

СТРУКТУРА  
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:678.84

ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МЕТОДОМ  
ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА

© 2021 г. М. В. Тимошенко<sup>a,\*</sup>, С. В. Балабанов<sup>a</sup>, М. М. Сычев<sup>a,b</sup>, Д. И. Никифоров<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук  
199034 Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, Россия

<sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)  
190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Россия

\*e-mail: timoshe-mikhail@mail.ru

Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 15.07.2021 г.

Получен и исследован новый термоэластопласт на основе бутадиен-стирольного каучука и полипропилена для 3D-печати по технологии FDM (“Fused Deposition Modelling”). Изучены физико-механические характеристики изделий, изготовленных из нового материала, обладающего высокой прочностью и упругостью одновременно. Разработанный материал найдет применение в автомобилестроении, гражданском судостроении, авиакосмической технике, в амортизирующих системах для железнодорожного транспорта и в других областях.

DOI: 10.31857/S2308112021060134

ВВЕДЕНИЕ

Термоэластопласты – это класс полимеров, которые характеризуются модулем Юнга низкими значениями, благодаря чему данные материалы могут деформироваться, изменяя свою геометрию на тысячу процентов и более не разрушаясь [1]. Такие материалы получают смешением жесткого термопластичного полимера, с эластомером с содержанием последнего 20–70%. Они обладают упругостью и способны выдерживать высокие механические нагрузки [2].

В настоящее время все больше различных материалов применяют в 3D-печати, и термопластичные эластомеры не исключение. Для создания более сложных геометрий традиционные методы, такие как литье под давлением и экструзия, становятся менее актуальными. На замену им приходят аддитивные технологии, которые позволяют получать изделия практически любой геометрии и любых размеров. Предлагается использовать материалы для получения изделий сложной топологией методом 3D-печати для работы в условиях экстремальных нагрузок [3–5]. Так, большинство аддитивных производств включает обработку материала в виде нити, которая принудительно подается в экструдер с нагретым концом с применением различных систем зацепления [6].

Выбор материалов для 3D-печати с высокой эластичностью и высокой прочностью весьма

ограничен. Такие материалы как ABS, PLA, HIPS, PP, PETG, PC имеют низкую эластичность [7]. Поэтому представляет интерес разработка новых эластичных материалов с высокой прочностью, что позволит изготавливать изделия методом 3D-печати.

Сочетание в термоэластопласте ПП и стирола(этилен-бутилен)-стирола (SEBS) на основе метода смешивания сохраняет преимущества печати полипропилена и эластичность SEBS. Полипропилен широко используют для различных товарных и промышленных нужд благодаря своей низкой стоимости, отличной обрабатываемости, механическим свойствам, технологичности и т.д. [8]. SEBS представляет собой эластомер, обладающий высоким удлинением при разрыве, низкими значениями температуры обработки, вязкости расплава и деформации при экструзии [9, 10]. Поэтому ожидается, что смешивание ПП с SEBS позволит представить новые термопластичные эластомерные материалы для 3D-печати с более широким спектром свойств. Контроль содержания термопластичного эластомера в смесях дает возможность варьировать гибкость и эластичность получаемого материала, а также печатной части с расширенным диапазоном использования.

**Таблица 1.** Состав термоэластопласта

Компонент	Содержание, мас. %
Бутадиен-стирольный каучук SEBS YH503	44
Полипропилен PP H030 GP	44
Концентрат просветлителя П0023/22	2
Концентрат красителя черного ПФ1901/09	2
Масло вазелиновое МХ-200	8

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе подобрали состав термоэластопласта (табл. 1). Выбор термопласта проводили из ряда ПЭНД, ПП и ПС. Для компаундов на основе ПС прослеживалась неравномерность прохода материала через формующую головку, а следовательно, невозможность производства филамента с максимальным отклонением  $\pm 0.03$  мм. Для ПЭНД характерна высокая степень усадки при 3D-печати и сильное искажение готовых изделий по сравнению с заданными размерами печати.

Выбор бутадиен-стирольного каучука осуществляли по УФ-стойкости, рассматривали марки “SBS Л30-01А” и “SEBS YH503”. Испытания проводили УФ-лампой “ОУФК-320” с длиной волны 300 нм на протяжении 14 суток. В ходе испытаний образец марки “SBS Л30-01А” желтел и разрушился, образец марки “SEBS YH503” оставался без внешних изменений. В качестве пластификатора использовали вазелиновое масло, так как оно имело низкое содержание примесей, а также полное отсутствие серы в составе. Подбор текучести компаунда проводили, выбирая различные соотношения компонентов. Стабильно ровная печать с минимальным количеством дефектов обеспечивается при текучести компаунда в диапазоне от 2 до 6 г/10 мин (масса груза 5 кг, температура 190°C). Такой состав отличается оптимальными характеристиками для 3D-печати (табл. 2): гомогенен, хорошо экструдирова-

ется, обладает гладкой поверхностью и не имеет не проплавленных включений.

В 3D-печати по технологии FDM обычно используют прутки круглого сечения (филамент) из термоэластопласта, самый распространенный диаметр филамента 1.75 мм. Для изготовления филамента применяли одношнековый экструдер “ABB ACS510” производительностью 5 кг в час с установленной фильерой диаметром 1.78 мм. Так, получали филамент, который с помощью тянущего устройства доводили до диаметра 1.75 мм с максимальным отклонением  $\pm 0.03$  мм.

Для проведения испытаний печатали стандартные лопатки второго типоразмера по ГОСТ ISO37-2013 [11].

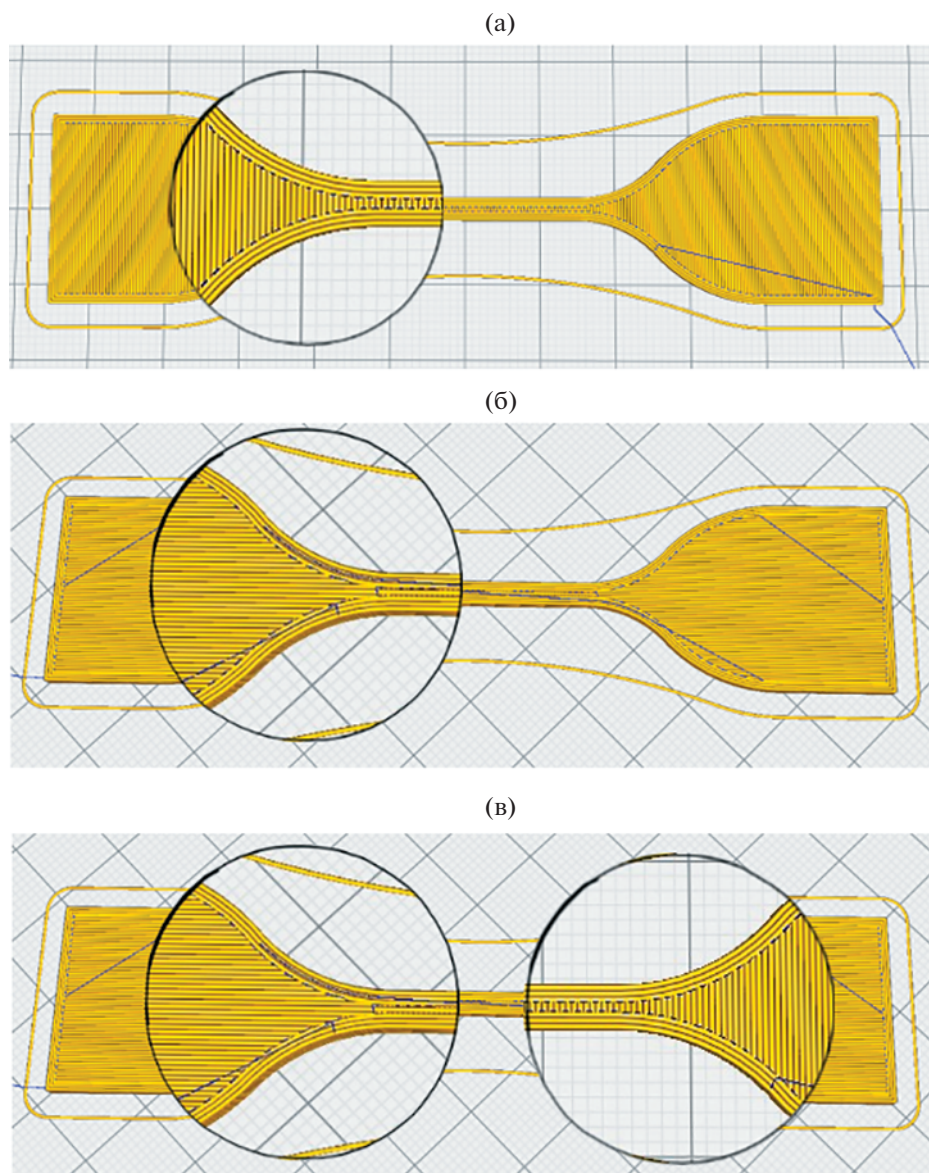
Управляющие программы для печати (g-code) лопатки сгенерировали в программе “Cura” в трех вариациях с различным направлением печати: параллельным направлением нагрузки при испытании на разрыв, перпендикулярным направлением нагрузки и с чередующимся нанесением слоев (рис. 1). В первом варианте при изготовлении лопатки слои накладывали параллельно друг другу и параллельно направлению нагрузки, лопатки второго вида представляли собой параллельные слои, перпендикулярные направлению нагрузки, в третьем варианте каждый последующий слой накладывали перпендикулярно предыдущему. В качестве образца сравнения изготовили плоскую ленту на экструдере, после чего из нее вырубили лопатки аналогичного типоразмера.

Для 3D-печати использовали принтер “Wanhao Duplicator i3”, работающий по FDM-технологии, диаметр сопла составлял 0.4 мм. Затем подобрали параметры печати 3D-принтера, при которых каждый слой печатался равномерно, имел хорошую межслойную адгезию, а также адгезию к поверхности столика (температура сопла 230°C, температура столика 90°C, скорость печати 20 мм/с). Откат прутка в экструдере отключили. На 3D-принтере изготовили лопатки второго типоразмера со 100%-ным заполнением, выполненные по ГОСТ ISO37-2013 (рис. 2).

Лопатки испытывали на разрывной машине “LAB-KITS WDW-2” с максимальной силой разрыва 2000 Н, ход активного захвата 500 мм/мин

**Таблица 2.** Характеристики термоэластопласта и его отдельных компонентов

Показатель	Методика испытаний	Термоэластопласт	SEBS	ПП
Твердость по Шору D (усл. ед.)	ISO 868 : 2003	50	25	85
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	ISO 2781 : 2008	0.92	0.88	0.91
Текучесть расплава (г/10 мин)	ISO 1133-1 : 2011	1.6 (190°C, 5 кг)	—	25 (230°C, 2.16 кг)



**Рис. 1.** Рендеры лопаток: а, б – слои, расположенные перпендикулярно и параллельно нагрузке соответственно; в – чередующееся расположение слоев.

при температуре окружающей среды  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  по ГОСТ ISO37-2013.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были получены зависимости напряжения от относительного удлинения образцов лопаток при растяжении. Деформационные кривые представлены на рис. 3. Каждый эксперимент проводился на трех образцах, затем результаты усреднялись.

Прочность при растяжении для лопаток, выполненных экструзионным методом, составила 22.1 МПа при удлинении на 1133%, а лопаток, выполненных по FDM-технологии с перпендику-

лярным, параллельным и чередующимся нанесением слоев относительно нагрузке, 21.1 МПа при удлинении на 960% и 22.8 МПа при удлинении на 1000% и 18.3 МПа при удлинении на 900% соответственно (табл. 3). По мере растяжения образцов происходил резкий скачок напряжения до удлинения образца на 50%. Эта точка является пределом текучести материала, после чего прослеживается плавное нарастание напряжения вплоть до разрыва образцов.

На рис. 3 видно, что предел текучести для образцов, изготовленных 3D-печатью, существенно выше, а относительное удлинение для них ниже, чем для образцов, выполненных методом экструзи-

**Таблица 3.** Свойства разработанного материала для 3D-печати при разрыве

Материал	Относительное удлинение, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Напряжение при 100% растяжении, МПа	Условная прочность, МПа	Остаточная деформация после разрыва материала, %
Экструзионная лопатка	1133	0.92	6.6 ± 0.2	22.1 ± 0.2	633 ± 20
Лопатка со слоями, перпендикулярными нагрузке	960	0.85	8.9 ± 0.2	21.1 ± 0.2	650 ± 20
Лопатка со слоями, параллельными нагрузке	998	0.86	8.9 ± 0.2	22.8 ± 0.2	666 ± 20
Лопатка с чередующимся нанесением слоев	900	0.82	8.4 ± 0.2	18.3 ± 0.2	566 ± 20

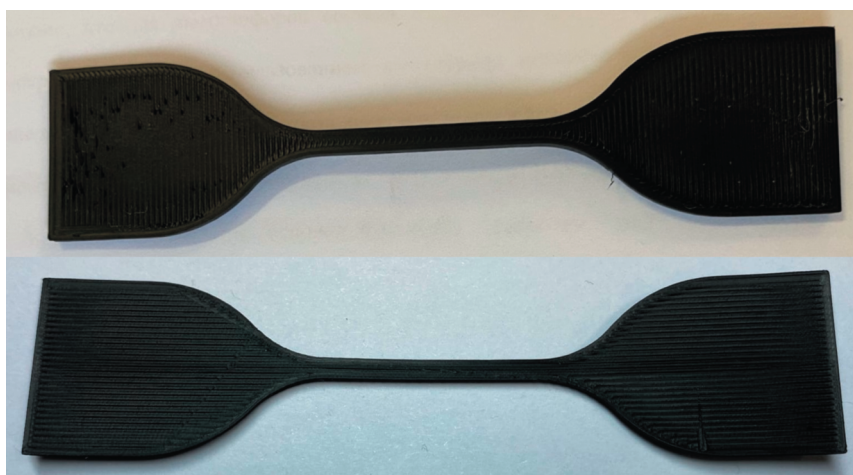
зии. Вместе с тем, механические свойства образцов 3D-печати между собой различаются мало. Можно полагать, что процесс получения филaments – экструдирование через тонкое отверстие фильеры, а также процесс 3D-печати – продавливания нити через сопло, оказывают ориентирующее действие на изготавливаемый материал. При двумерной вытяжке предел прочности материала на растяжение в продольном и поперечном направлениях вследствие эффекта ориентации увеличивается [12].

Остаточная деформация после разрыва образцов составляла 633% для экструзионного образца, а для образцов, напечатанных по FDM-технологии, с перпендикулярными, параллельными и чередующимися слоями относительно нагрузки

650, 666 и 566% соответственно. Такой порядок остаточной деформации связан с низким пределом обратимой деформации для данного материала, который составляет 30% от первоначальной длины.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образец, напечатанный на 3D-принтере с параллельным нанесением слоев, показывает более высокие значения прочности при растяжении по сравнению с образцами с другим заполнением, а также сделанными методом экструзии. Прослеживается четкая зависимость плотности 3D-печатных образцов от относительного удлинения и прочности при растяжении, чем сильнее сгруп-

**Рис. 2.** Фотография лопаток, полученных методом FDM-печати.

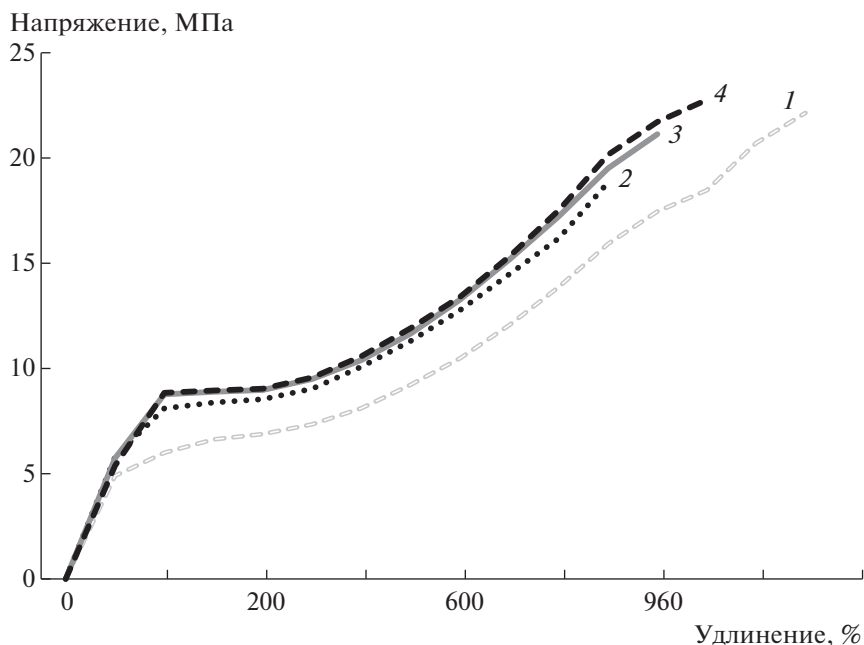


Рис. 3. Деформационные кривые при растяжении.

пированы слои (уплотнены), тем выше механические характеристики этого изделия.

Все образцы, выполненные методом 3D-печати, выдерживают напряжение при одинаковом растяжении выше на 10–15%, чем экструзионный образец. Таким образом, несмотря на меньшую плотность, образец, полученный по FDM-технологии, из разработанного материала превосходит по прочности материал, выполненный по технологии экструзии, и может быть рекомендован к применению в аддитивных технологиях.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (грант № 20-73-10171).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ismail H., Suryadiansyah S.* // Polym. Test. 2002. V. 21. № 4. P. 389.
2. *Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 15. P. 10212.
3. *Sychov M.M., Lebedev L.A., Dyachenko S.V., Nefedova L.A.* // Acta Astronautica. 2018. V. 150. P. 81.
4. *Шевченко В.Я., Сычев М.М., Лапшин А.Е., Лебедев Л.А., Груздков А.А., Глезер А.М.* // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 6. С. 644.
5. *Дьяченко С.В., Лебедев Л.А., Сычев М.М., Неведова Л.А.* // Журн. техн. физики. 2018. Т. 88. С. 1014.
6. *Jian-Yuan Lee, Jia An, Chee Kai Chua* // Appl. Mater. Today. 2017. V. 7. P. 120.
7. *Шкуро А.Е., Кривоногов П.С.* Технологии и материалы 3D-печати: учеб. пособие. Екатеринбург: Уральский гос. лесотехн. ун-т, 2017.
8. *Banerjee S.S., Bhowmick A.K.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 8137.
9. *Wilkinson A., Clemens M., Harding V.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 5239.
10. *Setz S., Stricker F., Duschek T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. P. 1117.
11. ГОСТ ISO 37-2013 Резина или термопластик. Определение упругопрочностных свойств при растяжении. Введ. 2016-01-01 М. 2014. 28 с.
12. *Бернхардт Э.* Переработка термопластичных материалов. М.: Госхимиздат, 1962.