

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.020

选择性激光烧结用尼龙 12 粉末的回收利用^{*}袁春霞¹, 汪艳^{1,2}

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073; 2. 广东银禧科技股份有限公司, 广东东莞 523000)

摘要: 选择性激光烧结 (SLS) 工艺中回收的尼龙 (PA) 12 粉末 (旧粉) 的熔体流动性显著下降, 严重影响旧粉的回收利用。研究了 PA12 旧粉和新粉的性能差异, 然后分别以超支化树脂 Hyper HPN202, Hyper C100 和 Hyper C181 作为流变改性剂, 采用机械共混法对 PA12 旧粉进行增塑改性, 考察了各流变改性剂用量对其熔体流动性能、力学性能以及热性能等的影响。结果表明, Hyper HPN202, Hyper C100 和 Hyper C181 均能有效改善 PA12 旧粉的熔体流动性, PA12 旧粉的熔体流动速率 (MFR) 随着流变改性剂用量的增加而增大。Hyper HPN202 的改善效果最佳, 当其添加质量分数为 1% 时, PA12 旧粉的 MFR 增加 196.5%, 拉伸强度较未添加时有些许增加, 弯曲弹性模量和冲击强度较未添加时基本一致, 维卡软化温度提高 3.9%。

关键词: 尼龙 12; 流变改性剂; 机械共混法; 选择性激光烧结; 回收利用

中图分类号: TQ 322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0108-05

Recovery and Utilization of Nylon 12 Powders for Selective Laser Sintering

Yuan Chunxia¹, Wang Yan^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

2. Guangdong Silver Age Sci & Tech Co., Ltd., Dongguan 523000, China)

Abstract: The nylon (PA) 12 powders (old powders) recovered from selective laser sintering (SLS) process have a significant decrease in fluidity of the melt, which seriously influences the recovery and utilization of old powder. The performance differences between the old and new PA12 powders were studied, and then the hyperbranched resin Hyper HPN202, Hyper C100, Hyper C181 as a rheology modifier, the old PA12 powders were plasticized by mechanical blending method, and the influences of various rheology modifier dosage were investigated on the melt flow properties, mechanical properties and thermal properties. The results show that Hyper HPN202, Hyper C100 and Hyper C181 can effectively improve the melt flowability of old PA12 powders, and the melt flow rate (MFR) increases with the addition of the additive. The performance effect of Hyper HPN202 is best, when the addition is 1%, the MFR increases by 196.5%, the tensile strength has a little increase, the bending elastic modulus and impact strength have no change contrast to having no addition, Vicat softening temperature increases by 3.9%.

Keywords: nylon 12; rheological modifier; mechanical blending; selective laser sintering; recycling

3D 打印技术被称为“具有工业革命意义的制造技术”^[1]。选择性激光烧结 (SLS) 是应用最广泛的 3D 打印技术之一^[2-3]。它是一种以激光作为可控热源, 将粉末材料烧结成实体制件的实体自由成型技术^[4]。可用于 SLS 技术的材料有很多, 主要分为以下几类: 金属基合成材料^[5-6]、陶瓷基合成材料^[7-8]、铸造砂^[9]、高分子粉末^[10-11]。尼龙 (PA) 是一种半结晶性聚合物, 具有良好的耐磨性, 热稳定性和力学性能。在 PA 产品中, 尼龙 12 (PA12) 的熔融温度最低, 约为 178℃, 吸水率和成形收缩率都较小, 是当前 SLS 打印塑料功能件的理想材料, 并占据了目前 SLS 高分子粉末材料市场的 95% 以上^[12]。在 SLS 成型的过程中, 为了防止 PA12 粉末烧结件的

翘曲变形, 需要在机台上对粉末进行预热处理。预热温度一般在 170℃左右, 接近 PA12 的熔融温度, 在烧结过程中 PA12 会发生老化。这种老化效应会导致粉末性能的改变。多次烧结后的粉末重新用于 SLS 成型制品会出现严重的“橘皮”现象, 使得烧结制品不能得以使用。为了节约成本, 有必要对 PA12 粉末的回收利用进行研究。

T. J. Choren 等^[13]研究了 SLS 过程中 PA 粉末的老化, 对熔体流动速率 (MFR) 进行了测定。当 MFR 从 50 g/(10 min) 降到 20 g/(10 min) 时, 烧

^{*} 广东省引进创新创业团队计划项目 (2013C071)

联系人: 汪艳, 教授, 主要从事 3D 打印高分子材料研究

收稿日期: 2017-07-14

结得到的制品有明显的收缩并且表面光洁度降低。D. T. Pham 等^[14]对用于 SLS 成型的 PA 粉末进行了研究,对新 PA 粉末和回收的 PA 粉末性能进行了比较分析,回收后的粉末分子量增大,流动性下降。K. Dotchev 等^[15]对 PA12 粉末的重复利用进行了一系列的实验,采取了旧粉混新粉的方法来改善制品表面“橘皮”现象的产生。

在 SLS 成型中,高分子粉末的运动方式主要是黏性流动。高分子粉末的熔体黏度是决定其能否烧结的一个重要参数。采用新旧粉混合的方法对旧粉进行回收利用,新粉的添加量大,成本高,实际的应用价值不大。笔者通过改善 PA12 旧粉的熔体流动性,来达到旧粉回收利用的目的。通过添加流变改性剂改善旧粉的熔体流动性,较新旧粉混合的方法,其成本低,添加量少,实际应用价值更大。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA12 旧粉、PA12 新粉:华科三维科技有限公司;
超支化聚酰胺树脂:Hyper HPN202,工业品,武汉超支化树脂科技有限公司;

超支化聚酯树脂:Hyper C100, Hyper C181,工业品,武汉超支化树脂科技有限公司;

无水乙醇:分析纯,武汉格奥化学技术有限公司。

1.2 主要设备和仪器

电子天平:J/2500 型,上海精密科学仪器有限公司;

真空干燥箱:DZ-IBC 型,天津泰斯特仪器有限公司;

快速研磨机:KNM 型,湘潭市仪器仪表有限公司;

热压机:R-3221 型,武汉启恩科技发展有限公司;

电子数显卡尺:K14M2391148 型,桂林广陆数字测控股份有限公司;

电子式万能试验机:GP-TS2000S 型,深圳高品检测设备有限公司;

缺口制样机:XOS-Y 型,承德市精密试验机有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22 型,承德试验机有限责任公司;

热变形维卡试验机:ZWK 1302-A 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

液晶显示 MFR 测定仪:SRZ-400D 型,长春市智能仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

分别称取适量的 Hyper HPN202, Hyper C100 和 Hyper C181,并将其添加盛有 50 mL 无水乙醇的烧杯中,不断搅拌使其完全溶解。再倒入装有 100 g PA12 旧粉的烧杯中,不断搅拌至两者完全混合均匀。经过干燥、研磨、过筛,得到改性后的 PA12 旧粉。

利用热压机对 PA12 新粉、PA12 旧粉和改性后的 PA12 旧粉进行热压成型,制备力学性能、热性能测试试样。上下模的热压温度均为 190℃;热压压力为 10 MPa。

1.4 性能测试

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试;

弯曲弹性模量按 GB/T 9341-2008 测试;

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试。

2 结果和讨论

2.1 PA12 新粉和旧粉的性能比较

PA12 新粉和 PA12 旧粉性能比较列于表 1。

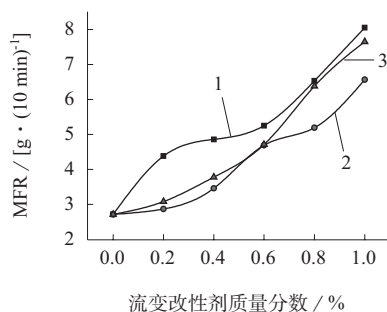
表 1 PA12 新粉和 PA12 旧粉性能比较

项目	PA12 新粉	PA12 旧粉
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	30.650	2.716
拉伸强度/MPa	40.549	41.271
弯曲弹性模量/GPa	2.099	2.598
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	9.166	9.988
维卡软化温度/℃	138.2	142.2

从表 1 可以看出,PA12 新粉、旧粉的 MFR 分别为 30.650,2.716 g/(10 min),与 PA12 新粉的 MFR 相比,PA12 旧粉的 MFR 下降了 91.1%,PA12 旧粉的熔体流动性远低于 PA12 新粉。PA12 旧粉的拉伸强度、弯曲弹性模量、冲击强度和维卡软化温度分别为 41.271 MPa,2.598 GPa,9.988 kJ/m² 和 142.2℃,分别略高于新粉的 40.549 MPa,2.099 GPa,9.166 kJ/m² 和 138.2℃,分别提高了 1.8%,23.8%,9.0% 和 2.9%。PA12 粉末的 SLS 成型过程中氧的含量很低,而且要进行 170℃的预热处理,防止烧结件的翘曲变形。PA12 在烧结的过程中发生缩合,分子量增大,从而导致熔体流动性变差,但力学性能和热性能变化不大,甚至略优于新粉。

2.2 流变改性剂对 PA12 旧粉 MFR 的影响

PA 12 旧粉的 MFR 与流变改性剂用量的关系曲线如图 1 所示。



1—Hyper HPN202; 2—Hyper C100; 3—Hyper C181

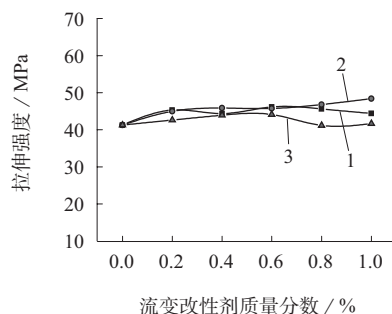
图1 PA12旧粉的MFR与流变改性剂用量的关系曲线

由图1可以看出,三种流变改性剂均能显著地改善PA12旧粉的熔体流动性,改善效果均随着流变改性剂添加量的增加而增大,其中Hyper HPN202的改善效果最好。未添加流变改性剂时PA12旧粉的MFR为2.716 g/(10 min),当添加Hyper HPN202的质量分数为1%时,MFR从未添加时的2.716 g/(10 min)提高到8.054 g/(10 min),提高了196.5%;其次是Hyper C181,当添加Hyper C181的质量分数为1%时,MFR从未添加时的2.716 g/(10 min)提高到7.650 g/(10 min),提高了181.7%;效果最差的是Hyper C100,当添加Hyper C100的质量分数为1%时,MFR从未添加时的2.716 g/(10 min)提高到6.567 g/(10 min),提高了141.8%。三种流变改性剂均为超支化聚合物,分子尺寸小,大量短支链存在,具有较低的均方旋转半径。由于超支化聚合物分子链本身以及分子间缠结极少,相互作用小,具有低的熔体黏度特性,因此添加到PA12粉末中能有效地提高其熔体流动性。Hyper HPN202为超支化聚酰胺树脂,PA12也为聚酰胺类聚合物,两者能更好地相容。因此三种流变改性剂中Hyper HPN202对PA12旧粉的熔体流动性改善的效果最好。

2.3 流变改性剂对PA12旧粉拉伸强度的影响

PA12旧粉的拉伸强度与流变改性剂用量的关系曲线如图2所示。

由图2可以看出,当添加流变改性剂的质量分数为1%时,三种流变改性剂均对PA12旧粉的拉伸强度有些许提高,但变化不大,提高大约1~7 MPa,其中Hyper C100的改性效果更好。未添加流变改性剂时PA12旧粉的拉伸强度为41.271 MPa,当添加Hyper HPN202的质量分数为0.6%时,PA12旧粉的拉伸强度达到最大值,从未添加时的41.271 MPa提高至46.158 MPa,提高



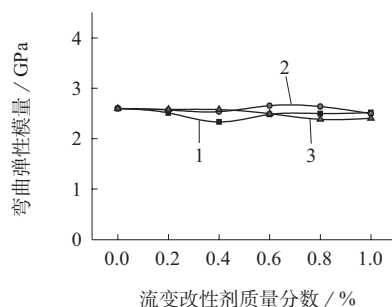
1—Hyper HPN202; 2—Hyper C100; 3—Hyper C181

图2 PA12旧粉的拉伸强度与流变改性剂用量的关系曲线

11.8%;当添加Hyper C100的质量分数为1%时,拉伸强度达到最大值,从未添加时的41.271 MPa提高至48.391 MPa,提高17.2%。Hyper C181较上述两种流变改性剂的效果差,当添加Hyper C181的质量分数为0.6%时,拉伸强度达到最大值,从未添加时的41.271 MPa提高至44.097 MPa,提高6.8%。三种流变改性剂均为超支化树脂,既含有有机基团,其表面又含有大量未反应的官能团,能与PA12中的氨基和酰胺基团作用,又能与长分子链相互作用起到偶联的功效,保证PA12分子间能有较大的分子间作用力,因此在拉伸强度上三种流变改性剂的添加均有些许提高。

2.4 流变改性剂对PA12旧粉弯曲弹性模量的影响

PA12旧粉的弯曲弹性模量与流变改性剂用量的关系曲线如图3所示。



1—Hyper HPN202; 2—Hyper C100; 3—Hyper C181

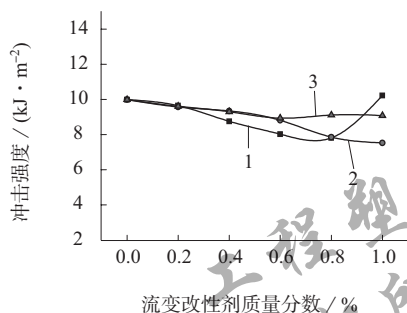
图3 PA12旧粉的弯曲弹性模量与流变改性剂用量的关系曲线

由图3可以看出,添加三种流变改性剂使PA12旧粉的弯曲弹性模量稍有降低,但影响不大。未添加流变改性剂时PA12旧粉的弯曲弹性模量为2.598 GPa。随着Hyper HPN202用量的增加,PA12旧粉的弯曲弹性模量呈现先下降后上升的趋势,当添加质量分数为0.4%时,PA12旧粉的弯曲弹性模量从未添加时的2.598 GPa降至2.330 GPa,下降10.3%;但添加质量分数1%时,弯曲弹性模

量又提高至 2.519 GPa,与未添加时基本持平。相比 Hyper HPN202, Hyper C100 的改性效果略好一些,随着 Hyper C100 用量的增加,PA12 旧粉的弯曲弹性模量呈现先下降后上升再下降的趋势,当添加 Hyper C100 的质量分数为 0.6% 时,弯曲弹性模量从未添加时的 2.598 GPa 提高至 2.655 GPa,提高 2.2%;添加质量分数为 1% 时,弯曲弹性模量为 2.495 GPa,相比未添加时的 2.598 GPa,下降 4.0%。添加 Hyper C181 时 PA12 旧粉的弯曲弹性模量略微下降,当添加质量分数为 0.8% 时,弯曲弹性模量达到最低值,从未添加时的 2.598 GPa 下降至 2.383 GPa,下降 8.3%。

2.5 流变改性剂对 PA12 旧粉冲击强度的影响

PA12 旧粉的冲击强度与流变改性剂用量的关系曲线如图 4 所示。



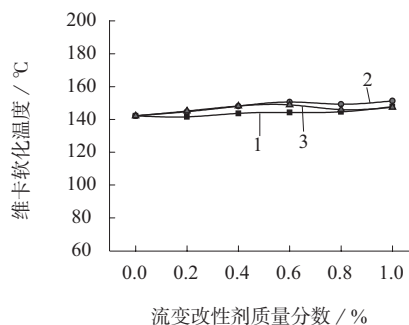
1—Hyper HPN202 ; 2—Hyper C100 ; 3—Hyper C181

图4 PA12 旧粉的冲击强度与流变改性剂用量的关系曲线

从图 4 可以看出,随着 Hyper C100 和 Hyper C181 添加量的增加,PA12 旧粉的冲击强度逐渐下降。未添加流变改性剂时 PA12 旧粉的冲击强度为 9.988 kJ/m^2 ,当添加 Hyper C100 质量分数为 1% 时,PA12 旧粉的冲击强度从未添加时的 9.988 kJ/m^2 降至 7.532 kJ/m^2 ,下降了 24.6%;当添加 Hyper C181 质量分数为 1% 时,PA12 旧粉的冲击强度从未添加时的 9.988 kJ/m^2 降至 9.086 kJ/m^2 ,下降了 9.0%;Hyper C181 的改性效果优于 Hyper C100。对于 Hyper HPN202,随着其添加量的增加,PA12 旧粉的冲击强度呈现先降低后增加的趋势,当添加质量分数为 0.8% 时,PA12 旧粉的冲击强度从未添加时的 9.988 kJ/m^2 降至 7.813 kJ/m^2 ,下降了 21.8%;当添加质量分数为 1% 时,PA12 旧粉的冲击强度为 10.225 kJ/m^2 ,基本与没添加时保持一致。三种流变改性剂表面大量官能团的存在使得 PA12 分子间的作用力增强,致使材料变脆,冲击强度有所下降。

2.6 流变改性剂对 PA12 旧粉维卡软化温度的影响

PA12 旧粉的维卡软化温度与流变改性剂用量的关系曲线如图 5 所示。



1—Hyper HPN202 ; 2—Hyper C100 ; 3—Hyper C181

图5 PA12 旧粉的维卡软化温度与流变改性剂用量的关系曲线

从图 5 可以看出,随着 Hyper HPN202, Hyper C100 和 Hyper C181 添加量的增加,PA12 旧粉的维卡软化温度变化不大,有些许增加。未添加流变改性剂时 PA12 旧粉的维卡软化温度为 142.2°C ,当添加 Hyper HPN202, Hyper C100 和 Hyper C181 的质量分数均为 1% 时,PA12 旧粉的维卡软化温度从未添加时的 142.2°C 分别提高至 147.8°C , 151.3°C 和 147.4°C ,分别提高 3.9%,6.4%,4.7%。这是由于三种流变改性剂能够起到偶联的作用,保证 PA12 分子间有较大的作用力,提高了材料的耐热性。

3 结论

以超支化树脂 Hyper HPN202, Hyper C100 和 Hyper C181 作为流变改性剂,对不能再次烧结的 PA12 旧粉进行增塑改性,以达到能够回收利用的目的。结果表明:

(1) Hyper HPN202, Hyper C100 和 Hyper C181 三种流变改性剂均能显著地改善 PA12 旧粉的熔体流动性, MFR 随着添加量的增加而增大,在添加质量分数均为 1% 时, MFR 分别增加了 196.5%, 141.8% 和 181.7%。其中以 Hyper HPN202 的改善效果最佳。

(2) 当添加三种流变改性剂的质量分数均为 1% 时,以 Hyper HPN202 对 PA12 旧粉力学性能的改善效果最好,其拉伸强度较未添加时有些许增加,弯曲弹性模量和冲击强度与未添加时基本一致。

(3) 添加三种流变改性剂均能够使 PA12 旧粉的热性能有些许增加,当添加 Hyper HPN202, Hyper C100 和 Hyper C181 的质量分数均为 1% 时,PA12 旧粉的维卡软化温度分别提高 3.9%,6.4% 和 4.7%。

(4) 由于 PA12 旧粉与 PA12 新粉相比,在力学性能和热性能上差别不大,甚至旧粉会略优于新粉,高分子粉末材料的熔体流动性是决定其能否烧结的一个重要参数,因此三种流变改性剂均有利于 PA12 旧粉的回收利用,综合考虑,以 Hyper HPN202 的改善效果最佳。

参考文献

- [1] 李小丽,马剑雄,李萍,等. 3D 打印技术及应用趋势[J]. 自动化仪表,2014,35(1):1-5.
Li Xiaoli, Ma Jianxiong, Li Ping, et al. 3D printing technology and application trends[J]. Automation Instruments, 2014, 35 (1):1-5.
- [2] Franco A, Lanzetta M, Romoli L. Experimental analysis of selective laser sintering of polyamide powders:an energy perspective[J]. Journal of Cleaner Production, 2010, 18(16-17):1 722-1 730.
- [3] 史玉升,闫春泽,魏青松,等. 选择性激光烧结 3D 打印用高分子复合材料[J]. 中国科学: 信息科学, 2015, 45(2):204-211.
Shi Yusheng, Yan Chunze, Wei Qingsong, et al. Polymer based composites for selective laser sintering 3D printing technology[J]. Scientia Sinica:Informationis, 2015, 45(2):204-211.
- [4] Shirazi S F S, Gharekhani S, Mehrali M, et al. A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering:selective laser sintering and inkjet 3D printing[J]. Science & Technology of Advanced Materials, 2015, 16(3)[doi:https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/033502].
- [5] 肖伟强,余欢,徐志峰. 选择性激光烧结技术的发展概况及展望[J]. 国外金属加工, 2005, 26(2):8-12.
Xiao Weiqiang, Yu Huan, Xu Zhifeng. Development overview and prospect of selective laser sintering[J]. Journal of International Metal Working, 2005, 26(2):8-12.
- [6] Kruth J P, Kumar S, Van V J. Study of laser-sinterability of ferro-based powders[J]. Rapid Prototyping Journal, 2005, 11(5):287-292.
- [7] 韩召,曹文斌,林志明,等. 陶瓷材料的选区激光烧结快速成型技术进展[J]. 无机材料学报, 2004, 19(4):705-713.
Han Zhao, Cao Wenbin, Lin Zhiming, et al. Progress on rapid prototyping of ceramic parts by selective laser sintering[J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(4):705-713.
- [8] 姜凯译,郭艳玲,刘祥. 选择性激光烧结用原材料研究进展[J]. 材料开发与应用, 2010, 25(5):78-81.
Jiang Kaiyi, Guo Yanling, Liu Xiang. Research status of the raw material for selective laser sintering[J]. Development and Application of Materials, 2010, 25(5):78-81.
- [9] Evans R S, Bourell D L, Beaman J J, et al. Rapid manufacturing of silicon carbide composites[J]. Rapid Prototyping Journal, 2005, 11(1):37-40.
- [10] 汪艳. 选择性激光烧结高分子材料及其制件性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
Wang Yan. Study on the polymer materials of selective laser sintering and the properties of sintered parts[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2005.
- [11] Gill T J, Hon K K-B. Experimental investigation into the selective laser sintering of silicon carbide polyamide composites[J]. Proceedings of Institution of Mechanical Engineering, 2004, 218:1 249-1 255.
- [12] Wang Gexia, Wang Pingli, Zhen Zhichao et al. Preparation of PA12 microspheres with tunable morphology and size for use in SLS processing[J]. Materials & Design, 2015, 87:656-662.
- [13] Gornet T J, Davis K R, Starr T L, et al. Characterisation of selective laser sintering materials to determine process stability[C]// Solid Freeform Fabrication Symposium. Austin, TX:[publisher unknown], 2002:546-553.
- [14] Pham D T, Dotchev K D, Yusoff W A Y. Deterioration of polyamide powder properties in the laser sintering process[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C, Journal of Mechanical Engineering Science, 2008, 222(11):2 163-2 176.
- [15] Dotchev K, Yusoff W. Recycling of polyamide 12 based powders in the laser sintering process[J]. Rapid Prototyping Journal, 2009, 15(3):192-203.

5 个高新项目落户西中岛新材料产业园

9月14日,位于大连长兴岛经济区的西中岛石化产业园区正式启动建设化工新材料园,首批5个具有世界先进水平的高新技术类项目同时签约入园,总投资规模3.9亿元,达产后年产值可超过10亿元。

西中岛化工新材料产业园规划面积47万m²,以发展高性能树脂、特种橡胶、功能型膜材料等高端化工新材料产业为主,通过引进高新化工新材料技术型企业,生产填补国内空白、替代进口的高端新材料项目,打造国内知名、世界一流的化工新材料产业园,推动大连石化产业结构转型升级,形成规模化的新材料产业集群。

此次签约入园的有高档着色剂及相关产品项目、甘氨酸

乙酯盐酸项目、聚乙烯醇材料项目、稀土光电功能材料项目、超高分子量聚乙烯项目等5个化工新材料项目,均属国家鼓励类、高新技术类项目。

其中,超高分子量聚乙烯项目采用世界领先技术生产具有超高性能的工程塑料,应用领域广泛,国内外行业市场需求较大。该项技术填补了国内空缺,有较强的市场竞争力;稀土光电功能材料项目采用专利技术生产,为高新技术产业类项目,其产品是国家战略性新兴产业重点产品,市场前景广阔;高档着色剂及相关产品项目是西中岛园区承接的第一个长江沿线搬迁转型升级的化工类项目,对于助推江苏、辽宁对口合作,承接长江沿线优质化工项目搬迁转移、转型升级具有示范意义。
(辽宁日报)