

УДК 678.073

Г.Н. Петрова¹, С.А. Ларионов¹, Ю.А. Санего¹, М.М. Платонов²**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА: ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕРАБОТКИ; ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАЗМЕРНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ОБЪЕКТОВ, СОЗДАНЫХ ПО FDM-ТЕХНОЛОГИИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-9-9

Представлены результаты исследований по изучению зависимости реологических свойств разработанной во ФГУП «ВИАМ» термопластичной композиции с пониженной пожарной опасностью на основе модифицированного поликарбоната в сравнении с ABS-пластиком и полиамидом Nylon-618, широко используемыми в настоящее время для 3D-печати.

Показано, что увеличение температуры переработки данных материалов приводит к снижению их вязкости расплава. Установлено, что модифицированный поликарбонат обладает большим значением вязкости расплава, что предопределяет более высокие температуры его переработки, чем у ABS-пластика.

Определены оптимальные температуры переработки исследуемых материалов. Показано, что в выбранном диапазоне температур переработки прочностные и деформационные свойства имеют максимальное, а усадка – минимальное значения.

Полученные результаты позволят значительно сократить время на отработку режимов 3D-печати и повысить качество изготавливаемых изделий.

Ключевые слова: реология, вязкость расплава, 3D-печать, FDM-технология, поликарбонат, переработка.

The article presents the results of studies on the dependence of the rheological properties developed by FSUE «VIAM» thermoplastic composition based on modified polycarbonate compared to ABS-plastic and polyamide Nylon-618, widely used nowadays for 3D-printing.

It is shown that increase in data processing temperatures of the materials leads to a reduction of melt viscosity. It is found that the modified polycarbonate has a large value of melt viscosity, which determines its higher processing temperature than ABS-plastic.

The optimum processing temperature of the materials. It is shown that in the selected temperature range processing strength and deformation properties are maximal, and shrinkage – minimum value.

The results will significantly reduce the time to perfect the mode of 3D-printing and to improve the quality of manufactured products.

Keywords: rheology, melt viscosity, 3D-printing, fused deposition modeling (FDM), polycarbonate, a modification processing.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Общество с ограниченной ответственностью «Химпродукт» [Limited Liability Company «Himprodukt»]; e-mail: plmm@bk.ru

Введение

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–3].

Термопластичные материалы находят широкое применение в различных отраслях машиностроения благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных и технологических свойств [4–9]. Для них характерны высокие прочностные и деформационные характеристики, низкая плотность, ударостойкость, устойчивость к различным видам химических воздействий, диэлектрические свойства, переработка экологически чистыми способами с возможностью вторичного использования промышленных отходов и т. д. [5, 6, 9–18].

В последние годы актуальной является задача создания новых термопластичных полимерных материалов с пониженной пожарной опасностью в связи с активным внедрением полимерных материалов во многие сферы деятельности человека, в том числе в области, где требования к пожаробезопасности являются определяющими (например, ракетно-космическая техника, авиастроение, автомобилестроение) [4–6, 11, 12, 14, 19]. С другой стороны, помимо классических методов переработки термопластов, таких как литье под давлением и экструзия, в последнее время активно развиваются аддитивные технологии переработки [20–22]. Например, технология послойной укладки расплавленной полимерной нити [20–27], имеющая в англоязычной и отечественной научно-технической литературе аббревиатуру FDM (fused deposition modeling).

Развитие направления 3D-печати по FDM-технологии связывают не только с оптимизацией параметров синтеза: расположением детали, толщиной монослоя, скоростью печати и т. д., но и с решением ряда материаловедческих задач: созданием материалов со специальными свойствами, снижением усадки, оптимизацией реологии расплава и теплофизических свойств с учетом специфики послойного формирования объектов [22, 27–30].

В настоящее время FDM-технология с успехом используется для создания дизайнерских прототипов, мастер-моделей для металлического литья и функциональных изделий.

В данной статье представлены результаты научных исследований по изучению:

- зависимости реологических свойств разработанной во ФГУП «ВИАМ» термопластичной композиции с пониженной пожарной опасностью (модифицированного поликарбоната – МПК) и одного из самых широко используемых для 3D-принтеров в FDM-технологии термопластов (ABS-пластика) от температуры их переработки;
- влияния их реологических характеристик на размерную стабильность и механические свойства объектов, созданных по FDM-технологии.

Материалы и методы

В работе использовали следующие термопластичные полимерные материалы: поликарбонат марки PC-007 (ТУ2226-173-00203335–2007 с изменениями 1–5) производства ПАО «Казаньоргсинтез» (г. Казань); полибутилентерефталат (ПБТ); сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (ABS-пластик). В качестве антипирена применяли декабромдифенилоксид (ДБДФО).

Термопластичная нить (стренга) из модифицированного поликарбоната для FDM-печати диаметром $1,7 \pm 0,1$ мм получена экструзией расплава композиции через фильеру соответствующего диаметра.

Для исследований изготовили стандартные образцы (тип 2):

- способом литья под давлением на термопластавтомате со шнековой пластикацией фирмы Arburg, Германия (рис. 1);
- по FDM-технологии на 3D-принтере 2 PRO фирмы MagnumCreative, Россия (рис. 2).

Внешний вид образца, изготовленного способом послойного синтеза, представлен на рис. 3.



Рис. 1. Термопластавтомат фирмы Arburg (Германия)

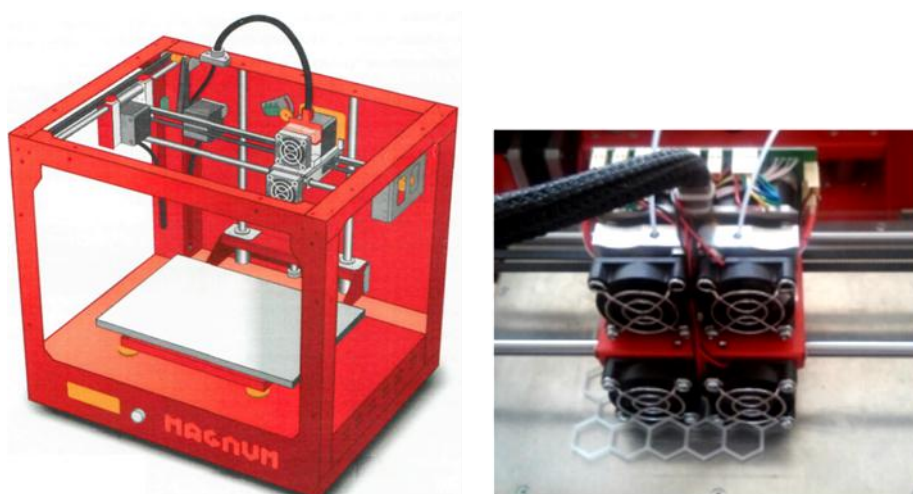


Рис. 2. Лабораторный FDM-принтер 2 PRO фирмы MagnumCreative



Рис. 3. Лопатка для испытаний при растяжении, изготовленная по технологии послойного синтеза

Плотность материала определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139, напряжение и относительное удлинение при растяжении – в соответствии с ГОСТ 11262, модуль упругости при растяжении – по ГОСТ 9550. Реологические свойства определяли в соответствии с ГОСТ 11645 (показатель текучести расплава – ПТР). Кривые течения исследовали при помощи вискозиметра CEAST Rheo 2000 Single.

Результаты и обсуждение

Во ФГУП «ВИАМ» разработан состав термопластичной композиции с пониженной пожарной опасностью для использования в качестве расходного материала в FDM аддитивной технологии 3D-печати. Установлено, что изделия, изготовленные из разработанной композиции по аддитивной технологии FDM, имеют высокий уровень сохранения свойств и могут конкурировать с изделиями, полученными по традиционной технологии переработки литьем под давлением.

В качестве основы термопластичной композиции использован термопластичный полимер – поликарбонат.

Выбор материала обусловлен тем, что современный уровень развития авиационной техники требует применения для деталей конструкционного и декоративно-конструкционного назначения полимерных материалов, которые отвечали бы требованиям АП-25 «Норм летной годности», являлись технологичными, легкими, прочными, имели хороший декоративный вид [11, 16, 19, 27–30].

Материалом, наиболее полно отвечающим этим требованиям, является поликарбонат, отличающийся удачным сочетанием физико-механических свойств, хорошей размерной стабильностью, высокой точностью при литье и хорошим декоративным видом. Все эти свойства делают поликарбонат особенно ценным для приборной техники, где применение его взамен металла позволяет снизить массу деталей и трудоемкость их изготовления, а также для аддитивных технологий, где для печатания на 3D-принтерах используют нити из поликарбоната [20, 22, 25–27].

В настоящее время получены результаты научных исследований:

– по зависимости реологических свойств разработанной термопластичной композиции с пониженной пожарной опасностью (модифицированного поликарбоната – МПК) и одного из самых широко используемых для 3D-принтеров в FDM-технологии термопластов (ABS-пластика) от температуры их переработки;

– по влиянию их реологических характеристик на размерную стабильность и механические свойства объектов, созданных по FDM-технологии.

Исследования реологических свойств (вязкости и скорости сдвига) проводили на вискозиметре CEAST Rheo 2000 Single. Температурный диапазон для исследований выбран на основании рекомендаций производителей по использованию материалов в 3D-принтерах. Диапазон скоростей сдвига зависит от возможностей прибора [5, 22, 30–37].

На рис. 4 показаны зависимости вязкости расплава исследуемых материалов от скорости сдвига и температуры переработки.

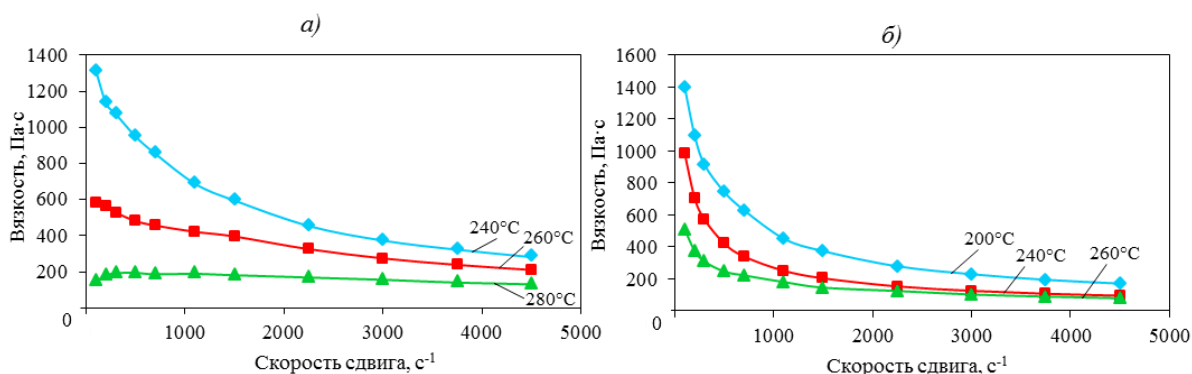


Рис. 4. Зависимость вязкости расплава модифицированного поликарбоната (а) и ABS-пластика (б) от скорости сдвига и температуры переработки

Результаты исследований показали, что и разработанная термопластичная композиция с пониженной пожарной опасностью (модифицированный поликарбонат) и серийно выпускаемый для 3D-печати ABS-пластик демонстрируют псевдопластичный характер течения, т. е. вязкость данных полимеров снижается при возрастании скорости сдвига. Увеличение температуры переработки материалов приводит к снижению вязкости, что связано с повышением подвижности цепей полимеров.

Модифицированный поликарбонат обладает большим значением вязкости расплава, что предопределяет более высокие температуры его переработки, чем у ABS-пластика. Видно, что переработку (или печать) МПК необходимо осуществлять

при температурах 260–280°C. Оптимальными для ABS-пластика являются температуры переработки (печати) 240–260°C.

Применение полученных результатов позволит обеспечить вновь создаваемым для 3D-печати композициям беспрепятственное прохождение материала через тончайшее сопло микроэкструдера и последующую печать на 3D-принтере. Превышение допустимых значений вязкости расплава у материала приводит к его повышенной текучести (течет как вода), при низкой вязкости расплава – снижается точность создаваемых объектов.

Для проведения исследований влияния реологических свойств материалов при различных температурах на механические свойства и размерную стабильность объектов, созданных по FDM-технологии методом компьютерного моделирования в CAD редакторе, изготовлены компьютерные модели – лопатки (тип 5 – для механических испытаний) и пластины размером 60×20×2 мм (для определения размеростабильности напечатанных изделий – усадки).

Компьютерные модели конвертированы в .stl-формат для 3D-печати методом послойного синтеза по FDM-технологии. На 3D-принтере марки 2 PRO фирмы MagnumCreative определены границы переработки ABS-пластика и модифицированного поликарбоната и напечатаны образцы для испытаний.

Исследованы зависимости прочностных, деформационных свойств и усадки объектов, созданных по FDM-технологии из модифицированного поликарбоната и ABS-пластика, от реологических свойств перерабатываемых композиций.

В связи с тем, что реологические свойства зависят от температуры переработки (печати), на рис. 5 и 6 приведены зависимости механических характеристик объектов, созданных по FDM-технологии из модифицированного поликарбоната, Nylon-618 и ABS-пластика, от температуры переработки материалов, в данном случае – от температуры печати. Образцы, полученные из полиамида Nylon-618 при различных температурах, имеют наибольшую усадку из исследованных материалов и плохо сохраняют заданную геометрическую форму.

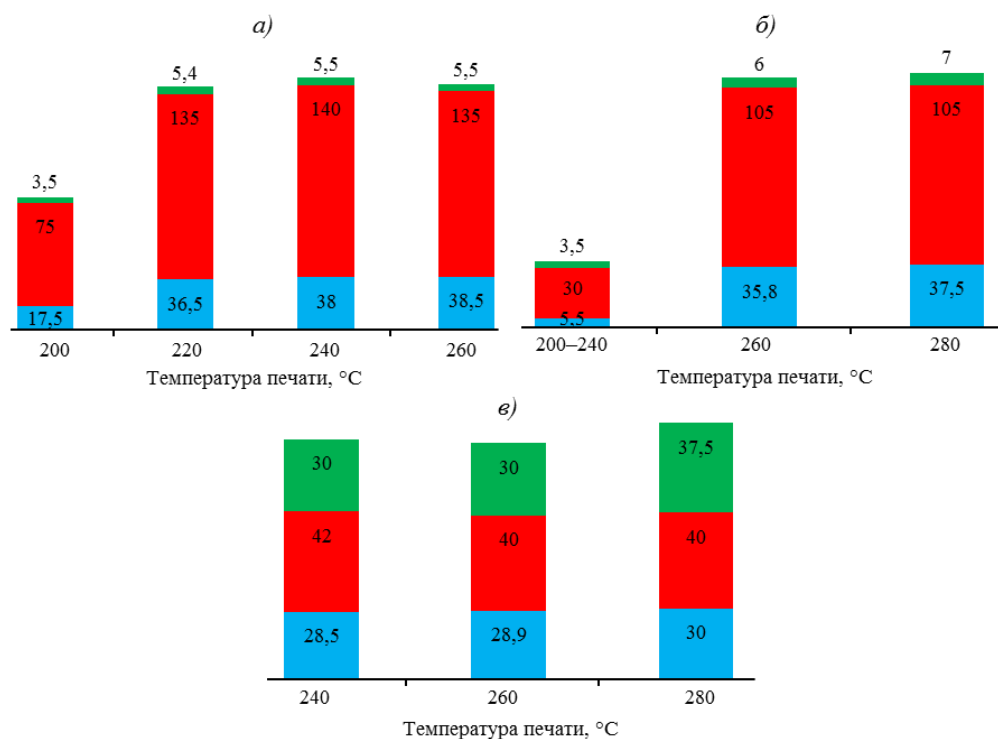


Рис. 5. Влияние температуры печати ABS-пластика (а), модифицированного поликарбоната (б) и полиамида Nylon-618 (в) на механические свойства:

■ – относительная деформация при разрыве, %; ■ – модуль упругости, ГПа; ■ – напряжение при разрыве, МПа

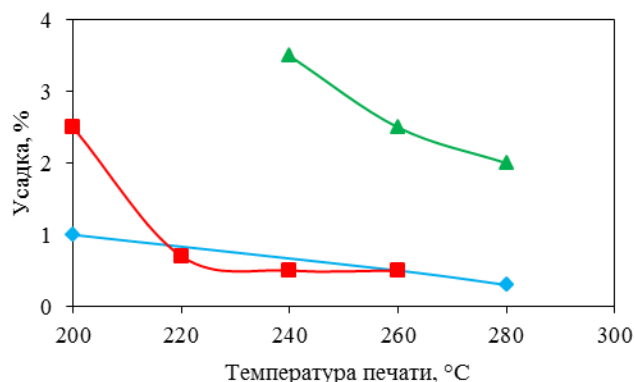


Рис. 6. Влияние температуры печати композиций на усадку модифицированного поликарбоната (◆), ABS-пластика (■) и полиамида Nylon-618 (▲)

Полученные результаты подтвердили правильность выбора оптимальных температур для печати изделий из исследуемых материалов на 3D-принтере: 240–260°C – для ABS-пластика, 260–280°C – для модифицированного поликарбоната, 280°C – для полиамида Nylon-618.

В указанных диапазонах прочностные и деформационные характеристики находятся приблизительно на одном уровне. Усадка напечатанных объектов с увеличением температуры сначала снижается, затем становится стабильной в температурном диапазоне переработки, что также подтверждает правильность выбора режима печати, обеспечивающего получение качественных изделий.

Таким образом, проведение подобных исследований позволяет не только значительно сократить время, необходимое на отработку режимов печати объектов, но и повысить качество изготавливаемых изделий

Заключения

Полученные в данной работе закономерности найдут применение при отработке технологических режимов объектов, создаваемых по FDM-технологии из термопластичных материалов [20, 22, 27, 38, 39]. Знание реологических свойств позволит не только определить оптимальный режим переработки (печати) термопластичных материалов, но и значительно сократить время, необходимое на отработку технологических параметров процесса.



Рис. 7. Элементы модели (а) и модель (б) отливок для алюминиевого и магниевого литья

На рис. 7 показаны элементы модели и модель отливок для алюминиевого и магниевого литья, созданные с использованием результатов проведенных в данной работе исследований.

Новизна данных исследований заключается в том, что в области FDM-технологий они проводятся впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта №14-29-10186 офи_м).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
4. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литые термопласты для изделий авиационной техники // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2016. №6. С. 10–15.
5. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2005. 240 с.
6. Петрова Г.Н., Барботько С.Л., Бейдер Э.Я. и др. Пожаробезопасные литые термопласты // *Пластические массы*. 2006. №1. С. 46–48.
7. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н., Румянцева Т.В. Пожаробезопасные литые термопласты и термоэластопласты // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №11. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.02.2017).
8. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе // *Полимерные материалы*. 2005. №4. С. 29–32
9. Petrova G.N., Beider E.Ya. Construction materials based on reinforced thermoplastics Chemistry and Materials Science // *Russian Journal of General Chemistry*. 2011. Vol. 81. No. 5. P. 1001–1007.
10. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесевые термоэластопласты со специальными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 25–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-25-29
11. Комаров Г.А. Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике // *Полимерные материалы*. 2009. №2. С. 5–9.
12. Постнов В.И., Плетинь И.И., Вешкин Е.А., Старостина И.В., Стрельников С.В. Технологические особенности производства тонколистовых обшивок лопастей вертолета из конструкционного стеклопластика ВПС-53К // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2016. Т. 18. №4 (3). С. 619–627.
13. Petrova G.N., Zhuravleva P.L., Iskhodzhanova I.V., Beider E.Ya. Influence of Carbon Fillers on Properties and Structure of Polyethylene-Based Polymer Composites // *Nanotechnologies in Russia*. 2014. Vol. 9. No. 5–6. P. 305–310.
14. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // *Известия вузов. Сер.: Химия и химическая технология*. 2016. Т. 59. №10. С. 61–71.
15. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2011. С. 32–33.
16. Петрова Г.Н., Старостина И.В., Румянцева Т.В. Исследование возможности маркировки деталей из поликарбоната // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2016. №10 (46). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.02.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-11-11.
17. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Повышение огнестойкости полибутилентерефталата (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №4. С. 58–64. DOI:10.18577/2071-9140-2014-0-4-58-64.
18. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. С. 29–30.

19. Сударушкин Ю.К., Гудимов М.М., Романов Д.С., Соколов М.Ю. Применение литевых поликарбонатов в авиаприборостроении // *Авиационная промышленность*. 2003. №2. С. 48–52.
20. Смирнов О.И., Скородумов С.В. Моделирование технологии послойного синтеза при разработке изделий сложной формы // *Современные наукоемкие технологии*. 2010. №4. С. 83–87.
21. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016. Vol. 83. С. 389–405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2.
22. Платонов М.М., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Барботько С.Л. Полимерная композиция на основе полидодекалактама для технологии 3D-печати расплавленной полимерной нитью // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №10. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.02.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-9-9.
23. Novakova-Marcincinova L., Kuric I. Basic and Advanced Materials for Fused Deposition Modeling Rapid Prototyping Technology // *Manufacturing and Industrial Engineering*. 2012. Vol. 11(1). P. 24–27.
24. Crocchio D., De Agostinis M., Olmi G. Experimental characterization and analytical modelling of the mechanical behavior of fused deposition processed parts made of ABS-M30 // *Computational Materials Science*. 2013. Vol. 79. P. 506–518. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.06.041.
25. Turner B., Strong R., Gold S. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling // *Rapid Prototyping Journal*. 2014. No. 20/3. P. 192–204. DOI: 10.1108/RPJ-01-2013-0012.
26. Durgun I., Ertan R. Experimental investigation of FDM process for improvement of mechanical properties and production cost // *Ibid.* P. 228–235. DOI: 10.1108/RPJ-10-2012-0091.
27. Петрова Г.Н., Платонов М.М., Большаков В.А., Пономаренко С.А. Исследование комплекса характеристик базовых материалов для FDM-технологии аддитивного синтеза. Физико-механические и теплофизические свойства // *Пластические массы*. 2016. №5–6. С. 53–59.
28. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й Сессии по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008. 3-е изд. с поправками 1–7. М.: Авииздат, 2014. 278 с.
29. Барботько С.Л. Пожаробезопасность авиационных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 431–439.
30. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Влияние модифицирующих добавок на пожаробезопасные свойства и технологичность поликарбоната // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №6. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 08.02.2017).
31. Микуленок И.О. Определение реологических свойств термопластичных композиционных материалов // *Пластические массы*. 2011. №7. С. 26–30.
32. Головкин Г.С. Систематизация технологических свойств полимеров и материалов на их основе // *Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии*. 2012. №7. С. 20–31.
33. Шах В. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения. СПб.: НОТ, 2009. С. 229–230.
34. Бортников В.Г. Расчет реологических характеристик расплавов полимеров с использованием показателя текучести // *Всероссийская Молодежная научная школа, посвященная лауреатам нобелевских премий по химии*. Казань, 2011. С. 23–25.
35. Рао Натти С., Шот Ник Р. Технологические расчеты и переработка пластмасс: Практическое руководство. Пер. с англ. СПб.: Профессия, 2013. С. 198.
36. Dul S., Fambri L., Pegoretti A. Fused deposition modelling with ABS-graphenenanocomposites // *Composites: Part A*. 2016. Vol. 85. P. 181–191. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.03.013.
37. Riddick J.C., Haile M.A., Wahlde R.V. et al. Fractographic analysis of tensile failure of acrylonitrile-butadiene-styrene fabricated by fused deposition modeling // *Additive Manufacturing*. 2016. Vol. 11. P. 49–59. DOI: 10.1016/j.addma.2016.03.007.
38. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // *Авиационные материалы. 75 лет. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: юбилейный науч.-технич. сб.* М.: ВИАМ, 2007. С. 20–26.
39. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*. 2014. №3. С. 8–13.