



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117447687 A

(43) 申请公布日 2024.01.26

(21) 申请号 202311767219.X *C08K 5/5445* (2006.01)
(22) 申请日 2023.12.21 *C08G 63/199* (2006.01)
B33Y 70/10 (2020.01)
(71) 申请人 河南源宏高分子新材料有限公司
地址 453400 河南省新乡市长垣市防腐蚀
及新材料产业园区留晖大道北段2号
(72) 发明人 王洋 董冲 赵振 谢颂雨
孙欣然 郭文光 缙姣敏
(74) 专利代理机构 郑州科硕专利代理事务所
(普通合伙) 41157
专利代理师 范增哲
(51) Int. Cl.
C08G 63/672 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种低翘高粘PETG共聚酯及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种低翘高粘PETG共聚酯及其制备方法,属于3D打印材料技术领域。该共聚酯以对苯二甲酸、乙二醇和1,4-环己烷二甲醇为基料,引入小分子二元酸和二元醇共聚破坏分子链段的规整性,降低聚合物的结晶性,特别引入增粘抗翘助剂与超微云母粉和纳米二氧化硅相互作用,降低共聚酯的翘曲性,其中,片状云母粉和纳米二氧化硅形成“土工格室”结构作为骨架,增粘抗翘助剂与填料表面偶联,同时参与聚酯交联,在骨架间形成高交联度的填充层,使得骨架与共聚酯基体形成有机-无机整体结构,对抗翘曲具有良好的改善作用。

1. 一种低翘高粘PETG共聚酯的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤S1:将对苯二甲酸、乙二醇和1,4-环己烷二甲醇配料作为基料,再加入小分子二元酸、小分子二元醇、增粘抗翘助剂、锆系催化剂、稳定剂、抗氧剂和填料混匀,得到配合料;

步骤S2:将配合料转入反应釜内,氮气氛围下控制液温为220-240℃,釜内压力为0.2-0.25MPa,酯化反应3.2-4h,再补加钛系催化剂,继续升温至275±5℃,减压至100Pa以下,缩聚反应1.6-2.2h,反应结束出料牵引成丝材,得到低翘高粘PETG共聚酯。

2. 根据权利要求1所述的一种低翘高粘PETG共聚酯的制备方法,其特征在于,增粘抗翘助剂由以下方法制备:

步骤A1:将二乙醇胺、三乙胺和四氢呋喃混匀,通入干燥氮气保护,水浴控制温度为35-45℃,施加20-28kHz超声震荡,缓慢加入甲基乙烯基二氯硅烷,控制加入反应总时间为1.2-1.6h,反应结束脱除四氢呋喃,得到羟基硅氮烷衍生物;

步骤A2:将羟基硅氮烷衍生物、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、二甲基苯基膦和无水乙醇混匀,通入干燥氮气保护,升温至50-60℃,辅以150-200W/m²紫外辐照,恒温辐照搅拌反应2.5-3.3h,反应结束脱除乙醇,得到增粘抗翘助剂。

3. 根据权利要求2所述的一种低翘高粘PETG共聚酯的制备方法,其特征在于,甲基乙烯基二氯硅烷、二乙醇胺、三乙胺和四氢呋喃的用量比为0.1mol:0.21-0.22mol:15-20mL:100-130mL。

4. 根据权利要求3所述的一种低翘高粘PETG共聚酯的制备方法,其特征在于,羟基硅氮烷衍生物、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、二甲基苯基膦和无水乙醇的用量比为0.1mol:0.12-0.14mol:40-50mg:200-250mL。

5. 根据权利要求4所述的一种低翘高粘PETG共聚酯的制备方法,其特征在于,增粘抗翘助剂的用量为基料的6.5-8.5wt%,配合料中总醇酸摩尔比为1.1-1.5:1。

6. 根据权利要求5所述的一种低翘高粘PETG共聚酯的制备方法,其特征在于,基料中对苯二甲酸、乙二醇和1,4-环己烷二甲醇的用量摩尔比为1:0.8:0.2。

7. 根据权利要求6所述的一种低翘高粘PETG共聚酯的制备方法,其特征在于,小分子二元酸为间苯二甲酸和邻苯二甲酸中的一种或两者复配。

8. 根据权利要求6所述的一种低翘高粘PETG共聚酯的制备方法,其特征在于,小分子二元醇包括二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和2-甲基-1,3-丙二醇中的一种或多种。

9. 根据权利要求6所述的一种低翘高粘PETG共聚酯的制备方法,其特征在于,填料由超微云母粉和纳米二氧化硅复配,用量为基料的4-6.8wt%。

10. 一种低翘高粘PETG共聚酯,其特征在于,由权利要求1-9任一项所述的制备方法制得。

一种低翘高粘PETG共聚酯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于3D打印材料技术领域,具体地,涉及一种低翘高粘PETG共聚酯及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着科技的发展,人们对事物的审美逐步提高,增材制造(3D打印)技术是采用计算机软件建模模型,数控系统控制材料成型,精确完成复杂形状的制造技术。已广泛应用于军工、航天、医疗器械、汽车制造等领域。

[0003] 目前,3D打印技术主要包括:熔融沉积成型(FDM)、光固化立体成型、分层实体制造成型、电子束选区熔化成型等,其中,FDM技术具有设备成本低、材料制品尺寸稳定等特点,成为市场化、商业化程度最高、增长最快的3D打印技术。一般采用热塑性树脂打印成型,主要有聚碳酸酯(PC)、聚乳酸(PLA)、PETG聚酯等材料,其中,PETG聚酯为一种共聚酯,具有优异的光学性能以及良好的可加工性,此外还具有无毒、环保等优良性能,是作为3D打印的优良原料。但是,现有的PETG聚酯材料打印后普遍存在翘曲变形问题,影响打印制品的精度,限制了3D打印技术的高精化发展。

发明内容

[0004] 为了解决背景技术中提到的技术问题,本发明的目的在于提供一种低翘高粘PETG共聚酯及其制备方法。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案实现:

一种低翘高粘PETG共聚酯的制备方法,包括如下步骤:

步骤S1:将对苯二甲酸、乙二醇和1,4-环己烷二甲醇配料作为基料,再加入小分子二元酸、小分子二元醇、增粘抗翘助剂、锆系催化剂、稳定剂、抗氧剂和填料混匀,得到配合料;

进一步地,配合料中总醇酸摩尔比为1.1-1.5:1。

[0006] 进一步地,基料中对苯二甲酸、乙二醇和1,4-环己烷二甲醇的用量摩尔比为1:0.8:0.2。

[0007] 进一步地,小分子二元酸为间苯二甲酸和邻苯二甲酸中的一种或两者复配。

[0008] 进一步地,小分子二元醇包括二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和2-甲基-1,3-丙二醇中的一种或多种。

[0009] 进一步地,增粘抗翘助剂的用量为基料的6.5-8.5wt%。

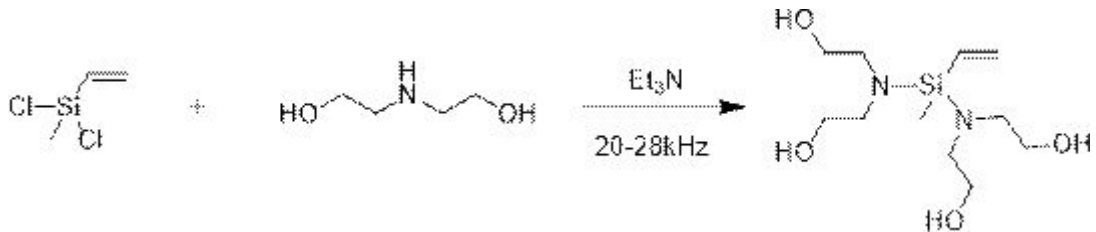
[0010] 进一步地,填料由超微云母粉和纳米二氧化硅复配,用量为基料的4-6.8wt%。

[0011] 步骤S2:将配合料转入反应釜内,氮气氛围下控制液温为220-240℃,釜内压力为0.2-0.25MPa,酯化反应3.2-4h,再补加钛系催化剂,继续升温至 $275 \pm 5^\circ\text{C}$,减压至100Pa以下,缩聚反应1.6-2.2h,反应结束出料牵引成丝材,得到低翘高粘PETG共聚酯。

[0012] 所述增粘抗翘助剂由以下方法制备:

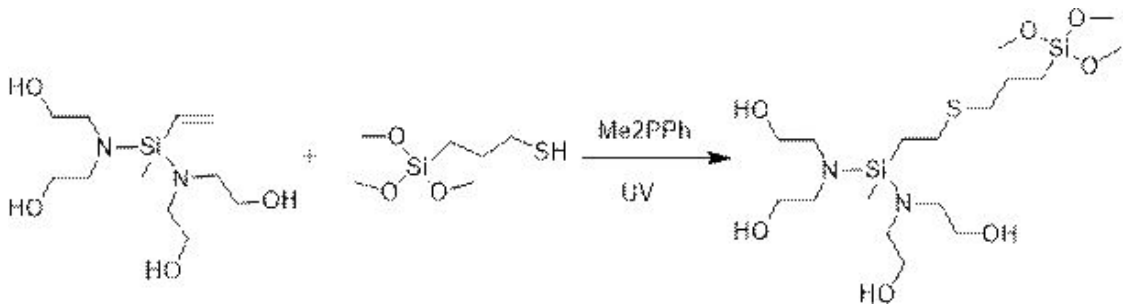
步骤A1:将二乙醇胺、三乙胺和四氢呋喃混匀,通入干燥氮气保护,水浴控制温度为35-45℃,施加20-28kHz超声震荡,缓慢加入甲基乙烯基二氯硅烷,控制加入反应总时间为1.2-1.6h,反应结束脱除以四氢呋喃为主的低沸物,得到羟基硅氮烷衍生物;

进一步地,甲基乙烯基二氯硅烷、二乙醇胺、三乙胺和四氢呋喃的用量比为0.1mol:0.21-0.22mol:15-20mL:100-130mL,甲基乙烯基二氯硅烷的氯基团与二乙醇胺的活性仲胺反应,具体反应路线可表示如下:



步骤A2:将羟基硅氮烷衍生物、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、二甲基苯基膦和无水乙醇混匀,通入干燥氮气保护,升温至50-60℃,辅以150-200W/m²紫外辐照和180-240rpm机械搅拌,恒温辐照搅拌反应2.5-3.3h,反应结束脱除乙醇,得到增粘抗翘助剂;

进一步地,羟基硅氮烷衍生物、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、二甲基苯基膦和无水乙醇的用量比为0.1mol:0.12-0.14mol:40-50mg:200-250mL, γ -巯丙基三甲氧基硅烷的活性巯基与羟基硅氮烷衍生物中的不饱和双键在引发下点击反应,具体反应路线可表示如下:



本发明的有益效果:

本发明公开多元共聚改性PETG聚酯材料,引入小分子二元酸和二元醇共聚破坏分子链段的规整性,降低聚合物的结晶性,在250℃温区下可熔融重塑,适用于FDM打印;本发明中特别引入增粘抗翘助剂与超微云母粉和纳米二氧化硅相互作用,降低共聚酯的翘曲性,该增粘抗翘助剂由甲基乙烯基二氯硅烷和二乙醇胺取代反应,制成具有支状羟基结构的羟基硅氮烷衍生物,再由 γ -巯丙基三甲氧基硅烷与其结构中的不饱和双键点击加成,接枝甲氧基硅烷结构修饰;填料中的云母粉呈片状结构,与纳米二氧化硅形成“土工格室”结构,在共聚酯基体中作为骨架,该骨架结构具有优异的稳定抗形变能力;增粘抗翘助剂中的甲氧基硅烷结构在高温反应过程中与填料表面偶联,其支状羟基与聚酯交联填充在骨架之间,对骨架结构进行强化,另外,增粘抗翘助剂的支状羟基在骨架间形成高交联度的填充层,使得骨架与共聚酯基体形成有机-无机整体结构,对抗翘曲具有良好的改善作用。

具体实施方式

[0013] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整的描述,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作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0014] 实施例1,合成低翘高粘PETG共聚酯,具体实施过程如下:

1) 制取增粘抗翘助剂

步骤A1:取二乙醇胺、三乙胺和四氢呋喃投料搅拌混匀,通入干燥氮气保护,水浴控制温度为氮气保护,以20kHz进行超声震荡,在1h内缓慢加入甲基乙烯基二氯硅烷,完全加入后继续恒温反应,控制甲基乙烯基二氯硅烷的总加入反应时间为1.6h,在反应中,甲基乙烯基二氯硅烷、二乙醇胺、三乙胺和四氢呋喃的用量比为0.1mol:0.21mol:15mL:100mL,反应结束减压旋蒸快速脱除以溶剂四氢呋喃为主的低沸物,即制得羟基硅氮烷衍生物。

[0015] 步骤A2:将羟基硅氮烷衍生物、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、二甲基苯基膦和无水乙醇投料搅拌混匀,再次通入干燥氮气保护,升温至50℃,采用UVA灯以150W/m²紫外辐照,同时控制搅拌速率为180rpm进行机械搅拌,控制恒温辐照搅拌反应3.3h,在反应中,羟基硅氮烷衍生物、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、二甲基苯基膦和无水乙醇的用量比为0.1mol:0.12mol:40mg:200mL,反应结束减压旋蒸脱除乙醇,即制得增粘抗翘助剂。

[0016] 2) 合成共聚酯

步骤S1:取对苯二甲酸、乙二醇和1,4-环己烷二甲醇按照摩尔比为1:0.8:0.2配料作为基料;

取对苯二甲酸用量20wt%的间苯二甲酸和3wt%的邻苯二甲酸作为小分子二元酸;

取二乙二醇和1,6-己二醇按照摩尔比1:1复配作为小分子二元醇;

取基料用量8.5wt%以上制备的增粘抗翘助剂;

取基料用量0.3wt%的锆系催化剂(实施过程中均采用二氧化锆);

取基料用量0.1wt%的稳定剂(实施过程中均采用磷酸三苯酯);

取基料用量0.15wt%的抗氧化剂(实施过程中均采用抗氧化剂1010);

取基料用量6.8wt%的填料(实施过程中均采用5000目云母粉和纳米级二氧化硅按照质量比为3:1复配);

将以上原料投加到高混机中,用小分子二元醇调节总醇酸摩尔比为1.1:1,搅拌混匀即配制成配合料。

[0017] 步骤S2:将配合料转入反应釜内,投入高纯氮气,升温并控制液温为240℃,釜内压力为0.25MPa,酯化反应3.2h,再补加基料1wt%的钛系催化剂(实施过程中均采用钛酸四丁酯),继续升温至275±5℃,减压至100Pa以下,缩聚反应2.2h,反应结束出料牵引成丝材,即制得低翘高粘PETG共聚酯。

[0018] 实施例2,合成低翘高粘PETG共聚酯,具体实施过程如下:

1) 制取增粘抗翘助剂

步骤A1:取二乙醇胺、三乙胺和四氢呋喃投料搅拌混匀,通入干燥氮气保护,水浴控制温度为氮气保护,以28kHz进行超声震荡,在40min内缓慢加入甲基乙烯基二氯硅烷,完全加入后继续恒温反应,控制甲基乙烯基二氯硅烷的总加入反应时间为1.2h,在反应中,甲基乙烯基二氯硅烷、二乙醇胺、三乙胺和四氢呋喃的用量比为0.1mol:0.22mol:20mL:130mL,反应结束减压旋蒸快速脱除以溶剂四氢呋喃为主的低沸物,即制得羟基硅氮烷衍生物。

[0019] 步骤A2:将羟基硅氮烷衍生物、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、二甲基苯基膦和无水乙醇投料搅拌混匀,再次通入干燥氮气保护,升温至60℃,采用UVA灯以200W/m²紫外辐照,同时控制搅拌速率为240rpm进行机械搅拌,控制恒温辐照搅拌反应2.5h,在反应中,羟基硅氮烷衍生物、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、二甲基苯基膦和无水乙醇的用量比为0.1mol:0.14mol:50mg:250mL,反应结束减压旋蒸脱除乙醇,即制得增粘抗翘助剂。

[0020] 2) 合成共聚酯

步骤S1:取对苯二甲酸、乙二醇和1,4-环己烷二甲醇按照摩尔比为1:0.8:0.2配料作为基料;

取对苯二甲酸用量15wt%的间苯二甲酸和5wt%的邻苯二甲酸作为小分子二元酸;

取二乙二醇和1,3-丙二醇按照摩尔比1:1复配作为小分子二元醇;

取基料用量6.5wt%以上制备的增粘抗翘助剂;

取基料用量0.25wt%的锆系催化剂;

取基料用量0.1wt%的稳定剂;

取基料用量0.15wt%的抗氧剂;

取基料用量4wt%的填料;

将以上原料投加到高混机中,用小分子二元醇调节总醇酸摩尔比为1.5:1,搅拌均匀即配制成配合料。

[0021] 步骤S2:将配合料转入反应釜内,投入高纯氮气,升温并控制液温为220℃,釜内压力为0.2MPa,酯化反应4h,再补加基料1wt%的钛系催化剂,继续升温至275±5℃,减压至100Pa以下,缩聚反应1.6h,反应结束出料牵引成丝材,即制得低翘高粘PETG共聚酯。

[0022] 实施例3,合成低翘高粘PETG共聚酯,具体实施过程如下:

1) 制取增粘抗翘助剂

步骤A1:取二乙醇胺、三乙胺和四氢呋喃投料搅拌混匀,通入干燥氮气保护,水浴控制温度为氮气保护,以25kHz进行超声震荡,在1h内缓慢加入甲基乙炔基二氯硅烷,完全加入后继续恒温反应,控制甲基乙炔基二氯硅烷的总加入反应时间为1.4h,在反应中,甲基乙炔基二氯硅烷、二乙醇胺、三乙胺和四氢呋喃的用量比为0.1mol:0.21mol:18mL:120mL,反应结束减压旋蒸快速脱除以溶剂四氢呋喃为主的低沸物,即制得羟基硅氮烷衍生物。

[0023] 步骤A2:将羟基硅氮烷衍生物、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、二甲基苯基膦和无水乙醇投料搅拌混匀,再次通入干燥氮气保护,升温至60℃,采用UVA灯以180W/m²紫外辐照,同时控制搅拌速率为240rpm进行机械搅拌,控制恒温辐照搅拌反应3h,在反应中,羟基硅氮烷衍生物、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、二甲基苯基膦和无水乙醇的用量比为0.1mol:0.13mol:40mg:220mL,反应结束减压旋蒸脱除乙醇,即制得增粘抗翘助剂。

[0024] 2) 合成共聚酯

步骤S1:取对苯二甲酸、乙二醇和1,4-环己烷二甲醇按照摩尔比为1:0.8:0.2配料作为基料;

取对苯二甲酸用量15wt%的间苯二甲酸和4wt%的邻苯二甲酸作为小分子二元酸;

取1,4-丁二醇和2-甲基-1,3-丙二醇按照摩尔比1:1复配作为小分子二元醇;

取基料用量7.2wt%以上制备的增粘抗翘助剂;

取基料用量0.28wt%的锆系催化剂;

取基料用量0.1wt%的稳定剂；

取基料用量0.15wt%的抗氧剂；

取基料用量5.5wt%的填料；

将以上原料投加到高混机中,用小分子二元醇调节总醇酸摩尔比为1.3:1,搅拌均匀即配制成配合料。

[0025] 步骤S2:将配合料转入反应釜内,投入高纯氮气,升温并控制液温为230℃,釜内压力为0.2MPa,酯化反应3.5h,再补加基料1wt%的钛系催化剂,继续升温至275±5℃,减压至100Pa以下,缩聚反应1.8h,反应结束出料牵引成丝材,即制得低翘高粘PETG共聚酯。

[0026] 对比例1

本比例参照实施例3,在配合料中不添加增粘抗翘助剂,其余实施过程完全同实施例3。

[0027] 对比例2

本对比例参照实施例3,填料采用单一纳米二氧化硅,用量为基料的4.2wt%,其余实施过程完全同实施例3。

[0028] 对比例3

本对比例为市售PETG丝材,由深圳光华伟业股份有限公司提供。

[0029] 将苯酚和四氯化碳按照质量比为1:1混溶配制成溶剂,分别加入以上实施例及对比例制备的丝材,配制成1g/100mL的溶解液,在25℃恒温水浴中采用乌氏粘度计测定其特性粘度；

将以上制备的丝材装入3D打印机中,以不锈钢为底板,打印温度240℃,热床温度50℃,打印速度80mm/s,在底板表面打印粘结层,参照GB/T 2790-1995标准进行剥离试验；

将以上制备的丝材装入3D打印机中,按照以上参数打印规格为10×10×10cm的正方体模型,冷却后采用三坐标系测量仪检测模型与底板间的最大间隙记作翘曲量；具体测试数据如表1所示：

表1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
特性粘度 /dL·g ⁻¹	0.81	0.75	0.79	0.68	0.77	0.70
剥离强度 /N·25mm ⁻¹	30.4	38.2	35.5	19.7	39.4	21.6
翘曲量/mm	0.13	0.21	0.15	0.59	0.37	0.95

由表1数据可知,随着增粘抗翘助剂的加入,共聚材料的交联程度增大,特性粘度偏高,测试中处于0.75-0.81dL/g,剥离强度达到30.4-38.2N/25mm,处于偏高水平,打印制品不易脱落且不影响取件,翘曲量仅为0.13-0.21mm,显著优于对比例。

[0030] 在说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“示例”、“具体示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例

或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0031] 以上内容仅仅是对本发明所作的举例和说明,所属本技术领域的技术人员对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,只要不偏离发明或者超越本权利要求书所定义的范围,均应属于本发明的保护范围。