

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.05.008

适用于3D打印技术的ABS/SEBS复合材料制备

林晓健,夏英,高媛美,李国忠,杨千,周慧敏

(大连工业大学纺织与材料工程学院,辽宁大连 116034)

摘要:采用热塑性弹性体苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)进行改性,制备3D打印ABS/SEBS复合材料,研究了SEBS的用量对3D打印ABS/SEBS复合材料流动性能、力学性能与热降解行为的影响。结果表明,随SEBS用量的增加,ABS/SEBS复合材料的熔体流动速率先增加后降低;随SEBS用量增加,ABS/SEBS复合材料的冲击强度增加,SEBS能提高ABS/SEBS复合材料的断裂伸长率,但同时也使拉伸强度和弯曲强度降低;随SEBS用量的增加,ABS/SEBS复合材料的热稳定性增加;当SEBS质量分数为15%时,ABS/SEBS复合材料在3D打印中的综合性能最好。

关键词: 苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料; 3D打印; 性能

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)05-0039-05

Preparation of ABS/SEBS Composite Materials Suitable for 3D Printing Technology

Lin Xiaojian, Xia Ying, Gao Yuanmei, Li Guozhong, Yang Qian, Zhou Huimin

(School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: Thermoplastic elastomer styrene-ethylene-butene-styrene plastic (SEBS) was used to modify acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS) to prepare 3D printed materials. The effect of the amount of SEBS on the flow properties, mechanical properties and thermal properties of 3D printed ABS composites was studied. The results show that with the increase of the amount of SEBS, the melt flow rate of ABS/SEBS composites first increases and then decreases, and with the impact strength of the ABS/SEBS composite material increases. SEBS can increase the elongation at break of the ABS/SEBS composite material and its toughness, but it also reduces the tensile strength and bending strength; With the amount of SEBS increases, the thermal stability of the ABS/SEBS composite increases. When the SEBS content is 15%, ABS/SEBS composite has the best comprehensive performance in 3D printing.

Keywords: styrene-ethylene-butylene-styrene plastic; acrylonitrile-butadiene-styrene plastic; 3D printing; performance

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)是丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三种单体的三元共聚物,三种单体相对含量可任意变化,制成不同性能的ABS^[1]。ABS因含有聚苯乙烯而具有良好的加工性能,可采用注射、挤出、热成型等方法成型,可进行锯、钻、锉、磨等机械加工,还可进行涂饰、电镀等表面处理。ABS注射制品主要包括壳体、箱体等;ABS挤出制品多为板材、棒材、管材等^[2-5]。ABS还可进行热压、复合加工及制作模型。但是当制品形状极其复杂时,

利用传统的成型工艺,操作难度大,步骤复杂,成本高^[6]。所以笔者以3D打印技术作为ABS基复合材料的成型方式,能够解决传统工艺难以加工形状极其复杂制品的问题^[7-8]。3D打印技术是快速成型技术的一种,又称增材制造,它是一种以数字模型文件为基础,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。该技术能够简化产品的制造程序,减少制造时间,节约材料,实现自由制造,广泛应用于航空航天、汽车、医疗等领

基金项目: 兴辽英才计划(XLYC1906017)

通信作者: 夏英,教授,博士生导师,从事高分子材料加工、纤维复合材料 E-mail: 530260343@qq.com

收稿日期: 2021-02-19

引用格式: 林晓健,夏英,高媛美,等. 适用于3D打印技术的ABS/SEBS复合材料制备[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(5): 39-43.

Lin Xiaojian, Xia Ying, Gao Yuanmei, et al. Preparation of ABS/SEBS composite materials suitable for 3D printing technology[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5): 39-43.

域^[9-10]。适用于ABS树脂的3D打印技术可分为熔融沉积式(FDM)、选择性热烧结(SHS)、选择性激光烧结(SLS)3种^[11-13]。由于FDM技术有设备成本低,使用时对周边环境没有污染等优势,目前3D打印技术在民用市场以FDM技术为主。ABS材料应用于FDM打印工艺时,普遍存在易断丝、挤出不畅,成型制品易翘曲、开裂,成型制品易收缩等缺点,阻碍ABS材料在FDM 3D打印领域的应用^[14-16]。

笔者采用热塑性弹性体苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)对ABS进行改性,制备ABS/SEBS复合材料,主要研究SEBS对ABS复合材料的流动性能、力学性能与热降解行为的影响,拓宽了适用于3D打印技术的ABS/SEBS复合材料的应用领域。

1 实验部分

1.1 实验原料

ABS: 757, 镇江奇美有限公司;

SEBS: 热熔级, 巴陵石化有限公司;

抗氧剂: 1010, 市售。

1.2 仪器及设备

真空干燥箱: DZG-6021型, 上海森信实验仪器有限公司;

双辊混炼机: SK-160B型, 160 mm×320 mm, 北京橡塑机厂;

单螺杆挤出机: SD-SJ45型, 江苏圣德机械有限公司;

3D打印机: A6型, 深圳市极光尔沃科技股份有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: XRZ-400型, 北京大学仪器厂;

电子万能材料试验机: RG1-5型, 深圳市瑞格尔仪器公司;

冲击试验机: UJ-40型, 河北承德市试验机厂;

热重(TG)分析仪: TGA2型, 瑞士梅特勒-托利多集团公司。

1.3 试样制备

(1) ABS/SEBS复合材料的线材制备。

将在80℃的真空干燥箱中烘干12 h以上的ABS颗粒与在80℃的真空干燥箱中烘干2 h以上的SEBS按照表1的配比和抗氧剂1010通过温度为170℃的双辊混炼机进行充分混合, 后通过高速粉碎机进行粉碎造粒, 将粒料加入出料口温度220℃的单螺杆挤出机中, 并利用牵引装置和冷却装

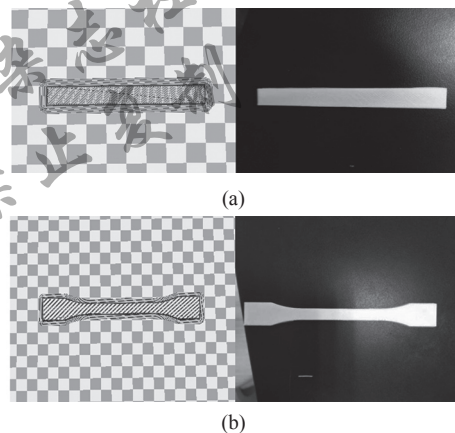
置得到直径为1.75 mm的线材。

表1 ABS/SEBS的原料组成

样品编号	ABS	SEBS
ABS	200	0
ABS/SEBS-5%	190	10
ABS/SEBS-10%	180	20
ABS/SEBS-15%	170	30
ABS/SEBS-20%	160	40

(2) ABS/SEBS复合材料的试样制备。

将制备的直径为1.75 mm线材通过FDM的3D打印机打印成符合相应检测标准的测试样条。3D打印机的打印参数为: 喷头内径0.04 mm, 喷头温度240℃, 底板温度为80℃, 打印速度为50 mm/s, 填充率为100%。图1为设计与打印的试样: 图1a为冲击强度与弯曲强度模型(尺寸为150 mm×20 mm×4 mm), 图1b为拉伸模型(尺寸为80 mm×10 mm×4 mm)。



a—冲击强度、弯曲强度模型; b—拉伸强度模型

图1 冲击强度、弯曲强度与拉伸强度模型

1.4 性能测试

MFR按照GB/T 3682-83测试, 测试温度为220℃, 载荷为10 kg;

冲击强度按照GB/T 1043-1993测试, 无缺口试样;

拉伸强度按照GB/T 1040-1992测试, 拉伸速率为50 mm/min;

弯曲强度按照GB/T 9341-2000测试, 测试速率为2 mm/min;

TG测试: 升温速率10℃/min, 温度测试范围40~600℃。

2 结果与讨论

2.1 SEBS用量对ABS/SEBS复合材料MFR的影响

图2为不同SEBS用量的ABS/SEBS复合材

料的MFR。由图2可知,随SEBS用量的增加,复合材料的MFR先增加后降低,这是因为SEBS含有的苯乙烯成分多,丁二烯的分子链柔性好,可以增塑ABS,使其分子间的作用力降低,而使ABS具有很好的流动性。纯ABS的MFR为7.85 g/10 min,当SEBS的质量分数为5%时,ABS/SEBS复合材料的MFR提高到9.32 g/10 min,提高了18.73%,说明加入少量的SEBS就能改善ABS的MFR,提高流动性,改善ABS材料在打印过程中断丝翘曲的现象。当SEBS质量分数超过5%时,MFR下降,这是因为SEBS与ABS的相容性好,且SEBS本身相对分子量较大,分子之间结合紧密,ABS/SEBS复合材料的MFR受到高含量SEBS的影响而下降。

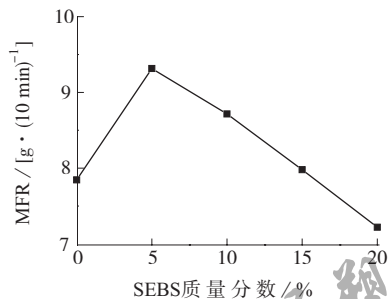


图2 不同SEBS用量的ABS/SEBS复合材料的MFR

2.2 SEBS用量对ABS/SEBS复合材料冲击性能的影响

图3为不同SEBS用量的ABS/SEBS复合材料的冲击强度。

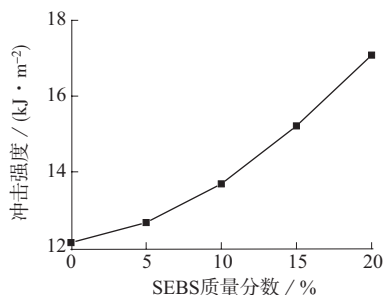


图3 不同SEBS用量的ABS/SEBS复合材料的冲击性能

由图3可看出,随着SEBS用量增加,ABS/SEBS复合材料的冲击强度增加。加入质量分数10%的SEBS,冲击强度由12.13 kJ/m²上升到13.68 kJ/m²,增加了12.78%;SEBS质量分数为15%时,冲击强度为15.21 kJ/m²,增加了25.39%;SEBS质量分数为20%时,冲击强度为17.08 kJ/m²,增加了40.81%。这是因为SEBS的加入增加了复合材料的橡胶相,引发了ABS基体产生较多的

剪切带和银纹,能提高对外界冲击能量的吸收,使ABS/SEBS复合材料的冲击性能提高。

2.3 SEBS用量对ABS/SEBS复合材料拉伸性能的影响

图4为不同SEBS用量的ABS/SEBS复合材料的拉伸性能。由图4可知,随着SEBS含量的增加,ABS/SEBS复合材料的断裂伸长率增加,纯ABS的断裂伸长率为4.54%,当SEBS质量分数为10%时,断裂伸长率为7.15%,增加了57.49%;当SEBS质量分数为15%时,断裂伸长率为10.19%,增加了124.45%,即韧性得到增加。但是ABS/SEBS复合材料的拉伸强度下降,纯ABS的拉伸强度为32.77 MPa,当SEBS质量分数为10%时,拉伸强度降低为16.64 MPa,降低了49%;当SEBS质量分数为15%时,拉伸强度降至23.59 MPa,降低了28%。复合材料的断裂伸长率的增加和拉伸强度的降低,均因为SEBS为富含橡胶的弹性体,它的加入增加了复合材料的橡胶相。这表明,加入SEBS虽能提高复合材料的断裂伸长率,增加其韧性,但同时也使拉伸强度降低,这也是弹性体增韧的一个缺点。

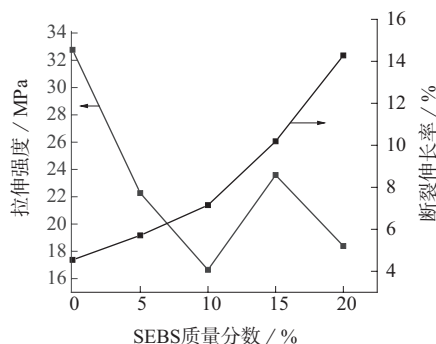


图4 不同SEBS用量的ABS/SEBS复合材料的拉伸性能

2.4 SEBS用量对ABS/SEBS复合材料弯曲性能的影响

图5为不同SEBS用量的ABS/SEBS复合材料的弯曲强度。

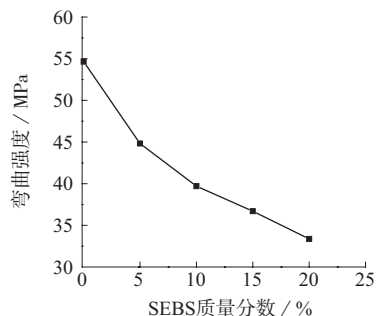


图5 不同SEBS用量的ABS/SEBS复合材料的弯曲强度

由图5可以看出,随SEBS用量增加,ABS/SEBS复合材料的弯曲强度降低。纯ABS的弯曲强度为54.64 MPa,当SEBS质量分数为5%时,ABS/SEBS复合材料的弯曲强度为44.82 MPa,降低了17.96%;当SEBS质量分数为20%时,ABS/SEBS复合材料的弯曲强度为33.37 MPa,降低了38.93%,这也是由于SEBS这种热塑性弹性体的加入,使ABS/SEBS复合材料的弯曲强度降低,是热塑性弹性体的一个缺陷。

2.5 SEBS用量对ABS/SEBS复合材料热降解行为的影响

图6是在氮气氛围下ABS和ABS/SEBS复合材料的热降解行为。表2为ABS及ABS/SEBS的TG数据。

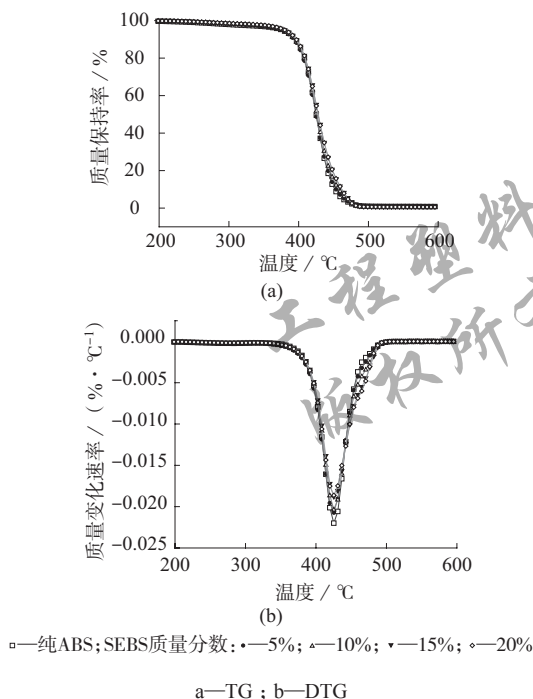


图6 不同SEBS用量的ABS/SEBS复合材料的热降解行为

表2 ABS/SEBS的TG数据

SEBS 质量分 数/%	T_0 / °C	T_{50} / °C	T_{max} / °C	600℃时质量保 持率/%
0	376.27	424.81	425.33	80
5	374.84	424.81	425.31	95
10	374.84	426.28	425.33	62
15	377.31	428.02	425.32	61
20	380.09	427.65	425.32	56

由表2可知,纯ABS的失重5%时的温度(T_0),失重50%时的温度(T_{50}),失重最大时的温度(T_{max})为376.27,424.81,425.33℃,600℃时质量保持率为0.8%。与纯ABS相比,随着SEBS的增加,ABS/SEBS复合材料的热稳定性增加,但是变化范围不

大。此外,当温度达到600℃时,随SEBS含量的增加,ABS/SEBS复合材料的质量保持率越来越低,说明SEBS的加入可以起到减缓ABS成炭的作用。

3 结论

(1) 随SEBS用量的增加,适用于3D打印的ABS/SEBS复合材料的MFR增加。当SEBS质量分数为5%时,MFR增加18.73%,表明加入少量的SEBS就能显著改善ABS的流动性,从而改善ABS在打印过程中的断丝与翘曲现象。

(2) 随SEBS用量的增加,适用于3D打印的ABS/SEBS复合材料的冲击强度增加,冲击强度最高增加了40.81%;弯曲强度最高降低了38.93%;当SEBS质量分数为15%时,断裂伸长率增加了124.4%,拉伸强度降低了28%。加入SEBS虽能提高复合材料的断裂伸长率,增加其韧性,但同时也使拉伸强度降低;

(3) 随SEBS用量的增加,没有破坏ABS的耐热性,热稳定性变化不大,同时SEBS的加入可以起到减缓ABS成炭的作用。

参考文献

- [1] 陈光. 新材料概论 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2013.
Chen Guang. Introduction to new materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2013.
- [2] 江湘芸, 刘建华. 设计材料与工艺 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2008.
Jiang Xiangyun, Liu Jianhua. Design materials and technology [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2008.
- [3] 庾晋, 周洁, 白木. 塑料在汽车上的应用 [J]. 工程塑料应用, 2001, 29(9):31-34.
Yu Jin, Zhou Jie, Bai Mu. Application of plastics in the automobile industry [J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(9):31-34.
- [4] 卢秉恒, 李涤尘. 增材制造 (3D 打印) 技术发展 [J]. 机械制造与自动化, 2013, 42(4):1-4.
Lu Bingheng, Li Dichen. Development of additive manufacturing (3D Printing) technology [J]. Mechanical Machine Building & Automation, 2013, 42(4):1-4.
- [5] Krush J P, Wang X, Laoui T, et al. Lasers and materials in selective laser sintering [J]. Assembly Automation, 2003, 23(4):357-371.
- [6] 叶旋, 涂华锦. 3D 打印用 ABS 研究进展 [J]. 中国塑料, 2019, 33(12):101-108.
Ye Xuan, Tu Huajin. Research progress in ABS materials for 3D printing [J]. China Plastics, 2019, 33(12):101-108.
- [7] 赵新宇, 邱帅, 谷雨晨, 等. 聚乳酸/碳纤维复合材料的3D打印线丝制备及其性能研究 [J]. 塑料科技, 2020, 48(3):80-83.
Zhao Xinyu, Qiu Shuai, Gu Yuchen, et al. Preparation and properties of 3D printing filament of polylactic acid / carbon fiber

- composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2020, 48(3):80-83.
- [8] 乔雯钰,徐欢,马超,等. 3D打印用ABS丝材性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(3):18-23.
- Qiao Wenyu, Xu Huan, Ma Chao, et al. Research on properties of ABS filament used in 3D printing[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(3):18-23.
- [9] 孔改荣. 熔融挤压堆积快速原型机的设计及理论研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2002.
- Kong Gairong. The design of fused deposition modeling rapid prototyping machine and the study on it's theory[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2002.
- [10] 乔女. 基于APDL的ABS材料FDM-3D打印温度场有限元分析[J]. *航空精密制造技术*, 2017, 53(2):41-45.
- Qiao Nyu. Based on APDL of ABS fused deposition temperature field finite element analysis[J]. *Aviation Precision Manufacturing Technology*, 2017, 53(2):41-45.
- [11] 李轩,莫红,李双双,等. 3D打印技术过程控制问题研究进展[J]. *自动化学报*, 2016(7):983-1003.
- Li Xuan, Mo Hong, Li Shuangshuang, et al. Research progress on 3D printing technology process control problem[J]. *Acta Automatica Sinica*, 2016(7):983-1003.
- [12] Skubic R L, Comb J W, Grudem J K, et al. Viscosity pump for extrusion based deposition systems:US, 7891964[P]. 2011-02-09.
- [13] Satyanarayana B, Prakash K J. Component replication using 3D printing technology[J]. *Procedia Materials Science*, 2015, 10:263-269.
- [14] 吴晓莉,廖益均,刘茂,等. 纳米二氧化硅协同TPU增强ABS制备三元3D打印复合材料及其性能研究[J]. *塑料工业*, 2019(5):134-138.
- Wu Xiaoli, Liao Yijun, Liu Mao, et al. Preparation and study of ternary 3D printing composites by using nano-silica in conjunction with TPU Enhanced ABS[J]. *China Plastics Industry*, 2019(5):134-138.
- [15] 方禄辉,孙东成,曹艳霞,等. SBS对3D打印ABS性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2015, 44(9):54-59.
- Fang Luhui, Sun Dongcheng, Cao Yanxia, et al. Effects of SBS on properties of 3D printing ABS[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 44(9):54-59.
- [16] 陈涛,于晓东,贾茹. 常见3D打印用ABS树脂的成分和拉伸性能分析[J]. *塑料科技*, 2015(7):69-73.
- Chen Tao, Yu Xiaodong, Jia Ru. Analysis on component and tensile properties of common ABS resin for 3D printing[J]. *Plastics Science and Technology*, 2015(7):69-73.

欢迎订阅 2021 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月10日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2021年定价20元/期,全年240元。目前杂志社尚有部分2000年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月20日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2021年定价20元/期,全年240元。目前杂志社尚有部分2000年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973年)至2020年底共48卷374期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992年)至2020年底

共29卷140期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价550元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价250元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路3号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.net>