

Техническая информация

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-4-93-97

УДК 004.356.2

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Е. М. ДОВЫДЕНКО¹⁺, В. Е. АГАБЕКОВ¹, С. А. ЧИЖИК²

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь

²Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

Определены оптимальные параметры технологического режима получения прутков диаметром $1,75 \pm 0,04$ мм для 3D-печати на одношнековом экструдере «Noztek Pro» из композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с добавлением акрилонитрилбутадиенстирола (АБС), полилактида (ПЛА) и поликарбоната (ПК) от 10 мас.% до 40 мас.%. Установлено, что качественная 3D-печать обеспечивается прутками из полимерных композиций ПЭНП + АБС или ПЭНП + ПЛА (80% и 20% соответственно) и ПЭНП + АБС или ПЭНП + ПЛА (70% и 30% соответственно). Определены механические характеристики этих композитов: прочность на разрыв, относительное удлинение, предел текучести и модуль упругости. Оптимальная температура 3D-печати прутком ПЭНП + АБС или ПЭНП + ПЛА (80 : 20%) составляет 330 °С, для ПЭНП + АБС или ПЭНП + ПЛА (70 : 30%) — 280 °С. Скорость перемещения печатающей головки 3D принтера в процессе печати прутком из ПЭНП + АБС составляет 2 мм/с, ПЭНП + ПЛА — 1,8 мм/с. Исходя из полученных данных о температурах процесса 3D-печати, сделан вывод о возможности применения композитов ПЭНП + АБС, ПЭНП + ПЛА (80 : 20%) только в качестве расходных материалов для высокотемпературных 3D-принтеров. Прутки из композиций ПЭНП + АБС и ПЭНП + ПЛА (70 : 30%) могут использоваться на настольных 3D-принтерах бюджетного сегмента.

Ключевые слова: полиэтилен высокого давления, 3D-печать, акрилонитрилбутадиенстирол, полилактид, поликарбонат, температура печати.

HIGH PRESSURE POLYETHYLENE COMPOSITE MATERIALS FOR 3D PRINTING

Y. M. DOVYDENKO¹⁺, V. E. AGABEKOV¹, S. A. CHIZHIK²

¹Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus, F. Skorini St., 36, 220141, Minsk, Belarus

²A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovki St., 15, 220072, Minsk, Belarus

The optimal parameters for producing rods with diameter of 1.75 ± 0.05 mm were determined for 3D printing on a Noztek Pro single-screw extruder from composite materials based on high-pressure polyethylene (LDPE), manufactured by Naftan (Belarus), with the addition of acrylonitrile butadiene styrene (ABS), polylactide (PLA) and polycarbonate (PC) from 10 wt.% to 40 wt.%. High-quality 3D printing is provided by rods from the compositions of LDPE 80 wt.% + ABS or PLA 20 wt.% and LDPE 70 wt.% + ASB or PLA 30 wt.%. It is determined mechanical characteristics of these composites: tensile strength, elongation, yield strength and Young's modulus. The optimum temperature of 3D printing with a bar of LDPE 80 wt.% + ABS or PLA 20 wt.% is 330 °C, for LDPE + ABS or PLA 30 wt.% is 280 °C. The movement speed of print head during printing with a rod from LDPE + ABS is 2 mm/s, with the addition of PLA is 1.8 mm/s. Based on the obtained data on the temperatures of the 3D printing process, it is conclud-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: dovydenko.e93@mail.ru

ed that it is possible to use composites LDPE 80 wt.% + ABS or PLA 20 wt.% only as consumables for high temperature 3D printers. Rods from the compositions of LDPE 70 wt.% + ABS or PLA 30 wt.% can be used on budget desktop 3D printers.

Keywords: high pressure polyethylene, 3D printing, acrylonitrile butadiene styrene, polylactide, polycarbonate, print temperature.

Введение

На сегодняшний день 3D-печать является бурно развивающейся отраслью с большим количеством областей применения [1–6]. Насчитывается несколько десятков полимерных материалов для 3D-печати методом *FDM (Fused Deposition Manufacturing)* — послойным наложением расплавленной полимерной нити. Наиболее распространенными среди них являются акрилонитрилбутадиенстирол (АБС), полилактид (ПЛА), полиэтилентерефталат и поликарбонат (ПК) [7]. Эти материалы обладают достаточно высокими прочностными характеристиками для печати предметов интерьера, корпусов приборов и различных деталей, не несущих больших нагрузок. В то же время для них характерны относительно высокие модули Юнга (не ниже 2000 МПа), что затрудняет или полностью исключает их применение при получении гибких изделий.

Поливиниловый спирт (ПВС) в настоящее время наиболее распространенный эластичный материал (модуль Юнга менее 1000 МПа) для 3D-печати, основным недостатком которого является водорастворимость. Кроме ПВС, на рынке эластичных материалов для 3D-печати присутствуют *Rubber* (ООО «РЭК», Россия) и *FilaFlex* («Recteus», Испания) на основе синтетического каучука и полиуретана соответственно. Однако их применение ограничено высокой стоимостью — 80–100\$ за килограмм.

Область применения эластичных материалов в 3D-печати весьма широка. В сфере промышленности из таких материалов можно делать прокладки нестандартной формы для узлов трения машин, гофры, трубы, чехлы, упругие манжеты различного функционального назначения. Эластичные материалы могут найти применение в сфере медицины, в частности, протезировании.

Полиэтилен — термопластичный полимер, обладающий различным комплексом свойств в зависимости от способа его получения [8]. Так, ПЭНП является наиболее легким материалом (плотность 0,92 г/см³), с относительно высокой эластичностью и почти в 2 раза меньшими теплостойкостью и прочностью, по сравнению с полиэтиленом высокой плотности [9]. Однако, в качестве материала для 3D-печати ПЭНП не применяется из-за его низкой межслоевой адгезии. В то же время ПЭНП весьма перспективен для применения в сфере 3D-печати в качестве основного материала ввиду его широкой распространенности и низкой стоимости. Сделано предположение, что полимерные композиционные материалы на основе ПЭНП с добавлением АБС,

ПК, ПМ будут эффективными при получении прутков для 3D-печати.

Цель работы — получение композиционных материалов в виде прутков с повышенной эластичностью и межслоевой адгезией из полиэтилена низкой плотности для качественной 3D-печати.

Материалы и методы исследования

Основным компонентом полученных ПКМ являлся ПЭНП («Нафтан», Беларусь), а в качестве добавок: АБС *Cyclocac* («Sabic», Саудовская Аравия), ПК *Wonderlite 110U* («Chi Mei Corp.», Тайвань) и ПЛА *4032D* («NatureWorks LLC», США), характеристики которых представлены в табл. 1. Учитывая, что минимальная температура деструкции применяемых в работе полимеров составляет 310 °С, а температура плавления и переработки самой тугоплавкой добавки (ПК) 280 °С, можно получить прутки для 3D-печати из всех используемых композиций. Составы ПКМ представлены в табл. 2. Далее по тексту составы указаны в мас. %.

Таблица 1 — Характеристики расходных полимеров
Table 1 — Characteristics of consumable polymers

Свойство	ПЭНП	АБС <i>Cyclocac</i>	ПК <i>Wonderlite 110U</i>	ПЛА <i>4032D</i>
Плотность, г/см ³	0,92	1,18	1,2	1,24
$T_{пл}$, °С	115	230*	280*	175*
$T_{дестр}$, °С	320	320	500	310
$ПТР$, г/10мин	2,0	19,0	10,5	5,0
Модуль упругости при растяжении, ГПа	0,2	2,7	2,3	3,3

* — температура переработки

Таблица 2 — Составы композитов мас. % для получения прутков для 3D-печати
Table 2 — Compositions of composites wt.% for producing rods for 3D printing

ПЭНП + АБС		ПЭНП + ПЛА		ПЭНП + ПК	
ПЭНП	АБС	ПЭНП	ПЛА	ПЭНП	ПК
90	10	90	10	90	10
80	20	80	20	80	20
70	30	70	30	70	30
60	40	60	40	60	40

Пруток для 3D печати диаметром $1,75 \pm 0,05$ мм получали на одношнековом экструдере «Noztek Pro» («Noztek Pro», Великобритания) см. табл. 3.

Таблица 3 — Характеристики одношнекового экструдера «Noztek Pro»

Table 3 — «Noztek Pro» single screw extruder specifications

Диаметр получаемой нити, мм	1,75
Температура нагрева, °С	до 300
Допуск на диаметр, мм	±0,04
Производительность, кг/ч	1,25
Скорость экструзии, м/мин	до 1

Тестирование прутков для 3D-печати производили на 3D-принтерах «Omni 3D Factory 2.0» («Omni3D», Польша) и «Wanhao Duplicator 4S» («Wanhao 3D Printer team», Китай), характеристики которых представлены в табл. 4.

Таблица 4 — Технические параметры 3D-принтеров

Table 4 — Technical parameters of 3D printers

Параметр	«Omni 3D Factory 2.0»	«Wanhao Duplicator 4S»
Размеры, мм	1070×770×1200	466×320×382
Количество экструдеров	2	2
Область печати, мм	500×500×500	225×150×145
Разрешение печати, мм	до 0,01	0,1
Температура в камере, °С	до 70	до 50
Температура подложки, °С	до 140	до 110
Температура экструзии, °С	до 500	до 280
Диаметр нити, мм	1,75	1,75

Механические характеристики полученных композиций определяли на разрывной машине «Alpha Technologies Tensometer 2020» («Alpha Technologies», США) с применением отлитых на литейной машине «Ray-Ran RR/TSMP» («Ray-Ran», Великобритания) лопаток по ГОСТ 11262.

Результаты и их обсуждение

Из-за большой разницы температур переработки компонентов (от 60 °С до 165 °С) и их количественного содержания в смеси при получении прутков с заданными параметрами, для каждого образца предварительно установили оптимальные температуры экструзии и скорости вытягивания прутка (табл. 5).

Необходимую температуру экструзии определяли по наличию в прутке нерасплавленных включений компонентов. Оптимальную скорость вытягивания прутка из экструдера определяли по критерию постоянства его диаметра, равного 1,75 мм. Температура экструзии прутка незначительно зависит от повышения концентрации добавок в композите, в то время как скорость вытягивания значительно увеличивается в зависимости от концентрации добавок (табл. 5, рис. 1).

Таблица 5 — Параметры получения прутков из композиций на основе ПЭНП

Table 5 — Parameters for obtaining rods from compositions based on LDPE

Содержание добавки	Температура экструзии, °С	Скорость вытягивания, мм/мин
АБС		
10	235	46
20	235	61
30	240	77
40	245	90
ПЛА		
10	190	53
20	200	71
30	210	84
40	210	98
ПК		
10	280	40
20	285	56
30	285	66
40	290	79

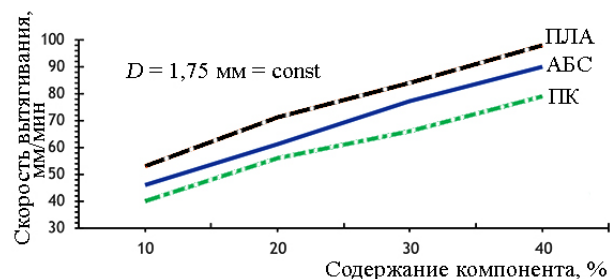


Рисунок 1 — Зависимости скорости вытягивания прутка от концентрации добавок в ПКМ

Fig. 1 — Dependences of speed of the rod drawing on the concentration of additives in the composite

Критериями пригодности полученных прутков для 3D-печати являлись монолитность (отсутствие разрывов) слоев напечатанных изделий и точность соблюдения их форм и размеров. При печати изделий прутком из чистого ПЭНП формирование монолитного каркаса не происходит, а образуются разрывы в объеме образца и неточное воспроизведение его размеров (рис. 2).



Рисунок 2 — Образец 3D-печати прутком из чистого ПЭНП

Fig. 2 — Sample 3D printing with a bar of pure LDPE

Добавление в ПЭНП 10%. АБС, ПК и ПЛА улучшает совместимость слоев по периметру печатающейся модели. Однако в объеме детали по-прежнему наблюдается образование разрывов.

Механические характеристики полученных композиций представлены в табл. 6.

Таблица 6 — Механические характеристики материалов
Table 6 — Mechanical characteristics of materials

Состав	Прочность на разрыв, МПа	Относительное удлинение, %	Предел текучести, МПа	Модуль Юнга, МПа
ПЭНП 100%	9,3	157,1	11,9	134,9
АБС 100%	41,4	27,5	43	2068
ПК 100%	50,5	40	60	2500
ПЛА 100%	57,8	3,8	60	2800
ПЭНП + АБС (90 : 10%)	11,7	126,3	14,8	323,6
ПЭНП + АБС (80 : 20%)	12,1	94,3	15,7	370,5
ПЭНП + АБС (70 : 30%)	12,8	73,3	17,8	427,4
ПЭНП + ПК (90 : 10%)	11,7	147,3	13,7	192,8
ПЭНП + ПК (80 : 20%)	13,3	113,6	15,4	275,0
ПЭНП + ПК (70 : 30%)	14,6	87,8	16,0	380,2
ПЭНП + ПЛА (90 : 10%)	11,5	111,3	13,6	221,5
ПЭНП + ПЛА (80 : 20%)	12,9	90,4	15,7	325,1
ПЭНП + ПЛА (70 : 30%)	14,7	69,5	16,3	398,5

Примечание: ПЭНП, АБС, ПК, ПЛА — данные по [10, 11]

При 3D-печати прутками из ПКМ ПЭНП + АБС и ПЭНП + ПЛА (80 : 20%) при температуре экструзии 330 °С (3D-принтер «Omni 3D Factory 2.0») точность соблюдения размеров изделия составляет 3–5%, отсутствуют просветы и пустоты в объеме и по периметру изделия. При более низкой температуре печати (280–300 °С) точность воспроизведения размеров ухудшается и образуются пустоты в объеме изделия.

Максимальная температура нагрева сопла 3D-принтера «Wanhao Duplicator 4S» равна 280 °С. При 3D-печати прутком из ПКМ с 10%. ПЭНП + АБС и ПЭНП + ПЛА (90 : 10%) при температуре 280 °С и ниже наблюдается неточное воспроизведение размеров печатающейся модели и пустоты по ее периметру. Увеличение содержания добавки до 20% при температуре экструзии 280 °С позволяет получить с точностью печати 3–5% изделие без просветов и пустот.

При 3D-печати прутками при различных температурах (от 280 °С до 360 °С) с добавлением ПК наблюдали отсутствие совместимости наносимых слоев между собой и с поверхностью платформы принтеров, появлялись пустоты в объеме изделия, низкая точность воспроизведения размеров.

Применение прутков 3D-печати из ПКМ ПЭНП + АБС и ПЭНП + ПЛА (70 : 30%) при температуре печати 280 °С улучшает точность воспроизведения размеров до 2–3%.

ПКМ, пригодными для получения прутка, являются ПЭНП + АБС и ПЭНП + ПЛА с соотношением основа : добавка 80 : 20%, 70 : 30%. ПКМ с соотношением 80 : 20% являются более эластичными в сравнении с 70 : 30%. Однако, они пригодны лишь для печати на высокотемпературных 3D-принтерах. Поскольку температура экструзии ПКМ с соотношением 70 : 30% не превышает 280 °С, они могут быть использованы в качестве материалов для настольных 3D-принтеров.

Существенным недостатком исследуемых прутков является плохое качество 3D-печати изделий при высоких скоростях >2 мм/с. Так, получение образцов из прутков с содержанием ПЛА и АБС 30% проводили при скорости печати 1,8 мм/сек и 2,0 мм/сек соответственно, в то время как 3D-печать из АБС пластика на настольном 3D-принтере обычно происходит при скоростях 50–100 мм/сек.

Выводы

Получены прутки для 3D-печати на основе ПЭНП с добавлением АБС, ПК и ПЛА. Качественная 3D-печать обеспечивается прутками из композиций ПЭНП + АБС и ПЭНП + ПЛА с соотношением основа : добавка — 80 : 20% и 70 : 30%. Установлено, что для получения изделий с высокой точностью, без пустот и просветов с увеличением концентрации добавок в композитах необходимо обеспечить увеличение скорости вытягивания прутка из сопла экструдера.

Оптимальная температура для 3D-печати прутком из ПКМ с содержанием добавок 20% составляет 330 °С, с 30% — 280 °С. Скорости печати прутком, содержащим АБС составляет 2,0 мм/сек, с добавлением ПЛА — 1,8 мм/сек.

Полученные композиты могут быть применены в качестве расходных материалов для производства прутков для 3D-печати с повышенной эластичностью. Они имеют невысокую стоимость, не токсичны и, в сравнении с ПВС, не растворяются в воде.

Обозначения

АБС — акрилонитрилбутадиенстирол; ПВС — поливиниловый спирт; ПК — поликарбонат; ПЛА — полилактид; *ИТР*, г/10 мин — показатель текучести расплава; ПЭНП — полиэтилен низкой плотности; $T_{пл}$, °С — температура плавления; $T_{дестр}$, °С — температура деструкции.

Литература

1. Чижик С. А., Свириденко А. И. 3D аддитивный принтинг полимерных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2, № 4. С. 5.
2. Sabna Kotta, Anroop Nair, Nimer Alsabeelah. 3D Printing Technology in Drug Delivery: Recent Progress and Application // Current Pharmaceutical Design, 2018, vol. 24, is. 42,

- pp. 5039–5048. doi: 10.2174/138161282566618120612382
- Kadimisetty K., Song J., Doto A. M., Hwang Y., Peng J., Mauk M. G., Bushman F. D., Gross R., Jarvis J. N., Liu C. Fully 3D printed integrated reactor array for point-of-care molecular diagnostics // *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, vol. 109, pp. 156–163. doi: 10.1016/j.bios.2018.03.009
 - Anish Chandekar, Dinesh K. Mishra, Sanjay Sharma. 3D Printing Technology: A New Milestone in the Development of Pharmaceuticals // *Current Pharmaceutical Design*, 2019, vol. 25, is. 9, pp. 937–945. doi : 10.2174/1381612825666190507115504
 - Старжинский В. Е., Шилько С. В., Шалобаев Е. В. Технология производства зубчатых колес из термопластичных полимерных материалов (обзор) // *Полимерные материалы и технологии*. 2018. Т. 4, № 2. С. 6–31.
 - Демидов Г. А., Карандашев А. Н., Шалобаев Е. В., Перепелица Ф. А., Шилько С. В., Старжинский В. Е., Дубровский В. В. Применение полимерных связующих при изготовлении керамических изделий методами аддитивных технологий // *Полимерные материалы и технологии*. 2019. Т. 5, № 3. С. 85–90.
 - Филатов С. А. Технологии аддитивного производства и нанотехнологии: современное состояние и перспективы // *Сборник материалов Дней белорусской науки в г. Москве. Научные достижения Республики Беларусь*. Минск: БелИСА, 2017. С. 142–147.
 - ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. Технические условия. Введ. 1979-01-01. М.: Госстандарт, 1979. 38 с.
 - Горбатенко А. А. Определение стойкости изоляции питающих кабелей ЧРП к электротепловым нагрузкам: дипломный проект. Томск, 2016 [Электронный ресурс]. URL: <http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/28259/1/TPU178870.pdf> (дата обращения: 02.09.2019).
 - Петров М. А., Косачев Н. В., Прокопов Ф. Б. Исследования по определению силовых характеристик процесса одноосного сжатия цилиндрических образцов, изготовленных из АБС-пластика по методу трехмерной печати // *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2014. № 10-2. С. 84–90.
 - Левченко Е. В., Чернышева Н. Л. Производство биоразлагаемого полимера полилактида // *Вестник молодежной науки*. 2016. № 4 [Электронный ресурс]. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27514738&> (дата обращения: 02.09.2019).
 - Kadimisetty K., Song J., Doto A. M., Hwang Y., Peng J., Mauk M. G., Bushman F. D., Gross R., Jarvis J. N., Liu C. Fully 3D printed integrated reactor array for point-of-care molecular diagnostics. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, vol. 109, pp. 156–163. doi: 10.1016/j.bios.2018.03.009
 - Anish Chandekar, Dinesh K. Mishra, Sanjay Sharma. 3D Printing Technology: A New Milestone in the Development of Pharmaceuticals. *Current Pharmaceutical Design*, 2019, vol. 25, is. 9, pp. 937–945. doi : 10.2174/1381612825666190507115504
 - Starzhinskiy V. E., Shil'ko S. V., Shalobaev E. V. Tekhnologiya proizvodstva zubchatykh kolez iz termoplastichnykh polimernykh materialov (obzor) [Technology for the production of gears from thermoplastic polymeric materials (review)]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2018, vol. 4, no. 2, pp. 6–31.
 - Demidov G. A., Karandashev A. N., Shalobaev E. V., Perepelitsa F. A., Shil'ko S. V., Starzhinskiy V. E., Dubrovskiy V. V. Primenenie polimernykh svyazuyushchikh pri izgotovlenii keramicheskikh izdeliy metodami additivnykh tekhnologiy [The use of polymer binders in the manufacture of ceramic products by additive technology]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2019, vol. 5, no. 3, pp. 85–90.
 - Filatov S. A. Tekhnologii additivnogo proizvodstva i nanotekhnologii: sovremennoe sostoyanie i perspektivy [Additive manufacturing and nanotechnology: current status and prospects]. *Sbornik materialov Dney belorusskoy nauki v g. Moskve. Nauchnye dostizheniya Respubliki Belarus'* [The collection of materials of the Days of Belarusian Science in Moscow. Scientific achievements of the Republic of Belarus]. Minsk: BellISA Publ., 2017, pp. 142–147.
 - GOST 16337-77. Polietylen vysokogo davleniya. Tekhnicheskie usloviya [State Standard 6337-77. Low Density Polyethylene. Technical conditions]. Moscow: Gosstandart Publ., 1979. 38 p.
 - Gorbatenko A. A. Opredelenie stoykosti izolyatsii pitayushchikh kabeley ChRP k elektrotteplovym nagruzkam: diplomnyy proekt [Determination of insulation resistance of VFD power cables to electrical heat loads]. Available at: <http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/28259/1/TPU178870.pdf> (accessed 02.09.2019).
 - Petrov M. A., Kosachev N. V., Prokopov F. B. Issledovaniya po opredeleniyu silovykh kharakteristik protsesssa odnoosnogo szhatiya tsilindricheskikh obraztsov, izgotovlenykh iz ABS-plastika po metodu trekhmernoy pechati [Studies to determine the strength characteristics of the process of uniaxial compression of cylindrical samples made of absoplastic by the method of three-dimensional printing]. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki* [Bulletin of Tula State University. Technical sciences], 2014, no. 10-2, pp. 84–90.
 - Levchenko E. V., Chernysheva N. L. Proizvodstvo biorazlaga-emogo polimera polilaktida [Production of biodegradable polylactide polymer]. *Vestnik molodezhnoy nauki* [Journal of Youth Science], 2016, no. 4. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27514738&> (accessed 02.09.2019).

References

- Chizhik S. A., Sviridenok A. I. 3D additivnyy printing polimernykh materialov [Editorial column - personal opinion 3D additive printing of polymeric materials]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2016, vol. 2, no. 4, pp. 5.
- Sabna Kotta, Anroop Nair, Nimer Alsabeelah. 3D Printing Technology in Drug Delivery: Recent Progress and Application. *Current Pharmaceutical Design*, 2018, vol. 24, is. 42, pp. 5039–5048. doi: 10.2174/138161282566618120612382

Поступила в редакцию 10.09.2019

© Е. М. Довыденко, В. Е. Агабеков, С. А. Чижик, 2019