

УДК 691.175.2

ВЛИЯНИЕ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА НА ПРОЧНОСТНЫЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ DLP МЕТОДА 3D-ПЕЧАТИ

Титова С.И. (федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»)

Научные руководители: доцент, кандидат химических наук, Захарова Н.В. (федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»);

научный сотрудник, кандидат химических наук, Возняковский А.А. (федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»)

Введение. В настоящее время существует множество методов 3D-печати, одним из которых является метод цифровой обработки светом (DLP). Этот метод основан на послойном отверждении фотополимерной смолы (ФС) под воздействием света. По сравнению с другими методами 3D-печати, DLP метод позволяет получать изделия с высокой точностью, малой шероховатостью и меньшей усадкой за относительно короткое время. За последние 10 лет DLP 3D-принтеры стали намного дешевле, что сделало их доступными практически для всех. Однако, по сравнению с изделиями, получаемыми методом послойного наложения (FDM) 3D-печати, изделия из ФС характеризуются низкими значениями прочностных характеристик, что не позволяет использовать их во множестве отраслей. Одним из наиболее перспективных способов улучшения их свойств является использование композиционных материалов. Сочетание разнородных веществ (матрицы и наполнителя) приводит к созданию нового материала (композита), свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Варьированием их соотношения можно получать широкий спектр материалов с требуемым набором прочностных и теплофизических свойств. Для улучшения свойств изделий исследователи активно добавляют в полимерные матрицы графеновые наноструктуры, что обусловлено их рекордными характеристиками. Однако, использование графеновых наноструктур не всегда приводит к ожидаемому повышению свойств конечных композитов из-за наличия различных дефектов в графеновых наноструктурах. Целью данной работы является изучение влияния модифицирующих добавок малослойного графена (МГ), полученного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), на прочностные и теплофизические характеристики изделий, изготовленных DLP методом 3D-печати. Актуальность выбранной темы заключается в возможности расширения спектра применения изделий из полимерных композиционных материалов на основе фотополимерных матриц путем повышения их прочностных и теплофизических свойств.

Основная часть. В данной работе в качестве матрицы для создания композитов использовалась фотополимерная смола марки Anusubic (405 нм, прозрачная, Китай), которая по данным производителя состоит из полиуретан акрилата (30-60%), акрилата (10-40%) и фотоинициатора (2-5%). В качестве наполнителя был взят малослойный графен (МГ), полученный в условиях СВС из циклического биополимера крахмала (ч.д.а.) и окислителя нитрата аммония (ч.д.а.) в соотношении 1:1 [1]. Важным преимуществом МГ, синтезированного в условиях СВС, является отсутствие дефектов Стоуна-Уэйлса, практически неизбежных при синтезе другими методами, поэтому использование этого наполнителя позволяет значительно улучшать комплекс прочностных и теплофизических свойств композитов [2]. Модифицирование фотополимерных смол проводилось путем последовательного добавления равномерных порций МГ (0,1 от всего образца) в чистую ФС,

нагретую до 50 °С, при постоянном перемешивании верхнеприводной мешалки (500 об/мин). Концентрация добавок составляла от 0,25 до 4 масс. %, что соответствовало от 0,475 до 7,6 об. %. Полученную суспензию выдерживали в ультразвуковом поле в течение 1 ч (ультразвуковая ванна, 22 кГц) при температуре 50 °С до получения стабильной суспензии, после чего модифицированную фотополимерную смолу охлаждали, помещали в DLP-принтер Anycubic Photon S (Китай) и изготавливали образцы необходимых размеров для дальнейших измерений. Параметры 3D-печати были следующими: длина волны отверждения 405 нм, толщина слоя засветки 50 мкм, время засветки 6 с. Полученные образцы подвергали постобработке с оптимальными условиями ее проведения: сначала проводилась УФ-обработка в течение 1 ч, затем термический отжиг в течение 1 ч при температуре 70 °С. В результате постобработки твердость образцов по Бринеллю повысилась в 2 раза. Измерения твердости по Бринеллю осуществляли на твердомере Метротест ИТБ-3000-АМ (РФ) с использованием стального сферического индентора диаметром 5 мм, нагрузкой 62,5 кгс и выдержкой 120 с, которая не вызывает разрушения образца. Измерения прочности на изгиб проводили на гидравлическом прессе ПМ-МГ4 (РФ) по ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010). Измерения ударной вязкости по Шарпи были получены на маятниковом копере КММ-50 (РФ) по ISO 179-1:210. Измерения теплопроводности проводились по методу лазерной вспышки при 25 °С с использованием установки DFX-200 (USA). В результате модифицирования фотополимерной смолы малослойным графеном и создания полимерных композитов DLP методом удалось повысить твердость и прочность на изгиб в 2 раза, ударную вязкость в 3 раза и теплопроводность при 25 °С в 6 раз при концентрации МГ 2 масс. %. При дальнейшем увеличении концентрации МГ до 4 масс. % происходит ухудшение прочностных и теплофизических характеристик. Частицы МГ, синтезированные в условиях СВС процесса, показали себя как эффективные наполнители, способные значительно повысить комплекс прочностных и теплофизических свойств полимерных композиционных изделий, изготовленных DLP методом 3D-печати. В ходе сравнительного испытания с использованием восстановленного оксида графена было установлено, что отсутствие дефектов Стоуна-Уэйлса значительно повышает эффективность МГ в качестве модифицирующей добавки при создании полимерных композитов.

Выводы. Представленные результаты свидетельствуют о возможностях использования малослойного графена в качестве наполнителя фотополимерной матрицы для повышения ее прочностных и теплофизических свойств. Полученные результаты позволяют рассчитывать на расширения спектра применения изделий, полученных DLP методом 3D-печати, в таких областях, как приборостроение (в качестве материала корпусов).

Список использованных источников:

1. Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Kidalov S. New Way of synthesis of few-layer grapheme nanosheets by the self propagating high-temperature synthesis method from biopolymers // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12, N 4. – ID 657.
2. Voznyakovskii A., Neverovskaya A., Vozniakovskii A., Kidalov S. A Quantitative chemical method for determining the surface concentration of Stone–Wales defects for 1D and 2D carbon nanomaterials // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12, N 5. – ID 883.