

УДК

**Модификация свойств композитов на основе
сверхвысокомолекулярного полиэтилена путем создания
двуслойных покрытий с низкомолекулярным полиэтиленом на
частицах наполнителей: синтез, свойства и применение в 3D
печати методом селективного лазерного спекания**

**©2023 г. С.С. Гусаров, О.И. Кудинова*, И.А. Маклакова, Н.Г.
Рывкина, А.А. Гулин, Т.А. Ладыгина, Л.А. Новокшонова**

Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**e-mail: o.i.kudinova@yandex.ru*

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 01.12.2023 г.

С целью модификации свойств композиционных материалов с матрицей из сверхвысокомолекулярного полиэтилена на поверхности частиц Al_2O_3 , активированных катализатором, путем двустадийной последовательной полимеризации этилена синтезированы композиты с двуслойным покрытием из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэтилена высокой плотности с более низкой молекулярной массой. Прессованные образцы композитов с двуслойным покрытием характеризуются однородным распределением компонентов. Исследовано влияние состава полимерного покрытия частиц Al_2O_3 на теплофизические и реологические свойства реакторных порошков композитов и деформационно-прочностные свойства прессованных образцов. В насцентных частицах композитов с двуслойным покрытием наблюдаются различия в морфологии внешних полимерных слоев в зависимости от типа полимера. Создание на частицах наполнителя двуслойных покрытий с внешним слоем из полиэтилена пониженной молекулярной массы позволяет при определенных соотношениях компонентов реализовать текучесть композитов в расплаве при сохранении на высоком уровне деформационно-прочностных характеристик. Предлагаемый полимеризационный метод перспективен для создания порошков композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для 3D

печати методом селективного лазерного спекания с требуемой морфологией и реологическими характеристикам. Все синтезированные порошки композитов на основе сферических частиц Al_2O_3 с однослойными и двуслойным полимерными покрытиями имели форму, близкую к сферической, повторяя форму частиц наполнителя. По реологическим характеристикам они соответствовали требованиям 3D печати методом селективного лазерного спекания и обладали свободной текучестью, а у напечатанных этим методом деталей отсутствовали коробление и усадка материала.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен благодаря большой длине молекулярной цепи и структурным особенностям обладает уникальным комплексом свойств – высокой прочностью, очень высокой ударной вязкостью в широком диапазоне температур, стойкостью к растрескиванию, износостойкостью, высокой морозостойкостью, биосовместимостью. Материалы на его основе широко применяются во многих практически важных областях. Введение наполнителей в сверхвысокомолекулярный ПЭ позволяет придавать материалу заданные функциональные свойства.

В то же время сверхвысокомолекулярный ПЭ из-за высокой вязкости расплава при плавлении не переходит в вязкотекучее состояние, что делает практически невозможной переработку сверхвысокомолекулярного ПЭ, а тем более композитов на его основе, промышленными методами литья и экструзии.

Для улучшения перерабатываемости сверхвысокомолекулярного ПЭ, а также модификации деформационно-прочностных характеристик сверхвысокомолекулярного ПЭ его смешивают с более низкомолекулярным ПЭ, в том числе восками, или сополимерами ПЭ, в основном в расплаве, создавая полимер-полимерные смеси широкого состава и диапазона свойств [1–5].

Однако смесевые методы имеют свои ограничения. Другой способ – синтез реакторных полимер-полимерных композиций сверхвысокомолекулярного ПЭ с более низкомолекулярным ПЭ высокой плотности путем двустадийной (или более многостадийной) последовательной полимеризации этилена, что позволяет получать мультимодальные мелкодисперсные смеси нано- и микромасштаба [6–9].

Эффективным методом получения композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и наполнителей практически любого типа является метод полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*). Согласно этому методу, наполнитель вводится в сверхвысокомолекулярный ПЭ непосредственно в процессе его синтеза путем полимеризации этилена на поверхности частиц наполнителя, активированной катализатором полимеризации. Полимер образуется на поверхности частиц наполнителя в виде покрытия, что обеспечивает однородность распределения наполнителя в матрице сверхвысокомолекулярного ПЭ вплоть до сверхвысоких степеней наполнения. Толщина полимерного покрытия определяется заданной степенью наполнения, а также поставленной задачей и регулируется условиями проведения процесса. Форма частиц синтезируемых композитов повторяет форму

частиц наполнителя [10, 11]. Путем двустадийной полимеризации этилена на поверхности активированных частиц наполнителя можно синтезировать двуслойные покрытия из последовательных слоев сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭВП более низкой молекулярной массы в их разном соотношении, модифицируя, таким образом, свойства композитов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ или ПЭВП более низкой молекулярной массы в зависимости от задачи [12].

Способ полимеризационного наполнения перспективен для создания порошков композитов для 3D печати методом селективного лазерного спекания с требуемой морфологией и реологическими (сыпучестью) характеристиками. Частицы порошка должны быть близкой к сферической формы с достаточно гладкой поверхностью, иметь средний размер до 100 мкм и хорошую сыпучесть [13]. Частицы реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ более крупные – более 150 мкм, неправильной формы с волокнистой поверхностью и плохой сыпучестью, что затрудняет процесс спекания [14, 15]. Порошки композитов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ для печати методом селективного лазерного спекания еще на стадии разработки, их получают сухим смешением с низкой степенью наполнения [15, 16].

Цель настоящей работы – синтез методом полимеризационного наполнения порошков композитов на основе сферических частиц Al_2O_3 с однослойными покрытиями из сверхвысокомолекулярного ПЭ (Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ) и из ПЭВП пониженной ММ (Al_2O_3 –ПЭ), и с двуслойным покрытием Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ с внешним слоем из ПЭ и Al_2O_3 –ПЭ–сверхвысокомолекулярный ПЭ с внешним слоем из сверхвысокомолекулярного ПЭ, исследование влияния состава полимерного покрытия на деформационно-прочностные свойства прессованных композитов, теплофизические и реологические свойства реакторных порошков композитов и их испытание в 3D печати по технологии селективного лазерного спекания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

При синтезе композитов в качестве наполнителя использовали порошок корундовых сфер из Al_2O_3 марки CorAl+ (Общество с ограниченной ответственностью “Технокерамика”) с удельной поверхностью 154 $\text{м}^2/\text{г}$, удельным весом 3.9 $\text{г}/\text{см}^3$ со средним диаметром 20 мкм (рис.1а), что должно обеспечить требуемые реологические свойства порошков композитных материалов при

Рис.1

печати методом селективного лазерного спекания. Полимеризационной средой служил *n*-гептан (“Aldrich”), предварительно осушенный молекулярными ситами. В качестве прекатализатора применяли VCl_4 (“Aldrich”), сокатализатора – $\text{Al}(\text{iBu})_3$ (“Aldrich”). Этилен и водород имели полимеризационную степень чистоты.

Каталитическая активация наполнителя

Наполнитель, предварительно осушенный в вакууме при 200 °С, обрабатывали парами VCl_4 в количестве 10^{-5} – 10^{-4} г на 1 г, затем сорбированный на поверхности частиц оксида алюминия VCl_4 действием этилена восстанавливали до VCl_3 .

Синтез композитов

Синтез композитов проводили в режиме суспензионной полимеризации в металлическом реакторе объемом 2 л в среде *n*-гептана при температуре 40 °С, постоянном давлении и перемешивании. Молекулярную массу ПЭ регулировали водородом. На поверхности частиц Al_2O_3 были синтезированы однослойные покрытия из сверхвысокомолекулярного ПЭ или ПЭВП (в дальнейшем ПЭ) в присутствии H_2 , и двуслойные покрытия (сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ или ПЭ–сверхвысокомолекулярный ПЭ). Синтез двуслойных композитов

проводили путем последовательной двустадийной полимеризации. После окончания первой стадии синтеза удаляли газовую фазу, из реактора отбирали пробу композита для определения его состава и ММ полимера. Далее проводили вторую стадию процесса, при котором рост цепи полимера происходил от поверхности наполнителя на тех же активных центрах. В зависимости от порядка расположения сверхвысокомолекулярного ПЭ или ПЭ в двуслойном полимерном покрытии синтез полимера в присутствии водорода осуществляли на первой или второй стадии. Если на первой стадии процесса синтезировали ПЭ, а на второй – сверхвысокомолекулярный ПЭ, то ПЭ оказывался внешним слоем частицы композита, а сверхвысокомолекулярный ПЭ был прослойкой между поверхностью наполнителя и ПЭ (композит Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ). При обратном порядке синтеза внешним слоем композита был сверхвысокомолекулярный ПЭ (композит Al_2O_3 –ПЭ–сверхвысокомолекулярный ПЭ). Полимеризацию на первом и втором этапе останавливали по достижении нужного состава композита. Готовый продукт отмывали этанолом и высушивали при 60 °С.

Были синтезированы порошки композитов с одним слоем из сверхвысокомолекулярного ПЭ (Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ), одним слоем ПЭ (Al_2O_3 –ПЭ) и двуслойные –

Al₂O₃–сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ с внешним слоем из ПЭ и Al₂O₃–ПЭ–сверхвысокомолекулярный ПЭ с внешним слоем из сверхвысокомолекулярного ПЭ. Молекулярная масса сверхвысокомолекулярного ПЭ составляла $\sim 2 \times 10^6$, а полиэтилена 8×10^4 и 3×10^4 . В двуслойной полимерной матрице содержалось от 15 до 85 мас. % сверхвысокомолекулярного ПЭ. Содержание наполнителя ~ 30 и 70 мас. %, что соответствует ~ 10 и 30 об. % (степень наполнения $\phi \sim 0.1$ и 0.3).

Методы исследования композитов

Состав синтезированных композитов определяли методом ТГА на дериватографе Q-1500 D в среде аргона при скорости нагрева 10 град/мин.

Среднюю молекулярную массу полимерной матрицы после вытравливания наполнителя плавиковой кислотой определяли на основе характеристической вязкости разбавленного раствора полимера в декалине при температуре 135 °С и рассчитывали по уравнению Margolies

$$M_w = 5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.49}$$

Теплофизические характеристики композитов (температуру плавления и кристаллизации) анализировали на сканирующем калориметре (“Netzsch”, Германия, модель DSC-204 F1) в диапазоне

30–190 °С. Точность измерения температуры 0.1 °С. Исследования проводили в атмосфере аргона для исключения процессов термоокисления полимера. Каждый образец подвергали двум циклам нагревания–охлаждения при скорости нагревания и охлаждения 10 град /мин.

Образцы для исследования свойств получали методом горячего прессования в пресс-форме закрытого типа, образец термостатировали при 190 °С в течение 10 мин без давления, затем выдерживали в течение 10 мин под давлением 10 МПа при 190 °С и охлаждали под давлением со скоростью ~ 8 град /мин до 50 °С.

Структуру насцентных порошков композитов и характер распределения частиц наполнителя в полимерной матрице пленочных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе высокого разрешения “Prisma E”. Для приготовления низкотемпературного скола пленочный образец замораживали в жидком азоте и затем хрупко разламывали. На поверхность порошков и пленочных сколов наносили слой Au.

Деформационно-прочностные характеристики материалов при одноосном растяжении образцов в форме двусторонних лопаток (тип 5, эквивалентная длина 50 мм) со скоростью деформации 1.0 мин⁻¹ по

ГОСТ 11262–2017 (ISO 527-2:2012) определяли при комнатной температуре (23 ± 2 °C) на испытательной машине “JJ Instruments T5K”. За результат испытания принимали среднее арифметическое значение результатов пяти–шести параллельных измерений.

Динамические механические свойства изучали на динамическом механическом анализаторе DMA 242 C/1/F фирмы “Netzsch” (Германия). Испытания проводили в режиме растяжения на образцах в виде пленок размером 20 x 5 x 0.5 мм, изготовленных горячим прессованием при температуре 190 °C и давлении 10 МПа в диапазоне температур $-160...+150$ °C при скорости нагрева 2 град/мин, частоте колебаний $f = 1$ Гц и амплитуде порядка 0.2%.

Исследование текучести расплава композитов проводили по ГОСТ 16338-85 (ASTM D 2839_96) в режиме постоянной нагрузки (5 и 21.6 кг/см²) при 190 °C на капиллярном микровискозиметре ИРТ-5. Отношение длины капилляра к его диаметру $L/D = 4$. Ошибка при определении эффективной вязкости расплава полимерных композитных материалов не превышала 10–15%.

Реологические характеристики порошков композитов – сыпучесть (текучесть) и уплотняемость измеряли на динамическом реометре порошков “Revolution” (США). Критерием текучести считается “угол покоя”, а уплотняемости – отношение Хауснера [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и морфология насцентных порошков композитов и прессованных композитов

Синтезированные методом полимеризационного наполнения композиты представляют собой порошки, в которых форма частиц композита (рис. 1б и 1в) повторяет форму частиц наполнителя (рис.1а).

Рис.2

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения поверхностей насцентных частиц композитов с двуслойным покрытием. Видны различия в морфологии внешних полимерных слоев в зависимости от типа полимера. На поверхности насцентных частиц композита Al_2O_3 –ПЭ–сверхвысокомолекулярный ПЭ с внешним слоем сверхвысокомолекулярного ПЭ полимерные образования имеют спиралевидную форму, также наблюдаются характерные для сверхвысокомолекулярного ПЭ тонкие фибриллы. У композитов Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ с внешним слоем из ПЭ с $M = 3 \times 10^4$ полимерные образования червеобразные и более короткие, чем у сверхвысокомолекулярного ПЭ. Тонкие фибриллы сверхвысокомолекулярного ПЭ просматриваются в глубине ближе к

поверхности наполнителя. Полимерные образования имеют толщину до 300 нм.

Рис.3

Как видно на СЭМ-изображении поверхности хрупкого скола прессованного композита на основе Al_2O_3 и сверхвысокомолекулярного ПЭ (рис. 3), частицы наполнителя равномерно распределены в полимерной матрице.

Свойства синтезированных композитов

Рис.4

Методом ДСК были исследованы процессы плавления и кристаллизации полимерных матриц композитов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и двуслойных покрытий на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ более низкой ММ. На рис. 4 представлены термограммы плавления насцентных образцов при молекулярной массе ПЭ, равной 8×10^4 . Как видно, при первом плавлении двуслойных композитов типа Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ (кривая 2) присутствует один пик, что можно объяснить одинаковой молекулярной структурой полимерных цепей ПЭ (ПЭВП) и сверхвысокомолекулярного ПЭ и незначительной разницей (3–5 °C) в температурах плавления $T_{\text{пл}}$. При последовательной двустадийной полимеризации на поверхности наполнителя происходило, очевидно, лишь частичное перепутывание полимерных образований без взаимной диффузии цепей и

организации общей кристаллической структуры. Температура плавления двуслойного композита Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ (кривая 2) выше $T_{\text{пл}}$ композита (кривая 3) с одним слоем из ПЭ (Al_2O_3 –ПЭ), синтезированного на первой стадии и ниже $T_{\text{пл}}$ композита (кривая 1) с одним слоем из сверхвысокомолекулярного ПЭ (Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ), синтезированного в одностадийном процессе в тех же условиях. Температура плавления двуслойной матрицы зависит от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ и молекулярной массы ПЭ, она снижается при увеличении доли ПЭ и уменьшении его ММ, что согласуются с результатами, полученными в работе [18] для механических смесей сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭНД разного соотношения.

Эндотермы кристаллизации имели один пик с $T_{\text{кр}}$ около 120 °С для всех типов синтезированных композитов вследствие небольшой разницы температур.

При втором плавлении у композитов Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ также присутствовал один пик, а $T_{\text{пл}}$ снижалась относительно насцентных композитов ~ на 5–7 °С, что наблюдалось и для полимеризационно наполненных композитов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и дисперсного Al [10] и

связано с разными условиями кристаллизации полимера. Наличие одного пика при кристаллизации и при втором плавлении еще не является доказательством образования общей кристаллической фазы. Высокая вязкость расплава сверхвысокомолекулярного ПЭ затрудняет взаимную диффузию полимеров, и в таких условиях возможна лишь их частичная сокристаллизация на границе фаз.

Исследования методами ДСК и ДМА, а также изучение деформационно-прочностных свойств синтезированных композитов проводили на прессованных образцах, вырубленных из одной и той же пластины каждого композита.

Степень кристалличности прессованных образцов композитов возрастала по мере увеличения содержания ПЭ с $M = 3 \times 10^4$ в двуслойной матрице (табл. 1).

Табл.1

Исследования методом ДМА показали, что состав синтезированных композитов на основе Al_2O_3 повлиял как на значение, так и на положение температурного пика модуля потерь E'' в области α -релаксации (рис. 5), которая для ПЭ наблюдается в диапазоне 10–75 °С. Образцы имели одинаковую термическую историю – горячее прессование при температуре 190 °С, давлении 10 МПа и охлаждение со скоростью ~ 8 град/мин до 50 °С.

Рис.5

Содержание наполнителя в композитах было близким, около 30 мас. %.

Обычно α -релаксацию связывают с движением или деформацией в межфазных (межкристаллических) аморфных областях (складки, петли, связующие молекулы) вследствие увеличения подвижности цепей в самих кристаллах [19]. Расположение пика температуры α -релаксации зависит от размеров (толщины) кристаллов, а его интенсивность – от структуры межфазной аморфной прослойки, в том числе от запутанности цепей. Сравнение этих показателей позволяет судить о совместимости полиэтиленов в их смесях и о наличии сокристаллизации между ними [2].

Как показывают приведенные на рис. 5 данные, у композитов Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ наблюдался самый низкий модуль потерь E'' вследствие характерной для сверхвысокомолекулярного ПЭ высокой запутанности проходных цепей в аморфной межкристаллической фазе, что позволяет ему хорошо рассеивать энергию удара. Композит Al_2O_3 –ПЭ хуже рассеивал энергию и имел высокое значение E'' . Модуль потерь у композитов с двуслойным покрытием Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ возрастал по мере увеличения содержания ПЭ в полимерной матрице, при этом был ниже, чем у

композитов с ПЭ, но выше, чем со сверхвысокомолекулярным ПЭ. На основании полученной температурной зависимости E'' можно предположить, что изменение интенсивности пика α -релаксация у композитов типа Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ связано с частичной сокристаллизацией сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ, повлиявшей на изменение подвижности полимерных цепей в аморфном межкристаллическом слое за счет снижения запутанности молекул сверхвысокомолекулярного ПЭ. Температурный пик α -релаксации по мере увеличения доли ПЭ в полимерной матрице сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ смещался в более низкотемпературную область. Подобные результаты наблюдались также в других работах, их связывают со снижением толщины ламелей [2, 19]. Косвенным свидетельством уменьшения размеров кристаллов в синтезированных композитах Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ может быть снижение $T_{пл}$ (как при втором, так и при первом плавлении) матрицы сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ с увеличением в ней доли ПЭ.

Прочностные и деформационные показатели, а также характер деформации при одноосном растяжении прессованных композитов типа Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ зависят от состава двуслойной полимерной матрицы, который, как было показано выше,

влияет на ее межкристаллическую структуру. Испытания свойств проводили на композитах с близкими степенями наполнения ($\phi \sim 0.1$), молекулярная масса ПЭ в них составляла 3×10^4 , массовое соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в двуслойной матрице менялось от 67 : 33 до 28 : 72.

Рис.6

На рис. 6 представлены диаграммы растяжения композитов с разным составом полимерной матрицы. Композит с матрицей из сверхвысокомолекулярного ПЭ (Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ, кривая 1) растягивался с упрочнением, а пик текучести отсутствовал, что характерно и для чистого сверхвысокомолекулярного ПЭ. Двуслойные композиты с внешним слоем из ПЭ низкой ММ (Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ) деформировались с образованием шейки и с явно выраженным пиком текучести (кривые 2–4). По мере увеличения в полимерной матрице доли ПЭ деформационное упрочнение композитов снижалось вплоть до его отсутствия, когда матрица состояла только из ПЭ (Al_2O_3 –ПЭ (кривая 5).

Введение в полимерную матрицу наполнителя, как и следовало ожидать, повысило модуль упругости композитов с однослойным покрытием из сверхвысокомолекулярного ПЭ или ПЭ относительно ненаполненных полимеров. При повышении доли ПЭ с большей

кристалличностью в двуслойном полимерном покрытии в ряду композитов Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ (кривая 1), Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ (кривые 2–4), Al_2O_3 –ПЭ (кривая 5) возрастала степень кристалличности полимерной матрицы прессованных образцов с $\sim 33\%$ у Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ до $\sim 57\%$ у Al_2O_3 –ПЭ. Модуль упругости увеличился с $1.0 \times 10^3 \pm 0.03$ МПа у Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ до $1.7 \times 10^3 \pm 0.02$ МПа у Al_2O_3 –ПЭ. Предел текучести двуслойных композитов мало изменялся от состава и составлял $\sim 21 \pm 1$ МПа, а предел прочности σ_{pp} композитов снижался с повышением доли низкомолекулярного ПЭ. Относительное удлинение ε_{pp} увеличивалось по мере добавления ПЭ.

Создание на частицах наполнителя двухслойных покрытий сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ с внешним слоем из ПЭ пониженной молекулярной массы позволяет при определенных соотношениях компонентов реализовать текучесть композитов в расплаве. В табл. 1 также представлены данные о влиянии состава полимерной матрицы на показатель текучести расплава при содержании Al_2O_3 в композите порядка 10 мас. %. При увеличении количества ПЭ в двуслойной полимерной матрице показатель текучести расплава композита повышается. При содержании в

полимерной матрице 67 мас. % сверхвысокомолекулярного ПЭ (33 мас. % ПЭ) появляется текучесть при нагрузке 21.6 кг. При содержании ПЭ 72 мас. % материал начинает течь уже при нагрузке 5 кг. При этом композиты сохраняют достаточно высокие деформационно-прочностные свойства.

Все синтезированные методом полимеризационного наполнения порошки композитов на основе сферических частиц Al_2O_3 , сверхвысокомолекулярного ПЭ или ПЭ, а также с двуслойным покрытием сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ по реологическим характеристикам (сыпучести и уплотняемости) соответствовали требованиям 3D-печати методом селективного лазерного спекания и обладали свободной текучестью (отношение Хауснера <1.2 , угол покоя после схода лавины $<38^\circ$). 3D-печать образцов композитов методом селективного лазерного спекания проводилась на 3D-принтере “EOS Formiga P100” (Швейцария). Для лучшего поглощения излучения композиты механически смешивались с 3 мас. % сажи, Пример изделий представлен на рис. 7.

Рис.7

У деталей (рис. 7), изготовленных из порошков синтезированных композитов, благодаря присутствию наполнителя и равномерному покрытию его частиц слоем полимера отсутствуют коробление и усадка материала, которые возникают в результате локальных

перегревов и неравномерной кристаллизации полимера во время печати методом селективного лазерного спекания [4, 15]. Результаты исследования физико-механических характеристик напечатанных образцов в зависимости от параметров процесса спекания и состава композитов являются предметом следующей публикации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом полимеризационного наполнения получены реакторные порошки композитов на основе сферических частиц Al_2O_3 с двуслойным покрытием сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ пониженной ММ путем двустадийной последовательной полимеризации этилена на поверхности частиц наполнителя. Прессованные образцы композитов характеризуются однородным распределением компонентов вплоть до высоких степеней наполнения, что не позволяют методы механического смешения. Создание на частицах наполнителя двуслойных покрытий сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ с внешним слоем из ПЭ пониженной молекулярной массы предоставляет возможность модифицировать свойства композитов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ, а при определенных соотношениях компонентов реализовать текучесть композитов в расплаве. При этом

композиты сохраняют достаточно высокие деформационно-прочностные свойства.

Предлагаемый полимеризационный метод перспективен для создания порошков композитов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ для 3D-печати методом селективного лазерного спекания с требуемой морфологией и реологическими (сыпучестью) характеристикам. Все синтезированные методом полимеризационного наполнения порошки композитов на основе сферических частиц Al_2O_3 , сверхвысокомолекулярного ПЭ или ПЭ, а также с двуслойным покрытием сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ имели форму, близкую к сферической, повторяя форму частиц наполнителя, по реологическим характеристикам (сыпучести) соответствовали требованиям 3D-печати методом селективного лазерного спекания и обладали свободной текучестью. У напечатанных на 3D-принтере методом селективного лазерного спекания деталей отсутствовали коробление и усадка материала.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № FFZE-2022-0009 (Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук).

.

Таблица 1. Влияние состава полимерной матрицы на кристалличность полимера и показатель текучести расплава композитов (молекулярная масса ПЭ составляет 3×10^4)

Состав композита	ϕ	Массовое соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ	ΔH , Дж/г ПЭ	χ , %	Показатель текучести расплава, г/10 мин (5 кг /21.6 кг)
Al ₂ O ₃ —сверхвысокомолекулярный ПЭ	0.10	—	98	33	не течет/не течет
Al ₂ O ₃ —сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ	0.10	85 : 15	118	40	не течет/не течет
	0.09	67 : 33	125	43	не течет/0.012
	0.11	28 : 72	149	50	0.031/–
	0.12	15 : 85	157	53	0.103/–
Al ₂ O ₃ –ПЭ	0.13	—	168	57	0.185/–

Подписи к рисункам

Рис. 1. Изображения частиц наполнителя и композитов: а – корундовые сферы Al_2O_3 марки СогА1+; б, в – СЭМ-изображения насцентных частиц синтезированных композитов на основе Al_2O_3 с однослойным покрытием из сверхвысокомолекулярного ПЭ (б) и двуслойным покрытием сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ (в).

Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности насцентных частиц композитов с двуслойным полимерным покрытием: а – композит Al_2O_3 –ПЭ–сверхвысокомолекулярный ПЭ (содержание сверхвысокомолекулярного ПЭ в полимерной матрице 74 мас. %), б – композит Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ (содержание сверхвысокомолекулярного ПЭ в полимерной матрице 67 мас. %), содержание Al_2O_3 в композитах 70 мас. %.

Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности хрупкого скола прессованного композита Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ, $\varphi = 0.3$.

Рис. 4. Кривые ДСК первого (сплошные линии) и второго (пунктирные линии) плавления и кристаллизации насцентных

образцов композитов на основе частиц Al_2O_3 и полиэтиленовой матрицы состава Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ (1, 4), Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ (2, 5) и Al_2O_3 –ПЭ (3, 6). $\phi \sim 0.1$, молекулярная масса ПЭ составляет 8×10^4 .

Рис. 5. Температурная зависимость модуля потерь композитов на основе частиц Al_2O_3 и полиэтиленовой матрицы состава сверхвысокомолекулярный ПЭ (1), Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ (2), Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ (3–6), Al_2O_3 –ПЭ (7). Массовое соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ = 85 : 15 (3), 67 : 33 (4), 36 : 47 (5), 28 : 72 (6); $\phi \sim 0.1$, молекулярная масса ПЭ составляет 3×10^4 .

Рис. 6. Зависимость деформационно-прочностных характеристик при одноосном растяжении прессованных композитов на основе Al_2O_3 от состава полимерной матрицы: 1 – Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ, $\phi = 0.10$; 2–4 – Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ, $\phi = 0.09$ (2) и 0.11 (3, 4), массовое соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ = 67 : 33 (2), 36 : 64 (3) и 28 : 72 (4); 5 – Al_2O_3 –ПЭ, $\phi = 0.13$, молекулярная масса ПЭ составляет 3×10^4 .

Рис. 7. Напечатанные методом селективного лазерного спекания детали из порошков композитов Al_2O_3 –ПЭ (а) и Al_2O_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ (б). $\varphi \sim 0.3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ayaka T., Masaki K., Takeshi Y., Hiroki U., Yui S., Takuya O., Yasutake W., Kei I., Shigehiko A., Kouki A. // *Polymer*. 2022. V. 241. P.124528.
2. Ferreira E. H. C., Fachine G. J. M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. № 38. P.49604.
3. Samaneh S. K., Rezaei M. // *J. Thermoplastic Compos. Mater.* 2013. V. 28. № 3. P. 305.
4. Yang C., Huawei Z., Mei L., Pengbo L. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 129. № 3. P. 945.
5. Hees T., Zhong F., Koplin C., Jaeger R., Mülhaupt R. // *Polymer*. 2018. V. 151. № 3. P. 47
6. Ruff M., Paulik C. // *Macromol. React. Eng.* 2012. V. 6. № 8. P. 302.
7. Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 3. P. 1398.
8. Ruff M., Paulik C. // *Macromol. React. Eng.* 2013. V. 7. № 7. P. 328.
9. Ushakova T. M., Starchak E. E., Gostev S. S., Grinev V. G., Krasheninnikov V. G., Gorenberg A. Ya., Novokshenova L. A. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 14. № 3. P. 504.
10. Kudinova O.I., Nezhnyi P.A., Grinev V.G., Ryvkina N.G., Krasheninnikov V.G., Berezkina N.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. № 4. P. 764.

11. *Brevnov P.N., Kirsankina G.R., Zabolotnov A.S., Krashennnikov V.G., Grinev V.G., Berezkina N.G., Sinevich E.A., Shcherbina M.A., Novokshonova L.A.* // Polymer Science C. 2016. V. 58. № 1. P. 38.
12. *Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Ushakova T.M., Grinev V.G., Ladigina T.A., Glutseva N.M., Kudinova O.I., De Boer S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. P. 577.
13. *Brighenti R., Cosma M.P., Marsavina L., Spagnoli A., Terzano M.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. № 2. P. 961.
14. *Zhu X., Yang Q.* // Plast. Rubber Compos. 2020. V. 49. P. 1.
15. *Wencke Y.L., Luinstra G. A., Duchateau R., Proes F., Imgrund Ph., Evenson J. S., Emmelmann C.* // Eur. Polym. J. 2022. V. 163. P. 110936.
16. *Schappo H., Salmoria G. V., Magnaudeix A.* // Powder Technol. 2022. V. P. 412:117966.
17. Handbook of Pharmaceutical Wet Granulation / Ed. by A. S. Narang, S. I.F. Badawy. Amsterdam; London; New York: Elsevier, 2019.
18. *Ahmad M., Wahit M.U., Kadir M.R.A., Dahlan K.Z.M., Jawaaid M.* // J. Polym. Eng. 2013. V. 33. № 7. P. 599.
19. *Khanna Y. P., Turi E. A., Taylor T. J., Vickroy V. V., Abbott R. F.* // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 1302.

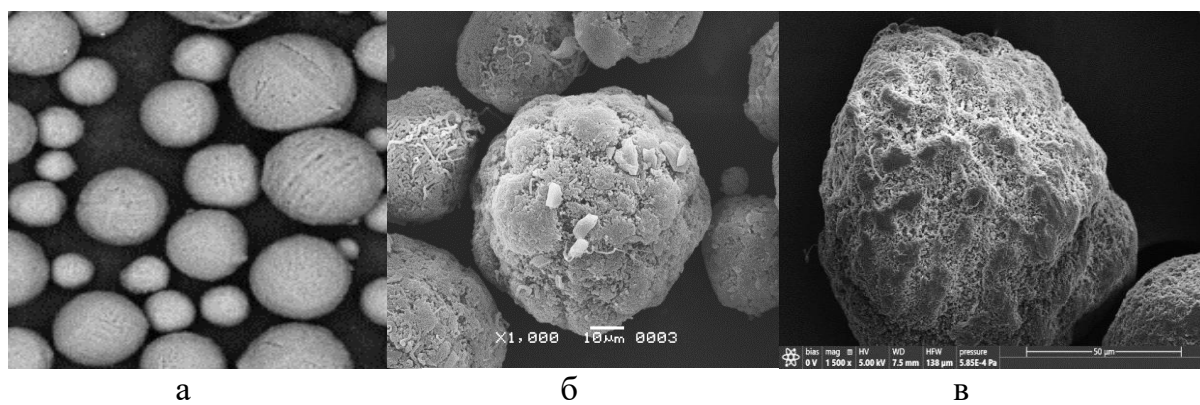


Рис. 1

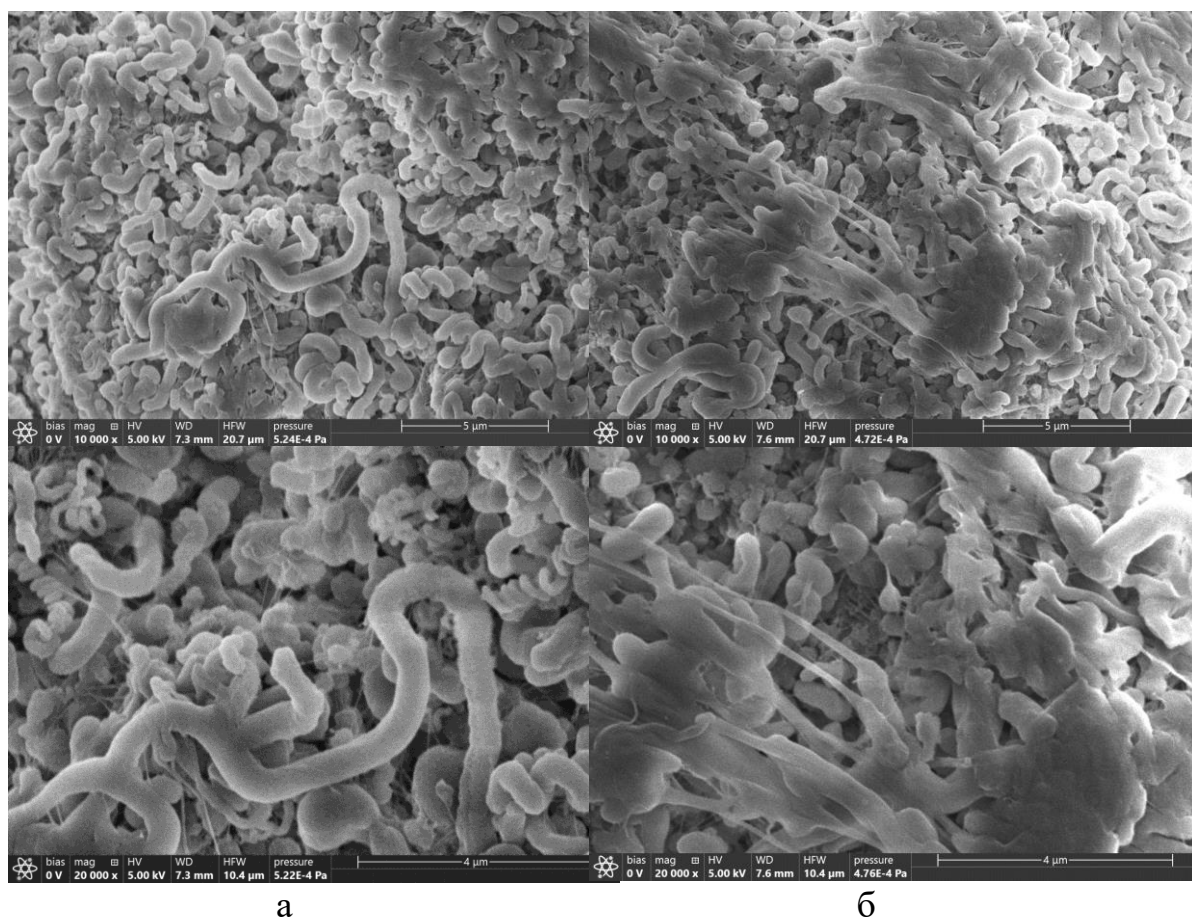


Рис. 2

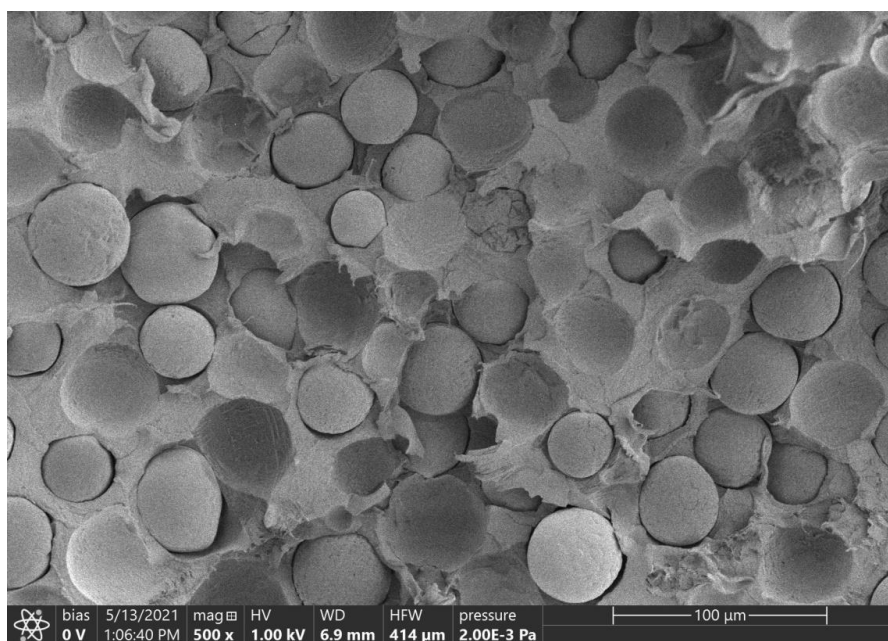


Рис. 3

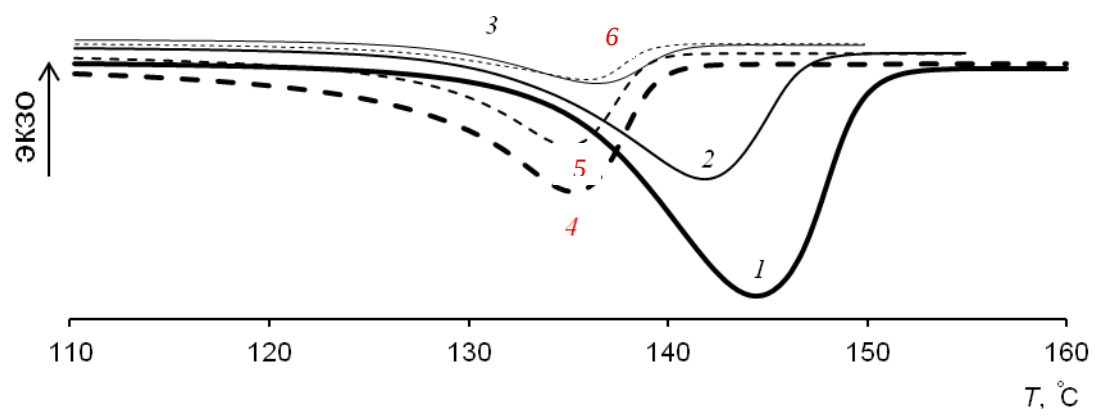


Рис. 4

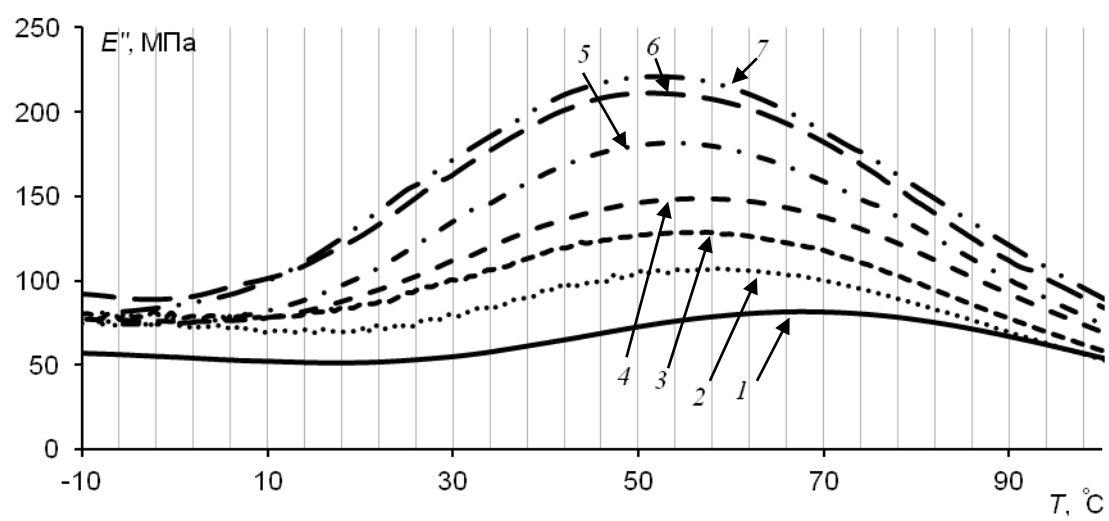


Рис. 5

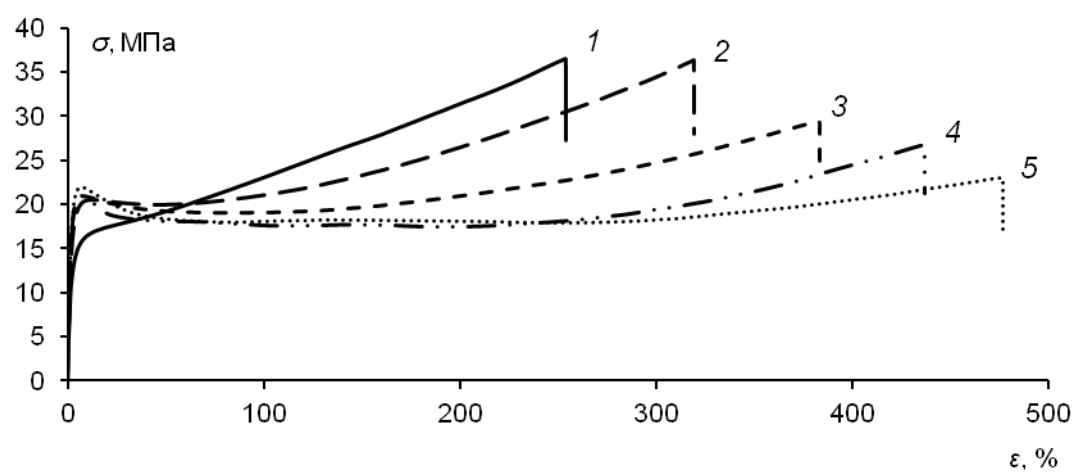
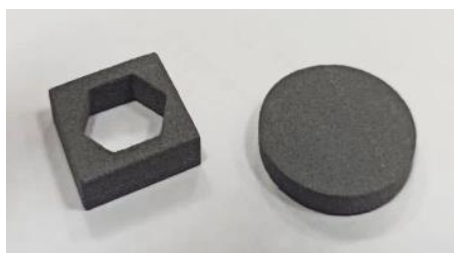


Рис. 6



а



б

Рис. 7