

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 С ДВУХСЛОЙНЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРЕРАБОТКА 3D ПЕЧАТЬЮ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ

С.С. Гусаров, О.И. Кудинова, Н.Г. Рывкина, И.А. Маклакова, Т.А. Ладыгина, Л.А. Новокшонова

ФГБУН Федеральный Исследовательский Центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, д. 4, Москва, Россия, 119991

E-mail: serezhagusarow@yandex.ru, o.i.kudinova@yandex.ru

Методом полимеризационного наполнения (in-situ) получены высоконаполненные порошковые композиты на основе частиц Al_2O_3 с двухслойным покрытием из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэтилена низкой молекулярной массы (Al_2O_3 /СВМПЭ/ПЭ) путем последовательной двухстадийной полимеризации, с однослойным покрытием из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (Al_2O_3 /СВМПЭ) и полиэтилена низкой молекулярной массы (Al_2O_3 /ПЭ) в одностадийном процессе для применения в 3D печати методом селективного лазерного спекания. В качестве наполнителя использовали корундовые сферы Al_2O_3 со средним размером частиц 20 мкм, что обеспечило частицам композитов сферическую форму и необходимую текучесть в камере принтера. Температура плавления насыщенных композитов выше, чем после их плавления, что расширяет «окно спекания», и важно при 3D печати методом селективного лазерного спекания. Динамический модуль потерь в области α -релаксации, характеризующий подвижность полимерных цепей в межкристаллическом (аморфном) слое, у композитов Al_2O_3 /СВМПЭ/ПЭ выше, чем у Al_2O_3 /СВМПЭ, также возросла их пластичность при одноосном растяжении. Теплостойкость синтезированных композитов, оцененная методом динамического механического анализа, на 20–33 °С выше, чем у сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Содержание наполнителя, порядок расположения полимерных слоев на поверхности частиц наполнителя и их состав влияют на прочностные свойства и характер деформации композитов при одноосном растяжении. Полученные композиты с наполнением 10 и 30 об.% обладали высокими прочностными и деформационными свойствами. Порошки композитов успешно испытаны при 3D печати методом селективного лазерного спекания, коробления и усадки деталей не наблюдалось.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полимеризация in-situ, селективное лазерное спекание, двухслойное полимерное покрытие

COMPOSITE MATERIALS BASED ON Al_2O_3 WITH A TWO-LAYER POLYMER COATING OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE AND POLYETHYLENE: SYNTHESIS, PROPERTIES AND PROCESSING BY 3D PRINTING BY SELECTIVE LASER SINTERING

S.S. Gusarov, O.I. Kudinova, N.G. Ryvkina, I.A. Maklakova, T.A. Ladygina, L.A. Novokshonova

N.N. Semenov Federal Research Center for chemical physics Russian Academy of Science. 4 Kosygin Street, Moscow, Russian Federation, 119991

E-mail: serezhagusarow@yandex.ru, o.i.kudinova@yandex.ru

Highly filled powder composites based on Al_2O_3 particles with a two-layer coating of ultra-high molecular weight polyethylene and low molecular weight polyethylene (Al_2O_3 /UHMWPE/PE) were obtained by polymerization filling (in-situ) by successive two-stage polymerization, with a sin-

gle-layer coating of ultra-high molecular weight polyethylene ($Al_2O_3/UHMWPE$) and low molecular weight polyethylene (Al_2O_3/PE) in a one-step process for 3D printing applications by selective laser sintering. Al_2O_3 corundum spheres with an average particle size of $20\ \mu m$ were used as a filler, which provided the composite particles with a spherical shape and the necessary fluidity in the printer chamber. The melting temperature of nascent composites is higher than after melting, which widens the "sintering window", and is important for 3D printing by selective laser sintering. The dynamic loss modulus in the α -relaxation region, which characterizes the mobility of polymer chains in the intercrystalline (amorphous) layer, is higher for $Al_2O_3/UHMWPE/PE$ composites than for $Al_2O_3/UHMWPE$, and their plasticity under uniaxial tension also increased. The heat resistance of the synthesized composites, estimated by the method of dynamic mechanical analysis, is $20\text{--}33\ ^\circ C$ higher than that of ultrahigh molecular weight polyethylene. The content of the filler, the arrangement of polymer layers on the surface of the filler particles, and their composition affect the strength properties and the nature of the deformation of composites under uniaxial tension. The resulting composites with a filling of 10 and 30 vol. % had high strength and deformation properties. Composite powders have been successfully tested in 3D printing by selective laser sintering, warping and shrinkage of parts were not observed.

Key words: ultra-high molecular weight polyethylene, in-situ polymerization, selective laser sintering, double-layer polymer coat

Для цитирования:

Гусаров С.С., Кудинова О.И., Рывкина Н.Г., Маклакова И.А., Ладыгина Т.А., Новокшонова Л.А. Композиционные материалы на основе Al_2O_3 с двухслойным полимерным покрытием из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэтилена: синтез, свойства и переработка 3D печатью методом селективного лазерного спекания. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 4. С. 3–7. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.1.

For citation:

Gusarov S.S., Kudinova O.I., Ryvkina N.G., Maklakova I.A., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. Composite materials based on Al_2O_3 with a two-layer polymer coating of ultra-high molecular weight polyethylene and polyethylene: synthesis, properties and processing by 3D printing by selective laser sintering. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 3–7. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.1.

ВВЕДЕНИЕ

Аддитивные технологии (технологии послойного синтеза) позволяют изготавливать изделия сложной формы с точным объемным воспроизведением в соответствии с заданной компьютерной моделью. Одной из разновидностей является технология 3D-печати методом селективного лазерного спекания (СЛС), в которой используют порошковые материалы различной природы [1, 2]. Из полимеров используют полиамиды, полиуретан, редко применяют полипропилен (ПП) и полиэтилен (ПЭ), порошки сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и композитов на его основе находятся только на стадии разработки [3, 4]. Порошки должны отвечать достаточно жестким требованиям по размеру и форме частиц, теплофизическим, оптическим, реологическим и другим характеристикам. Предпочтительный размер частиц до $90\ \mu m$, форма – близкая к сферической, что обеспечивает текучесть (сыпучесть) порошка [4–7]. Для повышения монолитности полимерных изделий необходимо обеспечить полное спекание

частиц в слое порошка, чему способствует низкая вязкость расплава. Текучесть полиолефинов повышается снижением молекулярной массы, либо введением в их состав сомономеров [8, 9]. Монолитность также обеспечивает наличие значительного температурного диапазона спекания, так называемое «окно спекания» [3]. При печатании методом СЛС возникает усадка и коробление изделий, в том числе, из-за релаксации напряжения внутри изготовленной детали вследствие неравномерной кристаллизации, поэтому предпочтение отдается полимерам с низкой степенью кристалличности [10].

Для СВМПЭ характерны высокая вязкость расплава, небольшое окно спекания и большой ($> 150\ \mu m$) размер насцентных частиц, что приводит к пористости напечатанных методом СЛС деталей. Монолитность изделий повышают оптимизацией режимов процесса спекания [11], использованием полимерных смесей СВМПЭ с ПЭ [12], а для улучшения сыпучести порошки СВМПЭ термически обрабатывают или добавляют к ним сферические неорганические наполнители [4].

Перспективным путем для создания порошковых полимерных композитов с требуемыми для СЛС печатными параметрами является технология полимеризационного наполнения (ПН), разработанная в ИХФ РАН, согласно которой полимер синтезируется в виде покрытия на поверхности активированных катализатором частиц наполнителя, а форма частиц композита повторяет форму частиц наполнителя. Этим методом получены композиционные материалы с наполнением до сверхвысокого, сочетающие функциональные свойства с высокими прочностными показателями [13, 14].

В данной работе с целью модификации свойств СВМПЭ матрицы синтезированы порошки композитов (ПНК) на основе сферических частиц Al_2O_3 с двухслойным покрытием из СВМПЭ и ПЭ пониженной молекулярной массы (ММ), а также с однослойными покрытиями из СВМПЭ и из ПЭ. Исследовано влияние состава матрицы и степени наполнения на комплекс свойств композитов. Синтезированные порошки ПНК испытаны в 3D печати по технологии СЛС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве наполнителя ПНК использовали корундовые сферы из Al_2O_3 марки CorAl+ со средним размером 20 мкм, что должно обеспечить требуемые при 3D печати методом СЛС реологические свойства порошков. Поверхность частиц активировали соединением переходного металла VCl_3 , затем проводили синтез в среде *n*-гептана, ММ полиэтилена регулировали водородом. Были синтезированы композиты с СВМПЭ - Al_2O_3 /СВМПЭ (ПНК 1) и с ПЭ - Al_2O_3 /ПЭ (ПНК 2). Композиты с двухслойным полимерным покрытием - Al_2O_3 /СВМПЭ/ПЭ (ПНК 3) и Al_2O_3 /ПЭ/СВМПЭ (ПНК 4) получали в процессе двухстадийной последовательной полимеризации. Первым в присутствии H_2 синтезировали ПЭ, а СВМПЭ синтезировали на второй стадии, и он являлся прослойкой между поверхностью наполнителя и внешним слоем из ПЭ (ПНК 3), при синтезе ПНК 4 был обратный порядок стадий. Низкомолекулярный ПЭ должен повысить текучесть композита.

Среднюю молекулярную массу полимерной матрицы определяли вискозиметрическим методом в декалине при 135 °С, и рассчитывали по уравнению Margolies: $M_w = 5,37 \cdot 10^4 [\eta]^{1,49}$. Морфологию насцентных частиц композитов исследовали на электронном сканирующем микроскопе «Prisma E» (SEM). Теплофизические свойства ПНК исследовали на сканирующем калориметре «Netzsch» DSC-204 F1 со скоростью нагрева и

охлаждения 10 °С/мин в диапазоне от -130 до +170 °С в токе аргона. Образцы для исследования прочностных характеристик при одноосном растяжении и динамических механических свойств композитов готовились прессованием при температуре 190 °С и давлении 10 МПа. Динамический механический анализ (ДМА) материала проводили на анализаторе «Netzsch» DMA 242 C/1/F при частоте колебаний $f = 1$ Гц и температурном интервале от -160 до +160 °С. Испытание прочностных характеристик при одноосном растяжении проводили по ГОСТ 11262 на разрывной машине «J Instruments T5K».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные методом полимеризационного наполнения (*in situ*) композиты представляли собой отдельные частицы размером 20-90 мкм, форма которых повторяла форму частиц наполнителя (Рис. 1).

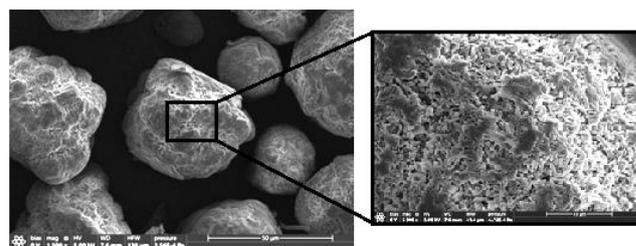


Рис. 1. СЭМ изображения насцентных частиц синтезированных композитов Al_2O_3 /СВМПЭ/ПЭ (ПНК 3), содержание Al_2O_3 30 масс. %

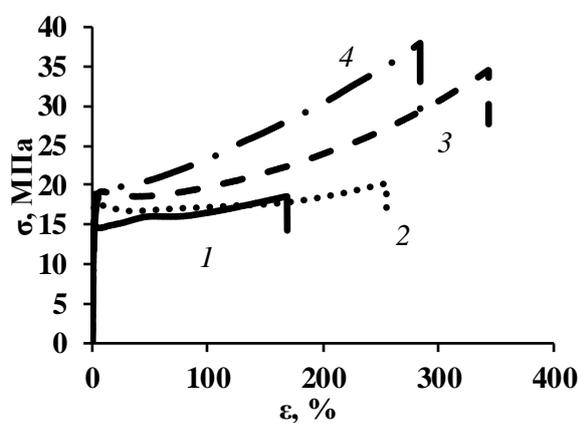
При получении двухслойных композитов синтез СВМПЭ и ПЭ проходит на отдельных этапах последовательного двухстадийного процесса. На эндотермах плавления насцентных порошков композитов типа Al_2O_3 /СВМПЭ/ПЭ присутствует один узкий пик вследствие небольшой разницы в температурах плавления (5-7 °С) и одинаковой структуры полимеров. При втором плавлении композитов температура снижается на 2-7 °С в зависимости от состава ПНК (табл. 1), т.е. «окно спекания» насцентных порошков шире, чем после их переплава, что важно при 3D печати методом СЛС.

Динамический модуль потерь (E'') в области α -релаксации, которую относят к межкристаллической подвижности и запутанности молекул в аморфной фазе полимеров [15], зависит от состава ПНК и ММ полимера (табл. 1). В двухслойных (Al_2O_3 /СВМПЭ/ПЭ) композитах (4) значение E'' выше относительно E'' СВМПЭ, ПНК 1 и ПНК 2, их пластичность при одноосном растяжении также повысилась относительно ПНК Al_2O_3 /СВМПЭ, как будет показано ниже.

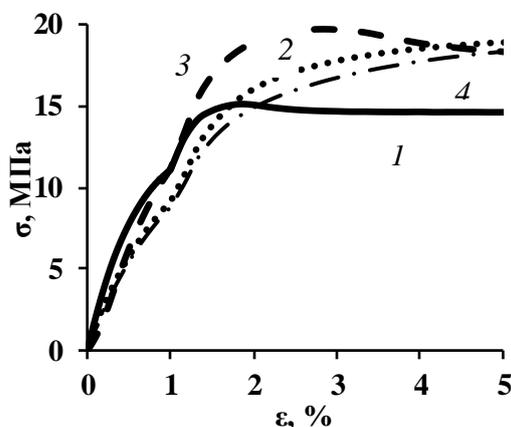
Таблица 1
Температура 1-го и 2-го плавления, модуль потерь и пиковая температура в области α -релаксации ПКМ

№	Состав	ϕ	Плавление		ДМА, пик α -релаксации	
			$t_{пл1},$ °C	$t_{пл2},$ °C	$E',$ МПа	$t,$ °C
1	СВМПЭ	0	146	138	82	66,6
2	ПНК 1	0,30	143	135	176	58,6
3	ПНК 2	0,36	137	133	248	68,5
4	ПНК 3	0,32	142	134	276	66,9

Примечание: ММ СВМПЭ=2·10⁶ г/моль, ММПЭ=8·10⁴ г/моль, в ПНК 3 СВМПЭ:ПЭ=77:23 (масс. %)



а)



б)

Рис. 2. Влияние состава ПНК на деформационно-прочностные характеристики композитов при одноосном растяжении: 1 – ПНК 1 ($\phi=0,3$); 2 – ПНК 3 ($\phi=0,3$); 3 – ПНК 3 ($\phi=0,1$); 4 – ПНК 4 ($\phi=0,1$); 2 и 3 – СВМПЭ:ПЭ=75:25 (масс. %); 2, 3 и 4 – ММ ПЭ=3,2·10⁵ г/моль

Композиты ПНК 1 с наполнением ~30 об. % растягивались однородно, без образования шейки (1). При добавлении внешнего слоя ПЭ у композитов ПНК 3 повышалась деформация, и изменялся характер растяжения – появлялся предел текучести, и образовывалась шейка (2). При снижении содержания наполнителя с ~30 (2) до ~10 об. % (3) в композитах ПНК 3 уменьшился модуль упругости E ~ на 15%, вырос предел прочности σ_{pp} (с 20 до 35 МПа) и удлинение $\epsilon_{p,p}$ (с 250 до 340%) при разрушении. Порядок расположения полимерных слоев меняет характер растяжения композитов. При внешнем слое из ПЭ на частицах композита ПНК 3 на графике деформации присутствует предел текучести (3). При обратной последовательности полимерных слоев (ПНК 4) предел текучести

отсутствует, а сам композит обладает меньшей пластичностью (4), подобные результаты были получены ранее в нашей работе [17].

Печать изделий методом SLS из порошков синтезированных композитов проводили на 3D-принтере EOS Formiga P100B (Швейцария). Для улучшения поглощения лазерного излучения порошки композитов механически смешивали с сажей (3 масс. %). Напечатанные из ПНК детали сохраняют прочность и форму (рис. 3).

Благодаря наличию наполнителя Al_2O_3 (~ 70 масс. %), повысившего теплоустойчивость материала, и равномерному распределению полимера в композите, полученном методом полимеризационного наполнения, у деталей отсутствуют коробление и усадка материала, возникающие в результате

локальных перегревов и неравномерной кристаллизации полимера во время печати [12, 18].

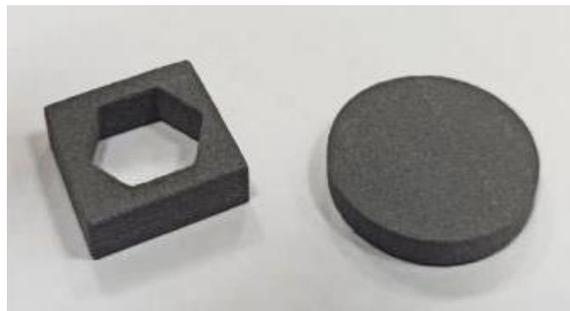


Рис. 3. Напечатанные на 3D принтере по методу СЛС детали из порошков ПНК

ВЫВОДЫ

Установлено, что состав полимерной матрицы в композитах Al_2O_3 /СВМПЭ/ПЭ с 2-хслойным покрытием и порядок расположения слоев на частице Al_2O_3 влияют на прочностные характеристики материалов при одноосном растяжении и характер растяжения. Композиты имеют повышенную теплостойкость, высокие деформационно-прочностные свойства, реологические характеристики порошков соответствуют требованиям СЛС печати. Напечатанные на 3D-СЛС принтере образцы сохраняют форму, усадка и коробление в процессе печати отсутствуют.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № FFZE-2022-0009.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Tan H.W., Choong Y.Y.C., Kuo C.N., Low H.Y., Chua Ch.K. Prog. in Mat. Sci. 2022. V. 127. P. 100945. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2022.100945.
2. Gu D.D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Inter. Mat. Rev. 2012. V. 57. P. 133–164. DOI:10.1179/1743280411Y.0000000014.
3. Brighenti R., Cosma M.P., Marsavina L., Spagnoli A., Terzano M. J. Mater. Sci. 2021. V. 56. N 2. P. 961–998. DOI: 10.1007/s10853-020-05254-6.
4. Zhu X., Yang Q. Plastics Rubber and Comp. 2020. V. 49. P. 1–11. DOI: 10.1080/14658011.2020.1718321.
5. Ziegelmeier S., Panagiotis C., Wöllecke F., Tuck C.J. J. of Mat. Processing Tech. 2015. V. 215. P. 239–250. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2014.07.029.
6. Goodridge R.D., Tuck C.J., Hague R.J.M. Progress in Materials Sci. 2012. V. 57. P. 229–267. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.04.001.
7. Blümel C., Sachs M., Laumer T., Winzer B., Schmidt J., Schmidt M., Peukert W., Wirth Kari-Ernst. Rapid Prototyping J. 2015. V. 21. P. 697–704. DOI: 10.1108/RPJ-07-2013-0074.
8. Ushakova T.M., Starchak E.E., Gostev S.S., Grinev V.G., Krasheninnikov V.G., Gorenberg A.Ya., Novokshonova L.A. Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. P. 66–71. DOI: 10.1134/S1990793120030124.
9. Yang C., Huawei Z., Mei L., Pengbo L. J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 123. P. 945–953. DOI:10.1002/app.38374.
10. Yannick L.W., Proes F., Imgrund P., Luinstra G.A. Macromol. Mater. Eng. 2021. V. 306. DOI: 10.1002/mame.202100477.
11. Song C., Huang A., Yang Y., Xiao Z., Yu Jia-kuo. Rapid Prototyping J. 2017. V. 23. P. 1069–1078. DOI: 10.1108/RPJ-09-2015-0119.
12. Wencke Y.L., Luinstra G.A., Duchateau R., Proes F., Imgrund P., Evenson J., Emmelmann C. European Pol. J. 2021. V. 163. P. 5–8. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.110936.
13. Ryvkina N.G., Nezhnyi P.A., Kudinova O.I., Chmutin I.A., Grinev V.G., Novokshonova L.A. Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. N 5. P. 831–837. DOI: 10.1134/S1990793119050105.
14. Grinev V.G., Krasheninnikov V.G., Zabolotnov A.S., Ladygina T.A., Brevnov P.N., Novokshonova L.A., Berlin A.A. Pol. Sci. Ser. D. 2018. V. 11. N 2. P. 202–208. DOI: 10.1134/S1995421218020089.
15. Ferreira E.H.C., Fehine G.J.M. J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. DOI: 10.1002/app.49604.
16. Kumar A., Choudhary V., Khanna R., Tripathi S.N., Ikram-UI-Hag M., Sahaiwalla V. J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. P. 1–11. DOI: 10.1002/app.43389.
17. Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Ushakova T.M., Grinev V.G., Ladigina T.A., Glutseva N.M., Kudinova O.I., De Boer S. J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. P. 577–583. DOI: 10.1002/app.11186.
18. Goodridge R.D., Hague R. J.M., Tuck Ch. J. J. Mat. Proc. Technology. 2010. V. 210. P. 72–80. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2009.08.016.

*Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 01.11.2023*

*Received 05.06.2023
Accepted 01.11.2023*