



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105295199 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201510872249. 6

COBK 5/20(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 12. 03

COBK 5/053(2006. 01)

(71) 申请人 河南工程学院

B29C 47/00(2006. 01)

地址 451191 河南省郑州市新郑龙湖中山北路1号

(72) 发明人 于翔 王延伟 王娜 徐茜 丁宁

(74) 专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限公司 41125

代理人 张绍琳 张真真

(51) Int. Cl.

COBL 23/12(2006. 01)

COBL 23/14(2006. 01)

COBL 51/06(2006. 01)

COBL 91/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

熔融沉积成型用聚丙烯透明材料及其制备方法

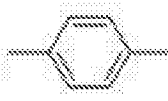
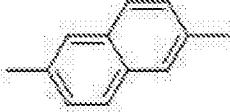



(57) 摘要

本发明公开了一种熔融沉积成型用聚丙烯透明材料及其制备方法,它是由下述原料制成:聚丙烯70-99份、透明剂0.1-1份、相容剂1-2份、增塑剂0.1-5份、稳定剂0.01-0.5份。本发明添加透明剂后,聚丙烯冷却成型时大面积结晶的现象得到抑制,聚丙烯材料的透光性大大提高,经熔融沉积成型得到的聚丙烯制件具有更好的韧性,力学性能得到提升,实用性更强、材料的成本极大降低,有利于扩大聚丙烯材料在熔融沉积成型领域的应用。本发明所述的聚丙烯透明材料的制备方法,易于操作,工艺条件和生产设备要求较低,能够实现大规模的推广生产,具有广阔的市场前景,极佳的市场效益。

1. 一种熔融沉积成型用聚丙烯透明材料,其特征在于它是由下述重量份数的原料制成的:聚丙烯90-99份、透明剂0.1-1份、相容剂1-2份、增塑剂0.1-5份、稳定剂0.01-0.5份。

2. 根据权利要求1所述的聚丙烯透明材料,其特征在于:所述聚丙烯为丙烯单独聚合得到的聚合物或丙烯与其它烯烃共聚合得到的聚合物中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的聚丙烯透明材料,其特征在于:所述透明剂的化学结构通

式为 $R_2-NHCO-R_1-CONH-R_2$, 其中基团 R_1 是  或 , 基团 R_2 是 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、、 或  中的一种或其组合。

4. 根据权利要求1所述的聚丙烯透明材料,其特征在于:所述相容剂为马来酸酐接枝型聚丙烯。

5. 根据权利要求1所述的聚丙烯透明材料,其特征在于:所述润滑剂为聚烯烃、硬脂酰胺类润滑剂或聚乙二醇中的一种或几种的混合。

6. 根据权利要求1所述的聚丙烯透明材料,其特征在于:所述增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯、环氧大豆油、甘油中的一种或几种的混合。

7. 根据权利要求1所述的聚丙烯透明材料,其特征在于:所述稳定剂为受阻酚类大分子型抗氧化剂、亚磷酸类抗氧化剂或烷酯类抗氧化剂中的一种或几种的混合。

8. 权利要求1-7中任一所述的熔融沉积成型用聚丙烯透明材料的制备方法,其特征在于步骤如下:

(1) 试剂与原材料混合:先向搅拌机中放入聚丙烯,再添加透明剂、润滑剂和增塑剂,搅拌直到颗粒表面均泛液体亮光,即搅拌均匀,待混合完成后,再添加抗氧化剂进行后续混合,继续混合2分钟,最后得到混合原料;

(2) 加热挤出:将混合原料加入到双螺杆挤出机中,加料速度保持均匀流畅,保证在挤出过程中不产生堵塞,出丝稳定流畅;

(3) 卷丝:通过在挤出机的出口加装口模,限定出丝的直径在 $1.75 \pm 0.05\text{mm}$,最后通过圆盘装置绕丝收集成型丝材。

9. 根据权利要求8所述的聚丙烯透明材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中双螺杆挤出过程中第一段温度 210°C ,第二段温度 240°C ,第三段温度 210°C 。

熔融沉积成型用聚丙烯透明材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于 3D 打印技术和塑料加工领域,具体涉及一种熔融沉积成型用聚丙烯透明材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 3D 打印技术又称增材制造技术是一种以数字模型文件为基础,运用粉末状金属或塑料等可粘合材料,通过逐层打印的方式来构造物体的技术。3D 打印技术已经在信息技术、材料科学、精密机械等多个领域得到应用,在当今制造业中越来越具有竞争力,因此被称为“具有工业革命意义的制造技术”。3D 打印技术突破了传统材料变形成型和去除成型的工艺方法,可在没有夹具或模具的条件下迅速制造出任意复杂形状的三维实体零件,且可有效地降低产品开发周期。。

[0003] 作为 3D 打印技术的一种,熔融沉积成型 (Fused Deposition Molding, FDM) 是一种将热塑性丝材经固体-熔体-固体两次相变加工成型的方法。热塑性丝材由供丝机构送进喷头,在喷头中加热至熔融态。熔融态材料从喷头中挤出,按计算机给出的二维截面信息,随加热喷头的运动,选择性进行涂覆。一层完成后,喷头上升一个层高(或工作台下降低一个层高),再进行下一层的涂覆,如此循环,最终形成三维制件。

[0004] 作为五大通用树脂之一,聚丙烯 (PP) 具有密度小、强度高、耐热、绝缘性好、化学性质稳定以及价格低廉等优点,在 FDM 领域具有广泛的应用前景。但是,在 FDM 过程中,PP 冷却成型时易于发生大面积结晶,一方面导致透光性差,宏观上表现打印制件不透明,另一方面使得打印制件容易收缩变形产生翘曲、产品偏脆等缺陷,这大大限制了 PP 在 FDM 领域的应用。

[0005] 在 PP 中添加无机填料,是目前降低打印制件的收缩变形,提高成型精度的常规解决方案。专利 CN201310024331 公开了含有矿粉填料的 PP 复合材料,材料经打印后收缩率低,尺寸稳定性好。专利 CN201410717691 中涉及了含有无机填料(包括陶瓷粉末、金属粉末、陶瓷与金属复合粉末)的热塑性材料。专利 CN201310149323 中提及了在工程塑料中添加纳米纤维素来提高热稳定性。尽管材料经打印后收缩变形情况减弱,韧性提高,但是无机填料的加入使得 PP 更加不透明,无法满足特殊场合下对 PP 透光性的要求。另外,无机填料用量过大时易堵塞 FDM 打印机喷头,打印制件的力学性能也会有明显下降。

[0006] 综合以上内容,为推广 PP 在 FDM 领域的应用,在确保材料收缩变形情况减弱,韧性提高的同时,亟需解决 PP 透光性的难题。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种熔融沉积成型用聚丙烯透明材料,以克服现有熔融沉积成型用聚丙烯材料因结晶和无机填料而不透明的缺陷,透明剂的添加能够避免大面积结晶的发生,提高聚丙烯材料的透光性,在提高聚丙烯材料透光性的同时,增强聚丙烯材料的韧性,降低打印制件收缩变形的情况,扩大聚丙烯材料在熔融沉积成型领域的应用。

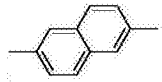
[0008] 本发明的另一目的是提供一种熔融沉积成型用聚丙烯透明材料的制备方法,工艺简单,成本低廉,能够快速生产出符合熔融沉积成型要求的聚丙烯透明材料。




[0009] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种熔融沉积成型用聚丙烯透明材料,它是由下述重量份数的原料制成的:聚丙烯 90-99 份、透明剂 0.1-1 份、相容剂 1-2 份、增塑剂 0.1-5 份、稳定剂 0.01-0.5 份。

[0011] 所述聚丙烯为丙烯单独聚合得到的聚合物或丙烯与其它烯烃共聚合得到的聚合物中的至少一种。

[0012] 所述透明剂的化学结构通式为 $R_2-NHCO-R_1-CONH-R_2$, 其中基团 R_1 是  或



, 基团 R_2 是 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、、 或  中的一种或其组合。

[0013] 所述相容剂为马来酸酐接枝型聚丙烯。

[0014] 所述润滑剂为聚烯烃、硬脂酰胺类润滑剂或聚乙二醇中的一种或几种的混合。

[0015] 所述增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯、环氧大豆油、甘油中的一种或几种的混合。

[0016] 所述稳定剂为受阻酚类大分子型抗氧化剂、亚磷酸类抗氧化剂或烷酯类抗氧化剂中的一种或几种的混合。

[0017] 一种熔融沉积成型用聚丙烯透明材料的制备方法,步骤如下:

[0018] (1) 试剂与原材料混合:先向搅拌机中放入聚丙烯,再添加透明剂、润滑剂和增塑剂,搅拌直到颗粒表面均泛液体亮光,即搅拌均匀,待混合完成后,再添加抗氧化剂进行后续混合,继续混合 2 分钟,最后得到混合原料;

[0019] (2) 加热挤出:将混合原料加入到双螺杆挤出机中,加料速度保持均匀流畅,保证在挤出过程中不产生堵塞,出丝稳定流畅;

[0020] (3) 卷丝:通过在挤出机的出口加装口模,限定出丝的直径在 $1.75 \pm 0.05\text{mm}$,最后通过圆盘装置绕丝收集成型丝材。

[0021] 所述步骤 (2) 中双螺杆挤出过程中第一段温度 210°C ,第二段温度 240°C ,第三段温度 210°C 。

[0022] 借由上述技术方案,本发明具有的优点和有益效果是:

[0023] 1、本发明添加透明剂后,聚丙烯冷却成型时大面积结晶的现象得到抑制,聚丙烯材料的透光性大大提高。

[0024] 2、透明剂能够赋予经 FDM 得到的聚丙烯制件具有更好的韧性,力学性能得到提升,实用性更强。

[0025] 3、添加少量透明剂即可达到提高透光性和韧性的效果,材料的成本极大降低,有利于扩大聚丙烯材料在 FDM 领域的应用。

[0026] 4、本发明所述的聚丙烯透明材料的制备方法,易于操作,工艺条件 and 生产设备要求较低,能够实现大规模的推广生产,具有广阔的市场前景,极佳的市场效益。

具体实施方式

[0027] 对于本领域的技术人员来说,通过阅读本说明书的公开内容,本发明的特征、有益效果和优点将变得显而易见。

[0028] 除非另外指明,在本文中所有配制和测试发生在 25℃ 的环境。

[0029] 本文中“包括”、“包含”、“含”、“含有”、“具有”或其它变体意在涵盖非封闭式包括,这些术语之间不作区分。术语“包含”是指可加入不影响最终结果的其它步骤和成分。术语“包含”还包括术语“由…组成”和“基本上由…组成”。本发明的组合物和方法/工艺可包含、由其组成和基本上由本文描述的必要元素和限制项以及本文描述的任一的附加的或任选的成分、组分、步骤或限制项组成。

[0030] 无需进一步详细说明,相信本领域技术人员使用以上所述即可最大限度地使用本发明。下面的实施例目的在于进一步介绍和展示在本发明范围内的具体实施方案。因此,实施例应理解为仅用于更详细地展示本发明,而不以任何方式限制本发明的内容。

[0031] 下列实施例进一步说明了本发明范围内的优选具体实施方案。这些实施例仅仅是说明性的,而不是限制本发明的范围,因为只要在不背离其实质和范围的条件下,可以对本发明进行许多变化。

[0032] 实施例 1

[0033] 本实施例的熔融沉积成型用聚丙烯透明材料,它是由下述原料制成的:聚丙烯 99g、透明剂 0.1g、相容剂 1g、增塑剂 0.9g、稳定剂 0.2g。

[0034] 所述聚丙烯为丙烯单独聚合得到的聚合物,使用的聚丙烯材料为中国石化扬子石化有限公司生产,牌号为 M02-V,透明剂为 2,6-苯二甲酸环己酰胺,相容剂为马来酸酐接枝型聚丙烯,稳定剂为受阻酚类大分子型抗氧剂。

[0035] 本实施例的熔融沉积成型用聚丙烯透明材料的制备方法,步骤如下:

[0036] (1) 试剂与原材料混合:先向搅拌机中放入聚丙烯,再添加透明剂、润滑剂和增塑剂,搅拌直到颗粒表面均泛液体亮光,即搅拌均匀,待混合完成后,再添加抗氧化剂进行后续混合,继续混合 2 分钟,最后得到混合原料;

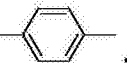
[0037] (2) 加热挤出:将混合原料加入到双螺杆挤出机中,加料速度保持均匀流畅,保证在挤出过程中不产生堵塞,出丝稳定流畅,双螺杆挤出过程中第一段温度 210℃,第二段温度 240℃,第三段温度 210℃;

[0038] (3) 卷丝:通过在挤出机的出口加装口模,限定出丝的直径在 $1.75 \pm 0.05\text{mm}$,最后通过圆盘装置绕丝收集成型丝材。

[0039] 实施例 2

[0040] 本实施例的熔融沉积成型用聚丙烯透明材料,它是由下述原料制成的:聚丙烯 99g、透明剂 0.1g、相容剂 1g、增塑剂 0.9g、稳定剂 0.2g;

[0041] 所述聚丙烯为丙烯与其它烯烃共聚合得到的聚合物,透明剂的化学结构通式为

$R_2\text{-NHCO-R}_1\text{-CONH-R}_2$, 其中基团 R_1 是 , 其中一个基团 R_2 是 $-\text{CH}_3$, 另一个基团 R_2

是 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$;相容剂为马来酸酐接枝型聚丙烯;增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯和环氧大豆油的混合物;稳定剂为抗氧剂 1010 和四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯的混合物。

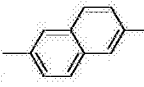


[0042] 本实施例的熔融沉积成型用聚丙烯透明材料的制备方法同实施例 1。

[0043] 实施例 3

[0044] 本实施例的熔融沉积成型用聚丙烯透明材料,它是由下述原料制成的:聚丙烯

95g、透明剂 0.5g、相容剂 1.5g、增塑剂 0.1g、稳定剂 0.01g。

[0045] 其中聚丙烯为丙烯单独聚合得到的聚合物和丙烯与其它烯烃共聚合得到的聚合物的共混物；所述透明剂的化学结构通式为 R2-NHCO-R1-CONH-R2，其中基团 R1 是

，其中一个基团 R2 是 ，另外一个基团 R2 是 ；相容剂为马来酸酐接枝



型聚丙烯；增塑剂为环氧大豆油；稳定剂为烷酯类抗氧化剂。

[0046] 本实施例的熔融沉积成型用聚丙烯透明材料的制备方法同实施例 1。

[0047] 实施例 4

[0048] 本实施例的熔融沉积成型用聚丙烯透明材料，它是由下述重量份数的原料制成的：聚丙烯 98g、透明剂 0.8g、相容剂 2g、增塑剂 5g、稳定剂 0.5g。

[0049] 其中聚丙烯为丙烯单独聚合得到的聚合物；所述透明剂的化学结构通式为

R2-NHCO-R1-CONH-R2，其中基团 R1 是 ，基团 R2 是 ，相容剂为马来酸酐接枝

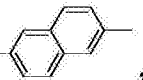

型聚丙烯；增塑剂为环氧大豆油和甘油中的混合物；稳定剂为亚磷酸类抗氧化剂或烷酯类抗氧化剂的混合物。


[0050] 本实施例的熔融沉积成型用聚丙烯透明材料的制备方法同实施例 1。

[0051] 实施例 5

[0052] 本实施例的熔融沉积成型用聚丙烯透明材料，它是由下述原料制成的：聚丙烯 90g、透明剂 1g、相容剂 1g、增塑剂 0.9g、稳定剂 0.2g。

[0053] 其中聚丙烯为丙烯与其它烯烃共聚合得到的聚合物；透明剂的化学结构通式为

R2-NHCO-R1-CONH-R2，其中基团 R1 是 ，其中一个基团 R2 是 ，另一个基团 R2

是 ，相容剂为马来酸酐接枝型聚丙烯；增塑剂为环氧大豆油；稳定剂为抗氧化剂 1010，

四 [β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。

[0054] 本实施例的熔融沉积成型用聚丙烯透明材料的制备方法同实施例 1。

[0055] 表 1 实施例 1-5 及对比例 1 材料配方（重量/g）

[0056]

	对比例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
聚丙烯	100	99	99	95	98	90
透明剂	—	0.1	0.4	0.5	0.8	1
相容剂	1	1	1	1.5	2	1
增塑剂	0.9	0.9	0.9	0.1	5	0.9
稳定剂	0.2	0.2	0.2	0.01	0.5	0.2

[0057] 熔融沉积成型用聚丙烯透明材料力学性能的测试方法

[0058] 采用北京殷华生产的熔融沉积成型机 MEM-320A(数据处理软件 Auroral 1.8),将制备的熔融沉积成型用聚丙烯透明材料打印为力学性能测试用的试样样条。具体的熔融沉积成型机 MEM-320A 打印条件为:成型层厚为 0.175mm,扫描速度为 40cm³/h,喷嘴温度为 210℃,成型室温度为 70℃,其他扫描线宽等参数采用系统默认的参数进行成型。

[0059] 拉伸性能测试按照 GB/T 1040 进行,打印的试样样条尺寸为 150×10×4mm,拉伸速度为 50mm/min;弯曲性能测试按照 GB/T 9341 进行,打印的试样样条尺寸为 80×10×4mm,弯曲速度为 2mm/min,跨距为 64mm;简支梁冲击强度按照 GB/T 1043 进行,打印的试样样条尺寸为 80×6×4mm,缺口深度为试样厚度的三分之一。

[0060] 材料的综合力学性能测试通过测试所得的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲模量和冲击强度的数值进行评判。

[0061] 表 2 实施例 1-5 及对比例 1 样品力学性能测试结果

[0062]

	对比例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
拉伸强度/MPa	17.8	21.1	22.2	23.0	23.9	24.6
断裂伸长率/%	81	115	145	165	176	190
弯曲强度/MPa	16.5	21.1	24.1	28.2	30.5	32.4
缺口冲击强度/ KJ/m ²	8.4	11.1	12.3	12.9	13.4	13.8

[0063] 表 2 是实施例 1-5 及对比例 1 样品力学性能测试结果。由表 2 可知,与对比例 1 相比较,聚丙烯中添加透明剂后,随着透明剂含量的增加,所述聚丙烯透明材料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和缺口冲击强度都有显著提高,实用性更强。

[0064] 熔融沉积成型用聚丙烯透明材料透光性的测试方法

[0065] 聚丙烯材料的透光性测试按照 GB/T 2410-2008 进行,打印的试样尺寸为 50×50×1mm,使用雾度计对试样透光性进行测定。调节雾度计零点旋钮,使积分球在暗色时检流计的指示为零,当光线无阻挡时,调节仪器检流计的指示为 100,记为 T1,然后将试样垂直于光路放置,记录仪器检流计的指示为 T2,试样的透光率 T 按照以下公式计算:

$$[0066] \quad T = (T2/T1) \times 100$$

[0067] 计算结果精确到 0.1%。

[0068] 将对比例 1 和实施例 1-5 材料打印为 50×50×1mm 的试样,依照上述透光性测试方法对试样透光性进行测试。表 3 是对比例 1 和实施例 1-5 材料透光性的测试结果。对比例中,因没有透明剂的加入,聚丙烯材料透光性很差,只有 25.6%。透明剂的加入能够显著提升聚丙烯材料的透光性,实施例 1 中透明剂含量 0.2 份时,聚丙烯材料的透光率就显著增加到 57.0%。继续增加透明剂的含量,聚丙烯材料的透光性也随之增加。实施例 5 中透明剂含量为 1 份时,聚丙烯材料的透光性能够增加至 82.1%,能够满足应用中对透明聚丙烯材料的要求。

[0069] 表 3 实施例 1-5 及对比例 1 样品透光性测试结果

[0070]

	对比例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
透光率 T/%	25.6	57.0	68.4	73.5	78.6	82.1

[0071] 本发明意外地发现添加透明剂后,聚丙烯冷却成型时大面积结晶的现象得到抑制,聚丙烯材料的透光性大大提高,经熔融沉积成型得到的聚丙烯制件具有更好的韧性,力学性能得到提升,实用性更强。本发明所述的聚丙烯透明材料,添加少量透明剂即可达到提高透光性和韧性的效果,材料的成本极大降低,有利于扩大聚丙烯材料在熔融沉积成型领域的应用。本发明所述的聚丙烯透明材料的制备方法,易于操作,工艺条件和生产设备要求较低,能够实现大规模的推广生产,具有广阔的市场前景,极佳的市场效益。

[0072] 本文所公开的量纲和数值不应理解为所述精确值的严格限制。除非另外说明,每个这样的量纲旨在表示所述值和围绕该值的功能上等同的范围。例如,公开为“40mm”的量纲旨在表示“约 40mm”。

[0073] 在发明内容中引用的所有文件都在相关部分中以引用方式纳入本文中。对于任何文件的引用不应解释为承认其是有关本发明的现有技术。

[0074] 虽然已经举例说明和描述了本发明的具体实施方案,但是对于本领域的技术人员来说显而易见的是,在不背离本发明实质和范围的情况下可以做出多个其它的修改和变型。这些修改和变型均纳入本发明的保护范围之内。