

УДК 678.675'126:746.222:746.523

КОМБІНОВАНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІЛАКТИДНИХ 3D МАТЕРІАЛІВ І ПОЛІУРЕТАНУ

В. Є. ЛЕВИЦЬКИЙ¹, А. С. МАСЮК¹, Д. С. КАТРУК¹, Д. І. КЕЧУР¹,
Л. М. БІЛИЙ², Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено особливості одержання комбінованих виробів на основі термопластичних полілактидних матриць та термореактопластичної поліуретанової (ПУ) смоли. Виявлено чинники впливу на їх фізико-механічні властивості, зокрема, на твердість за Брінелем та ударну в'язкість 3D матриць, наповнених смолою. Визначено параметр накопичення для розроблених матеріалів. Вивчено вплив модифікаторів – нативного крохмалю та епоксидованої соєвої олії – на пружно-пластичні характеристики та твердість ПУ смоли.

Ключові слова: поліуретанова смола, FDM 3D друк, крохмаль, епоксидована соєва олія, композит.

The peculiarities of obtaining combined products based on thermoplastic polylactide matrices and thermoreactive polyurethane resin were investigated. Depending on the component and quantitative composition, the factors affecting the physicochemical properties of the obtained composites were identified. In particular, an increase in Brinell hardness and impact toughness of 3D matrices filled with resin was noted. The pile-up parameter for the developed materials is determined. The effect of modifiers – native starch and epoxidized soybean oil – on the elastoplastic properties and hardness of polyurethane resin was studied.

Keywords: polyurethane resin, FDM 3D printing, starch, epoxidized soybean oil combined, composite, hardness, modification.

Вступ. Інноваційні адитивні технології, також відомі як 3D друк, суттєво змінили традиційні методи виготовлення полімерних виробів. Вони дають можливість створювати складні тривимірні об'єкти пошаровим нарощуванням матеріалу, відкриваючи нові можливості для конструкторів, дизайнерів і виробників [1–3]. Від прототипування до серійного виробництва їх використовують у аерокосмічній, приладобудівній та автомобільній галузях, а також для виготовлення індивідуальних імплантів і протезів, що ідеально відповідають анатомії пацієнта [4].

Проте вони мають низку недоліків, зокрема, обмеженість розмірів виробів, які менші, ніж після класичних способів перероблення полімерів (екструзією, литтям під тиском чи термовакуумним формуванням); низький рівень деталізації, зокрема, за пошарового наплавлення (FDM друку); погану видимість друкованих шарів, що погіршує якість деталей; використовувані під час FDM друку матеріали можуть бути менш міцними або володіти обмеженою палітрою кольорів, ніж за інших технологій перероблення [5].

Для підвищення міцності надрукованих на 3D принтерах деталей необхідні складні програмні рішення, серед яких додавання ребер жорсткості та внутрішніх друкованих опор [6] або оптимізація екструзії друку, температури та міцності з'єднань між шарами. Але ці способи передбачають лише незначне її поліпшення

міцності матеріалу порівняно зі стандартними методами FDM друку [7]. Суттєво її підвищити можна, заповнюючи пустоти надрукованої матриці високоміцними композитами з полімерними смолами [8]. Такий підхід зберігає переваги 3D друку, пов'язані зі швидким та легким конструюванням і можливістю моделювати складну геометрію, і вимагає лише кількох простих етапів постоброблення.

Сучасні поліуретанові (ПУ) смоли – одні із найуживаніших матеріалів у сучасних технологіях, оскільки володіють винятковими фізико-механічними та пружно-деформаційними властивостями, а також хімічно і біологічно стійкі [9–10]. Перспективи їх використання пов'язані з модифікуванням властивостей реакційно-здатних олігомерів з додатками і модифікаторами різної природи [11, 12]. Це дає можливість виробляти вироби з різними жорсткістю, еластичністю та теплотривкістю [13].

Матеріали і методи випробувань. Для формування 3D матриць використовували полілактидний філамент марки Monofilament діаметром 1,75 mm. Зразки формували у вигляді прямокутних брусків на 3D принтері Prusa i3 UA. Параметри 3D друку полілактидних матриць такі: висота шару 0,1 mm; кількість периметрів 1; щільність заповнення 50%; шаблон заповнення – трикутники; швидкість друку 50 mm/s; температура друку 220°; ширина екструзії 0,4 mm; верхній суцільний шар – відсутній; нижній 0,3 mm.

Для досліджень застосовували ПУ смолу марки Axson F180. Модифікували композиції на її основі нативним картопляним крохмалем (ПБП “ВИМАЛ”), епоксидованою соєвою олією (ECO) (AKESBO, Туреччина). Готували композиції в ємностях за встановленого співвідношення вмісту смоли і твердника. Далі суміш перемішували 5 min, дегазували у вакуумі і дозатором вводили в комірки 3D сформованого виробу. Сформовані композиції тверднули за кімнатної температури до зникнення характерної липкості.

Твердість зразків визначали за Брінелем згідно з ISO 410-82: сталеву кульку втискували у зразок під дією зусилля, прикладеного перпендикулярно його поверхні, впродовж 30 s і вимірювали діаметри відбитка після зняття навантаження (рис. 1).

Поверхневу твердість модифікованих матеріалів визначали консистометром Гепплера при 20°C, використовуючи індентор у вигляді сталевого конуса з кутом загострення 58°08', під навантаженням 50 N упродовж 60 s. Твердість за Шором D визначали згідно з ISO 48-4.

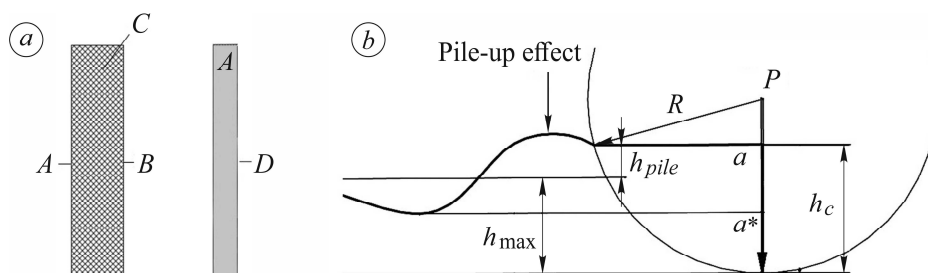


Рис. 1. Прикладання навантаження (а) та втискування під час вимірювання твердості за Брінелем (b): А, В – бічні поверхні бруска; С – верхня поверхня, через яку завантажували смолу; D – основа деталі.

Fig. 1. Application of load (a) and compression during Brinell hardness measurement (b): A, B – side surfaces of the bar; C – the upper surface through which resin was supplied; D – the base of the detail.

Пружно-деформаційні властивості встановлювали згідно з методикою, заснованою на модульно-деформаційному розрахунку: конусоподібний індентор

вводили під навантаженням у досліджуваний полімерний зразок. Початкове навантаження становило 120 N, залишкове 30 N, а товщина зразків – не менше 5 mm. Ударну в'язкість визначали згідно з ISO 179-1. Ударне навантаження становило 490 N.

Результати та їх обговорення. Розроблений спосіб одержання композитів на основі 3D матриць має переваги як проти класичного 3D друку, так і друку реактопластичних полімерів. Він також передбачає зменшення тривалості процесу і кількості використовуваного у виробі матеріалу. Дає можливість вводити наповнювачі та модифікатори у композит без наповненого філаменту.

Можливості потенційного використання розроблених композитів досліджували за їх фізико-механічними властивостями, зокрема, твердістю за Брінелем – здатністю матеріалів чинити опір деформації під навантаженням (табл. 1). Виявили, що найменшу твердість мають вихідні 3D друковані полілактидні матриці. З введенням ПУ смоли вона суттєво зростає незалежно від площини прикладання навантаження. При цьому найвідчутніше зміцнюються сторони зі суцільною стінкою полілактидної матриці, що можна пояснити відсутністю незворотної деформації під час навантаження. Водночас з введенням крохмалю і ЕСО твердість дещо знижується.

Ударна в'язкість полімерів і композитів характеризує їх здатність поглинати енергію під час такого навантаження. За нею вдається спрогнозувати поведінку матеріалу під час раптових динамічних навантажень, наприклад, ударів або падінь. Висока ударна в'язкість заповнених ПУ смолою 3D матриць свідчить про їх властивість поглинати і розсіювати енергію удару, а отже, про меншу схильність до руйнування за таких навантажень. При цьому додатки сприяють її зростанню, що, очевидно, пов'язано із пластифікувальним ефектом ЕСО і зміцнювальним крохмалю, а також ймовірними взаємодіями полілактидної матриці з модифікаторами. Цілеспрямовано регулюючи ударну в'язкість таких композитів, можна розширити можливості їх застосування, особливо за динамічних навантажень.

Таблиця 1. Твердість за Брінелем та ударна в'язкість комбінованих матеріалів на основі ПУ смоли

Склад композиту у площинах	Без заповнення	ПУ смола без модифікаторів	90 mass% ПУ смоли і 10 mass% крохмалю	80 mass% ПУ смоли, 10 mass% крохмалю і 10 mass% ЕСО
	Твердість композитів, N/mm ²			
<i>A, B</i>	47	93	81	77
<i>C</i>	61	130	96	90
<i>D</i>	59	121	115	100
	Ударна в'язкість, kD/m ²			
	9,5	15,1	20,0	23,3

За твердістю за Брінелем визначили ефект накопичення (рис 1b), тобто зміну механічних властивостей матеріалу під час збільшення його щільності та концентрації поверхневих дефектів, або впливу додатків. Загалом навколо індентора під навантаженням відбуваються пластична деформація та пружна реакція. Перша проявляється в ефекті накопичення, а друга – у пружному відхиленні, за яким визначають точну площу контакту під максимальним навантаженням. Воно відновлюється після розвантаження, коли змінюється геометрична форма залишкового відбитка.

Кінцева глибина відбитка h_f і його діаметр для початкової площини d_{m0} залежать від радіуса кривизни залишкового відбитка R :

$$R = \frac{h_f^2 + (d_{m0}/2)^2}{2h_f}. \quad (1)$$

Загалом площа контакту збільшується внаслідок накопичення, яке пов'язано з деформаційним зміцненням, відношенням границі плинності до модуля пружності полімерного матеріалу та глибини h_f до діаметра індентора d . Ефект накопичення можна кількісно оцінити за його висотою h_{pile} . При цьому співвідношення між h_{pile} і h_{max} та h_{pile} і h_f за максимального навантаження є функцією n і h/d :

$$\frac{h_{pile}}{h_f} = \frac{h_m - h_f}{h_f} = f\left(n, \frac{E}{Y}, \frac{h_f}{d}\right), \quad (2)$$

де h_m – глибина, розрахована за геометричним співвідношенням діаметра залишкового відбитка (рис. 2).

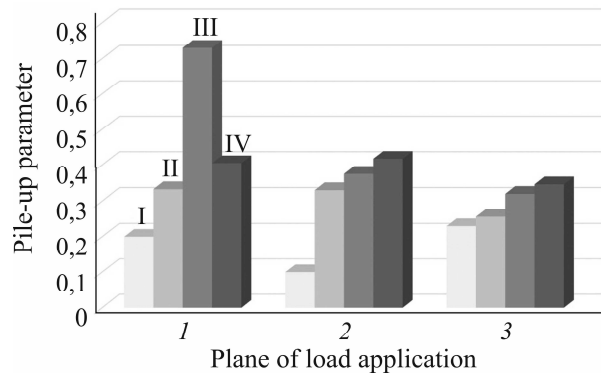


Рис. 2. Параметр накопичення комбінованих матеріалів на основі ПУ смоли і полілактидної матриці у площинах навантаження: 1 – А, В; 2 – С; 3 – D;

I – без заповнення композиту; II – ПУ смола без модифікаторів;

III – 90 mass% ПУ смоли та 10 mass% крохмалю;

IV – 80 mass% ПУ смоли, 10 mass% крохмалю та 10 mass% ECO.

Fig. 2. Pile-up parameter of combined materials based on polyurethane (PU) resin and polylactide matrix in the load application planes: 1 – A, B; 2 – C; 3 – D;

I – without filling; II – PU resin without modifiers;

III – 90 mass% PU resin and 10 mass% starch;

IV – 80 mass% PU resin, 10 mass% starch and 10 mass% epoxidized soybean oil.

Ефект накопичення важливий у багатьох галузях промисловості, де можна поліпшити міцність, твердість та інші експлуатаційні характеристики полімеру. Через збільшення поверхневої щільності матеріалу внаслідок зменшення пористості або введення додатків його твердість може підвищуватись [14]. При цьому на ефект накопичення суттєво впливають дефекти структури – дислокації або мікротріщини. Регулюючи його, можна поліпшити міцнісні властивості матеріалів. Виявили (рис. 2), що найменшим параметром накопичення, який визначає пластична деформація, володіють незаповнені композити, незалежно від площини прикладання навантаження. З введенням ПУ смоли він зростає. Очевидно, в таких системах збільшується пружна деформація, спричинена пружними складниками смоли. При цьому найвідчутніший ефект спостерігали в площини С, де індентор безпосередньо контактує з поверхнею смоли. З введенням модифікаторів параметр накопичення також зростає, що пояснюють підвищенням тривкості

структури композиту і можливістю релаксації просторової сітки смоли після зняття навантаження. Випробування на твердість часто застосовують, щоб оцінити міцність, зносотривкість і опір деформації полімерних матеріалів (табл. 2).

Таблиця 2. Твердість матеріалів на основі ПУ смоли

Визначення твердості	100 mass% ПУ	90 mass% ПУ, 10 mass% крохмалю	80 mass% ПУ, 10 mass% ЕСО і 10 mass% крохмалю
Модульно-деформаційним розрахунком, МПа	49,1	35,1	33,4
За Брінелем, N/mm ²	94,0	93,0	72,0
Поверхнева твердість (конічна точка плинності), МПа	66,1/69,4*	53,8/56,2*	41,2/45,4*
За Шором D, одиниці	59,7	56,8	48,6

* Зразки після термооброблення при 60°C.

Як бачимо (табл. 2), твердість за Шором D, яка характеризує пружні та в'язкопружні властивості полімеру, з введенням модифікаторів зменшується. Це свідчить про здатність розроблених матеріалів деформуватись під короточасним навантаженням. При цьому за поверхневою твердістю (конічною точкою плинності) також характеризують механічні властивості полімерів та біоматеріалів. Конічна точка плинності вказує на ту межу напруження, коли матеріал переходить від еластичної деформації (до початкової форми після зняття навантаження) до пластичної (незворотної). Це означає, що після її досягнення матеріал починає текти, тобто деформуватися без подальшого збільшення напруження. Також за цим параметром можна проаналізувати мікроструктурні зміни у поверхневих шарах, зокрема, початок розриву міжмолекулярних зв'язків або зсуву молекулярних ланцюгів у матеріалі, що призводить до появи постійних деформацій. З введенням модифікаторів поверхнева твердість ПУ смоли зменшується, що, на нашу думку, пов'язано з утворенням менш щільних перехідних шарів модифікатор-поліуретанова матриця [15].

Зацікавлюють також пружно-пластичні характеристики матеріалів на основі ПУ смоли (табл. 3). Виявили, що модуль деформації, від якого залежить співвідношення між напруженням і пружною деформацією матеріалу, зменшується з введенням модифікаторів. При цьому вплив крохмалю визначальний.

Таблиця 3. Пружно-пластичні характеристики матеріалів на основі ПУ смоли

Показник	100 mass% ПУ	90 mass% ПУ і 10 mass% крохмалю	80 mass% ПУ, 10 mass% ЕСО і 10 mass% крохмалю
Модуль деформації, МПа	309,6	187,2	173,6
Модуль пружності, МПа	1 900,4	1 399,7	1 028,1
Модуль високоеластичності, МПа	13 318,5	37 661,9	18 247,8
Коефіцієнт пластичності	0,14	0,17	0,17
Коефіцієнт пластичної в'язкості	84 580,2	42 880,6	51 208,6
Коефіцієнт структури	7,1	6,6	5,45

Високоеластична деформація характеризує здатність полімерних матеріалів з великими зворотними деформаціями протистояти зовнішньому напруженню. Для еластичних матеріалів деформації не є лінійними, як для пружних. Модуль високоеластичності враховує складніші взаємозв'язки між напруженням і деформацією, характеризуючи їх нелінійними кривими. Суттєве його зростання для матеріалу з крохмалем може свідчити про “склоподібний стан” полімеру, що, очевидно, призводитиме до підвищення його крихкості та здатності до дефектування і руйнування під дією ударних навантажень. При цьому з введенням в композицію ЕСО вдається суттєво нівелювати цей негативний ефект. Варто зауважити, що додатки сприяють зростанню пластичності ПУ смоли, що підтверджують отримані результати. Зокрема, коефіцієнт структури для вихідної смоли та матеріалів на її основі зменшується. Таку особливість, на нашу думку, підтверджує спускуваність структури смоли під дією модифікаторів.

Отже, розроблені комбіновані композити можна використати для створення виробів під час прототипування, швидкого ремонту, моделювання тощо.

ВИСНОВКИ

Досліджено особливості одержання комбінованих композитів на основі полілактидних 3D друкованих матриць та модифікованої ПУ смоли. Виявлено чинники впливу на фізико-механічні властивості таких композитів залежно від складу композиції. Зокрема, встановлено зростання твердості за Брінелем та ударної в'язкості композитів з модифікованою ПУ смолою. Розраховано параметр їх накопичення, за яким можна кількісно оцінити пружну і пластичну деформацію поверхневих шарів. Виявлено зміну твердості ПУ смоли під дією модифікаторів – нативного крохмалю та ЕСО. Встановлено, що для модифікованої ПУ смоли характерне зменшення коефіцієнта структури, модулів пружності та деформації.

1. *Additive Manufacturing: A Comprehensive Review* / L. Zhou, J. Miller, J. Vezza, M. Mayster, M. Raffay, Q. Justice, Z. Al Tamimi, G. Hansotte, L. D. Sunkara, and J. Bernat // *Sensors*. – 2024. – **24**, № 9. – Article number 2668. <https://doi.org/10.3390/s24092668>
2. *Gulnaaz Rasiya, Abhinav Shukla, and Karan Saran Additive Manufacturing: A Review* // *Mater. Today: Proc.* – 2021. – **47**, № 19. – P. 6896–6901. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.181>
3. *Chiuidea C. and Cananau S. A Review of additive manufacturing technologies* // *J. of Res. and Innovation for Sustainable Soc.* – 2021. – **3**, № 25. <https://doi.org/10.33727/JRISS.2021.1.4:25-32>
4. *Wang Z. and Yang Y. Application of 3D Printing in Implantable Medical Devices* // *BioMed Res Int.* – 2021. – **6**. – Article number 6653967. <https://doi.org/10.1155/2021/6653967>
5. *Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing* / S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, and R. Mülhaupt // *Chem. Rev.* – 2017. – **117**, № 15. – P. 10212–10290. – Article number 10212. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>
6. *Stress relief: improving structural strength of 3D printable objects* / O. Stava, J. Vanek, B. Benes, N. Carr, and R. Mech // *ACM Trans. on Graph.* – 2012. – **31**, № 4. – P. 48:1–48:11. <https://doi.org/10.1145/2185520.2185544>
7. *Improving tensile mechanical properties of FDM-manufactured specimens via modifying build parameters* / M. S. Hossain, J. Ramos, D. Espalin, M. Perez, and R. Wicker // *Int. Solid Freeform Fabrication Symp.: An Additive Manufact.* – University of Texas at Austin. – 2013. – P. 380–392. <http://dx.doi.org/10.26153/tsw/15439>
8. *Belter J. T. and Dollar A. M. Strengthening of 3D Printed Fused Deposition Manufactured Parts Using the Fill Compositing Technique* // *PLoS ONE*. – 2015. – **10**, № 4. – P. 1–19. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0122915>
9. *A Review on Polyurethane and its Polymer Composites. Current Organic Synthesis* / A. Atiqah, M. T. Mastura, B. A. Ahmed Ali, M. Jawaid, and S. Sapuan // *Bentham Sci. Publ.* – 2017. – **14**, № 2. – P. 233–248. <https://doi.org/10.2174/1570179413666160831124749>

10. *Polyurethane* as a modifier for road asphalt: A literature review / Gang Huang, Tianhong Yang, Zhaoyi He, Le Yu, and Haixin Xiao // *Construction and Building Mater.* – 2022. – **356**. – Article number 129058. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129058>
11. *The effect* of poly(vinyl chloride) modifier and filler nature on properties of polyester composites / V. Levytskyi, D. Katruk, A. Masyuk, T. Bialopiotrowicz, M. Bratychak, and N. Chopyk // *Chemistry & Chemical Techn.* – 2018. – **12**, № 1. – P. 53–57. <https://doi.org/10.23939/chcht12.01.053>
12. *Regularities* of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Katruk, and M. Bratychak // *Chemistry & Chemical Techn.* – 2016. – **10**, № 1. – P. 35–40. <https://doi.org/10.23939/chcht10.01.035>
13. *A short review* on polyurethane polymer composite / Deepa Ahirwar, Amit Telang, Rajesh Purohit, Anurag Namdev // *Materials Today: Proc.* – 2022. – **62**, Part 6. – P. 3804–3810. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.481>
14. *Physicochemical* principles of synthesis and modification of unsaturated polyester-polyvinyl chloride composites and the properties of materials derived from them, international / D. Katruk, V. Levytskyi, Ul. Khromyak, V. Moravskiy, and A. Masyuk // *J. of Polymer Sci.* – 2019. – Article number 2547384. <https://doi.org/10.1155/2019/2547384>
15. *Advanced Polymer Structures Chemistry for Engineering Applications* / Ed.: by O. Mukbani, T. Tatrishvili, Marc J. M. Abadie. – New York: Imprint Apple Acad. Press., 2023. – 544 p. <https://doi.org/10.1201/9781003352181>

Одержано 15.07.2024