



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108250693 A

(43)申请公布日 2018.07.06

---

(21)申请号 201611236723.7 *C08K 3/36*(2006.01)  
(22)申请日 2016.12.28 *C08K 5/526*(2006.01)  
(71)申请人 上海邦中高分子材料有限公司 *C08K 5/372*(2006.01)  
地址 201612 上海市松江区漕河泾开发区 *C08K 3/34*(2006.01)  
松江高科技园莘砖公路518号3幢1201 *C08K 3/26*(2006.01)  
室 *B33Y 70/00*(2015.01)  
(72)发明人 储江顺 毕宏海 毕宏江 欧阳贵  
(74)专利代理机构 上海光华专利事务所(普通  
合伙) 31219  
代理人 高燕 许亦琳  
(51)Int.Cl.  
*C08L 67/02*(2006.01)  
*C08L 67/04*(2006.01)  
*C08L 51/06*(2006.01)  
*C08K 13/02*(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

---

(54)发明名称

一种3D打印材料

(57)摘要

本发明涉及一种3D打印材料,所述3D打印材料包括如下原料组分及重量份:PLA 30~50份,PBS 20~35份,增韧剂0.5~5份,增强剂1~5份,成核剂0.5~5份,抗氧化剂0.1~0.5份。本发明中3D打印材料具有较好的韧性和冲击强度,热变形温度高,适合于3D打印技术中的加工和成型。

1. 一种3D打印材料,其特征在于,所述3D打印材料包括如下原料组分及重量份:

|     |            |
|-----|------------|
| PLA | 30~50 份    |
| PBS | 20~35 份    |
| 增韧剂 | 0.5~5 份    |
| 增强剂 | 1~5 份      |
| 成核剂 | 0.5~5 份    |
| 抗氧剂 | 0.1~0.5 份。 |

2. 如权利要求1所述3D打印材料,其特征在于,所述PLA的数均分子量为10~万20万。

3. 如权利要求1所述3D打印材料,其特征在于,所述PBS的数均分子量为2~10万万。

4. 如权利要求1所述3D打印材料,其特征在于,所述增韧剂为马来酸酐,过氧化二异丙苯,2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己烷、乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物中的一种或几种。

5. 如权利要求1所述3D打印材料,其特征在于,所述的增强剂为选自纳米二氧化硅和纳米碳酸钙中的一种或两种。

6. 如权利要求1所述3D打印材料,其特征在于,所述的成核剂选自高岭土、碳酸钙、水滑石、云母、滑石粉、硫酸钙晶须、蒙脱土和二氧化硅中的一种或几种。

7. 如权利要求1所述3D打印材料,其特征在于,所述的抗氧剂为复合抗氧剂,复合抗氧剂由主抗氧剂300和辅助抗氧剂168组成,且主抗氧剂300和辅助抗氧剂168的质量比为1:(2~5)。

8. 一种如权利要求1~7任一项所述3D打印材料的制备方法,包括如下步骤:

- 1) 将PLA和PBS分别在真空干燥箱中干燥;
- 2) 将原料组分按照重量份进行混合;
- 3) 混合均匀后加入双螺杆挤出机中挤出,双螺杆挤出机的温度160~205℃。

9. 如权利要求8所述制备方法,其特征在于,所述双螺杆挤出机的各区温度为:一区:160~170℃;二区:170~180℃;三区:180~190℃;四区:190~200℃;挤出温度:200~205℃。

10. 如权利要求1~7任一项所述3D打印材料在3D打印领域中的用途。

## 一种3D打印材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合材料,具体涉及一种用于3D打印的材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚乳酸(PLA)具有的无毒,无刺鼻性气味,熔融温度较低,可降解无污染,冷却收缩率小,透明容易染色等优点都符合3D打印技术对聚合物材料的要求;但聚乳酸的结晶度较小、分子链中酯键键能小,容易断裂的因素造成聚乳酸的热变形温度低、冲击强度低、韧性不好的缺陷,导致由聚乳酸打印出来的产品应用范围受到很大的限制,因而,必须通过改性来克服聚乳酸在3D打印材料中的应用的缺陷。

[0003] 聚丁二酸丁二醇酯(PBS),也称聚丁烯琥珀酸酯或聚琥珀酸丁二酯,其熔点为105℃,结晶温度在61℃左右,相对结晶度为40-60%,是一种具有完全生物降解能力的半结晶性树脂。聚丁二酸丁二醇酯与其他生物降解材料相比,主要有以下几种优点:(1)优异的力学性能,其力学性能接近聚丙烯(PP)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)塑料;(2)加工性能突出,PBS是现有可降解塑料中加工性能最好的,可直接在现有塑料加工通用设备上加工成型,是最有希望实现工业化的可生物降解高分子材料之一;(3)耐热性能好,热变形温度高,不同于其它生物降解塑料不耐热的特征。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的缺陷,提供一种具有较好的韧性和冲击强度,较低的打印温度的3D材料,以克服现有技术中3D打印材料韧性差的缺陷。

[0005] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明提供一种3D打印材料,所述3D打印材料包括如下原料组分及重量份:

|        |      |            |
|--------|------|------------|
|        | PLA  | 30~50 份    |
|        | PBS  | 20~35 份    |
| [0006] | 增韧剂  | 0.5~5 份    |
|        | 增强剂  | 1~5 份      |
|        | 成核剂  | 0.5~5 份    |
|        | 抗氧化剂 | 0.1~0.5 份。 |

[0007] 优选地,所述PLA的数均分子量为10~20万。优选地,所述PLA的数均分子量为10~15万。

[0008] 优选地,所述PBS的数均分子量为2~10万。

[0009] 优选地,所述增韧剂为马来酸酐,过氧化二异丙苯,2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己烷、乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物中的一种或几种。更优选地,所述增韧剂的型号为AX8900。

[0010] 优选地,所述的增强剂为选自纳米二氧化硅和纳米碳酸钙中的一种或两种。更优

选地,当所述增强剂为纳米二氧化硅和纳米碳酸钙的混合物时,纳米二氧化硅和纳米碳酸钙的质量比为1:(2~4)。优选地,所述纳米二氧化硅和所述纳米碳酸钙的颗粒直径为5~20nm。

[0011] 优选地,所述的成核剂选自高岭土、碳酸钙、水滑石、云母、滑石粉、硫酸钙晶须、蒙脱土和二氧化硅中的一种或几种。

[0012] 优选地,所述的抗氧剂为复合抗氧剂,复合抗氧剂由主抗氧剂300和辅助抗氧剂168组成,且主抗氧剂300和辅助抗氧剂168的质量比为1:(2~5)。

[0013] 本发明还公开了一种制备如上述所述3D打印材料的方法,包括以下步骤:

[0014] 1) 将PLA和PBS分别在真空干燥箱中干燥;

[0015] 2) 将原料组分按照重量份进行混合;

[0016] 3) 混合均匀后加入双螺杆挤出机中挤出,双螺杆挤出机的温度160~205℃。

[0017] 优选地,步骤1)中,在真空干燥箱中干燥的温度为30~60℃。

[0018] 优选地,所述双螺杆挤出机的各区温度为:一区:160~170℃;二区:170~180℃;三区:180~190℃;四区:190~200℃;挤出温度:200~205℃。

[0019] 优选地,所述双螺杆挤出机的主机转速为350~380rpm,喂料转速23~30rpm。

[0020] 本申请还公开了如上述所述3D打印材料在3D打印领域中的用途。

[0021] 本发明中3D打印材料具有较好的韧性和冲击强度,热变形温度高,适合于3D打印技术中的加工和成型。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例进一步阐述本发明,应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的保护范围。

[0023] 在进一步描述本发明具体实施方式之前,应理解,本发明的保护范围不局限于下述特定的具体实施方案;还应当理解,本发明实施例中使用的术语是为了描述特定的具体实施方案,而不是为了限制本发明的保护范围。下列实施例中未注明具体条件的试验方法,通常按照常规条件,或者按照各制造商所建议的条件。

[0024] 当实施例给出数值范围时,应理解,除非本发明另有说明,每个数值范围的两个端点以及两个端点之间任何一个数值均可选用。除非另外定义,本发明中使用的所有技术和科学术语与本技术领域技术人员通常理解的意义相同。除实施例中使用的具体方法、设备、材料外,根据本技术领域的技术人员对现有技术的掌握及本发明的记载,还可以使用与本发明实施例中所述的方法、设备、材料相似或等同的现有技术的任何方法、设备和材料来实现本发明。

[0025] 实施例1

[0026] 本实施例中所采用3D打印材料包括如下原料组分及重量份:

|        |      |       |
|--------|------|-------|
|        | PLA  | 30 份  |
|        | PBS  | 35 份  |
| [0027] | 增韧剂  | 3 份   |
|        | 增强剂  | 2 份   |
|        | 成核剂  | 0.5 份 |
|        | 抗氧化剂 | 0.3 份 |

[0028] 其中,聚乳酸PLA为数均分子量为10万,PBS的数均分子量为2万。所述增韧剂的型号为AX8900。所述增强剂为纳米二氧化硅。抗氧化剂为复合抗氧化剂,复合抗氧化剂组成为主抗氧化剂300和辅抗氧化剂168的重量组成比例为1:3。成核剂为高岭土。

[0029] 将PLA和PBS分别在真空干燥箱中30℃干燥;将PLA、PBS、增韧剂、增强剂、成核剂和抗氧化剂加入双螺杆挤出机中挤出,双螺杆挤出机的各区温度为:一区:165℃;二区:175℃;三区:185℃;四区:195℃;挤出温度:200℃。双螺杆挤出机的主机转速为360rpm,喂料转速为25rpm。

[0030] 实施例2

[0031] 本实施例中3D打印材料的原料组分及各组分的重量份数如下:

|        |      |       |
|--------|------|-------|
|        | PLA  | 40 份  |
|        | PBS  | 30 份  |
| [0032] | 增韧剂  | 3 份   |
|        | 增强剂  | 2 份   |
|        | 成核剂  | 0.5 份 |
|        | 抗氧化剂 | 0.3 份 |

[0033] 其中聚乳酸(PLA)的数均分子量为15万,PBS的数均分子量为2万。增韧剂为AX8900。所述的增强剂为选自纳米二氧化硅。抗氧化剂为复合抗氧化剂,复合抗氧化剂组成为主抗氧化剂300和辅抗氧化剂168的重量组成比例为1:2。

[0034] 将PLA和PBS分别在真空干燥箱中40℃干燥;将PLA、PBS、增韧剂、增强剂、成核剂和抗氧化剂加入双螺杆挤出机中挤出,双螺杆挤出机的各区温度为:一区:170℃;二区:180℃;三区:190℃;四区:200℃;挤出温度:205℃。双螺杆挤出机的主机转速为380rpm,喂料转速为30rpm。

[0035] 实施例3

[0036] 本实施例中所述3D打印材料的原料组分及重量份数如下:

|        |      |       |
|--------|------|-------|
|        | PLA  | 50 份  |
|        | PBS  | 25 份  |
| [0037] | 增韧剂  | 3 份   |
|        | 增强剂  | 2 份   |
|        | 成核剂  | 0.5 份 |
|        | 抗氧化剂 | 0.3 份 |

[0038] 其中聚乳酸(PLA)的数均分子量为12万,抗氧化剂为复合抗氧化剂,复合抗氧化剂组成为主抗氧化剂300和辅抗氧化剂168的重量组成比例为1:4;所述增韧剂的型号为AX8900;所述PBS的数均分子量为5万。所述的增强剂为纳米碳酸钙。所述成核剂为水滑石。

[0039] 将PLA和PBS分别在真空干燥箱中50℃干燥;将PLA、PBS、增韧剂、增强剂、成核剂和抗氧化剂加入双螺杆挤出机中挤出,双螺杆挤出机的各区温度为:一区:170~175℃;二区:1175~80℃;三区:180~185℃;四区:195~200℃;挤出温度:200~205℃。双螺杆挤出机的主机转速为350rpm,喂料转速为28rpm。

[0040] 实施例4

[0041] 本实施例中所述3D打印材料的原料组分及重量份数如下:

|        |      |       |
|--------|------|-------|
|        | PLA  | 45 份  |
|        | PBS  | 20 份  |
| [0042] | 增韧剂  | 5 份   |
|        | 增强剂  | 5 份   |
|        | 成核剂  | 2 份   |
|        | 抗氧化剂 | 0.1 份 |

[0043] 其中聚乳酸(PLA)的数均分子量为14万,抗氧化剂为复合抗氧化剂,复合抗氧化剂组成为主抗氧化剂300和辅抗氧化剂168的重量组成比例为1:5;所述增韧剂的型号为AX8900;所述PBS的数均分子量为10万。所述的增强剂为纳米碳酸钙和纳米二氧化硅的混合物,纳米二氧化硅和纳米碳酸钙的质量比为1:4。所述成核剂为滑石粉。

[0044] 将PLA和PBS分别在真空干燥箱中60℃干燥;将PLA、PBS、增韧剂、增强剂、成核剂和抗氧化剂加入双螺杆挤出机中挤出,双螺杆挤出机的各区温度为:一区:170~175℃;二区:1175~80℃;三区:180~185℃;四区:195~200℃;挤出温度:200~205℃。双螺杆挤出机的主机转速为350rpm,喂料转速为28rpm。

[0045] 实施例5

[0046] 本实施例中所述3D打印材料的原料组分及重量份数如下:

|        |      |       |
|--------|------|-------|
|        | PLA  | 35 份  |
|        | PBS  | 22 份  |
| [0047] | 增韧剂  | 0.5 份 |
|        | 增强剂  | 1 份   |
|        | 成核剂  | 5 份   |
|        | 抗氧化剂 | 0.4 份 |

[0048] 其中聚乳酸 (PLA) 的数均分子量为 20 万, 抗氧化剂为复合抗氧化剂, 复合抗氧化剂组成为主抗氧化剂 300 和辅抗氧化剂 168 的重量组成比例为 1:3; 所述增韧剂的型号为 AX8900; 所述 PBS 的数均分子量为 3 万。所述的增强剂为纳米碳酸钙和纳米二氧化硅的混合物, 纳米二氧化硅和纳米碳酸钙的质量比为 1:2。所述成核剂为云母。

[0049] 将 PLA 和 PBS 分别在真空干燥箱中 55℃ 干燥; 将 PLA、PBS、增韧剂、增强剂、成核剂和抗氧化剂加入双螺杆挤出机中挤出, 双螺杆挤出机的各区温度为: 一区: 162~165℃; 二区: 172~175℃; 三区: 182~185℃; 四区: 192~195℃; 挤出温度: 200~205℃。双螺杆挤出机的主机转速为 350rpm, 喂料转速为 30rpm。

[0050] 实施例 6

[0051] 本实施例中所述 3D 打印材料的原料组分及重量份数如下:

|        |      |       |
|--------|------|-------|
|        | PLA  | 33 份  |
|        | PBS  | 28 份  |
| [0052] | 增韧剂  | 2 份   |
|        | 增强剂  | 3 份   |
|        | 成核剂  | 3 份   |
|        | 抗氧化剂 | 0.5 份 |

[0053] 其中聚乳酸 (PLA) 的数均分子量为 10 万, 抗氧化剂为复合抗氧化剂, 复合抗氧化剂组成为主抗氧化剂 300 和辅抗氧化剂 168 的重量组成比例为 1:2; 所述增韧剂的型号为 AX8900; 所述 PBS 的数均分子量为 4 万。所述的增强剂为纳米碳酸钙和纳米二氧化硅, 纳米碳酸钙和纳米二氧化硅的质量比为 1:4。所述成核剂为蒙脱土。

[0054] 将 PLA 和 PBS 分别在真空干燥箱中 35℃ 干燥; 将 PLA、PBS、增韧剂、增强剂、成核剂和抗氧化剂加入双螺杆挤出机中挤出, 双螺杆挤出机的各区温度为: 一区: 160~165℃; 二区: 170~175℃; 三区: 180~185℃; 四区: 190~195℃; 挤出温度: 200~205℃。双螺杆挤出机的主机转速为 375rpm, 喂料转速为 27rpm。

[0055] 实施例 1~6 中的 3D 打印材料进行测试, 测试结果如下:

| 性能                                     | 实施<br>例 1 | 实施<br>例 2 | 实施<br>例 3 | 实施<br>例 4 | 实施<br>例 5 | 实施<br>例 6 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 熔融指数<br>(在 190℃, 2016kg 下,<br>g/10min) | 5.6       | 5.9       | 5.8       | 5.5       | 5.9       | 5.7       |
| 拉伸强度<br>(MPa)                          | 68        | 60        | 72        | 65        | 75        | 63        |
| 断裂伸长率<br>(%)                           | 78        | 86        | 63        | 82        | 70        | 80        |
| 缺口冲击强度<br>(J/m)                        | 47        | 53        | 43        | 45        | 50        | 52        |
| 热变形温度<br>(℃)                           | 101       | 105       | 112       | 107       | 110       | 103       |

[0056] 由上述表1中数据可以发现,本发明实施例中要求保护的3D打印材料具有较好的韧性和冲击强度,热变形温度高,适合于3D打印技术中的加工和成型。

[0057] 以上所述,仅为本发明的较佳实施例,并非对本发明任何形式上和实质上的限制,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员,在不脱离本发明方法的前提下,还将可以做出若干改进和补充,这些改进和补充也应视为本发明的保护范围。凡熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,当可利用以上所揭示的技术内容而做出的些许更动、修饰与演变的等同变化,均为本发明的等效实施例;同时,凡依据本发明的实质技术对上述实施例所作的任何等同变化的更动、修饰与演变,均仍属于本发明的技术方案的范围。