

新型3D打印材料ABS的制备及性能研究

唐通鸣¹, 陆燕¹, 李志扬¹, 倪红军¹, 聂富强^{2*}

(1. 南通大学机械工程学院, 江苏南通 226000;

2. 中科院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏苏州 215000)

摘要:为了解决3D打印材料的性能、应用范围有限及成本高等问题,通过优化连续本体法制备了新型3D打印材料ABS,并利用扫描电镜法、傅里叶变换红外光谱法和热重法等对ABS进行了组织结构表征和热稳定性及其他性能测试。结果表明,优化后的工艺不但能成功制备ABS且制备出的ABS具备成本低、热稳定性好、抗冲击性能高等优点。

关键词:3D打印;ABS;本体法;组织结构;性能

中图分类号:TQ322.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0050-03

Preparation and properties of new 3D printing material ABS

TANG Tong-ming¹, LU Yan¹, LI Zhi-yang¹, NI Hong-jun¹, NIE Fu-qiang^{2*}

(1. College of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226300, China;

2. Suzhou Institute of Nano-tech and Nano-bionics, CAS, Suzhou 215000, China)

Abstract: To solve the problems of 3D printing materials, such as limited properties and applications and high cost, a new 3D printing material ABS is prepared by optimizing bulk polymerization process. Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectrometry and thermogravimetry are used to characterize the obtained ABS. The results show that the optimized process can be used to prepare the ABS successfully. The obtained ABS with low cost exhibits good thermal stability and impact resistance.

Key words: 3D printing; ABS; bulk polymerization; organizational structure; properties

3D打印技术是快速成形技术的一种,是一种以数字模型为基础,运用粉末状金属或塑料等可粘合材料,通过逐层打印的方式来构造物体的技术^[1]。目前3D打印技术已取得了令人瞩目的发展,并广泛应用于产品原型、模具制造、艺术创作、珠宝制作、生物工程与医药、建筑、服装等诸多领域。但3D打印技术要进一步扩展其产业应用空间,目前面临着多方面的瓶颈与挑战^[2],特别是大规模应用于打印技术的材料亟待进一步研发。而ABS是目前3D打印技术中最常用的材料之一,其是一种由苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)连续相和聚丁二烯(PB)橡胶分散相组成的“海岛”型两相结构的三组分热塑性树脂^[3]。ABS中各组分赋予其各自独特的性能,其中,丙烯腈(AN)组分赋予树脂耐化学性、耐候性、耐热性、硬度及拉伸强度;丁二烯(Bd)组分赋予树脂韧性和耐低温性能;苯乙烯(St)组分赋予树脂优良的加工性能和表面光泽性等^[4]。ABS树脂正是因其优异的机械性能、高的热稳定性和耐化学性能以及好的加工性能而被广泛地应用于电子、生物、医药、建筑、服装等领域^[5-6]。

ABS的制备工艺主要有乳液接枝本体掺混法

和连续本体法2种,有科研人员尝试通过乳液接枝本体掺混法合成ABS,并将其用于3D打印技术,但是乳液接枝本体掺混法投资较高,设备要求高,后处理复杂且含有较多杂质,限制了ABS在3D打印领域的大规模应用^[7-8]。笔者通过连续本体法合成可用于3D打印的ABS,以克服乳液接枝本体掺混法存在的不足,并表征其组织结构,研究其热稳定性及其他性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丁二烯橡胶,型号为BR9000,中国石化生产;苯乙烯,分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司生产;丙烯腈,分析纯,西亚化工股份有限公司生产;乙苯,纯度大于99.5%,上海晶纯生化科技股份有限公司生产;1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷,西格玛-奥德里奇公司生产。

1.2 制备方法

称取12g聚丁二烯橡胶,剪碎后加入到64g苯乙烯中,搅拌至聚丁二烯橡胶完全溶解;将24g丙烯腈与30g乙苯溶剂依次加入完全溶解橡胶的苯

收稿日期:2015-01-04

基金项目:国家自然科学基金项目(21271182);研究生科技创新项目(YKC14005)

作者简介:唐通鸣(1957-),男,大学本科,副教授,研究方向为工程材料与数控加工,tomtang@ntu.edu.cn;聂富强(1976-),男,博士,研究员,研究方向为高分子、功能材料等,通讯联系人,fqnie2012@sinano.ac.cn。

乙烯中,将其搅拌成均相;加入 0.3 g 1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷引发剂,将其搅拌均匀后移入密闭反应釜中,并在 105℃ 下聚合反应 5 h,即得到可用于 3D 打印的 ABS。ABS 的合成流程如图 1 所示。



图 1 ABS 的合成流程

1.3 结构表征与性能测试

扫描电子显微镜 (SEM) 分析:试样断面喷金后,置于日立公司生产的 S-3400N 型 SEM 下观察其断面形貌,测试电压为 10 kV。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析:用 KBr 压片法,在 Nicolet 5700 型 FT-IR 仪 (美国) 上测得样品的红外吸收图谱。

热重 (TG) 分析:利用 WRT-2P 热失重分析仪 (美国),以 10℃/min 的升温速率,在氮气气氛保护下测定试样在 25 ~ 500℃ 的热降解曲线。

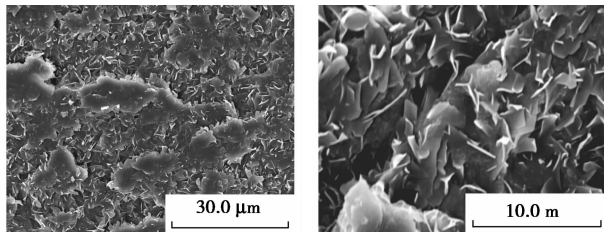
拉伸性能按 ASTM D638-10 标准测定,测试速率为 5 mm/min,测试温度为 23℃;熔体流动速率按 ASTM D238-13 标准测定,测试温度和负荷分别为 200℃ 和 2.16 kg;热变形温度按 ASTM D648-07 标准测定,其中升温速度为 120℃/h;简支梁缺口冲击强度按 ASTM D6110 标准测定。

2 结果与分析

2.1 组织分析

2.1.1 SEM 分析

通过优化连续本体法制备的 ABS 树脂的 SEM 照片如图 2 所示。ABS 树脂在微观结构上是两相共混体系:基体相为苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂 (SAN 树脂),从图 2 中也可看出他是连续的, SAN 树脂赋予了材料高模量和高抗张强度;分散相为聚丁二烯



(a) ABS 的 SEM 照片
(放大 1 500 倍)

(b) ABS 的 SEM 照片
(放大 5 000 倍)

图 2 ABS 的 SEM 照片

橡胶粒子,分散在 SAN 中,分散相中的白点就是包藏在聚丁二烯中的 SAN,这些 SAN 作为增溶剂使基相与分散相有一定的亲和力,但又不会使二者之间达到分子水平的相溶,使 ABS 树脂具备了既有 SAN 的高模量,又有聚丁二烯的高抗冲击性能^[9-10]。

2.1.2 FTIR 分析

通过优化连续本体法制备的 ABS 树脂的红外光谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,在 2 237 cm^{-1} 处出现氨基伸缩振动峰^[11],在 1 600 cm^{-1} 处出现苯环伸缩振动峰,在 3 005 cm^{-1} 和 759 cm^{-1} 处出现顺式丁二烯伸缩振动峰^[12],由此可以确认通过优化连续本体法成功合成了 ABS。

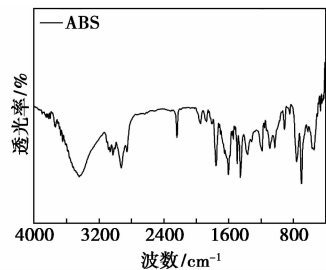


图 3 ABS 的红外光谱图

2.2 热失重分析

N_2 气氛下,升温速率为 10℃/min 时,ABS 的积分热失重 (TG) 曲线和微分热失重 (DTG) 曲线分别如图 4 和图 5 所示。DTG 曲线是 TG 曲线对温度的一阶求导,即质量变化率。从图 4 和图 5 可看出,在 N_2 气氛下,ABS 的分解过程有 2 个失重区间:一是 100 ~ 200℃ 有小幅失重现象,这是由于材料中乙

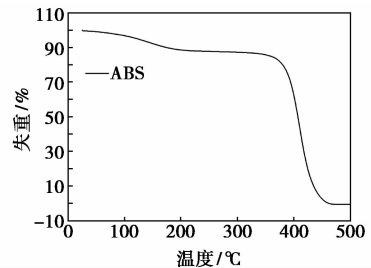


图 4 ABS 的 TG 曲线

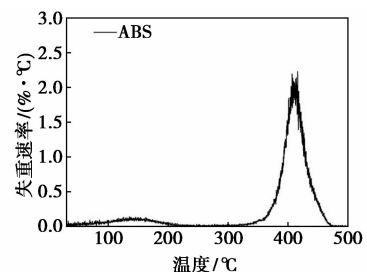


图 5 ABS 的 DTG 曲线

苯溶剂的挥发;二是 300 ~ 450℃ 有明显失重现象,这是由于 ABS 自身的分解^[13-14]。另外 460℃ 时 TG 和 DTG 曲线显示几乎没有失重的改变,可以认为 ABS 分解完全。以上分析表明,制备出的 ABS 在 300℃ 之前能保持很好的热稳定性,也就是说合成的 ABS 具有优异的热稳定性。

2.3 性能测试

通过优化连续本体法制备的 ABS 性能测试相关数据如表 1 所示。从表 1 中可看出,ABS 材料熔体流动速率大,表明其熔融状态下流动性好,有利于材料从喷嘴顺利挤出^[15]。同时,通用的 ABS 拉伸强度为 35 ~ 50 MPa,热变形温度为 70 ~ 90℃,而制备出的 ABS 材料达到了此标准,说明此材料满足了一般的要求。另外,制备出的 ABS 的冲击强度高,表示其抵抗冲击的能力强,韧性好。

表 1 ABS 的性能测试相关数据

密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	熔体流动速率/ [$\text{g}\cdot(10\text{ min})^{-1}$]	拉伸 强度/ MPa	热变形 温度/ ℃	简支梁缺口 冲击强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
1.04	0.76	39	76.9	41.03

3 结论

(1)通过扫描电镜法对制备的 ABS 进行微观组织观察,结果表明,制备的 ABS 中橡胶相分布均匀且内有包藏现象,ABS 的性能较优。

(2)利用傅里叶变换红外光谱法表征制备出的 ABS 的分子结构,证明优化后的连续本体法能成功合成 ABS。

(3)利用热重法对制备出的 ABS 进行分析,说明合成的 ABS 在 300℃ 之前能保持热稳定性,显示出该 ABS 材料有着极佳的耐热性能。

(4)通过优化连续本体法制备出的 ABS 与目前国内主流产品相比,成本大幅度下降,具有较大的产业化前景。

参考文献

- [1] 孙聚杰. 3D 打印材料及研究热点[J]. 丝网印刷, 2013, 12: 34 - 39.
- [2] 王雪莹. 3D 打印技术及其产业发展的前景预见[J]. 创新科技, 2012, 12: 14 - 15.
- [3] 郝建淦, 贾润礼, 刘志伟. ABS 改性的研究进展[J]. 塑料助剂, 2013, 1: 1 - 3.
- [4] 于志省. ABS 树脂研究进展[J]. 高分子通报, 2012, 5: 40 - 46.
- [5] Ludmila Novakova-Marcincinova, Ivan Kuric. Basic and advanced materials for fused deposition modeling rapid prototyping technology [J]. Manuf and Ind Eng, 2012, 11 (1): 24 - 27.
- [6] 陆书来, 罗丽宏, 何琳, 等. ABS 树脂的技术概况和发展趋势 [J]. 化工科技, 2013, 11 (5): 55 - 58.
- [7] 王彬. ABS 树脂生产工艺现状及发展趋势 [J]. 炼油与化工, 2008, 19 (2): 11 - 14.
- [8] 丛日新, 梁滔. 连续本体法合成 ABS 树脂 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38 (1): 6 - 9.
- [9] 林微, 周超. ABS 树脂拉伸性能及形变机理的研究 [J]. 中国塑料, 2013, 27 (5): 73 - 76.
- [10] 谈敦礼, 李琰. 常见 ABS 树脂的性能对比 [J]. 甘肃石油和化工, 2009, 2: 20 - 25.
- [11] 隋丽丽, 申书昌, 王文波, 等. 红外光谱法测定聚丙烯/丙烯腈 (PP/AN) 接枝共聚物中丙烯腈的含量 [J]. 红外技术, 2005, 27 (5): 423 - 425.
- [12] 章哲彦. 以红外 3 100 ~ 2 800 cm^{-1} 谱分析聚丁二烯 [J]. 应用化学, 1985, 2 (2): 33 - 38.
- [13] 吴鹏. ABS 阻燃性能测试中差热/热重-红外光谱技术的应用 [J]. 工程塑料应用, 2003, 31 (2): 40 - 41.
- [14] Shuying Yang, Jose Rafael Castilleja. Thermal analysis of an acrylonitrile-butadiene-styrene/SWNT composite [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83: 383 - 388.
- [15] 闫东升. 熔融挤压快速成形机喷头的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2003. ■

“皮塑废弃物粉体相容增强关键技术及其循环应用”获奖

日前,浙江省政府召开全省科学技术奖励大会,奖励 2014 年度评审出的 291 项科技成果。国家高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司和宁波工程学院合力研发的“皮塑废弃物粉体相容增强关键技术及其循环应用”项目荣获技术发明二等奖。该项目有效实现了皮塑废弃物粉碎装备产业化,皮粉增强橡胶制品生产以及回收塑料的再生资源化利用等,取得了良好的社会和生态效益。

浙江丰利携手宁波工程学院,从 2007 年开始产学研合作,合力攻关皮革废弃物资源化利用课题,共同承担的“皮革废弃物用作橡塑填充材料技术开发及产业化”项目列入

浙江省 2008 年度第一批重大科技专项。为进一步推进这一工程,又于 2009 年 8 月 18 日成立了“废弃生物质资源化及装备工程技术中心”,开展废弃生物质资源化及成套装备技术的研发,提升我国废弃生物质资源化技术创新能力。2013 年 7 月 20 日,该项目在宁波工程学院首次通过教育部科技成果鉴定。专家认为项目主要针对皮塑二类废弃物的再生循环应用开展工作,通过近 10 年的不懈努力,终于突破了粉碎装置和相容增强等关键技术,并实现了多项产品的循环应用,其成果对废弃皮革和塑料的资源化利用具有示范作用,产生了显著的社会和生态效益。(吴红富)