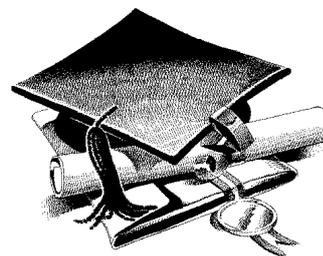


ТОВАРОВЕДЕНИЕ И ЭКСПЕРТИЗА ТОВАРОВ



В. В. ПАНЕВЧИК, М. В. САМОЙЛОВ, С. В. НЕКРАХА

БЕЗОПАСНОСТЬ РАСХОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В 3D-ТЕХНОЛОГИИ

Статья посвящается аддитивному производству (3D-технологии), представляющему собой класс перспективных технологий кастомизированного производства деталей сложной формы по трехмерной компьютерной модели путем последовательного нанесения материала — в противоположность так называемому вычитающему производству (например, традиционной механической обработке).

Методом термического анализа проведено исследование физико-химических свойств расходных полимерных материалов, применяемых для 3D-технологии. В ходе экспериментов авторами установлено, что можно быть уверенными в безопасности применения в 3D-технологии исследованных полимеров.

Ключевые слова: 3D-технологии; расходные полимерные материалы; акрилни-трилбутадиен; полилактид; термический анализ; безопасность применения.

УДК 004.356.2

Для выработки новых подходов к созданию научно-технической основы экономики, определяющих будущее динамичное поступательное движение Беларуси по инновационному пути, разработана долгосрочная стратегия «НАУКА И ТЕХНОЛОГИИ: 2018—2040». Данная стратегия определяет ключевые черты будущей интеллектуальной экономики и новые контуры ее производственной системы («Новой Индустрии 2040»).

Приоритетными технико-технологическими областями «Новой Индустрии 2040» являются технологии цифрового производства, в том числе аддитивные технологии (3D-технологии). Их применение получило развитие и в Беларуси, подтверждением чего служит прошедшая в Гродно в 2016 г. первая белорусская научно-техническая конференция «Аддитивные технологии, материалы и конструкции».

Валентин Владимирович ПАНЕВЧИК (vpan1948@mail.ru), кандидат химических наук, доцент кафедры физикохимии материалов и производственных технологий Белорусского государственного экономического университета (г. Минск, Беларусь);

Михаил Владимирович САМОЙЛОВ (kt@bseu.by), кандидат технических наук, доцент кафедры физикохимии материалов и производственных технологий Белорусского государственного экономического университета (г. Минск, Беларусь);

Светлана Васильевна НЕКРАХА (kt@bseu.by), ассистент кафедры физикохимии материалов и производственных технологий Белорусского государственного экономического университета (г. Минск, Беларусь)

Аддитивное производство относится к инновационным технологиям кастомизированного производства деталей сложной формы по трехмерной цифровой модели путем наложения друг на друга различных слоев материала, в противоположность так называемому вычитающему (субтрактивному) производству (например, традиционной механической обработке) с коэффициентом использования материала, близким к 1. Кастомизация — процесс приспособления товаров и услуг под требования потребителя (*customer*), их «подгонка» под индивидуальные особенности и требования потребителя.

В зависимости от используемых материалов для печати 3D-технологии можно классифицировать (табл. 1).

Таблица 1. Разновидность печати в зависимости от используемых материалов

Тип	Технология	Используемый материал
Порошковый	Прямое лазерное спекание металлов (DMLS)	Практически любые металлические сплавы
	Электронно-лучевая плавка (EBM)	Титановые сплавы
	Выборочная лазерная плавка (SLM)	Титановые сплавы, кобальт-хромовые сплавы, нержавеющая сталь, алюминий
	Выборочное тепловое спекание (SHS)	Порошковые термопластики
	Выборочное лазерное спекание (SLS)	Термопластики, металлические порошки, керамические порошки
Полимеризация	Стереолитография (SLA)	Фотополимеры
	Цифровая светодиодная проекция (DLP)	Фотополимеры
Ламинирование	Изготовление объектов методом ламинирования (LOM)	Бумага, металлическая фольга, пластиковая пленка
Струйный	Струйная трехмерная печать (3DP)	Гипс, пластики, металлические порошки, песчаные смеси
Экструзионный	Моделирование методом послойного наплавления (FDM или FFF)	Термопластики (такие как полилактид (PLA), акрилонитрилбутадиенстирол (ABS) и др.)
Проволочный	Производство произвольных форм электронно-лучевой плавкой (EBF ₃)	Практически любые металлические сплавы

Самым распространенным методом печати является экструзионный т. е. моделирование методом наплавления (англ. *Fused deposition modeling, FDM*) — изделие получают путем послойной укладки расплавленной полимерной или металлической нити. Рабочий материал подается в экструзионную головку, которая выдавливает на охлаждаемую платформу тонкую нить расплавленного материала, формируя таким образом текущий слой разрабатываемого объекта. Затем платформа опускается на толщину одного слоя, чтобы можно было нанести следующий.

Для технологии FDM характерно: 1) несложная конструкция принтеров; 2) невысокая цена принтеров; 3) невысокая цена расходных материалов; 4) разнообразный ассортимент расходных материалов.

Наиболее востребованным сырьем для FDM-принтера являются пластики: акрилонитрилбутадиенстирол (ABS) и полилактид (PLA).

Полилактид в силу своей экологичности, невысокой стоимости и низкой температуры плавления (всего 170–180 °С) является самым широко применяемым. Это полимер молочной кислоты, поэтому полностью биоразлагается. Сырьем для производства полилактида служат кукуруза и сахарный трост-

ник. Изделия из полилактида применяют в качестве упаковки для пищевых продуктов, одноразовой посуды, контейнеров для лекарственных препаратов и хирургических нитей.

Акрилонитрилбутадиенстирол (ABS, АБС) является популярным, но не самым распространенным. Использование ABS обуславливается высокими механическими свойствами, долговечностью и низкой стоимостью.

Оптимальной температурой для экструзии считается 180 °С, что соответствует указанной выше температуре для PLA.

Недостатком ABS-пластика следует считать высокую степень усадки при охлаждении — материал может потерять до 0,8 % объема.

При работе с 3D-принтером мы неизбежно подвергаем себя риску, вдыхая вредные вещества, выделяемые при нагревании расходных материалов.

При обычной комнатной температуре пластики не являются опасными, в нормальных условиях эксплуатации указанные изделия безопасны, основные проблемы начинаются в тот момент, когда полимеры нагревают и плавят [1; 2].

Конструкторская простота FDM-печати стала и ее главным недостатком. Объекты на самых лучших образцах принтеров печатаются довольно-таки неспешно, а пластик при этом разогревается до 200 °С. Поскольку физические переходы в структуре полимера под действием температуры сопровождаются тепловыми эффектами, а при прохождении химических реакций и некоторых физических процессов изменением массы образцов, то это позволяет применять термический анализ.

При термическом анализе изучают изменение свойств материалов под воздействием температуры. Для исследования термической стабильности полимера используются следующие методы:

дифференциально-термический анализ;

термогравиметрический анализ.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) — метод исследования, заключающийся в нагревании или охлаждении образца с определенной скоростью и записи временной зависимости разницы температур между исследуемым образцом и образцом сравнения (эталоном), не претерпевающим никаких изменений в рассматриваемом температурном интервале.

Термогравиметрия, или термогравиметрический анализ (ТГ), — метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Результатом анализа являются ТГ-кривые — зависимости массы навески (или изменения массы навески) от температуры или времени.

ТГ-анализ является одним из основных методов исследования относительно быстрых процессов термической или термоокислительной деструкции при глубоких степенях деструктивного превращения в полимерах. Часто с ним применяют метод деривативной термогравиметрии (ДТГ), показывающий скорость изменения — первую производную ТГ кривой во времени (или температуры).

Цель работы: Поскольку температура экструзии расходных полимерных материалов может достигать 200 °С и существует опасность выделения химически вредных газообразных продуктов, целесообразно провести исследование физико-химических свойств расходных полимерных материалов для 3D-технологии методом термического анализа. Каждый вид полимера имеет свою температуру плавления и разложения, что будет зафиксировано на кривой ДТА. Если будет установлено изменение массы полимера (кривые ТГ, ДТГ), то это укажет на термическое разложение полимера и выделение газообразных продуктов термораспада, что приведет к опасности вдыхаемого воздуха и остро поставит вопрос о безопасности применения 3D-технологии. На основе проведенных опытов можно сделать вывод об опасности или безопасности используемых полимерных материалов (нитей, филаментов).

Экспериментальная часть. Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®. Прибор позволяет определять изменения массы и тепловых эффектов.

Исследования проводили на воздухе со скоростью подъема температуры 10 град/мин до 500 °С. Навеска образцов составляла 16–20 мг. Термическому анализу были подвергнуты полимерные нити: образец 1 – материал ABS (акрилонитрилбутадиенстирол), производство Россия; образец 2 – материал ABS (акрилонитрилбутадиенстирол), производство Беларусь; образец 3 – материал SBS (сополимер стирола и бутадиена), производство Россия; образец 4 – материал PLA (полилактид) производство Испания [3].

Обсуждение результатов исследования. Анализ кривых ДТА и ДТГ (рис. 1–3) показал, что до температуры 350 °С образцы 1, 2, 3 термоустойчивы, потеря массы для них наблюдается при температуре выше 350 °С, что можно отнести к разрыву химических связей в полимере.

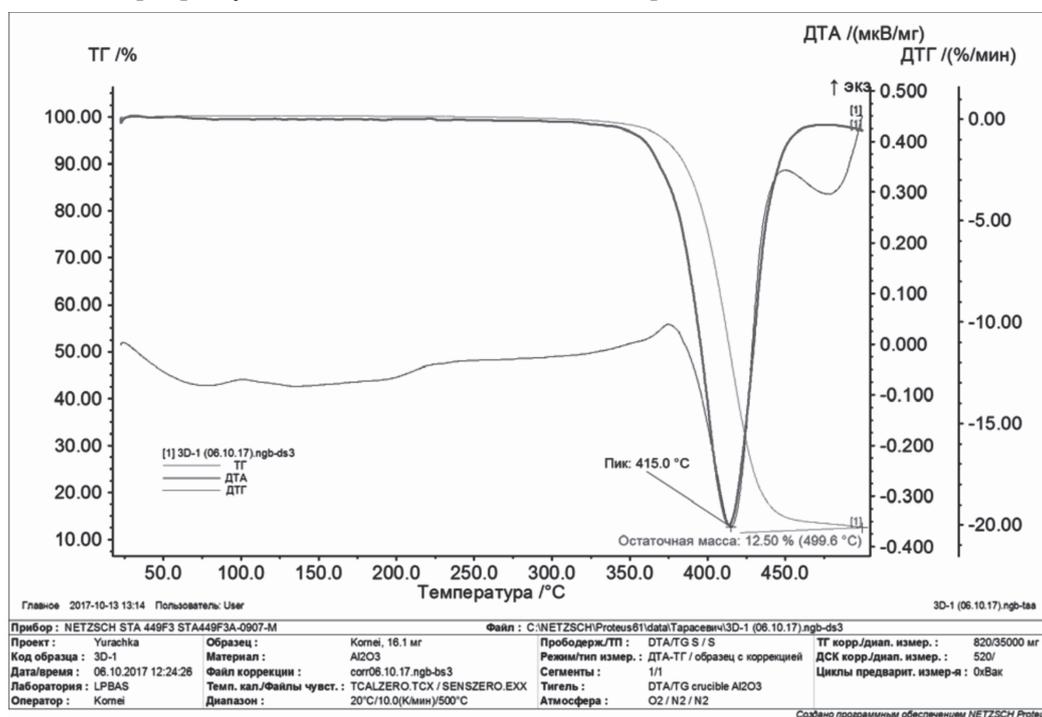


Рис. 1. Термический анализ образца 1 (ABS)

Поскольку рекомендуемый диапазон температур при печати из ABS-пластика составляет от 235 до 255 °С, постольку использование до этой температуры акрилонитрилбутадиенстирола в качестве расходного полимерного материала будет безопасно. Для образца 1 термическое разложение на кривой ДТА сопровождается двумя эндотермическими эффектами (основной при 415 °С и второй при 475 °С), при которых потеря массы достигает максимума. У образца 2 (производство Беларусь), который является аналогичным образцу 1, наблюдаем эндотермический эффект с минимумом 423 °С и экзотермический эффект с максимумом 450 °С, при которых потеря массы достигает максимума. Появление экзотермического эффекта с максимумом 450 °С можно объяснить процессом окисления продуктов термораспада полимера, идущим с выделением тепла, — экзоэффект, который накладывается на эндоэффект 423 °С и скрывает второй эндоэффект (475 °С), который должны были наблюдать, как и в случае образца 1. Образец 3 является сополимером стирола и бутадиена, последние

полимеры входят в состав образцов 1 и 2, поэтому можно предположить, что их термическое поведение будет похожим. Действительно на кривой ДТА образца 3 (см. рис. 3) наблюдаются три эндотермических эффекта (415, 435 и 475 °С), два из которых (415 и 475 °С) совпадают с эндоэффектами образца 1.

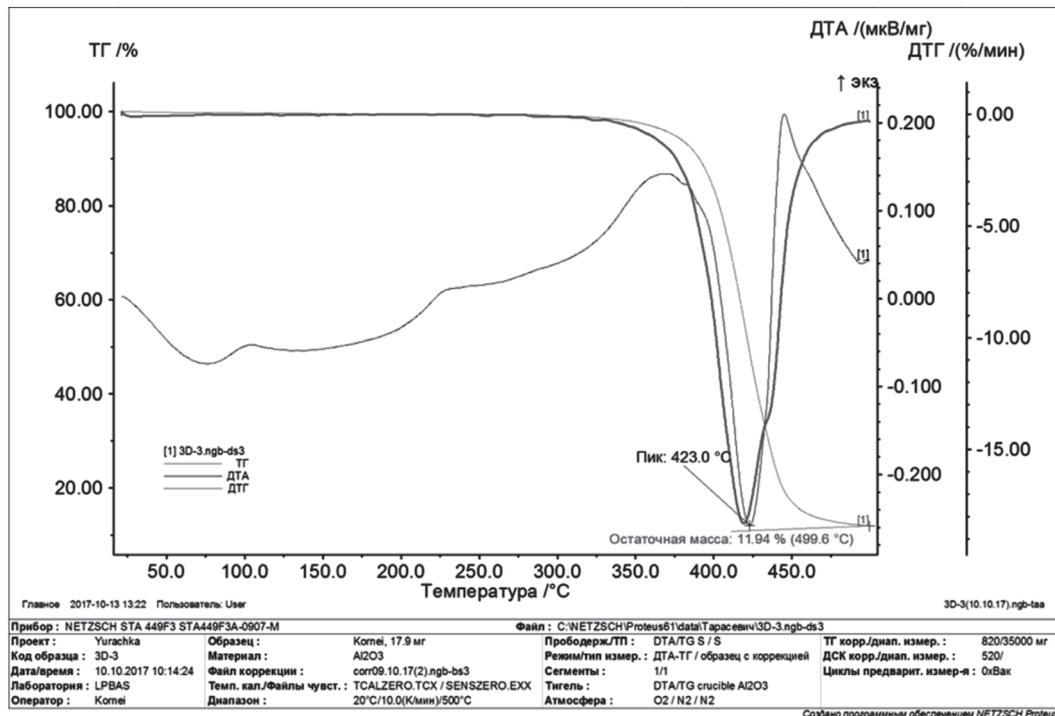


Рис. 2. Термический анализ образца 2 (ABS)

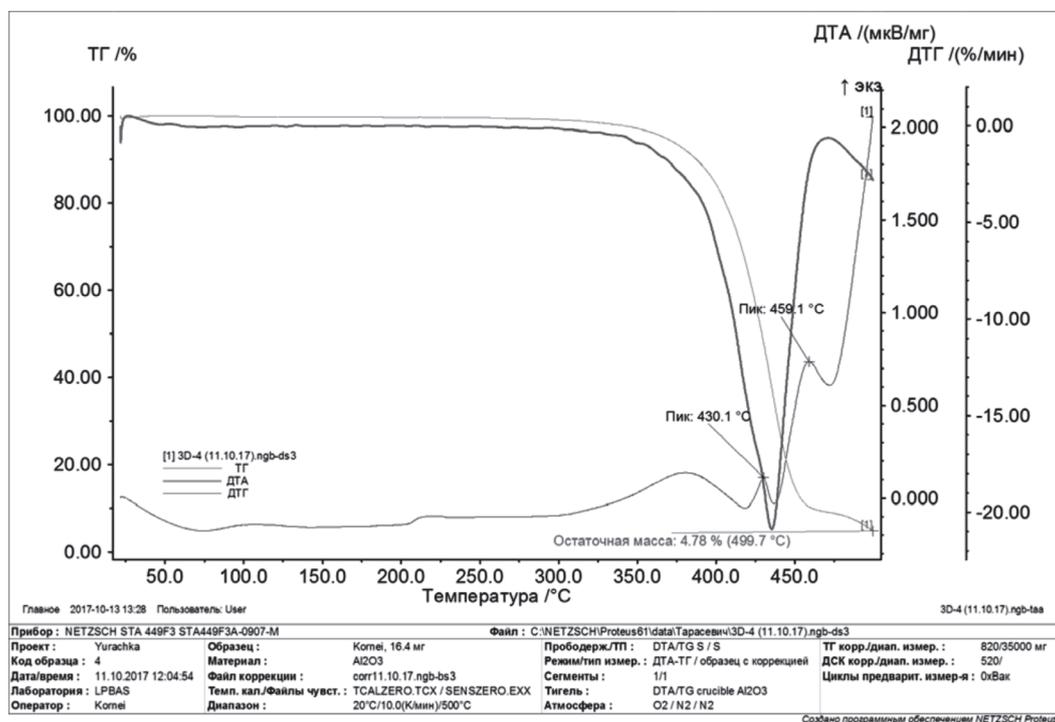


Рис. 3. Термический анализ образца 3 (SBS)

Термический анализ образца 4 отличается от образцов 1–3М. На кривой ДТА при 160 °С наблюдается небольшой эндотермический эффект, который свидетельствует о плавлении полилактида. Согласно кривой ДТГ (рис. 4) потеря массы, т. е. термическое разложение, образца 4 начинается уже при 300 °С и достигает максимума при 340 °С, что совпадает с данными, приведенными в исследовании [4]. При этом на кривой ДТА фиксируется экзотермический эффект с максимумом 360 °С.

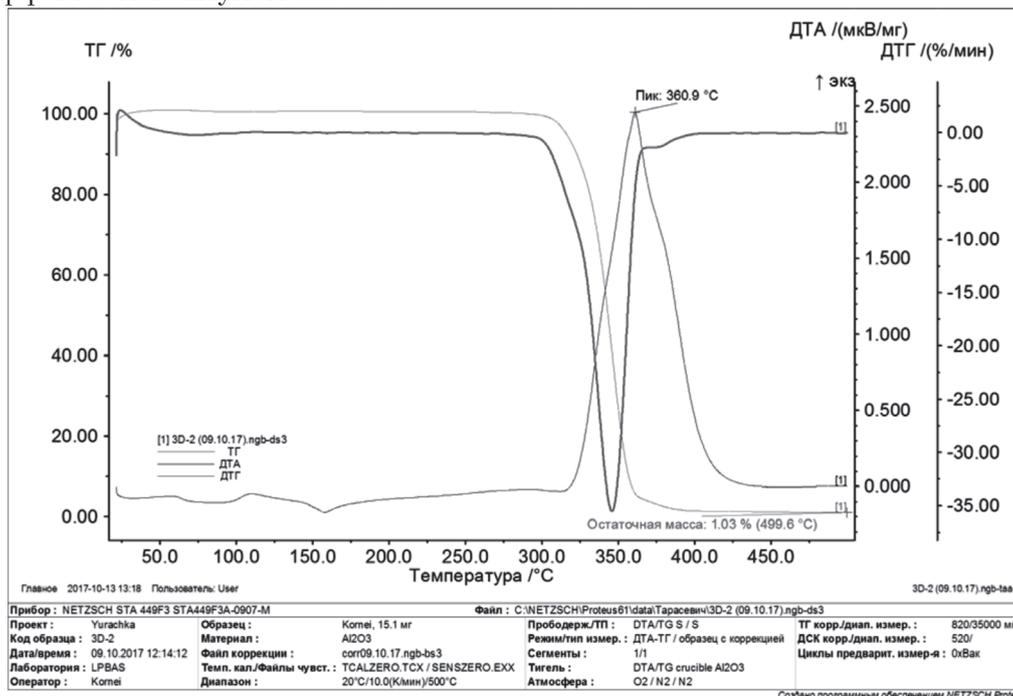


Рис. 4. Термический анализ образца 4 (PLA)

Если сравнить образцы 1–4 по остаточной массе при одинаковой температуре разложения (499,6 °С), то самым термоустойчивым полимером является акрилбутадиенстирол, менее термоустойчивым будет образец 4 из полилактида (табл. 2).

Таблица. 2. Остаток массы образца при температуре разложения 499,6 °С

Образец	1	2	3	4
Остаток массы, %	12,5	11,94	4,78	1,03

Выводы. 1. Поскольку рабочий температурный режим, при котором используют исследуемые полимерные материалы, не превышает 200 °С, что ниже температуры 320–350 °С начала разложения акрилнитрилбутадиена и полилактида, установленной в ходе нашего исследования, можно быть уверенным в безопасности применения 3D-технологии в исследованных полимерах.

2. Используйте систему вентиляции. В частности, исследователи советуют работать в хорошо проветриваемых помещениях. Если нет вентиляции, открывайте окна и постарайтесь как можно меньше присутствовать в одном помещении с печатающим принтером.

3. Ряд новых принтеров уже оборудован внутренней системой вентиляции, что делает их относительно безопасными.

4. Покупайте расходные материалы у проверенных производителей. Требуйте на расходный материал сертификаты или декларацию соответствия.

Литература

1. *Паневчик, В. В.* Использование 3D-технологий в учебном процессе / В. В. Паневчик, В. В. Акулич, С. В. Некраха // Менеджмент и маркетинг: опыт и проблемы : сб. науч. тр. ; под ред. И. Л. Акулича. — Минск : Издатель Вараксин, 2017. — С. 244–247.
Panevchik, V. V. Ispol'zovanie 3D-tekhnologiy v uchebnom protsesse [The use of 3-d technology in the educational process. Collection of scientific papers] / V. V. Panevchik, V. V. Akulich, S. V. Nekrakha // Menedzhment i marketing: opyt i problemy : sb. nauch. tr. ; pod red. I. L. Akulicha. — Minsk : Izdatel' Varaksin, 2017. — P. 244–247.
2. *Паневчик, В. В.* Исследование безопасности расходных полимерных материалов применяемых в 3D-технологии / В. В. Паневчик, М. В. Самойлов, С. В. Некраха // Стратегия устойчивого развития в антикризисном управлении экономическими системами : V междунар. науч.-практ. конф., 17 апр. 2019 г., г. Донецк. — Донецк, 2019.
Panevchik, V. V. Issledovanie bezopasnosti raskhodnykh polimernykh materialov primenyayemykh v 3D-tekhnologii [Research on the safety of consumable polymeric materials used in 3-d technology] / V. V. Panevchik, M. V. Samoylov, S. V. Nekrakha // Strategiya ustoychivogo razvitiya v antikrizisnom upravlenii ekonomicheskimi sistemami : V mezhdunar. nauch.-prakt. konf., 17 apr. 2019 g., g. Donetsk. — Donetsk, 2019.
3. *Паневчик В. В.* Стандартизация аддитивных технологий / В. В. Паневчик, С. В. Некраха, В. И. Хиневич // Менеджмент и маркетинг: опыт и проблемы : сб. науч. тр. ; под ред. И. Л. Акулича. — Минск : Издатель Вараксин, 2019. — С. 195–198.
Panevchik V. V. Standartizatsiya additivnykh tekhnologiy [Standardization of additive technologies] / V. V. Panevchik, S. V. Nekrakha, V. I. Khinevich // Menedzhment i marketing: opyt i problemy : sb. nauch. tr. ; pod red. I. L. Akulicha. — Minsk : Izdatel' Varaksin, 2019. — P. 195–198.
4. Термомеханические свойства полилактидов / Д. А. Белов [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 2. — 2007. — № 3.
Termomekhanicheskie svoystva polilaktidov [Thermomechanical Properties of Polylactides] / D. A. Belov [i dr.] // Vestn. BGU. Ser. 2. — 2007. — № 3.

**VALIANTSIN PANEUCHYK,
MIKHAIL SAMOILAU, SVIATLANA NEKRAKHA**

SAFETY OF POLYMER CONSUMABLES APPLIED IN 3D TECHNOLOGY

Authors affiliation. *Valiantsin PANEUCHYK* (vpan1948@mail.ru), *Belarus State Economic University (Minsk, Belarus)*; *Mikhail SAMOILAU* (kt@bseu.by), *Belarus State Economic University (Minsk, Belarus)*; *Sviatlana NEKRAKHA* (kt@bseu.by), *Belarus State Economic University (Minsk, Belarus)*.

Abstract. The article discusses additive manufacturing (3D technologies), which is a class of promising technologies for the customized production of complex-shaped parts according to a three-dimensional computer model by sequential deposition of the material as opposed to the so-called subtractive production (for example, conventional machining). The method of thermal analysis was used to study the physicochemical properties of consumable polymeric materials applied for 3D technology. The authors established experimentally, that one can be assured of the safety of the use of the polymers studied in the 3D technology.

Keywords: 3D technologies; consumable polymer materials; acrylonitrile butadiene; polylactide; thermal analysis; application safety.

UDC 004.356.2

*Статья поступила
в редакцию 01.11. 2018 г.*