

Исследование реологического поведения марок АБС-пластика для производства филаментов для 3D печати методом послойного наплавления

Investigation of the rheological behavior of ABS plastic grades for the production of filaments for 3D printing by layer-by-layer deposition

О.И. АБРАМУШКИНА¹, М.И. УЗОРИНА², П.В. СУРИКОВ², О.Б. УШАКОВА²

O.I. ABRAMUSHKINA¹, M.I. UZORINA², P.V. SURIKOV², O.B. USHAKOVA²

¹ АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик»

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

¹ JSC "Interindustry Institute of Plastics Processing – NPO "Plastic"

² MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)

abramushkina@mail.ru

Проведено комплексное исследование реологических свойств марок АБС-пластика, применяемых для изготовления филаментов для 3D печати по методу FDM. Показано, что в температурно-скоростных условиях печати вязкостные свойства и энергия активации вязкого течения расплавов разных марок существенно различаются. Временные параметры термостабильности расплавов при повышенной (250°C) температуре определены реологическим методом. Показано, что в условиях печати полимер не подвергается заметной деструкции, оцениваемой по изменению его эффективной вязкости. Вязкоупругость, определяющую размерную точность изделий и толщину наплаваемого слоя, оценивали по степени разбухания экструдата при разных условиях течения. Предложены критерии применимости марок АБС-пластика для производства филамента.

Ключевые слова: АБС-пластик, филамент для 3D печати, вязкоупругие свойства расплавов АБС, термостабильность, температурно-скоростной режим печати

A comprehensive study of the rheological properties of ABS-plastic grades used for the manufacture of filaments for 3D printing by the FDM method has been carried out. It is shown that under the printing temperature-speed conditions, the viscous properties of melts of different grades and activation energy of their viscous flow differ significantly. The temporal parameters of the thermal stability of melts at an elevated (250°C) temperature were determined by the rheological method. It is shown that, under printing conditions, the polymer does not undergo noticeable degradation, assessed by the change in its effective viscosity. Viscoelasticity, which determines the dimensional accuracy of products and the thickness of the deposited layer, was evaluated by the degree of swelling of the extrudate under different flow conditions. Criteria for the applicability of ABS-plastic grades for filament production are proposed.

Keywords: ABS plastic, filament for 3D printing, viscoelastic properties of ABS melts, thermal stability, temperature and speed mode of printing

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-29-35

В настоящее время аддитивные технологии получают все большее распространение, как при конструировании изделий, так и для изготовления без больших капитальных вложений мелких серий специальных изделий.

Прототипирование или объемное моделирование традиционно применяется в автомобильной, авиационной и других отраслях промышленности для отработки конструкции и внешнего вида изделий, а также деталей, сопрягаемых с другими в различных узлах. Одним из способов прототипирования пластмассовых деталей является метод FDM (Fused Deposition Modelling) – получение объекта осаждением расплавленного филамента. Технология представляет собой создание модели за счет послойной укладки расплавленной полимерной нити или филамента, подаваемой экструдером на рабочую поверхность.

Расширение ассортимента филаментов, пригодных для FDM-печати, является важной задачей для развития данного метода моделирования. В частности, в ряде случаев изделия, полученные методом 3D печати, способны заменить изделия, производимые методом литья под давлением. Появление филаментов из так называемых «высокотемпературных» пластиков (поликарбоната, сплавов АБС с поликарбонатом, полиэфирэфиркетона, полисульфона и др.) позволяет получать различные детали конструкционного назначения. Этот метод эффективен для мелкосерийного произ-

водства, поскольку детали из таких полимерных материалов традиционно производят методом литья под давлением, требующим высоких капитальных вложений.

Попытки сформулировать критерии выбора полимеров для технологии послойного наплавления нити предприняты в ряде опубликованных работ [1, 2].

Сравнение различных термопластичных полимерных материалов, используемых в технологии FDM, по физико-механическим характеристикам приводится в статье [1]. Объектами сравнения служили следующие полимерные материалы: полилактид (PLA), АБС-пластик (ABS), полиэтилентерефталат (PET), полиамид 6 (РА6 или Nylon), термопластичный полиуретан (TPU), поликарбонат (PC). Материалы оценивали по следующим критериям:

- простота печати (оценивалась по легкости печати, адгезии слоев, максимальной скорости печати, количеству бракованных отпечатков, точности печати, удобству подачи в принтере);
- визуальное качество изделий;
- максимальное напряжение, при котором происходит излом объекта при медленном натяжении;
- удлинение при разрыве (максимальная длина объекта, растянутого до разрыва);
- ударная вязкость (энергия, необходимая для разрушения объекта при ударе);

- адгезия слоев (изотропия) (величина адгезии между слоями материала, связанная с изотропностью объекта);

- теплостойкость (максимальная температура, которую объект может выдержать до размягчения и деформации).

В частности, сравнение наиболее распространенных полимеров для FDM-печати АБС-пластика и ПЛА – по выбранным критериям показывает преимущества АБС-пластика по относительным параметрам «теплостойкость» и «ударная вязкость». Выбранные критерии являются достаточно субъективными для сравнения преимуществ одного материала перед другим. Кроме того, оценка качества других материалов имеет мало общего с принятыми механическими характеристиками полимерного сырья и изделий из них. Тем не менее, попытка такого сравнения может служить отправной точкой при выборе материала при известных требованиях к изделию из него.

В работе [2] обсуждаются свойства ряда полимеров, применяемых в 3D-печати, влияющих на качество печати: зависимость удельного объема от температуры кристаллизующихся и аморфных полимеров, кинетика кристаллизации при охлаждении кристаллизующихся полимеров и некоторые другие аспекты. Показано, что использование кристаллизующихся полимеров может быть привлекательно с точки зрения термомеханических характеристик, однако, по сравнению с печатью аморфных материалов, этот процесс сложнее контролировать, поскольку необходимо сбалансировать параметры диффузии, кристаллизации и охлаждения материала в указанном процессе.

Рассмотрение ряда работ российских авторов, посвященных изучению материалов для 3D-печати [3, 4], позволило сделать вывод, что исследования ограничиваются, в основном, сравнением механических показателей печатных образцов и образцов, полученных литьем под давлением, уделяется также внимание влиянию красителей на механические свойства. В работе [3] обсуждаются реологические свойства ПК и АБС-пластика, используемые для 3D-печати. В частности, приведены результаты исследований реологических свойств материалов и сделан вывод об оптимальной температуре печати 240–260°C, однако не указаны марки исследованных материалов, что затрудняет оценку полезности данного исследования. Характеристики полимерных материалов для разных способов 3D-печати и области использования 3D-печати в различных отраслях промышленности представлены в обзоре [4].

В зарубежной литературе встречаются более глубокие исследования [5–8] влияния параметров печати из различных полимерных материалов на свойства изделий, полученных по технологии послойного наплавления FDM [5, 6]. В работе [5] приводятся результаты исследования влияния толщины слоев на качество печатных изделий из АБС-пластика. Показано, что наилучшими механическими характеристиками обладают образцы с более тонкими слоями печати (за счет меньшего диаметра применяемого сопла). Однако значения показателей были все же ниже, чем на образцах, полученных литьем под давлением. В статье [6] обсуждается влияние ориентации на характеристики печатных образцов из АБС и поликарбоната. Влияние параметров печати на проницаемость (пористость) полых объектов различной формы подробно описано в работе [7]. В качестве параметров были приняты скорость подачи филамента, геометрия стенки и структура стенки изделия. Показано, что с увеличением множителя экструзии k (параметр управления объемом расплавленного пластического материала, выдавливаемого через сопло в единицу времени) герметичность объектов (плотность наплавленных слоев) существенно повышалась. Однако чрезмерное завышение этого показателя приводило к появлению видимых поверхностных дефектов. И, наконец, в статье [8] обоснован методологический подход к исследованию реологических и релаксационных характеристик полимерных материалов для печати по FDM-технологии. Авторами показано, что качество печатных изделий связано с вязкоупругими свойствами полимерных материалов, влияющими на выбор параметров печати (в частности, температурно-скоростного режима).

АБС-пластик является относительно дешевым конструкционным материалом для технологии FDM. Состав марок АБС, являющихся тройными сополимерами акрилонитрила, стирола и бутадиенового каучука, производителями, как правило, не раскрывается.

Этот полимерный материал обладает рядом достоинств: достаточно высокими модулем упругости и прочностью, низкой гигроскопичностью по сравнению с другими конструкционными материалами, высокой ударостойкостью и морозостойкостью, хорошей технологичностью при переработке. Однако есть и недостатки: невысокая температура эксплуатации – температура стеклования, как правило, не превышает 100°C.

Помимо механических показателей материалов и прочности соединения слоев, определяющих общий уровень механических свойств печатного изделия, необходимо учитывать вязкоупругие свойства расплава, оказывающие влияние на выбор параметров технологического режима печати и качество производимого изделия.

В настоящей работе предпринята попытка оценки вязкоупругих характеристик нескольких марок АБС-пластика, применяемого в России для производства филамента для печати методом послойного наплавления нити.

Объекты и методы исследования

Выбор филамента из АБС-пластика для 3D-печати определяется его качеством (внешний вид, стабильность размеров, наличие включений). Марку материала, из которого произведен филамент, производитель не указывает. На основании опыта АО «МИПП – НПО «Пластик» в выборе марок АБС-пластика для производства филаментов и отзывов потребителей, а также любезно предоставленных АО «Пластик» (г. Узловая, Тульской обл.) марок АБС-пластика, одна из которых применяется для производства филаментов, исследование проводили на пяти марках пластика с целью определения вязкоупругих свойств и влияния их на качество полученных методом 3D-печати образцов.

Объектами исследования являлись две отечественные марки АБС-пластика: АБС 1525-31 с ПТР 22 г/10 мин. и АБС 2020-31 с ПТР 9 г/10 мин; две марки производства СНІ MEI Co. (Тайвань) – Polylac PA-747S с ПТР 6 г/10 мин. и Polylac PA-757 с ПТР 18 г/10 мин., а также марка ABS TAIPALAC® 1000 производства ТАИТА (Тайвань) с ПТР = 9–19 г/10 мин.

Реологические характеристики расплавов определяли на капиллярном микровискозиметре МВ-3М с капиллярами диаметром 2 мм и отношением длины к диаметру $l/d = 20$ и 4 при температурах 210, 230 и 250°C. На основании полученных данных определяли энергию активации вязкого течения $E_{\text{акт}}$. Максимальную температуру испытания выбирали с учетом температурных условий печати АБС, рекомендуемых в литературе: температура печати АБС-пластика составляет обычно 240–250°C. При сравнении реологических характеристик материалов учитывали скоростные параметры печати: линейная скорость печати АБС-пластика составляет 30–50 мм/с.

Вязкоупругие свойства расплава исследуемых полимеров оценивали по коэффициенту разбухания струи на капилляре диаметром 1 мм и длиной 8 мм, а также на специальном капилляре с геометрией сопла принтера диаметром 0,4 мм (рис. 3).

Определение начальной температуры разложения образцов АБС-пластиков методом ТГА проводили по ГОСТ 29127-91.

Технологию послойного наплавления иногда называют экструдированием слоев. Процесс отличается от экструзии тем, что продавливание полимера в виде стренга (филамента) осуществляется через нагреваемое сопло без предварительного плавления гранулята и гомогенизации расплава. Однако, как в любом экструзионном процессе, на производительность процесса оказывают влияние вязкость расплава, коэффициент формы выходной фильеры, создаваемое перед соплом давление и ряд других параметров. В зависимости от скоростных параметров экструзии, для более текучих марок АБС профиль температур может быть снижен. В то же время, не менее важным показателем является прочность соединения слоев, которая определяется как вязкостными характеристиками расплава полимера, так и его теплофизическими свойствами.

На технологические параметры получения филаментов существенное влияние оказывают вязкоупругие характеристики полимеров. Влияние их может проявляться в анизотропии филамента, колебаниях толщины (стабильности размеров), замороженных напряжениях, т.е. важна предыстория получения филамента. Таким образом, режим экструзии филамента при его получении, так же как экструзии филамента через сопло при печати методом FDM,

необходимо определять с учетом не только вязкостных параметров экструзируемых полимеров. Одним из важнейших и достаточно просто определяемых показателей вязкоупругих свойств является коэффициент разбухания на выходе из фильеры. Он влияет на диаметр экструзируемой нити и, соответственно, толщину наплавляемого слоя.

Поэтому среди задач, решаемых в настоящей работе, – исследование реологических характеристик АБС-пластика разных марок, из которых производят филаменты для печати, влияния на них температурных и скоростных условий экструдирования и 3D-печати, включая исследование разбухания экструдата при различных нагрузках.

Физико-механические показатели (паспортные) исследуемых марок приведены в табл. 1. Образцы для механических испытаний изготовлены литьем под давлением.

Из данных табл. 1 видно, что изучаемые марки различались по показателю текучести расплава (при стандартных условиях измерения) более чем в 3 раза.

При технологии послойного наплавления для АБС-пластика используют высокие температуры, достигающие 260°C, поэтому требовалось определить допустимые максимальные температурно-временные режимы переработки исследуемых материалов.

Термическую стабильность материалов определяли методом ТГА по потере массы. На рис. 1 представлена термограмма для марки АБС PolyLac PA 757 в азоте.

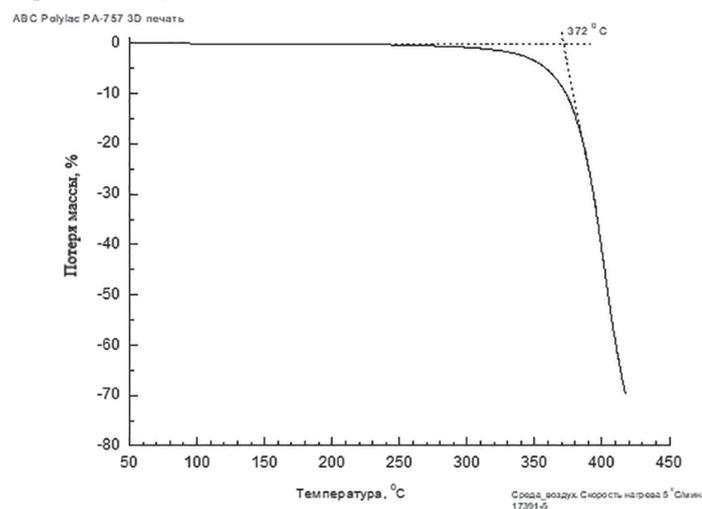


Рис. 1. Кривая ТГА для АБС марки PolyLac PA-757.

По данным ТГА, начальная температура разложения составила 372 и 379°C для АБС PolyLac PA 757 и PA 747S, соответственно. На основе полученных данных можно сделать вывод, что максимальная температура переработки АБС может достигать 340–350°C без существенного влияния процессов деструкции. Казалось бы,

Таблица 1. Физико-механические характеристики использованных марок АБС-пластика [9, 10].

Показатель	Марка АБС-пластика				
	2020-31	1525-31	PolyLac PA 747-S	PolyLac PA 757	1000
Плотность, г/см ³	1,04	1,04	1,05	1,05	1,06
ПТР, г/10 мин (220°C, 10 кгс)	9,0	22,0	6,0	18,0	9–19*
Предел текучести при растяжении, МПа	45,0	47,0	40,0	47,0	49,0
Предел прочности при разрыве, МПа	–	–	30,0	34,0	–
Относительное удлинение при разрыве, %	30,0	20,0	40,0	30,0	20,0
Предел прочности при изгибе, МПа	–	–	57,0	76,0	79,0
Модуль упругости при изгибе, МПа	–	–	1700	2200	2300
Ударная вязкость по Изоду с надрезом при 23°C, кДж/м ²	32,0	16,0	34,0	19,0	15,0
Ударная вязкость по Изоду с надрезом при минус 30°C, кДж/м ²	–	–	23,0	9,0	–
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом при 23°C, кДж/м ²	–	–	36,0	21,0	–
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом при минус 30°C, кДж/м ²	–	–	25,0	10,0	–
Температура размягчения по Вика, F = 1 кг, °C	100,0	101,0	103,0	104,0	102,0
Температура размягчения по Вика, F = 5 кг, °C	–	–	98,0	100,0	–
Коэффициент линейного теплового расширения, 1/К	–	–	9,2·10 ⁻⁵	8,6·10 ⁻⁵	–
Усадка при литье, % (ISO 294-4)	0,3–0,7	0,3–0,7	0,4–0,7	0,4–0,7	0,4–0,7

* Фактическое значение ПТР составило 9,3 г/10 мин.

в условиях печати такая температура не достигается, и можно считать, что полимер термостабилен в температурном интервале печати. Однако процесс печати аналогичен процессу экструзии, в котором параметры процесса зависят от вязкости перерабатываемого материала. Поэтому важна оценка термической стабильности материала по изменению вязкости расплава в условиях реологических испытаний и печати. Время термостабильности определяется временем, при котором изменение вязкости не превышает 15% [12] при соответствующем температурном режиме формования.

Время термостабильности материалов определяли по изменению объемного расхода (времени истечения постоянного объема) при постоянной нагрузке и температуре. Условия определения времени термостабильности: температура 250°C, нагрузка – 5 кгс, капилляр диаметром 2 мм и $l/d = 20$. Зависимости коэффициента термостабильности, который равен отношению времени истечения расплава после выдержки в течение времени τ_1 ко времени прогрева в течение 5 минут τ_2 , представлены на рис. 2.

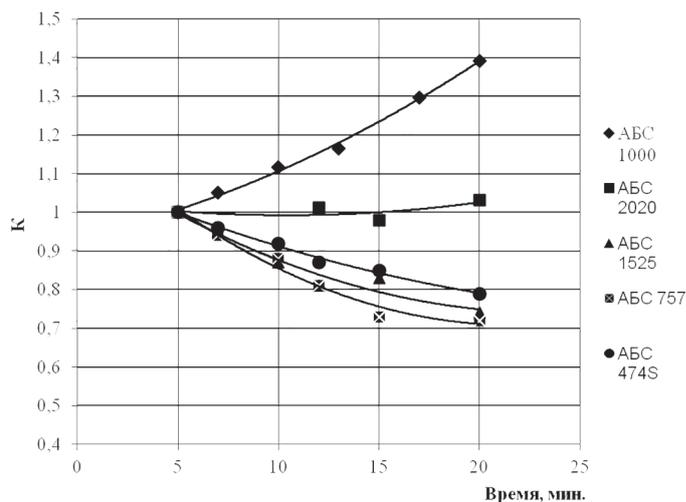


Рис. 2. Зависимость коэффициента термостабильности расплава АБС-пластика от времени прогрева при температуре 250°C.

В табл. 2 приведены времена термостабильности расплавов АБС-пластика, исходя из критерия изменения расхода не более 15% от исходного значения.

Из полученных данных видно, что коэффициент термостабильности расплава уменьшается с увеличением продолжительности прогрева для всех исследованных марок, за исключением АБС 1000, что говорит о прохождении процессов деструкции по разному механизму. При уменьшении коэффициента К происходит снижение ММ полимера, при увеличении – происходят процессы сшивки. Время термостабильности марок АБС-пластика не превышает 10–12 мин, за исключением марки АБС 2020-31, время термостабильности которой составило более 20 мин. На основании полученных данных,

время нахождения материала в камере прибора при проведении реологических испытаний не должно превышать 5–7 минут при температуре испытаний 250°C.

Таблица 2. Время термостабильности марок АБС-пластика при температуре 250°C.

Марка АБС	Polylac PA 757	Polylac PA 747S	2020-31	1525-31	АБС 1000
Время термостабильности, мин	10	14	Более 20	11,5	12

Время нахождения материала в камере сопла определяли как отношение объема камеры к объемной скорости истечения материала. На рис. 3 приведен эскиз камеры сопла, на основе которого приведены расчеты нахождения полимера в сопле. Для разных сопел меняется отношение длины к диаметру выходного отверстия сопла (1,5–3,4), конструкция переходного отверстия из канала подачи филамента в сопло (ступенчатый или конусный). Однако значения величин объема камер сопел достаточно близки.

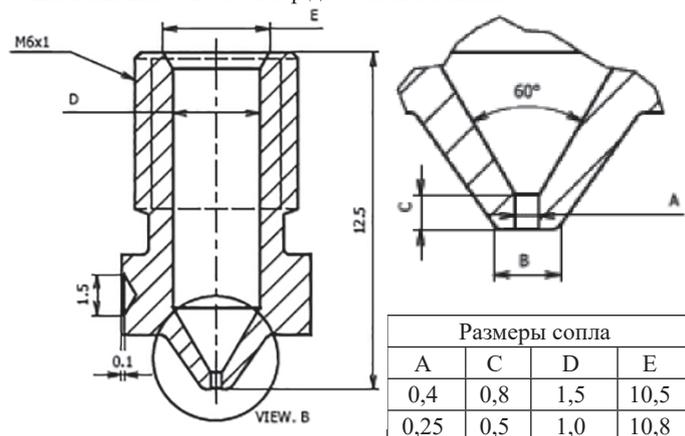


Рис. 3. Геометрические параметры стандартных сопел [11].

Линейная скорость печати АБС-пластика составляет, как правило, 40–50 мм/с [11]. Объемная скорость истечения расплава, найденная по соотношению объема камеры и линейной скорости истечения через сопло (35 мм³ и 40–50 мм³/сек), составляет 5,0–6,3 мм³/с и 1,25–1,56 мм³/с для сопел диаметром 0,4 мм и 0,2 мм соответственно. Отсюда среднее время пребывания не превышает 6 и 28 с соответственно. Таким образом, процессы термической деструкции, вероятно, не должны оказывать существенного влияния на вязкость полимера при температуре печати 250°C, за исключением сопел малого диаметра.

Зависимости эффективной вязкости расплавов от скорости сдвига исследованных марок АБС-пластика при температуре 250°C представлены на рис. 4.

Из рисунков видно, что при температуре испытания 250°C с увеличением скорости сдвига вязкость исследованных полимеров меняется существенно. Однако при одинаковых значениях скорости сдвига вязкости марок АБС 1525-31 и АБС 757 близки, так же как вязкости марок АБС 2020-31, АБС-1000 и АБС-747s. Это важно при выборе режима, обеспечивающего одинаковую скорость печати.

Отметим, что в исследованном диапазоне скоростей сдвига вязкость расплавов всех исследованных марок меняется в пределах одного порядка, при этом различия вязкостей разных марок составляют менее половины порядка.

Влияние температуры на вязкостные свойства при сдвиговом течении можно оценить по значению энергии активации вязкого течения. Для определения энергии активации вязкого течения использовали значения эффективной вязкости расплавов, получен-

Таблица 4. Сравнение эффективной вязкости расплава АБС-пластиков при 250°C и постоянном напряжении сдвига 2,54·10⁴ Па или скорости сдвига $\dot{\gamma} = 10 \text{ c}^{-1}$.

Марка АБС-пластика	ПТР, г/10 мин.	Эффективная вязкость при 250°C, Па·с, при $\tau = \text{const}$	Коэффициент относительной вязкости $K_{250} = \eta_i / \eta_{\text{баз.}}$	Эффективная вязкость при 250°C, Па·с, при $\dot{\gamma} = \text{const}$	Коэффициент относительной вязкости $K_{250} = \eta_i / \eta_{\text{баз.}}$
Polylac 747-S	6,0	3050	4,82	3020	2,29
Polylac 757	18,0	895	1,41	1240	0,95
АБС 1000	9,1	2000	3,16	2560	1,94
1525-31	22,0	633	1,0	1320	1,0
2020-31	9,0	2193	3,46	2520	1,91

ные при напряжении сдвига $\tau = 2,54 \cdot 10^4 \text{ Па}$ при температурах 210, 230 и 250°C.

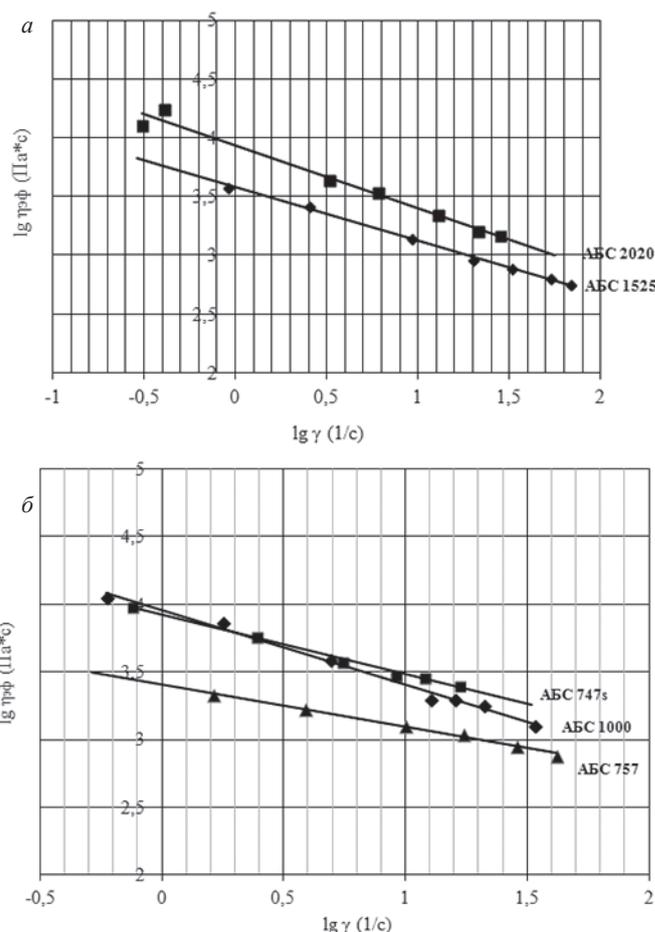


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости марок АБС-пластика от скорости сдвига при температуре 250°C: а – АБС 1525-31 и АБС 2020-31; б – АБС-100, Polylac 747S и АБС 757.

Графики зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига и от обратной температуры приведены для АБС 1525-31 и АБС Polylac PA 757 на рис. 5 и 6.

Энергии активации вязкого течения при постоянном напряжении сдвига $\tau = 2,5 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ($\lg \tau = 4,5$), что соответствует диапазону скоростей сдвига 12–32 с⁻¹ для каждой марки в диапазоне температур 210–250°C, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Энергии активации вязкого течения расплавов АБС-пластиков при напряжении сдвига 2,54·10⁴ Па ($\lg \tau = 4,4$).

Марка АБС-пластика	Диапазон температур, °C	Энергия активации вязкого течения $E_{\text{акт}}$, кДж/моль
Polylac PA 747-S	210–250	98
Polylac PA 757		90
АБС-1000		99
АБС 1525-31		102
АБС 2020-31		72

Из таблицы видно, что значения энергии активации вязкого течения различаются для исследованных марок АБС: наименьшие значения $E_{\text{акт}}$ у марки АБС-2020-31, следовательно, колебания температуры будут оказывать меньшее влияние на ее текучесть. Значения энергии активации вязкого течения остальных марок АБС близки, т.е. изменения температурных параметров, в том числе в процессе

последующего наплавления при печати, будут сказываться примерно в равной степени на вязкости остальных марок АБС-пластика.

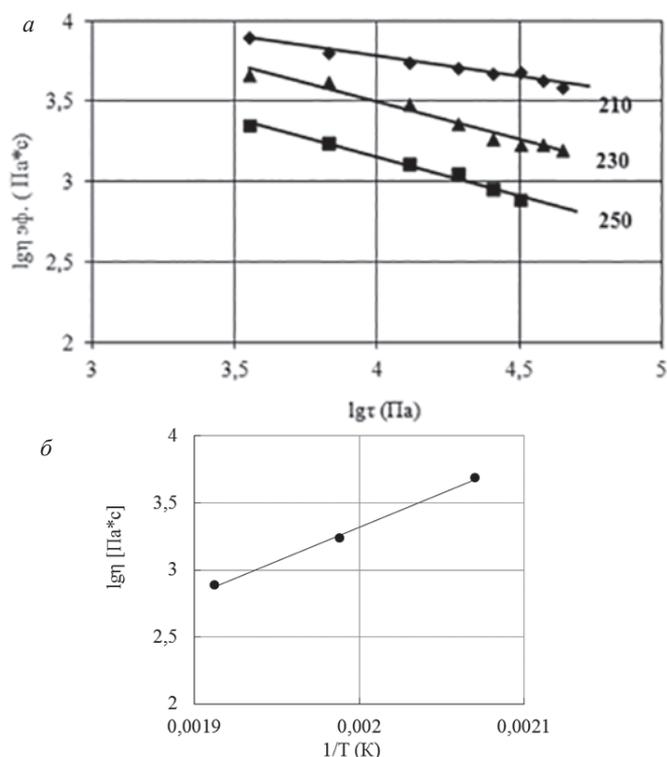


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости расплава от напряжения сдвига для АБС-757 при температуре испытания (а) и от обратной температуры (б). Цифры у кривых – температура, °С.

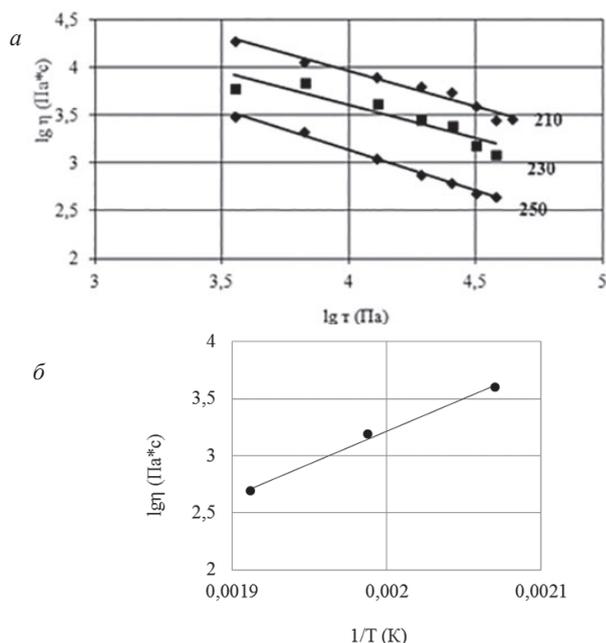


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости расплава от напряжения сдвига для АБС-1525 при температуре испытания (а) и от обратной температуры (б). Цифры у кривых – температура, °С.

Таблица 5. Коэффициент разбухания струи при линейной скорости истечения 5 мм/с на капиллярах диаметром 1 мм и 0,4 мм при температуре 250°С.

Марка АБС	Напряжение сдвига, Па·10 ⁻⁴ , для капилляра диаметром*		Коэффициент разбухания β, на капилляре диаметром		Разница коэф. разбухания Δβ
	1 мм	0,4 мм	1 мм	0,4 мм	
Polylac PA 757	0,32	5,8	1,20	1,19	0,01
Polylac PA 747s	0,54	16,5	1,22	1,21	0,01
АБС 1000	0,50	29,7**	1,26	–	–
АБС 2020-31	0,43	16,0	1,27	1,23	0,04
АБС 1525-31	0,26	14,2**	1,26	–	–

Примечания:

*Расчет напряжения сдвига проводили без учета входных потерь давления.

**Значения напряжения сдвига выше критического при течении полимеров в данных условиях.

На основании полученных кривых течения определили эффективную вязкость расплава АБС различных марок при постоянном напряжении сдвига и постоянной скорости сдвига. В таблице 4 представлены данные по относительной эффективной вязкости исследованных марок при температуре 250°С. За базовое принято значение эффективной вязкости марки АБС 1525-31, как марки с наименьшей вязкостью при постоянном напряжении сдвига.

Видно, что вязкостные характеристики исследованных марок при сдвиговом течении при постоянном напряжении сдвига различаются более чем в 4 раза, при постоянной скорости сдвига – примерно в 2,3 раза.

Значения эффективной вязкости при постоянной скорости сдвига соответствовали объемному расходу истечения 5 мм³/с, что примерно соответствует объемному расходу истечения в процессе печати с линейной скоростью 40–50 мм/с через сопло диаметром 1 мм. Уменьшение диаметра сопла приводит к скоростям сдвига на 1–2 порядка выше, чем реализованные в данном исследовании. Так, при значении объемного расхода 5 мм³/с в процессе печати с применением сопла диаметром 0,4 мм скорость сдвига на стенке сопла составит примерно около 800 с⁻¹. При таком значении скорости сдвига течение расплава может стать неустойчивым, т.е. перейти в критическую область срыва струи.

В процессе печати основными задаваемыми параметрами, зависящими от перерабатываемого материала, являются температура, линейная скорость печатания и усилие подачи филамента в сопло принтера. Температура подбирается исходя из желаемой скорости печатания, усилия продавливания и, очевидно, определяется вязкоупругими свойствами материалов и диаметром применяемого сопла.

Точность и качество поверхности печатных изделий, полученных путем последующего наплавления, зависят от диаметра выходящего экструдата. Т.е. кроме диаметра сопла, требуется учитывать коэффициент разбухания экструдата на выходе из сопла, определяемый отношением диаметров экструдата и капилляра [12].

Известно, что коэффициент разбухания зависит от отношения длины к диаметру капилляра: он снижается при увеличении отношения 1/d за счет более полного прохождения релаксационных процессов. Кроме того, коэффициент разбухания зависит и от отношения диаметров каналов по которым последовательно протекает расплав полимеров: с увеличением отношения диаметров каналов коэффициент разбухания экструдата растет экспоненциально до определенного предела, причем чем выше это отношение, тем выше коэффициент разбухания [12].

Для сравнения данных капиллярной вискозиметрии с течением полимеров через сопло принтера был изготовлен капилляр-сопло, повторяющий геометрию сопла принтера, которое показано на рис. 3. Он представлял собой переходной элемент, в который вкручивалось стандартное сопло принтера диаметром 0,4 мм.

Объемный расход истечения расплава через капилляр-сопло в зависимости от нагрузки, прикладываемой к расплаву, определяли при температуре 250°С. На рис. 7 показаны полученные зависимости в пересчете на линейную скорость истечения расплава для исследованных марок АБС-пластика.

Из графика видно, что нагрузка, обеспечивающая постоянную скорость истечения, существенно различается для разных марок АБС, причем эта зависимость не коррелирует с вязкостными свойствами, полученными в результате исследования методом капиллярной вискозиметрии (табл. 3).

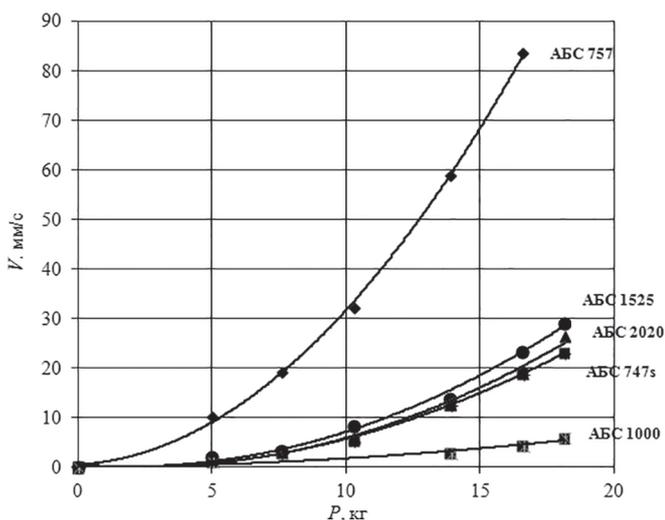


Рис. 7. Зависимости линейной скорости истечения расплава от нагрузки при температуре 250°C на капилляре-сопле диаметром 0,4 мм.

Для сопоставления эластических свойств расплава исследуемых марок при каждой нагрузке определяли скорость истечения расплава и диаметр экструдатов с помощью электронного микрометра с ценой деления 0,001 мм. По полученным данным рассчитывали коэффициент разбухания расплава. На рис. 8 представлена зависимость коэффициента разбухания от линейной скорости истечения расплава. Для марок АБС-1000 и АБС-1525-31 данные отсутствуют, поскольку поток расплава терял устойчивость: экструдат либо закручивался на выходе, либо наблюдалось неравномерное течение с закрученными участками, чередующимися с небольшими относительно прямыми участками.

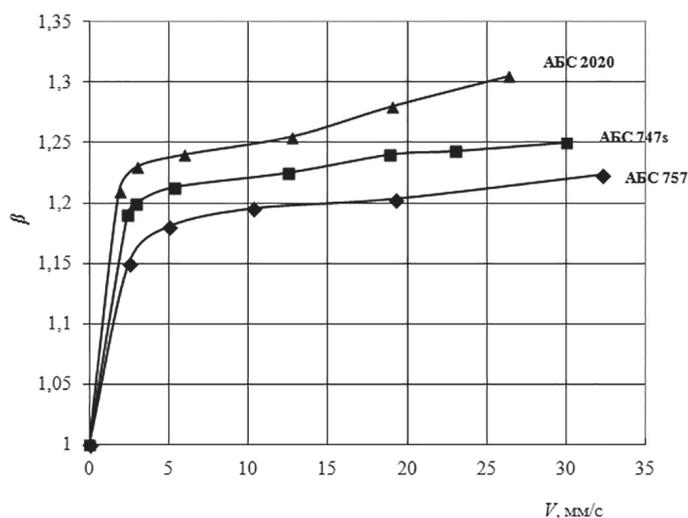


Рис. 8. Зависимость коэффициента разбухания экструдата при температуре 250°C на капилляре-сопле диаметром 0,4 мм от скорости истечения расплава.

Из рисунка видно, что разбухание струи расплава возрастает с увеличением скорости истечения, при этом существенное изменение коэффициента разбухания наблюдается в диапазоне относительно малых скоростей истечения 0–5 мм/с.

На рис. 9 представлена зависимость коэффициента разбухания экструдата от напряжения сдвига в капилляре-сопле диаметром 0,4 мм.

Зависимость коэффициента разбухания экструдата на капилляре диаметром 0,4 мм имеет несколько иной характер при изменении напряжения сдвига, чем зависимость разбухания от скорости истечения. Хотя разбухание для АБС 2020 остается высоким, для марки АБС 757 при увеличении напряжения сдвига выше $13 \cdot 10^5$ Па значение коэффициента разбухания резко возрастает и достигает значений марки АБС 2020.

Для сравнения коэффициентов разбухания экструдатов были проведены измерения на капилляре диаметром 1 мм и длиной 8 мм. Полученные данные при примерно одинаковой линейной скорости истечения для капилляров диаметром 1 и 0,4 мм приведены в таблице 5.

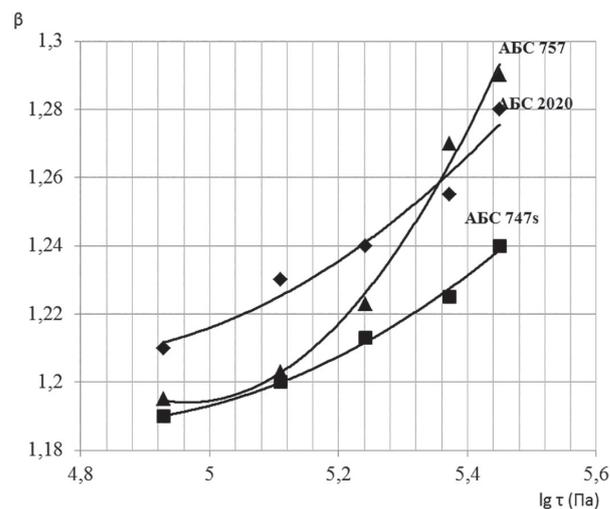


Рис. 9. Зависимость коэффициента разбухания экструдата от напряжения сдвига при температуре 250°C на капилляре-сопле диаметром 0,4 мм.

Из данных таблицы следует, что тенденция изменения коэффициента разбухания на капиллярах разного диаметра при сопоставимой линейной скорости истечения сохраняется, однако напряженные сдвига на капилляре диаметром 1 мм на порядок ниже, чем на капилляре диаметром 0,4 мм. Вероятно, высокими напряжениями сдвига, реализуемыми при использовании капилляра диаметром 0,4 мм, объясняется переход течения для марок АБС 1000 и АБС 1525-31 в критическую область уже при небольших скоростях истечения расплава.

Разница в значениях β , определенных на капиллярах различного диаметра при сопоставимых линейных скоростях истечения, составляет 1–3%. Это позволяет выдвинуть предположение, что размер струи определяется величиной линейной высокоэластической деформации вытяжки, которой подвергается расплав на входе в капилляр с последующей релаксацией на выходе. Поскольку кратность вытяжки определяется, в основном, изменением скорости движения расплава вдоль оси на входе в канал капилляра, то для капилляров разных диаметров при одинаковой линейной скорости истечения мы должны получить примерно равные кратности разбухания.

Если принять данную простейшую модель, то можно связать высокоэластическую деформацию с коэффициентом разбухания струи при течении расплава через капилляр [13]:

$$\gamma_3 = \beta(6 \cdot \ln \beta)^{1/2}$$

В табл. 6 приведен расчет высокоэластической деформации для капилляров разного диаметра при температуре 250°C.

Таблица 6. Расчетные значения высокоэластической деформации для капилляров разного диаметра при постоянной скорости истечения расплава при температуре 250°C.

Марка АБС	Капилляр диаметром 1 мм		Капилляр диаметром 0,4 мм	
	β	γ_3	β	γ_3
Polylac PA 757	1,20	1,26	1,19	1,22
Polylac PA 747s	1,22	1,33	1,21	1,29
АБС 1000	1,26	1,48	–	–
АБС 2020-31	1,27	1,48	1,23	1,37
АБС 1525-31	1,26	1,48	–	–

Данные таблицы свидетельствуют о существенной взаимозависимости высокоэластической деформации и кратности разбухания. Причем, около 17% роста высокоэластической деформации соответствуют изменению коэффициента разбухания примерно на 5%.

Таким образом, расчет значения высокоэластической деформации при одинаковой линейной скорости истечения расплава демонстрирует близкие значения высокоэластической деформации для капилляров диаметром 1 и 0,4 мм. Увеличение скорости истечения расплава экструдата приводит к существенному изменению высокоэластической деформации и возрастанию коэффициента разбухания. При этом соответствующее возрастание величин напряжения сдвига может приводить к изменению временных

условий, в которых реализуются релаксационные процессы. На все это оказывают влияние температурные параметры процесса, при назначении которых необходимо учитывать не только изменения коэффициента вязкости экструдированного материала (энергию активации вязкого течения), но и его вязкоупругие свойства. С учетом возможного варьирования размеров сопла, определение оптимальных параметров печати становится достаточно сложной технологической задачей.

Заключение

В работе показано, что на температурно-скоростные параметры печати методом FDM оказывают влияние вязкостные характеристики применяемых марок АБС-пластика. Марки с низкой эффективной вязкостью могут перерабатываться при более низких температурах и меньших усилиях протяжки. Из исследованных марок меньшую вязкость при 250°C имели марки АБС Polyac PA 757 и АБС 1525-31. Однако вязкостные характеристики экструдированного материала не являются однозначным критерием качества печати.

Применение АБС-пластика с повышенной текучестью расплава (ПТР 15–20 г/10 мин.) не всегда приведет к положительному результату, если полимер проявляет высокие эластические свойства в расплаве, обусловленные его структурой и составом.

Вязкоупругие свойства расплава, оцениваемые по коэффициенту разбухания экструдированной нити, являются не менее важным информативным показателем пригодности марок АБС для такого способа печати. Показано, что применение капилляров с малым диаметром и длиной может приводить к неустойчивому течению расплава, связанному с проявлением вязкоупругих характеристик расплава.

Таким образом, критерием выбора марок АБС-пластика для принятых температурно-скоростных условий печати является комплекс вязкостных и вязкоупругих характеристик расплавов.

Литература

1. FDM 3D printing materials compared: [электронный ресурс]. URL: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/fdm-3d-printing-materials-compared>. (Дата обращения 01.07.2021).
2. Molecular structure and design of thermoplastic polymers for 3D printing. By Tosca van Hooy, Zuyd University of Applied Sciences, The Netherlands and Varun Srinivas, Dietmar Auhl, and Jules Harings, Maastricht University, The Netherlands. : [электронный ресурс]. URL: https://www.zuyd.nl/binaries/content/assets/zuyd/onderzoek/interviews--artikelen/material-sciences_research-paper_3d-fab-print.pdf. Дата обращения 01.07.2021.
3. Реологические свойства термопластичной композиции на основе поликарбоната: зависимость от температуры переработки; влияние на механические характеристики и размерную стабильность объектов, созданных по FDM-технологии. Петрова Г.Н. и др. // Труды ВИАМ, №4 (52), 2017.
4. Коваленко Р.В. Современные полимерные материалы и технологии 3D печати. Вестник технологического университета. 2015, т.18, в.1, с.263–266.
5. Pritish Shubham, Arnab Sikidar and Teg Chand. The Influence of Layer Thickness on Mechanical Properties of the 3D Printed ABS Polymer by Fused Deposition Modeling. Key Engineering Materials, 706, August, 2016, P. 63–67.
6. Jason Cantrell and others. Experimental Characterization of the Mechanical Properties of 3D-Printed ABS and Polycarbonate Parts: [электронный ресурс]. URL: <https://mae.ufl.edu/rapidpro/pages/3D%20Printing%20Paper%20Final%20Manuscript.pdf> (Дата обращения 02.07.2021).
7. Gordeev E.G., Galushko A.S., Ananikov V.P. Improvement of quality of 3D printed objects by elimination of microscopic structural defects in fused deposition modeling. PLOS ONE 13(6), 2018: e0198370: [электронный ресурс]. URL: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0198370> . (Дата обращения 02.07.2021).
8. Mohammed Elbadawi. Polymeric Additive Manufacturing: The Necessity and Utility of Rheology: [электронный ресурс]. URL: <https://www.intechopen.com/books/polymer-rheology/polymeric-additive-manufacturing-the-necessity-and-utility-of-rheology>. (Дата обращения 02.07.2021).
9. Каталог ООО «Руспласт»: [электронный ресурс]. URL: <https://rusplast.com/catalog/abs-plastic>. (Дата обращения 02.07.2021)
10. Сайт АО «Пластик»: [электронный ресурс]. URL: <http://oao-plastic.ru/products/abs-plastics>. (Дата обращения 02.07.2021)
11. Эл. ресурс <https://wiki.e3d-online.com/images/3/3a/V6-NOZZLE-ALL.pdf>.
12. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. – Л.: Химия, 1983 – 288 с.
13. Мендельсон Р., Фингер Ф., Бэгли Е. Разбухание струи и обратимые сдвиговые деформации при экструзии полиэтилена. – В кн.: Вязкоупругая релаксация в полимерах. – М.: Мир, 1974, С. 178–191.