

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ SLA 3D-ПЕЧАТИ

В настоящее время в технологии полимерных композиционных материалов (ПКМ) одним из наиболее быстро развивающихся способов получения изделий является 3D-печать. Развитие 3D-технологий способствует появлению более доступных и совершенных материалов. К материалам, распространенным в аддитивном производстве, можно отнести фотополимеры – вещества, изменяющие свои свойства и агрегатное состояние под воздействием УФ-излучения. Многообразие фотополимеров, а также их возможность приобретать нужные свойства доказали свою высокую эффективность в машиностроении, авиакосмической отрасли, промышленном производстве.

Характеристики изделий, полученных с использованием 3D-печати, как и для традиционных методов создания изделий из ПКМ, определяются характеристиками исходных полимеров, а также свойствами частиц модификаторов, различающихся происхождением, размерами, технологией получения. В связи с этим, актуальным в настоящее время является исследование комплекса характеристик изделий, полученных методом 3D-печати на базе фотополимерных смол (прочностные, триботехнические, физико-механические, теплофизические, электрофизические), а также влияние частиц модификаторов на параметры данных характеристик.

Показано, что диэлектрические материалы, такие как полимеры, керамика и фторопласты, обладают электретными свойствами [1]. Электреты – это диэлектрики, обладающие способностью сохранять электрическую поляризацию, вызванную внешним электрическим полем.

Диэлектрическую природу полимеров позволяет исследовать метод термостимулированной деполяризации (ТСД), или электретно-термического анализа [2]. Во многих работах приводятся результаты исследований методом ТСД электретных свойств полимерных материалов, в т.ч., модифицированных наночастицами различной природы и технологии получения. Однако, исследования зарядового состояния ПКМ на основе фотополимерных смол в настоящее время практически отсутствуют.

Целью данной работы является исследование зарядового состояния полимерных композиционных материалов, полученных методом SLA 3D-печати на основе фотополимерных смол.

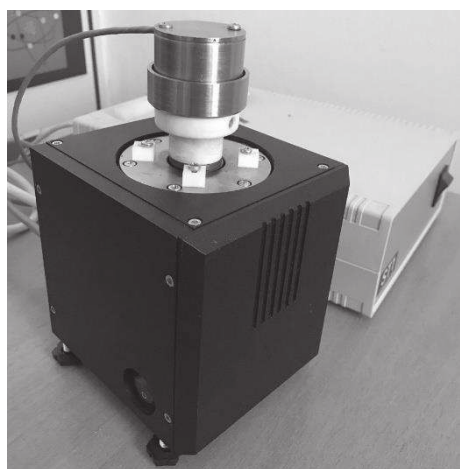
Объектами исследования являлись образцы, полученные методом SLA 3D-печати из фотополимерной смолы Anycubic. Полимер предназначен для печати литьевых форм и может использоваться на производстве. К его преимуществам можно отнести высокую прочность, быстрое затвердевание и хорошую адгезию к печатной платформе [3]. Исследовали также образцы на базе смолы Anycubic, модифицированной графеновыми наноструктурами. Углеродные и графеновые частицы были получены из различного органического сырья (лигнин, целлюлоза, крахмал и др.) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Исследования проводили в соответствии с [2]. Сущность метода ТСД состоит в измерении величины тока, возникающего в полимерной матрице при нагревании вследствие процессов деполяризации, включающих разупорядочение диполей, разрыв ван-дер-ваальсовых и водородных связей, высвобождение носителей заряда из структурных ловушек. Движение носителей зарядов фиксируется в виде спектра ТСД – графика зависимости величины тока от температуры в условиях постоянного нагрева. Метод позволяет выявить ряд особенностей деполяризации и высвобождения избыточного заряда в диэлектриках, благодаря чему становится возможным получить информацию об электрофизических свойствах анализируемого образца в комплексе с его физико-химическими свойствами [4].

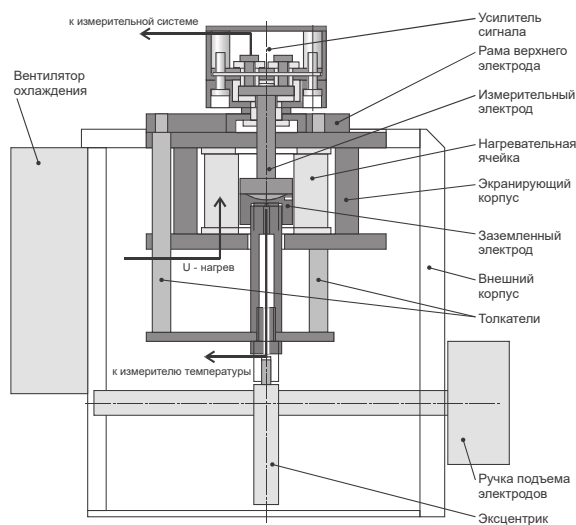
Для оценки зарядового состояния ПКМ применяли установку для измерения термостимулированных токов (ТСТ) ST1 производства ОДО «Микротестмашины» (г. Гомель, Беларусь) [5]. Установка ST1 состоит из 2 блоков: блока электроники и управления и измерительного блока (рисунок 1). Основой измерительного блока является нагревательная ячейка, выполненная керамического материала с нагревательной спиралью, на которую подается постоянное напряжение. Во внутренней полости нагревательной ячейки размещаются два медных электрода, из которых нижний заземлен, а верхний служит для измерения тока деполяризации полимерного образца, помещенного между этими двумя электродами.

В ходе исследований с помощью установки ST1 регистрировали ТСД, возникающий в системе М1-П-М2, где М1 и М2 – металл 1 и 2 (верхний и нижний медные электроды), П – полимер (фотополимерная смола). Нагрев системы М1-П-М2 осуществлялся от 20 °С до 200

°C с постоянной скоростью (5 °C/мин). Полученные спектры представляют собой зависимость величины тока от температуры $TCT=f(T)$.



а



б

Рисунок 1 – Прибор для измерения термостимулированного тока ST1: общий вид (а) и схема устройства (б) измерительного блока

На рисунке 2 представлены TCT спектры исходного образца, полученного методом SLA 3D-печати из фотополимерной смолы Anycubic, а также модифицированной Anycubic + 0,2 % мас. графеновых наноструктур, полученных методом СВС из шихты «70 % мас. целлюлоза – 30 % мас. нитрат аммония».

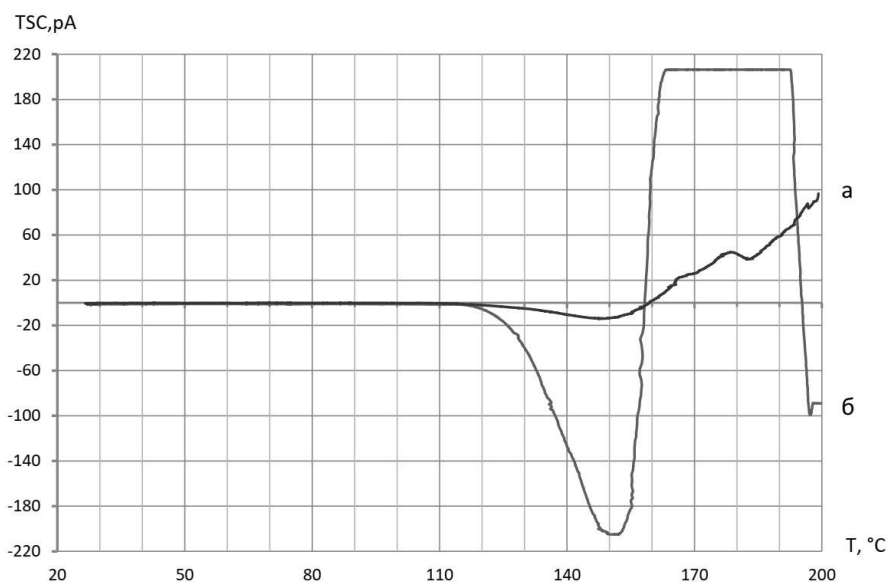


Рисунок 2 – TCT спектры образцов фотополимера: исходного (а), модифицированного (б).

В полученных спектрах наблюдается инверсия токопрохождения и наличие двух областей, характеризующихся движением носителей заряда различного знака: 120 – 160 °С и 160 – 200 °С. Наличие первого пика, возможно, обусловлено плавлением образца и высвобождением носителей заряда из структурных ловушек. Наличие второго пика может быть связано с появлением дополнительных носителей заряда вследствие протекания в фотополимере при повышенных температурах окислительных процессов. Различия в интенсивности ТСТ может указывать на существенное влияние наноразмерных частиц модификатора на электрофизические свойства исследуемой фотополимерной смолы.

Таким образом, установлены температурные диапазоны возникновения ТСТ в ПКМ на основе фотополимерных смол, которые могут быть обусловлены протеканием процессов плавления и окисления полимерной матрицы, сопровождающихся высвобождением носителей заряда. Показано, что введение частиц модификатора увеличивает интенсивность ТСТ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант №Т21РМ-169).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратюк, А.Д. Электретные свойства диэлектриков / А.Д. Кондратюк // Ярославский педагогический вестник. – 1998. – № 3 (15). – С. 109–112.
2. Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов : ГОСТ 25209-82. – Введ. 08.04.82. – Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1982. – 13 с.
3. ANYCUBIC 3D Printing [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.anycubic.com/collections/uv-resin/products/colored-uv-resin-package>. – Дата доступа: 30.01.2023.
4. Кадолич, Ж.В. Электретно-термический анализ как метод идентификации растительных масел / Ж.В. Кадолич, И.Ю. Ухарцева, С.В. Зотов [и др.] // Актуальні проблеми теорії і практики експертизи товарів : матеріали II Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції (м. Полтава, 18–20 березня 2015 року). – 2015. – С. 168–172.
5. ST1 Измеритель термостимулированных токов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://microtm.com/st/st1r.htm#gnrinfo>. – Дата доступа: 30.01.2023.