А.О.Данилович

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНОЇ СМОЛИ BLACK RESIN FORMLABS ЗА РІЗНИХ УМОВ ПОСТОБРОБКИ УЛЬТРАФІОЛЕТОМ*

Український науково-дослідний інститут спеціальної техніки та судових експертиз СБ України, вул. М. Василенка, 3, 03113, Київ, Україна; e-mail: iv_iste@ssu.gov.ua

Abstract. The search for optimal mechanical properties of Black Resin Formlabs polymer resin under various conditions of ultraviolet post-treatment is described. The surface hardness of the photopolymer under different UV post-treatment conditions is examined for different temperature ranges. The optimum conditions for the UV post-treatment of polymer resin are found.

Key words: photopolymer, post-treatment of polymer resin, surface hardness.

Вступ.

Актуальність теоретичних і експериментальних досліджень полімерних смол визначається широким використанням цих смол в індустрії друку. Прикладом наукового інтересу до властивостей смол можуть слугувати публікації останніх років в провідних світових журналах [1 – 8].

При постобробці деталей, виготовлених методом SLA друку, завжди виникає питання щодо необхідності визначення кількості витраченого часу ультрафіолетового (УФ) випромінювання на постобробку, що впливає на кінцеві механічні властивості отриманої деталі. Виробник надає лише два рекомендовані значення часу для постобробки деталей УФ. Але залишаються невирішеними питання, як зміняться механічні властивості деталі за умови іншого часу обробки, іншої температури обробки, що не вказані виробником. Та яким чином впливає зміна температури навколишнього середовища на механічні характеристики виготовленої деталі.

Для кращого розуміння процесів, що відбуваються, і як наслідок підвищення ефективності при виготовленні деталей методом SLA друку завдяки покращенню їх механічних характеристик проведення подібних досліджень виявляється важливим завданням.

Такі дослідження допоможуть як і оптимізувати час, так і знайти варіанти постобробки УФ для отримання деталей з оптимальними механічними характеристиками.

Метою цієї статті є знаходження залежності поверхневої твердості деталі, виготовленої методом SLA друку, від часу її постобробки УФ за різних температур. А також подальше дослідження зміни механічних характеристик деталі за різних температур навколишнього середовища.

1. Виклад основного матеріалу.

Фотополімерний друк використовують для технічних застосувань через свою швидкість та можливість отримання деталей, які після постобробки одразу є функціональними.

---

* За матеріалами доповіді на Міжнародній науковій конференції «Сучасні проблеми механіки – 2023», присвяченій 145-річчю від дня народження С.П. Тимошенка, Київ, 14 – 16 листопада 2023 р.

3D-друк фотополімером – це створення виробів шляхом пошарового затвердіння рідкого фотополімеру. Залежно від застосовуваних технологій затвердіння відбувається завдяки лазерному випромінювачу, світлодіодним проекторам або ультрафіолетовим лампам.

Коли необхідно створити деталь з максимальною точністю або зі складною геометрією перевагу має SLA друк, що є найпоширенішою та доступною технологією. Принтери SLA відомі своєю здатністю створювати дуже детальні та складні конструкції. Шари хімічно з'єднані між собою, що дозволяє отримати деталі з високою механічною міцністю.

У принтерах з подібною технологією використовується лазерний випромінювач, який точково спрямовується на потрібні ділянки матеріалу. Фотополімер під впливом випромінювання твердне шар за шаром. В результаті виходить єдина конструкція.

Але 3D-друк фотополімером має один головний недолік – необхідність постобробки виробів (до остаточного затвердіння).

Всі полімерні смоли складаються з олігомерів (затверджувач після фотозатвердіння), мономерів (загусник), фотоініціаторів (зв'язує мономери й олігомери під дією світла). Постзатвердіння або дозасвітлення є необов'язковим для стандартних смол. Інші типи смол вимагають додаткового затвердіння для досягнення їх оптико-механічних властивостей. Вироби поміщають під ультрафіолетову лампу при визначеній температурі протягом певного часу.

Властивості полімерів (міцність, теплостійкість, хімічна стійкість, газоне проникність, прозорість, твердість, еластичність тощо) визначаються хімічною будовою елементарних ланок, силами взаємодії між макромолекулами, величиною, структурою та формою макромолекул [1].

Хімічна будова елементарних ланок є найважливішим фактором, від якого залежать міжмолекулярні взаємодії, здатність до орієнтації, утворення кристалів та, зрештою, фізико-механічні характеристики полімеру.

Багато полімерів мають високу хімічну стійкість, володіють високими діалектричними властивостями, що дозволяє їх використовувати як конструкційні деталі електротехніки. Через високу в'язкість розплавів полімеру всі молекулярні процеси значною мірою уповільнені. Це зумовлює низьку теплопровідність (в 70 – 220 разів менше теплопровідності сталі) та уповільнену релаксацію [1].

Полімери, маючи комплекс різних цінних властивостей, мають водночас і недоліки, які необхідно враховувати при використанні полімерних матеріалів.

Важливий недолік полягає у порівняно низькій теплостійкості. Основна маса полімерів має теплостійкість в інтервалі від 70°С до 200°С.

Серйозним недоліком полімерів є їхня здатність з часом змінювати властивості в результаті взаємодії високомолекулярної сполуки з киснем повітря. Внаслідок цієї реакції відбувається розрив макромолекул – окислювальна деструкція. Швидкість окисної деструкції зростає під впливом УФ радіації, підвищеної температури та інших факторів, що активують кисень і сприяють дифузії його всередину матеріалу. Недоліки полімерів долаються створенням певної структури матеріалу, а також добавками різних сполук, що оберігають від деструкції.

Полімерні матеріали при експлуатації піддаються дії зовнішніх полів: механічних, теплових, електричних та ін. При цьому фізичні властивості є відгуком на цю дію і їх поділяють на наступні: механічні, теплові, електричні, магнітні, акустичні і т.п.

Фізичні властивості полімерів визначаються їх структурою, фізичним та фазовим станом у процесі експлуатації. Тому одним з найважливіших завдань є встановлення зв'язку між структурою полімеру та її фізичними властивостями. Такий зв'язок дозволить визначати оптимальні умови їхнього застосування.

З фізичних властивостей, що характеризують полімери, механічні властивості є основними, оскільки забезпечують збереження форми та розмірів виробу при дії зовнішніх силових полів.

Механічні властивості визначають ступінь зміни структури, розмірів, форми виробу при дії на нього механічних сил. Залежно від величини та тривалості дії силового поля полімери піддаються деформації та руйнуванню. Тому розрізняють і деформаційні, і властивості міцності. Деформаційні властивості характеризують здатність

полімеру деформуватися під впливом механічної напруги. У свою чергу властивості міцності характеризують здатність чинити опір руйнуванню.

Під міцністю розуміють властивість полімерного матеріалу чинити опір руйнуванню під впливом механічних напруг. При цьому руйнування – це порушення суцільності матеріалу, його розрив, що призводить до утворення нових поверхонь. Щоб зруйнувати полімерне тіло, треба зруйнувати зв'язки, що поєднують елементи його структури. У механіці полімерів розрізняють теоретичну та технічну міцності.

Теоретична міцність полімерного матеріалу σ_m – це міцність тіла з ідеальною структурою, без пошкоджень і дефектів при температурі абсолютного нуля, тобто за відсутності теплового руху, при однорідній статичній деформації розтягу, що забезпечує рівну напруженість всіх зв'язків та їх одночасний розрив по поверхні руйнування.

Теоретична міцність визначається за формулою:

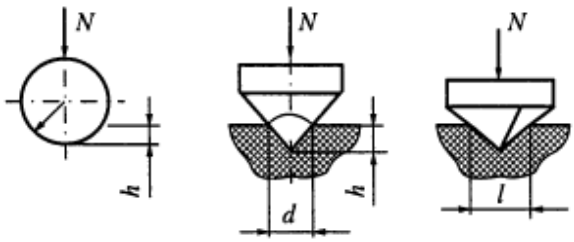
$$\sigma_m = N F_m, \tag{1}$$

де N – число атомів чи зв'язків, що припадають на одиницю площі перерізу, F_m – міцність зв'язку (сила взаємодії) двох сусідніх атомів.

Технічна міцність набагато нижча від теоретичної. Основними причинами зниження міцності є тепловий рух атомів, що може призвести до термофлуктуаційного розриву зв'язків та до наявності слабких дефектних місць.

Термін «твердість» означає здатність полімерного матеріалу чинити опір вдавлюванню в нього інших тіл. По суті вона характеризує механічні властивості поверхні матеріалу. На неї впливають температура, величина та швидкість докладеного зусилля та інші зовнішні фактори. За величиною твердості можна будувати висновки про такі характеристики, як модуль пружності, коефіцієнт Пуассона, пластичність, пружність.

Для визначення твердості використовують методи, що відрізняються геометрією індентора: Брінелль, Роквелл, Віккерс. На рис. 1 зображено схеми інденторів: *а* – сталева кулька (метод Брінелля); *б* – металевий конус (метод Роквелла); *в* – алмазна пірамідка (метод Віккерса).



а *б* *в*

Рис. 1

При випробуваннях заміряють або глибину вдавлювання індентора h, або розміри одержуваного відбитка (рис. 1, *а*).

При малих значеннях зусилля N площа контакту невелика та значення твердості виходять завищеними. У цьому випадку полімер веде себе як тверде пружне тіло. В інтервалі зусиль $300 \div 500$ Н значення твердості постійні, що свідчить про пропорційність докладеного зусилля та деформації. При зростанні зусилля до 1000 Н пластичні де-формації різко збільшуються, значення твердості зменшуються, результати, що отримуються, виходять за межі довірчого інтервалу.

Випробування за Роквеллом визначає твердість пластиків після пружного відновлення деформації зразка при випробуванні. У цьому полягає відмінність цього методу від випробувань на твердість за Брінеллем і Шором: при цих випробуваннях твердість визначають за глибиною проникнення під навантаженням і, отже, виключають будь-яке пружне відновлення деформації матеріалу.

Для дослідження обрана одна з базових полімерних смол, що використовується дуже часто для широкого спектру виготовлення деталей, Black Resin виробника

Formlabs. Форма і розміри зразків для випробувань, а також зразки перед випробуваннями приймались згідно з існуючими стандартами.

Виробник надає лише два рекомендовані значення часу для постобробки деталей: перше – протягом 30 хв. за температури 60°С і друге – 60 хв. за температури 60°С. В першому випадку деталь має досягти близькі до оптимальних механічні характеристики, в другому – оптимальні. Другий випадок слід обирати для використання деталей функціонального призначення.

Проведемо сукупність досліджень для часів постобробки деталей УФ від 15 до 120 хв. та для температур від 50°С до 70°С. Також окремо дослідимо зразок, що не буде опромінений УФ. Постобробка УФ буде проведена в камері Form Cure Formlabs.

Результати експериментальних даних отримано за допомогою прилада ТМ-40. Це твердомір, що призначений для вимірів твердості за шкалами Брінелля (НВ), Роквелла (HRC) та Віккерса (HV), а також границі міцності Rm. Оскільки прилад дозволяє проводити виміри безпосередньо на виробах, маса яких не менша 2 кг, то за інструкцією, виготовлені зразки приклеювались до сталевої плити масою не менше 5 кг та товщиною не менше 25 мм. Виміри проводились за допомогою динамічного датчика приладу. Для отримання кожного зі значень твердості приладом зроблено чотири виміри. При цьому розкид вимірювань складав від 0,1% до 1,0%.

Результати досліджень залежності твердості зразків HRC від часу опромінення УФ за температури навколишнього середовища 25°С представлені графічно на рис. 2 (крива *1* – за температури обжигу 50°С; *2* – 55°С; *3* – 60°С; *4* – 65°С; *5* –70°С).

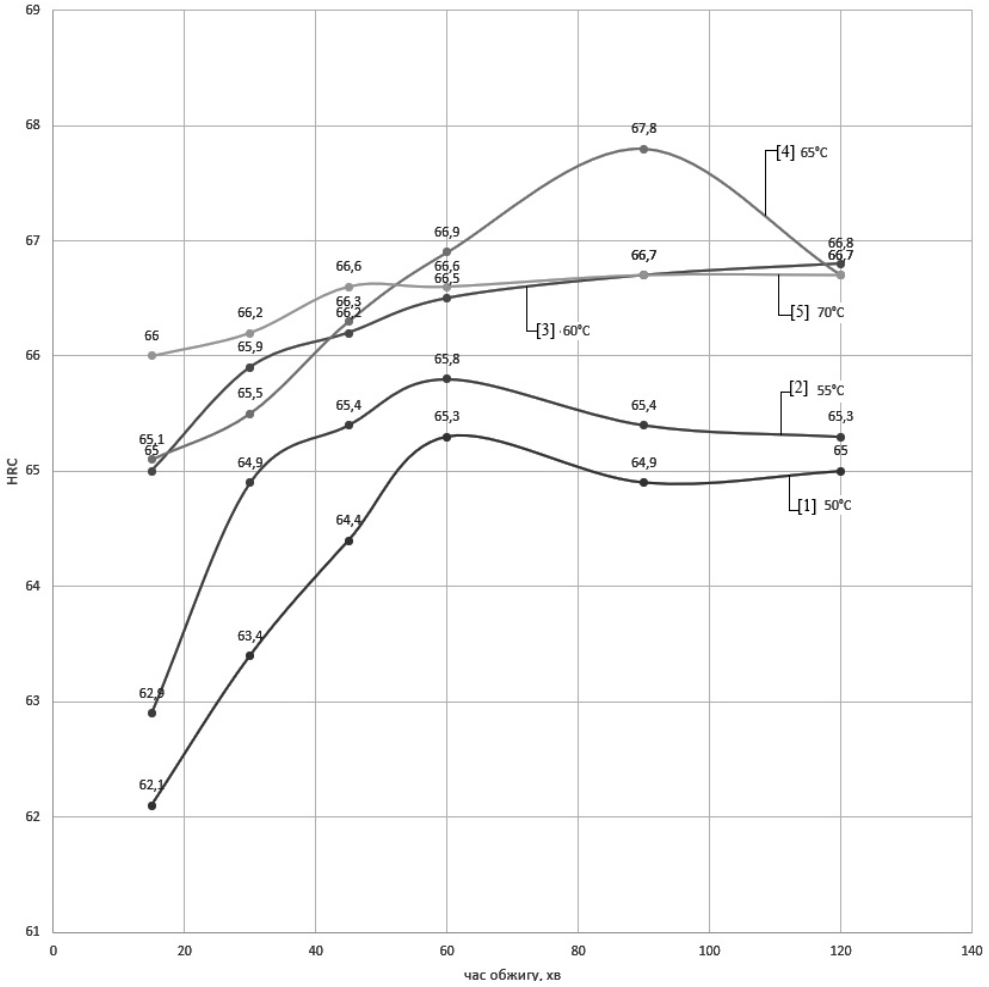


Рис. 2

З огляду отриманих результатів можна зробити висновки, що постобробка протягом більше 90 хв. не має сенсу, а також, що за температур обжигу 50°С та 55°С твердість зразків значно програє твердості зразків, постоброблених більшими температурами. Найкращі результати показують зразки, що оброблялись за температур 65°С та 70°С. Для суттєвої економії часу можливий варіант постобробки зразка протягом 15 хв. при 70°С, який за результатом майже співпадає з варіантом 60 хв. при 60°С, що рекомендується виробником, як максимально ефективний. В разі, коли потрібно досягти максимальної твердості, більш за інші виграє варіант постобробки протягом 90 хв. при 65°С.

Зразок, що не отримав постобробку УФ, при температурі навколишнього середовища 25°С має твердість 57,4 HRC.

Тепер дослідимо, як змінюється твердість зразків при зміні температури навколишнього середовища. Проведемо досліди для температур 5°С, 25°С та 40°С.

Результати досліджень залежності твердості зразків постоброблених за температури 50°С від часу опромінення УФ при температурах навколишнього середовища 5°С, 25°С та 40°С представлені графічно на рис. 3. Результати досліджень залежності твердості зразків постоброблених за температури 55°С від часу опромінення УФ при температурах навколишнього середовища 5°С, 25°С та 40°С представлені графічно на рис. 4. Результати досліджень залежності твердості зразків постоброблених за температури 60°С від часу опромінення УФ при температурах навколишнього середовища 5°С, 25°С та 40°С представлені графічно на рис 5. Результати досліджень залежності твердості зразків постоброблених за температури 65°С від часу опромінення УФ при температурах навколишнього середовища 5°С, 25°С та 40°С представлені графічно на рис. 6.

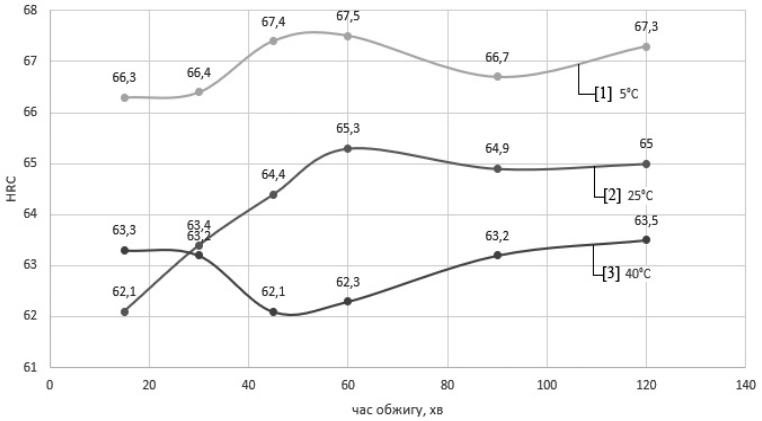


Рис. 3

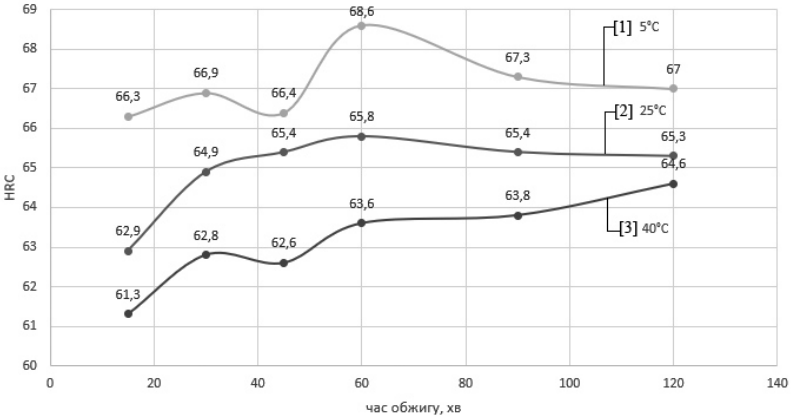


Рис. 4

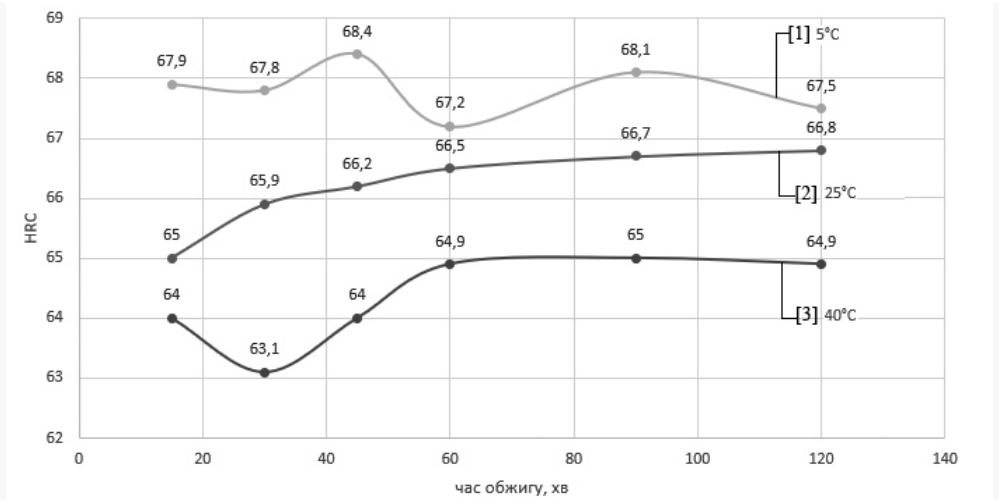


Рис. 5

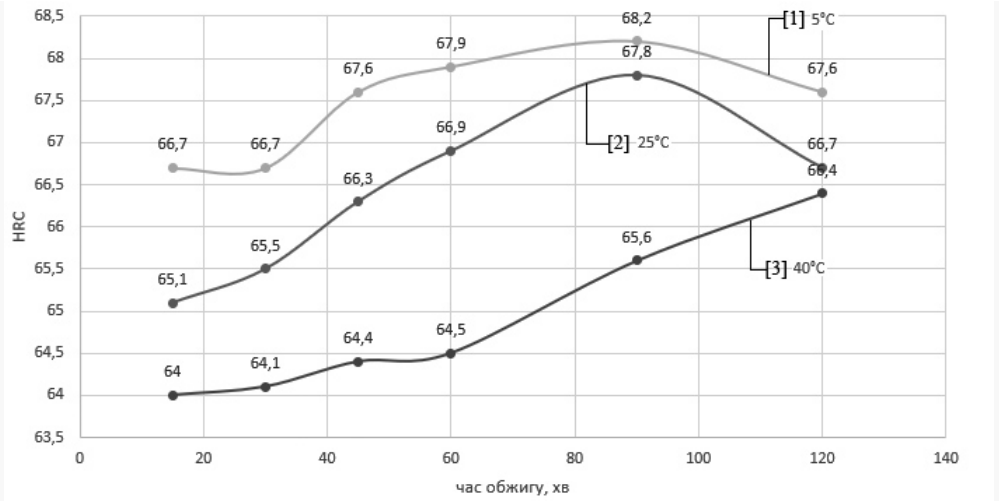


Рис. 6

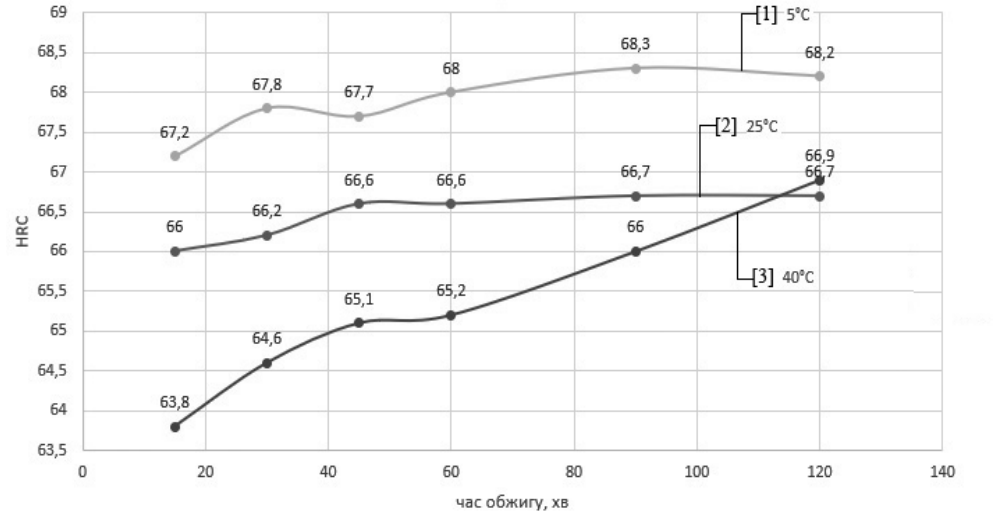


Рис. 7

Результати досліджень залежності твердості зразків постоброблених за температури 70°С від часу опромінення УФ при температурах навколишнього середовища 5°С, 25°С та 40°С представлені графічно на рис. 7.

Зразок, що не отримав постобробку УФ, при температурі навколишнього середовища 5°С має твердість 62,9 HRC, а при температурі навколишнього середовища 40°С – 55,7 HRC.

Висновки.

Залежність твердості HRC зворотно пропорційна температурі навколишнього середовища. Зміна температури навколишнього середовища на 15 – 20°С в середньому впливає на зміну значення твердості в проміжку 2 – 3%. Чим більша температура постобробки зразка, тим менший вплив має зміна температури навколишнього середовища на значення його твердості. Зразок, що не отримав постобробку УФ, має найнижчий показник твердості.

Наведений огляд сукупності залежностей твердості HRC від часу та температури постобробки ультрафіолетом за різних температур досліджень дає можливість обрати найбільш оптимальний варіант, що буде відповідати умовам використання виробу.

Знайдені нові варіанти постобробки деталей ультрафіолетом можуть бути використані як для мінімізації часу, так і для отримання їх оптимальних механічних характеристик.

Обставину, що твердість полімерного матеріалу залежить від температури досліджень, потрібно враховувати при експлуатації виробів з полімеру в температурних полях. Встановлення зв'язку між фундаментальними характеристиками та фізичними властивостями полімерів являє собою актуальну проблему, рішення якої дозволяє з'ясувати оптимальні умови їх використання. Отримані відомості про властивості полімерів дозволяють визначити нові області їх використання.

РЕЗЮМЕ. Проведено пошук оптимальних механічних властивостей полімерної смоли Black Resin Formlabs за різних умов постобробки ультрафіолетом. Досліджено поверхневу твердість фотополімеру за різних постобробок ультрафіолетом для різних діапазонів температур. Знайдено оптимальні умови постобробки ультрафіолетом для полімерної смоли.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: фотополімер, постобробка полімерної смоли, поверхнева твердість.

1. *Brooks H., Tyas D., Molony S.* Tensile and fatigue failure of 3D printed parts with continuous fibre reinforcement // Int. J. Rapid Manufacturing. – 2017. – **6**, N 2 – 3. – P. 97 – 113.
2. *Gibson I., Rosen D., Stucker B.* Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing. – New York: Springer, 2014. – 498 p.
3. *Guo N., Leu M.C.* Additive manufacturing: technology, applications and research needs // Frontiers of Mechanical Engng. – 2013. – **8**, N 3. – P. 215 – 243.
4. *Li N., Li Y., Liu S.* Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing // J. Mater. Process. Technol. – 2016. – **238**. – P. 218 – 225.
5. *Liu X., Dillon L., James F.L., Yang W., Jiao Z.* Analysis of Mechanical Properties of 3D Printing PLA Specimens Reinforced by Carbon Fiber // Plastics. – 2017. – **3**. – P.53 – 56.
6. *Van Der Klift F. et al.* 3D Printing of Continuous Carbon Fibre Reinforced Thermo-Plastic (CFRTP) Tensile Test Specimens // Open J. Composite Materials. – 2015. – **6**, N 01. – 18 p.
7. *Wu W. et al.* Influence of Layer Thickness and Raster Angle on the Mechanical Properties of 3D-Printed PEEK and a Comparative Mechanical Study between PEEK and ABS // Materials. – 2015. – **8**, N 9. – P. 5271.
8. *Yang C. et al.* 3D printing for continuous fiber reinforced thermoplastic composites: mechanism and performance // Rapid Prototyping J. – 2017. – **23**, N 1. – P. 209 – 215.

Надійшла 01.08.2023 Затверджена до друку 11.06.2024