



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109517376 B

(45) 授权公告日 2021.08.03

(21) 申请号 201811332846.X

B33Y 70/10 (2020.01)

(22) 申请日 2018.11.09

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107337792 A, 2017.11.10

申请公布号 CN 109517376 A

CN 104530472 A, 2015.04.22

(43) 申请公布日 2019.03.26

WO 2018010764 A1, 2018.01.18

(73) 专利权人 湖南华曙高科技有限责任公司

CN 206241264 U, 2017.06.13

地址 410205 湖南省长沙市国家高新技术

CN 104356643 A, 2015.02.18

产业开发区林语路181号

CN 106977711 A, 2017.07.25

(72) 发明人 文杰斌 李俭 李中元 袁博

Krassimir Dotchev等. Recycling of

赖端

polyamide 12 based powders.《Rapid

(51) Int. Cl.

Prototyping Journal》. 2009, 第15卷(第3期),

C08L 77/06 (2006.01)

第192-203页.

C08K 3/36 (2006.01)

审查员 孙达

C08G 69/28 (2006.01)

C08G 69/26 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法,包括如下步骤:将尼龙原料、封端剂、去离子水和抗氧化剂加入到聚合釜中发生聚合反应,再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙粒料;将所述尼龙粒料和溶剂混合搅拌,采用溶剂法制粉,并通过离心过滤、干燥、筛分制得尼龙粉末;将所述尼龙粉末、流动助剂和封端剂混合,经过搅拌步骤后筛分,制得尼龙新粉;将所述尼龙新粉和其烧结后产生的尼龙余粉按照50~100%:0~50%的质量百分比加入混粉桶中,采用高速搅拌工艺后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料。本发明的尼龙粉末流动性好,粉末松装密度高,烧结制件不产生橘皮,表面质量好,余粉具有高循环利用性。

1. 一种用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将尼龙原料、封端剂、去离子水和抗氧化剂加入到聚合釜中发生聚合反应,再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙粒料,所述聚合反应的工艺为:将尼龙原料、封端剂、去离子水和抗氧化剂加入到聚合釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为0.10~0.15MPa,升温至220~240℃,反应釜内压强达1.8~2.0MPa,保压1~4h,泄压到常压后,再保持反应0.6~2.5h,停止加热,其中,尼龙原料、封端剂和抗氧化剂的质量百分比为96~97.5%:0.5~3.8%:0.2~0.5%,所述泄压的工艺分为三步泄压:

第一阶段,泄压到0.8MPa,泄压速率为0.015~0.02MPa/min,升温到240~250℃;

第二阶段,泄压到0.4MPa,泄压速率为0.01~0.015MPa/min,升温到250~265℃;

第三阶段,泄压到常压,泄压速率为0.005~0.01MPa/min,升温到265~290℃;

(2) 将所述尼龙粒料和溶剂混合搅拌,采用溶剂法制粉,并通过离心过滤、干燥、筛分制得尼龙粉末;

(3) 将所述尼龙粉末、流动助剂和封端剂混合,经过搅拌步骤后筛分,制得尼龙新粉;

(4) 将所述尼龙新粉和其烧结后产生的尼龙余粉按照50~100%:0~50%的质量百分比加入混粉桶中,采用高速搅拌工艺后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料,其中,所述高速搅拌工艺分为两个阶段:第一阶段,混粉桶温度保持在70~80℃,搅拌速率为1200~1500转/min,搅拌时间为1~20min;第二阶段,混粉桶温度保持在30~40℃,搅拌速率为600~800转/min,搅拌时间为3~150min。

2. 根据权利要求1所述的用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法,其特征在于,步骤3中,所述搅拌步骤分为两个阶段:

第一阶段,混粉桶温度保持在70~80℃,搅拌速率为1200~1500转/min,搅拌时间为1~20min;

第二阶段,混粉桶温度保持在30~40℃,搅拌速率为600~800转/min,搅拌时间为3~150min。

3. 根据权利要求1或2所述的用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法,其特征在于,所述封端剂为脂肪二元酸或脂肪二元胺。

4. 根据权利要求3所述的用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法,其特征在于,所述脂肪二元酸为己二酸、癸二酸、十一碳二酸、十二碳二酸、十三碳二酸和十四碳二酸中的一种或两种。

5. 根据权利要求3所述的用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法,其特征在于,所述脂肪二元胺为己二胺、癸二胺、十一碳二胺、十二碳二胺、十三碳二胺和十四碳二胺中的一种或两种。

6. 根据权利要求5所述的用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法,其特征在于,步骤2中,溶剂法制粉工艺为:将所述尼龙粒料加入到聚合釜中,再加入溶剂,在1~1.6MPa的压强和130~160℃温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出粉末,其中,溶剂的质量为尼龙粒料质量的6~12倍。

7. 根据权利要求6所述的用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法,其特征在于,步骤3中,所述尼龙粉末、流动助剂和封端剂按1:0.1~2%:0~2%配比混合。

用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于增材制造技术领域,具体涉及一种用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法。

背景技术

[0002] 选择性激光烧结是通过选择性地熔合多个粉末层来制造三维物体的一种方法,该方法允许不使用工具加工而只需根据待生产物体的三维图像通过激光烧结粉末的多个重叠层,来获得三维实体。该方法主要使用热塑性聚合物来完成,专利US6136948和W09606881对这种使用粉末状聚合物制造三维物体的方法进行了详细的描述。该技术在航空航天、医疗、鞋类、工业设计和建筑等领域得到应用。

[0003] 选择性激光烧结工艺中,最后烧结完后的烧结包,其中有一部分吸收激光能量的粉末熔化制备成烧结件;另外一部分未吸收激光能量的余粉,这些余粉与烧结件一起保存在烧结包里,直到打开烧结包。烧结包中未烧结的余粉,不仅是保证了整个烧结包的温场的均一性,同时也起到支撑烧结件的作用。打开烧结包后,清理出烧结件,余粉经过筛分留作下次循环使用,下次循环使用的粉末由一定比例的新粉和余粉进行配粉而成。

[0004] 在实际的选择性激光烧结工艺中,余粉之所以不能完全重复使用,一是余粉进行了后缩聚,聚酰胺分子量增加或聚酰胺分子之间进行交联;二是,余粉在烧结过程中长期处于高温下,余粉之间会发生交联导致粉末流动性变差。使用了大量聚酰胺分子量增加或者聚酰胺分子之间进行交联的余粉,粉末的熔融指数(Melt Flow Rate,简称MFR)变差,会使得在烧结过程,吸收了激光能量的粉末变成了熔融体后,熔融体流动性变差,不同烧结层之间的分子链之间无法较好的相互作用,所以层与层之间的无法很好的融合,从而使得烧结层的收缩不一致,最终导致了在烧结件上产生橘皮。粉末与粉末之间交联会使得粉末流动性变差,粉末松装密度变低,从而使得在粉末铺粉时,粉床上的粉末不够密实,在粉末吸收激光能量后,熔融体空隙高,在结晶时不同烧结层收缩不一致,导致烧结件上产生橘皮。为了在使用选择性激光烧结时保证烧结件的质量,会根据现有技术将一定的比例的余粉与新粉混合,但所需的新粉的量明显高于烧结件所消耗的量,所以,余粉的量会随着烧结次数的增加,会不断的增加;在实际应用中,尼龙新粉和尼龙余粉配粉时通常采取普通的搅拌方式,搅拌速度低,尼龙余粉虽然在烧结过程中未被直接烧结,但或多或少受到一定高温的影响,尼龙余粉之间产生粘结,尼龙新粉和尼龙余粉混合后的粉末松装密度不高,流动性差,所烧结制件也易产生橘皮现象,不能保证烧结件的质量,从另一方面来讲,需要加入更多的尼龙新粉,减少尼龙余粉的加入,尼龙余粉的利用率极低,然而尼龙余粉不能用于其他制造工艺使用,导致这部分余粉的浪费,极大的增加了成本,同时也污染了环境。

发明内容

[0005] 本发明提供一种用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法,通过在聚合和配粉过程中加入封端剂,防止聚酰胺分子链再缩聚和聚酰胺分子链之间进行交联,达到聚酰

胺熔融体粘度稳定的作用,烧结后制件不产生橘皮。在尼龙新粉和尼龙余粉配粉的过程中,通过高速搅拌工艺,物理打散粉末之间的颗粒的粘接,提高粉末的松装密度,所烧结制件表面质量好,余粉具有高循环利用性,大大降低了成本,对环境具有友好性。

[0006] 本发明提供一种用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 将尼龙原料、封端剂、去离子水和抗氧化剂加入到反应釜中发生聚合反应,再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙粒料;

[0008] (2) 将所述尼龙粒料和溶剂混合搅拌,采用溶剂法制粉,并通过离心过滤、干燥、筛分制得尼龙粉末;

[0009] (3) 将所述尼龙粉末、流动助剂和封端剂混合,经过搅拌步骤后筛分,制得平均粒径为 40~110 μm 的尼龙新粉;

[0010] (4) 将所述尼龙新粉和其烧结后产生的尼龙余粉按照50~100%:0~50%的质量百分比加入混粉桶中,采用高速搅拌工艺后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料。

[0011] 进一步地,步骤4中,所述高速搅拌工艺分为两个阶段:

[0012] 第一阶段,混粉桶温度保持在70~80 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速率为1200~1500转/min,搅拌时间为1~20min;

[0013] 第二阶段,混粉桶温度保持在30~40 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速率为600~800转/min,搅拌时间为3~150min

[0014] 进一步地,步骤3中,所述搅拌步骤分为两个阶段:

[0015] 第一阶段,混粉桶温度保持在70~80 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速率为1200~1500转/min,搅拌时间为1~20min;

[0016] 第二阶段,混粉桶温度保持在30~40 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速率为600~800转/min,搅拌时间为3~150min。

[0017] 进一步地,所述封端剂为脂肪二元酸或脂肪二元胺。

[0018] 进一步地,所述脂肪二元酸为己二酸、癸二酸、十一碳二酸、十二碳二酸、十三碳二酸和十四碳二酸中的一种或两种。

[0019] 进一步地,所述脂肪二元胺为己二胺、癸二胺、十一碳二胺、十二碳二胺、十三碳二胺和十四碳二胺中的一种或两种。

[0020] 进一步地,步骤1中,聚合反应的工艺为:将尼龙原料、封端剂、去离子水和抗氧化剂加入到反应釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为0.10~0.15Mpa,升温至220~240 $^{\circ}\text{C}$,反应釜内压强达1.8~2.0MPa,保压1~4h,泄压到常压后,再保持反应0.6~2.5h,停止加热,其中,尼龙原料、封端剂和抗氧化剂的质量百分比为96~97.5%:0.5~3.8%:0.2~0.5%。

[0021] 进一步地,所述泄压的工艺分为三步泄压:

[0022] 第一阶段,泄压到0.8Mpa,泄压速率为0.015~0.02Mpa/min,升温到240~250 $^{\circ}\text{C}$;

[0023] 第二阶段,泄压到0.4Mpa,泄压速率为0.01~0.015Mpa/min,升温到250~265 $^{\circ}\text{C}$;

[0024] 第三阶段,泄压到常压,泄压速率为0.005~0.01Mpa/min,升温到265~290 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0025] 进一步地,步骤2中,溶剂法制粉工艺为:将所述尼龙粒料加入到反应釜中,再加入

溶剂,在1~1.6MPa的压强和130~160℃温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出粉末,其中,溶剂的质量为尼龙粒料质量的6~12倍。

[0026] 进一步地,步骤3中,所述尼龙粉末、流动助剂和封端剂按1:0.1~2%:0~2%配比混合。

[0027] 进一步地,所述尼龙原料为己内酰胺、PA66盐、PA610盐、PA612盐、PA1010盐、PA1012盐、PA1212盐和十二内酰胺和11-氨基十一酸的一种或几种。

[0028] 优选地,所述溶剂为去离子水、醇类溶剂、酮类溶剂、酰胺类溶剂、亚砷类溶剂中的一种或多种。

[0029] 优选地,所述抗氧化剂为受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂组成的复合抗氧剂,其中受阻酚类抗氧剂优选为1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚中的一种或两种,所述亚磷酸酯类抗氧剂为2'-乙基双(4,6-二叔丁基苄基)氟代亚磷酸酯和/或四(2,4-二叔丁基苄基)-4,4'-联苄基双亚磷酸酯中。

[0030] 优选地,所述流动助剂为气相二氧化硅或者气象三氧化二铝。

[0031] 本发明的用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法具有以下有益效果:

[0032] (1)、通过在尼龙原料聚合和尼龙新粉配粉的过程中加入封端剂,防止聚酰胺分子链再缩聚和聚酰胺分子链之间进行交联,通过控制封端剂的量,控制分子量的大小,达到聚酰胺熔融体粘度稳定的作用。

[0033] (2)、通过高速搅拌工艺,减少粉末之间的相互粘结,防止了粉末之间相互团结,提高了粉末松装密度。

[0034] (3)、本发明提供一种能高循环利用于选择性激光烧结的尼龙粉末,尤其适用于通过加入少量甚至不加入尼龙新粉的情况,这样尼龙余粉能得到更高比例的使用,降低了选择性激光烧结尼龙粉末的成本,减少了对环境的污染。

[0035] (4)、本发明中,尼龙新粉和尼龙余粉混合后制得的用于选择性激光烧结的尼龙粉末流动性好,粉末松装密度稳定性好,烧结后制件不产生橘皮,制件表面质量好,具有良好的机械性能。

具体实施方式

[0036] 本发明提供一种用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料制备方法,包括如下步骤:

[0037] (1)将尼龙原料、封端剂、去离子水和抗氧化剂加入到反应釜中发生聚合反应,再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙粒料;

[0038] (2)将尼龙粒料和溶剂混合搅拌,采用溶剂法制粉,并通过离心过滤、干燥、筛分制得尼龙粉末;

[0039] (3)将尼龙粉末、流动助剂和封端剂混合,经过搅拌步骤后筛分,制得平均粒径为40~110 μm 的尼龙新粉;

[0040] (4)将尼龙新粉和其烧结后产生的尼龙余粉按照50~100%:0~50%的质量百分比加入混粉桶中,采用高速搅拌工艺后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料。

[0041] 通过在尼龙原料聚合反应中,添加封端剂,制备分子量可控的尼龙粒料,同时制备

的尼龙粒料的分子量分布窄。封端剂的作用为,当分子量达到一定量时,封端剂将阻止反应进一步进行,达到控制分子量的作用。封端剂的量的大小为影响最大分子链单元数的关键参数,分子链单元数越多,代表尼龙分子量越大,在通常情况下,分子量的大小与粉末MFR是负相关的,分子量越大粉末MFR越小,分子量越小,尼龙MFR越大。本专利以MFR来代表分子量的变化。

[0042] 在尼龙新粉配粉的过程中,加入封端剂,以防在后续高速搅拌工艺中,尼龙余粉发生后缩聚或者交联,影响到粉末烧结后的熔融体流动性变差,烧结后制件产生橘皮。

[0043] 尼龙新粉和尼龙余粉配粉时采用高速搅拌的方式,通过物理的方法,打散粉末之间的颗粒的粘接,提高粉末的松装密度。采用这两种方式,加入少量新粉或者不加入新粉的情况下,采用选择性激光烧结技术烧结的烧结件不仅表面质量没有出现橘皮,同时烧结工件质量更高。

[0044] 在本发明步骤4中,高速搅拌工艺分为两个阶段:

[0045] 第一阶段,混粉桶温度保持在70~80℃,搅拌速率为1200~1500转/min,搅拌时间为1~2min;

[0046] 第二阶段,混粉桶温度保持在30~40℃,搅拌速率为600~800转/min,搅拌时间为3~5min。

[0047] 在本发明步骤3中,搅拌步骤分为两个阶段:

[0048] 第一阶段,混粉桶温度保持在70~80℃,搅拌速率为1200~1500转/min,搅拌时间为1~2min;

[0049] 第二阶段,混粉桶温度保持在30~40℃,搅拌速率为600~800转/min,搅拌时间为3~5min。

[0050] 封端剂为脂肪二元酸或脂肪二元胺。在尼龙原料中加入脂肪二元酸或脂肪二元胺,是为了控制分子量的大小,同时聚酰胺分子链上有脂肪二元酸或脂肪二元胺时,也能防止聚酰胺分子链再缩聚和聚酰胺分子链之间进行交联;在配粉过程加入脂肪二元酸或脂肪二元胺,也能进一步使得脂肪二元酸或脂肪二元胺过剩,达到聚酰胺熔融体粘度稳定的作用,防止未使用的粉末,即余粉,发生后缩聚或者交联,影响到粉末烧结后的熔融体,流动性变差,烧结后的工件产生橘皮。

[0051] 脂肪二元酸为己二酸、癸二酸、十一碳二酸、十二碳二酸、十三碳二酸和十四碳二酸中的一种或两种。

[0052] 脂肪二元胺为己二胺、癸二胺、十一碳二胺、十二碳二胺、十三碳二胺和十四碳二胺中的一种或两种。

[0053] 在本发明步骤1中,聚合反应的工艺为:将尼龙原料、封端剂、去离子水和抗氧化剂加入到反应釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为0.10~0.15Mpa,升温至220~240℃,反应釜内压强达1.8~2.0MPa,保压1~4h,泄压到常压后,再保持反应0.6~2.5h,停止加热,其中,尼龙原料、封端剂和抗氧化剂的质量百分比为96~97.5%:0.5~3.8%:0.2~0.5%。

[0054] 泄压的工艺分为三步泄压:

[0055] 第一阶段,泄压到0.8Mpa,泄压速率为0.015~0.02Mpa/min,升温到240~250℃;

[0056] 第二阶段,泄压到0.4Mpa,泄压速率为0.01~0.015Mpa/min,升温到250~265℃;

[0057] 第三阶段,泄压到常压,泄压速率为0.005~0.01Mpa/min,升温到265~290℃。

[0058] 通过控制聚合过程泄压的工艺,使得聚合反应的更充分,同时又防止了反应产生爆聚。当聚合反应到了保压阶段时,聚合反应初步开始,分子链增长到3~7个单体单元,泄压第一阶段,分子链增长到9~20个单元,泄压第二阶段,分子链增长到30~45个单元,泄压第三阶段,分子链增长到70~90个单元。泄压到常压后,在保持反应阶段最终增长到分子链最大的单元数

[0059] 在本发明步骤2中,溶剂法制粉工艺为:将尼龙粒料加入到聚合釜中,再加入溶剂,在1~1.6MPa的压强和130~160℃温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出粉末,其中,溶剂的质量为尼龙粒料质量的6~12倍。

[0060] 在本发明步骤3中,尼龙粉末、流动助剂和封端剂按1:0.1~2%:0~2%配比混合。

[0061] 尼龙原料为己内酰胺、PA66盐、PA610盐、PA612盐、PA1010盐、PA1012盐、PA1212盐和十二内酰胺和11-氨基十一酸的一种或几种。

[0062] 溶剂为去离子水、醇类溶剂、酮类溶剂、酰胺类溶剂、亚砷类溶剂中的一种或多种。

[0063] 优选地,抗氧化剂为受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂组成的复合抗氧剂,其中受阻酚类抗氧剂优选为1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚中的一种或两种,亚磷酸酯类抗氧剂为2'-乙基双(4,6-二叔丁基苄基)氟代亚磷酸酯和/或四(2,4-二叔丁基苄基)-4,4'-联苯基双亚磷酸酯中。

[0064] 优选地,流动助剂为气相二氧化硅或气相三氧化二铝。

[0065] 以下将通过具体实施方式对本发明作进一步地详细说明。

[0066] 对比例1

[0067] (1)、将质量分数为99.5%尼龙1010盐、质量分数为0.5%抗氧化剂,去离子水加入到聚合釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为0.10Mpa,升温至220℃,反应釜内压强达1.8MPa,保压1h,泄压到常压,温度升到265℃,泄压到常压后,再保持反应2.5h,停止加热,再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙1010粒料。

[0068] (2)、溶剂法制粉工艺为:将尼龙1010粒料加入到聚合釜中,再加入乙醇,在1.6MPa的压强和160℃温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出尼龙1010粉末,其中,乙醇的质量为尼龙1010粒料质量的6倍。

[0069] (3)、尼龙1010粉末、气相二氧化硅按1:1%配比混合,搅拌均匀后筛分,制得尼龙1010新粉。

[0070] (4)、将尼龙1010新粉和其烧结后产生的尼龙1010余粉按照50%:50%的质量百分比混合,搅拌均匀后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙1010粉末材料。

[0071] 按照步骤4对进行了五次烧结后得到的尼龙1010余粉与尼龙1010新粉进行配粉,制得一种用于选择性激光烧结的尼龙1010粉末材料,并测得其粉末MFR和松装密度,如表1和2所示。

[0072] 实施例1

[0073] (1)、将质量分数为96%尼龙1010盐、质量分数为3.8%的癸二酸和质量分数为0.2%的抗氧化剂,去离子水加入到聚合釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为0.10Mpa,升温至220℃,反应釜内压强达1.8MPa,保压1h;然后分为三步泄压,第一阶段,泄压到0.8Mpa,泄压速率为0.015Mpa/min,升温到240℃,第二阶段,泄压到

0.4Mpa,泄压速率为0.01Mpa/min,升温到250℃;第三阶段,泄压到0常压,泄压速率为0.005Mpa/min,升温到265℃。泄压到常压后,再保持反应2.5h,停止加热再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙1010粒料。

[0074] (2)、溶剂法制粉工艺为:将尼龙1010粒料加入到聚合釜中,再加入乙醇,在1.6MPa的压强和160℃温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出尼龙1010粉末,其中,乙醇的质量为尼龙1010粒料质量的6倍。

[0075] (3)、尼龙1010粉末、气相二氧化硅按1:1%配比混合,搅拌步骤第一阶段,混粉桶温度保持在70℃,搅拌速率为1200转/min,搅拌时间为2min;搅拌步骤第二阶段,混粉桶温度保持在40℃,搅拌速率为800转/min,搅拌时间为3min,经过搅拌步骤后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙1010新粉粉末材料。

[0076] (4)、将尼龙1010新粉和其烧结后产生的尼龙1010余粉按照50%:50%的质量百分比混合,搅拌工艺第一阶段,混粉桶温度保持在70℃,搅拌速率为1200转/min,搅拌时间为2min;搅拌工艺第二阶段,混粉桶温度保持在40℃,搅拌速率为800转/min,搅拌时间为3min,搅拌均匀后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙1010粉末材料。

[0077] 按照步骤4对进行了五次烧结后得到的尼龙1010余粉与尼龙1010新粉进行配粉,制得一种用于选择性激光烧结的尼龙1010粉末材料,并测得其粉末MFR和松装密度,如表1和 2所示。

[0078] 对比例2

[0079] (1)、将质量分数为99.5%尼龙1010盐、质量分数为0.5%抗氧化剂,去离子水加入到聚合釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为0.10Mpa,升温至220℃,反应釜内压强达1.8MPa,保压1h,泄压到常压,温度升到265℃,泄压到常压后,再保持反应2.5h,停止加热,再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙1010粒料。

[0080] (2)、溶剂法制粉工艺为:将尼龙1010粒料加入到聚合釜中,再加入乙醇,在1.6MPa的压强和160℃温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出尼龙1010粉末,其中,乙醇的质量为尼龙1010粒料质量的6倍。

[0081] (3)、尼龙1010粉末、气相二氧化硅按1:1%配比混合,搅拌均匀后筛分,制得尼龙1010 新粉。

[0082] (4)、将尼龙1010新粉和其烧结后产生的尼龙1010余粉按照30%:70%的质量百分比混合,搅拌均匀后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙1010粉末材料。

[0083] 按照步骤4对进行了五次烧结后得到的尼龙1010余粉与尼龙1010新粉进行配粉,制得一种用于选择性激光烧结的尼龙1010粉末材料,并测得其粉末MFR和松装密度,如表1和 2所示。

[0084] 实施例2

[0085] (1)、将质量分数为96%尼龙1010盐、质量分数为3.8%的癸二酸和质量分数为0.2%的抗氧化剂,去离子水加入到聚合釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为0.10Mpa,升温至220℃,反应釜内压强达1.8MPa,保压1h;然后分为三步泄压,第一阶段,泄压到0.8Mpa,泄压速率为0.015Mpa/min,升温到240℃,第二阶段,泄压到0.4Mpa,泄压速率为0.01Mpa/min,升温到250℃;第三阶段,泄压到0常压,泄压速率为0.005Mpa/min,升温到265℃。泄压到常压后,再保持反应2.5h,停止加热再经水冷拉条出

料、切粒,得到尼龙1010粒料。

[0086] (2)、溶剂法制粉工艺为:将尼龙1010粒料加入到聚合釜中,再加入甲醇,在1.6MPa的压强和160℃温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出尼龙1010粉末,其中,甲醇的质量为尼龙1010粒料质量的6倍。

[0087] (3)、尼龙1010粉末、流动助剂按1:1%配比混合,搅拌步骤第一阶段,混粉桶温度保持在70℃,搅拌速率为1200转/min,搅拌时间为2min;搅拌步骤第二阶段,混粉桶温度保持在40℃,搅拌速率为720转/min,搅拌时间为10min。经过搅拌步骤后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙1010新粉粉末材料。

[0088] (4)、将尼龙1010新粉和其烧结后产生的尼龙1010余粉按照30%:70%的质量百分比混合,搅拌工艺第一阶段,混粉桶温度保持在75℃,搅拌速率为1300转/min,搅拌时间为3min;搅拌工艺第二阶段,混粉桶温度保持在35℃,搅拌速率为700转/min,搅拌时间为15min。搅拌均匀后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙1010粉末材料。

[0089] 按照步骤4对进行了五次烧结后得到的尼龙1010余粉与尼龙1010新粉进行配粉,制得一种用于选择性激光烧结的尼龙1010粉末材料,并测得其粉末MFR和松装密度,如表1和 2所示。

[0090] 对比例3

[0091] (1)、将质量分数为99.5%尼龙1010盐、质量分数为0.5%抗氧化剂,去离子水加入到聚合釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为0.10Mpa,升温至220℃,反应釜内压强达1.8MPa,保压1h,泄压到常压,温度升到265℃,泄压到常压后,再保持反应2.5h,停止加热,再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙1010粒料。

[0092] (2)、溶剂法制粉工艺为:将尼龙1010粒料加入到聚合釜中,再加入二甲基甲酰胺,在 1.6MPa的压强和160℃温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出尼龙1010粉末,其中,二甲基甲酰胺的质量为尼龙1010粒料质量的6倍。

[0093] (3)、尼龙1010粉末、气相二氧化硅按1:1%配比混合,搅拌均匀后筛分,制得尼龙1010 新粉。

[0094] (4)、将尼龙1010新粉和其烧结后产生的尼龙1010余粉按照10%:90%的质量百分比混合,搅拌均匀后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙1010粉末材料。

[0095] 按照步骤4对进行了五次烧结后得到的尼龙1010余粉与尼龙1010新粉进行配粉,制得一种用于选择性激光烧结的尼龙1010粉末材料,并测得其粉末MFR、松装密度和休止角,对所制得三维零件的机械性能和表面质量进行测试,以上数据如表1-3所示。

[0096] 实施例3

[0097] (1)、将质量分数为96%尼龙1010盐、质量分数为3.8%的癸二酸和质量分数为0.2%的抗氧化剂,去离子水加入到聚合釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为0.10Mpa,升温至220℃,反应釜内压强达1.8MPa,保压1h;然后分为三步泄压,第一阶段,泄压到0.8Mpa,泄压速率为0.015Mpa/min,升温到240℃,第二阶段,泄压到0.4Mpa,泄压速率为0.01Mpa/min,升温到250℃;第三阶段,泄压到0常压,泄压速率为0.005Mpa/min,升温到265℃。泄压到常压后,再保持反应2.5h,停止加热再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙1010粒料。

[0098] (2)、溶剂法制粉工艺为:将尼龙1010粒料加入到聚合釜中,再加入二甲基甲酰胺,

在 1.6MPa 的压强和 160℃ 温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出尼龙 1010 粉末,其中,二甲基甲酰胺的质量为尼龙 1010 粒料质量的 6 倍。

[0099] (3)、尼龙 1010 粉末、气相二氧化硅按 1:1% 配比混合,搅拌步骤第一阶段,混粉桶温度保持在 80℃,搅拌速率为 1500 转/min,搅拌时间为 5min;搅拌步骤第二阶段,混粉桶温度保持在 30℃,搅拌速率为 600 转/min,搅拌时间为 30min。经过搅拌步骤后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙 1010 新粉粉末材料。

[0100] (4)、将尼龙 1010 新粉和其烧结后产生的尼龙 1010 余粉按照 10%:90% 的质量百分比混合,搅拌工艺第一阶段,混粉桶温度保持在 80℃,搅拌速率为 1500 转/min,搅拌时间为 6min;搅拌工艺第二阶段,混粉桶温度保持在 30℃,搅拌速率为 600 转/min,搅拌时间为 25min。搅拌均匀后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙 1010 粉末材料。

[0101] 按照步骤 4 对进行了五次烧结后得到的尼龙 1010 余粉与尼龙 1010 新粉进行配粉,制得一种用于选择性激光烧结的尼龙 1010 粉末材料,并测得其粉末 MFR、松装密度和休止角,对所制得三维零件的机械性能和表面质量进行测试,以上数据如表 1-3 所示。

[0102] 实施例 4

[0103] (1)、将质量分数为 96% 尼龙 1010 盐、质量分数为 3.8% 的癸二酸和质量分数为 0.2% 的抗氧化剂,去离子水加入到聚合釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为 0.10Mpa,升温至 220℃,反应釜内压强达 1.8MPa,保压 1h;然后分为三步泄压,第一阶段,泄压到 0.8Mpa,泄压速率为 0.015Mpa/min,升温到 240℃,第二阶段,泄压到 0.4Mpa,泄压速率为 0.01Mpa/min,升温到 250℃;第三阶段,泄压到 0 常压,泄压速率为 0.005Mpa/min,升温到 265℃。泄压到常压后,再保持反应 2.5h,停止加热再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙 1010 粒料。

[0104] (2)、溶剂法制粉工艺为:将尼龙 1010 粒料加入到聚合釜中,再加入甲醇,在 1.6MPa 的压强和 160℃ 温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出尼龙 1010 粉末,其中,甲醇的质量为尼龙 1010 粒料质量的 6 倍。

[0105] (3)、尼龙 1010 粉末、气相二氧化硅和癸二酸按 1:1%:1% 配比混合,经过搅拌步骤后筛分,制得尼龙 1010 新粉。

[0106] (4)、将尼龙 1010 新粉和其烧结后产生的尼龙 1010 余粉按照 10%:90% 的质量百分比混合,搅拌工艺第一阶段,混粉桶温度保持在 80℃,搅拌速率为 1500 转/min,搅拌时间为 10min;搅拌工艺第二阶段,混粉桶温度保持在 30℃,搅拌速率为 600 转/min,搅拌时间为 80min。搅拌均匀后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙 1010 粉末材料。

[0107] 按照步骤 4 对进行了五次烧结后得到的尼龙 1010 余粉与尼龙 1010 新粉进行配粉,制得一种用于选择性激光烧结的尼龙 1010 粉末材料,并测得其粉末 MFR、松装密度和休止角,对所制得三维零件的机械性能和表面质量进行测试,以上数据如表 1-3 所示。

[0108] 实施例 5

[0109] (1)、将质量分数为 96.5% 尼龙 1012 盐、质量分数为 3% 的癸二酸和质量分数为 0.5% 的抗氧化剂,去离子水加入到聚合釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为 0.10Mpa,升温至 220℃,反应釜内压强达 1.8MPa,保压 1h;然后分为三步泄压,第一阶段,泄压到 0.8Mpa,泄压速率为 0.015Mpa/min,升温到 240℃,第二阶段,泄压到 0.4Mpa,泄压速率为 0.01Mpa/min,升温到 250℃;第三阶段,泄压到 0 常压,泄压速率为

0.005Mpa/min, 升温到265℃。泄压到常压后,再保持反应1h,停止加热再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙1012粒料。

[0110] (2)、溶剂法制粉工艺为:将尼龙1012粒料加入到聚合釜中,再加入甲醇,在1.5MPa的压强和155℃温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出尼龙1012粉末,其中,甲醇的质量为尼龙1012粒料质量的7倍。

[0111] (3)、尼龙1012粉末、气相三氧化二铝和癸二酸按1:0.1%:1%配比混合,经过搅拌步骤后筛分,制得尼龙1012新粉。

[0112] (4)、将尼龙1012新粉和其烧结后产生的尼龙1012余粉按照10%:90%的质量百分比混合,搅拌工艺第一阶段,混粉桶温度保持在80℃,搅拌速率为1500转/min,搅拌时间为15min;搅拌工艺第二阶段,混粉桶温度保持在30℃,搅拌速率为600转/min,搅拌时间为100min。搅拌均匀后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙1012粉末材料。

[0113] 按照步骤4对进行了五次烧结后得到的尼龙1012余粉与尼龙1012新粉进行配粉,制得一种用于选择性激光烧结的尼龙1012粉末材料,并测得其粉末MFR、松装密度和休止角,对所制得三维零件的机械性能和表面质量进行测试,以上数据如表1-3所示。

[0114] 实施例6

[0115] (1)、将质量分数为97.5%尼龙1212盐、质量分数为2%的癸二酸和质量分数为0.5%的抗氧化剂,去离子水加入到聚合釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为0.10Mpa,升温至220℃,反应釜内压强达1.8MPa,保压1h;然后分为三步泄压,第一阶段,泄压到0.8Mpa,泄压速率为0.015Mpa/min,升温到240℃,第二阶段,泄压到0.4Mpa,泄压速率为0.01Mpa/min,升温到250℃;第三阶段,泄压到0常压,泄压速率为0.005Mpa/min,升温到265℃。泄压到常压后,再保持反应0.6h,停止加热再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙1212粒料。

[0116] (2)、溶剂法制粉工艺为:将尼龙1212粒料加入到聚合釜中,再加入甲醇,在1.4MPa的压强和150℃温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出尼龙1212粉末,其中,甲醇的质量为尼龙1212粒料质量的8倍。

[0117] (3)、尼龙1212粉末、气相三氧化二铝和癸二酸按1:2%:2%配比混合,经过搅拌步骤后筛分,制得尼龙1212新粉。

[0118] (4)、将尼龙1212新粉和其烧结后产生的尼龙1212余粉按照10%:90%的质量百分比混合,搅拌工艺第一阶段,混粉桶温度保持在80℃,搅拌速率为1500转/min,搅拌时间为12min;搅拌工艺第二阶段,混粉桶温度保持在30℃,搅拌速率为600转/min,搅拌时间为120min。搅拌均匀后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙1212粉末材料。

[0119] 按照步骤4对进行了五次烧结后得到的尼龙1212余粉与尼龙1212新粉进行配粉,制得一种用于选择性激光烧结的尼龙1212粉末材料,并测得其粉末MFR、松装密度和休止角,对所制得三维零件的机械性能和表面质量进行测试,以上数据如表1-3所示。

[0120] 实施例7

[0121] (1)、将质量分数为97.5%己内酰胺、质量分数为2%的十二碳二酸和质量分数为0.5%的抗氧化剂,去离子水加入到聚合釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为0.12Mpa,升温至230℃,反应釜内压强达1.9MPa,保压2h;然后分为三步泄压,第一阶段,泄压到0.8Mpa,泄压速率为0.017Mpa/min,升温到245℃,第二阶段,泄压到

0.4Mpa,泄压速率为0.012Mpa/min,升温到260℃;第三阶段,泄压到0常压,泄压速率为0.008Mpa/min,升温到280℃。泄压到常压后,再保持反应1h,停止加热再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙6粒料。

[0122] (2)、溶剂法制粉工艺为:将尼龙6粒料加入到聚合釜中,再加入甲醇,在1.3MPa的压强和145℃温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出己内酰胺粉末,其中,甲醇的质量为尼龙6粒料质量的10倍。

[0123] (3)、尼龙6粉末、气相三氧化二铝和十二碳二酸按1:1%:1%配比混合,经过搅拌步骤后筛分,制得尼龙6新粉。

[0124] (4)、将尼龙6新粉和其烧结后产生的尼龙6余粉按照10%:90%的质量百分比混合,搅拌工艺第一阶段,混粉桶温度保持在80℃,搅拌速率为1500转/min,搅拌时间为15min;搅拌工艺第二阶段,混粉桶温度保持在30℃,搅拌速率为600转/min,搅拌时间为140min。搅拌均匀后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙6粉末材料。

[0125] 按照步骤4对进行了五次烧结后得到的尼龙6余粉与尼龙6新粉进行配粉,制得一种用于选择性激光烧结的尼龙6粉末材料,并测得其粉末MFR、松装密度和休止角,对所制得三维零件的机械性能和表面质量进行测试,以上数据如表1-3所示。

[0126] 实施例8

[0127] (1)、将质量分数为97.5%己内酰胺、质量分数为2%的十二碳二酸和质量分数为0.5%的抗氧化剂,去离子水加入到聚合釜中,将反应釜密闭、抽真空,然后通入惰性气体至反应釜内压强为0.12Mpa,升温至230℃,反应釜内压强达1.9MPa,保压2h;然后分为三步泄压,第一阶段,泄压到0.8Mpa,泄压速率为0.017Mpa/min,升温到245℃,第二阶段,泄压到0.4Mpa,泄压速率为0.012Mpa/min,升温到260℃;第三阶段,泄压到0常压,泄压速率为0.008Mpa/min,升温到280℃。泄压到常压后,再保持反应1h,停止加热再经水冷拉条出料、切粒,得到尼龙6粒料。

[0128] (2)、溶剂法制粉工艺为:将尼龙6粒料加入到聚合釜中,再加入甲醇,在1.3MPa的压强和145℃温度下搅拌,然后降温减压至室温常压,析出尼龙6粉末,其中,甲醇的质量为尼龙6粒料质量的10倍。

[0129] (3)、尼龙6粉末、气相三氧化二铝和十二碳二酸按1:1%:1%配比混合,经过搅拌步骤后筛分,制得尼龙6新粉。

[0130] (4)、将尼龙6新粉和其烧结后产生的尼龙6余粉按照10%:90%的质量百分比混合,搅拌工艺第一阶段,混粉桶温度保持在80℃,搅拌速率为1500转/min,搅拌时间为20min;搅拌工艺第二阶段,混粉桶温度保持在30℃,搅拌速率为600转/min,搅拌时间为150min。搅拌均匀后筛分,得到一种用于选择性激光烧结的尼龙6粉末材料。

[0131] 按照步骤4对进行了五次烧结后得到的尼龙6余粉与尼龙6新粉进行配粉,制得一种用于选择性激光烧结的尼龙6粉末材料,并测得其粉末MFR、松装密度和休止角,对所制得三维零件的机械性能和表面质量进行测试,以上数据如表1-3所示。

[0132] 对比例1-3分别实施例1-3进行对比,得到如表1所示的数据:对比例1-3中尼龙新粉的初始MFR均为50g/10min,实施例1-3中尼龙新粉的初始MFR也均为50g/10min,在同样的初始粉末MFR的设定情况下,经过五次烧结后重新配粉,所制得的选择性激光烧结的尼龙粉末材料中,实施例1-3分别与对比例1-3相比,实施例1-3中的粉末MFR得到了明显的提升。

[0133] 表1:对比新粉与烧结五次后不同方案的熔融指数对比

实施例	新粉MFR (g/10min)	新粉与余粉配粉MFR (g/10min)
对比例1	50	12
实施例1	50	18
对比例2	50	8
实施例2	50	16
对比例3	50	5
实施例3	50	12

[0135] 对比例1-3分别实施例1-3进行对比,得到如表2所示的数据:对比例1-3中尼龙新粉的初始松装密度均为0.45g/cc,实施例1-3中尼龙新粉的初始松装密度均为0.52g/cc,对比例1 在同样粉末初始松装密度的情况下,经过五次烧结后重新配粉,所制得的选择性激光烧结的尼龙粉末材料中,粉末松装密度下降数值比较明显,而实施例1-3在同样粉末初始松装密度的情况下,经过五次烧结后重新配粉,所制得的选择性激光烧结的尼龙粉末材料中,粉末松装密度几乎保持不变,本发明实施例中粉末松装密度稳定性很好。

[0136] 表2:对比新粉与烧结五次后不同方案的松装密度对比

实施例	新粉 (g/cc)	新粉与余粉配粉 (g/cc)
对比例1	0.45	0.43
实施例1	0.52	0.52
对比例2	0.45	0.4
实施例2	0.52	0.51
对比例3	0.45	0.38
实施例3	0.52	0.52

[0138] 由表3可以很明显的看出,本发明实施例中,所制得的用于选择性激光烧结的尼龙粉末材料休止角下降明显,粉末的松装密度稳定性极佳,所烧结的三维零件拉升强度和拉伸断裂伸长率大大提升,Z方向表面粗糙度得到了改善,未产生橘皮现象,三维零件的机械性能和表面质量都得到了大幅提升。

[0139] 表3:对比例3,实施例3至8的新粉尼龙粉末材料制备的选择性激光烧结三维零件的性能参数,配粉第5次烧结后的情况。

[0140]

实施例	粉末粒径(μm)	休止角($^{\circ}\text{C}$)	松装密度 g/cc	粉末熔指 MFR(g/10min)	拉伸强度(Mpa)	拉伸断裂伸长率 (%)	Z 方向表面粗糙(μm)	橘皮
对比例 3	55	42	0.38	5	54	3	19	有
实施例 3	55	32	0.52	12	68	24	9	无
实施例 4	55	31	0.52	25	67	29	8	无
实施例 5	45	30	0.51	22	61	31	10	无
实施例 6	60	31	0.53	26	50	47	9	无
实施例 7	75	30	0.53	21	79	25	10	无
实施例 8	55	30	0.54	21	82	21	10	无