

DOI: 10.32864/polymmattech-2023-9-4-35-43

УДК 678.033.3

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ 3D-ПЕЧАТИ

А. С. АНТОНОВ<sup>1+</sup>, Н. Р. ПРОКОПЧУК<sup>2</sup>, П. В. КЛОЧКО<sup>1</sup>, А. Г. ЛЮБИМОВ<sup>2</sup>, К. В. ВИШНЕВСКИЙ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

*Цель работы — исследование возможности использования композиционных материалов на основе промышленных термопластов, полученных совмещением различных компонентов, для изготовления филаментов для 3D-принтеров.*

*Рассмотрены методологические подходы к разработке композиционных материалов на основе промышленных полимеров для 3D-принтеров. Показано, что для обеспечения заданных параметров качества изготовленных деталей необходимо оптимальное сочетание параметров деформационно-прочностных, реологических характеристик и совместимости компонентов, входящих в состав композиционного материала филаментов.*

*Разработаны составы композиционных материалов на основе промышленно выпускаемых полиамидов для изготовления изделий различного функционального назначения по технологии послойной 3D-печати. Предложено использовать для изготовления филаментов композиций на основе алифатических полиамидов (ПА6, ПА6.6), содержащих в качестве функциональных модификаторов термопластичные полимеры класса полиамидов (ПА12), полиэфиров (ПЭТ) и полиолефинов (ПЭНП). Показано, что введение в матричный полимер функциональных модификаторов позволяет управлять параметрами реологических и деформационно-прочностных характеристик композиционных материалов. Разработанный состав композиционного материала на основе смеси алифатических полиамидов (ПА6.6, ПА6 и ПА12) обладает деформационно-прочностными характеристиками, превосходящими матричный компонент ПА6.6 в 1,2–1,5 раза. В результате экспериментальных исследований реологических и деформационно-прочностных характеристик разработанных составов установлено, что значения характеристик существенно зависят от способа получения образцов. Установлена корреляция между параметрами деформационно-прочностных характеристик композиционных материалов, полученных с помощью различных технологий переработки в изделия. Так, значения предела прочности при разрыве для образцов, полученных по технологии послойного наплавления на 3D-принтере, по сравнению с образцами, полученными литьём под давлением, ниже на 25–30% и на 48–50% для образцов, сформированных укладкой слоёв вдоль и поперек усилия растяжения соответственно.*

**Ключевые слова:** промышленный термопласт, функциональный модификатор, полимерные композиты, филамент, смеси термопластов, термомеханическое совмещение.

## POLYMER COMPOSITE MATERIALS FOR FUNCTIONAL PRODUCTS PRODUCED WITH FDM 3D PRINTING

A. S. ANTONOV<sup>1+</sup>, N. R. PROKOPCHUK<sup>2</sup>, P. V. KLOCHKO<sup>1</sup>, A. G. LYUBIMOV<sup>2</sup>, K. V. VISHNEVSKIY<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Yanka Kupala State University of Grodno, Ozheshko St., 22, 230023, Grodno, Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

<sup>+</sup>Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: antonov\_as@grsu.by

*The aim of the work was to investigate the possibility of using composite materials based on industrial thermoplastics obtained by combining different components to manufacture filaments for 3D printers.*

*Methodological approaches to the development of composite materials based on industrial polymers for 3D printers are considered. It is shown that to ensure the specified quality parameters of the manufactured parts, an optimal combination of the parameters of stress-strain, rheological characteristics and compatibility of the composite material components is necessary.*

*Composite materials based on industrially produced polyamides have been developed for the manufacture of products for various functional purposes using the 3D printing. It is proposed to use compositions based on aliphatic polyamides (PA6, PA6.6) for the manufacture of filaments, containing thermoplastic polymers of the class of polyamides (PA12), polyesters (PET) and polyolefins (LDPE) as functional modifiers. The developed blend based on aliphatic polyamides (PA6.6, PA6 and PA12) has stress-strain characteristics exceeding the matrix component PA6.6 in 1,2–1,5 times. As a result of experimental studies of the parameters of rheological and stress-strain characteristics of the developed composite materials based on aliphatic polyamides, polyolefins and complex polyesters, it was found that the parameters of characteristics significantly depend on the method of obtaining samples. The correlation between the parameters of stress-strain characteristics of composite materials obtained by different processing technologies has been established. Thus, the values of tensile strength parameters for the samples from the developed composites obtained by the FDM technology on a 3D printer are reduced in comparison with the samples obtained by injection molding lower by 25–30% for the samples formed by laying the layers along the tensile force, and 48–50% — when laying the layers across the direction of the tensile force.*

**Keywords:** industrial thermoplastic, functional modifier, polymer composites, filament, thermoplastic blends, thermomechanical processing.

## Введение

Традиционное производство основано на сборке машин и деталей, изготовленных из различных видов полуфабрикатов и сырья путем формирования заданной формы и размеров с помощью механической обработки резанием, литья под давлением и т. д. Около четырех десятилетий назад предложены кардинально новые технологии, в которых используют совершенно противоположные методы и принципы. Эти технологии обычно называют технологиями аддитивного производства (далее — АП) [1].

АП — перспективная технология изготовления изделий единичного и мелкосерийного производства во многих отраслях промышленности (машиностроение, авиационная и космическая отрасли, медицина и пр.) [2]. Использование данной технологии позволяет изготавливать детали с внутренними криволинейными отверстиями, представляющими трудность изготовления другими методами обработки. Прямое производство с системами автоматизированного проектирования (САПР) и отсутствие множества переходов и переустановок детали на станке при использовании традиционных методов обработки, позволяет повысить точность изготовления изделия [3].

Наиболее популярный и доступный процесс 3D-печати — моделирование методом послойного наплавления (*Fused Deposition Modeling, FDM*) позволяет получать изделия путем экструзии пластиковых нитей (филаментов) [4]. Для изготовления филаментов применяют термопластичные полимеры — полиэфир, стиролсодержащие пластики, поликарбонаты, полиолефины. К числу перспективных материалов для изготовления филаментов относятся полиамиды (ПА), обладающие комплексом химических и механических характеристик, которые

обеспечивают хорошую стабильность, жесткость, гибкость и ударопрочность изделий. Эти преимущества означают, что материалы на основе ПА имеют множество применений в разных секторах и обеспечивают высокий уровень детализации, например, при производстве зубчатых колес, деталей для аэрокосмического рынка, автокомпонентов, деталей для робототехники, медицинских протезов, литьевых форм [4].

Разработаны составы композиционных материалов на основе неорганических и органических матриц, обеспечивающие высокое качество изделий, полученных 3D-печатью [5–11]. В настоящее время ассортимент филаментов для технологических установок АП формирования достаточно широк, их выпуск налажен в странах Евросоюза, Китае, России и других промышленно развитых странах. Однако практический опыт применения установок АП показывает ограниченность их применения, а именно преимущественно для моделирования (прототипирования) разрабатываемых изделий, обусловленную недостаточными параметрами деформационно-прочностных характеристик изделий (моделей, прототипов). Также следует отметить отсутствие на рынке отечественных филаментов для АП. Поэтому разработка эффективных составов полуфабрикатов для 3D-принтеров на основе отечественных компонентов является актуальной проблемой для технологии АП полимерных изделий различного функционального назначения.

**Цель работы** — исследование возможности использования композиционных материалов на основе промышленных термопластов, полученных совмещением различных компонентов, для изготовления филаментов для 3D-принтеров.



## Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали композиционные материалы на основе промышленных термопластов класса алифатических полиамидов, полиэфиров и полиолефинов. Для модифицирования матричных компонентов, таких как ПА6.6 и ПА6 (филиал «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот», Беларусь), применяли легирующие элементы: алифатические полиамиды — ПА12 («Ems-Chemie AG», Швейцария); полиэфиры — полиэтилентерефталат (ПЭТ) *EkoPET 80 BB* («Экопет», Россия), полиолефины — полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) *LD150BW* («ExxonMobil Chemical», США).

В качестве технологической добавки при создании смесевых композитов на основе алифатических полиамидов, полиолефинов и сложных эфиров применяли антиоксидант *Irganox 1010* («BASF», Германия), снижающий воздействие процессов окислительной деструкции.

Для проведения исследований использовали модельные составы композиционных материалов на основе алифатических полиамидов, полиолефинов и сложных эфиров при следующем процентном соотношении компонентов (мас.%):

- 1) ПА6.6 (84%) + ПА6 (10%) + ПА12 (5%) + *Irganox 1010* (1%);
- 2) ПА6 (89%) + ПЭТ (10%) + *Irganox 1010* (1%);
- 3) ПА6 (89%) + ПЭНП (10%) + *Irganox 1010* (1%).

Для изготовления экспериментальных образцов использовали двухшнековый экструдер «Rondol» («Rondol Industrie SAS», Франция), обеспечивающий термомеханическое совмещение компонентов с высокой эффективностью. Сравнительные испытания образцов, полученных методом 3D-прототипирования, проводили с использованием экспериментальных образцов, изготовленных методом литья под давлением на термопластавтомате «Boy 22A» («Vanto Machines», Испания).

Для изготовления модельных образцов, использовали 3D-принтер «Stratasys Fortus 450mc» («Stratasys», США), реализующий технологию FDM-печати с диаметром сопла 0,4 мм. FDM-печать осуществляли в горизонтальной плоскости при совпадении направлений оси нити расплава и действующего напряжения при следующих технологических режимах: скорость движения сопла экструдера  $V_c = 20$  мм/с, толщина укладываемого слоя нити  $h_{cl} = 256$  мкм, высота первого слоя  $h_{n1} = 330$  мкм, степень заполнения 100% (параметр *air gap 0* — частичное перекрытие нитей расплава), способ заливки — линия.

Параметры расплава композиционных материалов оценивали по ГОСТ 11645 на экструзионном пластометре «ПТР-ЛАБ-02» («ЛЮиП», Санкт-Петербург). При исследовании ПТР использовали капилляр длиной 8 мм и диаметром 2 мм, диаметр штока — 9,5 мм. Условия проведения испытаний: нагрузка — 21,6 Н, температура — 235 °С.

Значения деформационно-прочностных ха-

рактеристик образцов, полученных по различным технологиям, исследовали согласно ГОСТ 11262 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение», ГОСТ 4648 «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб», методами динамического индентирования на установке «ИПМ-1К» («Институт прикладной физики НАН Беларуси») и тензометрии на тензомере «T2020 DC10 SH» («Alpha Technologies», США). Ударную вязкость по Шарпи определяли на маятниковом копре «CEAST 9050» («Instron», США) по ГОСТ 4647 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи».

## Результаты и их обсуждение

Анализ литературных источников, посвященных технологии 3D-печати, свидетельствует о значительных преимуществах использования филаментов из алифатических ПА, которые обеспечивают достижение изделиями комплекса повышенных эксплуатационных характеристик. Вместе с тем, традиционно используют исходные ПА различных марок, что не позволяет достичь изделиям оптимального сочетания параметров прочности, стойкости к воздействию влаги и повышенных температур, что сужает диапазон практического применения полиамидных филаментов.

Для достижения цели работы необходимо установить влияние строения молекулярной цепи, определяющей совместимость компонентов смеси, на параметры их деформационно-прочностных характеристик, которые, как следует из современных представлений физико-химии и технологии полимерных композитов, находятся в прямой корреляции с типом формирующейся макроструктуры и параметрами структуры граничных (межфазных) слоев.

При совмещении компонентов с близким строением молекулярной цепи и молекулярной массой одного порядка определяющее значение в формировании структуры композита с необходимыми и достаточно стабильными параметрами эксплуатационных характеристик имеют реологические характеристики матричного и модифицирующего полимера. Для оценки эффективности процесса термомеханического совмещения компонентов композиционного материала на основе смесей алифатических ПА, полиолефинов и сложных эфиров осуществляли определение реологических характеристик материалов по значениям показателя текучести расплава. Результаты исследования ПТР для матричных компонентов и композиционных материалов представлены в табл. 1. Как показали исследования, значения ПТР разработанных составов значительно ниже значений ПТР матричных компонентов ПА6 и ПА6.6, что позволяет их эффективно использовать в качестве сырья для получения изделий методом экструзии и методом послойного наплавления (FDM-технологии).

Таблица 1 — Значения ПТР для матричных полимеров и разработанных составов композитов  
Table 1 — Melt flow index values for matrix polymers and developed composites

Материал	ПТР, г/10 мин
ПА6.6	18,3
ПА6	16,4
ПА12	12,6
ПЭНП	7,2
ПЭТФ	4,3
ПА6.6 (84%) + ПА6 (10%) + ПА12 (5%) + Irganox 1010 (1%)	15,8
ПА6 (89%) + ПЭТФ (10%) + Irganox 1010 (1%)	12,4
ПА6 (89%) + ПЭНП (10%) + Irganox 1010 (1%)	14,6

Важнейшим фактором, влияющим на структуру и параметры характеристик смесового композита, является термодинамическая совместимость компонентов, которая определяет механизм и кинетику межфазных взаимодействий при образовании граничных слоёв заданных геометрических параметров [12]. Эффективным методом увеличения совместимости является использование матричного и легирующего компонента с близким строением молекулярной цепи. Так, при введении в состав полиамида ПА6.6 более низкоплавких модификаторов ПА6 и ПА12 удаётся добиться формирования специфической структуры смесовых композитов без выраженного разделения фаз, характерного для смесей термодинамически несовместимых компонентов типа ПА6–ПЭТФ, ПА6–ПЭНП. В смесовых композитах на основе компонентов с близким молекулярным строением (смесей алифатических ПА) образуется структура со значительными размерами переходного слоя, которая обеспечивает макрогетогенное строение и реализацию неаддитивных эффектов, что подтверждает данные РЭМ, представленные на рисунке.

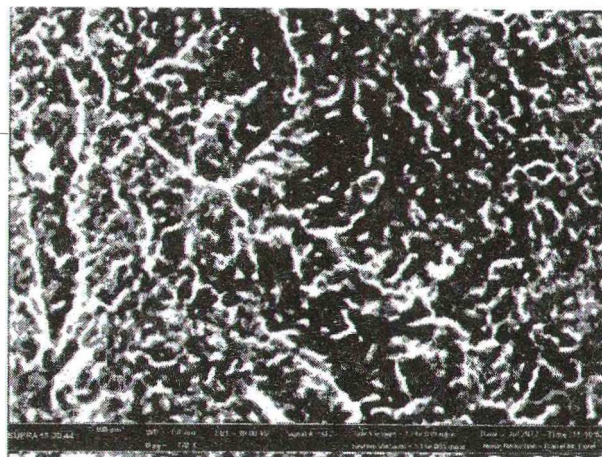


Рисунок — Характерная морфология композита ПА6.6 (84%) + ПА6 (10%) + ПА12 (5%) + Irganox 1010 (1%). Скол в жидком азоте

Fig. — The typical morphology of the composite PA6.6 (84%) + PA6 (10%) + PA12 (5%) + Irganox 1010 (1%). Chip obtained with liquid nitrogen treatment

Результаты испытаний прочностных характеристик образцов из исходных ПА6.6, ПА6, ПА12, полученных с помощью литьевых и аддитивных технологий послойной экструзионной печати при различных направлениях укладки слоев нити, представлены в табл. 2–4, из смеси алифатических ПА — в табл. 5.

Исследования показали, что при формировании образцов (изделий) из разработанных составов на основе алифатических ПА при укладке филаментов вдоль усилия растяжения значения деформационно-прочностных характеристик превосходят в 1,3–1,5 раза, по сравнению с образцами, где филаменты укладывали поперек усилия растяжения.

Результаты исследования параметров деформационно-прочностных характеристик образцов из композиционного материала на основе ПА6 и

Таблица 2 — Параметры деформационно-прочностных характеристик образцов из ПА6.6, полученных по различным технологиям

Table 2 — Parameters of stress-strain characteristics of specimens from PA6.6 obtained with various methods

Метод получения образцов	Параметры характеристик								
	Прочность при разрыве, МПа	Деформация при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении ( $V=50$ мм/мин), МПа	Предел текучести (смещение 1%), МПа	Деформация при пределе текучести, %	Максимальное напряжение при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Удлинение при изгибе, мм	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>
Литье под давлением	53,6	4,0	1210,2	—	—	89,9	2541,2	5,8	4,1
Аддитивное формирование при укладке нити:									
	— вдоль усилия растяжения	40,3	3,0	889,9	—	—	64,2	1954,7	4,8
— поперек усилия растяжения	27,6	2,8	707,8	—	—	46,6	1694,1	4,3	3,2

Таблица 3 — Параметры деформационно-прочностных характеристик образцов из ПА6, полученных по различным технологиям

Table 3 — Parameters of stress-strain characteristics of specimens from PA6 obtained with various methods

Метод получения образцов	Параметры характеристик								
	Прочность при разрыве, МПа	Деформация при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении ( $V=50$ мм/мин), МПа	Предел текучести (смещение 1%), МПа	Деформация при пределе текучести, %	Максимальное напряжение при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Удлинение при изгибе, мм	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>
Литье под давлением	44,9	3,8	1182,3	—	—	76,27	2242,6	5,8	4,1
Аддитивное формование при укладке нити:									
— вдоль усилия растяжения	33,8	2,8	875,8	—	—	58,7	2038,7	4,5	3,4
— поперек усилия растяжения	23,6	2,4	702,4	—	—	40,1	1401,6	4,0	3,0

Таблица 4 — Параметры деформационно-прочностных характеристик образцов из ПА12, полученных по различным технологиям

Table 4 — Parameters of stress-strain characteristics of specimens from PA12 obtained with various methods

Метод получения образцов	Параметры характеристик								
	Прочность при разрыве, МПа	Деформация при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении ( $V=50$ мм/мин), МПа	Предел текучести (смещение 1%), МПа	Деформация при пределе текучести, %	Максимальное напряжение при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Удлинение при изгибе, мм	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>
Литье под давлением	38,8	250,0	1212,2	27,5	5,2	35,8	1842,6	6,1	3,9
Аддитивное формование при укладке нити:									
— вдоль усилия растяжения	29,2	187,8	911,4	20,7	4,3	26,9	1385,4	3,9	3,2
— поперек усилия растяжения	20,0	128,8	694,8	15,2	4,1	18,5	1128,3	3,8	3,0

Таблица 5 — Параметры деформационно-прочностных характеристик образцов из композиционного материала ПА6.6 (84%) + ПА6 (10%) + ПА12 (5%) + Irganox 1010 (1%), полученных по различным технологиям

Table 5 — Parameters of stress-strain characteristics of specimens from composite material PA6.6 (84%) + PA6 (10%) + PA12 (5%) + Irganox 1010 (1%) obtained with various methods

Метод получения образцов	Параметры характеристик								
	Прочность при разрыве, МПа	Деформация при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении ( $V=50$ мм/мин), МПа	Предел текучести (смещение 1%), МПа	Деформация при пределе текучести, %	Максимальное напряжение при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Удлинение при изгибе, мм	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>
Литье под давлением	79,5	4,0	1289,1	—	—	110,4	2795,3	6,4	4,9
Аддитивное формование при укладке нити:									
— вдоль усилия растяжения	59,6	3,2	950,2	—	—	78,4	1982,6	5,3	4,6
— поперек усилия растяжения	40,9	3,0	752,1	—	—	57,3	1809,4	4,8	3,8



ПЭТ по различным технологиям изготовления (табл. 6) позволили установить следующую корреляционную связь: снижение параметров прочности в 1,4–1,5 раза и в 2,0–2,2 раза при укладке полимерной нити в процессе экструзии послойным наплавлением вдоль и поперек усилия растяжения соответственно, в сравнении с методом литья под давлением.

Результаты сравнительных испытаний параметров деформационно-прочностных характеристик модельных образцов в виде стандартных лопаток и брусков из композиционного материала на основе ПА6 и ПЭНП, полученных по различным технологиям — методом литья под давлением и аддитивным формованием (экструзионным послойным наплавлением полимерной нити — 3D-печатью методом *FDM*), представлены в табл. 7.

Результаты исследования параметров физико-

механических характеристик образцов из разработанных составов композитов на основе алифатических ПА, полученных литьевым способом и экструзионным по технологии послойного наплавления нити, представлены в табл. 8.

Приведенные в табл. 5 и 8 данные свидетельствуют о технически значимом влиянии полиамидных модификаторов ПА6 и ПА12 на значения деформационно-прочностных характеристик смесевых композитов — наблюдается изменение значений у композитов, по сравнению с матричным ПА6.6. В процессе испытаний установлено, что деформирование образцов под напряжениями изгиба и растяжения не приводит к расслоению. Формирующаяся структура композита отличается высокой степенью гомогенности при наличии фазовых областей индивидуального состава. Близкое строение молекулярной цепи и близкие значения молекулярной массы

Таблица 6 — Параметры деформационно-прочностных характеристик образцов из композиционного материала ПА6 (89%) + ПЭТФ (10%) + *Irganox 1010* (1%), полученных по различным технологиям  
Table 6 — Parameters of stress-strain characteristics of specimens from composite material PA6 (89%) + PET (10%) + *Irganox 1010* (1%) obtained by various methods

Метод получения образцов	Параметры характеристик								
	Прочность при разрыве, МПа	Деформация при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении ( $V=50$ мм/мин), МПа	Предел текучести (смещение 1%), МПа	Деформация при пределе текучести, %	Максимальное напряжение при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Удлинение при изгибе, мм	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>
Литье под давлением	43,3	74,5	1116,0	52,7	5,8	56,8	1897,2	5,4	31,4
Аддитивное формование при укладке нити:									
– вдоль усилия растяжения	30,9	42,4	858,0	37,6	4,1	39,2	1355,1	3,9	4,6
– поперек усилия растяжения	19,3	30,2	613,0	26,9	2,8	27,3	903,4	2,9	3,8

Таблица 7 — Параметры деформационно-прочностных характеристик образцов из композиционного материала ПА6 (89%) + ПЭНП (10%) + *Irganox 1010* (1%), полученных по различным технологиям  
Table 7 — Parameters of stress-strain characteristics of specimens from composite material PA6 (89%) + LDPE (10%) + *Irganox 1010* (1%) obtained by various methods

Метод получения образцов	Параметры характеристик								
	Прочность при разрыве, МПа	Деформация при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении ( $V=50$ мм/мин), МПа	Предел текучести (смещение 1%), МПа	Деформация при пределе текучести, %	Максимальное напряжение при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Удлинение при изгибе, мм	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>
Литье под давлением	32,1	45,6	641,0	24,9	4,9	45,5	1390,9	6,8	79,2
Аддитивное формование при укладке нити:									
– вдоль усилия растяжения	23,7	33,8	502,0	19,2	3,6	33,7	1053,8	5,1	58,7
– поперек усилия растяжения	15,3	21,7	352,0	11,9	2,3	21,7	662,3	3,2	36,2

Таблица 8 — Результаты измерения параметров физико-механических характеристик образцов из композиционного материала ПА6.6 (84%) + ПА6 (10%) + ПА12 (5%) + Irganox 1010 (1%) методом динамического идентифицирования  
 Table 8 — Results of measuring the physical and mechanical properties of specimens from the composite material PA6.6 (84%) + PA6 (10%) + PA12 (5%) + Irganox 1010 (1%) by dynamic identification

Параметр	Значение		
	Литье под давлением	Аддитивное формование при укладке нити	
		вдоль усилия растяжения	поперёк усилия растяжения
Твердость по Шору А, ед.	97,8	97,0	94,4
Твердость IRHD, ед.	96,3	95,5	92,9
Эластичность по отскоку, %	25,1	22,9	8,9
Статический модуль упругости, МПа	46,7	39,4	26,2
Динамический модуль упругости, МПа	4660	3740	1550
Тангенс угла механических потерь, ед.	0,417	0,408	0,581
Эффективный коэффициент вязкости, Па·с	$8,56 \cdot 10^5$	$6,94 \cdot 10^5$	$8,74 \cdot 10^5$
Вязкость по модели Фойгта, Н·с	6,68	6,50	9,34
Вязкость по модели Максвелла, Н·с	245,1	249,5	134,7
Жесткость по моделям Максвелла и Фойгта, Н/м	959425,5	773561,0	442040,8
Энергия деформирования, Дж	$8,276 \cdot 10^4$	$8,309 \cdot 10^4$	$8,453 \cdot 10^4$
Энергия упругого деформирования, Дж	$3,427 \cdot 10^4$	$3,198 \cdot 10^4$	$1,362 \cdot 10^4$
Энергия вязкого деформирования, Дж	$4,849 \cdot 10^4$	$5,111 \cdot 10^4$	$7,091 \cdot 10^4$
Время удара, мкс	165	189	278
Время активного этапа удара, мкс	79	88	117
Время пассивного этапа удара, мкс	86	101	161
Максимальное контактное усилие, Н	33,76	33,67	30,14
Контактное усилие при максимальном внедрении, Н	21,52	21,24	10,81
Скорость подлета, м/с	0,832	0,834	0,841
Скорость отскока, м/с	-0,536	-0,517	-0,338
Максимальное внедрение, мкм	37,77	43,41	49,67

ПА создают предпосылки для корреляции реологических характеристик расплавов матричного и легирующего компонентов. При воздействии элементов смесителя на смесь расплавов компонентов происходит диспергирование с образованием структуры с переходным слоем, образованным в результате взаимодиффузии макромолекул с близким молекулярным строением и сегментарной подвижностью, который обеспечивает повышенную термодинамическую совместимость матричного и легирующего компонентов с образованием трехфазной системы — «матричный полимер–переходной слой–легирующий полимер».

Переходный слой в таких композитах представляет собой сочетание сополимерной фазы, образованной в результате взаимодействия радикальных продуктов термо-, механодеструкции, и смеси макромолекул, сформированной вследствие взаимодиффузии макромолекул матричного и легирующего компонентов с близкими значениями молекулярной массы, строения молекулярной цепи и сегментарной подвижности. Наличие переходного слоя создает предпосылки для реализации характерных признаков каждого компонента в композиционном материа-

ле — деформационно-прочностных и теплофизических. Легирование ПА6.6 легкоплавкими ПА6, ПА12 позволяет снизить остаточные напряжения в образце благодаря сохранению жидкофазного состояния легирующего компонента после кристаллизации матричного [13].

Таким образом, методологический подход, состоящий в легировании матричных ПА легкоплавкими компонентами с близкими параметрами молекулярного строения и массы, является эффективным направлением создания филаментов для производства изделий различного функционального назначения методом 3D-печати. Модифицирование поверхностных слоев матричного и легирующего компонентов компонентами, увеличивающими интенсивность межфазных процессов, позволит достичь эффективного формирования структуры с оптимальными параметрами.

## Выводы

Разработаны композиционные материалы на основе смесей алифатических ПА, с полиолефинами и сложными полиэфирами, которые могут быть эффективно использованы в качестве фила-

ментов для получения изделий методом послойного наплавления. Экспериментально установлены структурные особенности композиционных материалов на основе алифатических ПА с близкой макромолекулярной структурой ПА6.6, ПА6, ПА12, заключающиеся в формировании переходного слоя, обеспечивающего совместимость компонентов и формирование гетерогенной структуры с повышенными параметрами эксплуатационных характеристик. Получен эффект повышения параметров деформационно-прочностных характеристик композитов на основе алифатических полиамидов ПА6.6, ПА6, ПА12 за счет образования системы, в которой легирующий легкоплавкий компонент ПА12 действует как упрочняющая добавка.

### Благодарности

Исследования выполнены в рамках реализации комплексного задания 8.4.1.4 «Механизмы направленного структурообразования функциональных термопластичных композитов при энергетических и механических воздействиях» НИР 1 «Исследование механизмов многоуровневого структурирования функциональных нанокомпозитов на основе термопластов в условиях реализации синергических эффектов физико-химической природы» и НИР 2 «Исследовать механизмы структурообразования регенерированных термопластов и разработать методы повышения параметров деформационно-прочностных и реологических характеристик функциональных композитов на их основе» подпрограммы «Многофункциональные и композиционные материалы» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 годы.

### Обозначения

АБС — акрилонитрил бутадиен стирол; АП — аддитивное производство; ДТА — дифференциально-термический анализ; ПА — полиамид; ПТР, г/10 мин — показатель текучести расплава; ПЭНП — полиэтилен низкой плотности; ПЭТ — полиэтилентерефталат; РЭМ — растровая электронная микроскопия; САПР — системы автоматизированного проектирования.

### Литература

1. Wohlers Report 2022. Analysis. Trends. Forecasts. 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry // Wohlers Associates [Электронный ресурс]. URL: <https://wohlersassociates.com/product/wohlers-report-2022/> (дата обращения: 25.10.2023).
2. Дубровский В. В., Шалобаев Е. В., Шилько С. В., Песецкий С. С., Старжинский В. Е., Ковалев Е. В., Волнянко Е. Н., Демидов Г. А., Карандашев А. Н., Раков С. В. Опыт разработки материалов и изделий медицинского и технического назначения с использованием аддитивных технологий // Полимерные материалы и технологии. 2020. Т. 6, № 2. С. 78–85.
3. Витязь П. А., Хейфец М. Л., Чижик С. А. «Индустрия 4.0»: от информационно-коммуникационных и аддитив-

ных технологий к самовоспроизведению машин и организмов // Весті НАН Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. 2017. № 2. С. 54–72.

4. Зленко М. А., Попович А. А., Мутылина И. Н. Аддитивные технологии в машиностроении : учеб. пособие. СПб. : СПбГПУ, 2013. 221 с.
5. 3D Printing Materials Guide: Plastics // 3Dnatives [Электронный ресурс]. URL: <https://www.3dnatives.com/en/plastics-used-3d-printing110420174/> (дата обращения: 25.10.2023).
6. Патент 2535704 РФ, МПК В22F 7/00, В22F 3/00, В29С 67/00, В32В 18/00. Способ трехмерной печати огнеупорных изделий / Л. М. Аксельрод, М. Ю. Турчин, И. Н. Минниханов. N 2013118068/05; заявл. 18.04.2013; опубл. 20.12.2014, Бюл. N 35. 13 с.
7. Patent 2922688 A1 EP, IPC B29C64/118. Additive manufacturing with polyamide consumable materials / Luke M.B. Rodgers. Appl. No. EP13857272.2A; appl. 13.11.2013; publ. 30.09.2015.
8. Patent 9744722 B2 US, IPC B29C64/118. Additive manufacturing with polyamide consumable materials / Luke M.B. Rodgers. Appl. No. US14/077.703; appl. 12.11.2013; publ. 29.08.2017. 36 p.
9. Patent 9527242 B2 US, IPC B29C67/0055. Method for printing three-dimensional parts with crystallization kinetics control : application / Luke M.B. Rodgers, Vittorio L. Jaker. Appl. No. 14/532.465; appl. 04.11.2014; publ. 27.12.2016. 22 p.
10. Patent WO 2017158080 A1, IPC C09D11/106. Use of moulding compounds based on blends of san-copolymers and polyamide for 3d printing / Stephanie Baumann, Frank Eisensträger, Josef Meiners, Norbert Niessner, Hans-Werner Schmidt. Appl. No. PCT/EP2017/056220; appl. 16.03.2017; publ. 21.09.2017. 36 p.
11. Patent WO 2015130676 A1, IPC C09K5/14. Thermally conductive polyamide compounds containing laser direct structuring additives / Yang Choo Chua, Haiyan Chen. Appl. No. PCT/US2015/017309; appl. 24.02.2015; publ. 03.09.2015. 20 p.
12. Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. Химическая технология полимеров и композитов : учебное пособие. Минск : БГТУ, 2013. 507 с.
13. Заявка a20220238 ВУ, МПК С 08L 5/12 (2006.01), В 32В 31/26. Состав композиционного материала / В. А. Струк, А. С. Антонов, А. Н. Лесун, П. В. Клочко, Д. В. Нахват, Ю. С. Ковалевский, И. В. Каптевич. Опубл. 30.06.2023.

### References

1. Wohlers Report 2022. Analysis. Trends. Forecasts. 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry (2022). Available at: <https://wohlersassociates.com/product/wohlers-report-2022/> (accessed 13 April 2023).
2. Dubrovskiy V. V., Shalobaev E. V., Shil'ko S. V., Pesetskiy S. S., Starzhinskiy V. E., Kovalev E. V., Volnyanko E. N., Demidov G. A., Karandashev A. N., Rakov S. V. Opyt razrabotki materialov i izdeliy meditsinskogo i tekhnicheskogo naznacheniya s ispol'zovaniem additivnykh tekhnologiy [Experience of developing materials and products for medicine and technical applications using additive technologies]. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2020, vol. 6, no. 2, pp. 78–85.
3. Vityaz' P. A., Kheyfets M. L., Chizhik S. A. «Industriya 4.0»: ot informatsionno-kommunikatsionnykh i additivnykh tekhnologiy k samovosproizvedeniyu mashin i organizmov [“Industry 4.0”: from information and communication and additive technologies to self-reproduction of machines and organisms]. *Vestsi NAN Belarusi. Seryya. fizika-tekhnichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series], 2017, no. 2, pp. 54–72.
4. Zlenko M. A., Popovich A. A., Mutylina I. N. *Additivnye tekhnologii v mashinostroyenii* [Additive technologies in mechanical engineering]. Saint-Petersburg : SPbGPU Publ., 2013. 221 p.
5. 3D Printing Materials Guide: Plastics. Available at: <https://www.3dnatives.com/cn/plastics-used-3d-printing110420174/> (accessed 13 April 2023).
6. Akselfrod L. M., Turchin M. Yu., Minnikhanov I. N. Sposob trekhmernoy pechati ognepurnykh izdeliy [Method for 3D printing of refractory products]. Patent RF, no. 2535704, 2014.
7. Rodgers L.M.B. Additive manufacturing with polyamide con-



- sumable materials: application EP, no. 2922688, 2015.
8. Rodgers L. M. B. Additive manufacturing with polyamide consumable materials. Patent US, no. 9744722, 2017.
  9. Rodgers L. M. B., Jaker V. L. Method for printing three-dimensional parts with crystallization kinetics control. Patent US, no. 9527242, 2016.
  10. Baumann S., Eisenträger F., Meiners J., Niessner N., Schmidt H.-W. Use of moulding compounds based on blends of san-copolymers and polyamide for 3d printing. Patent WO, no. 2017158080, 2017.
  11. Chua Y.Ch., Chen H. Thermally conductive polyamide compounds containing laser direct structuring additives. Patent WO, no. 2015130676, 2015.
  12. Prokopchuk N.R., Krut'ko E.T. *Khimicheskaya tekhnologiya polimerov i kompozitov* [Chemical technology of polymers and composites]. Minsk : BGTU Publ., 2013, 507 p.
  13. Struk V. A., Antonov A. S., Lesun A. N., Klochko P. V., Nakhvat D. V., Kovalevskiy Yu. S., Kaptsevich I.V. Sostav kompozitsionnogo materiala [The composition of the composite material]. Application BY, no. 20220238, 2023.

---

Поступила в редакцию 08.09.2023

© А. С. Антонов, Н. Р. Прокопчук, П. В. Клочко, А. Г. Любимов, К. В. Вишнеvский, 2023