



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107090060 B

(45)授权公告日 2019.04.19

(21)申请号 201710231547.6

C08F 8/34(2006.01)

(22)申请日 2017.04.11

B33Y 70/00(2015.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107090060 A

(56)对比文件

CN 105440596 A,2016.03.30,

US 2003065056 A1,2003.04.03,

CN 102408524 A,2012.04.11,

(43)申请公布日 2017.08.25

(73)专利权人 广东博兴新材料科技有限公司

地址 510000 广东省广州市海珠区新港东路海诚东街8号801房

审查员 芦玮

(72)发明人 庞来兴 刘杰夫 李林 秦顿迪

巫朝剑 李志云

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司

公司 44102

代理人 陈卫

(51)Int.Cl.

C08F 279/04(2006.01)

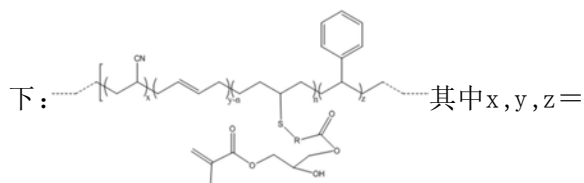
权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物及其制备方法和应用

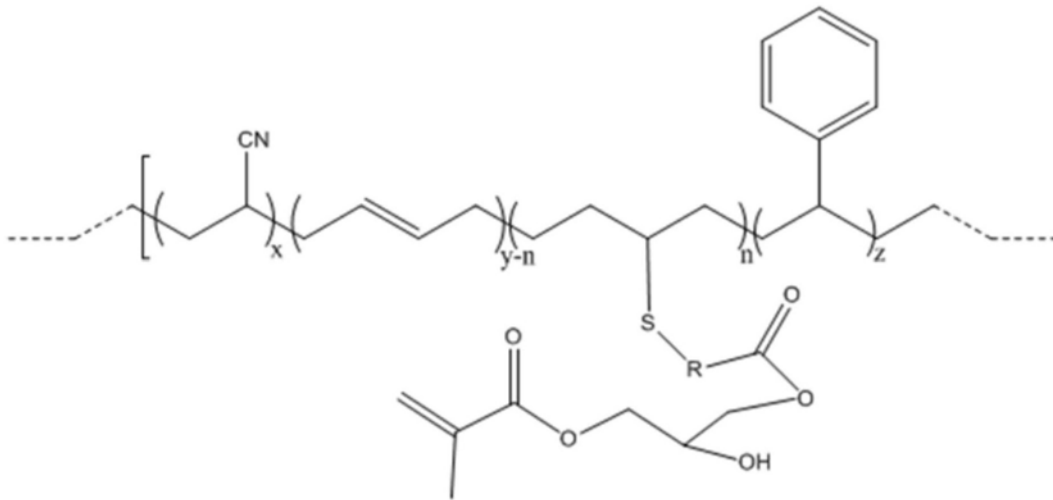
(57)摘要

本发明涉及一种可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物及其制备方法和应用,所述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的结构式如下:



1~250;n=1~200,R为烷基;所述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的分子量为1000~50000。本发明提供的可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物具有较低的玻璃化转变温度和熔点,适用于FDM 3D打印成型;并且其与光敏树脂具有很好的相容性,还具有抗收缩性强的优点,适用于UV光固化3D打印成型。

1. 一种可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,其特征在于,所述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的结构式如下:



其中 $x, y, z = 1 \sim 250$; $n = 1 \sim 200$, R为亚烷基;所述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的分子量为1000~50000。

2. 根据权利要求1所述可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,其特征在于,其中 $x, y, z = 5 \sim 200$; $n = 10 \sim 180$, R为碳原子数为1~3的亚烷基;所述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的分子量为1500~20000。

3. 根据权利要求2所述可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,其特征在于,其中 $x, y, z = 10 \sim 100$; $n = 100 \sim 150$, R为碳原子数为1~3的亚烷基;所述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的分子量为2000~10000。

4. 根据权利要求1~3任一所述可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的制备方法,其特征在于,所述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物由如下质量份数的组分组成:

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂25~60份、巯基化合物10~35份、甲基丙烯酸缩水甘油醚15~55份、抗氧剂0.1~1.0份、催化剂0.1~1份;

其中,所述丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂中丁二烯的含量为5~50%;

所述方法为:将丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、巯基化合物和抗氧剂加热至110~175℃反应1~24h,降温至110~130℃并加入催化剂和甲基丙烯酸缩水甘油醚反应1~24h即得改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;所述巯基化合物为巯基丙酸或巯基乙酸。

5. 根据权利要求4所述可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的制备方法,其特征在于,所述丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂中丁二烯的含量为15~30%。

6. 根据权利要求4所述可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的制备方法,其特征在于,所述催化剂为四丁基溴化铵和/或三苯基膦。

7. 权利要求1~3任一所述可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物在3D打印中的应用。

8. 根据权利要求7所述可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物在3D打印中的应用,其特征在于,所述3D打印为FDM 3D打印或UV 3D打印。

一种可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物材料领域,具体涉及一种可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 3D打印是指广义的增材制造技术,其为当前科技领域的研究热点。3D打印技术已在工业设计手板、铸造消失模具、牙科义齿、医疗手术、建筑、医学生物、光学、电子、声学、工程、艺术造型等多个领域获得应用。

[0003] 依照打印方式3D打印技术包括FDM、SLS、SLA、DLP、UV喷墨、3DP等多种工艺,比较常用的3D打印技术为熔融层积成型技术,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂作为一种FDM 3D打印用材被使用的最为广泛。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂是一种没有毒害、没有气味的粉状或颗粒状材料,其为半透明或淡黄色。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物为同时具有橡胶分散相和基体树脂连续相的二相结构,其中丙烯腈提供耐化学性和抗冲击性,丁二烯提供韧性和抗冲击性,苯乙烯提供刚性和易加工性。目前用于3D打印的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂材料普遍存在强度低、韧性不足、流动性不好等缺点。中国专利201610381482.9公开了一种用于3D打印ABS的增强增韧剂和ABS复合材料,该专利中的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂未经任何改性,其熔点较高,成型温度在200~240℃。ABS树脂成型温度过高会造成其在打印过程中遇冷易收缩,容易从加热板上局部脱落、悬空,并且由于温差过大,打印过程中容易发生模型翘边、抽丝现象;因此ABS树脂在某些领域的应用受到了极大的限制。

[0004] 光固化技术作为一种新兴的技术,具有节能、环保、生产效率高等显著优点,广泛应用于电子产品外壳、光学膜、触摸屏等领域起到对基材的保护作用。光固化技术在3D打印使用中具有成型精度高、固化速率快等特点,但是目前的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂由于其与光敏树脂的相容性较差无法直接应用于光固化3D打印技术中。

[0005] 因此,亟需研究一种力学性能好、成型温度低、抗收缩、加工性能好,适用于多种3D打印方式的改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂。

发明内容

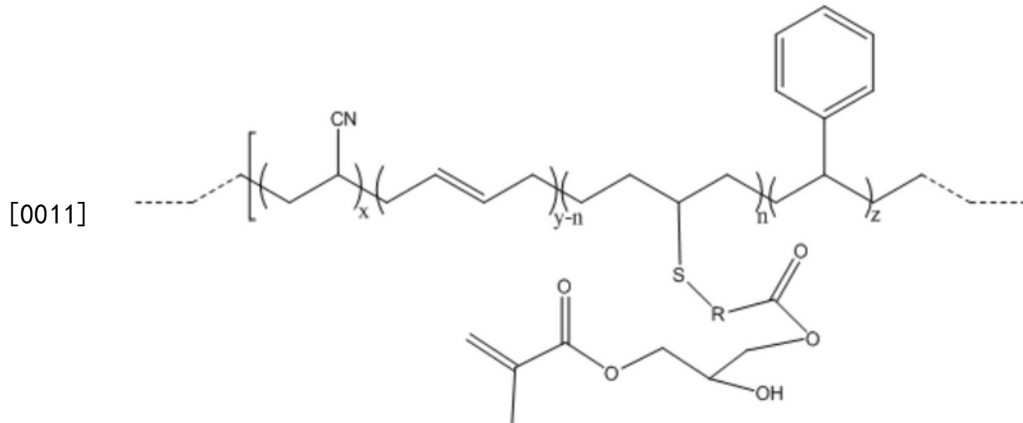
[0006] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,本发明提供的可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物具有较低的玻璃化转变温度和熔点,适用于FDM 3D打印成型;并且其与光敏树脂具有很好的相容性,还具有抗收缩性强的优点,适用于UV光固化3D打印成型。

[0007] 本发明的另一目的在于提供上述可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的制备方法。

[0008] 本发明的另一目的在于提供上述可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物在3D打印中的应用。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0010] 一种可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,所述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的结构式如下:



[0012] 其中 $x, y, z = 1 \sim 250$; $n = 1 \sim 200$, R为烷基;所述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的分子量为1000~50000。

[0013] 本发明对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂的化学结构进行改性,在聚合物的主链骨架结构引入支链结构,降低了树脂的玻璃化转变温度和熔点,提高了树脂的抗收缩性能,同时改善了树脂的流动性和力学性能。本发明提供的改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂可以实现熔融固化及UV光固化双重固化,适用于FDM 3D打印及UV 3D打印中。

[0014] 作为一种优选地技术方案, $x, y, z = 5 \sim 200$; $n = 10 \sim 180$, R为碳原子数为1~3的烷基;所述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的分子量为1500~20000。

[0015] 作为一种更为优选地技术方案, $x, y, z = 10 \sim 100$; $n = 100 \sim 150$, R为碳原子数为1~3的烷基;所述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的分子量为2000~10000。

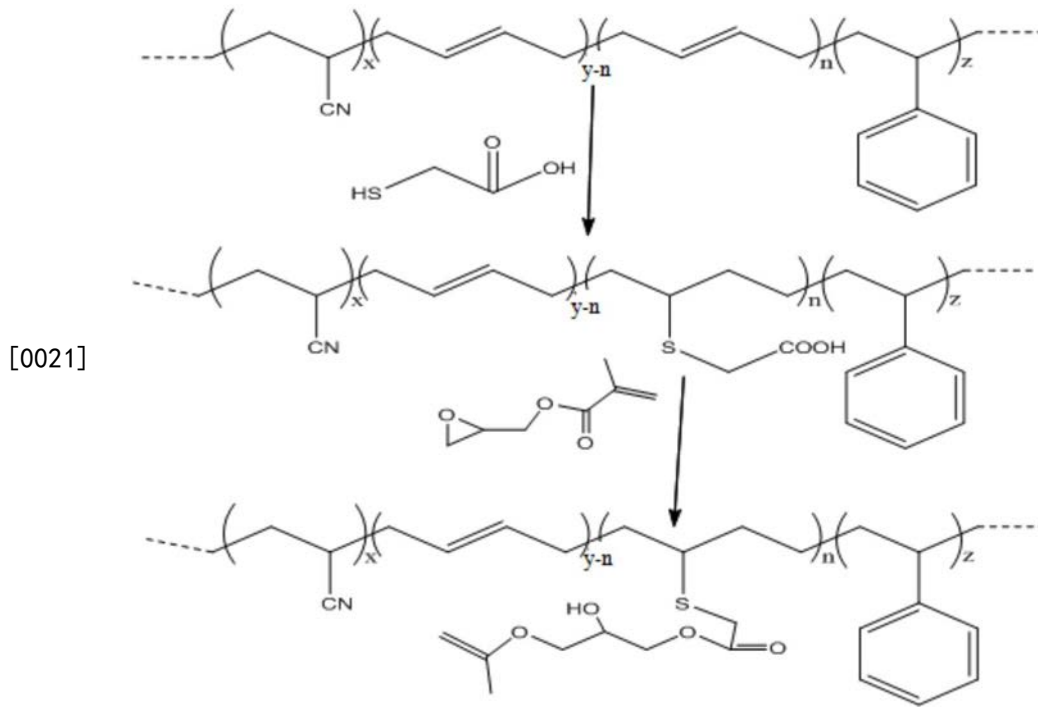
[0016] 本发明还提供了上述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的制备方法,所述改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物由如下质量份数的组分组成:

[0017] 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂25~60份、巯基化合物10~35份、甲基丙烯酸缩水甘油醚15~55份、抗氧剂0.1~1.0份、催化剂0.1~1份;

[0018] 其中,所述丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂中丁二烯的含量为5~50%。

[0019] 所述方法为:将丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、巯基化合物和抗氧剂加热至100~175℃反应1~24h,降温至100~130℃并加入催化剂和甲基丙烯酸缩水甘油醚反应1~24h即得改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。

[0020] 本发明中的化学反应过程如下:



[0022] 优选地,所述丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂中丁二烯的含量为15~30%。

[0023] 优选地,所述巯基化合物为巯基丙酸或巯基乙酸。

[0024] 优选地,所述催化剂为四丁基溴化铵和/或三苯基膦。

[0025] 上述可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物在3D打印中的应用也在本发明的保护范围之内。

[0026] 优选地,所述3D打印为FDM 3D打印或UV 3D打印。

[0027] 优选地,所述抗氧剂为Irganox 1010、Irganox 1076、Irganox 168亚磷酸二苯酯、亚磷酸三苯酯中的一种或几种。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0029] 本发明提供的可双重固化改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物具有较低的玻璃化转变温度和熔点,这降低了树脂在使用时的操作温度,将其应用在FDM 3D打印中具有成型温度低的优点。本发明提供的改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物与UV树脂具有较好的相容性,可以有效的增强光固化3D打印成型的强度,同时降低成型产品的收缩。本发明提供的改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物适用于3D打印技术中,尤其适用于FDM 3D打印和光固化3D打印。

[0030] 本发明改性后的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物具有较好的力学性能、流动性、抗收缩性和加工性能,将其用于3D打印中能够提高材料的成型精度,减少甚至避免拉丝、翘边等现象。

具体实施方式

[0031] 下面结合实例对本发明做进一步的说明,所举实例只用于解释本发明,但本发明要求保护的范围不局限于实例所表述的范围。

[0032] 实施例1 改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂1的制备

[0033] 将36.0g丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(丁二烯20%wt),25.0g巯基乙酸,0.5g抗氧

剂1010加热至160.0℃反应8.0小时,降温至120℃加入0.5g催化剂三苯基膦及38.0g甲基丙烯酸缩水甘油醚反应6.0小时,出料得改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂1。

[0034] 实施例2 改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂2的制备

[0035] 将31.0g丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(丁二烯25%wt),26.0g巯基乙酸,0.5g抗氧化剂1010加热至160.0℃反应12.0小时,降温至120℃加入0.5g催化剂三苯基膦及41.0g甲基丙烯酸缩水甘油醚反应8.0小时,出料得改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂2。

[0036] 实施例3 改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂3的制备

[0037] 将27.0g丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(丁二烯30%wt),28.0g巯基乙酸,0.5g抗氧化剂1010加热至160℃反应12.0小时,降温至120℃加入0.5g催化剂三苯基膦及43.0g甲基丙烯酸缩水甘油醚反应8.0小时,出料得改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂3。

[0038] 实施例4 改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂4的制备

[0039] 将44.0g丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(丁二烯18%wt),21.0g巯基乙酸,0.5g抗氧化剂1010加热至160℃反应12小时,降温至120℃加入0.5g催化剂三苯基膦及33.0g甲基丙烯酸缩水甘油醚反应8.0小时,出料得改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂4。

[0040] 实施例5 改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂5的制备

[0041] 将41.0g丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(丁二烯20%wt),22.0g巯基乙酸,0.5g抗氧化剂1010加热至160℃反应12小时,降温至120℃加入0.5g催化剂三苯基膦及35.0g甲基丙烯酸缩水甘油醚反应8小时,出料得改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂5。

[0042] 对实施例1~5改性得到的树脂进行性能测试,测试方法如下,测试结果见下表1。

[0043] (1) 玻璃化转变温度及熔点由DSC测试方法,设备Q2测试所得;

[0044] (2) 粘度由旋转粘度计按GB/T 22235-2008进行测试。

[0045] 表1 实施例1~5的改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂的性能测试

[0046]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
玻璃化转变温度/℃	80.0	75.0	73.0	78.0	79.0
熔点/℃	135	130	130	130	130
粘度 cps@150℃	85000	70000	68000	80000	80000

[0047] 由上表1可知,改性后的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂的玻璃化转变温度为70~80℃,熔点为130~135℃,粘度为68000~85000;相比之下,同等条件下未经改性的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂的玻璃化转变温度为90℃,熔点为180℃,而在150℃条件下未经改性的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂的粘度过大,无法检测。这表明,本发明改性后的玻璃化转变温度、熔点和粘度均得到了显著的降低。

[0048] 应用试验例一 UV光固化3D打印成型

[0049] 将实施例1~5改性得到的树脂用于UV光固化3D,3D打印成型配方如下,性能测试数据见下表2。

[0050] 实施例1~5得到的改性ABS树脂10%、TMPTA 30%、光引发剂TPO 5%、HEA 55%,将各组分混合均匀后,使用UV-XF 3D打印机进行打印。

[0051] 对经上述3D打印成型后的产品进行性能测试,并以未添加改性ABS树脂的配方作为对照例1,对照例1中TMPTA的用量为40%,其它组分与含量与其它各试验例相同;测试方法如下,测试结果见下表2。

[0052] (1) 弯曲强度

[0053] 按GB/T 9341-2008的方法进行测试;

[0054] (2) 收缩率

[0055] 在本实施例中,收缩率为计算成型产品体积与理论体积的差值与理论体积的比值。

[0056] 表2试验例1~5及对照例1的光固化3D打印成型产品的性能测试

[0057]

	试验例1	试验例2	试验例3	试验例4	试验例5	对照例1
弯曲强度MPa	50.0	55.0	57.0	60.0	55.0	30.0
收缩率%	3.0	3.5	3.2	3.0	3.3	5.0

[0058] 应用试验例二 FDM 3D打印成型

[0059] 将实施例1~5改性得到的树脂用于FDM 3D打印,3D打印成型产品的性能测试数据见下表3。

[0060] 对经上述3D打印成型后的产品进行性能测试,并以现有未经改性的ABS树脂替代改性ABS树脂作为对照例2;测试方法如下,测试结果见下表3。

[0061] (1) 弯曲强度

[0062] 按GB/T 9341-2008的方法进行测试。

[0063] 表3 试验例6~10及对照例2的FDM 3D打印成型产品的性能测试

[0064]

	试验例6	试验例7	试验例8	试验例9	试验例10	对比例2
成型温度/℃	150	150	150	150	150	180
弯曲强度 MPa	120.0	125.0	130.0	121.0	120.0	100.0