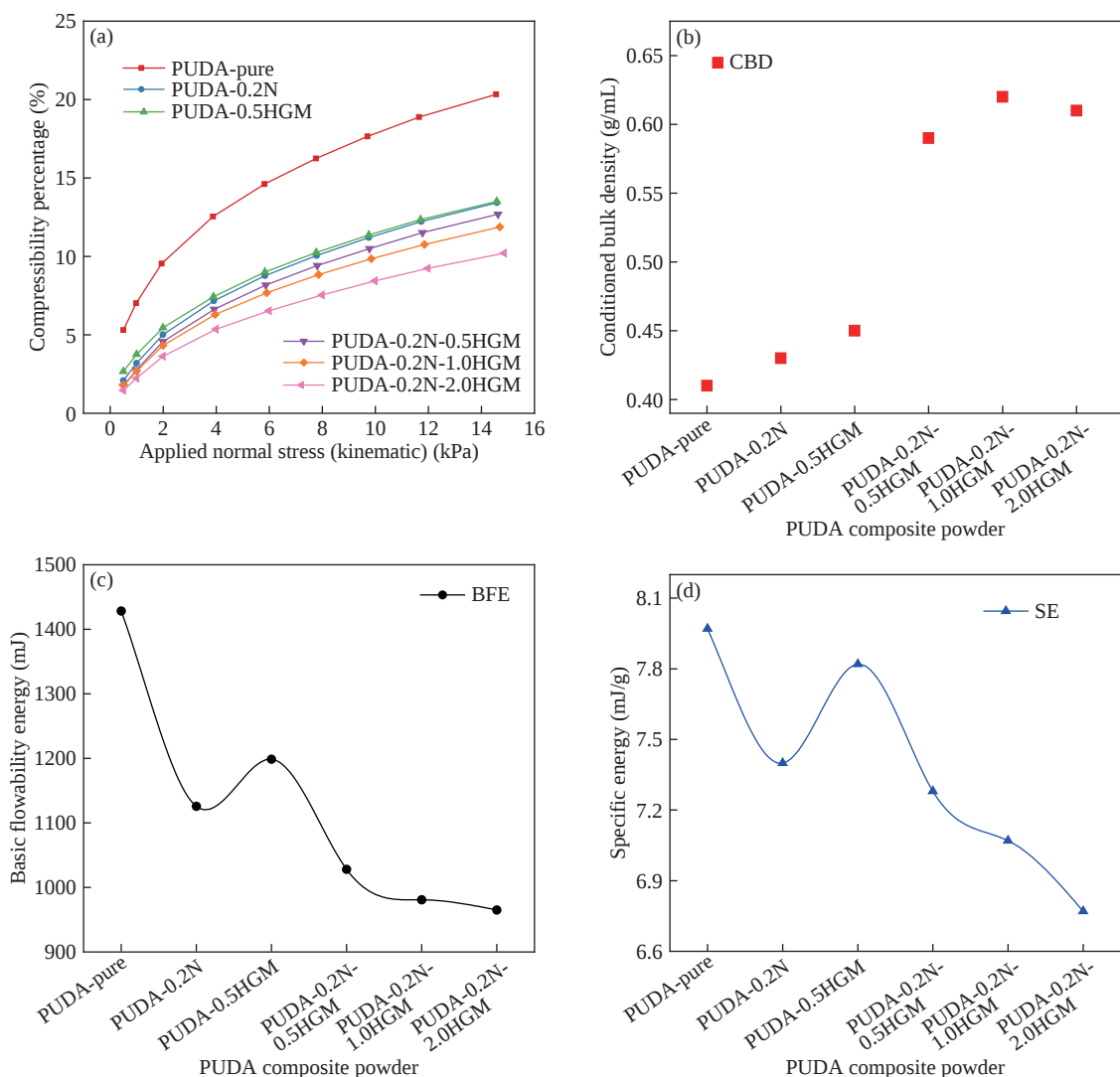


图5 不同助流剂含量下的PUDA粉末的(a)可压缩性百分比;(b)基本流动性能(BFE)、特殊流动能(SE)、条件堆积密度(CBD)
Figure 5 (a) Compressibility percentage, (b) basic flow performance (BFE), special flow energy (SE) and conditional bulk density (CBD) of PUDA powder with different flow aids

值虽大幅下降,但CBD值仍较低(约0.43 g/mL);仅添加空心玻璃微珠(HGM)时,在BFE值显著降低的同时,CBD值提升至0.45 g/mL,这归因于HGM的“滚珠轴承”效应削弱了颗粒间黏结,使形成的堆积结构在流动中更易压实。相比之下,复合助剂体系(PUDA-0.2N-0.5HGM)表现出更为显著的效果:其CBD值显著提升至0.59 g/mL,同时BFE值进一步降低至约1028.1 mJ(图5b~5d),这与图4(a)~4(d)中休止角降低、粉体固结减少的观察结果一致。根据流变学分类,黏性颗粒材料通常导致不规则、间断的流动,而非黏性材料则呈现稳定、连续的流动^[19]。以上结果表明,在SiO₂与HGM的协同作用下,PUDA粉末的流动特性逐渐从黏性颗粒向非黏性颗粒转变,最终获得了

SLS成型所必需的连续、均匀铺展能力。

2.3 热性能

图6(a)和6(b)分别对比了不同PUDA粉末在氮气氛围下的热稳定性能。从DTG曲线可以看出,动态聚氨酯(PUDA)具有复杂的热力学行为,存在着多个降解台阶。各体系粉末均在质量保留率为95%时发生第一次剧烈降解,此时对应的温度为材料的热降解起始温度($T_{5\%}$ 约248 °C),这为后续打印中激光能量的控制提供了关键依据。结合示差扫描量热(DSC)曲线(图6c)分析可知,3种粉末在升温熔融的过程中均未出现明显结晶峰,仅在138 °C处检测到单一吸热熔融峰($T_m=138$ °C),表明PUDA材料是无定形结构或结晶度很低,实际烧结表现也更接近非晶型聚合物。

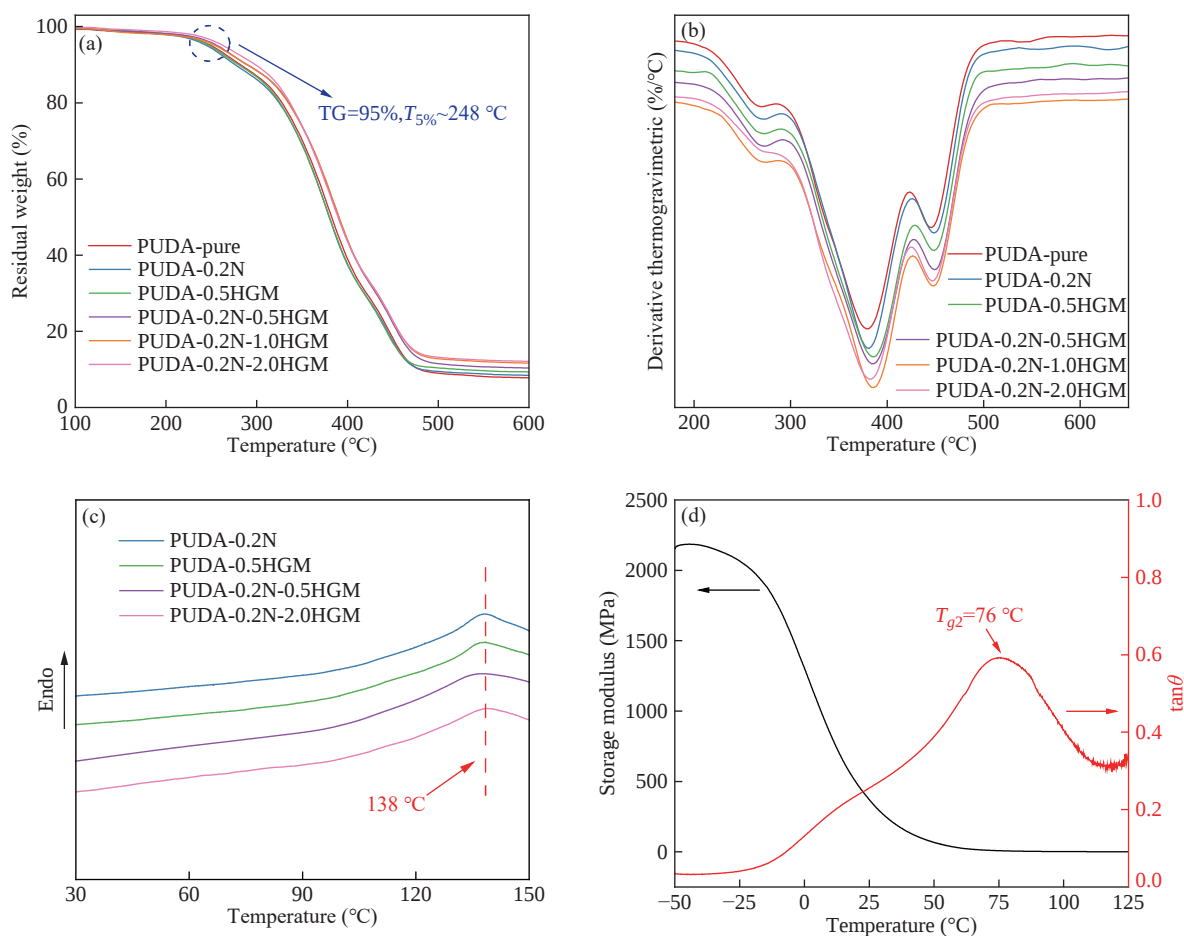


图6 PUDA的热降解曲线图:(a)剩余重量与(b)降解速率随温度的变化曲线;(c) PUDA及其复合粉末的熔融行为;(d) PUDA的DMA曲线图

Figure 6 Thermal degradation curve of PUDA: curves of (a) residual weight and (b) degradation rate with temperature; (c) Melting behavior of PUDA and its composite powder; (d) DMA graph of PUDA

对于非晶型的聚合物, 烧结窗口一般是低于熔融温度 T_m , 但当温度高于硬段的玻璃化转变温度 T_{g2} 时, 粉体会开始软化并黏结, 导致打印不能正常进行, 因此认为PUDA的烧结窗口为低于 T_{g2} 约 6 °C (图4)。对比纯PUDA粉末的动态热机械分析(DMA)结果(图6d)可知, 添加少量(0.2%~2.0%) SiO_2 与HGM后, 材料的热性能(如 T_{g2} 、 T_m)未发生显著变化, 进而未改变PUDA原有的烧结窗口 ($T_{\text{room}} \sim T_{g2} = 76$ °C)^[15], 证实助剂的引入仅改善流动性, 而不影响材料的热加工特性。

2.4 熔化和聚结行为

粉末在烧结时吸收激光辐射能量转化成热能, 使粉末快速熔融, 熔融态的粉末在互相流动中发生凝聚行为, 而凝聚行为最终影响成型件的结构或密度。因此, 粉末在激光束作用的极短时间内完成整个融合过程是一个很大的挑战^[20]。为

此通过热台模拟粉体在烧结过程中的熔融凝聚情况。对于纯PUDA粉末和PUDA-0.2N粉末(图7c和7d), 当温度接近其熔点 ($T_m \sim 138$ °C), 在 140 °C 开始发生熔融; 升温至 145 °C 左右, 熔融态粉末颗粒相互接触并以较快的凝聚速率融合, 最终在 155 °C 形成椭圆形熔体池。对比纯PUDA粉末(图7d)与PUDA-0.5HGM粉末(图7b)可知, HGM的低热传导率(k 约为 0.05~0.10 W/(m·K))对粉末熔融和凝聚行为造成了一定的影响, HGM的低导热特性导致颗粒需更长时间或更高温度才能获取足够热量实现熔融, 使得粉末熔化速率变慢: 添加 0.5 wt% HGM 颗粒的PUDA粉末在 145 °C 才开始扩散并逐渐熔融, PUDA-0.2N-0.5HGM粉末在 160 °C 才完成融合并形成大液滴(图7a), 与纯PUDA粉末的融合过程相比, 产生了约 5~10 °C 的温度差。这在 SLS 工艺中需要通过提高预热温度

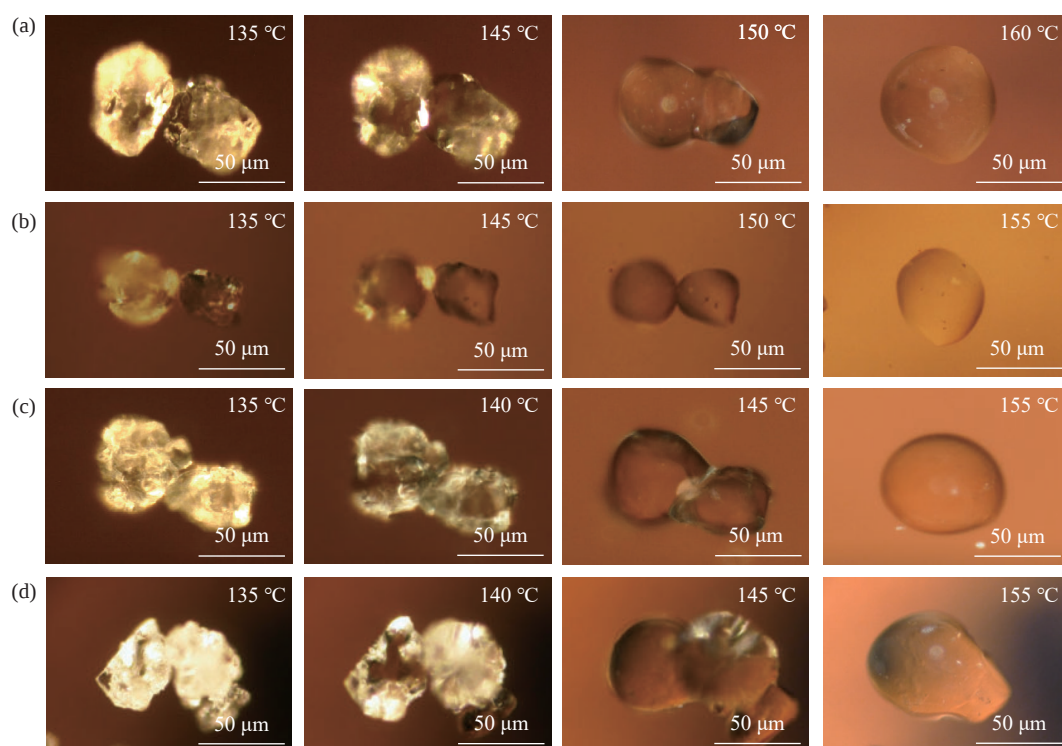


图7 PUDA粉末及其复合粉末在加热过程中的熔化和聚结行为:(a) PUDA-0.2N-0.5HGM;(b) PUDA-0.5HGM;(c) PUDA-0.2N;(d) PUDA-pure

Figure 7 Melting and coalescence behavior of PUDA powder and its composite powders during heating: (a) PUDA-0.2N-0.5HGM; (b) PUDA-0.5HGM; (c) PUDA-0.2N; (d) PUDA-pure

或延长烧结时间来补偿。

2.5 成型制件的拉伸性能

热压成型工艺中,在110 °C、15 MPa、30 min的热压条件下,纯PUDA粉末得到了24.10 MPa的抗拉强度和297.85%的断裂伸长率;复合体系PUDA-0.2N-2.0HGM得到最大的抗拉强度28.65 MPa与断裂伸长率329.14%(图8a)。粉末的堆积性能与颗粒间的融合在模塑过程中起到重要作用。

在SLS成型工艺中,未改性的纯PUDA粉末因烧结时发生严重固结与黏附,未能实现成功打印。而在SiO₂与HGM的协同助流作用下,粉末的流动性与堆积密度得到显著改善,使得PUDA粉末得以成功打印成型(图8b)。在激光功率60 W、烧结温度60 °C的优化工艺下,哑铃型烧结样条的拉伸性能随流动助剂的添加得到逐步提升(图8c)。其中,PUDA-0.2N-0.5HGM复合体系表现出最优的力学性能:与仅添加SiO₂的PUDA-0.2N相比,其抗拉强度与断裂伸长率分别大幅提升36.6%与24.8%。随着HGM含量继续增加,PUDA-0.2N-1.0HGM与PUDA-0.2N-2.0HGM的

拉伸强度得到进一步优化,分别提升27.0%与15.6%。这证实复合助剂在改善铺粉均匀性与致密度的同时,直接提升了烧结件的力学性能。

在SLS成型中,SiO₂与HGM通过以下3种机制影响PUDA烧结件的力学性能:其一,改善流动性,促进均匀铺展与致密化,可同步提升强度与韧性;其二,作为刚性填料,能直接提高复合材料模量,但通常伴随韧性下降;其三,作为物理障碍,过量时会阻碍颗粒间融合并引入缺陷,导致性能劣化。实验数据清晰地体现了这些机制的协同与竞争效应:PUDA-0.2N-0.5HGM体系展现出最高的断裂伸长率(约250.3%),这主要得益于SiO₂与HGM协同改善流动性,实现了更均匀致密的烧结结构,从而在提升模量的同时显著增强了韧性。与之相反,当SiO₂含量固定(0.2 wt%),HGM添加量进一步增加时,烧结件的断裂伸长率逐渐下降,模量却未显著提高,如图8(d)所示。这是因为过量HGM的负面作用开始主导——其作为物理障碍严重阻碍了PUDA颗粒间的融合并引入缺陷,抵消了流动性改善与刚性填充带来的增益,导致综合力学性能无法随HGM含量上升而持续提升。

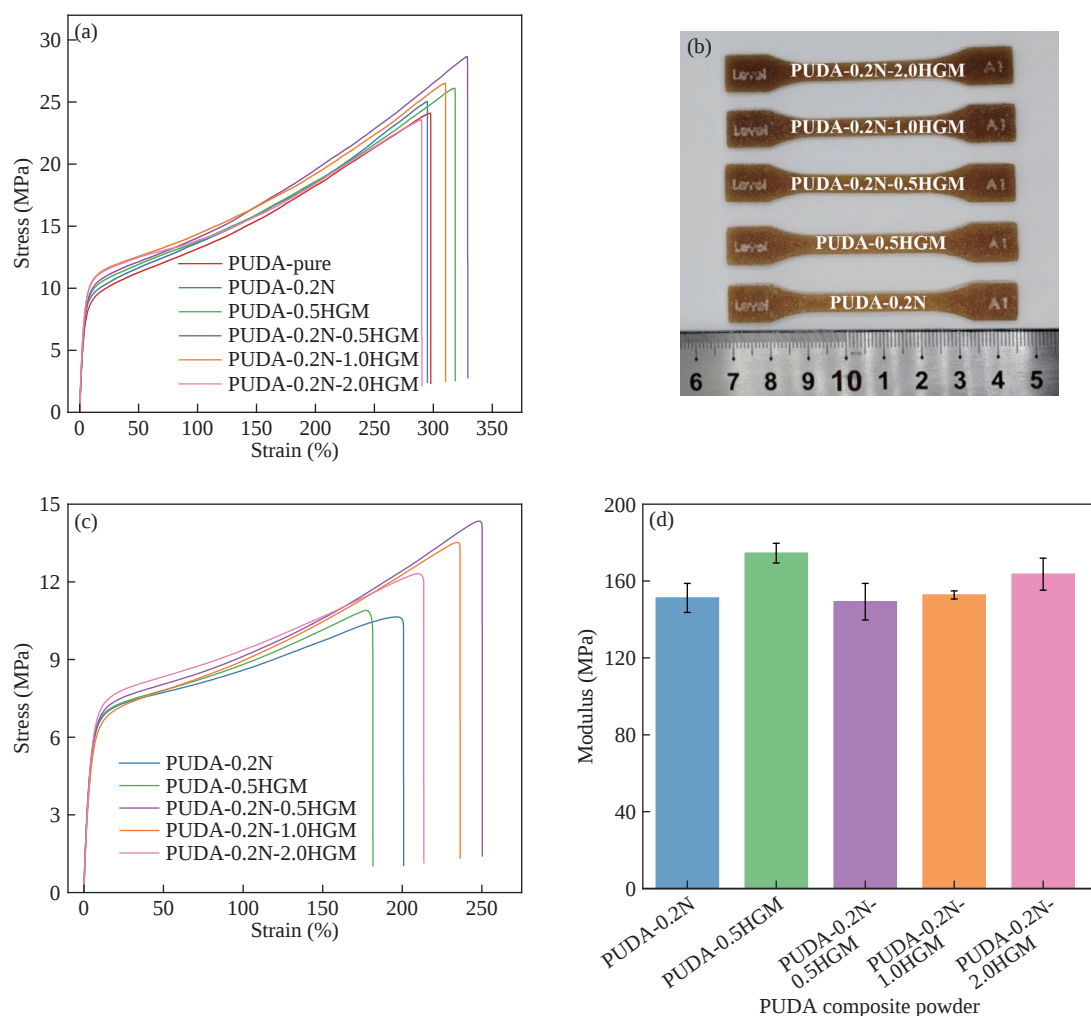


图8 通过热压(HP)成型(a)和SLS成型(c)的具有不同助流剂含量的PUDA制件的应力-应变曲线;(b)选择性激光烧结零件的形态;(d) SLS零件模量的变化

Figure 8 Stress-strain curves of PUDA with different glidant contents by (a) hot pressing (HP) molding and (c) SLS molding; (b) Morphology of SLS parts; (d) Change of modulus of SLS parts

此外,由图8(a)和8(c)可以看出,热压与SLS 2种成型工艺的制件抗拉强度具有一致的变化规律,而断裂伸长率的变化趋势存在明显差异,这是由于2种工艺对粉末流动性的依赖程度与成型机制不同造成的。同时添加HGM和SiO₂的PUDA复合粉末,其SLS制件的抗拉强度与断裂伸长率均高于仅添加单一助剂的粉末,表明两者存在协同增强效应;此外,SLS制件的断裂伸长率最高可以达到对应热压制件的76%,而抗拉强度仅为热压成型的40%~50%,这主要是由于热压工艺在压力作用下粉末融合更致密,缺陷更少,而SLS工艺的无压烧结特性导致制件致密度相对较低。

2.6 烧结件的孔隙率及微观形貌

从图5的粉末流动表征和图8烧结实验结果可知,通过物理混合制备的PUDA-SiO₂-HGM复

合粉末呈现优异的流动行为和优异的机械性能,4种不同组分的复合粉末均能成功烧结为外观完整的结构制件,验证了该复合体系在烧结成型中的可行性(图8(b))。

PUDA打印的样品的断面形貌及表观孔隙率如图9(a)~9(c)所示。由图9(c)可知,PUDA-0.2N打印的样品的表观孔隙率最高,达到11.85%,而PUDA-0.5HGM打印的样品的表观孔隙率相较于PUDA-0.2N降低20.26%;当SiO₂与HGM共同加入时,PUDA-0.2N-0.5HGM的表观孔隙率则降至最低值(约5.09%),相较于PUDA-0.2N显著降低57.01%;原因在于流动性改善后,粉末在铺粉阶段可自发填充体系内的空隙,证明通过优化粉末流动铺展能力可有效促进动态聚氨酯粉末的烧结进程,而粉末流动性不足会导致烧结过程不充分,

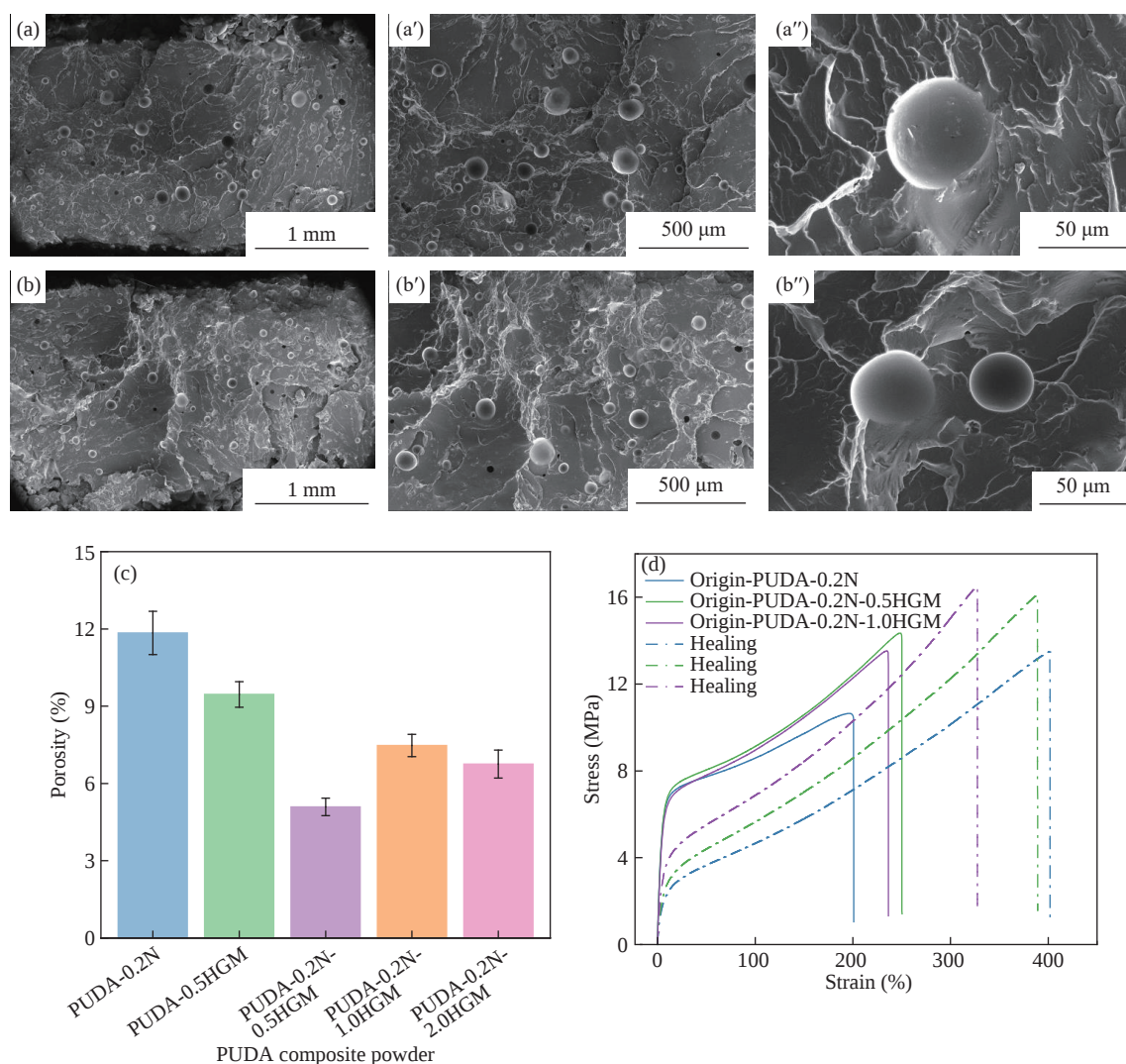


图9 不同助流剂含量的PUDA粉末烧结SLS零件脆性断裂的SEM图像:(a, a', a'')PUDA-0.2N-0.5HGM;(b, b', b'')PUDA-0.2N-1.0HGM;(c)不同SLS零件的表观孔隙率;(d) PUDA-N-HGM复合材料在120 °C/2 h下自修复的应力-应变曲线

Figure 9 SEM images of brittle fracture of SLS parts sintered by PUDA powder with different flux contents: (a, a', a'') PUDA-0.2N-0.5HGM; (b, b', b'') PUDA-0.2N-1.0HGM; (c) Apparent porosity of different SLS parts; (d) Stress-strain curves of PUDA-N-HGM composites self-healing at 120 °C/2 h

进而使制件孔隙率升高。

不同HGM含量的烧结件在拉伸断口的整体形貌上未表现出显著差异(图9a~9b)。微观观察表明,HGM在PUDA基体中整体分散性良好,但呈现不均匀分布,局部可见球形颗粒的聚集,这归因于SLS过程中黏性熔体池对HGM颗粒的捕获与黏附作用。此外,制件内部存在少量微孔,且其数量随HGM含量的增加而略有增多,这与宏观拉伸性能及孔隙率的测试结果相符。更为细致的界面分析表明,断裂面上的HGM以半球形态包埋于PUDA基体之中,二者界面结合紧密,边缘无明显空隙且过渡平缓。这种优异的界面状态,可能得

益于动态聚氨酯(PUDA)中DA动态共价键在加工热作用下的自修复特性,促进了界面处的分子扩散与拓扑网络重排,从而实现紧密的界面结合。

2.7 烧结件的自修复性能

基于热可逆共价键的动态交换,DA键在特定的温度下发生共价键的解离交换和回复重组,使得材料具有自修复的特性^[21,22],由于DA键的起始解离温度相对较低(约80 °C),PUDA材料在120 °C条件下可实现高效率自修复^[15]。

图9(d)展示了添加不同含量助剂的PUDA烧结制件在120 °C修复2 h后的力学性能变化。3种不同助剂含量的样件修复后均呈现出抗拉强

度提升、断裂伸长率提升,而弹性模量下降的规律:120 °C下,PUDA聚合物网络发生“解缠结—再缠结”的动态过程,原断裂界面随DA键的重新生成实现愈合,其中抗拉强度的修复效率达到124%~126%;由于DA键解离过程中形成的大量低分子短链,在聚合物网络内触发界面“软化”效应,长时间的高温暴露导致马来酰亚胺基团部分不良均聚和呋喃部分氧化^[23],宏观上表现为修复后材料弹性模量下降、塑性增强。因此,PUDA-0.2N制件修复后表现出最高的断裂伸长率(约401.85%)与最低的弹性模量(约17.04 MPa)。在添加质量分数0.2% SiO₂的基础上,HGM的加入使修复后材料的弹性模量升高、断裂伸长率降低;当HGM添加质量分数增至1.0%时,修复后烧结制件的弹性模量提升至47.83 MPa,而断裂伸长率则降至327.49%,表明HGM的刚性特征可在一定程度上抵消DA键修复带来的“软化”效果。

3 结论

采用无机SiO₂纳米颗粒与玻璃微珠作为助流剂,通过二者协同作用,有效改善了低温研磨动态聚氨酯弹性体粉末的流动性,效果显著优于单一助流剂体系,提升了聚氨酯弹性体SLS 3D打印性能。当SiO₂添加质量分数为0.2%、HGM质量分数为0.5%时,复合粉末流动性最优,SLS制件孔隙率最低,仅为5.09%,综合性能最佳,拉伸强度达到14.54 MPa,断裂伸长率达250.29%,同时PUDA动态聚氨酯网络中的DA动态键赋予材料优异的自修复性能,拉伸强度的修复效率达到124%。复合助流剂提高了聚合物SLS 3D打印性能,可进一步扩展到其他聚合物粉末3D打印。

参考文献

- 1 Li, X.; Ouyang, H.; Sun, S. J.; Wang, J. Z.; Fei, G. X.; Xia, H. S. Selective laser sintering for electrically conductive poly(dimethylsiloxane) composites with self-healing lattice structures. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(4), 2944–2955.
- 2 Yuan, S. Q.; Shen, F.; Chua, C. K.; Zhou, K. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: materials and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, 91, 141–168.
- 3 Yang, F. F.; Zobeiry, N.; Mamidala, R.; Chen, X. A review of aging, degradation, and reusability of PA12 powders in selective laser sintering additive manufacturing. *Mater. Today Commun.*, **2023**, 34, 105279.
- 4 Berretta, S.; Wang, Y.; Davies, R.; Ghita, O. R. Polymer viscosity, particle coalescence and mechanical performance in high-temperature laser sintering. *J. Mater. Sci.*, **2016**, 51(10), 4778–4794.
- 5 Fang, L.; Wang, Y.; Xu, Y. Preparation of polypropylene powder by dissolution-precipitation method for selective laser sintering. *Adv. Polym. Technol.*, **2019**, 2019, 5803895.
- 6 Roy, S.; Pöschel, T. Shape effects in binary mixtures of PA12 powder in additive manufacturing. *Powder Technol.*, **2024**, 448, 120326.
- 7 Yang, X. S.; Wei, Y.; Xi, S. T.; Huang, Y. J.; Kong, M. Q.; Li, G. X. Preparation of spherical polymer powders for selective laser sintering from immiscible PA12/PEO blends with high viscosity ratios. *Polymer*, **2019**, 172, 58–65.
- 8 Jing, Y. Y.; Zhang, R. J.; Han, D. B.; Liu, H.; Sun, W. C.; Xie, S. Q.; Wang, R. H.; Zhong, X.; Wu, X. G.; Wang, Q. C.; Bai, Z. L.; Zhang, T.; Li, J.; Zhong, H. Z. Spray-drying fabrication of perovskite quantum-dot-embedded polymer microspheres for display applications. *Engineering*, **2025**, 51, 221–228.
- 9 Yu, S. S.; Zhang, P. C.; Qiu, K. H.; Zhang, W. T.; Li, J. F.; Yao, S.; Zhou, D. Y.; Yao, N. N.; Li, J. C. Preparation and characterization of 316L spherical powder for different uses by supersonic laminar flow atomization. *Ferroelectrics*, **2018**, 530(1), 25–31.
- 10 Trautmann, M.; Ahmad, H.; Wagner, G. Influencing the size and shape of high-energy ball milled particle reinforced aluminum alloy powder. *Materials*, **2022**, 15(9), 3022.
- 11 Schmidt, J.; Sachs, M.; Blümel, C.; Winzer, B.; Toni, F.; Wirth, K. E.; Peukert, W. A novel process route for the production of spherical LBM polymer powders with small size and good flowability. *Powder Technol.*, **2014**, 261, 78–86.
- 12 Özbay, B.; Serhatı, İ. E. Processing and characterization of hollow glass-filled polyamide 12 composites by selective laser sintering method. *Mater. Technol.*, **2022**, 37(4), 213–223.
- 13 Berretta, S.; Ghita, O.; Evans, K. E. Morphology of polymeric powders in laser sintering (LS): from polyamide to new PEEK powders. *Eur. Polym. J.*, **2014**, 59, 218–229.
- 14 Xi, S. T.; Zhang, P. Y.; Huang, Y. J.; Kong, M. Q.; Yang, Q.; Li, G. X. Laser sintering of cryogenically ground polymer powders into high-performance parts: the role of dry particle coating with a conductive flow agent.

- Polymer*, **2020**, 186, 122044.
- 15 Ouyang, H.; Li, X.; Lu, X. L.; Xia, H. S. Selective laser sintering 4D printing of dynamic cross-linked polyurethane containing Diels-Alder bonds. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(5), 4035–4046.
 - 16 Schiochet Nasato, D.; Pöschel, T. Influence of particle shape in additive manufacturing: discrete element simulations of polyamide 11 and polyamide 12. *Addit. Manuf.*, **2020**, 36, 101421.
 - 17 Tran, D. T.; Majerová, D.; Veselý, M.; Kulaviak, L.; Ruzicka, M. C.; Zámotný, P. On the mechanism of colloidal silica action to improve flow properties of pharmaceutical excipients. *Int. J. Pharm.*, **2019**, 556, 383–394.
 - 18 Ghoroi, C.; Gurumurthy, L.; McDaniel, D. J.; Jallo, L. J.; Davé, R. N. Multi-faceted characterization of pharmaceutical powders to discern the influence of surface modification. *Powder Technol.*, **2013**, 236, 63–74.
 - 19 Enferad, S.; Pillitteri, S.; Lumay, G.; Gaiani, C.; De Richter, S. K.; Marck, M.; Umbetov, S.; Vandewalle, N.; Jenny, M. Powder flow behavior governed by the surface properties of glass beads. *Powder Technol.*, **2021**, 388, 425–433.
 - 20 Salehi, A.; Pircheraghi, G.; Foudazi, R. Pore structure evolution during sintering of HDPE particles. *Polymer*, **2019**, 183, 121865.
 - 21 Lu, X. L.; Fei, G. X.; Xia, H. S.; Zhao, Y. Ultrasound healable shape memory dynamic polymers. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(38), 16051–16060.
 - 22 Yu, C. J.; Salzano de Luna, M.; Russo, A.; Adamiano, I.; Scherillo, F.; Wang, Z. H.; Zhang, X.; Xia, H. S.; Lavorgna, M. Role of diisocyanate structure on self-healing and anticorrosion properties of waterborne polyurethane coatings. *Adv. Mater. Interfaces*, **2021**, 8(10), 2100117.
 - 23 Truong, T. T.; Thai, S. H.; Nguyen, H. T.; Phung, D. T. T.; Nguyen, L. T.; Pham, H. Q.; Nguyen, L. T. Tailoring the hard-soft interface with dynamic Diels-Alder linkages in polyurethanes: toward superior mechanical properties and healability at mild temperature. *Chem. Mater.*, **2019**, 31(7), 2347–2357.