(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115491007 B
(45)授权公告日 2023.09.01

(21)申请号 202211266177.7
(22)申请日 2022.10.14
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115491007 A
(43)申请公布日 2022.12.20
(73)专利权人 东莞职业技术学院
地址 523808 广东省东莞市松山湖高新技术产业开发区大学路3号
(72)发明人 雷芳 王波群 李瑜星 吴霖锟
(74)专利代理机构 佛山汇能知识产权代理事务所(普通合伙) 44410
专利代理师 陈礼汉
(51)Int.Cl.
C08L 67/04(2006.01)
C08L 97/02(2006.01)
C08L 51/06(2006.01)
C08L 5/16(2006.01)
C08K 9/04(2006.01)
C08K 3/26(2006.01)
B33Y 70/10(2020.01)

(56)对比文件
CN 101275011 A,2008.10.01
CN 106280330 A,2017.01.04
CN 107828226 A,2018.03.23
CN 101302349 A,2008.11.12
CN 104559100 A,2015.04.29
CN 105907069 A,2016.08.31
CN 106280324 A,2017.01.04
CN 109569529 A,2019.04.05
CN 110105735 A,2019.08.09
CN 112521730 A,2021.03.19
CN 114196177 A,2022.03.18
US 2021171764 A1,2021.06.10
US 2021347985 A1,2021.11.11
WO 2014015611 A1,2014.01.30
雷芳 等.基于3D打印的PLA/稻壳粉复合材料的性能及成型工艺.塑料.2022,第51卷(第5期),第136-140页.

审查员 汤淋淋

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种稻壳粉增强聚乳酸3D打印线材及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及聚乳酸3D打印线材技术领域,具体为一种稻壳粉增强聚乳酸3D打印线材及其制备方法,将稻壳粉、PCL和POE-g-MAH加入混炼机中,混炼均匀,得到混合物A;将混合物A用双螺杆挤出机挤出,冷却,切粒,干燥,得到母料;将改性PLA、改性碳酸钙和母料用单螺杆挤出机挤出抽丝,得到聚乳酸3D打印线材。本发明通过在加工成型过程中加入POE-g-MAH和PCL提高3D打印线材的力学性能和熔体流动性能;通过β-环糊精改性PLA和硬脂酸钠改性碳酸钙进一步提高3D打印线材的力学性能和熔体流动性能;通过将稻壳粉与改性PLA等混合,制得性能较好的3D打印线材,不仅降低成本,同时促进农业绿色生态可持续发展。

CN 115491007 B

1.一种稻壳粉增强聚乳酸3D打印线材的制备方法,其特征在于:按如下方法制备:

将稻壳粉、PCL和POE-g-MAH加入混炼机中,混炼均匀,得到混合物A;将混合物A用双螺杆挤出机挤出,冷却,切粒,干燥,得到母料;将改性PLA、改性碳酸钙和母料用单螺杆挤出机挤出抽丝,得到聚乳酸3D打印线材,所述改性碳酸钙为硬脂酸钠改性碳酸钙;所述聚乳酸3D打印线材中,按质量份数计,各组分占比为稻壳粉20份,PCL 35～70份,POE-g-MAH 10～20份,改性PLA100份,改性碳酸钙6～24份;

所述改性PLA按如下方法制备:将β-环糊精溶于热水中,冷却静置,取上层清液,得到β-环糊精饱和溶液;将聚乳酸溶于氯仿中,得到聚乳酸溶液;搅拌状态下,将聚乳酸溶液加入β-环糊精饱和溶液中,搅拌,静置;抽滤,洗涤,真空干燥,得到改性PLA,所述β-环糊精饱和溶液的浓度为4.4g/100mL,所述热水温度为45～50℃;所述聚乳酸溶液浓度为20g/100mL;所述β-环糊精的加入量为聚乳酸质量的10～15%;所述真空干燥温度为45～55℃,时间为36～48h。

2.根据权利要求1所述的一种稻壳粉增强聚乳酸3D打印线材的制备方法,其特征在于:所述双螺杆挤出机挤出过程中各区温度为140～175℃,干燥的温度为45～55℃,时间为3～5h;所述单螺杆挤出温度为165～175℃,挤出速度为25～35r/min;所述聚乳酸3D打印线材直径为1.7～1.8mm。

3.根据权利要求1所述的一种稻壳粉增强聚乳酸3D打印线材的制备方法,其特征在于:所述硬脂酸钠改性碳酸钙按如下方法制备:

将碳酸钙加入蒸馏水中制成浆液,加热搅拌状态下加入硬脂酸钠,抽滤,干燥,研磨,得到改性碳酸钙。

4.根据权利要求3所述的一种稻壳粉增强聚乳酸3D打印线材的制备方法,其特征在于:所述浆液中,碳酸钙与蒸馏水的质量比为1:(6～7);所述硬脂酸钠的加入量为碳酸钙质量的9～12%;所述加热搅拌温度为60～70℃,所述干燥温度为110～120℃。

5.根据权利要求1至4任一项所述的一种稻壳粉增强聚乳酸3D打印线材的制备方法制备得到的聚乳酸3D打印线材。

一种稻壳粉增强聚乳酸3D打印线材及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乳酸3D打印线材技术领域，具体为一种稻壳粉增强聚乳酸3D打印线材及其制备方法。

背景技术

[0002] 3D打印技术是一种增材制造技术，属于国家发展的重要领域。熔融沉积成型(FDM)是一种常见的3D打印技术，它是利用热塑性材料的热熔性和粘结性，在计算机的控制下逐层堆积成型，因其设备、工艺和操作简单，成型精度高，应用广泛，在未来有更大的使用趋势。常用的材料主要有聚乳酸(PLA)，是以玉米加工而成的乳酸为原料聚合得到的聚酯类聚合物，是一种生物降解材料，降解后生成二氧化碳和水，对环境无污染，耐热性高、可塑性和加工性能好，引起学术研究人员的广泛关注。但聚乳酸(PLA)存在着成本高、机械性能差的缺陷。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种稻壳粉增强聚乳酸3D打印线材及其制备方法，以解决上述背景技术中提出的问题。为了解决上述技术问题，本发明提供如下技术方案：

[0004] 一种稻壳粉增强聚乳酸3D打印线材的制备方法，按如下方法制备：

[0005] 将稻壳粉、PCL和POE-g-MAH加入混炼机中，混炼均匀，得到混合物A；将混合物A用双螺杆挤出机挤出，冷却，切粒，干燥，得到母料；将改性PLA、改性碳酸钙和母料用单螺杆挤出机挤出抽丝，得到聚乳酸3D打印线材。

[0006] 进一步地，聚乳酸3D打印线材中，按质量份数计，各组分占比为稻壳粉20份，PCL 35～70份，POE-g-MAH 10～20份，改性PLA 100份，改性碳酸钙6～24份。

[0007] 进一步地，双螺杆挤出机挤出过程中各区温度为140～175℃，干燥的温度为45～55℃，时间为3～5h；单螺杆挤出温度为165～175℃，挤出速度为25～35r/min；所述聚乳酸3D打印线材直径为1.7～1.8mm。

[0008] 具体地，改性PLA按如下方法制备：

[0009] 将β-环糊精溶于热水中，冷却静置，取上层清液，得到β-环糊精饱和溶液；将聚乳酸溶于氯仿中，得到聚乳酸溶液；搅拌状态下，将聚乳酸溶液加入β-环糊精饱和溶液中，搅拌，静置；抽滤，洗涤，真空干燥，得到改性PLA。

[0010] 具体地，β-环糊精饱和溶液的浓度为4.4g/100mL，热水温度为45～50℃；聚乳酸溶液浓度为20g/100mL；β-环糊精的加入量为聚乳酸质量的10～15％；真空干燥温度为45～55℃，时间为36～48h。

[0011] 具体地，改性碳酸钙按如下方法制备：

[0012] 将碳酸钙加入蒸馏水中制成浆液，加热搅拌状态下加入硬脂酸钠，抽滤，干燥，研磨，得到改性碳酸钙。

[0013] 具体地，浆液中，碳酸钙与蒸馏水的质量比为1∶(6～7)；硬脂酸钠的加入量为碳酸

钙质量的9～12%;加热搅拌温度为60～70℃,干燥温度为110～120℃。

[0014] 一种稻壳粉增强聚乳酸3D打印线材的制备方法制备得到的聚乳酸3D打印线材。

[0015] 与现有技术相比,本发明所达到的有益效果是:本发明通过在加工成型过程中,加入POE-g-MAH和PCL提高3D打印线材的力学性能和熔体流动性能,POE-g-MAH的马来酸酐基团可以与稻壳粉表面的羟基发生酯化反应,同时降低了稻壳粉的极性,其另一端则与非极性的PLA基体通过物理缠绕结合在一起,从而有效的提高了PLA与稻壳粉两者的界面相容性,提高线材的强度和韧性,解决了PLA和稻壳粉极性相差较大,导致力学性能不好的问题。PCL的加入能够提高材料熔体速率,增强流动性,加工性能提高,解决了因POE-g-MAH的加入导致熔体流动速率降低,流动性能变差,加工性能下降的问题。

[0016] 本发明通过β-环糊精改性PLA和硬脂酸钠改性碳酸钙进一步提高3D打印线材的力学性能和熔体流动性能。碳酸钙的加入能够细小化线材相畴作用,与POE-g-MAH起到协同作用,能够在受到外力作用时起到应力中心作用,吸收外界能量,提高冲击韧性,增强冲击强度。通过对PLA和碳酸钙的改性解决了碳酸钙在加工成型过程中相容性较差,容易发生团聚现象导致力学性能下降的问题;硬脂酸钠改性碳酸钙其表面键合的脂肪酸,能够参与混合物酯基的断裂过程,能够提高3D打印线材的可降解性能。

[0017] 本发明通过将稻壳粉与改性PLA等混合,制得性能较好3D打印线材,不仅可以降低材料的成本,同时可以改善农村生态环境,将农产品加工业提升了价值,促进农业绿色生态可持续创新发展。

具体实施方式

[0018] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0019] 以下实施例中,

[0020] 乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)由东莞市邦泰塑胶有限公司提供,接枝率为1%;稻壳粉由江苏省连云港市东海县白塔埠镇苏锐秸秆加工厂提供,60目;碳酸钙由江苏群鑫粉体科技股份有限公司提供,平均粒径为10μm。

[0021] 改性PLA按如下方法制备:

[0022] 取β-环糊精4.4g溶于45℃、50mL的热水中,冷却静置24h,取上清液,得到β-环糊精饱和溶液;取聚乳酸40g溶于150mL的氯仿中,得到聚乳酸溶液;搅拌状态下,将聚乳酸溶液加入β-环糊精饱和溶液中,搅拌,静置48h;抽滤,用氯仿和蒸馏水洗涤三次,50℃下真空干燥48h,得到改性PLA。

[0023] 改性碳酸钙按如下方法制备:

[0024] 取碳酸钙20g加入140g的蒸馏水中制成浆液,加热至65℃搅拌状态下加入硬脂酸钠2.4g,抽滤,120℃干燥至恒重,研磨,得到改性碳酸钙。

[0025] 实施例1

[0026] 取稻壳粉1000g、PCL 1750g和POE-g-MAH 500g(共3250g)加入高速混炼机中,混炼均匀,得到混合物A;将混合物A用双螺杆挤出机挤出,双螺杆挤出机的各区温度分别设置为

140℃、150℃、175℃和140℃冷却，切粒，在45℃下干燥4h，得到母料；取母料650g、改性PLA1000g和改性碳酸钙60g，先用密炼机混炼后，用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝，挤出速度为30r/min，线材直径为1.75mm，得到聚乳酸3D打印线材。

[0027] 实施例2

[0028] 取稻壳粉1000g、PCL 2000g和POE-g-MAH 600g(共3600g)加入高速混炼机中，混炼均匀，得到混合物A；将混合物A用双螺杆挤出机挤出，双螺杆挤出机的各区温度分别设置为140℃、150℃、175℃和140℃冷却，切粒，在45℃下干燥4h，得到母料；取母料720g、改性PLA1000g和改性碳酸钙80g，先用密炼机混炼后，用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝，挤出速度为30r/min，得到聚乳酸3D打印线材。

[0029] 实施例3

[0030] 取稻壳粉1000g、PCL 2250g和POE-g-MAH 700g(共3950g)加入高速混炼机中，混炼均匀，得到混合物A；将混合物A用双螺杆挤出机挤出，双螺杆挤出机的各区温度分别设置为140℃、150℃、175℃和140℃冷却，切粒，在45℃下干燥4h，得到母料；取母料790g、改性PLA1000g和改性碳酸钙120g，先用密炼机混炼后，用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝，挤出速度为30r/min，得到聚乳酸3D打印线材。

[0031] 实施例4

[0032] 取稻壳粉1000g、PCL 2500g和POE-g-MAH 800g(共4300g)加入高速混炼机中，混炼均匀，得到混合物A；将混合物A用双螺杆挤出机挤出，双螺杆挤出机的各区温度分别设置为140℃、150℃、175℃和140℃冷却，切粒，在45℃下干燥4h，得到母料；取母料860g、改性PLA1000g和改性碳酸钙160g，先用密炼机混炼后，用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝，挤出速度为30r/min，得到聚乳酸3D打印线材。

[0033] 实施例5

[0034] 取稻壳粉1000g、PCL 2750g和POE-g-MAH 900g(共4650g)加入高速混炼机中，混炼均匀，得到混合物A；将混合物A用双螺杆挤出机挤出，双螺杆挤出机的各区温度分别设置为140℃、150℃、175℃和140℃冷却，切粒，在45℃下干燥4h，得到母料；取母料930g、改性PLA1000g和改性碳酸钙200g，先用密炼机混炼后，用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝，挤出速度为30r/min，得到聚乳酸3D打印线材。

[0035] 实施例6

[0036] 取稻壳粉1000g、PCL 2750g和POE-g-MAH 1000g(共4750g)加入高速混炼机中，混炼均匀，得到混合物A；将混合物A用双螺杆挤出机挤出，双螺杆挤出机的各区温度分别设置为140℃、150℃、175℃和140℃冷却，切粒，在45℃下干燥4h，得到母料；取母料950g、改性PLA1000g和改性碳酸钙220g，先用密炼机混炼后，用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝，挤出速度为30r/min，得到聚乳酸3D打印线材。

[0037] 实施例7

[0038] 取稻壳粉1000g、PCL3000g和POE-g-MAH 1000g(共5000g)加入高速混炼机中，混炼均匀，得到混合物A；将混合物A用双螺杆挤出机挤出，双螺杆挤出机的各区温度分别设置为140℃、150℃、175℃和140℃冷却，切粒，在45℃下干燥4h，得到母料；取母料1000g、改性PLA1000g和改性碳酸钙240g，先用密炼机混炼后，用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝，挤出速度为30r/min，得到聚乳酸3D打印线材。

[0039] 实施例8

[0040] 取稻壳粉1000g、PCL3250g和POE-g-MAH 900g(共5150g)加入高速混炼机中,混炼均匀,得到混合物A;将混合物A用双螺杆挤出机挤出,双螺杆挤出机的各区温度分别设置为140℃、150℃、175℃和140℃冷却,切粒,在45℃下干燥4h,得到母料;取母料1030g、改性PLA1000g和改性碳酸钙220g,先用密炼机混炼后,用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝,挤出速度为30r/min,得到聚乳酸3D打印线材。

[0041] 实施例9

[0042] 取稻壳粉1000g、PCL3500g和POE-g-MAH 900g(共5400g)加入高速混炼机中,混炼均匀,得到混合物A;将混合物A用双螺杆挤出机挤出,双螺杆挤出机的各区温度分别设置为140℃℃、150℃、175℃和140℃冷却,切粒,在45℃下干燥4h,得到母料;取母料1080g、改性PLA1000g和改性碳酸钙240g,先用密炼机混炼后,用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝,挤出速度为30r/min,得到聚乳酸3D打印线材。

[0043] 对比例1

[0044] 取稻壳粉1000g、PCL1750g和POE-g-MAH 500g(共3250g)加入高速混炼机中,混炼均匀,得到混合物A;将混合物A用双螺杆挤出机挤出,双螺杆挤出机的各区温度分别设置为140℃、150℃、175℃和140℃冷却,切粒,在45℃下干燥4h,得到母料;取母料650g和改性PLA1000g,先用密炼机混炼后,用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝,挤出速度为30r/min,线材直径为1.75mm,得到聚乳酸3D打印线材。

[0045] 对比例2

[0046] 取稻壳粉1000g、PCL1750g和POE-g-MAH 500g(共3250g)加入高速混炼机中,混炼均匀,得到混合物A;将混合物A用双螺杆挤出机挤出,双螺杆挤出机的各区温度分别设置为140℃、150℃、175℃和140℃冷却,切粒,在45℃下干燥4h,得到母料;取母料650g、PLA1000g和改性碳酸钙60g,先用密炼机混炼后,用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝,挤出速度为30r/min,线材直径为1.75mm,得到聚乳酸3D打印线材。

[0047] 对比例3

[0048] 取稻壳粉1000g、PCL1750g和POE-g-MAH 500g(共3250g)加入高速混炼机中,混炼均匀,得到混合物A;将混合物A用双螺杆挤出机挤出,双螺杆挤出机的各区温度分别设置为140℃、150℃、175℃和140℃冷却,切粒,在45℃下干燥4h,得到母料;取母料650g、改性PLA1000g和碳酸钙60g,先用密炼机混炼后,用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝,挤出速度为30r/min,线材直径为1.75mm,得到聚乳酸3D打印线材。

[0049] 对比例4

[0050] 取稻壳粉1000g、PCL1750g和POE-g-MAH 500g(共3250g)加入高速混炼机中,混炼均匀,得到混合物A;将混合物A用双螺杆挤出机挤出,双螺杆挤出机的各区温度分别设置为140℃、150℃、175℃和140℃冷却,切粒,在45℃下干燥4h,得到母料;取母料650g、改性PLA1000g和改性碳酸钙360g,先用密炼机混炼后,用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝,挤出速度为30r/min,线材直径为1.75mm,得到聚乳酸3D打印线材。

[0051] 对比例5

[0052] 取稻壳粉1000g、PCL1750g和POE-g-MAH 1500g(共4250g)加入高速混炼机中,混炼均匀,得到混合物A;将混合物A用双螺杆挤出机挤出,各区温度分别设置为140℃、150℃、

175℃和140℃冷却，切粒，在45℃下干燥4h，得到母料；取母料850g、改性PLA1000g和改性碳酸钙60g，先用密炼机混炼后，用加热至170℃的单螺杆挤出机挤出抽丝，挤出速度为30r/min，线材直径为1.75mm，得到聚乳酸3D打印线材。

[0053] 分别对实施例1-9和对比例1-5进行试验：使用FDM打印机将线材打印成标准试样，喷头温度设为215℃，打印速度20mm/s，喷嘴直径0.8mm，底板温度60℃，层厚0.2mm，填充率100％。

[0054] 力学性能测试：拉伸强度根据GB/T 1040.2-2006测试，悬臂梁冲击强度根据GB/T 1843-2008测试，试样无缺口，每个试样至少测试5次，取平均值。

[0055] 熔体流动速率测试：在190℃、2160g荷重下测量材料熔体从规定直径的口模中流出的质量，测量时间10min，得到的数据见表1。

[0056] 表1

[0057]

	拉伸强度/MPa	冲击强度/KJ·m^{-2}	熔体流动速率/(g/10min)
实施例1	40.56	14.31	10.8
实施例2	42.54	16.37	11.2
实施例3	44.78	19.11	12.5
实施例4	45.74	20.82	13.5
实施例5	47.32	22.36	14.2
实施例6	47.87	23.20	15.2
实施例7	48.32	23.85	16.1
实施例8	48.93	24.21	17.9
实施例9	47.52	24.43	18.5
对比例1	31.73	9.85	11.5
对比例2	30.74	8.73	9.6
对比例3	33.84	7.3	8.0
对比例4	43.62	10.23	8.6
对比例5	35.65	16.27	13.2

[0058] 从表1中可以看出，实施例1-9制备得到的3D打印复合材料，与纯PLA相比(纯PLA的拉伸强度为34.43MPa，冲击强度为8.74KJ·m^{-2}，流动性为9.4g/10min)，复合材料的拉伸强度和冲击强度比较好，流动性也比较好。

[0059] 对比例1中未加入改性碳酸钙，导致最终得到的3D打印线材的拉伸强度为31.73MPa冲击强度为9.85KJ·m^{-2}，熔体流动速率为11.5g/10min，因此力学性能和流动性能较差；与实施例1相比，拉伸强度降低了21.78％，冲击强度降低了31.17％。实施例1中碳酸钙的加入能够细小化线材相畴作用，与POE-g-MAH起到协同作用，能够在受到外力作用时起到应力中心作用，吸收外界能量，提高冲击韧性，增强冲击强度。

[0060] 对比例2中加入的PLA未经过β-环糊精改性，导致最终得到的3D打印线材的力学性能和流动性能较差，与实施例1相比，拉伸强度降低了24.21％，冲击强度降低了38.99％。实施例1中改性后的PLA能够增强与稻壳粉和碳酸钙的界面相容性，使稻壳粉和碳酸钙能够均匀分散在基体中，提高力学性能。

[0061] 对比例3中加入的碳酸钙未经过硬脂酸钠改性，导致最终得到的3D打印线材的力

学性能和流动性能较差，与实施例1相比，拉伸强度降低了16.57％，冲击强度降低了48.99％。实施例1中硬脂酸钠改性碳酸钙其表面键合的脂肪酸，能够增加碳酸钙在加工成型过程中相容性，降低团聚现象问题的发生，从而提高力学性能。

[0062] 对比例4中加入的改性碳酸钙过多，导致最终得到的3D打印线材的力学性能和流动性能较差，与实施例1相比，拉伸强度提高了7.54％，冲击强度降低了28.51％。尽管对比例4中拉伸强度提高了，但对比例4中在于过量的碳酸钙一方面会导致碳酸钙凝聚，在基体中分散不均匀，使冲击性能下降，流动性能下降，会使材料的韧性降低，加工性能变差。

[0063] 对比例5中加入的POE-g-MAH过多，导致最终得到的3D打印线材的拉伸强度为35.65MPa，冲击强度为16.27KJ·m^{-2}，与实施例1相比，拉伸强度降低了12.10％，冲击强度提高了13.70％。尽管对比例5中冲击强度提高了，但对比例5中由于POE本身是弹性体，韧性比较好，加入适当的POE-g-MAH能起到相容剂的作用，改善基体PLA与其它成分的相容性，增加复合材料的拉伸强度和冲击强度，当含量过高达到30份时，增韧起到主体作用，从而导致拉伸强度降低，这样复合材料的综合力学性能会有所降低。

[0064] 总之，本发明通过将稻壳粉与改性PLA等混合，制得性能较好的3D打印线材，不仅可以降低材料的成本，同时可以改善农村生态环境，将农产品加工业提升了价值，促进农业绿色生态可持续创新发展。

[0065] 最后应说明的是：以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，对于本领域的技术人员来说，其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。