



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103992548 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201410183187. 3

B29B 9/06(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 04. 30

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国科学院化学研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北一街 2 号

CN 101072823 A, 2007. 11. 14,
EP 2328970 A1, 2011. 06. 08,
CN 102438798 A, 2012. 05. 02,
CN 102666710 A, 2012. 09. 12,
WO 2005047375 A1, 2005. 05. 26,
CN 102675720 A, 2012. 09. 19,

(72) 发明人 岳二林 张文娟 杨文泓 杜世振
孙文华 马永梅 赵宁 董金勇
李春成 符文鑫 林学春

审查员 谭磊

(74) 专利代理机构 北京庆峰财智知识产权代理
事务所(普通合伙) 11417
代理人 刘元霞 谢蓉

(51) Int. Cl.

C08L 23/06(2006. 01)
C08K 13/06(2006. 01)
C08K 9/04(2006. 01)
C08K 9/06(2006. 01)
C08K 7/00(2006. 01)
C08K 3/04(2006. 01)
C08K 3/36(2006. 01)
C08K 3/22(2006. 01)
C08K 3/34(2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种用于 3D 打印的改性低密度聚乙烯纳米
复合材料及其制备方法

(57) 摘要

一种 3D 打印改性低密度聚乙烯材料,其重量
份组成如下:低密度聚乙烯 80-95 份,无机纳米粒
子填料 1-10 份,偶联剂 1-5 份,增韧剂 5-10 份,抗
氧化剂 1-5 份;本发明的改性低密度聚乙烯材料
具有很好的熔融粘度、流动性、耐热性、耐磨损性,
使低密度聚乙烯纳米复合材料更加符合 3D 打印
材料的特点,并在使其在 3D 打印技术中具有广阔
的应用前景。

1. 复合材料在 3D 打印中的用途,其特征在於所述复合材料包含按重量份计为如下量的组分:

低密度聚乙烯	80-95 份,
纳米无机填料	10-15 份,
增韧剂	5-10 份。

2. 根据权利要求 1 的用途,其特征在於:所述纳米无机填料为碳纳米管、二氧化硅、二氧化钛或碳化硅;所述增韧剂为聚丙烯酸酯或聚酯。

3. 根据权利要求 1 的用途,其特征在於:所述复合材料还包含抗氧化剂。

4. 根据权利要求 1 的用途,其特征在於:所述复合材料还包含偶联剂。

5. 根据权利要求 4 的用途,其特征在於:所述偶联剂为钛酸酯或硅烷。

6. 根据权利要求 4 的用途,其特征在於:偶联剂的用量为 1-5 份。

7. 一种 3D 打印方法,其特征在於使用复合材料,其中所述复合材料包含按重量份计为如下量的组分:

低密度聚乙烯	80-95 份,
纳米无机填料	10-15 份,
增韧剂	5-10 份。

8. 根据权利要求 7 的方法,其特征在於:所述纳米无机填料为碳纳米管、二氧化硅、二氧化钛或碳化硅;所述增韧剂为聚丙烯酸酯或聚酯。

9. 根据权利要求 7 的方法,其特征在於:所述复合材料还包含抗氧化剂。

10. 根据权利要求 7 的方法,其特征在於:所述复合材料还包含偶联剂。

11. 根据权利要求 10 的方法,其特征在於:所述偶联剂为钛酸酯或硅烷。

12. 根据权利要求 10 的方法,其特征在於:偶联剂的用量为 1-5 份。

一种用于 3D 打印的改性低密度聚乙烯纳米复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改性低密度聚乙烯纳米复合材料及其制备方法,具体涉及一种用于 3D 打印的改性低密度聚乙烯纳米复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 低密度聚乙烯 (LDPE) 为乳白色圆珠形颗粒,无毒、无味、无臭,表面无光泽,密度为 0.916-0.930g/cm³。它是高压下由乙烯自由基聚合获得的合成树脂,故又称“高压聚乙烯”。由于分子链中含有较多的长短支链,因此产品密度较小,柔软,耐低温性、耐冲击性较好;具有良好的化学稳定性,除耐强氧化酸外,一般情况下耐酸、碱、盐类的腐蚀作用,具有优异的电绝缘性能,水蒸气透过率低,流动性好,具有良好的成型加工性能,适合注塑、挤塑、吹塑、旋转成型、涂覆、发泡工艺、热成型、热风焊、热焊接等热塑性成型加工的各种工艺。

[0003] 3D 打印技术主要包括 SLA、FDM、SLS、LOM 等工艺。其中熔融沉积成型技术 (FDM) 和选择性激光烧结 (SLS) 技术都使用热塑性塑料作为基本的 3D 打印材料。

[0004] 虽然低密度聚乙烯 (LDPE) 具有良好的延伸性、电绝缘性、化学稳定性、加工性能和耐低温性 (可耐 -70℃) 等优异的性能,但也存在很多不足:机械强度、隔湿性、隔气性和耐溶剂性较差,分子结构不够规整,结晶度 (55-65%) 低,结晶熔点 (108-126℃) 也较低。

[0005] 此外,近年来,纳米材料已经广泛应用于许多领域。

[0006] CN1433443A 涉及一种形成在聚合物基质中嵌入纳米纤维的复合体的方法,该方法包括在塑性基质中混入纳米纤维以形成团聚体,和通过使团聚体处于流体动力应力下而均匀地分布纳米纤维;所述流体动力应力使所述团聚体分裂开,结合进行额外的延伸流动用来实现小直径和排列。所得复合体可以用熔凝沉积 (FDM) 成型,其中将一卷纳米纤维增强的聚合物用作 FDM 工艺的导线原料。在该过程中,纳米纤维复合线 (直径约为 2 毫米) 经过毫米尺寸的模头挤出,产生成排的复合线制成片材和 3D 部件。该专利中所用的原料为纳米纤维增强的聚合物线材。其缺点在于:纳米纤维复合线的 FDM 非常复杂,不易处理。

[0007] CN1812878A 涉及一种适于 3D 印刷的粉末,该粉末包括热塑性颗粒物和粘合剂颗粒物的共混物,其中泛泛地提及所述热塑性颗粒物可选自聚烯烃。该专利的粉末在用于 3D 印刷时,需要使用溶剂。因此,CN1812878A 的 3D 打印体系是液体组合物,其缺点在于需要使用在许多情况下对人类和环境有害的溶剂或分散剂,且操作复杂,不易均匀分散或溶解。

[0008] CN102093646B 涉及一种用于 3D 打印快速成型的材料及其制备方法,快速成型材料包括改性粉末材料 A 和粘结剂 B,其中:改性粉末材料 A 的制备:将粉末材料与第一溶剂加入到球磨机或研磨机中研磨,得到粉末材料预处理料;将表面活性剂,润滑剂,有机树脂逐次加入到第二溶剂中,搅拌分散 2-3h,得到改性液;将粉末材料预处理料与改性液混合,放入研磨机中,常温混合研磨,干燥,研磨粉碎,得到改性粉末材料 A;使用时,1 份改性粉末材料 A 与 0.01-0.07 份粘结剂 B 配用。该专利所用的 3D 成型体系为溶液体系,其缺点在于

需要对材料进行研磨和改性,操作复杂。

[0009] US2004/0232583A1 涉及一种制造三维物体的方法,其包括:a) 提供一个粉状基材层;b) 在所述基材的一个或多个区域上选择性施加至少一种微波吸收性第一敏感物质;c) 用微波辐射处理所述层至少一次。其中泛泛地提及可使用选自聚酯、聚氯乙烯、聚缩醛、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、PMMI、PMMA、离聚物、聚酰胺、共聚酯、共聚酰胺、三元共聚物、ABS 或其混合物的聚合物。US2004/0232583A1 没有提及对聚乙烯进行改性,以使其适于 3D 印刷。

[0010] 现有技术均未提及对低密度聚乙烯进行改性以使得适于 3D 印刷。因此,本发明的目的是针对目前低密度聚乙烯 LDPE 存在耐热性不高,硬度低,容易屈服变形等缺点,提出一种改进低密度聚乙烯的热力学性能的方法。通过加入适量的纳米无机填料、偶联剂及增韧剂等以改善材料的熔融粘度、流动性、耐热性、耐磨损性等,从而使得其适用于 3D 打印技术。

发明内容

[0011] 本发明一种 3D 打印改性低密度聚乙烯纳米复合材料,其特征包含按重量份计为如下量的组分:

[0012] 低密度聚乙烯 80-95 份,

[0013] 纳米无机填料 10-15 份,

[0014] 增韧剂 5-10 份。

[0015] 其中所述低密度聚乙烯可商购获得,其分子量为 5-50 万,密度在 0.916-0.930g/cm³之间。低密度聚乙烯的用量为 80-95 份,例如为 82-95 份、85-95 份、85-90 份。

[0016] 所述的纳米无机填料选自碳纳米管、纳米二氧化硅,纳米二氧化钛和纳米碳化硅。所述碳纳米管具有径向尺寸为纳米量级(1-100nm),轴向尺寸为微米量级、管两端具有富勒烯半球封口的碳结构。所述二氧化硅的粒度为纳米级别(1-100nm)。所述二氧化钛的粒度为纳米级别(1-100nm)。所述碳化硅的粒度为纳米级别(1-100nm)。所述纳米无机填料的用量为 10-15 份,例如为 10-14 份、10-13 份、10-12 份。

[0017] 所述的增韧剂选自聚丙烯酸酯和聚酯。所述聚酯例如为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)或聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)。所述聚(甲基)丙烯酸酯可为聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸丙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯、聚(甲基)丙烯酸环己酯等。所述增韧剂的用量为 5-10 份,例如为 5-9 份、5-8 份、5-7 份。

[0018] 在优选实施方案中,所述改性低密度聚乙烯纳米复合材料包含抗氧化剂。所述的抗氧化剂可选自常规抗氧剂,例如抗氧剂 1010:四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯;抗氧剂 1096:IRGANOX B-1096,其为主抗氧剂 1098(N,N'-双-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基)己二胺)与亚磷酸酯类抗氧剂的互配物;抗氧剂 168:三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯。抗氧化剂的用量为 1-5 份,例如为 1-4 份、1-3 份。

[0019] 在优选实施方案中,本发明 3D 打印改性低密度聚乙烯纳米复合材料还可进一步包含偶联剂。所述偶联剂选自钛酸酯和硅烷。钛酸酯可为异丙基三(异硬脂酰基)钛酸酯、

异丙基三（焦磷酸二辛酯）钛酸酯或二（二辛基焦磷酸基）含氧乙酸酯钛，优选为异丙基三（异硬脂酰基）钛酸酯。所述硅烷优选为 KH-550 型硅烷偶联剂。所选偶联剂可降低合成树脂熔体的粘度，改善填充剂的分散度以提高加工性能，进而使制品获得良好的表面质量及机械、热和电性能。偶联剂的用量为 1-5 份，例如为 1-4 份、1-3 份。

[0020] 在一个优选实施方案中，本发明涉及一种 3D 打印改性低密度聚乙烯纳米复合材料，其特征在于其由按重量份计为如下量的组分构成：

[0021]

低密度聚乙烯	80-95份，
纳米无机填料	10-15份，
偶联剂	1-5份，
增韧剂	5-10份，
抗氧化剂	1-5份。

[0022] 本发明还涉及一种制备本发明的用于 3D 打印的改性低密度聚乙烯纳米复合材料的方法，其特征在于：将各组分挤出造粒。具体地，可首先将各组分混合，然后挤出造粒。

[0023] 本发明人令人惊讶地发现，如果先将纳米无机填料与偶联剂溶液混合，然后将所得的混合物在干燥后与本发明复合材料的其他组分混合，并将所得的混合物挤出造粒，由此获得纳米材料均匀分散的复合材料，且所得复合材料的粘合性优异，非常适于 3D 打印。

[0024] 因此，在特别优选的实施方案中，本发明的复合材料通过包括如下步骤的方法制备：

[0025] 1) 将偶联剂溶于分散介质中，制成偶联剂溶液；

[0026] 2) 将步骤 1) 中所得的偶联剂溶液滴入到纳米无机填料中，搅拌均匀，然后干燥；

[0027] 3) 将步骤 2) 中所得的产物与低密度聚乙烯、增韧剂、抗氧化剂混合；

[0028] 4) 将步骤 3) 中所得的物料挤出造粒。

[0029] 该方法的优点是能使纳米无机填料与偶联剂充分混合均匀，使二者结合紧密，从而改善材料的分散性和粘合性。

[0030] 步骤 1) 中的分散介质可为无水乙醇。步骤 1) 中所得的偶联剂溶液浓度可为 1-2%。

[0031] 步骤 2) 中的搅拌可在行星球磨机中进行。当在行星球磨机中进行时，其转速为 200r/min。

[0032] 步骤 3) 中的混合可在高速混合机中进行。

[0033] 步骤 4) 的挤出造粒可借助双螺杆挤出机中或单螺杆挤出机进行。挤出工艺参数：挤出机各段的温度范围为进料段 150-160℃、熔融段 160-170℃、均化段 170-180℃、挤出段 180-190℃，主机转速为 200r/min。

[0034] 优选地，所述制备工艺如下：

[0035] 1) 首先将偶联剂溶于无水乙醇中，制成浓度为 1-2% 的偶联剂溶液；

[0036] 2) 将配好的偶联剂溶液滴入到纳米无机填料中，在转速为 200r/min 的行星球磨机中搅拌 24h，取出后在 80℃ 烘箱中烘 12h；

[0037] 3) 将制备好的纳米无机填料与低密度聚乙烯、增韧剂, 抗氧化剂分别加入到高速混合机中混合均匀;

[0038] 4) 将步骤 3) 混合均匀后的物料加入双螺杆挤出机中挤出造粒, 从而获得改性低密度聚乙烯纳米粒料。挤出工艺参数: 挤出机各段的温度范围为进料段 150-160℃、熔融段 160-170℃、均化段 170-180℃、挤出段 180-190℃, 主机转速为 200r/min。

[0039] 为了进行测试, 还将在步骤 4) 中所得的粒料经注塑机注塑成标准试样。注塑工艺参数: 注塑机各段的温度范围为加料段 140-150℃、压缩段 150-160℃、均化段 160-170℃, 注塑压力 40MPa; 注射速度(表速) 为 40%; 注射时间 4s; 冷却时间 11s。

[0040] 在本发明的一个方面中, 本发明涉及本发明复合材料在 3D 打印中的用途。

[0041] 在本发明的另一方面中, 本发明涉及一种 3D 打印方法, 其特征在于: 使用本发明的复合材料。

[0042] 本发明突出的特点在于:

[0043] 1. 本发明实现了将纳米无机粒子负载到低密度聚乙烯形成聚乙烯纳米复合材料, 不仅保持了纳米粒子的特殊性质, 而且也使低密度聚乙烯纳米复合材料的热力学性能(如材料的延伸性能, 耐热性能, 抗冲击性能) 明显增加, 可使其更好地用于 3D 打印。

[0044] 2. 本发明生产工艺简单, 生产成本低, 易于工业化生产。

[0045] 3. 与改性前低密度聚乙烯相比, 改性后的低密度聚乙烯纳米复合材料具有优良的粘合性、拉伸性、热变形性等性能, 非常适于 3D 打印。

具体实施方式

[0046] 以下通过具体实施方式对本发明作进一步的详细说明, 但不应将此理解为本发明的范围仅限于以下的实施例。在不脱离本发明上述方法思想的情况下, 根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更, 均应包含在本发明的范围内。

[0047] 在本文中, 除非另有说明, 否则所有份数均为重量份。

[0048] 实施例中各性能参数的国家测试标准如下:

[0049] 1) 粘合强度测定采用 GB/T1841 聚烯烃树脂稀溶液粘数试验方法;

[0050] 2) 拉伸强度、断裂伸长率和拉伸模量测定采用 GB/T1841 聚烯烃树脂稀溶液粘数试验方法;

[0051] 3) 摩擦系数测定采用 GB/T1841 聚烯烃树脂稀溶液粘数试验方法;

[0052] 4) 热变形温度测定采用 GB1634-79 塑料弯曲负载热变形温度(简称热变形温度) 试验方法。

[0053] 实施例 1

[0054] 1) 将 5 份钛酸酯偶联剂溶于适量无水乙醇中, 制成浓度为 1-2% 的偶联剂溶液。

[0055] 2) 将配好的偶联剂溶液滴入到 10 份碳纳米管无机填料中, 在转速为 200r/min 的行星球磨机中搅拌 24h, 取出后在 80℃ 烘箱中烘 12h。

[0056] 3) 将步骤 2) 中制得的碳纳米管无机填料与 80 份的低密度聚乙烯、5 份的增韧剂聚丙烯酸酯、2 份的抗氧剂 1010 分别加入到高速混合机中混合均匀。

[0057] 4) 将步骤 3) 中得到的混合料加入长径比为 36 的双螺杆挤出机中挤出造粒制成 LDPE 粒料。物料在挤出机中停留的时间为 3 分钟。挤出机温度依次设定为: 进料段 150℃、

熔融段 160℃、均化段 170℃、挤出段 180℃,主机转速为 200r/min。

[0058] 5) 将步骤 4) 得到的粒料经注塑机注塑成标准试样。注塑工艺参数:注塑机温度依次设定为加料段 140℃、压缩段 155℃、均化段 165℃;注塑压力 40MPa;注射速度(表速)为 40%;注射时间 4s;冷却时间 11s。

[0059] 将纯 LDPE 与改性过后的 LDPE-1 的主要性能进行检测,其检测结果如下:

[0060]

检测项目	纯 LDPE	改性 LDPE-1
粘合强度 /N/cm	0.5	0.8
拉伸强度 /MPa	26.0	40.2
断裂伸长率 /%	700.9	880.8
拉伸模量 /MPa	207.9	245.3
摩擦系数	0.05-0.15	0.28
热变形温度 /℃	80	88

[0061] 实施例 2

[0062] 1) 将 5 份钛酸酯偶联剂溶于适量无水乙醇中,制成浓度为 1-2%的偶联剂溶液。

[0063] 2) 将配好的偶联剂溶液滴入到 10 份纳米 SiO₂无机填料中,在转速为 200r/min 的行星球磨机中搅拌 24h,取出后在 80℃烘箱中烘 12h。

[0064] 3) 将在步骤 2) 中制得的纳米 SiO₂无机填料与 80 份的低密度聚乙烯、5 份的增韧剂聚丙烯酸酯、1 份的抗氧剂 1096 分别加入到高速混合机中混合均匀。

[0065] 4) 将步骤 3) 中得到的混合料加入长径比为 36 的双螺杆挤出机中挤出造粒制成 LDPE 粒料。物料在挤出机中停留的时间为 3 分钟。挤出机温度依次设定为:进料段 155℃、熔融段 165℃、均化段 175℃、挤出段 180℃,主机转速为 200r/min。

[0066] 5) 将步骤 4) 得到的粒料经注塑机注塑成标准试样。注塑工艺参数:注塑机温度依次为加料段 145℃、压缩段 150℃、均化段 160℃;注塑压力 40MPa;注射速度(表速)为 40%;注射时间 4s;冷却时间 11s。

[0067] 将纯 LDPE 与改性过后的 LDPE-2 的主要性能进行检测,其检测结果如下:

[0068]

检测项目	纯 LDPE	改性 LDPE-2
粘合强度 /N/cm	0.5	1.2
拉伸强度 /MPa	26.0	39.7
断裂伸长率 /%	700.9	875.8

拉伸模量 /MPa	207.9	221.3
摩擦系数	0.05-0.15	0.26
热变形温度 /°C	80	86

[0069] 实施例 3

[0070] 1) 将 5 份硅烷偶联剂溶于适量无水乙醇中,制成浓度为 1-2%的偶联剂溶液。

[0071] 2) 将配好的偶联剂溶液滴入到 10 份纳米 TiO₂无机填料中,在转速为 200r/min 的行星球磨机中搅拌 24h,取出后在 80°C烘箱中烘 12h。

[0072] 3) 将在步骤 2) 中制得的纳米 TiO₂无机填料与 85 份的低密度聚乙烯、5 份的增韧剂聚酯、5 份的抗氧剂 168 分别加入到高速混合机中混合均匀。

[0073] 4) 将步骤 3) 中得到的混合料加入长径比为 36 的双螺杆挤出机中挤出造粒制成低密度聚乙烯纳米复合粒料。物料在挤出机中停留的时间为 5 分钟。挤出机温度依次设定为:进料段 150°C、熔融段 165°C、均化段 170°C、挤出段 180°C,主机转速为 200r/min。

[0074] 5) 将步骤 4) 得到的粒料经注塑机注塑成标准试样。注塑工艺参数:注塑机温度依次设定为加料段 140°C、压缩段 155°C、均化段 160°C;注塑压力 40MPa;注射速度(表速)为 40%;注射时间 4s;冷却时间 11s。

[0075] 将纯 LDPE 与改性过后的 LDPE-3 的主要性能进行检测,其检测结果如下:

[0076]

检测项目	纯 LDPE	改性 LDPE-3
粘合强度 /N/cm	0.5	1.6
拉伸强度 /MPa	26.0	38.4
断裂伸长率 /%	700.9	850.2
拉伸模量 /MPa	207.9	210.8
摩擦系数	0.05-0.15	0.28
热变形温度 /°C	80	82

[0077] 实施例 4

[0078] 1) 将 5 份硅烷偶联剂溶于适量无水乙醇中,制成浓度为 1-2%的偶联剂溶液。

[0079] 2) 将配好的偶联剂溶液滴入到 15 份纳米 SiC 无机填料中,在转速为 200r/min 的行星球磨机中搅拌 24h,取出后在 80°C烘箱中烘 12h。

[0080] 3) 将在步骤 2) 中制得的纳米 SiC 无机填料与 95 份的低密度聚乙烯、5 份的增韧剂聚酯、5 份的抗氧剂 168 分别加入到高速混合机中混合均匀。

[0081] 4) 将步骤 3) 中得到的混合料加入长径比为 36 的双螺杆挤出机中挤出造粒制成 LDPE 粒料。物料在挤出机中停留的时间为 5 分钟。挤出机温度依次设定为:进料段 150°C、熔融段 165°C、均化段 175°C、挤出段 180°C,主机转速为 200r/min。

[0082] 5) 将步骤 4) 得到的粒料经注塑机注塑成标准试样。注塑工艺参数:注塑机温度依次设定为加料段 145℃、压缩段 155℃、均化段 160℃;注塑压力 40MPa;注射速度(表速)为 40%;注射时间 4s;冷却时间 11s。

[0083] 将纯 LDPE 与改性过后的 LDPE-4 的主要性能进行检测,其检测结果如下:

[0084]

检测项目	纯 LDPE	改性 LDPE-4
粘合强度 /N/cm	0.5	2.0
拉伸强度 /MPa	26.0	37.6
断裂伸长率 /%	700.9	710.4
拉伸模量 /MPa	207.9	218.2
摩擦系数	0.05-0.15	0.25
热变形温度 /℃	80	85

[0085] 实施例 5

[0086] 1) 将 5 份钛酸酯偶联剂溶于适量无水乙醇中,制成浓度为 1-2%的偶联剂溶液。

[0087] 2) 将配好的偶联剂溶液滴入到 15 份碳纳米管无机填料中,在转速为 200r/min 的行星磨机中搅拌 24h,取出后在 80℃烘箱中烘 12h。

[0088] 3) 将在步骤 2) 中制得的碳纳米管无机填料与 95 份的低密度聚乙烯、5 份的增韧剂聚丙烯酸酯、2 份的抗氧剂 1096 分别加入到高速混合机中混合均匀。

[0089] 4) 将步骤 4) 中得到的混合料加入长径比为 36 的双螺杆挤出机中挤出造粒制成 LDPE 粒料。物料在挤出机中停留的时间为 5 分钟。挤出机温度依次设定为:进料段 155℃、熔融段 165℃、均化段 170℃、挤出段 180℃,主机转速为 200r/min。

[0090] 5) 将步骤 4) 得到的粒料经注塑机注塑成标准试样。注塑工艺参数:注塑机温度依次设定为加料段 140℃、压缩段 155℃、均化段 165℃;注塑压力 40MPa;注射速度(表速)为 40%;注射时间 4s;冷却时间 11s。

[0091] 将纯的 LDPE 与改性过后的 LDPE-5 的主要性能进行检测,其检测结果如下:

[0092]

检测项目	纯 LDPE	改性 LDPE-5
粘合强度 /N/cm	0.5	2.2
拉伸强度 /MPa	26.0	38.8
断裂伸长率 /%	700.9	720.6
拉伸模量 /MPa	207.9	220.4

摩擦系数	0.05-0.15	0.35
热变形温度 /°C	80	95

[0093] 实施例 6

[0094] 1) 将 5 份钛酸酯偶联剂溶于适量无水乙醇中,制成浓度为 1-2%的偶联剂溶液。

[0095] 2) 将配好的偶联剂溶液滴入到 15 份纳米 SiO₂无机填料中,在转速为 200r/min 的行星球磨机中搅拌 24h,取出后在 80°C烘箱中烘 12h。

[0096] 3) 将在步骤 2) 中制得的 15 份纳米 SiO₂无机填料与 95 份的低密度聚乙烯、5 份的增韧剂聚酯、5 份的抗氧剂 168 分别加入到高速混合机中混合均匀。

[0097] 4) 将步骤 4) 中得到的混合料加入长径比为 36 的双螺杆挤出机中挤出造粒制成 LDPE 粒料。物料在挤出机中停留的时间为 5 分钟。挤出机温度依次设定为:进料段 150°C、熔融段 165°C、均化段 170°C、挤出段 185°C,主机转速为 200r/min。

[0098] 5) 将步骤 4) 得到的粒料经注塑机注塑成标准试样。注塑工艺参数:注塑机温度依次设定为加料段 145°C、压缩段 150°C、均化段 165°C;注塑压力 40MPa;注射速度(表速)为 40%;注射时间 4s;冷却时间 11s。

[0099] 将纯 LDPE 与改性过后的 LDPE-6 的主要性能进行检测,其检测结果如下:

[0100]

检测项目	纯 LDPE	改性 LDPE-6
粘合强度 /N/cm	0.5	2.4
拉伸强度 /MPa	26.0	39.8
断裂伸长率 /%	700.9	722.8
拉伸模量 /MPa	207.9	224.6
摩擦系数	0.05-0.15	0.45
热变形温度 /°C	80	90

[0101] 通过以上实施例看出,改性后的线性低密度聚乙烯材料的粘合强度,拉伸强度,断裂伸长率等热力学性能明显增强,可使其用于 3D 打印。