

УДК 678.7

ВЛИЯНИЕ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ, РАЗРАБОТАННЫХ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

© 2024 г. Тимошенко М. В.^{1,*}, Лисянская М. В.², Сычев М. М.¹, Бритов В. П.³¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2²Воронежский государственный институт,
394018, Россия, Воронеж, Университетская п., 1³Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),
190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

*e-mail: timoshe-miknail@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Исследовано влияние армирующих наполнителей различной структуры на физико-механические характеристики термоэластопласта на основе бутадиен-стирольного эластомера с целью дальнейшего применения в аддитивных технологиях при изготовлении эластичных материалов сложной геометрии. Подобраны оптимальные концентрации для графена и углеродных нанотрубок, позволяющие достичь максимального эффекта армирования. Отмечено, что при введении комбинированного наполнителя в полимерную матрицу можно получить синергетический эффект и достичь более высоких физико-механических характеристик за счет различной структуры наполнителя. Показано, что применение 3D-печати наноармированным материалом позволяет достичь более высоких физико-механических характеристик по сравнению со стандартными методами формования.

Ключевые слова: армированный, комбинированный нанонаполнитель, нанокompозиты, термоэластопласт, 3D-печать

DOI: 10.31857/S0132665124060074, **EDN:** DVTWPZ

ВВЕДЕНИЕ

Термоэластопласты являются современным и активно развивающимся сегментом рынка эластомерных материалов, поскольку они обладают рядом преимуществ перед резинами. Во-первых, термоэластопласты значительно проще перерабатывать, поскольку в технологическом процессе отсутствует стадия вулканизации — неотъемлемая стадия производства резиновых изделий, отличающаяся применением специфических дорогостоящих химикатов и высокой энергоемкостью процесса. Кроме того, вторичную переработку термоэластопластов производить значительно проще по сравнению с резинами [1, 2].

По способу получения все термоэластопласты можно разделить на две группы: блок-сополимерные термоэластопласты, получаемые синтезом, и различные

смесевые термоэластопласты, получаемые смешиванием термопластов с каучуками, каучукоподобными полимерами, резиновой крошкой [3].

Эластомеры находят широкое применение в авиастроении, железнодорожном транспорте, медицине, конструкционных материалах и антеннах. Особенностью данных материалов является способность выдерживать высокие деформации без разрушения, а также способность восстанавливаться до исходного состояния после снятия напряжения без существенной остаточной деформации. Наиболее важными показателями для такого материала являются высокая механическая прочность, износостойкость, низкая остаточная деформация, эластичность, высокая ударная вязкость и перерабатываемость.

Термопластичный полиуретан — один из наиболее популярных материалов, применяемых в резинотехнических изделиях, способный перерабатываться через расплав. Однако такой материал имеет ряд недостатков, таких как высокая жесткость, потеря эластичности при отрицательной температуре и высокая плотность.

Для преодоления указанных недостатков актуальной задачей является разработка термоэластопластов (ТЭП), т.е. материалов, сочетающих свойства резин и термопластов, что позволяет применять их при создании сложных геометрических структур с помощью 3D-печати.

При изготовлении конструкционных изделий большое распространение получили сотовые структуры, представляющие собой естественные или искусственные структуры, которые позволяют минимизировать количество используемого материала для достижения минимального веса и высокой удельной прочности изделий. Искусственные сотовые конструкционные материалы обычно изготавливаются с помощью аддитивных технологий, такие материалы широко применяются в аэрокосмической промышленности.

Блок-сополимеры, обладающие свойствами термоэластопластов, в большинстве случаев имеют структуру макромолекул АВА, где А — это твердая составляющая, а В — эластомерная составляющая. Твердая часть представляет собой кристаллизующийся или стеклующийся термопласт — полистирол, полипропилен, полиамиды, сложные полиэфиры, полиакрилаты. Эластомерной составляющей являются полибутадиен, полиизопрен и др. Данные блоки термодинамически не совместимы, но химически связаны между собой. Для формирования характерных свойств термоэластопласта дисперсионной средой должен выступать эластомер, а термопласт должен быть распределен по этой среде. Изделия из бутадиен-стирольных ТЭП получают экструзией и литьем под давлением [4, 5].

Для переработки ТЭП применяются специальные экструдеры повышенной мощности, как правило, с двумя шнеками, поскольку показатель текучести расплава (ПТР) ТЭП при температуре переработки существенно ниже, чем у большинства серийных термопластов. В качестве наполнителей используют мел, тальк, каолин, неактивный технический углерод и другие мелкодисперсные неактивные наполнители. В качестве пластификаторов используются алифатические нефтяные масла (индустриальные масла, вазелиновое масло), распределяющиеся в полибутадиеновой составляющей ТЭП.

С развитием рынка требуются ТЭП с более высокими физико-механическими характеристиками, которые можно получить за счет введения армирующих наполнителей. Углеродные и графитовые волокна не только исследуются, но и применяются как армирующие наполнители в полимерных матрицах для увеличения прочности характеристик, а также повышения твердости и жесткости композитов.

Графен — двумерная модификация углерода, образованная слоями атомов углерода толщиной в один атом. По результатам экспериментов, проведенных в работе [6] на бутадиен-нитрильном каучуке, была установлена зависимость прочностных характеристик от степени наполнения его графеном: значения предела прочности композиционного материала увеличиваются почти в два раза с увеличением содержания графена, а также прочности на разрыв в полтора раза. В работах [7–16] доказывается эффективность влияния графеновых пластин на физикомеханические характеристики термоэластопластов и других полимеров.

Углеродные нанотрубки (УНТ) привлекли большой научный интерес из-за своих уникальных механических и электрических свойств с тех пор, как они были открыты [17, 18]. В частности, ожидалось, что УНТ позволят производить материалы с улучшенными механическими, термическими и электрическими свойствами. В работе [19] предприняты значительные усилия для изготовления композитов из УНТ/полимера.

Пластики, наполненные углеродными нанотрубками (УНТ), в настоящее время интенсивно исследуются с целью улучшения физико-механических [20–22], электрических [23, 24] и тепловых характеристик материалов [25, 26] с сохранением присущей им технологичности и деформируемости.

Широкое распространение находят наполнители, состоящие из комбинации нанотрубок и оксида графена. Исследование влияния комбинированного наполнителя из многослойных углеродных нанотрубок и химически восстановленного графена в качестве армирующего наполнителя соотношении 1 : 1 [27, 28] показало, что прочность нанокомпозитов в два раза превышает первоначальную.

Исследование комбинированного наполнителя для армирования термоэластопластов является очень перспективной областью развития применения термоэластопластов, открывающей возможность применения ТЭП в конструкционных материалах, авиастроении, железнодорожном строительстве и прочих областях применения ТЭП.

В технологии послойного наплавления (fused deposition modeling, FDM) термопластичная нить нагревается до температуры плавления внутри сопла и наносится послойно в заранее определенных положениях на сборную платформу. Гибкость FDM делает ее привлекательной технологией производства. Однако основным ограничением FDM является зависимость от аморфных полимерных материалов в качестве исходного сырья и, соответственно, она страдает от ограниченного числа вариантов термопластов. Хотя процесс FDM для нескольких термопластичных материалов был хорошо продемонстрирован, все еще существует значительная проблема разработки совместимых и новых полимерных материалов для 3D-печати. На сегодняшний день существует ограниченное количество исследований на эту тему. Данное ограничение связано с реологическими характеристиками полимеров, оказывающими влияние на производительность и качества печати. Смешивание двух полимеров — это простой подход к увеличению количества совместимых с печатью полимерных материалов и получению более разнообразных свойств напечатанных изделий.

Цель данной работы — разработка наноармированного термоэластопласта с высокими физико-механическими характеристиками, совместимого с 3D-печатью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предметом исследования являются следующие наполнители.

SBS L 7420 — бутадиен-стирольный термоэластопласт, производимый АО «Воронежсинтезкаучук», представляет собой линейный трехблочный сополимер бутадиена и стирола типа СБС со средним содержанием связанного стирола 40 мас. %, синтезируемый в растворе с применением литийорганических инициаторов полимеризации. Молекулярная масса полимера находится в диапазоне 50 ± 5 тыс. а.е.м. Выпускная форма — гранулы.

Полистирол общего назначения марки 525 производства «Нижекамскнефтехим» с молекулярной массой порядка 200 тыс. а.е.м., перерабатываемый методами экструзии, литья под давлением и прочими.

Базовое масло VHV-4 — масло базовое изопарафиновое VHV-4 производства ПАО «Татнефть», представляет собой продукт переработки остатка гидрокрекинга нафтенного сырья. Кинематическая вязкость при 40 °C — 22–26 мм²/с обладает низкой испаряемостью и сверхнизким содержанием серы, не превосходящим 10⁻⁵ %.

В качестве наполнителя были подобраны различные модификации углерода: технический углерод марки N220 с размером частиц 20–30 нм, удельной поверхностью 80 м²/г; графен марки ГПС поставщика «ПКФ Альянс» с толщиной слоя 2–5 нм и диаметром пластины 10–30 мкм, с площадью поверхности 230–280 м²/г; многослойные углеродные нанотрубки с удельной поверхностью 210–280 м²/г, диаметром 10–20 нм и длиной 2–8 мкм, марки TS822, страна производитель Китай; детонационные наноалмазы марки N39-T, изготовленные подрывом тротил/гексагеновой смеси [29], дисперсностью порядка 5–6 нм с удельной поверхностью 170–220 м²/г, представляющие собой агломераты (сростки) наночастиц; достигающие размерности 100 нм, производства ФГУП СКТБ «Технолог» (данный вид наполнителя обладает поверхностными кислотно-основными центрами адсорбции, которые образуют дополнительные связи с ТЭП, увеличивая прочностные характеристики композиции). Актуальной задачей является исследование комбинированных углеродных наполнителей, которые за счет различий в геометрии способны образовывать упрочняющие каркасы за счет действия ориентационных сил при продольной вытяжке материала в момент его получения.

Подбор рецептуры компаунда проводили путем использования различных массовых соотношений компонентов с целью достижения наивысших физико-механических характеристик с сохранением эластичности, низкой остаточной деформации, хорошей технологичности при 3D-печати [30–32]. Оптимальный состав компаунда, выбранного для армирования и последующей 3D-печати: SBS — 70 мас. %, полистирол — 20 мас. %, масло — 10 мас. %. Характеристики данного состава приведены в табл. 1.

За основу взята промышленная технология изготовления компаундов, заключающаяся в расплавлении всех полимерных компонентов и гомогенном перемешивании расплава. Однако такая технология требует доработки для корректного распределения нанонаполнителя в объеме полимера.

Введение нанонаполнителя осуществляли так же, как и всех остальных компонентов, однако армирование в расплаве является очень сложной задачей, поскольку наполнителя в составе менее 1 мас. %, что требует более тщательного

Таблица 1. Характеристики компаунда ТЭП

Наименование характеристики	Методика испытания	Фактическое значение
Твердость Шор А, усл. ед.	ISO 868 : 2003	87
Плотность, г/см ³	ISO 2781 : 2008	0.97
Показатель текучести расплава 190 °С 5кг, г/10 мин	ISO 1133-1 : 2011	15
Условная прочность при растяжении, МПа	ISO 37-2013	12.3
Относительное удлинение при разрыве, %	ISO 37-2013	800

распределения. Второй особенностью является вязкость материала, которая очень высока, что требует большого усилия сдвига и время распределения.

Для наливки СБС маслом использовали турбосмеситель Labtech LMX 5-VS, в который помещали термоэластопласт и нанонаполненное масло, смесь перемешивали при 1400 об/мин в течение 20 мин.

Для подготовки дисперсии нанонаполнителя было подготовлено масло в количестве, необходимом для испытания согласно рецептуре, в него добавляли соответствующий процент наполнителя от общей массы, после чего наполнитель размешивали в масле и помещали в ультразвуковую ванну мощностью 60 Вт и частотой 40 тыс. Гц на 2 ч при температуре 40 °С. Далее масло вводили в СБС и перемешивали в турбосмесителе мощностью 2 кВт, при температуре 40 °С.

Для изготовления композиции термоэластопласта использовали двухшнековый компаундер Coreion ZSK 18 со шнеками, вращающимися сонаправленно, фильерой диаметром 2 мм и тянущим элементом с резаком для измельчения экструдата. Рабочие температуры – от 160 до 180 °С, наполненный СБС маслом с нанонаполнителем перемешивался с полистиролом и подавался через дозатор, работающий по системе «loss in weight», которые затем расплавлялись и перемешивались в материальном цилиндре компаундера благодаря перемешивающим шнековым элементам; далее смесь продавливали через отверстие фильеры и она проходила через ванну с водой; остывший материал нарезали на гранулы.

Для изготовления композиций использовали термопресс Wickert WKP 3000S, с давлением прессования 200 бар и температурой 160 °С. Материал загружали в прессформу с необходимым образцом и выдерживали под давлением и температурой 5 мин.

Исследовали влияние ввода четырех различных углеродных наполнителей на свойства композиции ТЭП.

При введении технического углерода марки N220 наблюдали снижение прочностных характеристик (табл. 2), что связано с большим размером частиц и присутствием агломератов, достигающих размеров 0.3 мкм. При этом теряется равномерное распределение наночастиц в объеме полимера, уменьшается поверхность взаимодействия полимер–наполнитель, что приводит к поведению наполнителя как посторонних включений, уменьшающих прочностные характеристики композиции.

Следующей армирующей добавкой протестированы детонационные наноалмазы (ДНА) марки N39-T от 0.1 до 1 мас. % (табл. 3).

Таблица 2. Физико-механические характеристики наполненного техническим углеродом ТЭП

Наименование показателя	0%	0.1 мас. % N220	0.25 мас. % N220	0.5 мас. % N220	1 мас. % N220
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	2.4	2.3	2.3	2.2	2.2
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	5.1	5.0	5.3	5.5	5.2
Условная прочность при растяжении, МПа	12.3	12.5	12.2	12.1	11.8
Относительное удлинение при разрыве, %	800	740	730	750	700
Остаточная деформация после разрыва, %	20	20	22	24	24
Сопротивление раздиру, кН	70	72	68	65	65
Эластичность по отскоку, % при 23 °С	45	43	44	42	44
Потеря объема при истирании по Шопперу–Шлобаху, мм ³ (Метод Б)	105	102	112	133	126
Потеря объема при истирании по Шопперу–Шлобаху, мм ³ (Метод А)	72	88	79	84	78
Напряжение при 20%-ном сжатии	2.27	2.25	2.36	2.12	2.38
Напряжение при 50%-ном сжатии	5.04	5.5	5.3	5.2	5.6
Напряжение при 80%-ном сжатии	23.8	25.3	25.9	25.1	26.7
ПТР, г/10 мин	15	14.7	14.6	14.8	15.2

Таблица 3. Физико-механические характеристики наполненного детонационными наноалмазами ТЭП

Наименование характеристики	ДНА 0%	ДНА 0.1%	ДНА 0.5%	ДНА 1%
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	2.4	3.0	2.1	3.2
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	5.1	5.8	4.8	6.0
Условная прочность при растяжении, МПа	12.3	13.3	11.2	11.3
Относительное удлинение при разрыве, %	800	710	760	760
Остаточная деформация после разрыва, %	20	29	29	30
Сопротивление раздиру, кН	70	71	69	70
Эластичность по отскоку, % при 23 °С	45	47	45	42
Напряжение при 20%-ном сжатии, МПа	2.3	3.0	2.4	1.9
Напряжение при 50%-ном сжатии, МПа	5.1	7.4	4.7	4.1
Напряжение при 80%-ном сжатии, МПа	23.8	30.9	26.2	25.5
Остаточная деформация при сжатии, %	18.1	17.0	18.6	17.9
ПТР, г/10 мин	15	13.9	14.2	14.1

При введении 0.1% наполнителя наблюдали рост физико-механических характеристик компанудов при сжатии на 30%. Текучесть композиции уменьшилась на 15% из-за образования дополнительных связей в ТЭП за счет адсорбционного взаимодействия, что косвенно свидетельствует о высокой поверхности контакта полимера и наполнителя. При увеличении количества ДНА в полимере

Таблица 4. Физико-механические характеристики, наполненного графеном, ТЭП

Наименование показателя	0%	0.1 мас. % ГПС	0.25 мас. % ГПС	0.5 мас. % ГПС	1 мас. % ГПС
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	2.4	2.4	2.4	2.6	2.4
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	5.1	5.5	5.6	6.0	5.7
Условная прочность при растяжении, МПа	12.3	14.5	14.1	12.6	12.1
Относительное удлинение при разрыве, %	800	740	760	670	710
Остаточная деформация после разрыва, %	20	20	21	20	19
Сопротивление раздиру, кН	70	78	72	72	74
Эластичность по отскоку, % при 23 °С	45	49	47	46	47
Потеря объема при истирании по Шопперу–Шлобаху, мм ³ (Метод Б)	105	97	112	140	117
Потеря объема при истирании по Шопперу–Шлобаху, мм ³ (Метод А)	72	65	69	84	78
Напряжение при 20%-ном сжатии, МПа	2.27	2.22	2.66	2.18	1.62
Напряжение при 50%-ном сжатии, МПа	5.04	5.88	6.27	5.61	4.36
Напряжение при 80%-ном сжатии, МПа	23.8	34.4	35.2	33.1	28.7
ПТР, г/10 мин	15	13.5	13.2	13.8	14

сокращается расстояние между частицами наномалмазов, взаимодействие наполнитель–наполнитель на более коротком расстоянии приводит к дополнительному агломерированию, превышает порог оптимальной концентрации и все испытанные физико-механические характеристики снижаются [33, 34].

Таким образом, добавление в материал ДНА 0.1 мас. % повышает прочность по сравнению с термоэластопластом, наполненным техническим углеродом.

При исследовании введения графеновых пластин от 0.1 до 1 мас. % марки ГПС были получены физико-механические характеристики, представленные в табл. 4. Наноразмерность наполнителя подтверждена сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), представленной на рис. 1.

Напряжение при одинаковом удлинении у материала с содержанием 0.25 мас. % графена выше по всей длине деформационной кривой, напряжение при сжатии на 80% – выше, чем на 50%, что свидетельствует о большей прочности материала по сравнению с ненаполненным образцом (рис. 2).

На рис. 3 представлена зависимость прочности при растяжении от концентрации наполнителя, лучший результат показывает образец с 0.1 мас. % графена, прочность выше на 20% в сравнении с ненаполненным образцом, при введении 0.25 мас. % наполнителя прочность на разрыв превосходит ненаполненный образец на 15%.

Следующим армирующим наполнителем выбраны многослойные углеродные нанотрубки от 0.1 до 0.5 мас. %. Сканирующая электронная микроскопия нанотрубок представлена на рис. 4.

Исследования ТЭП с углеродными нанотрубками показали прирост прочности при растяжении на 20%, а также напряжения при сжатии на 25% (табл. 5).

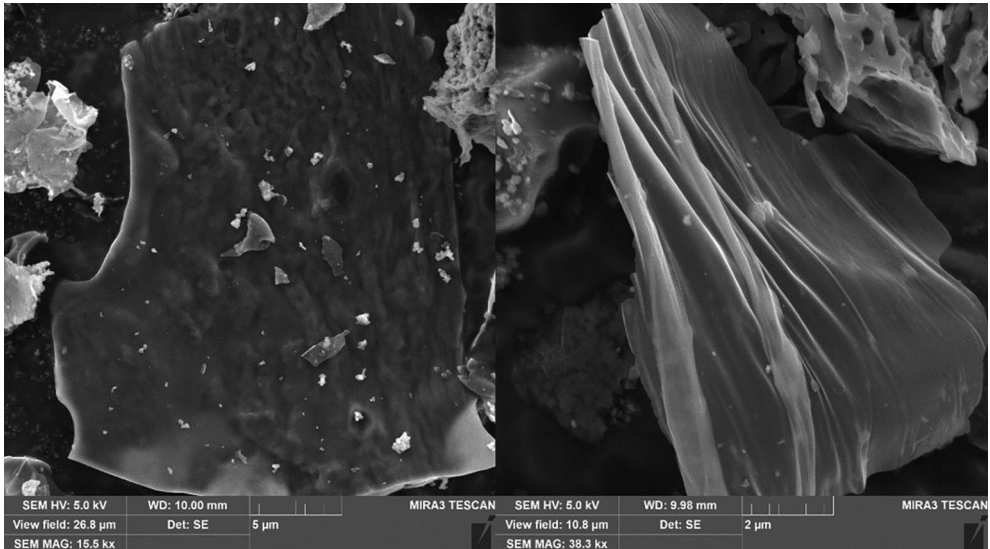


Рис. 1. Изображения графена марки ГПС, полученные с помощью СЭМ.

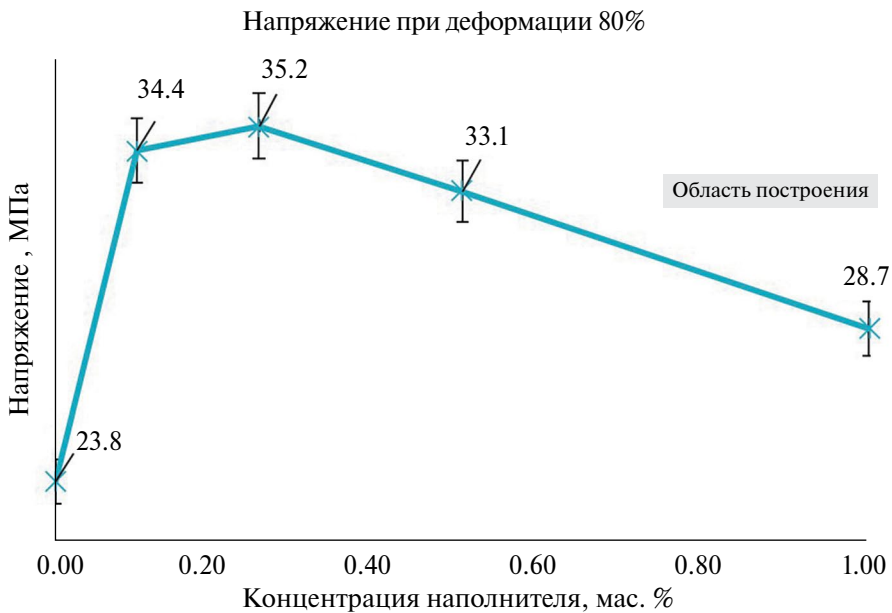


Рис. 2. Зависимость напряжения при 80%-ной деформации сжатия от концентрации графена.

Снижение ПТР свидетельствует о повышении вязкости в результате распределения нанонаполнителя в объеме полимера, что приводит к повышению физико-механических характеристик композита.

По результатам исследований отмечено, что образец, с введением наполнителя 0.25 мас. %, обладает прочностью на сжатие, превосходящей плотность

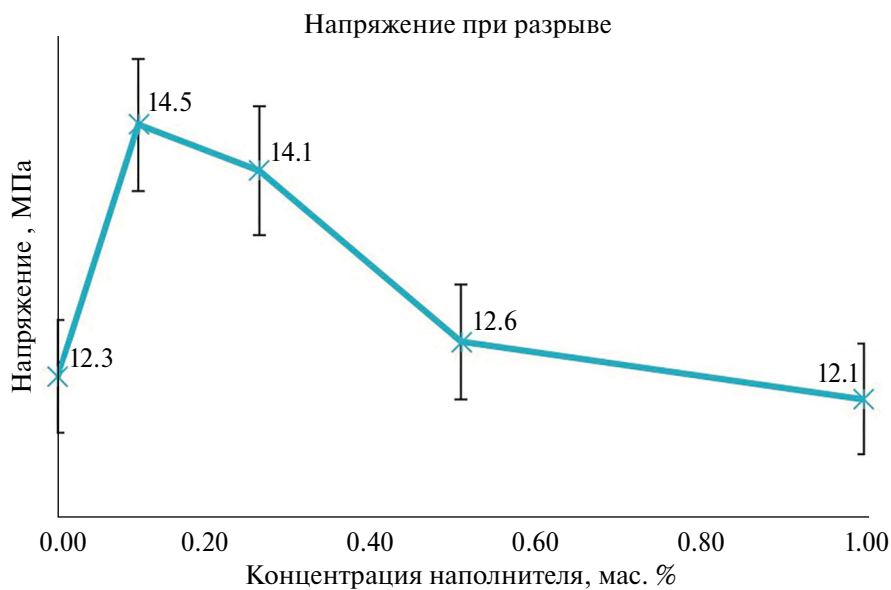


Рис. 3. Зависимость прочности при растяжении от концентрации графена.

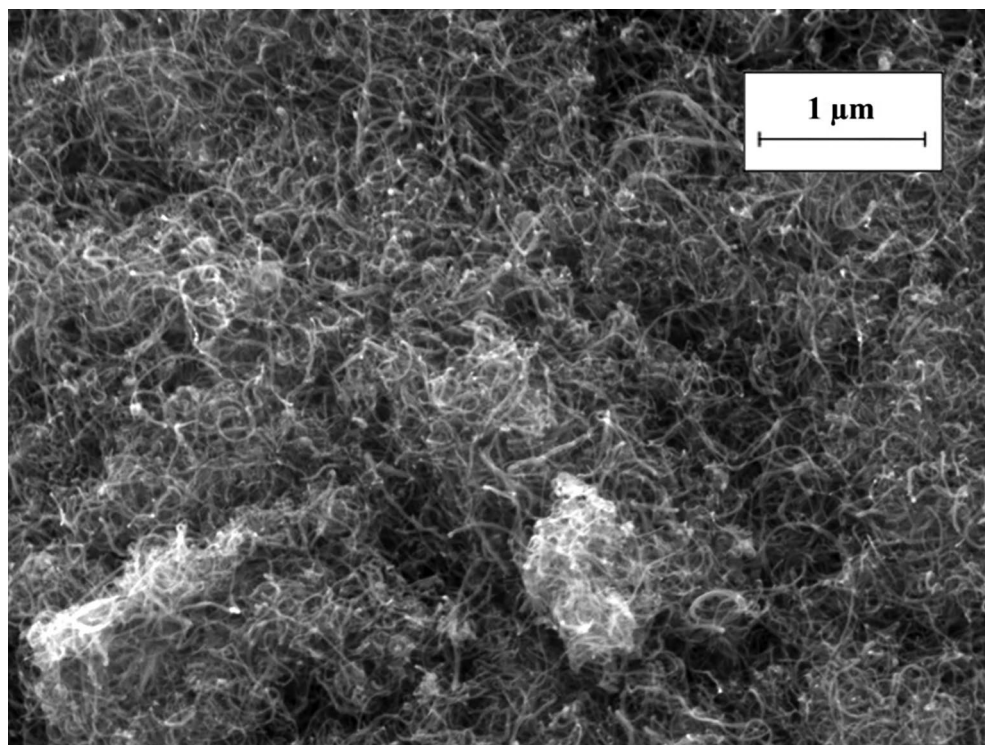
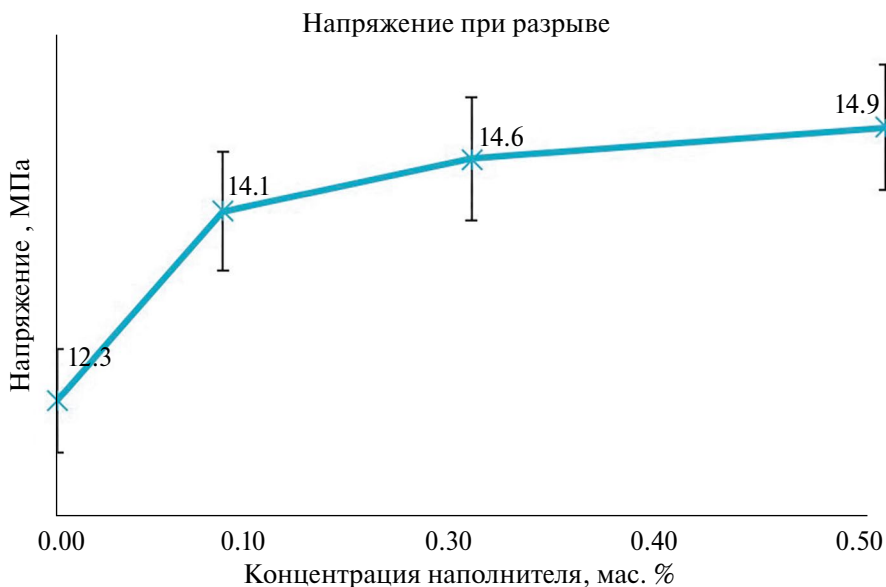


Рис. 4. Изображения УНТ, полученные с помощью СЭМ.

Таблица 5. Физико-механические характеристики наполненного нанотрубками ТЭП

Наименование показателя	0%	0.1% УНТ	0.25% УНТ	0.5% УНТ
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	2.4	2.5	2.5	2.6
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	5.1	5.7	5.6	5.8
Условная прочность при растяжении, МПа	12.3	14.1	14.6	14.9
Относительное удлинение при разрыве, %	800	880	830	880
Остаточная деформация после разрыва, %	20	22	26	22
Сопротивление раздиру, кН	73	74	66	67
Эластичность по отскоку, % при 23 °С	45	46	47	45
Потеря объема при истирании по Шопперу–Шлобаху, мм ³ (Метод Б)	105	107	105	103
Потеря объема при истирании по Шопперу–Шлобаху, мм ³ (Метод А)	72	66	65	65
Напряжение при 20%-ном сжатии, МПа	2.27	2.06	2.46	1.75
Напряжение при 50%-ном сжатии, МПа	5.04	5.05	5.91	5.16
Напряжение при 80%-ном сжатии, МПа	23.8	27.3	30.4	29.3
ПТР, г/10 мин	15	13.2	12.1	12.4

**Рис. 5.** Зависимость прочности при растяжении от концентрации УНТ.

ненаполненного материала. При введении 0.5 мас. % УНТ образец имеет прочность на сжатие меньше чем при 0.25%, однако прочность на растяжение при этом выше и имеет значение на 25% превосходящее ненаполненный материал (рис. 5 и 6). Это может свидетельствовать о том, что оптимальная концентрация данного наполнителя лежит между 0.25 и 0.5 мас. %.

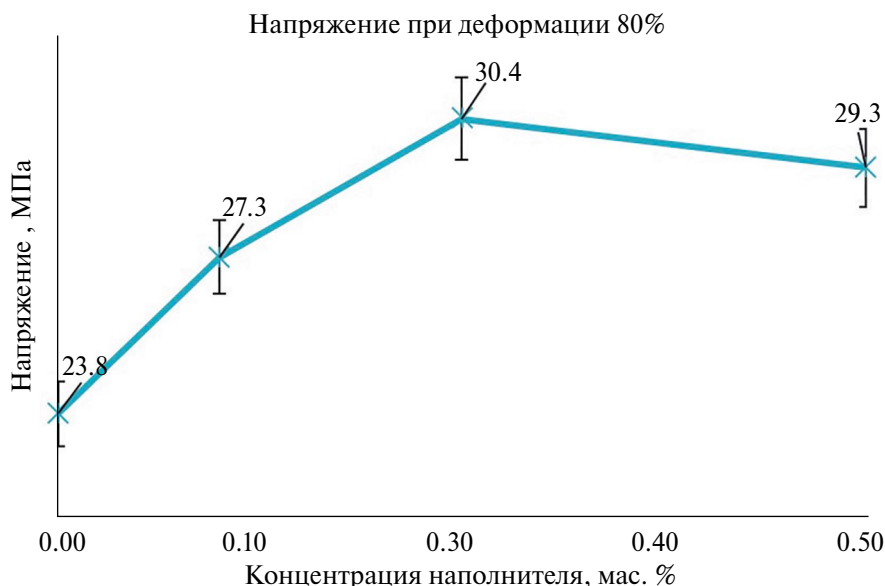


Рис. 6. Зависимость напряжения при 80%-ном сжатии от концентрации УНТ.

Исходя из полученных результатов решено провести испытание комбинированного наполнителя УНТ/графен. Предполагается изучение синергетического эффекта на показатели прочность при растяжении и сжатии для наноармированных ТЭП с помощью армирования комбинированными наполнителями.

Введение комбинированного нанонаполнителя осуществляли в соотношения графена и нанотрубок 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 5 соответственно.

Для каждого соотношения взяты содержания добавок 0.2, 0.4 и 0.6 мас. % исходя из оптимальных концентраций по одиночным наполнителям ГПС и УНТ (рис. 7, 8). Отклонение показателей при параллельных испытаниях составило не более 5%.

На следующем этапе изготовлен филамент из наиболее перспективного материала с введением комбинированного нанонаполнителя графен/УНТ в соотношении 1 : 3 с общим содержанием наполнителя 0.4 мас. %.

При 3D-печати по технологии FDM используют пруток круглого сечения (филамент), самый распространенный диаметр филамента – 1.75 мм. Для изготовления филамента диаметром 1.75 мм использовали одношнековый экструдер ABB ACS510 производительностью 5 кг/ч с установленной фильерой диаметром 1.8 мм для получения прутка. Оптимальная температура экструдера – 190–210 °С.

Филамент был получен путем продавливания расплава термоэластопласта через отверстие фильеры. Материал, проходя через водяную баню, охлаждался и наматывался на катушку. Благодаря тянущему устройству филамент был доведен до диаметра 1.75 мм, с максимальным отклонением ± 0.03 мм.

Моделирование образцов лопаток и цилиндров было подготовлено в программе Tinkercad и выгружено в формате STL.

Управляющие программы для печати (g-code) лопаток были сгенерированы в программе «Cura». Помимо лопаток был сгенерирован g-code для печати цилиндров диаметром 29 мм и высотой 12.5 мм.

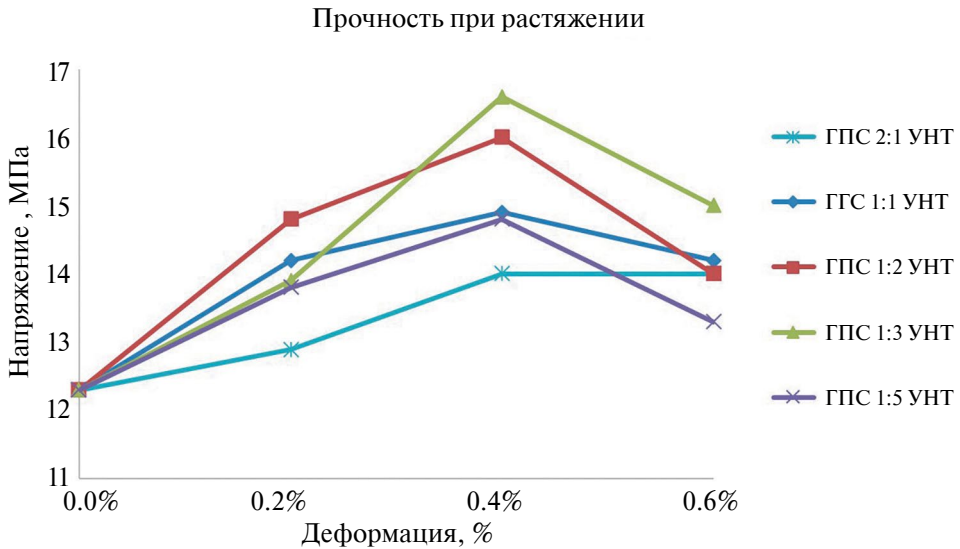


Рис. 7. Зависимость прочности при разрыве от содержания комбинированного нанонаполнителя графен/УНТ в ТЭП.

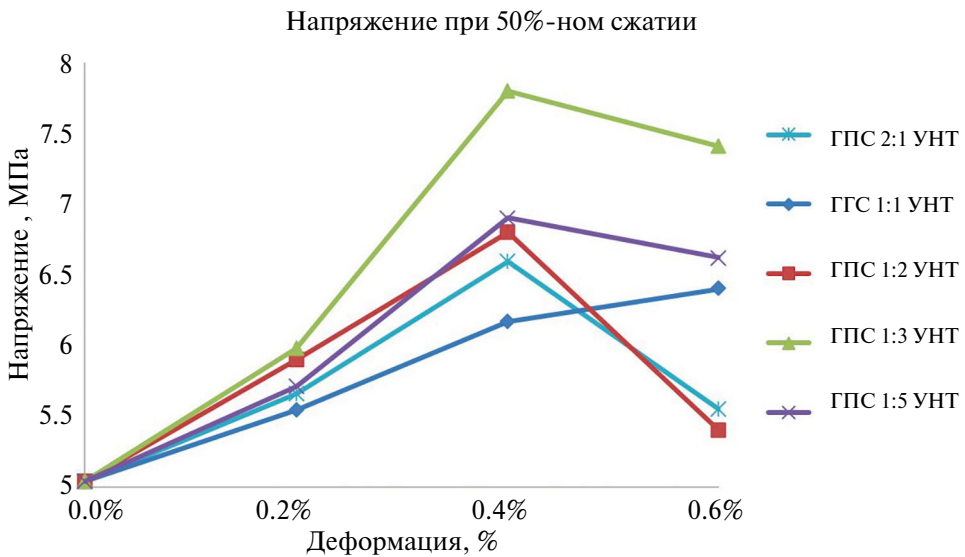


Рис. 8. Зависимость напряжения при 50%-ном сжатии от содержания комбинированного нанонаполнителя графен/УНТ в ТЭП.

Для 3D-печати изделий был использован принтер Flying bear ghost 5 с размерами рабочей области $255 \times 210 \times 210$ мм, работающий по FDM-технологии; используемый диаметр сопла — 0.4 мм. Затем были подобраны параметры печати 3D-принтера, при которых каждый слой печатается равномерно, имеет хорошую межслойную адгезию, а также адгезию к поверхности стола: температура

Таблица 6. Физико-механические характеристики образцов ТЭП, полученных с помощью 3D-печати

Наименование показателя	Термопрессование 0%	3D-печать 0%	3D-печать 0.4%
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	2.4	2.7	2.6
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	5.1	5.7	5.8
Условная прочность при растяжении, МПа	12.3	15.4	19.9
Относительное удлинение при разрыве, %	800	880	890
Напряжение при 20%-ном сжатии	2.27	2.43	2.99
Напряжение при 50%-ном сжатии	5.04	5.97	8.53

сопла – 220 °С, температура столика – 90 °С, скорость печати – 20 мм/мин, откат прутка в экструдере – 6 мм/с. Материал столика – полиэтилен. На 3D-принтере были изготовлены лопатки второго типоразмера, выполненные по ISO37-2013, и цилиндры для испытаний по ISO 815-1-2019 (метод D). Плотность изделия при 3D-печати составила 94% от плотности термопрессованного образца.

Результаты физико-механических испытаний 3D-печатных образцов представлены в табл. 6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на малое содержание добавок графена и нанотрубок, в материале наблюдается значительный рост прочности по сравнению с ненаполненным ТЭП и с полимером, наполненным ДНА и техническим углеродом. Структура частиц графена и нанотрубок способна обеспечить высокую площадь контакта полимер–наполнитель за счет развитой двумерной и одномерной поверхности, и ориентироваться в пространстве при вытяжке в процессе компаундирования.

Из рис. 7 и 8 видно, что наилучший результат достигается при соотношении графена и УНТ 1 : 3 соответственно и концентрации нанонаполнителя 0.4 мас. %, что обеспечивает существенное повышение прочностных характеристик: прочность при разрыве увеличилось на 35%, напряжение при 50% деформации сжатия увеличилось на 50%.

Наблюдается снижение ПТР композиции на 35% – это говорит о том, что при взаимодействии наполнителя с полимером образуются дополнительные поперечные связи за счет взаимодействия кислотно-основных центров адсорбции полимера и наполнителя, которые повышают вязкость расплава, что, в свою очередь, косвенно свидетельствует о более гомогенном распределении наночастиц и повышении площади взаимодействия полимер–наполнитель.

Результаты испытания физико-механических характеристик изделий из ТЭП, выполненных методом 3D-печати, в сравнении с термопрессованными образцами, показали прирост прочности при растяжении на 25%, напряжения при 50% сжатии – на 10%. Суммарный эффект от введения армирующего наполнителя и использования 3D-печати на прочность при растяжении составил 60%, напряжение при 50%-ном сжатии увеличилось на 70%.

При исследовании образцов, полученных методом 3D-печати, несмотря на меньшую плотность материала, показано, что упрочнение было получено благодаря ориентированию молекул полимера и наполнителя при продавливании через тонкое (1.8 мм) отверстие фильеры экструдера, вытяжке его при постоянной нагрузке в момент получения филамента и повторному продавливанию материала через более тонкое (0.4 мм) отверстие сопла 3D-принтера в момент печати изделий. Активные кислотнo-основные центры адсорбции на поверхности наполнителей различной геометрии способствуют созданию дополнительных связей полимер–наполнитель и наполнитель–наполнитель, которые оказывают влияние на свойства наполненных ТЭП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы с высокими эластичными и прочностными характеристиками все чаще используются в аддитивных технологиях. Это исследование показывает, что нанонаполненные термоэластопласты могут значительно расширить ассортимент продукции и свойств, используемых для аддитивных технологий.

При сравнении трех видов армирующих наполнителей (ДНА, графен, УНТ) отмечен различный прирост прочности: при использовании ДНА наблюдается прирост прочности при сжатии и растяжении материала, при этом поверхность раздела фаз полимера и наполнителя ниже, чем при использовании графена и УНТ, что оказывает влияние на прочность сцепления данного наполнителя с полимерной матрицей; при использовании одномерных частиц УНТ наблюдается больший прирост прочности при растяжении материала, ввиду геометрических характеристик наполнителя, который ведет себя подобно волокнам с высоким отношением длины частицы к ее диаметру (оптимальная концентрация УНТ в полимере лежит в диапазоне от 0.25 до 0.5 мас. %); при введении графена наблюдается большой прирост прочности на сжатие материала благодаря ориентации плоских частиц графена при двумерной вытяжке материала при его изготовлении (оптимальная концентрация графена в матрице ТЭП – от 0.1 до 0.25 мас. %).

Разработан nanoармированный термоэластопласт с высокими физико-механическими характеристиками: прирост прочности при растяжении составил 35%, а напряжения при 50% сжатии – 50%. Оптимальная концентрация комбинированного наполнителя графен/УНТ в соотношении 3 : 1 – 0.4 мас. %.

В целом, для образцов, полученных с помощью 3D-печати из наполненного термоэластопласта, наблюдается прирост прочности при разрыве на 60% и напряжения при 50% сжатии на 70%. Данный материал позволяет изготавливать сложные сотовые структуры нового поколения, в том числе для облегчения веса изделий с сохранением высоких прочностных характеристик.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Пер. с англ.; под ред. Шершнева В.А. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
2. Каучук и резина. Наука и технология: монография // Под. ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича; пер. с англ. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
3. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты / Пер. с англ. СПб.: Профессия, 2011. 720 с.
4. Drobny J.G. Handbook of thermoplastic elastomers. New York: William Andrew Inc. 2007.
5. Корнев А.Е. Технология эластомерных материалов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. М.: НППА Истек, 2009. 504 с.
6. Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Otvalko Ja.A., Gorelova E.V., Zabelina A.N. Facile synthesis of 2D carbon structures as a filler for polymer composites // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2018. V. 9 (1). P. 125–128.
7. Liu M., Papageorgiou D.G., Li S., Lin K., Kinloch I.A., Young R.J. Micromechanics of reinforcement of a graphene-based thermoplastic elastomer nanocomposite // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2018. V. 110. P. 84–92.
8. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // Science. 2008. V. 321. Is. 5887. P. 385–388.
9. Gong L., Kinloch I.A., Young R.J., Riaz I., Jalil R., Novoselov K.S. Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite // Adv. Mater. 2010. V. 22 (24). P. 2694–2697.
10. Papageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J. Graphene/elastomer nanocomposites // Carbon. 2015. V. 95. P. 460–484.
11. Ahmad S.R., Xue C., Young R.J. The mechanisms of reinforcement of polypropylene by graphene nanoplatelets // Mater. Sci. Eng. B. 2017. V. 216. P. 2–9.
12. Li S., Li Z., Burnett T.L., Slater T.J., Hashimoto T., Young R.J. Nanocomposites of graphene nanoplatelets in natural rubber: microstructure and mechanisms of reinforcement // J. Mater. Sci., 2017. V. 52 (16). P. 9558–9572.
13. Li Z., Young R.J., Wilson N.R., Kinloch I.A., Vallés C., Li Z. Effect of the orientation of graphene-based nanoplatelets upon the Young's modulus of nanocomposites // Compos. Sci. Technol. 2016. V. 123. P. 125–133.
14. Papageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 90. P. 75–127.
15. Young R.J., Kinloch I.A., Gong L., Novoselov K.S. The mechanics of graphene nanocomposites: a review // Compos. Sci. Technol. 2012. V. 72 (12). P. 1459–1476.
16. Young R.J., Liu M., Kinloch I.A., Li S., Zhao X., Vallés C. The mechanics of reinforcement of polymers by graphene nanoplatelets // Compos. Sci. Technol. 2018. V. 154. P. 110–116.
17. Namilae S., Chandra N., Shet C. Mechanical behavior of functionalized nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 387. P. 247–252.
18. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 56–58.
19. Zhen S., Kai K., Ica M.Z. Effect of carbon nanotube morphology on properties in thermoplastic elastomer composites for strain sensors // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. V. 121. P. 207–212.
20. Tarawneh M.A., Ahmad S., Chen R.S. Mechanical, thermal, and electrical properties of graphene oxide–multiwalled carbon nanotubes–filled thermoplastic elastomer nanocomposite // Journal of Elastomers & Plastics. 2017. V. 49 (4). P. 345–355.
21. Nithin C., Sarathchandran C., Anjaly S., Allison S.F., Sabu T. Quantifying morphological and mechanical properties of thermoplastics elastomers by selective localization of nanofillers with different geometries // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 629. № 127365.

22. *Singh P., Singari R.M., Mishra R.* Improved mechanical properties of multiwalled carbon nanotube reinforced acrylonitrile butadiene styrene nanocomposites prepared by twin screw extruder // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering*. 2024. V. 238 (2). P. 954–964.
23. *Sahu S.K., Rama Sreekanth P.S.* Mechanical, thermal and rheological properties of thermoplastic polymer nanocomposite reinforced with nanodiamond, carbon nanotube and graphite nanoplatelets // *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2022. V. 8. № 4. P. 2086–2096.
24. *Hota N.K., Sahoo B.P.* Single-walled carbon nanotube filled thermoplastic polyurethane nanocomposites: Influence of ionic liquid on dielectric properties // *Materials Today: Proceedings*. 2021. V. 41. P. 216–222.
25. *Stanciu N.V.* Thermal, rheological, mechanical, and electrical properties of polypropylene/multi-walled carbon nanotube nanocomposites // *Polymers*. 2021. V. 13(2). № 187.
26. *Datta S.* Carbon nanotube enhanced shape memory epoxy for improved mechanical properties and electroactive shape recovery // *Polymer*. 2021. V. 212. № 123158.
27. *Roy S., Srivastava S.K., Pionteck J., Mittal V.* Mechanically and Thermally Enhanced Multi-walled Carbon Nanotube-Graphene Hybrid filled Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2014. V. 300 (3). P. 346–357.
28. *Chen T., Pan L., Lin M., Wang B., Liu L., Li Y., Zhu K.* Dielectric, mechanical and electro-stimulus response properties studies of polyurethane dielectric elastomer modified by carbon nanotube-graphene nanosheet hybrid fillers // *Polymer Testing*. 2015. V. 47. P. 4–11.
29. *Dolmatov V.Yu.* Composition materials based on elastomer and polymer matrices filled with nanodiamonds of detonation synthesis // *Nanotechnologies in Russia*. 2009. V. 14. P. 556–575.
30. *Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychov M.M., Nikiforov D.I.* Development of Material for 3d Printing Based on Thermoplastic Elastomer // *Research and Education: Traditions and Innovations* / Eds. Khakhomov S., Semchenko I., Demidenko O., Kovalenko D. Singapore: Springer, 2022. P. 285–289.
31. *Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychev M.M.* Application of Thermoplastic Elastomer for 3D Printing by Fused Deposition Modeling (FDM) // *Glass. Phys. Chem.* 2021. V. 47. P. 502–504.
32. *Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychev M.M.* Thermoplastic Elastomer for 3D Printing by Fused Deposition Modeling // *Polym. Sci. Ser. A*. 2021. V. 63. P. 652–656.
33. *Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychov M.M.* The Effect of the Introduction of Detonation Nanodiamonds on the Physical and Mechanical Characteristics of Thermoplastic Elastomers // *Glass. Phys. Chem.* 2023. V. 49. P. 314–318.
34. *Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychov M.M.* Influence of nanofiller distribution on the physical and mechanical characteristics of thermoplastic elastomers // *Glass. Phys. Chem.* 2023. V. 49. P. 546–553.