

3D 打印丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物件 超低温处理后的性能研究

刘红梅 王建军 倪红军* 米 乐 姚 尧 李欢欢

(南通大学机械工程学院,南通 226019)

摘 要 为了应对 3D 打印丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物(ABS)产品在使用过程中会受到各种机械性能破坏的情况,尝试对 ABS 试样进行超低温恒温冷藏处理。室温下,将试样分 4 批放置在深冷箱内冷却至 -190°C ,并分别保持恒温 3、6、9 和 12h,然后回至室温,对各组试样进行性能测试。测试结果与未处理试件的测试数据进行对比,结果表明:深冷处理能有效提升试样的抗拉强度;超过 6h 的处理会降低试样的延展性;深冷处理时间超过 9h 后,可以提高 ABS 试样的耐磨性;深冷处理能改变 ABS 试样的结晶度,使试样中高分子链排列得更加致密、有序。

关键词 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物,深冷处理,抗拉强度,耐磨性能

Influence of the cryogenic treatment on property of 3D printing ABS member

Liu Hongmei Wang Jianjun Ni Hongjun Mi Le Yao Yao Li Huanhuan

(School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019)

Abstract The product made by the technology of 3D printing would be subjected to different kinds of mechanical damage during the using process. In order to solve the problem, the specimen of ABS material were attempted to treat with the liquid nitrogen cryogenic method. The specimen were put in the cryogenic tank cooled to -190°C . And they were kept at -190°C for 3h, 6h, 9h and 12h, respectively. Upon returning to room temperature, the performance of specimen treated with different time were tested. The results showed that the cryogenic treatment can improve the tensile strength effectively, but the bad ductility appeared at -190°C for 6h, and the performance of wear resistance would become better when the specimen were cryogenic cooling treated over 9h, and the cryogenic treatment can change the crystallinity of ABS specimen and made the polymer chain of specimen became more dense and orderly.

Key words ABS, cryogenic treatment, tensile strength, wear-resisting property

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)树脂是由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯 3 种化学单体合成。ABS 树脂的特征是由 3 个组分的分配比例及每一种组分的化学结构决定的,丙烯腈组分在 ABS 中表现的特性是耐热性、刚性和抗拉强度,丁二烯表现的特性是抗冲击强度,苯乙烯表现的特性是加工流动性和光泽性^[1]。3 种单体性能相互补充使得 ABS 材料具有刚性好、冲击强度高、耐热性好、耐低温、耐化学物品性、容易加工、尺寸稳定性和表面光泽好、容易上色、喷涂简便以及再次加工的特性。

虽然 ABS 有许多优点,但相比于传统金属材料,它也存在很多缺点:耐候性、耐热性差、易燃。此

外 ABS 的熔点、凝固点也存在不足的地方。这些缺点影响了 ABS 在 3D 打印技术中的使用效果和应用范畴。因此,有了大量关于对 ABS 改性研究的报道。目前,所接触改性的方式一般是化学改性、物理改性和表面改性。对于 ABS 化学改性方面的研究主要有掺混法^[2-5]、乳液接枝本体苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)参混法^[6]、接枝法^[7]。物理改性常采用的有填充改性、增强改性和共混改性^[8-9]。近些年来,科学家在实际的应用过程中对 ABS 表面性能的要求越来越高,改善材料表面性能的方法有不少,一般采用的方法有低温等离子体改性技术和离子注入改性技术等。深冷处理可以改变高分子聚合物内部

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发(2014)37 号);江苏省经济和信息化委员会项目(201507)

作者简介:刘红梅(1968-),女,博士,教授,主要从事建筑设备优化和新型节能材料等方面的研究。

联系人:倪红军(1965-),男,教授,主要研究方向为数字化制造技术。

的微结构,进而改变材料的力学性能。

本实验将 3D 打印的 ABS 件进行深冷处理,通过分组将各组材料进行不同时间的保温处理,研究深冷处理对 ABS 件的性能影响,探究出更多的处理方法。

1 实验部分

1.1 实验方法

本次实验的对象是利用快速成型技术制造的 ABS 试样,共 25 个样品,如图 1 所示。分为 5 组进行不同的处理。深冷过程中的影响因素只考虑深冷处理的时间和温度的升降速率,可以排除其他的影响因素。其中升降速率要合适,以避免温度急剧变化对材料造成冲击^[10]。

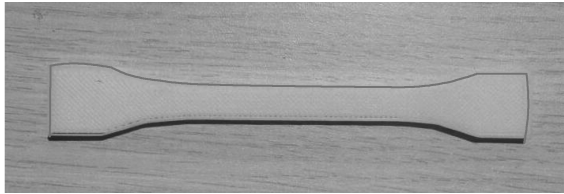


图 1 试样实体图

- 深冷处理的 5 组实验具体如下所示:
- (1)未处理:在本次实验中作为对照组。
 - (2)深冷处理:从室温定速降温至 -190°C ,然后在 -190°C 环境中保持 3h。
 - (3)深冷处理:从室温定速降温至 -190°C ,然后在 -190°C 环境中保持 6h。
 - (4)深冷处理:从室温定速降温至 -190°C ,然后在 -190°C 环境中保持 9h。
 - (5)深冷处理:从室温定速降温至 -190°C ,然后在 -190°C 环境中保持 12h。

深冷处理采用液氮作为冷却剂,在深冷箱中降温与升温速度均为 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,对照组试样一直存放在室内(室温 19°C)。在保证实验温度一定的条件下,改变处理时间来观察深冷处理对 ABS 试样的性能影响。主要包括抗拉测试、耐磨性测试、傅里叶红外光谱(FT-IR,TNZ1-5700 型)测试,其中 FT-IR 主要是观察材料微观结构的变化。

1.2 测试与表征

1.2.1 拉伸强度测试

从处理后的 5 组 ABS 试样中各取 3 个使用电子万能试验机(CMI5204 型)进行拉伸实验,记录最大拉力和试样伸长量。按实验的试样标准进行实验,拉伸速度为 $2\text{mm}/\text{min}$ 。为避免拉伸速度过快试

样快速断裂,导致实验数据不准确,每个试样的拉伸时间应保持在 $2\sim 3\text{min}$ 。

1.2.2 耐磨强度测试

从处理过的 5 组 ABS 试样中各取 1 个利用研磨抛光机(MP-2B)进行磨损实验,分别记录试样在实验前后的质量。研磨抛光机做圆周运动,转速为 $500\text{r}/\text{min}$,选取 200 目的静电植砂氧化铝防水砂纸,放好试样,对其施加法向恒定的力,在抛光机上摩擦 3min 。

1.2.3 FT-IR 测试

本次实验的对象为经深冷处理 ABS 试样条,其厚度不足 1mm ,宽度在 3mm 左右。通过 FT-IR 扫描,可在电脑上得到谱带-波长为横坐标,以百分吸收率或透光度为纵坐标的谱图,扫描范围为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$,分辨率为 0.4cm^{-1} ,扫描 32 次。

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能分析

根据控制变量法:在 -190°C 下保温时间为变量,则要求其他参数为定量,具体的数据如下:试样厚度为 3mm ,试样宽度为 10mm ,试样长度为 150mm ,拉伸速率为 $2\text{mm}/\text{min}$ 。在本次实验中,试样的拉伸强度可以通过拉伸强度计算公式计算得到(注:3D 打印试样为疏松多孔结构,计算得到的抗拉强度不能简单的认为是 ABS 材料的抗拉强度),而伸长量则由计算机生成报告中直接得到。整理数据见表 1。

表 1 ABS 试样在不同工艺下的抗拉强度与伸长量

实验组别	抗拉强度/ MPa	平均值/ MPa	伸长量/ mm	平均值/ mm
深冷处理 3h 第一组	5.73		4.69	
深冷处理 3h 第二组	6.18	5.35	4.62	4.92
深冷处理 3h 第三组	4.15		5.43	
深冷处理 6h 第一组	4.46		5.93	
深冷处理 6h 第二组	5.12	5.42	3.19	5.32
深冷处理 6h 第三组	6.69		6.84	
深冷处理 9h 第一组	5.14		3.44	
深冷处理 9h 第二组	5.95	5.69	4.15	3.79
深冷处理 9h 第三组	5.97		3.78	
深冷处理 12h 第一组	10.61		1.24	
深冷处理 12h 第二组	11.63	11.49	1.48	1.87
深冷处理 12 第三组	12.24		2.87	
未处理第一组	6.38		5.08	
未处理第二组	5.70	5.82	3.52	4.21
未处理第三组	5.37		4.03	

对表 1 中数据进行分析,得到如下结论:

(1)处理过的试样的性能与未处理的相比可以发现,在-190℃条件下保温时间 3、6 和 9h 的各试样,其拉伸强度没有明显变化。

(2)在本次实验中,在-190℃条件下保温时间 12h 的样品,其抗拉强度出现明显提高,提高了 5.67MPa,与未处理的样品相比提高了近 97%。由此可见,在-190℃深冷条件下,处理时间越长,材料的拉伸强度提升越高。

(3)在本次实验中,不是深冷处理时间越长,材料的延展性能就越好。比如,深冷处理 3h 的样品比深冷处理 12h 时延展性要好;深冷处理 6h 伸长量增加了 1.11mm,提高了 26%;而深冷处理 12h 伸长量反而降低了 2.34mm。

(4)由伸长量从未处理到深冷处理 6h 数值变大说明其延展性能提高,而从 6h 到 9h 再到 12h,伸长量变小说明其延展性能降低。

2.2 耐磨性能分析

在本次实验中,操作者施加给 ABS 试样的力是法向方向恒定的力。经过 3min 的磨损实验,再结合电子秤上在耐磨损实验前后的测量数据,经过整理计算,结果见表 2。

由表 2 分析可知:

(1)在本次实验中,保温时间从未处理到 6h,磨损比重变大,说明耐磨损性能降低。

(2)在本次实验中,保温时间从 6h 到 9h,磨损比重变小,说明耐磨损性能提高。

(3)在本次实验中,保温时间从 9h 到 12h,磨损比重变化不大,说明耐磨损性能没什么变化。

(4)深冷处理实验样品 6h 的样品,其试样的耐磨性能比其他任意一组都差,所以要提升耐磨性能的话,这种深冷处理的方法不可取。

表 2 不同处理工艺下 ABS 的耐磨性测试

实验组	实验前 质量/g	实验后 质量/g	减少的 质量/g	比重/%
常温	2.67	2.355	0.315	11.81
深冷处理 3h	2.476	2.116	0.359	14.53
深冷处理 6h	2.186	1.768	0.418	19.14
深冷处理 9h	2.704	2.393	0.312	11.52
深冷处理 12h	2.840	2.510	0.329	11.61

2.3 FT-IR 分析

红外技术在聚合物研究中具有独特的优势^[11-12]。ABS 试样的 FT-IR 谱图如图 2 所示。

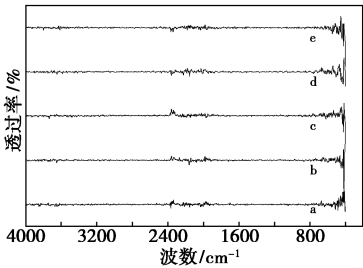


图 2 不同工艺下 ABS 试样的 FT-IR 谱图
(a:未处理,作为对照;b:深冷处理 3h;c:深冷处理 6h;
d:深冷处理 9h;e:深冷处理 12h)

红外差谱又称差示光谱,一般采用吸光度相减法,即将透射光谱转变为吸收光谱,通过选定差谱的光谱区,差减参考光谱的特征吸收峰,调节差减因子,从而得到理想的结果^[13]。各组 ABS 样品的对比差谱图见图 3。由图可知,在-190℃条件下,深冷处理使 ABS 的红外光谱发生不同程度的变化,这些变化一部分就是由于材料的结晶度发生了变化。

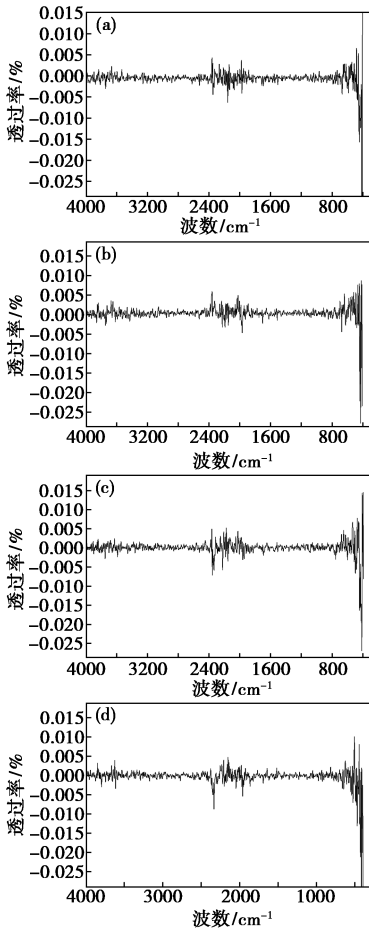


图 3 深冷处理试样与未处理 ABS 材料的红外差谱图
[(a)深冷处理 3h 与未处理 ABS 材料的红外差谱图;
(b)深冷处理 6h 与未处理 ABS 材料的红外差谱图;
(c)深冷处理 9h 与未处理 ABS 材料的红外差谱图;
(d)深冷处理 12h 与未处理 ABS 材料的红外差谱图]

研究发现,深冷处理的时间越久材料的结晶增加的越多。Pande 等^[14]的研究表明,结晶度的增加可以提高材料的硬度,而硬度的提高直接影响材料的耐磨性能。结晶可以使分子链规整排列,增加强度,但是结晶度过高,可导致抗冲强度和延伸率降低,使材料变脆。对比差谱可以很好地解释深冷处理 12h 后材料的抗拉强度得到了很大提升,同时材料的延展性变得较差的问题。

3 结论

(1)充分说明了深冷处理是一项有效的处理技术。在 -190°C ,深冷时间的延长有助于提高 ABS 的抗拉强度、耐磨性,但会大大降低 ABS 的延展性。

(2)深冷 $-190^{\circ}\text{C}+12\text{h}$ 处理下,ABS 的机械性能改变最为明显,其中抗拉强度提高了 5.67MPa,相对于未处理试样提高了近 97%,伸长量降低了 2.34mm,耐磨性能也有提高。深冷 $-190^{\circ}\text{C}+6\text{h}$ 处理下 ABS 试样的延展性提高最为明显,提高了 26%。

(3)深冷处理可以提高 ABS 分子的结晶度,使分子链的排列更加有序致密,从而使材料的机械性能得到极大的改善。

参考文献

- [1] 王荣伟.ABS 树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011,7-11.
- [2] 李军伟,朱森,吴湘锋.空心玻璃微珠填充改性 ABS 复合材料的结构及性能[J].塑料工业,2010,38(11):24-27.

- [3] 张凯舟,郑祥,申建初,等.滑石粉的不同表面处理工艺对 PVC/ABS/滑石粉合金性能的影响[J].塑料科技,2011,39(10):95-99.
- [4] 浦鸿汀,曹艺华,王坚. CaCO_3 改性 ABS/PVC/PE-C 共混体系的研究[J].工程塑料应用,2001,29(8):4-7.
- [5] 张雪琴,毋伟,曾晓飞,等.纳米 CaCO_3 复合微粒对 ABS 性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2006,22(1):107-110.
- [6] 郑宝明,杨荣杰.ABS 溶液法接枝 α -甲基丙烯酸的研究[J].塑料,2004,33(1):27-29.
- [7] 刘新民,潘炯玺.ABS/SBS 接枝改性研究[J].塑料技术,1997(4):8-11.
- [8] 杨森,王少会,熊伟,等.无机填料的表面改性研究进展[J].现代塑料加工应用,2006,18(5):53-56.
- [9] 王锡臣.改性塑料技术及产品与发展趋势[J].中国非金属矿业导刊,2011(2):22-24.
- [10] Baldissera P, Delprete C. Effects of deep cryogenic treatment on static mechanical properties of 18NiCrMo5 carburized steel [J]. Materials & Design, 2009, 30(5): 1435-1440.
- [11] Arimoto H, Ishibashi M, Hirai M, et al. Crystal structure of the γ -form of nylon 6 [J]. Journal of Polymer Science Part A General Papers, 2003, 3(1): 317-326.
- [12] 薛奇.高分子结构研究中的光谱方法[M].北京:高等教育出版社,1995,66-154.
- [13] 吴瑾光.近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M].北京:科学技术文献出版社,1994,3-4.
- [14] Pande K N, Peshwe D R, Kumar A. Effect of the cryogenic treatment on polyamide and optimization of its parameters for the enhancement of wear performance [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2012, 65(3): 313-319.

收稿日期:2016-10-26

修稿日期:2016-12-12

2018(第十七届)中国国际化工展览会 9 月在上海召开

中国国际化工展由中国石油和化学工业联合会主办,中国化工信息中心和中国贸促会化工行业分会承办,自 1992 年创办以来,26 年成功地举办了十六届,现已成为国内外石油和化工界影响力较高的行业品牌展会。

本届展会主题是“智慧化工—创新引领未来”,将围绕着我国石油和化工行业“十三五”规划发展思路与重点,展示最新的产品与理念,开展贸易洽谈、技术交流、经济合作、信息发布、专题会议等系列活动,召开“2018 国际智慧化工大会”,企业家、专家、学者聚集上海共谋行业发展大计。展会以“形式创新、服务创新”为宗旨,整合橡胶与轮胎、胶粘与密封剂、定制化学品、工业与环保、水处理与造纸化学品等行业优质展会,集中优势资源全新打造一年一度的化工行业国际盛会。展品范围涵盖基础化学品及原料、精细与专用化学品、工业水处理化学品、橡胶

与轮胎、化工新材料、化工品储运与包装、石油化工及新能源、化工器械及成套设备、化工新产品与新技术成果等。展会规模扩大,展出内容丰富,聚焦行业热点,引领行业发展方向。2018 年 9 月 19—21 日展览亮相上海新国际博览中心 E5、E6、E7、N1、N2、N3、N4、N5 八个展馆,展出规模 100000 m^2 。该展会已经成为目前石油和化工行业的一个高水准、大规模、展贸结合的国际盛会。

欢迎广大石油、石化、化工、环保等生产企业、贸易公司、科研院所及相关行业企业报名参展。目前尚有少量展位,欲购从速先到先选位置,并可享受展前预览、网上宣传、市场推广、新闻发布等展前宣传活动。

化工展组委会办公室电话/传真:010-64419605

联系人:王东升 手机:13701182864

QQ:2292921920 E-mail:wangds@cncic.cn