

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.6.10>

УДК 678.742.3

ІСКАНДАРОВ Р. Ш., СОВА Н. В., САВЧЕНКО Б. М.,
П'ЯТНИЧУК І. І., ТАТАРЕНКО В. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

АДИТИВНЕ ФОРМУВАННЯ ВУГЛЕКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ L-ПОЛІЛАКТИДУ

Мета. Встановлення раціональних параметрів процесу адитивного формування композитів на основі полілактиду, наповненого вуглецевим волокном.

Методика. Міцність та відносне видовження при розриві для всіх досліджуваних зразків визначали за ISO 527. Модуль пружності при розтягу – за ASTM D638-10, густину зразків - за PN-EN ISO 1183, мікроскопічні дослідження – за ASTM E2015 - 04(2014). Випробування на ударний згин за Шарпі ISO 179 та ASTM D256. Метод випробування на прогин ISO 178 та ASTM D 790.

Результати. Встановлено раціональні режими адитивного формування вуглекомполімерів на основі PLLA. Композити з вуглецевим волокном володіють значно більшими значеннями модуля пружності на згин та розтяг порівняно з вихідним L-полілактидом, що зумовлено ефектом армування полімерної матриці волокнистим компонентом. Однак, готові вироби, отримані адитивним формуванням з вуглекомполімерів на основі полілактиду, володіють нижчою ударною в'язкістю та міцністю при розриві, що ймовірно, пов'язано з тим, що вуглецеві волокна короткі (50-60 мкм) та проявляється ефект кавітації для вуглекомполімерів.

Наукова новизна. Встановлено появу ефекту кавітації для вуглекомполімерів, що зумовлено орієнтаційним витягуванням волокнонаповненої полімерної суміші при формуванні моноліти. Ефект кавітації зберігається і при адитивному формуванні виробів з вуглекомполімерів внаслідок проходження орієнтаційного витягування суміші на виході з сопла принтеру, хоча і в меншій мірі.

Практична значимість. Встановлено можливість регулювати густину та фізико-механічні властивості виробів з вуглекомполімерів, отриманих методом адитивного формування. Підбір раціональних значення коефіцієнту екструзії та напрямку укладання шарів при адитивному формуванні дозволяє створювати вироби з потрібним комплексом властивостей.

Ключові слова: L-полілактид (PLLA), вуглецеве волокно, адитивне формування, орієнтація волокон, питома міцність.

Вступ. В даний час для отримання виробів з полімерних матеріалів все більшої популярності набирає, так зване, адитивне виробництво або 3D-друк [1]. Завдяки адитивним технологіям стало можливим отримувати об'єкти будь-якого ступеня складності і геометрії, і при цьому в разі скоротити тривалість циклу від ідеї до конкретного виробу, трудоемкість, матеріаломісткість і енергоємність, забезпечити екологічно чисте виробництво. 3D-технології все більше впроваджуються в різні галузі промисловості [2]. У світі на 3D принтерах на даний момент вже виготовляється близько 20% готових виробів, а не прототипів, а до 2020 року, за прогнозами, очікується, що ця цифра досягне 50% [3]

При цьому існуючі на ринку імпортовані полімерні матеріали, пропонувані в основному фірмами - виробниками обладнання, не забезпечують отримання виробів, що витримують істотні навантаження [4]. Вузкий діапазон доступних полімерних матеріалів для 3D-друку конструкційних виробів не тільки в Україні, а й у світі істотно обмежує застосування адитивних технологій, що призводить до неможливості використання в достатній мірі технологічних переваг нового цифрового виробництва для виготовлення конкурентних зразків сучасної техніки. Дослідницька робота в напрямку особливостей застосування полімерних матеріалів в адитивних технологіях залишається дуже обмеженою і стосується в

основному АБС-пластику і полілактиду [5], вироби з яких використовуються в якості демонстраційних зразків, а не в якості функціональних робочих деталей. Перспективним для застосування в FDM-технології (метод пошарового нанесення розплавленої полімерної нитки) є вуглецево-наповнені полімерні матеріали на основі, в даному випадку PLLA [6], який поєднує високу термостійкість, механічну міцність, хімічну стабільність, радіаційну стійкість, біологічну сумісність і є перспективними для використання в машинобудуванні, аерокосмічній, автомобільній, електронній і медичній промисловості [7-8].

Постановка завдання. Метою даної роботи було встановлення раціональних режимів адитивного формування вуглекомполімерів на основі PLLA та їх впливу на фізико-механічні властивості сформованих виробів.

Результати дослідження. Для досліджень було використано мононитку PLLA та PLLA-CCF виробництва компанії Monofilament [9]. Мононитка PLLA-CCF містить у своєму складі 10% мас. ультракороткого подрібненого вуглецевого волокна. Поверхня шершава, з нерівностями (рис.1).

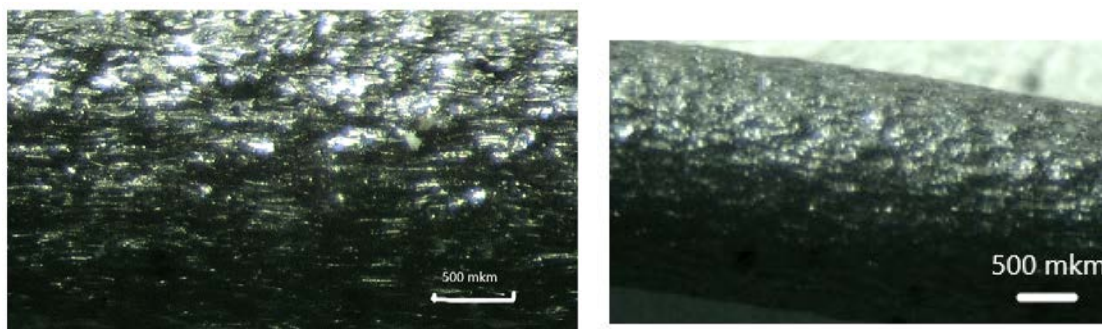


Рис.1. Мікрофотографії поверхні мононитки PLLA-CCF у відбитому світлі

З мікрофотографій видно, що в процесі формування мононитки PLLA-CCF проходить орієнтації вуглецевих волокон вздовж напрямку екструзії (рис.2).

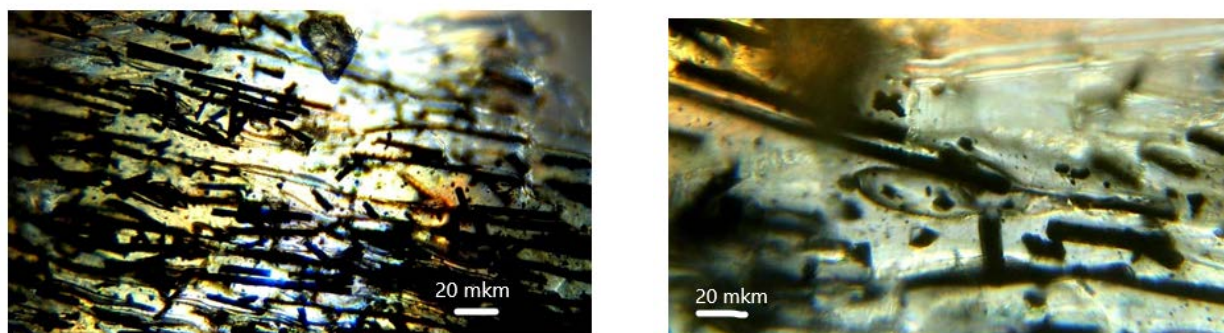


Рис.2. Мікрофотографії повздовжнього зрізу мононитки PLLA-CCF на просвіт

Стандартні зразки для дослідження були отримані шляхом лиття під тиском та адитивним формуванням. Лиття стандартних зразків здійснювали на лабораторній настільній

литтєвій машині при 230°C. Сировиною для лиття слугувала подрібнена мононитка PLLA та PLLA-CCF.

Для отримання стандартних зразків методом адитивного формування, попередньо визначали основні фізичні та реологічні показники монониток – густину та показник текучості розплаву (табл.1), оскільки правильне налаштування параметрів адитивного формування сильно залежить від вихідних властивостей полімерних монониток.

$$\rho_{\text{сум}} = x_1\rho_1 + x_2\rho_2 \quad (1) [10]$$

де x_1 – масова частка полілактиду; ρ_1 – густина полілактиду, кг/м^3 ; x_2 – масова частка вуглецевого волокна; ρ_2 – густина вуглецевого волокна, кг/м^3 .

Таблиця 1.

Властивості нитки, що використовувалась для адитивного формування

№	Властивості	Мононитка	
		PLLA	PLLA-CCF
1	Густина, кг/м^3 , (розрахована за формулою (1))	-	1305
2	Густина, кг/м^3 (гідростатичне зважування)	1250	1080
3	ПТР, г/10 хв (190°C, 2,16 кг)	4,25	5,56

Встановлено, що значення густини мононитки PLLA-CCF виміряне методом гідростатичного зважування на 17% нижче за значення густини, розраховане за формулою для суміші. Така особливість зумовлена явищем кавітації, яка відбувається при орієнтації неоднорідного за складом розплаву в процесі отримання мононитки (рис.3).

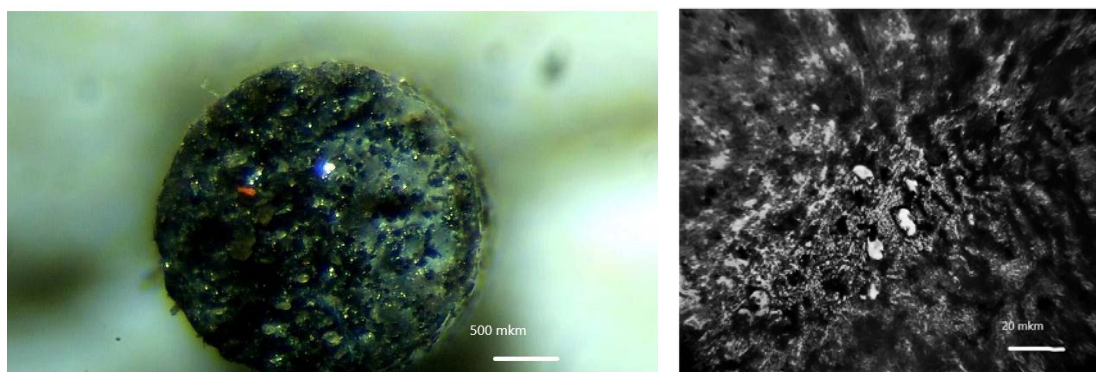


Рис.3. Мікрофотографії поперечного перерізу мононитки PLLA-CCF

Відбувається утворення мікропор (білі плями на фото (рис.3)), що знижує кінцеву густину мононитки. Дану особливість вуглекомполімерів потрібно враховувати при налаштуванні параметрів адитивного формування, зокрема коефіцієнту екструзії.

Стандартний зразок, виготовлений адитивним формуванням, був змодельований за допомогою комп'ютерної програми Solid Works. Програмне забезпечення з підтримкою дизайну (CAD) (Solid Works 2016, Dassault Systemes, Waltham, MA) США). Геометрія зразка була визначена ASTM D638-10 як геометрія типу I. Змодельований зразок експортувався з Solid Works як файл стандартної мови Tessellation (STL) та імпортований у відповідний слайсер Simplify 3D. Для адитивного формування стандартного зразка було використано 3D принтер Flashforge Creator Pro (США). G-код для деталей, надрукованих на Creator Pro, створювалися за допомогою програмного забезпечення Simplify 3D (Simplify 3D, David Braam, Ultimaker, Ліцензія на програмне забезпечення LGPLv3).

Під час друку за допомогою Creator Pro використовувались такі змінні управління принтером – табл.2.

Таблиця 2.

Параметри адитивного формування стандартних зразків для випробування

№	Параметри адитивного формування	Значення
1	Висота шару, мм	0,2
2	Шаблон заливки	45/-45
3	Ступінь заповнення, %	100
4	Кількість шарів верхньої оболонки	2
5	Кількість шарів нижньої оболонки	2
6	Кількість шарів в боковій оболонці	4
7	Температура екструдера, °C	215-220
8	Температура столу, °C	80
9	Швидкість друку, мм/с	40-60
10	Коефіцієнт екструзії (подачі)	1,0-1,3

Властивості стандартних зразків для випробування, отриманих різними способами, наведені в табл.3 та табл.4.

Таблиця 3.

Фізико-механічні властивості зразків, отриманих методом лиття під тиском

№	Властивості	Зразки, отримані литтям під тиском	
		PLLA	PLLA-CCF
1	Міцність при розриві, МПа	53,2	73,0
2	Відносне видовження при розриві, %	5,5	3,5
3	Модуль пружності при розриві, МПа	2543,0	4231,0
4	Модуль пружності при згині, МПа	2975,0	4539,0
5	Ударна в'язкість, кДж/м ²	31,0	29,0
6	Питома міцність, кН·м/кг	43,0	63,0
7	Густина, кг/м ³	1230	1160
8	ПТР, г/10 хв	4,5	5,6

Для зразка PLLA-CCF спостерігається суттєве зростання міцності на розрив – на 40%, що зумовлене армуючою дією вуглецевого волокна, не зважаючи на його невелику довжину (50-60 мкм), відповідно відбувається зниження відносного видовження при розриві на 37%. Модуль пружності при розриві та згині суттєво зростають на 66% та 53% відповідно, що є найбільш важливою характеристикою, яка досягається армуванням волокнистим наповнювачем. Ударна в'язкість знижується на 8% завдяки зростанню жорсткості, зумовленої армуванням. Показник питомої міцності (E), розрахований за формулою (2):

$$E = \sigma / \rho, [\text{кН} \cdot \text{м} / \text{кг}] \quad (2)$$

де σ – міцність при розриві, $\text{кН} / \text{м}^2$; ρ – густина, $\text{кг} / \text{м}^3$, теж зростає з 43 до 64.

Густина литевих зразків PLLA-CCF складає $1,16 \text{ г} / \text{см}^3$ і на 6% менше від вихідного PLLA, що ймовірно пов'язано з кавітаційним ефектом. При виготовленні стандартних зразків методом адитивного формування використовували різні коефіцієнти подачі матеріалу (коефіцієнт екструзії), для компенсації густини мононитки PLLA-CCF.

Таблиця 4.

Фізико-механічні властивості зразків, отриманих адитивним формуванням

№	Властивості	Зразки, отримані адитивним формуванням при напрямі орієнтації шарів заповнення 45/45° та різних коефіцієнтах екструзії							
		PLLA				PLLA-CCF			
		1,0	1,1	1,2	1,3	1,0	1,1	1,2	1,3
1	Міцність при розриві, МПа	57	60	69	72	46	58	64	70
2	Відносне видовження при розриві, %	4,0	5,5	7,0	7,0	3,0	5,5	5,8	6,8
3	Модуль пружності при розриві, МПа	2235	2308	2374	2404	4215	4321	4396	4412
4	Модуль пружності при згині, МПа	2562	2589	2607	2612	4338	4379	4405	4419
5	Ударна в'язкість, $\text{кДж} / \text{м}^2$	23,7	24,1	24,5	24,6	8,6	9,0	9,5	9,8
6	Питома міцність, $\text{кН} \cdot \text{м} / \text{кг}$	48,0	49,0	56,0	58	40	49	53	57
7	Густина, $\text{кг} / \text{м}^3$	1180	1220	1240	1250	1150	1180	1210	1220

Міцність при розриві для вихідного PLLA зростає від 57 до 72 МПа при збільшенні коефіцієнту екструзії, що пов'язано з більш повним заповненням проміжків між шарами та орієнтацією макромолекул при адитивному формуванні. Для зразків PLLA-CCF спостерігається нижче значення міцності при розриві, порівняно з PLLA, що ймовірно пов'язане з кавітаційними ефектами при адитивному формуванні. Відносне видовження знижується для PLLA-CCF порівняно з PLLA. Модуль пружності при розриві та згині суттєво зростає, ударна в'язкість знижується, внаслідок явища кавітації, викликаного наявністю волокнистого наповнювача в композиті. Питома міцність для обох зразків майже співпадає при коефіцієнті екструзії 1,3. Густина для PLLA зростає зі зростанням

коефіцієнту екструзії, а для PLLA-CCF – значення густини нижче за теоретично розраховане за формулою (1), що є результатом кавітаційного спінування. Проте, кавітаційні ефекти для PLLA-CCF не впливають на модуль пружності при згині та розтягу, що значно перевищує відповідні значення для PLLA (на 50%).

Висновки. Встановлено раціональні режими адитивного формування вуглекомполімерів на основі PLLA – висота шару 0,2 мм, температура екструзії 220°C, швидкість друку 60мм/с, коефіцієнт екструзії 1,3. Досліджено властивості PLLA-CCF в залежності від умов та параметрів адитивного формування. Виявлено кавітаційний ефект для вуглекомполімерів, як у вигляді мононитки так і у вигляді стандартних зразків, отриманих литтям під тиском та адитивним формуванням. Композити з вуглецевим волокном володіють значно більшими значеннями модуля пружності на згин та розтяг (4405 МПа та 4396 МПа відповідно), порівняно з вихідним L-полілактидом (2612 МПа та 2404 МПа відповідно). Але через те, що волокна короткі (50-60 мкм) та проявляється ефект кавітації, знижується ударна в'язкість виробів з вуглекомполімерів. Шляхом регулювання коефіцієнту екструзії при адитивному формуванні можливо регулювати густину готових виробів та їх фізико-механічні властивості.

Література

1. Gibson I, Rosen D, Stucker B. Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing. New York, NY: Springer, 2015.
2. Liu Z., Lei Q., Xing S. Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbonfiber-based PLA composites fabricated by FDM. Journal of Materials Research and Technology. 2019. №8(5). P.3741 - 3751.
3. Arao Y., Fujiura T., Itani S., Tanaka T. Strength improvement in injection-molded jute-fiber-reinforced polylactide green-composites. Composites Part B: Engineering. 2015. Volume 68, P. 200-206.
4. Material Matters ALDRICH materials science. Volume 11, Number 2. <https://www.sigmaldrich.com/materials-science/learning-center/material-matters.html>.
5. Es-Said OS, Foyos J, Noorani R, Mendelson M, Marloth R, Pregger BA. Effect of Layer Orientation on Mechanical Properties of Rapid Prototyped Samples. Materials and Manufacturing Processes. 2000;15:107-22.
6. Roberson D.A., Torrado Perez A.R., Shemelya C.M., Rivera A., MacDonald E., Wicker R.B. Comparison of stress concentrator fabrication for 3D printed polymeric Charpy impact test specimens. Additive Manufacturing. 2015;7:1-11.119
7. Vega V., Clements J., Lam T., Abad A., Fritz B., Ula N., et al. The Effect of Layer Orientation on the Mechanical Properties and Microstructure of a Polymer. Journal of Materials Engineering and

References

1. Gibson I, Rosen D, Stucker B. Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing. New York, NY: Springer, 2015.
2. Liu Z., Lei Q., Xing S. Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbonfiber-based PLA composites fabricated by FDM. Journal of Materials Research and Technology. 2019. №8(5). P.3741 - 3751.
3. Arao Y., Fujiura T., Itani S., Tanaka T. Strength improvement in injection-molded jute-fiber-reinforced polylactide green-composites. Composites Part B: Engineering. 2015. Volume 68, P. 200-206.
4. Material Matters ALDRICH materials science. Volume 11, Number 2. <https://www.sigmaldrich.com/materials-science/learning-center/material-matters.html>.
5. Es-Said OS, Foyos J, Noorani R, Mendelson M, Marloth R, Pregger BA. Effect of Layer Orientation on Mechanical Properties of Rapid Prototyped Samples. Materials and Manufacturing Processes. 2000;15:107-22.
6. Roberson D.A., Torrado Perez A.R., Shemelya C.M., Rivera A., MacDonald E., Wicker R.B. Comparison of stress concentrator fabrication for 3D printed polymeric Charpy impact test specimens. Additive Manufacturing. 2015;7:1-11.119
7. Vega V., Clements J., Lam T., Abad A., Fritz B., Ula N., et al. The Effect of Layer Orientation on the Mechanical Properties and Microstructure of a Polymer. Journal of Materials Engineering and

Performance. 2010;20:978-88.

8. Luiz Ferreira R. T., Amatte I. C., Dutra T. A., Bürger D. Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers. Composites Part B: Engineering. 2017. Vol 124, P. 88-100.

9. Monofilament. (<https://monofilament.com.ua/ua/products/inzhinernyeplastiki/kompozitsionnye-materialy-dlja-3d-printera/pla-carbon-fiber>).

10. Johnson G., Massoudi K. M., Rajagopal R. Flow of a fluid—solid mixture between flat plates. Chemical Engineering Science, 1991. Volume 46. P.1713-1723.

Performance. 2010;20:978-88.

8. Luiz Ferreira R. T., Amatte I. C., Dutra T. A., Bürger D. Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers. Composites Part B: Engineering. 2017. Vol 124, P. 88-100.

9. Monofilament. (<https://monofilament.com.ua/ua/products/inzhinernyeplastiki/kompozitsionnye-materialy-dlja-3d-printera/pla-carbon-fiber>).

10. Johnson G., Massoudi K. M., Rajagopal R. Flow of a fluid—solid mixture between flat plates. Chemical Engineering Science, 1991. Volume 46. P.1713-1723.

SOVA NADIYA

ResearcherID: 56685569600
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3550-6135>
Department of Applied Ecology,
technology of polymers and chemical fibers
Kyiv National University of Technologies and Design

ISKANDAROV RUSLAN

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2164-0061>
Department of Applied Ecology, technology of
polymers and chemical fibers
Kyiv National University of Technologies and Design

SAVCHENKO BOHDAN

ResearcherID: 56685269800
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8636-5734>
Department of Applied Ecology, technology of
polymers and chemical fibers
Kyiv National University of Technologies and Design

АДИТИВНЕ ФОРМУВАННЯ ВУГЛЕКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ L-ПОЛІЛАКТИДУ ІСКАНДАРОВ Р. Ш., СОВА Н. В., САВЧЕНКО Б. М., П'ЯТНИЧУК І. І., ТАТАРЕНКО В. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Встановлення раціональних параметрів процесу адитивного формування композитів на основі полілактиду, наповненого вуглецевим волокном.

Методика. Міцність та відносне видовження при розриві для всіх досліджуваних зразків визначали за ISO 527. Модуль пружності при розтягу – за ASTM D638-10, густину зразків - за PN-EN ISO 1183, мікроскопічні дослідження – за ASTM E2015 - 04(2014). Випробування на ударний згин за Шарпі ISO 179 та ASTM D256. Метод випробування на прогин ISO 178 и ASTM D 790.

Результати. Встановлено раціональні режими адитивного формування вуглекомполімерів на основі PLLA. Композити з вуглецевим волокном володіють значно більшими значеннями модуля пружності на згин та розтяг порівняно з вихідним L-полілактоном, що зумовлено ефектом армування полімерної матриці волокнистим компонентом. Однак готові вироби отримані адитивним формуванням з вуглекомполімерів на основі полілактиду володіють нижчою ударною в'язкістю та міцністю при розриві, що ймовірно пов'язано з тим, що вуглецеві волокна короткі (50-60мкм) та проявляється ефект кавітації для вуглекомполімерів.

Наукова новизна. Встановлено появу ефекту кавітації для вуглекомполімерів, що зумовлено орієнтаційним витягуванням волокнонаповненої полімерної суміші при формуванні монолітної. Ефект кавітації зберігається і при адитивному формуванні виробів з вуглекомполімерів внаслідок проходження орієнтаційного витягування суміші на виході з сопла принтеру, хоча і в меншій мірі.

Практична значимість. Встановлено можливість регулювати густину та фізико-механічні властивості виробів з вуглекомполімерів, отриманих методом адитивного формування. Підбір раціональних значення коефіцієнту екструзії та напрямку шарів при адитивному формуванні дозволяє створювати вироби з потрібним комплексом властивостей.

Ключові слова: L-полілактид (PLLA), вуглецеве волокно, адитивне формування, орієнтація волокон, питома міцність.

ADDITIVE MANUFACTURING OF CARBON FIBRE COMPOSITES BASED ON L-POLYLACTIDE

ISKANDAROV R. Sh., SOVA N. V., SAVCHENKO B. M.,
PIATNYCHUK I. I., TATARENKO V. A.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Study of the FFF additive manufacturing process of composite material based on L – polylactide (PLLA) with ultra-short carbon fibers.

Methodology. Tensile strength and elongation at break for all test specimens were determined according to ISO 527. Tensile modulus - ASTM D638-10, specimen density - PN-EN ISO 1183, microscopic examination - according to ASTM E2015 - 04 (2014). Charpy Shock Tests ISO 179 and ASTM D256. Bending test method ISO 178 and ASTM D 790.

Findings. The rational modes of FFF additive manufacturing (AM) of carbon fiber composite based on PLLA was established. Properties of carbon fiber PLLA and unfilled PLLA was determined for AM formed samples and injection molded samples. Carbon fiber composites have significantly higher flexural and tensile module us values compared to the original L-polylactide, which is due to the effect of polymer matrix reinforcement by the fibrous component. However, finished products obtained by AM PLLA carbon composite have a lower impact strength and tensile strength, which is likely to be due to the fact that the carbon fibers are short (50-60 mkm) and have a cavitations effect during injection molding and AM. Density of carbon fiber filled PLLA was lower the theoretically calculated value for filament material as well for injection molded and AM formed samples. Density reduction probably the main cause of impact properties deterioration due to cavity forming around carbon fibers. Density and tensile properties of AM formed samples can be changed by AM slicing parameter – extrusion multiplier.

Originality. Cavitation effect for carbon fiber composites observed for PLLA composite in form AM filament, injection molded parts and AM formed samples. Cavity forming was confirmed by optical microscopy and density measurement. Possible reason for cavity forming is orientation deformation of the fiber in polymer matrix during the formation of the filament. The effect of cavitation also persists in the AM of products from carbon composites due to the passage of the orientation at the exit of the printer nozzle.

Practical value. The possibility of regulating the density and physical and mechanical properties of carbon composite products obtained by the additive manufacturing method has been established. Selection of rational values of the extrusion multiplier and the direction of the layers in the additive molding allows you to create products with the desired complex of properties.

Keywords: L-polylactide (PLLA), carbon fiber, additive manufacturing, fiber orientation, specific strength.