

УДК 544.03

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА, БУТАДИЕНА И СТИРОЛА, ПОДВЕРГНУТОГО ВОЗДЕЙСТВИЮ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. Е. А. Лебедева^{1*}, С. А. Астафьева¹, Д. К. Трухинов¹,
Е. В. Корнилицина¹, Э. М. Нуруллаев²

¹Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

*E-mail: itch.elena@mail.ru

Поступила в редакцию 23.08.2022;

после доработки 08.09.2022;

принята в печать 20.09.2022

Исследовано влияние обработки сверхвысокочастотным излучением широко используемого для 3D-печати технического полимера акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС) с целью улучшения его механических свойств. Проведена оценка механических характеристик и химической структуры исходного и наполненного 3 мас.% углеродного волокна образцов АБС-пластика, облученного сверхвысокочастотным излучением в течение 300, 600, 900 и 1200 с. Показано, что эффективное время воздействия сверхвысокочастотного излучения для улучшения механических свойств АБС-пластика, наполненного углеродным волокном, составляет 300 с; существенного изменения механических характеристик ненаполненного акрилонитрил-бутадиен-стирола не обнаружено.

Ключевые слова: СВЧ-излучение, сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола, ИК-спектроскопия, механическое напряжение, деформация.

DOI: 10.31857/S0207401X23020103, **EDN:** IXABJP

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие аддитивное производство (АП) является стремительно развивающейся отраслью. Эта технология широко используется в производстве изделий из термопластичного сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС) [1, 2]. Ключевой проблемой для деталей, изготовленных методом АП в инженерных приложениях, является слабая межслойная адгезия, которая обычно приводит к расслоению и механическому разрушению.

В работе [1] было обнаружено, что обработка микроволновым излучением улучшает межслойную адгезию напечатанных на 3D-принтере деталей без их деформации вследствие отсутствия объемного нагрева. Микроволновое излучение приводит к выделению большого количества тепла, которое используется для плавления АБС-пластика в течение очень короткого периода времени. Уникальные характеристики микроволн (селективный, объемный и быстрый нагрев) делают СВЧ-излучение эффективным методом нагрева с целью минимизации потребления энергии при изготовлении изделий из АБС-пластика [3].

Оно привлекательно также с точки зрения потенциального нетеплового влияния СВЧ-волн на скорость химических реакций [4–7].

Однако АБС-пластик чувствителен к различным воздействиям из-за наличия двойных связей в бутадиеновых звеньях, что приводит к очевидному ухудшению его структуры и характеристик [8–10]. Ненасыщенные связи С=С в полибутадиеновых сегментах полимера АБС чувствительны к фото- и термическому окислению. Реакции деградации начинаются с образованием свободных радикалов, генерируемых гомолитическим насыщением связей С–Н, прилегающих к ненасыщенным связям [11]. Эти свободные радикалы реагируют с кислородом и образуют гидропероксиды, которые запускают цепные реакции окисления, включающие образование эпоксидов, карбониллов и гидроксидов [12–14].

Исследования прочности модифицированных в электромагнитном СВЧ-поле объектов 3D-печати, армированных композитом с углеродным волокном (УВ), показали, что дополнительная обработка армированного образца в СВЧ-поле частотой 2450 МГц в течение 10°С приводит к увеличению разрывного усилия по сравнению с

контрольным в 1.74 раза, а модуля упругости — в 3.5 раза [15]. Согласно изложенному в работе [16], улучшение износостойкости АБС-пластика после микроволновой обработки было объяснено увеличением его твердости. Изменения кристаллической структуры аморфного АБС-пластика при этом были незначительны. Авторами работы [17] установлено, что при воздействии СВЧ-излучения на АБС-пластик его разрывное напряжение возрастает.

Цель настоящей работы — исследование влияния сверхвысокочастотного излучения на механические характеристики и химическую структуру АБС-пластика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны доступный коммерческий АБС-пластик с диаметром прутка (1.75 ± 5) мм (ООО “Профлекс Плюс”) и углеродное волокно (Toho Tenax, Германия), в качестве растворителя — ацетон (C_3H_6O) марки “ЧДА” (ЗАО “База № 1 Химреактивов”).

Для оценки влияния СВЧ-облучения на пластик из него были изготовлены пленки [2]. Пруток АБС-пластика измельчали и растворяли в ацетоне. Концентрация АБС-пластика в ацетоне составляла 10 мас.%. Полученную суспензию затем оставляли при комнатной температуре в открытом фторопластовом лотке (контейнере) и периодически перемешивали для удаления пузырьков; вязкость увеличивалась по мере испарения ацетона. После выдержки образцов в течение 24 ч при комнатной температуре затем их выдерживали в сушильном шкафу при температуре $60^\circ C$ в течение суток, чтобы обеспечить эффективное удаление любого количества оставшегося ацетона. Затем пленку разрезали на пластинки длиной 7 см и шириной 1 см. Толщина всех пленок составляла (0.25 ± 0.01) мм. Данные пленки подвергали СВЧ-облучению. Затем они были исследованы методом ИК-спектроскопии с последующим измерением их физико-механических характеристик.

В случае наполненных образцов углеродные волокна в количестве 3 мас.% вводили в суспензию АБС-пластика, находящуюся во фторопластовом лотке. Далее суспензию механически перемешивали до полного распределения углеродных волокон в растворе. Последующие этапы были аналогичны описанным выше для ненаполненного АБС-пластика.

Для изучения изменений, происходящих на поверхности АБС-пластика, использовали инфракрасную спектроскопию (ИК, FTIR) с преобразованием Фурье. ИК-спектры снимали методом нарушенного полного внутреннего отражения

(НПВО) в диапазоне частот от 4000 до 400 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} с помощью спектрометра IFS66/S производства компании Bruker (Germany). Спектры нормализовали по полосе при 1492 см^{-1} , неизменной в условиях эксперимента и характеризующей колебания стирольного кольца.

Физико-механические характеристики модельных образцов: условную разрывную прочность σ и относительную деформацию разрушения ϵ при растяжении (скорость растяжения — $10\text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$, температура — 298 К определяли на универсальной испытательной машине INSTRON-3365 (USA).

В качестве источника СВЧ-излучения использовали СВЧ-генератор с частотой излучения 2.45 ГГц и мощностью 600 Вт . С помощью регулятора таймера изменяли время воздействия СВЧ-излучения на материал [18].

Облучение образцов

Генератор размещали на открытой площадке, размеры которой исключали влияние на образцы СВЧ-излучения, отраженного от окружающих предметов. Образцы для облучения помещали в герметичный контейнер из пенопласта. Пенопласт абсолютно прозрачен для СВЧ-излучения и в процессе облучения предотвращает внешнее воздействие и прежде всего — охлаждение. Пенопластовый контейнер с облучаемыми образцами располагали непосредственно на срезе рупорной антенны генератора.

При подготовке к воздействию СВЧ-излучения образцы были разделены на группы. Каждая группа была разделена на четыре партии, время воздействия на которые было различно. При закладке партий образцов в контейнер для облучения измерили их начальную температуру, которая для всех образцов составляла 296 К . После воздействия СВЧ-излучения партия образцов остывала в естественных условиях в помещении, где проводили их закладку в контейнер.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены ИК-спектры НПВО исходных и облученных в течение 300, 600, 900 и 1200 с образцов АБС и АБС/УВ. Все представленные спектры содержат характеристические полосы, соответствующие АБС-пластику. Валентные колебания ароматических и алифатических связей $C-H$ в АБС-образце четко видны в диапазонах частот $3200-3000$ и $3000-2800\text{ см}^{-1}$ соответственно. Наблюдается пик при 2235 см^{-1} , относящийся к нитрильной группе из полиакрилонитрильных сегментов. Полосы поглощения при 1635 , 966 и 910 см^{-1} соответствуют связи $C=C$ и колебаниям связей $C-H$ в 1,4-бутадиене и 1,2-

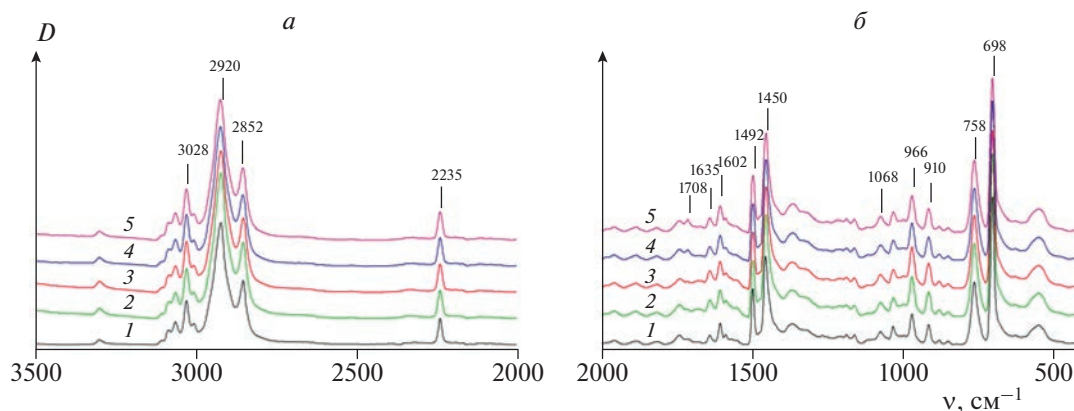


Рис. 1. ИК-спектры образца АБС: исходного (1) и облученного СВЧ-излучением в течение 180 (2), 300 (3), 600 (4), 900 (5) и 1200 с (6) в диапазонах частот 4000–2000 (а) и 2000–400 см^{-1} (б).

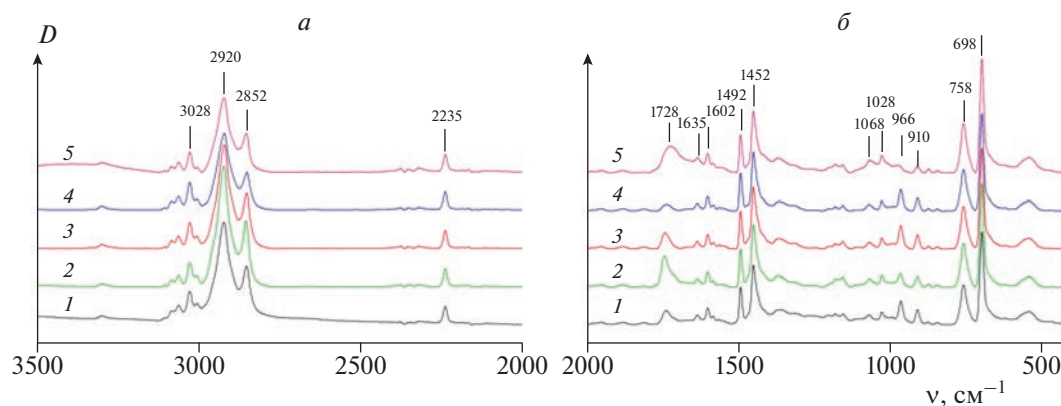


Рис. 2. ИК-спектры образца АБС/УВ: исходного (1) и облученного СВЧ-излучением в течение 300 (2), 600 (3), 900 (4) и 1200 с (5) в тех же диапазонах частот, что и на рис. 1.

бутадиене соответственно. Пик при 1068 см^{-1} также указывает на наличие кумулированных связей, а следовательно и на наличие изомера 1,2-бутадиена. Обнаружены растягивающие колебания стирольного кольца, расположенные в области $1492\text{--}1602 \text{ см}^{-1}$; также имеются полосы с максимумами при 758 и 686 см^{-1} , относящиеся к внеплоскостным деформационным колебаниям фенильного кольца полистирола [19]. Полученные результаты согласуются с данными, представленными в работах [8, 20].

Изменения, происходящие в АБС-пластике под воздействием СВЧ-излучения, определяли по относительному уменьшению или увеличению интенсивности пика в ИК-спектре, связанного с функциональными группами, присутствующими в образцах полимера (рис. 3). Анализ данных, представленных на диаграммах рис. 3, показывает, что изменения структуры образца АБС, содержащего УВ, под влиянием СВЧ-излучения доста-

точно глубоки по сравнению с образцом АБС, не содержащим УВ.

Снижение механических свойств АБС-пластика часто объясняется термоокислительной деградацией полибутадиеновой (ПБ) фазы пластика [13]. Сверхвысокочастотное излучение приводит к равномерному прогреву всего пластика, что также может стать причиной преждевременного старения материала по механизму термоокислительной деградации.

Для ненаполненного образца АБС воздействие СВЧ-излучения в течение 300 и 600 с приводит к постепенному увеличению интенсивности полос, соответствующих бутадиеновым группам, при 910 и 966 см^{-1} D_{910} и D_{966} , что говорит о структурирующем воздействии электромагнитного излучения на ненаполненный пластик. Как видно, при этом механические свойства (рис. 4) практически не изменяются.

Принципиально разный эффект наблюдается при действии СВЧ-излучения на АБС-пластик,

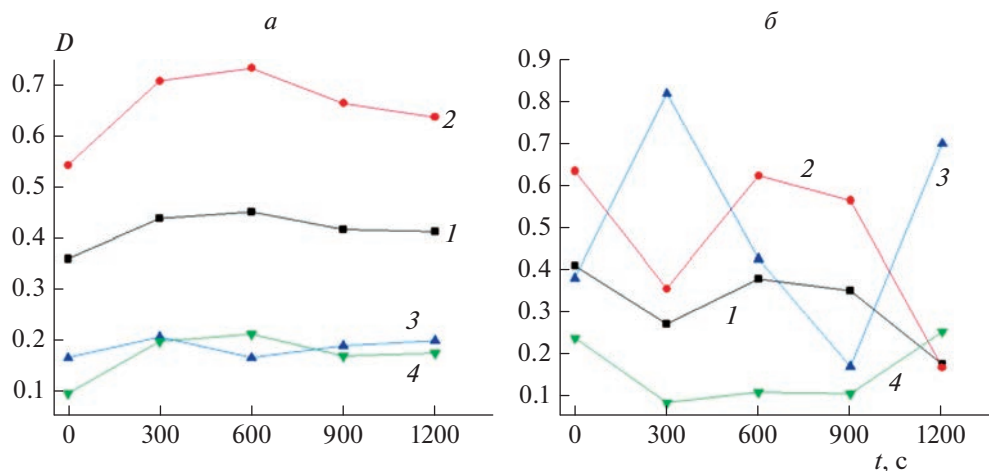


Рис. 3. Диаграммы изменения относительных интенсивностей полос колебаний для образцов АБС (а) и АБС/УВ (б) от времени СВЧ-облучения: 1 – D_{910} , 2 – D_{966} , 3 – D_{1735} , 4 – D_{3298} .

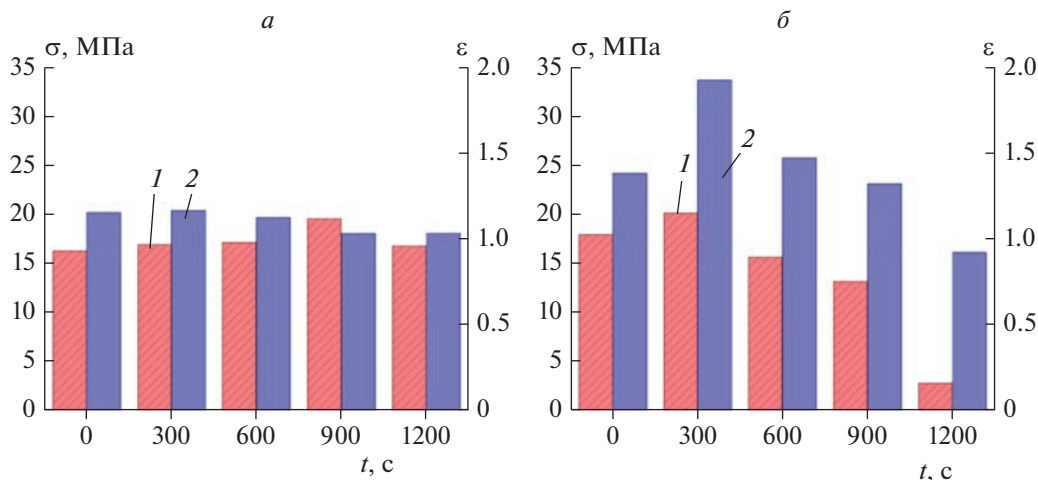


Рис. 4. Зависимости условной разрывной прочности σ (1) и относительной деформации разрушения ϵ (2) от времени воздействия СВЧ-излучения образцов АБС (а) и АБС/УВ (б).

наполненный углеродным волокном. При воздействии СВЧ-излучения в течение 300 с интенсивность полос D_{910} и D_{966} резко снижается; при этом также происходит резкое увеличение интенсивности полосы, соответствующей карбонильной группе, D_{1735} . При этом прочность увеличивается незначительно, а значение деформации возрастает почти на 40%. Локальный селективный нагрев УВ передает тепло посредством теплопроводности полимерной матрице, что улучшает механические свойства полимерного композита за счет более прочного сцепления на границе раздела УВ/матрица [21, 22].

Дальнейшее воздействие СВЧ-излучения приводит к обратному процессу – увеличению ин-

тенсивности полос бутадиеновых групп, D_{910} и D_{966} , и уменьшению интенсивности полосы карбонильной группы, D_{1735} , почти в два раза. Это приводит к постепенной деградации механических свойств в результате термоокислительной деструкции материала. Также можно предположить ухудшение межфазного взаимодействия на границе УВ/матрица вследствие снижения количества кислородсодержащих групп. Согласно данным ИК-спектроскопии это можно объяснить протеканием двух конкурирующих процессов при воздействии СВЧ-излучения: структурирования, приводящего к упрочнению, которое, возможно, обусловлено нарастанием интенсивности полос связей С–Н, и деградации пластика в результате его окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние сверхвысокочастотного излучения на механические характеристики исходного и наполненного 3 мас.% углеродного волокна образцов акрилонитрил-бутадиен-стирола в течение 300, 600, 900 и 1200 с. При определенном времени воздействия АБС-пластик можно рассматривать как устойчивую к СВЧ-излучению полимерную матрицу для композитов, используемых в электронных и микроволновых устройствах. Воздействие сверхвысокочастотного излучения в течение 300 с позволило увеличить прочность наполненного углеродным волокном АБС-пластика на 13%, а деформация увеличилась на ~40%. Использование сверхвысокочастотного излучения в качестве метода, повышающего межслойную адгезию в аддитивных технологиях, может приводить к неоднозначным результатам по изменению прочности готового материала, так как эта зависимость является многофакторной.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Исследования материалов и вещества” ПФИЦ УрО РАН (г. Пермь).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительством Пермского края в рамках научного проекта № С-26/702.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang M., Song X., Grove W. et al. // Proc. ASME 2016 11th Intern. Manufacturing Science and Engineering Conf. V. 3. Blacksburg, Virginia, USA: ASME, 2016. V003T08A007; <https://doi.org/10.1115/MSEC2016-8790>
2. Lebedeva E.A., Astafeva S.A., Istomina T.S. et al. // App. Surf. Sci. 2022. V. 602. 154251; <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154251>
3. Ahmadreza A., Mohammad L., Jamal Ch. // Appl. Thermal Engin. 2021. V. 193. 117003; <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117003>
4. Ferrari A., Hunt J., Lita A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 9346; <https://doi.org/10.1021/jp501206n>
5. Zhou J., Xu W., You Z. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. 25149; <https://doi.org/10.1038/srep25149>
6. Amini A., Maeda T., Ohno K., Kunitomo K. // ISIJ Intern. 2019. V. 59. P. 672; <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-391>
7. Жарова П.А., Чистяков А.В., Лесин С.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 35; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19060104>
8. Li J., Chen F., Yang L. et al. // Spectroch. Acta, Part A. 2017. V. 184. P. 361; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.04.075>
9. Ливанова Н.М., Хазова В.А., Правада Е.С. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 67; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2207010X>
10. Шибряева Л.С., Люсова Л.Р., Карпова С.Г., Наумова Ю.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 44; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040070>
11. De Paoli M.A. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. P. 761; [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(83\)90145-3](https://doi.org/10.1016/0014-3057(83)90145-3)
12. Guyader M., Audouin L., Colin X. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. P. 2813; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.009>
13. Tiganisa B.E., Burna L.S., Davisa P., Hill A.J. // Ibid. 2002. V. 76. P. 425; [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00045-9)
14. Левин П.П., Ефремкин А.Ф., Худяков И.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 59; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20060059>
15. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Павлов С.П. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. “Машиностроение”. 2017. Т. 17. № 4. С. 70; <https://doi.org/10.14529/engin170407>
16. Brostow W., Lobland H.E.H., Hnatchuk N., Perez J.M. // Nanomaterials. 2017. V. 7. P. 66; <https://doi.org/10.3390/nano7030066>
17. Chopra S., Pande K., S. Tupe P. et al. // Polym. Eng. Sci. 2021. V. 61. P. 3125; <https://doi.org/10.1002/pen.25825>
18. Нуруллаев Э.М. // Прикл. механика и техн. физика. 2021. Т. 62. № 2. С. 53; <https://doi.org/10.15372/PMTF20210205>
19. Исакова А.А., Грибкова О.Л., Алиев А.Д. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 406; <https://doi.org/10.31857/S0044185620040129>
20. Fonseca L.P., Waldman W.R., De Paoli M.A. // Composites Part C. 2021. V. 5. 100142; <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100142>
21. Mishra R.R., Sharma A.K. // Composites Part A. 2016. V. 81. P. 78; <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.035>
22. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 64; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020109>