

Разработка и свойства алюмо наполненного полиэтилентерефталат-гликоля Development and properties of aluminium-filled polyethyleneterephthalate-glycol

И.М. ОБИДИН^{1,2}, С.В. КОТОМИН^{1,3}

I.M. OBIDIN^{1,2}, S.V. KOTOMIN^{1,3}

¹ ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» Российской академии наук

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

³ Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана

¹ A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis Russian Academy of Sciences

² D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

³ Bauman Moscow State Technical University

svk@ips.ac.ru

Исследованы свойства, а также переработка методами литья под давлением и 3D-печати полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТ-Г), наполненного порошком алюминия. Введение в термопласт до 5 об.% алюминия позволяет получить термопластичный композит с металлоподобным внешним видом, высокими механическими свойствами и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: наполненные термопласты, полиэтилентерефталат-гликоль, порошок алюминия, 3D-печать

The properties and processing by injection molding and 3D printing of polyethylene terephthalate glycol (PET-G) filled with aluminum powder are investigated. The introduction of up to 5 vol.% of aluminum into the thermoplastic makes it possible to obtain a thermoplastic composite with a metal-like appearance, high mechanical properties and improved performance.

Keywords: filled thermoplastics, polyethyleneterephthalate-glycol, aluminum powder, 3D-printing

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-42-45

В последнее время конструкционные термопласты широко используют в аддитивных технологиях, а наполненные металлическими порошками термопласты применяют для получения деталей, имеющих металлоподобный внешний вид. Рядом зарубежных фирм освоен выпуск металлонаполненных термопластов в виде прутков (филаментов) для 3D-принтеров, использующих метод послойного наплавления (варианты названия – FFF Fused Filament Fabrication или FDM, Fused Deposition Modeling). Содержание металлического порошка (напр. стали и меди) в таких материалах достигает до 50 мас.% (при объемном содержании в несколько раз ниже в соответствии с плотностью металла). Фирма ESUN (КНР), например, выпускает серию металлонаполненных термопластов для 3D-печати, в том числе полилактид марки eAl-fill, в котором содержание алюминия, по сведению от самой фирмы, составляет 25 мас.% [1]. По данным фирмы-производителя, прочностные характеристики eAl-fill снижаются на 20–30% по сравнению с ненаполненным полилактидом при одновременном росте модуля упругости на 30% и уменьшении удлинения при разрыве на 3%.

Наиболее важной и ценной особенностью металлонаполненных материалов является металлоподобный внешний вид получаемых изделий. Для придания полимерам «металлического» вида обычно достаточно вводить всего несколько процентов металла, при этом одновременно достигается и антистатический эффект. Можно также ожидать, что при наполнении порошком алюминия, вследствие легкости и мягкости этого металла, плотность полимерного материала и износ оборудования при переработке расплава будут изменяться в меньшей мере по сравнению с наполнением другими металлами или керамическими порошками.

Среди относительно новых перспективных термопластов для 3D-печати выделяется полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТ-Г), который, наряду с высокими механическими свойствами, отличается от близкого к нему по химической структуре кристаллизующегося ПЭТФ стабильной аморфной структурой, прозрачностью и практически полным отсутствием кристаллической фазы [2].

Термопласт ПЭТ-Г, впервые разработанный фирмой Истмэн Кодак (Eastman Kodak), выпускается десятки лет как в США, так и в

ряде других стран [3]. В России производство этого полимера отсутствует, но из импортного ПЭТ-Г на ряде фирм экструзией получают тонкий пруток (филамент), предназначенный для 3D-печати. Фирма Anisoprint (Россия) этот термопласт также рекомендует в технологии 3D-печати высокопрочных термопластичных композитов с использованием непрерывных углеродных армирующих нитей на принтере Composer [4]. Внешний вид изделий, полученных с использованием ПЭТ-Г на принтере такого типа, выделяется неоднородным цветом из-за прозрачности матрицы, через которую просвечивают черные слои из углеродной нити. Введение порошка алюминия в полимерную матрицу в этом случае позволит существенно улучшить внешний вид изделий, придавая им однородный металлоподобный вид. Можно также ожидать, что, благодаря мягкости алюминия, износ печатающей головки принтера будет менее интенсивным, в отличие от порошков других металлов и керамических наполнителей. Но до настоящего времени, несмотря на активное использование ПЭТ-Г в качестве материала для 3D-печати, возможность наполнения этого термопласта металлическими порошками не была изучена.

Нами исследована возможность наполнения порошком алюминия ПЭТ-Г для получения материала, пригодного для использования в технологии 3D-печати, а также изучены свойства этого материала в сравнении с алюмо наполненным полилактидом, предлагаемым зарубежным производителем.

Использовали полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТ-Г) в виде прозрачного тонкого экструдата (филамента) и полилактид (ПЛА) толщиной 1,75 мм производства Shenzhen Esun Ind.Co.

Химическая формула полимера ПЭТ-Г следующая [6]:

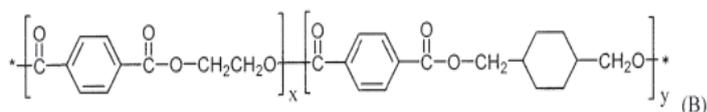


Рис. 1. Формула ПЭТ-Г.

Свойства используемых термопластов (по данным производителя) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики термопластов для 3D печати [5].

Полимер	Плотность, г/см ³	Деформационная теплоустойчивость, °С	Показатель текучести расплава (ПТР), г/10мин	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность на изгиб, МПа	Модуль упругости, МПа	Ударная прочность по Изоду, кДж/м ²
Полилактид (ПЛА)	1,24	56	5 (190°С)	65	8	97	3600	4
ПЭТ-Г	1,23	64	20 (250°)	49	228	68	2027	8
eAl-fill (ПЛА+Al)	1,48	52	8 (190°С)	45	5	74	4885	4

Исследовали композиции из ПЭТ-Г с добавлением порошкообразного алюминия. Использовали порошок алюминия марки ПАП-1, соответствующий ТУ 24.42.21-001-98948328-2017. Порошок представляет собой продукт серебристо-серого цвета с частицами со средним размером 24 мкм пластинчатой формы. Были выбраны концентрации металла 1, 2 и 5 об.%(что соответствовало 2,15, 4,3 и 10,3% мас).

Приготовленные в нужных пропорциях термопласт (в виде отрезков прутков из ПЭТ-Г длиной 10–15 мм) и порошок алюминия загружали в двухшнековый смеситель НААКЕ Rheomix OS PTW 24/40 при температуре 220°С и перемешивали в течение 15–20 минут при скорости вращения шнеков 1 об/с. Длина вращающихся в противоположном направлении пары шнеков смесителя диаметром 65 мм составляла 150 мм. После окончания смешения расплав полученных композиций извлекали из смесительной камеры и измельчали.

Для исследования свойств полученных композиций были изготовлены образцы в виде лопаток и тонких стержней литьем под давлением, экструзией и 3D-печатью. Литье под давлением образцов проводили на лабораторной литьевой машине марки Xplore IM 12 (Нидерланды). Температура литья для ПЭТ-Г составляла 235°С, ПЛА – 230°С, а пресс-формы – 50°С. Смесь нагревали в течение пяти минут, после чего осуществлялся впрыск расплава под давлением 8 бар. Прутки из композиций для исследования термомеханических свойств на крутильном маятнике и для 3D-печати получали экструзией на одношнековом экструдере Wellzoom C (Китай) с диаметром сопла 1,75 мм. Длина шнека экструдера диаметром 12 мм составляла 195 мм. 3D печать осуществляли на 3D принтере (FFF-FDM типа) Designer X-pro производства фирмы Picaso (Россия) при температурах, рекомендуемых производителями для 3D печати – 210°С для ПЛА и 240°С для ПЭТ-Г.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном вискозиметре постоянного напряжения сдвига типа ИИРТ-5М в соответствии с ГОСТ 11645-73. Пористость образцов оценивали гидростатическим методом.

Прочность, относительное удлинение при разрыве, а также модуль упругости определяли по ГОСТ 11262-2017 на разрывной машине ИИ140М-5-01-1 ООО «ТОЧПРИБОР-КБ» г. Иваново при скорости растяжения 1–5 мм/мин.

Реологические свойства расплавов ПЭТ-Г и металлополимерных композиций исследовали на ротационном вискозиметре фирмы TermoНААКЕ Rheostress 600 в диапазоне температур от 190 до 220°С (узел плоскость–плоскость) в режиме постоянной скорости сдвига.

Термомеханические свойства полимеров в виде прутков изучали на обратном крутильном маятнике МК-3 (производства Воронежского СКБА).

На рис. 2 представлена зависимость показателя текучести расплава (ПТР) от температуры.

При содержании 5 об.% порошка алюминия наблюдается наименьшее значение ПТР для всех температур, но при этом оно все равно оказывается выше, чем для ненаполненного ПЭТ-Г. Близость к линейной зависимости показателя ПТР (в логарифмических координатах) от обратной температуры для расплавов как ненаполненного ПЭТ-Г, так и всех композиций, свидетельствует об «аррениусовской» зависимости вязкости от температуры, что позволяет рассчитать энергию активации течения, которая и для ненаполненного, и для содержащего 5% Al ПЭТ-Г составляет 97 кдж/моль, что может свидетельствовать об отсутствии взаимодействия наполнителя с расплавом полимера.

Повышение ПТР (и, соответственно, снижение вязкости) ПЭТ-Г наполненных композиций, вероятно, связано с термодеструкцией

полимера в расплаве. Это подтверждается и данными, полученными при изучении термостойкости расплава по изменению ПТР со временем, показанными на рис. 3.

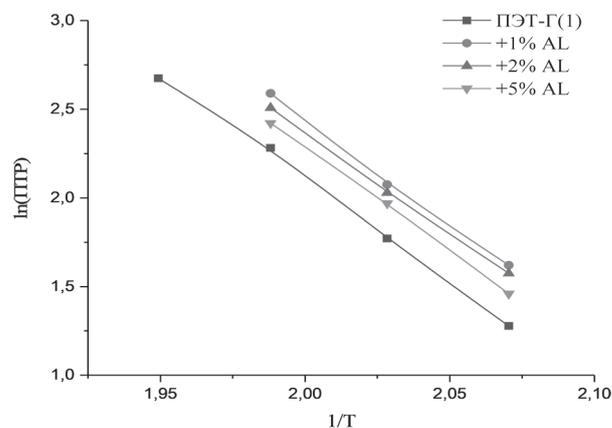


Рис. 2. Зависимость ПТР наполненного и исходного ПЭТ-Г от обратной температуры.

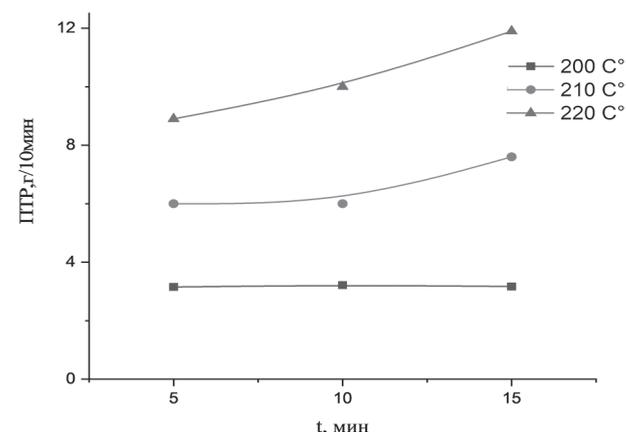


Рис. 3. Зависимость ПТР расплава ПЭТ-Г от времени прогрева t.

Как видно из рисунка, после прогрева расплава длительностью выше 15 мин (соответствует времени перемешивания в смесителе) при температуре 210°С и выше наблюдается заметный рост ПТР, т.е. происходит снижение вязкости, что, вероятно, связано со снижением молекулярной массы полимера в результате термодеструкции.

Более подробное исследование реологических свойств проводилось на ротационном вискозиметре при различных скоростях сдвига, результаты которых представлены на рис. 4 и 5.

Как видно из представленных рисунков, при температуре 200°С вязкость расплава ПЭТ-Г, содержащего 5 об.% Al, при низкой скорости сдвига оказывается выше вязкости исходного ПЭТ-Г, но при повышении скорости сдвига этот показатель приближается к вязкости ненаполненного полимера. При 210°С вязкость исследованных расплавов практически совпадает, а при 220°С, даже при низкой скорости сдвига, она становится меньше вязкости исходного ПЭТ-Г во всей области изменения скоростей сдвига. Эти результаты в целом совпадают с данными и для ПТР, поскольку значение ПТР определяют при низких напряжениях сдвига. Таким образом, результаты реологических исследований в целом свидетельствуют о близости вязкости расплава ПЭТ-Г и наполненного ПЭТ-Г в условиях переработки.

Результаты термомеханических исследований образцов представлены на рис. 6. Как видно из рисунков, температура стеклования ПЭТ-Г, определенная по положению максимума декремента

затухания, составляет 65,2°С и незначительно возрастает (на 2°С) при введении до 5% Al. Таким образом, можно ожидать, что теплоустойчивость материала при введении порошка Al сохраняется на том же уровне.

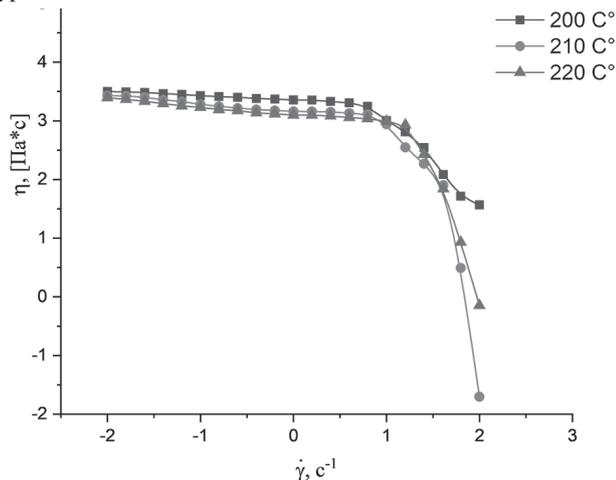


Рис. 4. Зависимость вязкости расплава ПЭТ-Г от скорости сдвига.

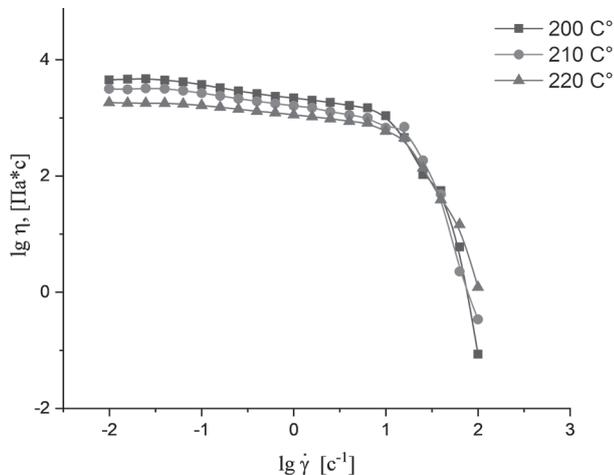


Рис. 5. Зависимость вязкости расплава ПЭТ-Г + 5% Al от скорости сдвига.

Наибольший интерес представляют механические свойства образцов наполненных термопластов, полученных при переработке различными методами.

Одной из проблем, возникающих при получении образцов методом 3D-печати, является повышенная пористость, возникающая при монолитизации (сплавлении) нитей из расплава. Пористость является характеристикой монолитности материала, существенно

влияющей на механические свойства. В таблице 2 приведена плотность и пористость образцов из ПЭТ-Г, полученных литьем под давлением и в различных условиях 3D-печати.

Таблица 2. Плотность и пористость образцов лопаток***.

Материал и условия получения	Плотность, г/см ³	Пористость, %
ПЭТ-Г*	1,26	0
ПЭТ-Г	1,22	4,1
ПЭТ-Г **	1,25	1,3
ПЛА	1,17	6,1
ПЭТ-Г + 1%Al	1,03	20
ПЭТ-Г + 5%Al	1,15	14

* литье под давлением; ** диаметр сопла головки 0,1 мм, в остальных случаях – 0,25 мм; *** разброс показателей 10–15%.

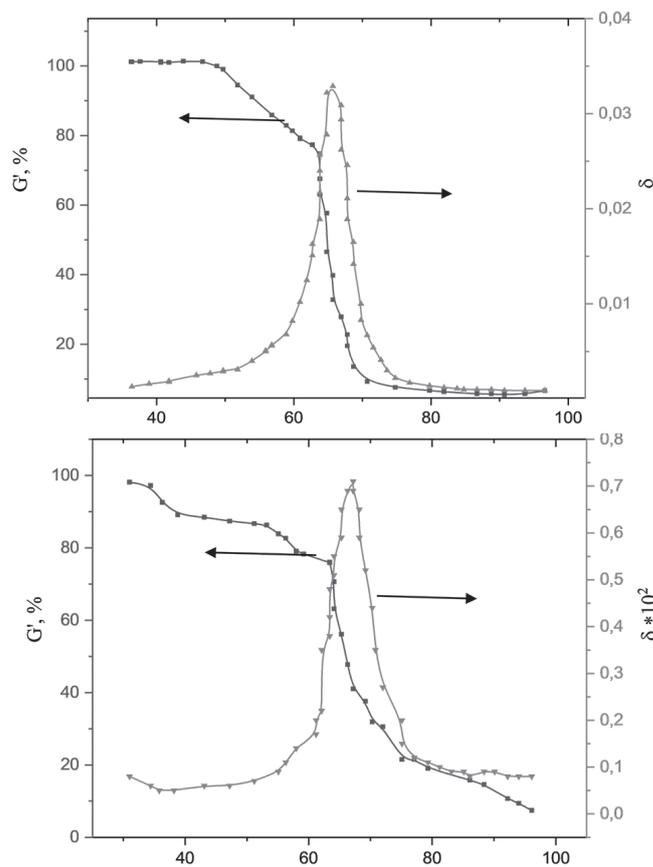


Рис. 6. Зависимость относительной жесткости G' и декремента затухания δ для ПЭТ-Г (а) и ПЭТ-Г + 5% Al (б) от температуры.

Таблица 3. Механические свойства при растяжении лопаток, полученных литьем под давлением*.

Материал и содержание Al в об. %	Предел прочности при разрыве, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение при растяжении, %	Модуль упругости, МПа
ПЭТ-Г	35	62	370	2800
ПЭТ-Г + 1% Al	36	60	335	2900
ПЭТ-Г + 2% Al	34	59	74	2900
ПЭТ-Г + 5% Al	59	59	13	3200
ПЛА + 0% Al	–	62	25	4150
ПЛА + 1% Al	–	60	17	4300
ПЛА + 2% Al	–	56	13	4500
ПЛА + 5% Al	–	57	12	5100
eSun Al-fill (ПЛА)	–	39	25	4850

* Разброс показателей в пределах 10–15%.

Таблица 4. Механические свойства образцов при растяжении, полученных 3D-печатью из ПЭТ-Г и ПЛА, наполненных алюминием*.

Материал и содержание алюминия	Предел текучести, МПа	Удлинение при растяжении, %	Модуль упругости, E, МПа
ПЭТ-Г	51	25	1200
ПЭТ-Г+1%Al	39	18	1360
ПЭТ-Г+5%Al	30	14	1360
eAl-fill (ПЛА)	24	23	2030
ПЛА	43	15	2240

* Разброс показателей в пределах 10–15%.

Как видно из таблицы 2, более тонкая нить экструдата, формируемая в печатающей головке, обеспечивает большую плотность и меньшую пористость образцов при печати, но в любом случае пористость при 3D-печати оказывается выше, чем при получении образцов литьем под давлением. Для образцов, полученных методом 3D-печати из алюмонаполненного ПЭТ-Г, характерны также высокая пористость и более грубая поверхность, что, возможно, связано с отжимом агломерированных частиц наполнителя на выходе струи расплава из сопла 3D-принтера. При использовании печатающей головки с тонким каналом, с другой стороны, иногда наблюдались сложности при переработке наполненного пластика в связи с засорением канала крупными агломератами наполнителя. Механические свойства образцов, полученных литьем под давлением, представлены в таблице 3, а полученных 3D-печатью – в таблице 4.

Представленные данные свидетельствуют о том, что модуль упругости литьевых образцов из разработанного алюмонаполненного ПЭТ-Г несколько превышает уровень для ненаполненных пластиков, при одновременном сохранении прочности, которая существенно превышает прочность выпускаемого за рубежом алюмонаполненного полилактида. Механические свойства образцов, полученных 3D печатью, оказались по прочности ниже на 15–20%, а по модулю упругости – в два раза ниже, чем у полученных литьем под давлением, что объясняется их высокой пористостью. Это снижение не является критичным для большинства областей применения, где металлоподобный внешний вид имеет определяющее значение.

Таким образом, разработан новый полимерный термопластичный композит – алюмонаполненный полиэтилентерефталат-гликоль, пригодный для получения изделий методами литья под давлением и экструзией, а также для 3D-печати изделий, обладающий высокими механическими свойствами и металлоподобным внешним видом.

Размер канала сопла печатающей головки 3D принтера, определяющий толщину струи при формировании слоя детали, оказывает существенное влияние на свойства изделий, получаемых 3D-печатью. При использовании более тонких каналов обеспечивается меньшая пористость и более высокая прочность при печати ненаполненного пластика, но при этом возможны затруднения при переработке металлонаполненного материала.

Образцы, полученные 3D-печатью наполненного порошком алюминия до 5 об.% полиэтилентерефталатгликоля, превосходят в 1,5 раза по прочностным свойствам выпускаемый за рубежом алюмонаполненный полилактид, содержащий существенно больше металла. Образцы из разработанного материала после полировки приобретают серебристо-блестящий цвет.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИИХС РАН»,

Литература

1. Safety data sheet [Электронный ресурс]: SDS Number: YS3D116003 / Shenzhen Esun Industrial Co., Ltd. – Shenzhen, China: 2017. – // URL: http://www.esun3d.net/UploadFiles/Download/MSDS_eSUN%E6%98%93%E7%94%9F_%20eA1-fill%20%E7%BC%88%E9%93%9D%E7%BA%BF%E6%9D%90.pdf (дата обращения: 08.12.2020).
2. Шевлик Н.В., Строгонова С.С., Тычинская Л.Ю., Коваль В.Н., Щербина Л.А. Синтез и свойства аморфного светопрозрачного С-ПЭТ [Текст] // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – №3. Т. 2 – С. 35–46.
3. Turner, S.R. Amorphous and crystalline polyesters based on 1, 4-cyclohexanenedimethanol / S.R. Turner., R.W. Seymour, J.R. Dombroski // Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters / ed. J. Scheirs, T.E. Long – John Wiley and Sons, Ltd., 2003. – P. 267–292.
4. Adumitroaie A. Novel Continuous Fiber Bi-Matrix Composite 3D Printing Technology / Adumitroaie A., Antonov F., Khaziev A., Azarov A., Golubev M., Vasiliev V. // Materials 2019, 12, 3011; doi:10.3390/ma12183011.
5. Product presentation [Электронный ресурс]: 3D printing filament / Shenzhen Esun Industrial Co., Ltd. – Shenzhen, China: 2016. – // URL: <https://www.intservo.com/pages/about-us> (дата обращения: 08.12.2020).
6. Physical properties of PETG [Электронный ресурс]: CAS Number: 25640-14-6 // URL: <https://www.filaments.directory/en/plastics/petg> (дата обращения: 08.12.2020).