

Изучение влияния вязкоупругих характеристик расплавов смесей АБС/ПК на свойства филаментов и изделий 3D печати

Study of the influence of viscoelastic characteristics of melts of ABS/PC mixtures on the properties of filaments and 3D printed items

О.И. АБРАМУШКИНА, П.В. СУРИКОВ, А.А. ЗАЙТЕЛЛО

O.I. ABRAMUSHKINA, P.V. SURIKOV, A.A. ZAITELLO

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

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

abramushkina@mail.ru

В работе проведено исследование вязкоупругих характеристик материалов на основе АБС-пластика и композиций АБС/ПК в зависимости от их состава методами капиллярной вискозиметрии, а также изучено их влияние на характеристики образцов, полученных 3D печатью методом послойного наплавления. Показано немонокотное изменение эффективной вязкости в зависимости от состава композиции. Установлено, что коэффициент разбухания в интервале скоростей сдвига, реализуемых при печати, для смесей АБС/ПК был выше, чем для исходных компонентов, а входные потери давления для смесей были минимальными по сравнению с исходными полимерами. Механические характеристики при статическом изгибе повышались при увеличении содержания ПК в смеси АБС/ПК.

Ключевые слова: АБС-пластик, смеси АБС/ПК, 3D печать, реологические характеристики, коэффициент разбухания, прочность на изгиб

The viscoelastic characteristics of materials based on ABS plastic and ABS/PC compounds depending on their composition have been studied by capillary viscometry; their effect on the characteristics of samples obtained by 3D printing by layer-by-layer surfacing has also been studied. A non-monotonic change in the effective viscosity depending on the composition of the compound is shown. It was found that the swelling coefficient in the range of shear rates implemented during printing for ABS/PC blends was higher than for the initial components, and the inlet pressure losses for the blends were minimal compared to the initial polymers. The mechanical characteristics in static bending increased with an increase in the content of PC in the ABS/PC blend.

Keywords: ABS plastic, ABS/PC blends, 3D printing, rheological characteristics, swelling coefficient, bending strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-18-21

В настоящее время наблюдается бурное развитие технологий 3D печати для изготовления изделий из пластмасс. Это направление широко распространено для создания прототипов изделий, единичных и малотиражных изделий, при этом неоспоримым преимуществом является снижение затрат на дорогостоящую оснастку и сокращение сроков изготовления изделий из пластмасс. Из известных технологий 3D печати наибольшее распространение получил метод послойного наплавления (FDM) за счет продавливания филамента через нагреваемое и перемещаемое в трех координатах сопло. Ассортимент применяемых для печати филаментов достаточно широк, однако одним из наиболее востребованных материалов является АБС-пластик. Преимущество АБС-пластика – достаточно низкая цена, хорошая технологичность, высокие механические показатели. Однако температура эксплуатации изделий из АБС не превышает 90–100°C, в зависимости от состава конкретной марки АБС-пластика. Повышению механических и теплофизических свойств способствует использование сплавов (или смесей) АБС (АБС) с поликарбонатом ПК (ПК) или ПЭТ-Г (PET-G) [1, 2]. Введение второго компонента приводит к повышению прочности и модуля упругости при растяжении, ударной вязкости в определенном диапазоне составов, а также повышению теплостойкости композиций. В работах [3] исследованы термические и механические свойства смесей АБС/ПК.

Несмотря на достаточное число работ по исследованию свойств смесей АБС-пластика с поликарбонатом, технология получения изделий из них методом FDM практически не изучена.

В настоящей работе проведено комплексное исследование реологических и вязкоупругих характеристик смесей АБС/ПК методом капиллярной вискозиметрии на трех капиллярах разной длины, одним из которых является модифицированный капилляр, повторяющий геометрию сопла принтера для печати изделий ме-

тодом послойного наплавления. Задачей исследования было выявление отличий в характере течения композитов через капилляры разной длины, а также проявления вязкоупругих характеристик расплавов, таких как входные потери и разбухание экструдата в зависимости от сдвиговых нагрузок и состава смесей.

В основе технологии послойного наплавления лежит метод экструзии. Поэтому закономерности экструзии полимеров распространяются на особенности течения полимерных материалов через сопло принтера. Разница состоит в том, что используют сопло с очень малым отношением длины к диаметру, около 2. Известно, что характер течения через капилляры с малым значением L/d может сильно отличаться от такового для полимеров и композитов через капилляры большой длины. Кроме того, на реологию смесей полимеров будет влиять состав смеси и размер частиц дисперсной фазы [4]. Не стоит забывать о таком явлении при исследовании поведения смесевых полимерных композиций, как обращение фаз, когда в определенном интервале составов непрерывной становится дисперсная фаза. При этом деформация дисперсной фазы и ее размер существенно зависят от соотношения вязкостей при смешении компонентов [5].

Объектами исследования служили марки АБС-пластика Polylac PA-757 и поликарбонат марки PC-110U производства CHI MEI Corp. (Тайвань). Исследовали композиции с содержанием поликарбоната в АБС-пластике 15, 35 и 60 масс.%. Композиции получали смешением предварительно высушенных полимеров на лабораторном одношнековом экструдере фирмы Brabender, характеристики экструдера: диаметр шнека – 20 мм, отношение длины к диаметру – 25. Филаменты диаметром 1,75 мм для 3D печати получали на том же экструдере на фильере диаметром 1,8 мм.

Для изучения характеристик исходных компонентов и смесей применяли методы дилатометрии, капиллярной вискозиметрии,

метод испытания пластмасс на статический изгиб по ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010), а также метод 3D печати по технологии FDM на сопле диаметром 1,0 мм.

Исходные компоненты и композиции исследовали методом dilatометрии на приборе ИИРТ-М [6] в диапазоне температур 25–250°C. По кривым изменения удельного объема определяли температуру стеклования материалов, коэффициенты объемного расширения в режиме нагрева для твердого и жидкого (расплава) агрегатных состояний материалов, а также максимальную объемную усадку материалов при охлаждении образцов.

Реологические исследования проводили на микровискозиметре МВ-3 с использованием капилляров диаметром 1 мм длиной 10 и 20 мм. Для моделирования процесса течения полимерных материалов в процессе печати использовали капилляр-сопло диаметром 1 мм, повторяющий конфигурацию сопла принтера, с отношением длины к диаметру 2/1 [7].

Состав композиций выбирался исходя из состава промышленных марок сплавов АБС/ПК и представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав композиций смеси АБС/ПК.

Компонент смеси	Состав композиции, масс. %				
	№1	№2	№3	№4	№5
АБС	100	85	65	40	–
ПК	–	15	35	60	100

Известно, что при увеличении содержания ПК в смеси с АБС-пластиком повышается температура эксплуатации таких материалов. Методом dilatометрии определяли температуру релаксационных переходов смесевых композиций по изменению удельного объема в зависимости от температуры (точка перегиба на кривой соответствует температуре стеклования смеси на макроуровне). На рис. 1 представлена типичная зависимость изменения удельного объема от температуры в режиме охлаждения.

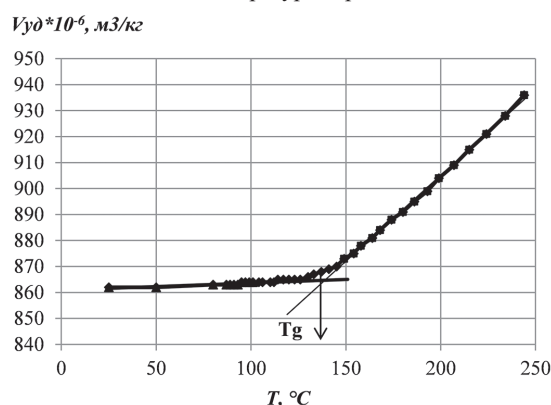


Рис. 1. Зависимость удельного объема композиции АБС + 35 масс.% ПК в режиме охлаждения от температуры.

Проведенные исследования показали, что методом dilatометрии определяется только одна температура стеклования композиций – в месте перегиба кривых изменения удельного объема от температуры. Установлено, что с увеличением содержания поликарбоната в смеси температура стеклования повышалась. Повышение этой температуры при увеличении содержания ПК способствует повышению теплостойкости смеси и температуры эксплуатации полимерного материала, поскольку она определяется деформационной теплостойкостью материала. Полученные данные приведены в табл. 2.

В то же время методом ДСК обнаружены две температуры стеклования, что говорит о наличии двух фаз в смеси полимеров с индивидуальной температурой стеклования.

На рис. 2 показана зависимость T_g , определенной методом dilatометрии, от состава смеси АБС/ПК.

Однако методом dilatометрии получают макроэффект изменения удельного объема при изменении температуры. В смесях кристаллизующегося и аморфного полимеров фазовые переходы проявляются индивидуально, поскольку процессы плавления и кристаллизации связаны с существенным поглощением или выделением тепла, соответственно. Процессы стеклования смеси аморфных полимеров проявляются как ступень с перегибом в области стеклования, причем расширение фазы с более низкой

T_g сдерживается фазой с высокой T_g . В данном случае эффект расстекловывания смесей проявляется как макроэффект. Поэтому температура эксплуатации (формоустойчивости) смесей АБС/ПК с ростом содержания ПК компонента повышается весьма существенно.

Таблица 2. Температура стеклования и коэффициент объемного расширения смесей АБС/ПК.

Характеристика	№ композиции				
	1	2	3	4	5
Температура стеклования T_g , °C*	99	122	135	142	148
Максимальная усадка при охлаждении (скорость охлаждения 2°/мин.) в диапазоне температур 250–25°C, %	7,60	9,29	8,46	8,21	6,32
Коэффициент объемного термического расширения $\beta_t \cdot 10^4$, 1/°C в диапазоне температур 25–80°C	1,65	1,34	1,19	1,19	1,19
Коэффициент объемного термического расширения расплава $\beta_r \cdot 10^4$, 1/°C в диапазоне температур 150–250°C	4,13	5,82	6,28	6,32	6,02

* Здесь T_g – температура релаксационного перехода для смеси по точке перегиба на зависимости изменения удельного объема от температуры.

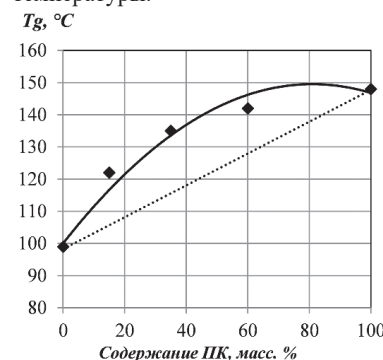


Рис. 2. Зависимость T_g , определенной методом dilatометрии, от состава смеси АБС/ПК: сплошная линия – экспериментальные данные, пунктирная – значения, рассчитанные по аддитивности.

Исследование релаксационных переходов в смеси методом ДСК показало наличие индивидуальных температур стеклования каждого компонента смеси. Однако проявляется взаимное влияние компонентов, выражающееся в повышении T_g АБС-компонента (температура стеклования матрицы САН) и некотором снижении ее для ПК-компонента.

На рис. 3 представлены ДСК-диаграммы для исследуемых составов смесей АБС/ПК.

Ниже в табл. 3 приведены значения температур стеклования каждого компонента в смесях АБС/ПК, определенные методом ДСК.

Таблица 3. Температура стеклования компонентов смеси АБС/ПК по методу ДСК.

T_g , °C	Номер композиции				
	1	2	3	4	5
АБС	107,9	109,6	110,8	114,6	–
ПК	–	140,0	135,1	147,1	150,3

В работе [3] изучение релаксационных переходов в смесях АБС/ПК методом ДСК также показало наличие индивидуальной температуры стеклования фазы АБС и ПК, при этом влияние каждого компонента на температуру стеклования в смеси не было значительным. В данном случае это влияние компонентов на T_g оказалось значимым.

Определение коэффициентов объемного расширения смеси АБС/ПК в твердом состоянии и в расплаве показало, что наблюдается снижение коэффициента расширения смеси при увеличении содержания ПК в смеси в твердом состоянии, в то же время коэффициенты объемного расширения расплава, напротив, с увеличением содержания ПК в смеси увеличивались. Повышение коэффициента объемного расширения расплавов смесей АБС/ПК может быть связано с гетерогенностью смесей и с

повышенной способностью частиц дисперсной фазы в расплаве смесей полимеров к деформации, что подтверждается также и результатами определения коэффициента разбухания экструдатов.

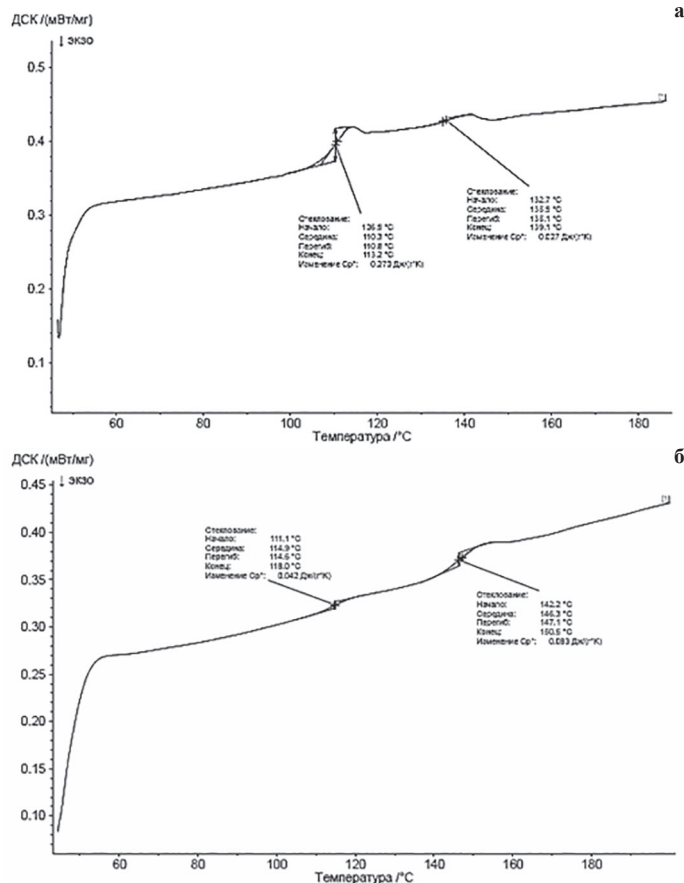


Рис. 3. ДСК-термограммы смесей АБС/ПК: а – 65/35, б – 40/60 масс.%. Исследование реологических характеристик смесей АБС/ПК на капиллярном вискозиметре с применением двух капилляров разной длины показало, что эффективная вязкость изменяется не-

монотонно в зависимости от состава смеси (рис. 4).

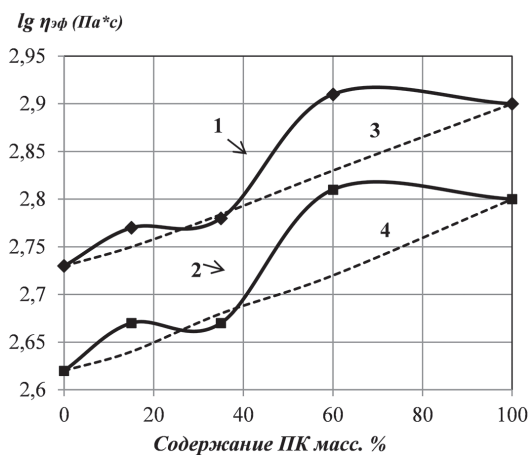


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости от состава смеси АБС/ПК при скорости сдвига 30 с⁻¹ (1, 3) и 80 с⁻¹ (2, 4): кривые 1, 3 – экспериментальные значения, кривые 2, 4 – аддитивные значения.

Из рисунка следует, что эффективная вязкость смесей АБС/ПК изменяется немонотонно при увеличении содержания ПК компонента в смеси. При этом при увеличении скорости сдвига на стенке капилляра в указанном диапазоне характер кривых не изменяется. Наблюдается рост вязкости в области преобладающего содержания как АБС, так и ПК в смеси. Обычно для смесей несовместимых полимеров наблюдают S-образное изменение вязкости от состава [4]. В данном случае также наблюдается S-образная зависимость эффективной вязкости от состава смеси, однако снижение вязкости по отношению к аддитивной кривой в области обращения фаз говорит об изменении структурных параметров смеси. Кроме того, при переходе ПК в непрерывную фазу рост вязкости может быть обусловлен сильной

деформацией дисперсной фазы АБС ввиду более низкой его вязкости по отношению к ПК. Аналогично повышение вязкости при содержании ПК 15 масс.% можно также объяснить некоторой деформацией ПК фазы в среде матрицы АБС.

Такое объяснение подтверждается изменением входовых потерь от состава смеси, определенное по методу трех капилляров.

Обнаружена интересная закономерность изменения входовых потерь при течении расплава смеси разного состава. Если входовые потери для исходных компонентов имеют значимые величины, то для всех смесей они близки к нулевому значению. Однако при этом зависимость давления от соотношения l/d нелинейная, для капилляра малой длины (2 мм) давление на входе имеет малую, но значимую величину. Изменение входовых потерь давления в зависимости от состава имеет минимум в области средних составов смеси.

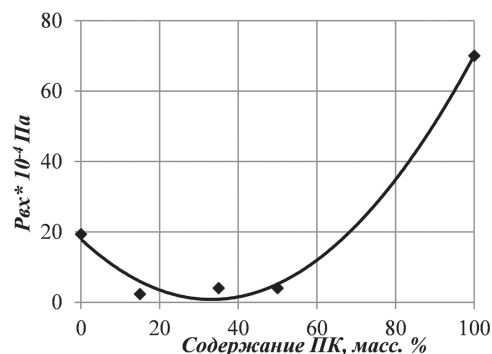


Рис. 5. Входовые потери давления при течении расплава смесей АБС/ПК, определенные по методу двух капилляров, с учетом данных, полученных на коротком капилляре.

Изучение течения расплава смесей АБС/ПК на коротком капилляре, имитирующем сопло принтера, показало несколько иную зависимость эффективной вязкости смесей от состава при постоянном напряжении сдвига. На рис. 6 представлена зависимость эффективной вязкости от состава композиции.

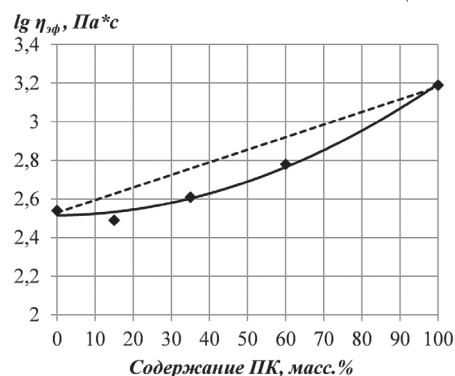


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости от состава смеси АБС/ПК, полученной на капилляре-сопле диаметром 1 мм при 250°C: сплошная линия – экспериментальные, пунктирная – аддитивные значения.

При сравнении зависимостей эффективной вязкости смеси АБС/ПК от состава при одинаковой скорости сдвига 80 с⁻¹, измеренных на соплах разной длины, обнаружено, что характер изменения вязкостей совершенно различен. Так, эффективная вязкость, измеренная на сопле, снижается во всем диапазоне составов и лежит ниже аддитивных значений. Такой характер зависимости может быть связан, во-первых, со значимыми входовыми потерями по сравнению с общим перепадом давлений при течении через короткий капилляр, а также незначительной деформацией капле дисперсной фазы и отсутствием возможной релаксации в капилляре как полимерных макромолекул, так и частиц дисперсной фазы одного полимера в другом. Снижение вязкости расплава смеси может привести в процессе печати образцов к большей взаимодиффузии слоев, что скажется на механической прочности печатного изделия.

В то же время значения коэффициента разбухания струи расплава смесей, определенного на капилляре-сопле, превышают коэффициент разбухания исходных компонентов. Объяснение такому явлению состоит в деформировании капле дисперсной фазы при прохождении через канал капилляра с малым l/d и

накоплении эластических деформаций в этой фазе с дальнейшей релаксацией на выходе из капилляра, что проявляется в явлении разбухания струи расплава. Деформирование капель зависит от соотношения вязкостей компонентов. В случае, когда ПК является дисперсной фазой, накопление эластических деформаций несколько ниже из-за высокой вязкости дисперсной фазы. В случае АБС-пластика как дисперсной фазы наблюдался рост коэффициента разбухания, что говорит о большей деформируемости этого компонента. Зависимость коэффициента разбухания от состава смеси при постоянном напряжении и скорости сдвига показаны на рис. 7.

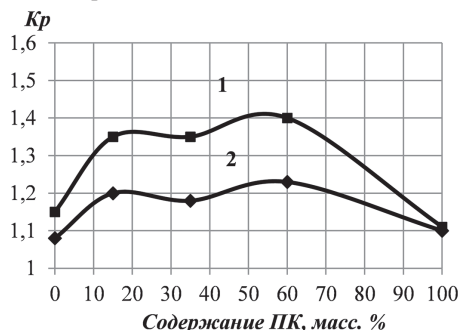


Рис. 7. Зависимость коэффициента разбухания экструдатов от состава смеси при течении через капилляр-сопло при постоянном напряжении сдвига 120 МПа (1) и постоянной скорости сдвига 100 с⁻¹ (2) при температуре 250°C.

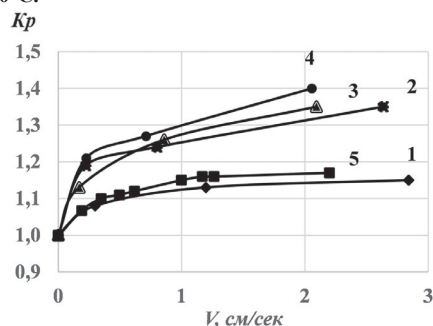


Рис. 8. Зависимость коэффициента разбухания экструдатов от линейной скорости истечения расплава через капилляр-сопло. Цифры у кривых – номер композиции (табл. 1).

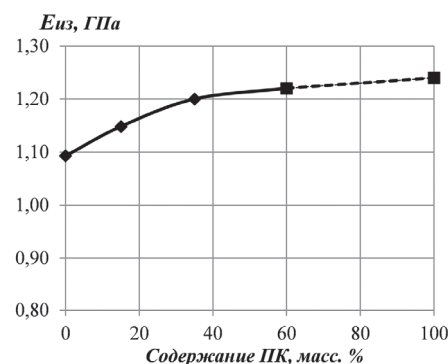
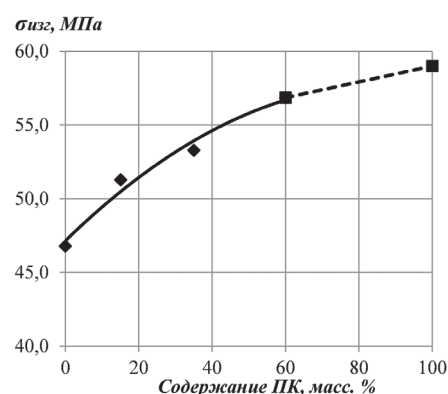


Рис. 9. Зависимость напряжения и модуля упругости при изгибе печатных образцов от содержания ПК в смеси АБС/ПК.

Таким образом, выявлено, что коэффициент разбухания расплавов смесей в исследованном диапазоне составов существенно

превышает коэффициенты разбухания исходных полимеров. Полученные результаты согласуются с зависимостью входных потерь при течении расплавов исследованных полимеров и связаны с большим накоплением высокоэластической деформации частиц дисперсной фазы при течении расплавов смесей полимеров с последующей релаксацией таких деформаций. Это следует учитывать при экструзии композитов из смесей полимеров при проектировании формующего и калибрующего инструмента. Что касается качества печати филаментов из смесей АБС/ПК, то увеличение диаметра струи при увеличении диаметра сопла обычно негативно сказывается на прочности печатных изделий. Снижение эффективного значения вязкости расплава смеси в процессе печати также может сказаться на механической прочности печатного изделия.

Были изучены механические характеристики при воздействии изгибающей нагрузки на печатные образцы, полученные методом послойного наплавления. На рис. 9 представлены результаты механических испытаний печатных образцов при изгибе.

Анализ характера изменения изгибающего напряжения и модуля упругости при изгибе позволил сделать вывод, что если матрицей является АБС-пластик (область составов 100–70 масс.%), изгибающее напряжение и модуль упругости образцов растут с увеличением содержания ПК достаточно быстро. В области обращения фаз этот рост замедляется. Осмотр внешнего вида печатных образцов показал, что на образцах с содержанием ПК в смеси 60 масс.% наблюдалось послойное расслоение, что говорит о недостаточной взаимной диффузии между слоями и низкой для ПК матрицы температуры печати образцов.

Таким образом, выявлено влияние состава смесей АБС/ПК на реологические и вязкоупругие свойства расплавов. Показано, что эффективная вязкость существенно зависит от состава смесей АБС/ПК, причем характер течения зависит от длины капилляра.

Вязкоупругие характеристики смесей немонотонно изменялись в зависимости от состава, при этом существенно снижались потери давления на входе в капилляр, но возрастал коэффициент разбухания струи расплава для смеси по сравнению с исходными компонентами. Изменение коэффициента разбухания филаментов в условиях печати зависит как от состава композиции, так и от скорости истечения расплава.

Механические характеристики печатных образцов при изгибе повышались при увеличении содержания ПК в смеси с АБС-пластиком.

Результаты исследования можно использовать при печати филаментов на основе смесей АБС/ПК с целью повышения теплостойкости и прочности печатных изделий по сравнению с АБС-пластиком.

Литература

- Joseph S., Focke W., Thomas S. Compatibilizing Action of a Poly(styrene-butadiene) Triblock Co-polymer in ABS/PET-G Blends // Composite Interfaces. – 2010. – V. 17, №2–3. P. 175–196.
- Focke W., Joseph S., Grimbeek J., Gabriel J. Summers G., Kretzschmar B. (2009). Mechanical properties of ternary blends of ABS + HIPS + PETG. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2009. – V. 48. P. 814–820.
- Romanova N., Shafigullin L.N., Gabdrakhmanov. A., Buyatova S. Thermal properties of products based on ABS / PC // MATEC Web of Conferences. 2019. – V. 298. – P. 00016.
- Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. – М.: Химия, 1979, с. 190–200.
- Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс, 2-е изд., испр. и доп. – М.: Мир, 2006. – 600 с., с. 204–205.
- Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И и др. Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов / М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова – 2014, с. 83–102.
- Абрамушкина О.И., Узорина М.И., Суриков П.В., Ушакова О.Б. Исследование реологического поведения марок АБС-пластика для производства филаментов для 3D печати методом послойного наплавления // Пластические массы. 2021. №5–6. – С. 29–35.