

Научная статья
УДК 678.7.095.26
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.070

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННОГО ФОТОПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Виктория Богуславовна Ходер¹, Елена Ивановна Кордикова², Галина Николаевна Дьякова³

^{1–3}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹vh58998673194@gmail.com

²kordikova@tut.by

³kravhchn@gmail.com

Аннотация

Рассмотрены результаты исследования композиционного материала на основе фотополимерной смолы Clear Resin V4 (Formlabs) и измельчённых отверждённых отходов с размером частиц 40–50 мкм и содержанием 10 мас. %. Изучено влияние температуры печати (23 и 32 °C) и времени дополнительной обработки ультрафиолетовым (УФ) излучением при температуре 60 °C на упруго-прочностные характеристики и структуру конечного изделия.

Увеличение температуры печати и обработка УФ-излучением улучшает упруго-прочностные свойства при этом выдержка более 75 мин нецелесообразна. Микроскопическим методом установлены дефекты, возникающие при изменении параметров печати. Даны рекомендации по температурным режимам технологического процесса.

Ключевые слова:

аддитивные технологии, фотополимеризация в ванне, лазерная стереолитография, фотополимерные материалы, композиционный материал, предел прочности, упруго-прочностные характеристики, микроструктура

Финансирование:

работа выполнена при поддержке республиканского бюджета в рамках гранта Министерства образования Республики Беларусь на 2024 г. ГБ 24-037.

Для цитирования:

Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Влияние температурных режимов процесса на характеристики композиционного фотополимерного материала для технологии лазерной стереолитографии // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 429–434. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.070.

Original article

THE EFFECT OF PROCESS TEMPERATURE CONDITIONS ON THE CHARACTERISTICS OF COMPOSITE PHOTOPOLYMER MATERIAL FOR LASER STEREOLITHOGRAPHY TECHNOLOGY

Viktoryia B. Khodzer¹, Elena I. Kordikova², Galina N. Dyakova³

^{1–3}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹vh58998673194@gmail.com

²kordikova@tut.by

³kravhchn@gmail.com

Abstract

The article considers the results of a study of a composite material based on Clear Resin V4 photopolymer resin (Formlabs) and crushed cured waste with a particle size of 40–50 microns and a content of 10 wt. %. The influence of printing temperature (23 and 32 °C) and the time of additional treatment with ultraviolet (UV) radiation at a temperature of 60 °C on elastic strength characteristics and the structure of the final product.

Increasing the printing temperature and UV treatment improves the elastic-strength properties, while an exposure time of more than 75 minutes is not advisable. Microscopic methods have been used to identify defects that occur when printing parameters are changed. Recommendations on the temperature conditions of the technological process are given.

Keywords:

additive technologies, photopolymerization in a bath, laser stereolithography, photopolymer materials, composite material, tensile strength, elastic-strength characteristics, microstructure

Funding:

the work was carried out with the support of the republican budget within the framework of a grant from the Ministry of Education of the Republic of Belarus for 2024 GB 24-037.

For citation:

Khoder V. B., Kordikova E. I., Dyakova G. N. The effect of process temperature conditions on the characteristics of composite photopolymer material for laser stereolithography technology // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 429–434. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.070.

Введение

Благодаря быстрому развитию в последние десятилетия промышленного сектора и внедрению инновационных разработок в мире активно обсуждается прохождение процессов четвёртой промышленной революции и их след в различных областях производства, в том числе с применением аддитивных технологий [1]. В первую очередь особое внимание к аддитивному производству обусловлено устоявшейся тенденцией развития и подтверждением ежегодных прогнозов на мировом рынке в промышленных и потребительских областях [2–5].

Мировое исследовательское сообщество, совершив широкий спектр открытий в области материалов, процессов, программного обеспечения и оборудования, расширило области применения аддитивного производства, тем самым обозначив основным направлением развития прямое производство функциональных продуктов конечного назначения [6], что выявило необходимость в разработке новых и модернизации имеющихся материалов в области создания композиционных систем с использованием различного рода наполнителей, в том числе вторичных материалов.

В большом разнообразии имеющихся технологий одним из наиболее перспективных методов производства функциональных изделий является метод лазерной стереолитографии (SLA) [7], что подразумевает под собой послойное фотоотверждение жидкой акрилатной или эпоксиакрилатной смолы при воздействии на неё источника УФ-излучения [8].

В состав композиции могут входить момеры, олигомеры, фотоинициаторы, наполнители и различные виды добавок, при этом каждый из компонентов обеспечивает реологические и физические свойства неотверждённой и физико-механические свойства отверждённой систем. Наличие и массовая доля тех или иных компонентов позволяют получить материалы с улучшенными свойствами, продлить сроки хранения или повлиять на технологические особенности материала, а введение различного рода наполнителей даёт возможность изменить физико-механические, электрические, тепловые и прочие характеристики [8–9].

К основным этапам аддитивного производства методом лазерной стереолитографии относят непосредственно печать изделия, промывку и его постобработку ультрафиолетовым излучением для достижения максимальных характеристик композиции. Основными движущими силами процесса полимеризации на этапах печати и постобработки, помимо облучения УФ-излучением, являются эффект Троммсдорфа и термический автокатализ [10]. Каждое из представленных явлений имеет сложную природу и является важным аспектом эффективного прохождения реакции фотополимеризации. Одним из наиболее эффективных методов регулирования данных явлений в уже готовых фотополимерных системах выступают температурные режимы.

Повышение температуры полимерной системы в результате прохождения реакций фотополимеризации приводит к ускорению движения макромолекул, а наличие дополнительной поступающей тепловой энергии способствует ускорению образования свободных радикалов и сшивки. Однако самопроизвольное ускорение процессов полимеризации выше необходимого может являться причиной появления дефектов и приводить к нарушению образования межслоевых связей. Именно данный фактор обуславливает необходимость изучения влияния температурных режимов на физико-механические характеристики готовых изделий при разработке новых композиционных материалов.

Цель данной работы — исследование влияния температурных режимов процесса лазерной стереолитографии на конечные упруго-прочностные характеристики композиционного материала на основе фотополимерной смолы с добавлением наполнителя в виде измельчённых отходов SLA-технологии.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выступала композиционная система на основе фотополимерной смолы Clear Resin V4 (Formlabs), наполненная отверждёнными и механически измельчёнными отходами от технологического процесса той же смолы с размером частиц 40–50 мкм и содержанием 10 мас. %.

Смешение композиции проводилось механическим методом, путём получения концентрированной суспензии (пасты) через введение наполнителя в соотношении 1:1 и дальнейшего разбавления матричным материалом.

Печать образцов проводили на стереолитографическом принтере Form 2 от Formlabs с толщиной слоя 100 мкм и расположением на рабочей поверхности под углом 45° к трём осям координат. Поддержки образцов настраивались таким образом, чтобы избежать дефектов печати и их влияния на конечный результат эксперимента. Печать проводили в двух режимах: 1) с автоматизированным нагревом до 32°C и 2) в экспериментальном — без нагрева при комнатной температуре (23°C). Однако при оценке результатов следует учитывать фактор саморазогрева композиции при прохождении процесса.

Напечатанные образцы подвергались промывке в камере FormWash изопропиловым спиртом в течение 30 мин. Постобработку УФ-излучением проводили на машине доотверждения FormCure при температуре 60°C в течение 30, 60, 75, 90 и 120 мин.

Для изучения влияния температурных режимов на упруго-прочностные характеристики при растяжении применяли образцы типа 1А по ГОСТ 11262-2017, который соответствует ASTM D638-14, рекомендованному в технической документации производителя Formlabs. Испытания проводили на разрывной машине MTS Critarion 43.504 с автоматической записью данных. За результат экспериментальных исследований принимали среднее арифметическое не менее пяти параллельных измерений.

Структуру полученной композиции исследовали методами визуального анализа и оптической микроскопии на металлографическом микроскопе Altami MET 5C (РФ).

Результаты исследований

Полученные в ходе исследования результаты представлены в виде графиков зависимости предела прочности и модуля упругости отверждённой композиции в зависимости от температуры печати и времени постобработки УФ-излучением при установленной температуре 60°C (рис. 1).

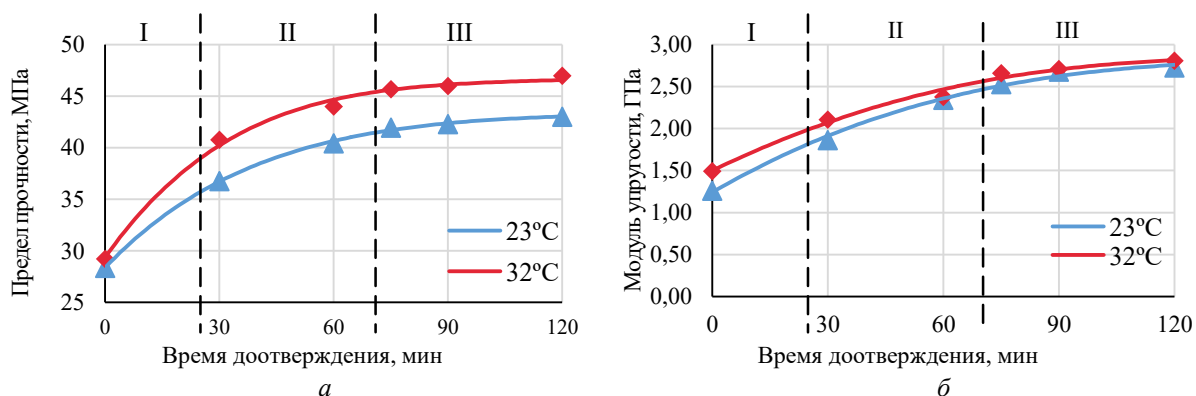


Рис. 1. Графики зависимости предела прочности (а) и модуля упругости (б) от температуры печати и времени ультрафиолетовой обработки при температуре 60°C (пояснения в тексте)

Как следует из рис. 1, графики зависимости упруго-прочностных характеристик от времени дополнительной обработки УФ-излучением при температуре 60°C имеют условное разделение на три зоны: участок активного роста характеристик (зона I), который замедляется после 30 мин

постобработки (зона II) и выходит на условное плато с изменением показателей в диапазоне 1–3 % после 75 мин. Исследование времени дополнительной засветки УФ-излучением показало, что продолжительность постобработки выше 75 мин является малоэффективной и нецелесообразной.

Результаты эксперимента (см. рис. 1) показывают, что печать при повышенной температуре приводит к улучшению упруго-прочностных характеристик. Характер зависимости соответствует тенденции, определённой производителем Formlabs для ненаполненной системы [11], при этом значительное изменение свойств при печати без дополнительного нагрева и с нагревом до 32 °C наблюдается в области 30–60 мин (зона II) для предела прочности (рис. 1а) — на 10 % и в области 0–30 мин (зона I) для модуля упругости (рис. 1б) — на 19 %.

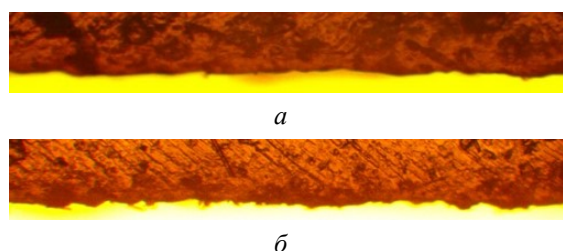


Рис. 2. Поверхность образцов при печати без нагрева (а) и при повышенной температуре 35 °C (б)

Исследование боковой поверхности напечатанных образцов выявило, что при печати с температурой 35 °C наблюдается более выраженная игольчатая шероховатость (рис. 2б).

В ряде образцов, напечатанных при температуре 35 °C, выявлено наличие внутренних дефектов в виде закрытых раковин (рис. 3).

В результате проведения эксперимента отмечено, что данный дефект наблюдается в 2 % образцов, изготовленных при повышенных температурах. Причинами проявления такого эффекта в материале могут являться закипание фотоинициирующего компонента или обрыв цепи

в результате окклюзии при чрезмерно высокой скорости прохождения реакции фотополимеризации в материале, что обуславливается повышением характеристик оптической проводимости при введении наполнителя в систему [12].

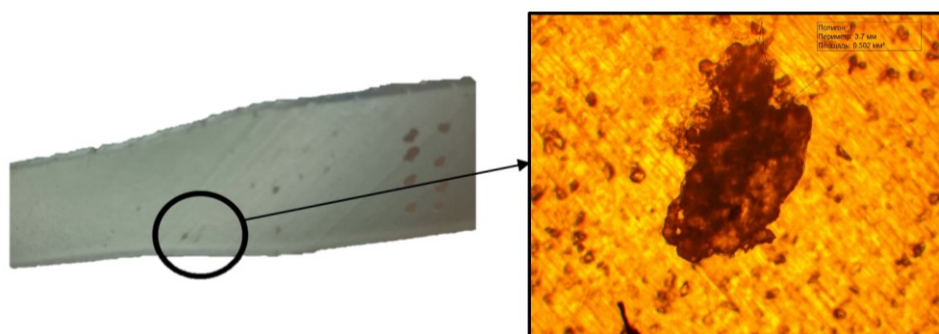


Рис. 3. Дефекты образцов при повышенной температуре печати

Выводы

Определены упруго-прочностные характеристики фотополимерной композиции при различных температурных режимах изготовления образцов и продолжительности постобработки УФ-излучением при установленной температуре.

Показано, что изменение температуры печати с 23 до 32 °C повышает предел прочности и модуль упругости при растяжении материала на 10 и 19 % соответственно, при этом увеличение времени постобработки более 75 мин приводит к незначительному росту физико-механических характеристик (1–3 %) и является неэффективным.

Отмечается, что изменение температурных режимов незначительно сказывается на структуре материала, а печать при повышенных температурах приводит к периодическому появлению дефектов (до 2 %), что несущественно по отношению к значительному повышению физико-механических характеристик.

Для фотополимерной композиционной системы с содержанием наполнителя 10 мас. % оптимальными параметрами технологического процесса в исследуемом диапазоне являются печать при температуре 32 °С и постобработка в течение 75 мин при температуре 60 °С.

Список источников

1. The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0 / U. M. Dilberoglu [et al.] // *Procedia Manuf.* 2017. Vol. 11. P. 545–554.
2. Анализ рынка 3D-печати: глобальный обзор / А. Глава. 2024. 110 с.
3. Токарев Б. Е. Анализ рынка 3D-принтеров: состояние и перспективы // *Практический маркетинг.* 2014. № 3 (205). С. 3–10.
4. Jiménez M., Romero L., Domínguez I. A. Additive manufacturing technologies: An overview about 3D printing methods and future prospects // *Hindawi Complexity.* 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/9656938>.
5. Токарев Б. Е., Токарев Р. Б. Анализ технологий рынка 3D-печати: два года спустя // *Наукovedenie: интернет-журнал.* 2016. Т. 8, № 1. URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/28EVN116.pdf> (дата обращения: 22.02.2024). doi:10.15862/28EVN116.
6. Guo N., Leu M. Additive Manufacturing: Technology, Applications and Research Needs // *Frontiers of Mechanical Engineering.* 2013. Vol. 8 (3). P. 2015–243.
7. Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Наполненные фотополимерные композиции для 3D-печати методом стереолитографии (обзор) // *Труды БГТУ: Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология.* 2022. № 1 (253). С. 27–32.
8. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства. Трёхмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство. М.: Техносфера, 2016. 656 с.
9. Фотоотверждаемые акрилатные композиции (обзор) / И. А. Сарычев [и др.] // *Труды ВИАМ.* 2022. № 9 (115). С. 68–82.
10. Petko F., Świeży A., Ortyl J. Photoinitiating systems and kinetics of frontal photopolymerization processes — the prospects for efficient preparation of composites and thick 3D structures // *Polym. Chem.* 2021. Vol. 12 (32). P. 4593–4612.
11. Zgurlis Z. How Mechanical Properties of Stereolithography 3D Prints are Affected by UV Curing // *Formlabs White Paper.* 2017. 11 p.
12. Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Исследование влияния вязкости композиции на технологические характеристики лазерной стереолитографии // *Технологическая независимость и конкурентоспособность Союзного государства, стран СНГ, ЕАЭС и ШОС: сб. ст. VI Междунар. науч.-техн. конф. «Минские научные чтения — 2023» (г. Минск, 6-8 декабря 2023 г.): в 3 т. Т. 2. Минск: БГТУ, 2023. С. 414–419.*

References

1. Dilberoglu U. M., Gharehpapagh B., Yaman U., Dolen, M. The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0. *Procedia Manufacturing*, 2017, Vol. 11, pp. 545–554.
2. 3D Printing Market Analysis: Global Overview. A. Chapt. 2024, 110 p.
3. Tokarev B. E. Analiz rynka 3D-printerov: sostoyanie i perspektivy [Analysis of the 3D printer market: state and prospects]. *Prakticheskij marketing* [Practical market], 2014, No. 3, pp. 3–10. (In Russ.).
4. Jiménez M., Romero L., Domínguez I. A. Additive manufacturing technologies: An overview about 3D printing methods and future prospects. *Hindawi Complexity*. 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/9656938>.
5. Tokarev B. E., Tokarev R. B. Analiz tehnologij rynka 3D pechati: dva goda spustya [Analysis of 3D printing market technologies: two years later]. *Naukovedenie* [Science Studies], 2016, Vol. 8, No. 1. (In Russ.). Available at: <http://naukovedenie.ru/PDF/28EVN116.pdf> (accessed 22.02.2024). doi:10.15862/28EVN116.
6. Guo N., Leu M. Additive Manufacturing: Technology, Applications and Research Needs. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 2013. Vol. 8, No 3, pp. 2015–243.

7. Khoder V. B., Kordikova E. I., Dyakova H. N. Napolnennye fotopolimernye kompozicii dlya 3D-pechati metodom stereolitografii (obzor) [Filled photopolymer compositions for 3D printing by stereolithography method (overview)]. *Trudy BGTU: Ser. 2, Himicheskie tehnologii, biotehnologii, geoekologiya* [Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology], 2022, No. 1 (253), pp. 27–32 (In Russ.).
8. Gibson Ya., Rosen D., Stocker B. *Tehnologii additivnogo proizvodstva. Trehmernaya pechat, bystroie prototipirovanie i pryamoe cifrovoe proizvodstvo* [Additive manufacturing technologies. Three-dimensional printing, rapid prototyping and direct digital production]. Moscow, Tehnosfera, 2016, 656 p.
9. Sarychev I. A., Butuzov A. V., Serkova E. A., Dolgova E. V. Fotootverzhdaemye akrilatnye kompozicii (obzor) [Photo-cured acrylate compositions (review)]. *Trudy VIAM* [Proceedings of VIAM], 2022, No. 9 (115), pp. 68–82. (In Russ.).
10. Petko F., Świeży A., Ortyl J. Photoinitiating systems and kinetics of frontal photopolymerization processes — the prospects for efficient preparation of composites and thick 3D structures. *Polymer Chemistry*, 2021, Vol. 12, No. 32, pp. 4593–4612.
11. Zgurls Z. How Mechanical Properties of Stereolithography 3D Prints are Affected by UV Curing. *Formlabs White Paper*, 2017, 11 p.
12. Khoder V. B., Kordikova E. I., Dyakova G. N. Issledovanie vliyaniya vyazkosti kompozicii na tehnologicheskie harakteristiki lazernoj stereolitografii [Investigation of the effect of the viscosity of the composition on the technological characteristics of laser stereolithography]. *Tehnologicheskaya nezavisimost i konkurentosposobnost Soyuznogo gosudarstva, stran SNG, EAES i ShOS: sbornik statej VI Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii “Minskie nauchnye chteniya — 2023” (g. Minsk, 6–8 dekabrya 2023 g.)*. [Technological independence and competitiveness of the Union State, the CIS countries, the EAEU and the SCO: collection of articles of the VI International Scientific and Technical Conference “Minsk Scientific Readings — 2023” (Minsk, December 6–8, 2023)]. Minsk, BSTU, 2023, Vol. 2, pp. 414–419. (In Russ.).

Информация об авторах

В. Б. Ходер — аспирант, ассистент;
Е. И. Кордикова — кандидат технических наук, доцент;
Г. Н. Дьякова — старший преподаватель.

Information about the authors

V. B. Khoder — Postgraduate Student, Assistant Lecturer;
E. I. Kordikova — PhD (Engineering), Associate Professor;
G. N. Dyakova — Senior Lecturer.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.