

Техническая информация

УДК 678.0:004.356.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ 3D-ПЕЧАТИ ОТЕЧЕСТВЕННЫМИ ПРУТКАМИ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АБС ПЛАСТИКОВ

Е. М. ДОВЫДЕНКО¹⁺, Н. А. ИВАНОВА¹, С. А. ЧИЖИК², В. Е. АГАБЕКОВ¹

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

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

На одно- и двушнековом экструдерах («Noztek Pro» и «SJSЛ-36» соответственно) получены прутки для 3D-печати с диаметром 1,75 мм на основе трех различных марок АБС пластиков (Terluran GP22, Taitalac и Cycolac) и из их композитов с добавлением ПЭТ (вторичный, марка А), ПБТ (Беласт-0), ПЭ мастербатча (Cronex) и органоглины (монтмориллонит марки Cloisite 30B). Установлены оптимальные параметры температур и скоростей перемещения печатающей головки 3D-принтера «UP! Mini» для максимально точного воспроизведения моделей из разработанных композитов методом 3D-печати. Получен пруток для 3D-печати, обладающий металлическим отливом по всему объему на основе марки АБС Terluran GP22 с добавлением алюминиевой пудры ПАП-1 и стеарата кальция в качестве поверхностно-активного вещества. Измерены предельное напряжение, ударная вязкость и относительное удлинение образцов, напечатанных на 3D-принтере «UP! Mini» прутками из чистого АБС марки Terluran GP22, композита на его основе с добавлением органоглины и композита с добавлением ПЭТ. На основе оценки точности формообразования и прочностных характеристик полученных изделий даны рекомендации по применению полимерных композиционных материалов на основе АБС пластиков.

Ключевые слова: 3D-печать, полимерные композиционные материалы, АБС, ПЭТ, ПБТ, органоглина, температура печати, скорость печати.

DETERMINATION PARAMETERS OF 3D PRINTING PATRIOTIC COMPOSITE POLYMER MATERIALS BASED ON ABS PLASTICS

Y. M. DOVYDENKO¹⁺, N. A. IVANOVA¹, S. A. CHIZHIK², V. E. AGABEKOV¹

¹Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus, 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

On a single and twin screw extruders («Noztek Pro» and «SJSЛ-36») produced a twigs with 1.75 mm diameter for 3D printing based on three grades of ABS plastics (Terluran GP22, Taitalac and Cycolac) and their composites with PET (secondary mark A), PBT (Belast-0), PE masterbatch (Cronex) and organoclays (montmorillonite mark Cloisite 30B). Was set the optimal temperatures and move speeds of the print head of 3D printer «UP! Mini» for a maximum accurate reproduction of models from the developed composites by the method of 3D printing. Was obtained a twig for 3D printing with a volume metallic color on the basis of Terluran GP22 with the addition of aluminum pubda PAP-1 and surfactant – calcium stearat. Measured the ultimate stress, impact strength and elongation of samples printed on a 3D printer «UP! Mini» by twigs based on original ABS mark Terluran GP22, it composite with addition of organoclay and it composite with PET. On the basis of the measured strength characteristics, differences are established in the operating conditions of articles printed from the obtained twigs.

Keywords: 3D printing, polymer composite materials, ABS, PET, PBT, organoclay, temperature of printing, speed of printing.

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

Введение

Аддитивные технологии (Additive Fabrication) — технологии послойного формирования объектов (технических, биологических), обеспечивающие практически безотходное материало- и энергоэффективное производство из металлических, полимерных и композиционных материалов [1]. Главными направлениями совершенствования аддитивной 3D-печати в настоящее время являются: увеличение скорости и точности печати, расширение номенклатуры и снижение стоимости расходных материалов, развитие технологических возможностей адресного внесения в конструкцию различных армирующих и модифицирующих ингредиентов, увеличение межслоевой адгезионной прочности в формируемых конструкциях, повышение экологической безопасности технологий печати [2].

Основной материаловедческой задачей аддитивных технологий является создание прутка для 3D-печати, обладающего технологическими характеристиками, которые обеспечивают направленное формирование изделий с высокой точностью воспроизведения прототипа, с требуемыми физико-механическими, реологическими, эксплуатационными характеристиками. Пруток для 3D-печати получают методом экструзии из расплава полимера [3], а его качество зависит от условий проведения процесса [4]. При выборе методов и режимов переработки термопластичных полимеров в прутки для 3D-печати важным является: текучесть расплава, скорость кристаллизации и соотношение их вязкотекучего/высокоэластичного состояния, отсутствие влаги и летучих веществ [5]. При получении прутков из полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе различных полимеров одним из основных условий является совместимость последних. Реологические и физико-механические свойства получаемого композита нельзя рассматривать, исходя лишь из принципа аддитивности, т. к. взаимодействие компонентов вносит значительный вклад в свойства формируемого ПКМ, особенно в области относительно малых концентраций одного из них [6]. На качество прутка при его получении методом экструзии влияют такие факторы, как состав смеси для экструзии, скорость подачи материала, температура нагрева зон материального цилиндра и экструзионной головки, способ охлаждения прутка, скорости синхронизации протяжки и показаний измерителя диаметра прутка [7, 8]. В зависимости от условий проведения процесса 3D-печати, в аддитивных технологиях используются в основном такие полимерные материалы, как акрилонитрилбутадиестирол (АБС), полилактид (ПЛА) полистирол, поликарбонат, нейлон, и различные композиты на их основе [9]. АБС пластик является одним из наиболее популярных материалов для 3D-печати методом послойного наплавления (англ. Fused deposition modeling (FDM)), и в настоящее время прутки из этого пластика представлены в широчайшем ассортименте различными производителями.

Вместе с тем, известной проблемой при печати из АБС является его склонность к усадке и короблению, обусловленная не только качеством прутка, но и параметрами печати. Решению проблемы подбора параметров печати и качества прутка посвящено значительное количество научных исследований [2, 4, 10, 11]. Критериями качества печати, как правило, выступают механическая прочность и точность воспроизведения геометрии модели. Основными параметрами для получения качественных изделий методом 3D-печати являются температура процесса, скорость перемещения печатающей головки и количество подаваемого через сопло прутка. Помимо скорости и температуры печати на коробление модели влияют также температура стола, толщина стенок модели и толщина первого слоя, степень заполнения модели, термостатированные области печати (наличие градиента температур в зоне печати).

Цель работы — определение оптимальных технологических параметров в процессе 3D-печати высокопрочных и высокоточных мастер-моделей прутками из АБС пластиков различных марок и композиционных материалов на их основе.

Материалы и методы исследований

Выбор марки АБС пластика осуществляли опытным путем. Основным критерий выбора — минимизация усадки и коробления изделий при 3D-печати. В качестве материалов для получения прутка для 3D-печати тестировали:

- 1) АБС пластики, представленные в табл. 1;
- 2) Композиты на основе АБС пластиков:
 - Terluran GP22 с добавлением органоглины (монтмориллонит марки Cloisite 30B);
 - Terluran GP22 добавлением ПЭТ (вторичный, марка А);
 - Taitalac с добавлением ПБТ (Беласт-0) и ПФ-1 (полиэтилен функционализированный);
 - Cysolac с добавлением ПЭ мастербатч Cromex; (Cromex, Бразилия)
 - Terluran GP22 с добавлением алюминиевой пудры ПАП-1 (РФ) и стеарата кальция.

На производственной линии в один этап, минуя стадию грануляции, формировали калиброванные прутки с диаметром сечения 1,75 мм из марок АБС Taitalac и Cysolac и композитов на их основе на двухшнековом экструдере «SJSJL-36» (КНР) (рис. 1).

Таблица 1 — Свойства тестируемых марок АБС пластиков
Table 1 — Properties of tested ABS plastics

Марка АБС, страна-производитель	Прочность при изгибе, МПа	Температура размягчения по Вику, °С [12]	Модуль упругости, МПа
Terluran GP22, (ЕС)	65,0	105	2300
Taitalac, (КНР)	73,5	103	2370
Cysolac, (Саудовская Аравия)	70,0	99	2650



Рисунок 1 — Двухшнековый экструдер «SJSL-36»
Fig. 1 — Twin Screw Extruder «SJSL-36»



Рисунок 2 — Одношнековый экструдер «Noztek pro»
Fig. 2 — Single Screw Extruder «Noztek pro»

На одношнековом (лабораторном) экструдере «Noztek pro» (Noztek, Англия) (рис. 2) перерабатывали гранулы готового композита на основе АБС Terluran GP22 в калиброванный пруток, обрабатывали рецептуры и температурные режимы переработки.

3D-печать полученными прутками осуществляли при помощи настольного 3D-принтера «Up! Mini», технические характеристики которого представлены в табл. 2.

Таблица 2 — Технические характеристики 3D-принтера «Up! Mini»
Table 2 — Technical properties of 3D printer «Up! Mini»

Технология печати	Моделирование методом наплавления (FDM/FFF)
Количество печатающих головок	1
Диаметр сопла, мм	0,4
Область построения, мм	120x120x120
Толщина слоя, мм	0,2–0,35
Скорость печати, см ³ /час	30
Платформа	с подогревом
Диаметр нити, мм	1,75

Для подбора оптимальных параметров печати изменяли температуру процесса и скорость движения печатающей головки, неизменными для всех указанных в работе образцов являлись:

- степень заполнения моделей 100%;
- температура подложки 60 °С;
- диаметр сопла 0,4 мм;
- толщина слоя печати 0,2 мм.

Печать внутреннего заполнения и внешнего периметра модели осуществляли с одинаковыми скоростями.

Критерием влияния температуры и скорости движения печатающей головки на качество получаемых объектов является равномерность формирования слоев, определяемая визуально, и точность воспроизведения размеров, определяемая штангенциркулем.

Результаты и их обсуждение

При использовании для печати прутков из АБС-пластиков Terluran GP22 установлено, что при температуре ≤ 230 °С пруток нестабильно экструдируется из-за недостаточного размягчения материала и скопления в сопле принтера. Увеличение температуры печати выше ≥ 265 °С приводит к образованию значительного количества дефектов на формируемом объекте (рис. 3, а), т. к. текучесть материала резко увеличивается. Наблюдаемое отклонение модели на уровне $\pm 0,8$ –1 мм. Оптимальные температуры экструзии данного материала — 240–250 °С при нагреве платформы до 60 °С. Воспроизведение модели куба с габаритными размерами 1x1x1 см имеет отклонение $\pm 0,5$ мм (рис. 3, б).

При печати ПКМ на основе Terluran GP22 с добавлением органоглины, с температурой процесса 240 °С, происходит межслоевое расслоение у печатаемых объектов (рис. 4, а). Оптимальная температура печати, при которой сохраняется хорошее качество детали без расслоения — 250 °С. Отклонение размеров $\pm 0,5$ мм. При данной температуре так же получают изделия хорошего качества при печати ПКМ на основе Sусоlас с добавлением ПЭ мастербатча. При температурах печати 240 °С и 260 °С у данных ПКМ наблюдается образование некоторых дефектов моделей, в частности несоблюдение их форм и ухудшение точности воспроизведения.

При использовании для 3D печати ПКМ из Terluran GP22 с ПЭТ и ПКМ из Taitalac с ПБТ и ПФ-1 наблюдается коробление печатающихся образцов и отлипание их от подложки при температурах до 260 °С. Свыше этой температуры сохраняется хорошая точность печати ($\pm 0,6$ мм) и минимальное коробление. Оптимальная температура печати прутками из материалов Taitalac и Sусоlас составляет 245 °С, что обеспечивает точность размеров полученных образцов $\pm 0,5$ мм.



а



б

Рисунок 3 — Качество 3D-печати прутком из ABS Terluran GP22 при различных температурах: а – температура печати 275 °С; б – температура печати 250 °С

Fig. 3 — Quality of 3D printing with twig from ABS Terluran GP22 at various temperatures

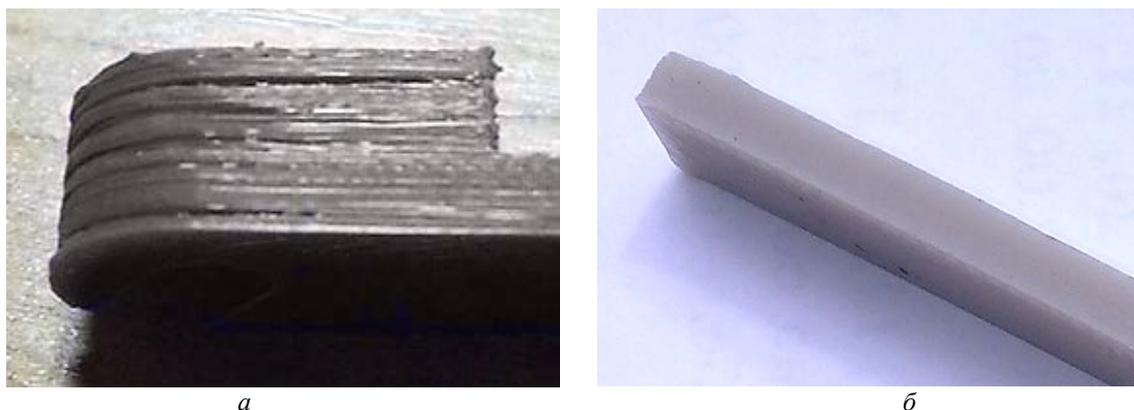


Рисунок 4 — Образец печати ПКМ на основе Terluran GP22 с органоглиной: *a* – температура печати 240 °С; *б* – температура печати 250 °С
 Fig. 4 — A sample of printing TCM based on Terluran GP22 with organoclay *a* – temperature of printing 240 °С; *б* – temperature of printing 250 °С

Скорость перемещения печатающей головки 3D является одним из основных параметров, влияющим на точность воспроизведения модели. При скорости перемещения головки ≥ 75 мм/сек происходит расслоение, образование подтёков и/или пустот, а также повышенное коробление модели (рис. 5, *a*).

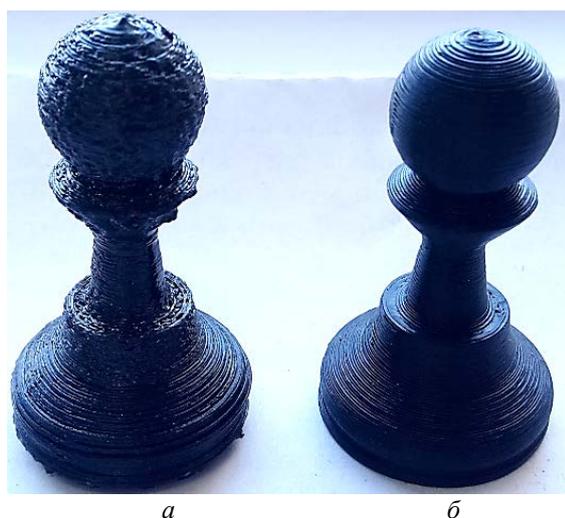


Рисунок 5 — Образец печати ПКМ на основе Cycolac с ПЭ мастербатч. Скорость перемещения печатающей головки: *a* – 80 мм/сек; *б* – 50 мм/сек
 Fig. 5 — A sample of printing composite based on Cycolac with PE masterbatch. Move speeds of the print head: *a* – 80 mm/sec, *б* – 50 mm/sec

Максимально возможная скорость перемещения печатающей головки, при которой точность воспроизведения модели сохраняется на уровне $\pm 0,5-0,6$ мм, составляет 65 мм/сек. При такой скорости наблюдается печать без дефектов прутками из следующих материалов:

- Terluran GP22;
- Taitalac;
- ПКМ на основе Terluran с добавлением органоглины

Прочностные характеристики напечатанных объектов из протестированных материалов на основе Terluran GP22 (табл. 4.) определяли в испытательном центре ИММС НАН Беларуси.

Таблица 3 — Оптимальные скорости движения печатающей головки и температуры 3D-печати
 Table 3 — Optimal move speeds of the print head and temperature of 3D printing

ПКМ	Температура 3D-печати, °С	Скорость перемещения печатающей головки, мм/сек
Taitalac чистый	245	65
Taitalac + ПБТ + ПФ-1	260	50
Cycolac чистый	245	55–60
Cycolac + ПЭ мастербатч	250	55–60
Terluran GP22 чистый	240	65
Terluran GP22 + ПЭТ	260	50
Terluran GP22 + органоглина	250	65
Terluran GP22 + алюминиевая пудра ПАП-1 + стеарат кальция	240	65

Таблица 4 — Прочностные характеристики материалов на основе Terluran GP22
 Table 4 — Strength characteristics of materials based on Terluran GP22

Образцы из ABS марки GP22	Ударная вязкость, кДж/м ²	Предельное напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
исходный	21,5	39,5	16,7
+ ПЭТ	5,2	40,3	14,0
+ органоглины	2,8	29,0	9,9

Полученные объекты по качеству печати не отличаются от чистого Terluran GP22, но обладают металлическим отливом. Образец печати из полученного материала представлен на рис. 6 (объект выполнен в соответствии с типом 5 согласно ГОСТ 11262-80 для разрывной машины).



Рисунок 6 — Образец печати ПКМ Terluran GP22 с алюминиевой пудрой ПАП-1 и стеаратом кальция
 Fig. 6 — A sample of printing composite Terluran GP22 with aluminum powder PAP-1 and calcium stearate

Выводы

Методом экструзии получены прутки из ПКМ на основе АБС пластиков с различными наполнителями для использования в 3D-печати. Используя метод послойного наплавления, на 3D-принтере «Up! Mini» изготовлены мастер-модели из полученных прутков. Оценка прочностных характеристик, точности формы мастер-моделей свидетельствует о возможности использования прутков из ПКМ на основе Terluran GP22 для создания изделий различного функционального назначения:

- с добавлением органоглины — высокоточные;
- с добавлением ПЭТ — обладающие повышенными прочностными характеристиками;
- с добавлением алюминиевой пудры — обладающие металлическим блеском.

Экспериментально установлены оптимальные параметры скорости перемещения печатающей головки и температуры экструзии в процессе печати для исключения недопустимых явлений, снижающих производительность печати принтера, и для получения высокопрочных и высокоточных изделий.

Обозначения

ПКМ — полимерные композиционные материалы.

Литература

1. Чижик С. А. Состояние и перспективы развития аддитивных технологий в Республике Беларусь // Аддитивные технологии, материалы и конструкции: материалы конференции (5–6 октября 2016). Гродно: ГрГУ, 2016. С. 6–9.
2. Чижик С. А., Свириденко А. И. 3D-аддитивный прайтинг полимерных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 4. С. 5.
3. Ким В. С. Теория и практика экструзии полимеров. М.: Химия, 2005. 568 с.
4. Раувандаль К. Экструзия полимеров. Экструзионное оборудование, анализ процесса, практические приложения. / пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. СПб.: Профессия, 2008. 762 с.
5. Матренин С. В., Овечкин Б. Б. Композиционные материалы и покрытия на полимерной основе: уч. пособие. Томск, 2008. 198 с.
6. Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Лебедев Е. В. Вязкость и термодинамика смесей расплавов полимеров // Доклады АН СССР. 1979. Т. 244. № 1. С. 148–151.
7. Кадьков В. Г. Инженерные термопластичные материалы. // Полимерные материалы. М., 2004. Вып. 3. С. 14–16.
8. Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: уч. пособие. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
9. Валетов В. А. Аддитивные технологии (состояние и перспективы): учебное пособие. СПб.: Университет ИТМО, 2015. 59 с.
10. Шалобаев Е. В., Гавриленко С. Л., Перепелица Ф. А., Красноручкая Н. С., Демидов Г. А. Исследования свойств пластмасс, используемых в аддитивных технологиях, в зависимости от программ-слайсеров // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2017): тезисы докл. Междунар. конф. (г. Гомель, Беларусь, 27–30 июня 2017 г.). Гомель: ИММС НАНБ, 2017. С. 205.
11. Panin S. V., Kormienko L. A., Alekseenko V. O., Ivanova L. R., Shil'ko S. V., Pleskachevsky Yu. M. Extrudable UHMWPE-Based Composites: Prospects of Application in Additive Technologies // *Nanoscience and Technology*, 2017, vol. 8, no. 2, pp. 85–94.
12. ГОСТ 15088-2014 Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термoplastов по Вика. Введ. 2014-04-18. М.: Стандартинформ, 2014. 12 с.

References

1. Chizhik S. A. Sostoyanie i perspektivy razvitiya additivnykh tekhnologiy v Respublike Belarus' [State and prospects of development of additive technologies in the Republic of Belarus]. *Materialy konferentsii «Additivnye tekhnologii, materialy i konstruksii»* [Materials of the conference «Additive technologies, materials and constructions»]. Grodno, 2016, pp. 6–9.
2. Chizhik S. A., Sviridenok A. I. 3D additivnyy printing polimernykh materialov [3D additive printing of polymeric materials]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2016, no. 4, pp. 5.
3. Kim V. S. *Teoriya i praktika ekstruzii polimerov* [Theory and practice of polymer extrusion]. Moscow.: Khimiya Publ., 2005. 568 p.
4. Rauvandal' K. *Ekstruziya polimerov. Ekstruzionnoe oborudovanie, analiz protsessy, prakticheskie prilozheniya* [Extrusion of polymers. Extrusion equipment, process analysis, practical applications]. Saint-Petersburg: Professiya Publ., 2008. 762 p.
5. Matrenin S. V., Ovechkin B. B. *Kompozitsionnye materialy i pokrytiya na polimernoy osnove: uchebnoe posobie* [Composite materials and coatings on a polymer basis: a tutorial]. Tomsk, 2008. 198 p.
6. Lipatov Yu. S., Shumskiy V. F., Lebedev E. V. Vязkost' i termodynamika smesey rasplavov polimerov [Viscosity and thermodynamics of mixtures of polymer melts]. *Doklady AN SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1979, vol. 244, no. 1, pp. 148–151.
7. Kadykov V. G. Inzhenernye termoplastichnye materialy [Engineering thermoplastic materials]. *Polimernye materialy. Vypusk 3* [Polymeric materials. Issue 3]. M., 2004, pp. 14–16.
8. Kerber M. L., Vinogradov V. M., Golovkin G. S. *Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoystva, tekhnologiya* [Polymer composite materials: structure, properties, technology]. Saint-Petersburg: Professiya Publ., 2008. 560 p.
9. Valetov V. A. *Additivnye tekhnologii (sostoyanie i perspektivy): uchebnoe posobie* [Additive technologies (condition and perspectives): a tutorial]. Saint-Petersburg: Universitet ITMO Publ., 2015. 59 p.
10. Shalobaev E. V., Gavrilenko S. L., Perpelitsa F. A., Krasnoruchskaya N. S., Demidov G. A. Issledovaniya svoystv plastmass, ispol'zuemykh v additivnykh tekhnologiyakh, v zavisimosti ot programm-slayserov [Studies of the properties of plastics used in additive technologies, depending on the software-slicers.]. *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoy konferentsii «Polimernye kompozity i tribologiya» (Polikomtrib-2017)* [Theses of the International Conference «Polymer Composites and Tribology (Polycrombit-2017)»]. Gomel', 2017, pp. 205.
11. Panin S. V., Kormienko L. A., Alekseenko V. O., Ivanova L. R., Shil'ko S. V., Pleskachevsky Yu. M. Extrudable UHMWPE-Based Composites: Prospects of Application in Additive Technologies. *Nanoscience and Technology*, 2017, vol. 8, no. 2, pp. 85–94.
12. GOST 15088-2014. *Mezhdgosudarstvennyy standart. Plastmassy. Metod opredeleniya temperatury razmyagcheniya termoplastov po Vika*. [State Standard 15088-2014. Plastics. Method for determination of Vicat softening temperature of thermoplastics]. Moscow, Stavdartinform Publ., 2014. 12p.

Поступила в редакцию 09.04.2018