

На правах рукописи

ХАШИРОВ АЗАМАТ АСКЕРОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ FDM-ПЕЧАТИ НА
СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА И ЕГО
КОМПОЗИТА С ДИСКРЕТНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Нальчик – 2019 г.

Работа выполнена в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова» (г.Нальчик)

- Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор
Хаширова Светлана Юрьевна
- Официальные оппоненты:** **Цобкалло Екатерина Сергеевна**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» (г. Санкт-Петербург), заведующий кафедрой инженерного материаловедения и метрологии
- Дебердеев Тимур Рустамович**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (г.Казань), заведующий кафедрой технологии переработки полимеров и композиционных материалов
- Ведущая организация:** **федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН), г. Санкт-Петербург**

Защита состоится «24» декабря 2019 г. в 13.00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, ауд. № 203 главного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова по ссылке <http://www.diser.kbsu.ru>

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.076.09 (e-mail: i_dolbin@mail.ru)

Автореферат разослан «__» ноября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Долбин И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Благодаря способности легко адаптироваться под любые задачи и максимально быстро запускать изделия сложной геометрии в производство при минимальных затратах 3D-печать активно внедряется в различные отрасли и находится в фокусе исследовательского внимания по всему миру.

В настоящее время доступна целая гамма методов аддитивного изготовления изделий, однако наиболее распространённой и доступной технологией 3D-печати является метод послойного нанесения расплавленной нити полимера, или FDM.

Одним из самых перспективных материалов, применяемых в FDM технологиях, является полифениленсульфон (ПФСн), который значительно превосходит свойства акрилонитрилбутадиенстирола (АБС), стирол-бутадиен сополимера (СБС), ударопрочного полистирола (УПС), полилактида (ПЛА), полиэтилентерефталатгликоля (ПЭТГ) и других, используемых в данном методе печати. Полифениленсульфон имеет уникальный потенциал для получения методом 3D-печати сверхпрочных, сверхлегких суперконструкционных изделий, выдерживающих повторные циклические нагрузки, изменения температуры и давления в широком диапазоне, обладающих низким водопоглощением, биосовместимостью, высокой радиационной стойкостью и возможностью использования в автомобильной, электронной, аэрокосмической отраслях промышленности. Также открываются большие возможности для принятия современных и прорывных решений в медицине.

Увеличивающаяся доля мирового потребления композитов в самых разнообразных отраслях обуславливает также настоятельную потребность вовлечения в аддитивные технологии композиционных материалов на основе полифениленсульфона, в частности армированного углеродными волокнами.

Хорошо известно, что на формирование свойств полимерных изделий влияет не только структура материала, но и способ переработки. Накопленные к настоящему времени экспериментальные сведения по применению полимерных материалов в аддитивных технологиях показывают, что свойства изделий, полученных 3D-печатью, значительно уступают свойствам литевых изделий, несмотря на то, что в отличие от традиционных методов переработки, 3D-технологии позволяют регулировать большое количество параметров печати, которые могут оказывать значительное влияние на физико-механические свойства печатаемого объекта.

Однако влияние технологических параметров 3D-печати термопластов на эксплуатационные свойства изделий исследовано недостаточно, причем большинство опубликованных к настоящему времени работ касаются АБС и полилактида. В значительно меньшей степени исследованы особенности применения в 3D-печати высокотемпературных термопластов и композитов на их основе.

Отсутствие в мире комплексных исследований о влиянии параметров 3D-печати на свойства изделий из высокотемпературных полимеров и полимерных композиционных материалов на их основе существенно ограничивает применение аддитивных технологий в высокотехнологичных отраслях и приводит к невозможности использования технологических преимуществ нового цифрового производства для изготовления конкурентных образцов современной техники.

Таким образом, комплексное исследование влияния широкого спектра параметров печати на основные свойства изделий из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе является очень важной и актуальной задачей,

решение которой позволит более полно использовать возможности 3D-печати и потенциал свойств суперконструкционных материалов и композитов на их основе в стратегически важных отраслях промышленности; обеспечит возможность прогнозирования свойств и выбора необходимых параметров печати в зависимости от назначения изделия.

Целью данной работы является установление общих закономерностей влияния технологических параметров 3D-печати методом FDM на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе для направленного регулирования их свойств и выявление оптимальных режимов, обеспечивающих получение 3D-изделий с повышенным эксплуатационным ресурсом.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование влияния углов укладки (ориентации) нитей при печати на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе;
- изучение комплексного влияния межрастрового зазора и ориентации нитей на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе;
- выявление зависимости физико-механических свойств напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе от высоты слоя и ширины нити при различных углах укладки;
- исследование физико-механических свойств образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе, напечатанных с сетчатым заполнением;
- выявление закономерностей и особенностей печати полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе.

Научная новизна. В диссертации **впервые**:

- выявлены общие закономерности изменения физико-механических свойств высокотемпературного термопласта полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе в зависимости от технологических параметров 3D-печати и показана принципиальная возможность достижения свойств литевых изделий для напечатанных образцов;
- определены закономерности изменения физико-механических свойств напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе в зависимости от направления печати, межрастрового зазора и размеров растров образцов;
- выявлено влияние сдвигового режима печати на основные физико-механические свойства образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе;
- установлено влияние размеров сетки при печати с сетчатым заполнением на основные физико-механические свойства образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе и показана возможность значительной экономии материала при сохранении требуемых свойств;
- выявлены отличительные особенности печати полифениленсульфона и его угленаполненного композита и дополнительные параметры, определяющие формирование свойств 3D-изделий из композитных материалов с дискретными углеволокнами;
- установлены режимы печати, позволяющие напечатанным образцам не уступать по

свойствам литьевым.

Теоретическая и практическая значимость. Выявленные закономерности изменения физико-механических характеристик полифениленсульфона и его угленаполненного композита в зависимости от параметров печати позволяют решить очень важную проблему получения 3D-изделий с заданными свойствами с учетом их назначения и направления испытываемых нагрузок и одновременно содействовать дальнейшему развитию новой прогрессивной отрасли аддитивных технологий. Найденные особенности регулирования свойств изделий с сетчатым заполнением открывают возможности значительной экономии материала и, соответственно, снижения себестоимости 3D-изделий с сохранением требуемых характеристик.

Полученные результаты могут служить методологической основой для формирования новых ГОСТов на изделия, изготовленные на 3D-принтерах, и руководством для инженеров при проектировании и оптимизировании конструкции из полимерных материалов, для изготовления их методом 3D-печати. Выявленные оптимальные режимы FDM печати успешно использованы при аддитивном изготовлении изделий сложной геометрии в ООО «Инженерный центр «Апрель»», г. Москва.

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 28 ноября 2013 г. №1096 (соглашение № 14.577.21.0278). Идентификатор проекта RFMEFI57717X0278.

Методология и методы исследования. Методологическая основа исследования включала эксперимент, анализ и сравнение. Для достижения цели исследования и решения поставленных задач использовалась совокупность современных методов исследования: сканирующая электронная микроскопия, газохроматографический анализ, капиллярная вискозиметрия, широкий набор методов исследования физико-механических свойств образцов. Для интерпретации результатов исследований использованы статьи отечественных и зарубежных авторов.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования влияния углов укладки (ориентации) нитей при печати на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе;
- результаты исследования влияния межрастрового зазора и ориентации нитей на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе;
- результаты исследования зависимости физико-механических свойств, напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе от высоты слоя и ширины нити при различных углах укладки;
- результаты исследования физико-механических свойств образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе, напечатанных с сетчатым заполнением;
- результаты исследования отличительных особенностей печати полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается надежностью использованных современных методов исследования, тщательностью проведения эксперимента, воспроизводимостью полученных данных, обсуждением основ-

ных результатов работы на российских и международных конференциях и их публикацией в рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора. Автором лично проведен весь объем исследований, ему принадлежит основная роль в разработке стратегии и тактики выполнения работы, интерпретации полученных результатов и в формулировке выводов данной работы. Соавторы опубликованных по теме диссертации работ принимали участие в обсуждении результатов.

Апробация работы. Основные результаты, полученные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на международном симпозиуме “Поликонденсация-2016” (Москва, Санкт-Петербург, 2016 г.); XIV международной научно-практической конференции “Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения” (г. Нальчик, 2018 г.); IV Международной конференции “Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов” (г. Санкт-Петербург, 2018 г.); III Всероссийской научно-технической конференции “Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения” (г. Москва, 2018 г.); 14-й Международной конференции молодых ученых “Modern Problems of Polymer Science” (г. Санкт-Петербург, 2018 г.); XV международной научно-практической конференции “Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения” (г. Нальчик, 2019 г.); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.).

Публикации результатов. По результатам диссертации опубликовано 10 печатных работ, из них 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus зарегистрировано 3 публикации. Имеется 2 патента РФ.

Структура и объем работ. Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 64 рисунка, 15 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы, содержащего 127 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении обоснована актуальность выбранного направления исследований, изложены новизна полученных результатов и их практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы.

1. Обзор литературы. В главе проводится анализ имеющихся в литературе сведений о технологиях 3D-печати, особенностей применения полимеров и полимерных композиционных материалов в аддитивных технологиях. Особое внимание уделено технологии печати методом FDM, суперконструкционным полимерам, применяемым в 3D-печати, влиянию режимов печати на свойства 3D-изделий. Дано заключение, обосновывающее выбор направления исследований.

2. Экспериментальная часть. В экспериментальной части представлены объекты исследования и их характеристики, изложены методы изготовления образцов для испытаний 3D-печатью на промышленном FDM принтере фирмы «Stratasys» (США) модель «Fortus 400mc» и литьем, методика получения угленасыщенного полифениленсульфона и филамента (нити) из него, описаны варьируемые параметры укладки нитей при 3D-печати (рис. 1)

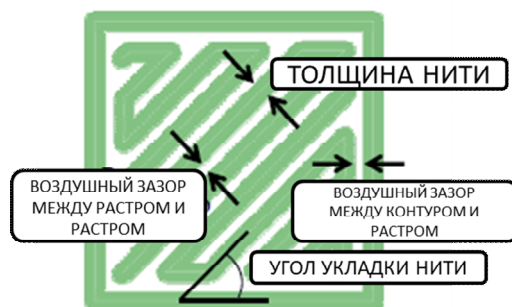


Рисунок 1 - Основные параметры укладки нити при FDM 3D-печати (контуром принято называть внешнюю нить, уложенную по периметру изделия, а растром – внутреннюю нить)

Приведены методы исследования структуры, реологических, термических, физико-механических свойств экспериментальных образцов.

3. Обсуждение результатов

3.1 Исследование влияния углов укладки (ориентации) нитей при печати на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе

Для анализа влияния углов укладки нитей (ориентации) образцы из полифениленсульфона (ПФСн) и угленаполненного композита на его основе с содержанием 10 % углеродных волокон (ПФСнУВ) были напечатаны с межрастровым зазором 0 мм, при котором отсутствует межрастровое перекрытие, что позволяет объективно исследовать влияние ориентации на физико-механические свойства образцов. Для сравнения использовались следующие углы укладки нитей: 0° со смещением и без (рис. 2), 0° в контурном режиме, +45/-45, 0/90, 90° со смещением и без и укладка с шагом по 15°.

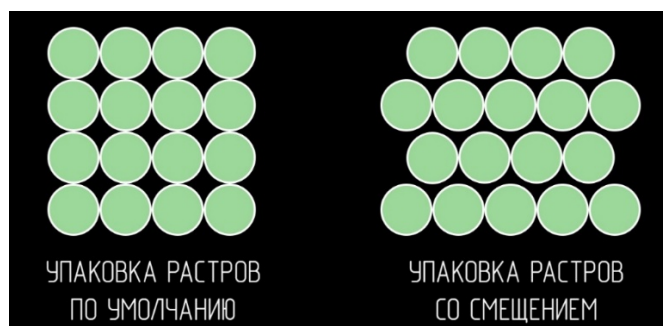


Рисунок 2 - Варианты упаковки растров

Основные физико-механические свойства напечатанных образцов из ПФСн и ПФСнУВ представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Механические свойства напечатанных образцов из ПФСн и ПФСнУВ при различных углах укладки растров

Ориентация, [°]	A_p , [кДж/м ²]	$E_{\text{изгиб}}$, [МПа]	$\sigma_{\text{изгиб}}$, [МПа]	$E_{\text{растр}}$, [МПа]	$\sigma_{\text{разр}}$, [МПа]	$\sigma_{\text{тек}}$, [МПа]	ϵ , [%]
Литьевые образцы							
-	228,3/44,5*	2450/4950	72,8/126,3	2150/3550	55/72	68,6/76,2	15/5
Напечатанные изотропные							
+45/-45	47,5/16,5	1550/2000	44,6/57,0	1400/1500	29/30	-/-	4/4
0/90	25,0/13,6	1850/2500	57,0/56,7	1500/1750	41/25	-/-	4,9/2,4
шаг 15	20,9/11,6	1850/2350	56,3/51,4	1550/1550	36/20	-/-	3,2/2
Продольные							

0	74,2/23,6	2250/3050	68,8/77,3	1750/2250	57/39	-/-	6,9/3,1
0 со смещением	188,0 (н/р)/18,4	2100/3100	67,2/78,4	1600/1900	57/26	-/-	8/2,1
0 режим контуры	116,8/16,7	2350/2400	72,7/59,6	1700/1550	50/17	-/-	5,4/1,9
Поперечные							
90	8,8/4,7	1200/1100	22,5/27,5	1400/1000	21/12	-/-	1,8/1,7
90 со смещением	11,0/14,4	1500/1850	26,9/46,5	1450/1550	28/25	-/-	2,6/2,6

*ПФСн/ПФСнУВ

Для удобства анализа данных режимы +45/-45, 0/90 и шаг 15 ° объединены в группу относительно изотропных режимов. Режимы 0 ° без смещения, 0 ° со смещением и контуры объединены в группу продольных режимов, а режимы 90 и 90 ° со смещением – в группу поперечных режимов.

Из таблицы 1 видно, что ударная вязкость образцов, напечатанных при изотропных режимах, имеет достаточно низкие значения и значительно уступает литьевым образцам. Наиболее высокий показатель показывает образец, напечатанный с укладкой +45/-45 °. По-видимому, данная ориентация обеспечивает возможность поглощения большей энергии при ударе, однако при этом образец имеет наиболее низкие упруго-прочностные свойства по сравнению с режимами 0/90 и шаг 15 °.

Введение углеродных волокон (УВ) в ПФСн приводит к снижению ударной вязкости и относительного удлинения, при этом значительно повышаются модуль упругости и прочность, как это видно на примере литьевых образцов (табл.1). Данные изменения свойств закономерны при введении жёсткого волокнистого наполнителя.

Испытание образцов ПФСнУВ, напечатанных при изотропных режимах, показывает небольшие отличия закономерностей изменения свойств от чистого ПФСн. Ожидаемо снижается ударная вязкость, однако все режимы демонстрируют близкие значения с небольшим преимуществом ориентации +45/-45 °. Наиболее низкие значения модуля упругости показывает образец, напечатанный при режиме +45/-45 °, как это было выявлено и для ПФСн, однако, в отличие от последнего, данная ориентация печати обеспечивает для композита наиболее высокую прочность как при изгибе, так и при растяжении.

Образцы, напечатанные с продольной ориентацией (0 °) демонстрируют наиболее высокие физико-механические свойства по сравнению с другими группами (изотропной и поперечной). Так, образцы ненаполненного ПФСн, напечатанные без смещения, показывают высокие упруго-прочностные свойства и ударную вязкость. Однако разрушение при ударе происходит вдоль поверхностей соединения растров, т.е. образец расслаивается (рис. 3 - а).

Исследование данных образцов методом микроскопии показывают наличие пустот и воздушных зазоров между растрами (рис. 3 - б), что определяет межрастровый характер разрушения при ударных испытаниях.

В случае печати со смещением (рис. 4) образцы показывают более высокую устойчивость к ударным нагрузкам (образцы не разрушаются). При испытаниях происходит пластическая деформация образца с разрушением лишь внешнего слоя (контура) (рис. 4 - а).

Печать при данном режиме образует более сложную структуру и плотную упаковку в отличие от образцов, напечатанных без сдвига. Это приводит к хороше-

му распределению и поглощению энергии ударной нагрузки, так как путь распространения магистральной трещины усложняется. Благодаря укладке растров в каждом последующем слое между двумя растрами предыдущего слоя (рис. 4 - б) наличие воздушных зазоров не приводит к расслоению образца.

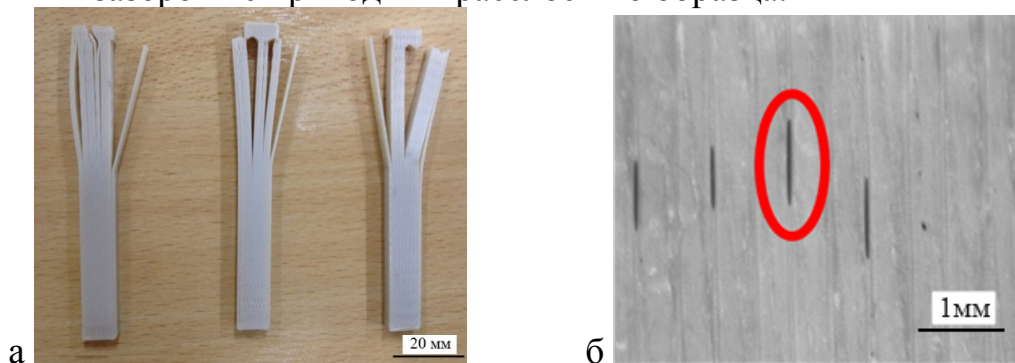


Рисунок 3 – Образцы из ПФСн, напечатанные с продольной ориентацией без сдвига: а – после испытания; б – микрофотография зазоров

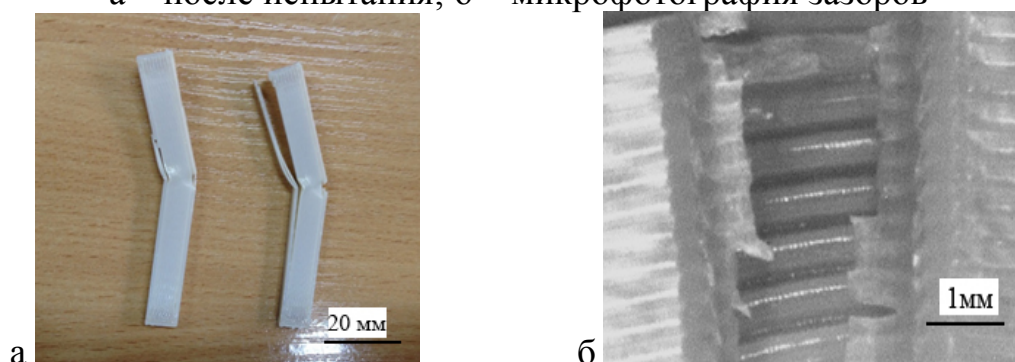


Рисунок 4 – Образцы из ПФСн, напечатанные с продольной ориентацией и сдвигом: а – после испытания; б – микрофотография испытанного образца

Из режимов продольной группы контурный режим печати, где образец печатается без внутренней штриховки (рис. 5 - б), также обеспечивает высокую ударную вязкость, однако это значение ниже, чем для образцов со сдвигом, при этом, как и в случае печати без сдвига, наблюдается расслаивание образцов при ударных испытаниях (рис. 6 - а), что также обусловлено имеющимися пустотами между растрами (рис. 6 - б). Несмотря на это, данный режим обеспечивает более высокое поглощение энергии.



Рисунок 5 – Графическое изображение продольной укладки растров: а – режим внутренней штриховки; б – контурный режим

Значения упруго-прочностных свойств всех образцов ПФСн продольной группы достаточно близки и во всех случаях достигают свойств литневых, однако имеют более низкую ударную вязкость.

Анализ результатов испытаний ПФСнУВ, также напечатанного с продольной ориентацией, показывает различие характера изменения свойств по сравнению с неполненным ПФСн. В частности, режим 0° без смещения показывает наиболее вы-

сокую ударную вязкость. При этом отсутствует расслаивание образца и разрушение происходит в поперечном направлении, причём для всех продольных режимов укладки (рис. 7).

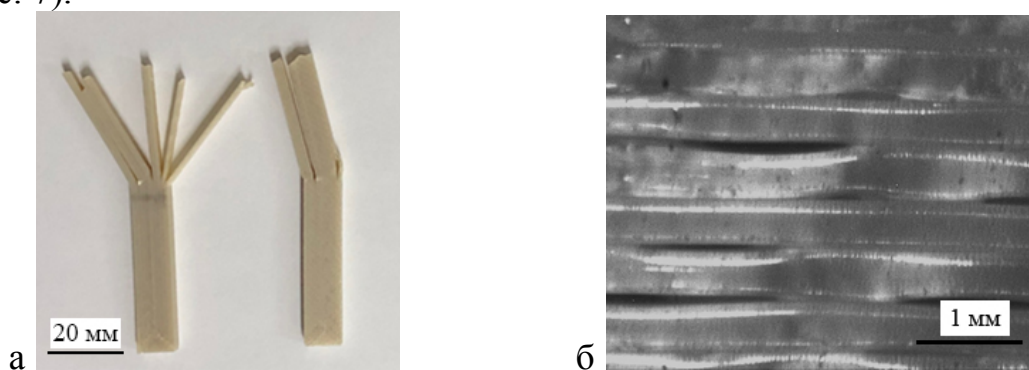


Рисунок 6 – Образцы из ПФСн - печать с продольной ориентацией в контурном режиме: а – разрушенные образцы; б – микроснимок поверхности образца

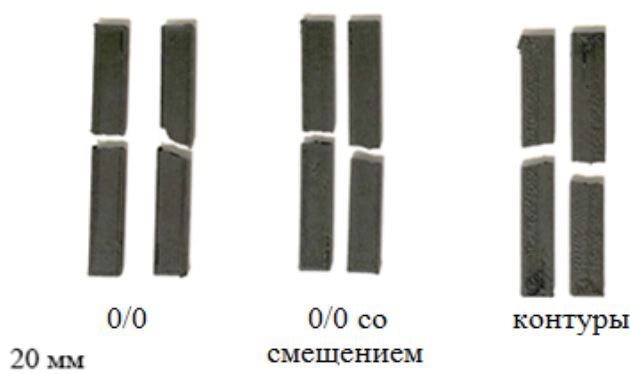


Рисунок 7 – Напечатанные образцы из ПФСнУВ после ударных испытаний

Обнаружено, что образцы, напечатанные из композитного материала ПФСнУВ, в отличие от ненаполненных образцов не имеют межрастровых зазоров. Микрофотографии показывают отсутствие межрастровых зазоров даже при печати без смещения режим 0° (рис. 8 – а) и нарушение структурности внутри изделия: поверхность скола напечатанного образца демонстрирует полное слияние растров между собой с образованием сплошного полотна (рис. 8 – б).

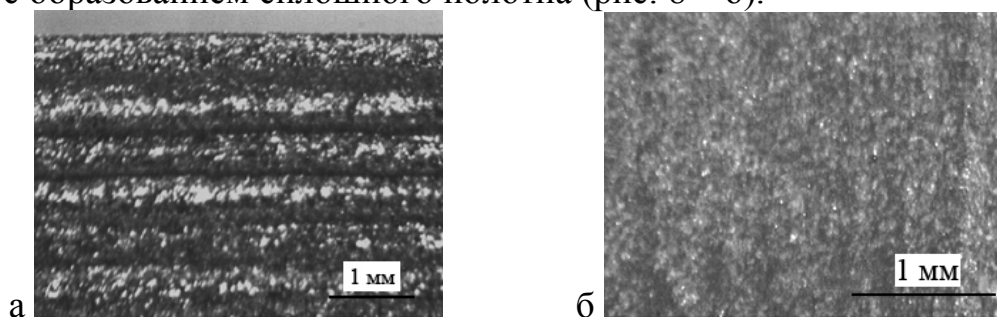


Рисунок 8 – Микрофотографии: а – напечатанный из ПФСнУВ образец; б – поверхность среза образца из ПФСнУВ – печать при межрастровом зазоре 0 мм

Данное поведение ПФСнУВ могло быть обусловлено несколькими процессами, происходящими при печати и вызвано, очевидно, присутствием жестких углеродных волокон, так как для исходной полимерной матрицы подобное поведение не свойственно. Наблюдаемый у композитов эффект слияния растров не связан с понижением вязкости расплава, так как введение УВ приводит к снижению ПТР с 27 г/10 мин для ПФСн до 20 г/10 мин для угленаполненного образца, т.е. на 26 %. Ис-

следование методом капиллярной реометрии также показывает повышение вязкости расплава при введении УВ (рис. 9).

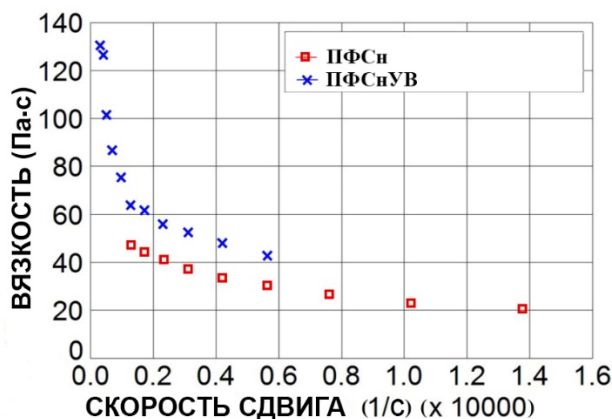


Рисунок 9 – Кривые течения ПФСн и ПФСнУВ

Для объяснения явления слияния растров в образце ПФСнУВ выдвинуто предположение, что это вызвано увеличением их объема после укладки, возможно, и во время истечения из печатающей фильеры принтера. Подтверждалось это тем, что напечатанные образцы, несмотря на кажущуюся монолитность, были легче образцов, напечатанных из исходного полимера и обладали меньшей плотностью при отсутствии в них видимых невооруженным взглядом межрастровых зазоров. Изучение микрофотографий сколов, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), одиночного растра, отделенного от напечатанного образца, показало наличие крупных пор (рис. 10).

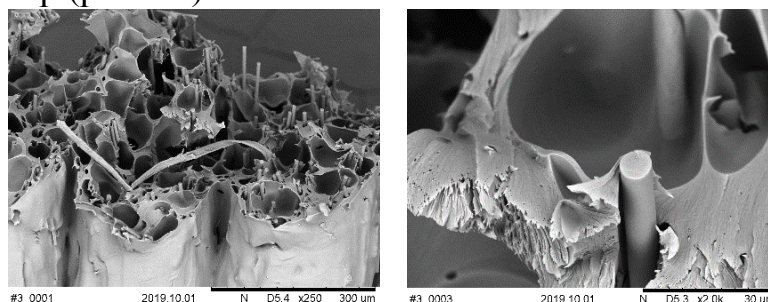


Рисунок 10 – Микрофотографии скола одиночного растра, отделенного от напечатанного образца из ПФСнУВ*

Ответственными за образование данных пор можно считать газообразные продукты, попутно выделяющиеся при переработке ПФСнУВ. Для определения природы происхождения и количественной оценки газообразных продуктов, выделяющихся из тестируемых материалов, был проведен их анализ методом газовой хроматографии. Хроматографический анализ показал, что единственным газом, выделяющимся в сколько-нибудь значимом количестве за время выдержки при температуре печати, является CO_2 . Как видно из рис. 11, ПФСнУВ выделяет CO_2 на 60 % больше чем исходный ПФСн. Необходимо отметить, что, несмотря на такую разницу, объем выделяющегося газа при температуре печати составляет всего 23 мкл на 100 мг материала, то есть значимые процессы термодеструкции материалов в исследуемых условиях практически отсутствуют.

*Электронные микрофотографии получены с использованием оборудования, приобретенного в рамках Программы развития Московского государственного университета до 2020 года

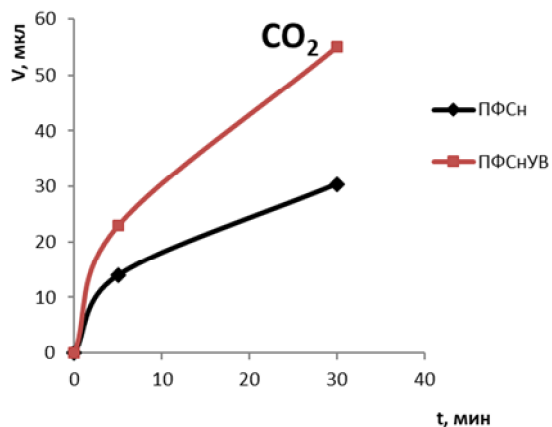


Рисунок 11 – Кривые образования CO₂ при термообработке филаментов ПФСн и ПФСнУВ при температуре 3D-печати (415 °C)

Рассматривая возможные причины увеличения объема выделяющегося углекислого газа при 3D-печати композита, можно допустить, что при температурах печати происходит более интенсивный разогрев композитного ПФСнУВ по сравнению с матрицей, вызванным его повышенной теплопроводностью из-за содержания УВ. В процессе получения композитного филамента для 3D-печати также выделяются сопутствующие газообразные продукты, но в меньшем количестве. Так, микрофотографии скола композитного филамента подтверждают наличие пористой структуры, но по сравнению с растром (рис. 10), филамент более плотный (рис. 12).

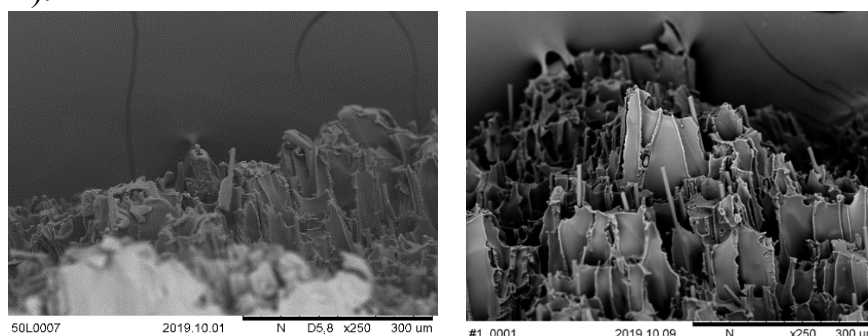


Рисунок 12 – Микрофотографии скола композитного филамента использованного для печати образцов

При сравнении между собой микрофотографий растра и филамента (рис. 13), можно увидеть, что поры филамента имеют более вытянутую форму вдоль направления выхода из головки экструдера (рис. 13-а), а поры внутри растра имеют более сферическую форму (рис. 13-б).

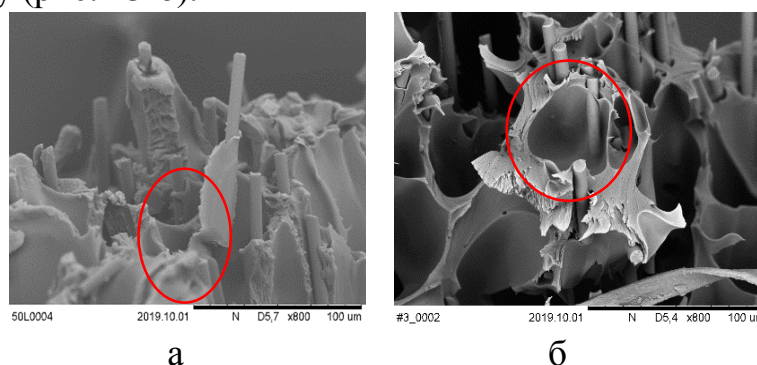


Рисунок 13 – Микрофотографии ПФСнУВ: а – поверхность скола нити для печати; б – поверхность скола напечатанного образца

Это обстоятельство подтверждает наше предположение, что действительно в условиях 3D-печати при более высоких температурах и наличии внутренних источ-

ников тепла, обусловленных природой углеродного наполнителя, газовой выделением интенсивнее из композитного ПФСнУВ. Нужно отметить, что волокна в композите ориентированы в продольном направлении (рис. 10), а ориентирование УВ в полимере вдоль течения расплава, как известно, способствует возрастанию теплопроводности материала более чем в два раза. Следовательно, композит разогревается сильнее и быстрее исходного полимера, вследствие этого, сопротивление, оказываемое менее вязким расплавом полимерной матрицы раздиру углеродными волокнами, а также расширению внутренних пор сопутствующими газами, будет значительно меньше.

Образцы композита, напечатанные с продольной ориентацией, имеют достаточно высокие упруго-прочностные свойства и превосходят чистый ПФСн, за исключением образцов, напечатанных при контурном режиме. Последние значительно отстают по модулю упругости и прочности в отличие от ненаполненного ПФСн, где данный режим обеспечивал наиболее высокие свойства.

Также нужно отметить, что напечатанные угленаполненные образцы имеют низкие значения прочности при разрыве значительно уступающие чистому ПФСн. По-видимому, низкая плотность нити, обусловленная разрыхлением полимерной матрицы волокнами, а также ее дефектная структура приводят к отсутствию возможности реализации свойств материала в напечатанном образце.

Анализ результатов испытаний образцов с поперечной ориентацией растров (90°) показывает их более низкие механические свойства по сравнению с изотропной и продольной группой. Данные результаты ожидаемы, так как сила при испытаниях прикладывается в поперечном направлении относительно ориентации нитей, т.е. напряжение приходится на межрастровую область, что служит хорошим показателем степени их сцепления.

Образцы из ПФСнУВ, напечатанные без смещения, демонстрируют более низкий модуль упругости по сравнению с образцами из ПФСн. Все предыдущие режимы печати показывали более высокий модуль для композиционного материала, так как его реальный модуль упругости существенно выше, как это видно при испытании литевых образцов. Это говорит о меньшей межрастовой адгезии и более слабом сцеплении нитей в напечатанных образцах из композита, что связано с его пористой структурой и, по-видимому, более высокой вязкостью расплава.

При печати ПФСнУВ в режиме 90° со сдвигом модуль упругости повышается до значений, превосходящих ненаполненный ПФСн, так как особенности укладки нитей со сдвигом обеспечивают лучшее их соединение, как это было описано для ПФСн с продольной ориентацией растров.

Таким образом, межрастовое сцепление оказывает большое влияние на свойства напечатанных образцов, на что в свою очередь влияет вязкость расплава, наличие пор и жесткого наполнителя в материале. В связи с этим представляло интерес исследование влияния степени межрастового сцепления на физико-механические свойства напечатанных образцов из ПФСн и ПФСнУВ.

3.2 Изучение влияния межрастового зазора и ориентации нитей на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и его угленаполненного композита

Для выяснения роли межрастовых зазоров (P/P) в формировании свойств напечатанных образцов из ПФСн и ПФСнУВ при печати нами использовались те же

значения углов ориентации нитей: 0 ° со смещением и без, 0 ° в контурном режиме, +45/-45, 0/90, 90 ° со смещением и без и укладка с шагом по 15 °. Значения P/P менялись в последовательности 0, -0,0254, -0,0508, -0,0762, -0,127 мм, что означает наложение укладываемой нити на предыдущую на указанные величины. В таблице 2 приведены результаты измерения физико-механических свойств изотропно напечатанных образцов из ПФСн и ПФСнУВ в зависимости от величины межрастрового зазора.

Таблица 2 – Влияние величины межрастрового зазора на физико-механические свойства изотропно напечатанных образцов из ПФСн и ПФСнУВ

P/P, [мм]	A _p , [кДж/м ²]	E _{изгиб} [*] , [МПа]	σ _{изгиб} [*] , [МПа]	E _{раст} [*] , [МПа]	σ _{разрыв} [*] , [МПа]	σ _{тек} [*] , [МПа]	ε, [%]
Литьевые образцы							
-	228,3(н/р)/44,5*	2450/4950	72,8/126,3	2150/3550	55/72	68,6/76,2	15,0/5,0
+45/-45 °							
0	47,5/16,5	1550/2000	44,6/57,0	1400/1500	29/30	-/-	4,0/4,0
-0,0254	56,9/17,4	1800/2200	56,0/63,3	1600/1600	51/30	-/-	6,2/3,4
-0,0508	62,3/17,7	2250/2400	66,8/66,9	1750/1650	57/34	-/-	6,7/3,8
-0,0762	25,1/17,6	2450/2450	75,7/71,8	1850/1650	68/36	-/-	10,1/4,1
-0,127	102,2/18,5	2900/2900	85,6/79,3	1900/1800	69/40	-/-	11,1/4,4
0/90 °							
0	25,0/13,6	1850/2500	57,0/56,7	1500/1750	41/25	-/-	4,9/2,4
-0,0254	53,0/14,5	2100/2600	62,2/60,2	1700/1850	49/30	-/-	4,8/3,2
-0,0508	68,0/15,6	2300/2350	70,1/59,3	1800/1750	64/30	-/-	6,9/3,7
-0,0762	115,0/15,9	2600/2450	79,9/61,9	1800/1700	61/30	-/-	6,0/3,7
-0,127	80,9/16,4	2800/2700	83,8/65,8	1800/1750	49/31	-/-	3,7/3,4
шаг по 15 °							
0	20,9/11,6	1850/2350	56,3/51,4	1550/1550	36/20	-/-	3,2/2,0
-0,0254	13,0/13,5	2050/2560	63,8/60,0	1700/1500	39/21	-/-	3,2/2,1
-0,0508	24,0/14,2	2300/2200	71,0/59,0	1750/1550	42/25	-/-	3,5/2,4
-0,0762	16,0/14,5	2600/2300	80,9/65,2	1850/1850	72/31	-/-	9,9/2,8
-0,127	90,9/15,5	2700/2400	82,6/66,8	1800/1850	65/36	-/-	7,0/3,3

*ПФСн/ПФСнУВ; н/р – не разрушен

Из табл. 2 видно, что снижение значения межрастрового зазора (P/P) приводит к линейному повышению ударной вязкости. При минимальном зазоре значение ударной вязкости для образцов, напечатанных с ориентацией +45/-45 °, превосходит соответствующее значение для образцов с зазором 0 мм на 115 %. Из рис. 14 видно, что уже при зазоре -0,0254 мм образцы печатаются без пустот. Также наблюдается линейный рост модуля упругости и прочности как при изгибе, так и при растяжении. Модуль изгиба возрастает на 155 %, модуль растяжения на 36 %, прочность при изгибе и растяжении на 92 и 138 % соответственно.

Таким образом, уменьшение зазоров, т.е. уплотнение образца, обеспечивает более эффективную передачу напряжения от раstra к раstrу и достижение свойств, значительно превосходящих свойства литьевого ПФСн. Однако стоит отметить, что несмотря на более высокие значения предела прочности при разрыве напечатанных с минимальными зазорами образцов, они разрушаются хрупко, т.е. без пластической деформации, что связано с их ярко выраженной структурностью, которая не позволяет проявлять пластические свойства материала, тогда как литьевой образец проявляет пластическую деформацию и, соответственно, имеет предел текучести при рас-

тяжении, значение которого сопоставимо с пределом прочности напечатанных образцов.

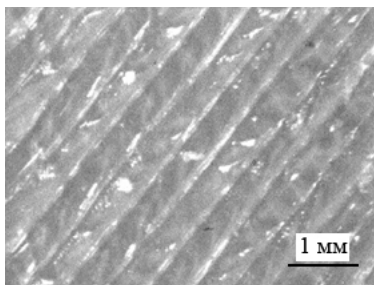


Рисунок 14 – Микрофотография образца, напечатанного с углом ориентации нитей $+45/-45^\circ$ и $P/P = -0,025$

В случае ПФСнУВ, напечатанных при ориентации $+45/-45^\circ$, также наблюдается монотонное повышение свойств со снижением значения межрастрового зазора, однако гораздо в меньшей степени по сравнению с чистым ПФСн. В частности, при минимальном значении межрастрового зазора ($-0,127$ мм) ударная вязкость повышается всего на 12 %, модуль изгиба и растяжения на 45 и 20 %, предел прочности при изгибе и растяжении на 39 и 33 % соответственно. Полученные данные говорят о меньшем влиянии зазоров в случае угленаполненного материала, что также связано с наличием множества концентраторов напряжения и отсутствием должного уплотнения, что приводит к получению пористой дефектной структуры. В результате напечатанный композит значительно уступает свойствам литьевому образцу.

Аналогичная картина наблюдается и для режимов $0/90$ и шага по 15° : происходит линейное повышение физико-механических свойств со снижением значения межрастрового зазора, при этом оба режима демонстрируют близкие механические свойства, которые также близки к свойствам образцов, напечатанных при ориентации $+45/-45^\circ$. Это справедливо и для ПФСнУВ. По-видимому, здесь действуют аналогичные механизмы.

Влияние межрастровых зазоров было исследовано на образцах, напечатанных с продольной ориентацией растров (0°). Физико-механические свойства данных образцов представлены в таблице 3.

Снижение зазора для продольно напечатанных образцов также приводит к существенному повышению физико-механических свойств. Образцы, напечатанные при величине межрастрового зазора $-0,0254$ мм, уже не разрушаются при ударных испытаниях (рис. 15 - а).

На микрофотографии (рис. 15 - б) видно отсутствие зазоров между растрами, в результате чего образцы при ударе могут деформироваться без расслоения и поглощать энергию удара.

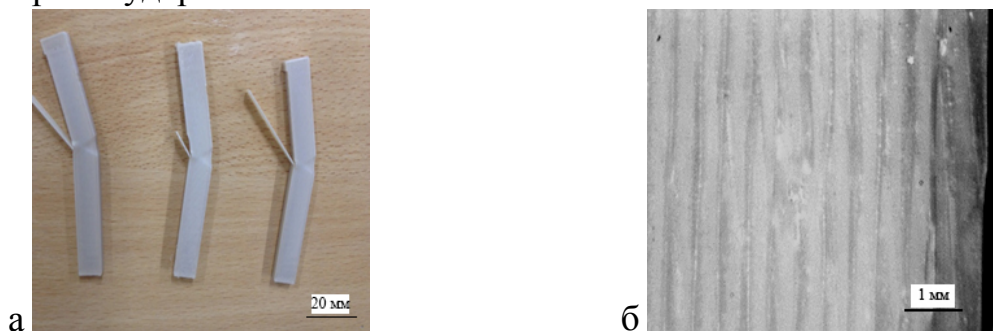


Рисунок 15 – Образцы ПФСн – печать с ориентацией 0° и $P/P = -0,025$ мм: а – бруски после испытания на ударную вязкость; б – микрофотография образца

Таблица 3 – Влияние величины межрастрового зазора на физико-механические свойства продольно напечатанных образцов из ПФСн и ПФСнУВ

Зазор, [мм]	A_p , [кДж/м ²]	$E_{изгб}$, [МПа]	$\sigma_{изгб}$, [МПа]	$E_{раст}$, [МПа]	$\sigma_{разрыв}$, [МПа]	$\sigma_{тек}$, [МПа]	ϵ , [%]
Литьевые образцы							
-	228,3(н/р)/44,5*	2450/4950	72,8/126,3	2150/3550	55/72	68,6/76,2	15/5
0 °							
0	74,2/23,6	2250/3050	68,8/77,3	1750/2250	57/39	-/-	6,9/3,1
-0,0254	224,0(н/р)/21,3	2400/3550	74,6/83,6	1800/2250	66/37	-/-	8,1/2,8
-0,0508	251,0(н/р)/21,4	2500/3500	78,7/83,6	1900/2200	70/36	-/-	8,2/2,9
-0,0762	216,4(н/р)/25,7	2500/3350	77,5/90,3	1900/2200	68/38	-/-	9,1/3,5
-0,127	195,1/25,4	2850/3900	89,3/101,6	1850/2350	75/41	-/-	9,8/3,2
0 ° со смещением							
0	188,0(н/р)/18,4	2100/3100	67,2/78,4	1600/1900	57/26	-/-	8/2,1
-0,0254	209,8(н/р)/18,1	2200/3300	66,2/81	1650/2050	52/29	-/-	8,9/2,3
-0,0508	172,6(н/р)/19,6	2300/3750	71,1/79,6	1700/2200	65,7/34	-/-	10,3/2,7
-0,0762	223,0(н/р)/20,4	2500/3850	74,4/84,9	1700/2350	67,5/38	-/-	10,6/2,7
-0,127	145,0/23,8	2800/4100	86,0/114,4	1800/2200	72,5/38	-/-	10/3
0 ° режим контуры							
0	116,8/16,7	2350/2350	72,7/59,6	1700/1550	50/17	-/-	5,4/1,9
-0,0254	238,0(н/р)/17,2	2500/2500	75,7/64,4	1900/1650	67/18	-/-	7,6/1,8
-0,0508	246,7(н/р)/19,5	2550/2850	78,2/75,9	1800/1750	73/20	-/-	8,7/1,8
-0,0762	250,6(н/р)/20,2	2550/2450	82,2/62,1	1900/1600	72/22	-/-	9,1/2,3
-0,127	253,0(н/р)/19,8	2550/2850	80,8/71,8	1800/1900	71/30	-/-	8,5/2,5

*ПФСн/ПФСнУВ; н/р – не разрушен

Дальнейшее снижение межрастрового зазора также позволяет получить образцы с высокой устойчивостью к ударной нагрузке. Однако примечательно, что при достижении минимального значения зазора (-0,127 мм) образцы начинают разрушаться, хоть и с высоким значением ударной вязкости.

На рис. 16 видно, что на образцах, напечатанных при зазоре -0,0762 мм, наблюдается появление небольшого излишка материала, что связано с перекрытием растров. При печати с зазором -0,127 мм (рис. 16 – б) выход излишков материала за пределы объёма печатаемого изделия значительно увеличивается. Это приводит к появлению концентраторов напряжений, снижению деформационной способности и облегчению зарождения трещины при ударе, что сопровождается разрушением образцов при испытаниях. Однако при этом упруго-прочностные свойства достигают максимальных значений, значительно превосходящих свойства литьевого образца.

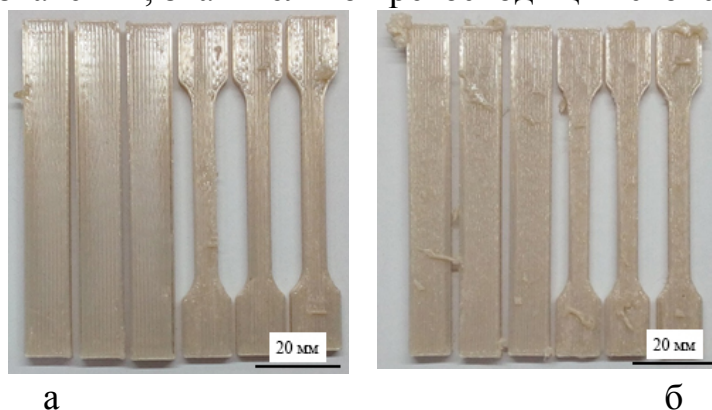


Рисунок 16 – Образцы ПФСн – печать с ориентацией 0 ° и P/P = - 0,0762 (а) и -0,127 мм (б)

На микрофотографиях срезов образцов с различными межрастровыми зазорами можно проследить изменение их внутренней структуры (рис. 17).

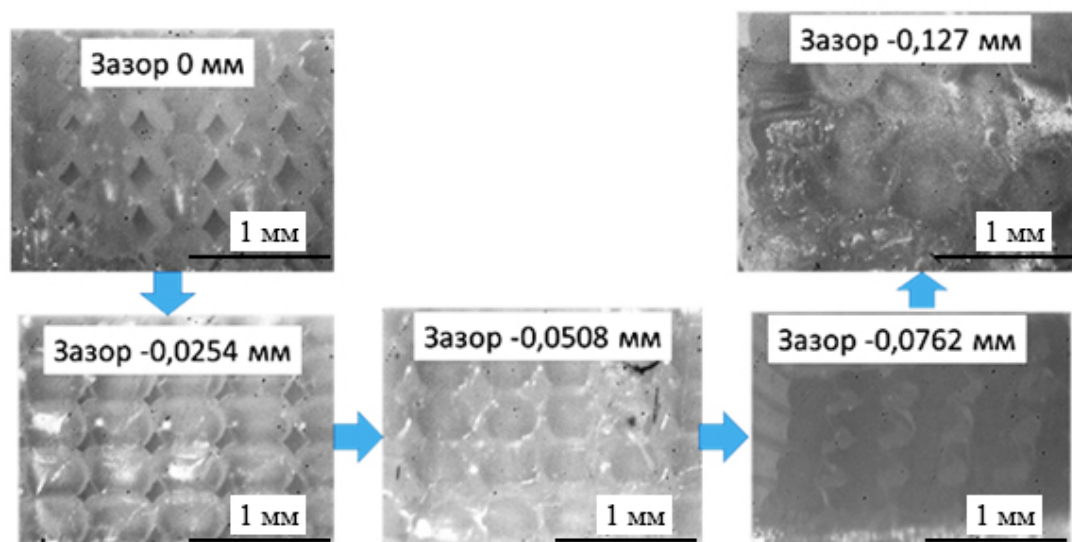


Рисунок 17 – Микрофотографии срезов из ПФСн -печать при различных зазорах

На рис. 17 видно, что образец с зазором 0 мм имеет достаточно крупные пустоты. Снижение зазора до -0,0254 мм приводит к уменьшению размеров данных пустот, а при зазоре -0,0508 мм они исчезают полностью. Дальнейшее снижение зазора до -0,0762 мм приводит к еще большему уплотнению образца, а при зазоре -0,127 мм уже затруднительно различить какие-либо структурные элементы, так как происходит значительное перекрытие растров и образование излишков. Для композитного материала подобная картина наблюдается уже при нулевом зазоре (рис. 18) – наблюдается отсутствие пустот, вместе с этим невозможно различить растры, что вызвано пористой рыхлой структурой материала.

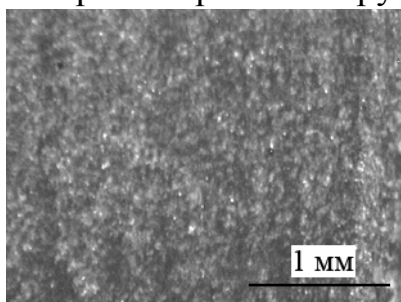


Рисунок 18 – Микрофотографии среза, напечатанного образца из ПФСнУВ при межрастровом зазоре 0 мм

Исследование свойств напечатанных композитов показывает, что снижение межрастрового зазора практически не оказывает влияния на значения ударной вязкости – наблюдается незначительное повышение показателя, как и в случае изотропно напечатанных образцов, при этом значения для продольно напечатанных образцов несущественно выше.

Примечательно, что модуль упругости для образца из чистого ПФСн с ориентацией $+45/-45^\circ$ при минимальном значении межрастрового зазора равен соответствующему значению для ориентации 0° . Т.е. при максимальном сплавлении жесткость чистого ПФСн не зависит от ориентации растров, однако для композита ПФСнУВ наблюдается существенная разница – модуль изгиба при ориентации 0° выше на 34 % модуля при ориентации $+45/-45^\circ$.

Как видно на рис. 19, при печати ПФСнУВ значительное количество излишков материала начинает образовываться уже при зазоре -0,0508 мм, тогда как для ненаполненного ПФСн это наблюдалось лишь при минимальном значении воздушного

зазора (-0,127 мм).

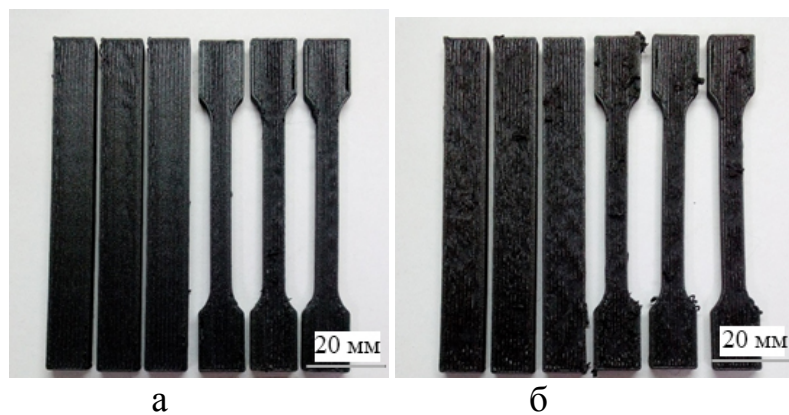


Рисунок 19 – Напечатанные образцы ПФСнУВ с ориентацией 0° и $P/P = -0,0254$ (а) и $-0,0508$ мм (б)

Как отмечалось выше, при печати образцов из композитного материала уже при нулевом зазоре наблюдается слияние растров, очевидно, что уменьшение межрастрового зазора будет приводить к излишкам материала на поверхности. Пористость материала, отсутствие давления при печати, дефектность напечатанного образца, связанная с излишками, малая адгезия между слоями, в совокупности, не позволяет достичь высоких значений прочности для композита.

Для режима со смещением характер изменения и значения физико-механических свойств в зависимости от величины межрастровых зазоров достаточно близки к режиму 0° без смещения, с небольшим превосходством модуля упругости и прочности при изгибе для ПФСнУВ.

Однако свойства образцов, напечатанных при контурном режиме, значительно им уступают, что особенно заметно на свойствах напечатанного композита. Как видно (рис. 20 - б), данный режим обеспечивает наименьшую плотность напечатанных образцов из ПФСнУВ, что обуславливает низкие физико-механические свойства.

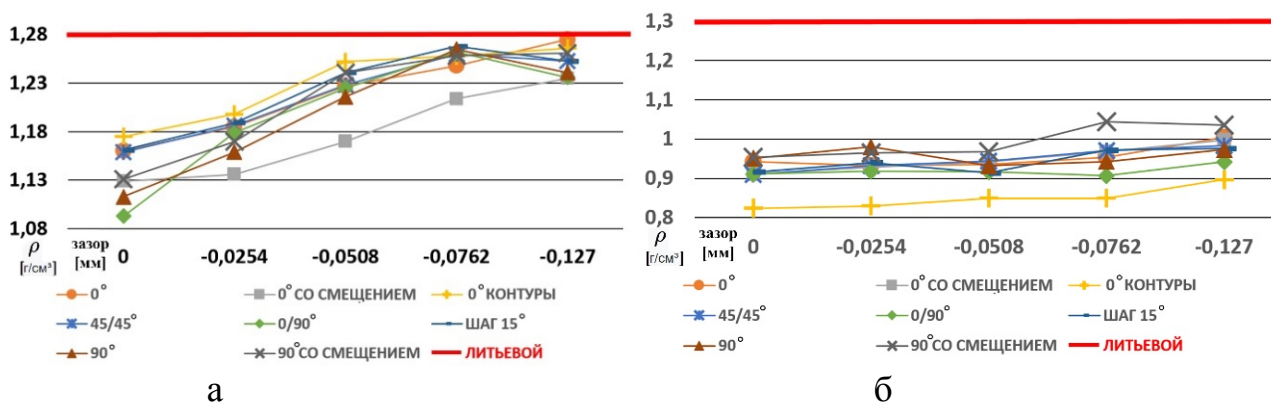


Рисунок 20 – Зависимость плотности напечатанных образцов из ПФСн (а) и ПФСнУВ (б) от величины межрастрового зазора

Плотность большинства образцов из ПФСн при уменьшении зазора приближаются к плотности литьевого образца (рис. 20 – а).

Испытание напечатанных образцов с поперечной ориентацией растров также демонстрирует значительное повышение физико-механических свойств с уменьшением межрастрового зазора (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние величины межрастрового зазора на физико-механические

свойства поперечно напечатанных образцов из ПФСн и ПФСнУВ

Зазор, [мм]	A_p , [кДж/м ²]	$E_{\text{изгиб}}$ [*] [МПа]	$\sigma_{\text{изгиб}}$ [*] [МПа]	$E_{\text{раст}}$ [МПа]	$\sigma_{\text{разрыв}}$ [*] [МПа]	$\sigma_{\text{тек}}$ [*] [МПа]	ε , [%]
Литьевые образцы							
-	228,3(н/р)/ 44,5*	2450/4950	72,8/126,3	2150/3550	55/72	68,6/76,2	15,0/5,0
Режим 90							
0	8,8/4,7	1200/1100	22,5/27,5	1400/1000	21/12	-/-	1,8/1,7
-0,0254	10,0/4,3	1600/1250	32,6/33,0	1550/1100	24/13	-/-	1,8/1,7
-0,0508	10,4/6,8	2100/1400	38,3/35,1	1700/1200	30/17	-/-	2,2/1,9
-0,0762	16,0/8,8	2500/1550	49,3/36,7	1800/1200	39/18	-/-	2/2,1
-0,127	68,0/15,1	2700/2100	61,0/57,4	1900/1450	42/26	-/-	2,9/3,0
Режим 90 со смещением							
0	11,0/14,4	1500/1850	26,9/46,5	1450/1550	28/25	-/-	2,6/2,6
-0,0254	19,0/14,8	1800/2050	38,3/53,7	1600/1600	34/29	-/-	2,8/2,9
-0,0508	24,0/16,5	2250/2250	46,9/55,0	1800/1700	41/31	-/-	3,2/3,1
-0,0762	76,0/17,6	2500/2350	54,2/61,3	1800/1650	49/32	-/-	4,4/3,5
-0,127	56,0/20,5	3100/2900	76,2/72,1	2000/1750	55/37	-/-	4,5/4,0

*ПФСн/ПФСнУВ; н/р – не разрушен

Максимальные свойства достигаются при минимальном значении зазора (-0,127 мм), что справедливо как для ПФСн, так и для ПФСнУВ. Как было сказано ранее, поперечный режим характеризует межрастровое сцепление и его прочность, поэтому печать со смещением способствует значительному улучшению межрастрового соединения и как следствие, увеличению механических свойств. Однако, как отмечалось выше, для композитного ПФСнУВ прирост свойств с уменьшением зазоров значительно меньше, при этом упруго-прочностные свойства уступают ПФСн.

Таким образом, можно сделать вывод, что повышение межрастрового скрепления приводит к уплотнению образцов и повышению их физико-механических свойств, которые могут превосходить свойства литьевых образцов в случае чистого ПФСн. При значительном уплотнении упруго-прочностные свойства изотропных режимов сравниваются со свойствами образцов, напечатанных с продольной ориентацией, однако имеется существенная разница ударной вязкости: наиболее высокие свойства имеют образцы продольной группы.

Снижение межрастрового зазора в меньшей степени эффективно для композиционного материала, так как более высокая вязкость и пористая структура, вызванная наличием волокон, не позволяет достичь достаточного уплотнения. Также для композитного материала характерна меньшая межрастровая адгезия. Режим смещения позволяет достаточно эффективно увеличить межрастровое сцепление. Также для композитного материала характерна невысокая ударная вязкость, которая практически не зависит от ориентации и межрастрового зазора.

Наиболее высокий комплекс свойств показывают образцы, напечатанные при угле укладки 0 ° со смещением и без и малыми значениями межрастрового зазора. Образцы из ненаполненного ПФСн характеризуются высокой ударопрочностью и упруго-прочностными свойствами, превосходящими даже литьевые образцы. Для угленасыщенного материала при данных режимах также достигаются наилучшие свойства, но они значительно уступают литьевым образцам.

3.3 Исследование влияние высоты слоя и ширины нити на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленасыщенного композита на его основе

Высота слоя и ширина укладываемой нити также являются регулируемыми параметрами 3D-печати методом FDM, которые в первую очередь влияют на время печати. Существует две высоты слоя, доступные для выбора в программном обеспечении промышленного принтера «Fortus 400mc» – 0,254 мм и 0,3302 мм. Ширина растра может иметь следующие значения: 0,45; 0,6; 0,8 мм. Для изучения влияния этих параметров на физико-механические свойства образцов из ПФСн и ПФСнУВ был выбран межрастровый зазор -0,0508 мм и по одной ориентации из трех групп: 0, +45/-45 и 90 °. Результаты испытаний, напечатанных образцов представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Влияние высоты слоя и ширины растра на физико-механические свойства образцов из ПФСн и ПФСнУВ

Ширина растра [мм]	A_p , [кДж/м ²]	$E_{изгиб}$, [МПа]	$\sigma_{изгиб}$, [МПа]	$E_{раст}$, [МПа]	$\sigma_{разрыв}$, [МПа]	ϵ , [%]	ρ , г/см ³
0 °							
Высота слоя 0,254 мм							
0,45	235,7/24,2*	2400/3430	76,9/80,2	1880/2250	62/38	7,7/3,1	1,25/0,95
0,6	214/20,8	2410/3010	73,2/76,2	1800/2100	45/36	8,0/3,3	1,19/0,92
0,8	223/20,6	2370/2980	71,6/73,3	1710/1910	46/32	12,3/2,9	1,18/0,92
Высота слоя 0,3302 мм							
0,45	241/23,3	2750/3770	84,2/92,8	1880/2420	67/42	8,0/3,5	1,21/0,93
0,6	231/23,9	2690/3640	82,8/91,5	1870/2290	47/39	7,9/3,3	1,16/0,94
0,8	97/20,0	2640/3080	81/76,1	1830/2070	42/35	8,8/3,1	1,14/0,91
+45/-45 °							
Высота слоя 0,254 мм							
0,45	78/18,0	2320/2450	70,5/69,5	1820/1840	63/36	8,5/3,6	1,25/1,02
0,6	72/19,0	2170/2350	66,9/63,6	1760/1810	53/34	6,7/3,8	1,25/0,98
0,8	55/14,5	1880/2000	55,9/59,1	1690/1550	50/27	6,5/3,1	1,21/1,00
Высота слоя 0,3302 мм							
0,45	13/17,7	2600/2370	69,7/62,9	1900/1770	53/33	4,4/3,3	1,24/0,95
0,6	62/16,9	2170/2440	59/65,0	1710/1830	42/32	3,5/2,9	1,19/0,94
0,8	58/13,8	1700/2360	48/63,9	1510/1770	41/31	4,6/3,1	1,16/0,93
90 °							
Высота слоя 0,254 мм							
0,45	38/13,8	2310/2030	50,5/52,1	1810/1430	34/24	2,4/2,9	1,24/0,92
0,6	9,6/12,5	1990/1650	38,1/47,7	1690/1340	30/26	2,2/3,5	1,21/0,94
0,8	6/8,7	1490/1580	26,7/41,8	1500/1400	19/23	1,5/2,8	1,17/0,91
Высота слоя 0,3302 мм							
0,45	29/13,2	2490/2030	45,9/49,7	1820/1590	32/27	2,3/2,8	1,16/0,96
0,6	14/15,4	1970/1910	31,7/46,5	1680/1580	29/32	2,3/3,7	1,17/0,96
0,8	9/11,5	1390/1840	27,1/41,8	1550/1590	24/29	1,9/3,0	1,14/0,86

*ПФСн/ПФСнУВ

Из таблицы 5 видно, что в большинстве случаев образцы, напечатанные с большей высотой слоя, имеют более высокие механические свойства. Особенно это заметно у образцов с ориентацией 0 ° и композитного ПФСнУВ. При этом также видна явная тенденция к снижению свойств образцов с увеличением ширины нити.

Таким образом, наиболее высокие свойства имеют образцы с шириной раstra равной 0,45 мм и высотой слоя 0,3302 мм.

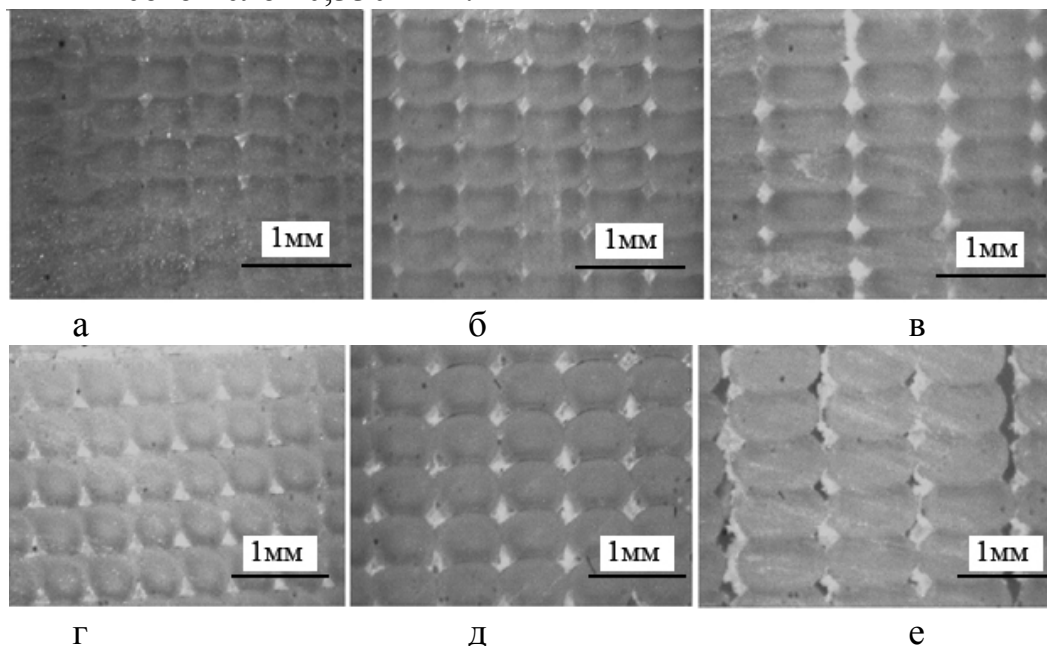


Рисунок 21 – Микроснимки срезов, напечатанных образцов ПФСн: высота слоя 0,254 мм, ширина раstra 0,45 мм (а), 0,6 мм (б), 0,8 мм (в); высота слоя 0,3302 мм, ширина раstra 0,45 мм (г), 0,6 мм (д), 0,8 мм (е)

Как видно на снимках (рис. 21), растры в образцах с большей высотой имеют более округлую форму. Также заметно, что с увеличением ширины растров происходит увеличение зазоров между ними и появление пустот (рис. 22).

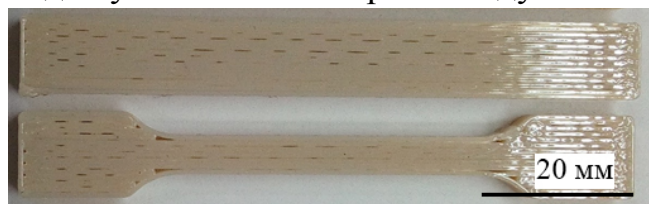


Рисунок 22 – Фото образцов, напечатанных при высоте слоя 0,3302 мм и ширине 0,8 мм

Измерение плотностей данных образцов показывает ее снижение с увеличением ширины раstra (табл. 5), что приводит к снижению механических свойств. Таким образом, снижение свойств с увеличением ширины нити является результатом появления дефектов в напечатанных образцах, что необходимо будет учитывать при использовании данных режимов печати.

3.4 Исследование физико-механических свойств образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе напечатанных с сетчатым заполнением

Одной из особенностей технологии 3D-печати является возможность выбора внутреннего заполнения изделий, т.е. возможность получения изделий, имеющих сетчатую структуру (рис. 23).

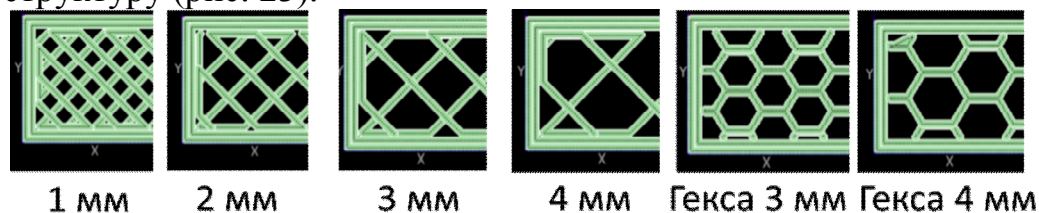


Рисунок 23 - Различные варианты укладки растров при сетчатом заполнении

Сетчатое заполнение позволяет значительно облегчить изделие, сократить количество затрачиваемого материала и время печати. При этом представляет интерес изучение влияния различных размеров сетки и ее типа на физико-механические свойства образцов. Исходя из этого, были напечатаны образцы из ПФСн и ПФСнУВ с различными параметрами сетки, показанными на рис. 23. Полученные результаты испытаний представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Физико-механические свойства образцов, напечатанных при сетчатом заполнении с различным размером и типом сетки, и их сравнение с режимом +45/-45 ° с межрастровым зазором 0 мм.

Размер сетки, мм	A_p , [кДж/м ²]	$E_{\text{изгиб}}$, [МПа]	$\sigma_{\text{изгиб}}$, [МПа]	$E_{\text{раст}}$, [МПа]	$\sigma_{\text{разрыв}}$, [МПа]	ε , [%]
Режим сетчатого заполнения						
1	6/10,4*	1550/2000	42,3/46,5	1500/1650	37/28	4,7/3,0
2	20/9,2	1550/1900	40,3/47,6	1450/1550	36/27	4,7/2,8
3	17,6/8,6	1500/1900	40,7/45,1	1350/1500	37/21	5,2/2,0
4	20/7,0	1550/1850	41,7/45,1	1350/1450	33/23	4,4/2,5
3 (гекса)	26/6,4	1550/1600	41,5/37,5	1400/1300	39/18	5,7/2,1
4 (гекса)	19/5,2	1550/1650	42,8/38,2	1300/1250	35/15	6,0/1,8
Режим +45/-45 °						
-	47,5/16,5	1550/2000	44,6/57,0	1400/1500	29/30	4,0/4,0

*ПФСн/ПФСнУВ

Из таблицы 6 видно, что изменение размеров сетки не приводит к существенному изменению механических свойств чистого ПФСн. Наблюдается тенденция к незначительному снижению модуля упругости и прочности с увеличением размера сетки. Для угленаполненного композита влияние размеров сетки более заметно, но также незначительно – имеют место аналогичные тенденции. Однако изменение формы сетки на гексагональную приводит к существенному снижению свойств для ПФСнУВ. В целом механические свойства образцов с сетчатым заполнением сопоставимы со свойствами образцов, напечатанных с ориентацией растров +45/-45 °, при этом, как показано в табл. 7, образцы с сетчатым заполнением значительно легче.

Таблица 7 – Вес брусков и лопаток, напечатанных с сетчатым заполнением, в сравнении с режимом +45/-45 °

Размер сетки, мм	Вес бруска, г	Вес лопатки, г
Режим сетчатого заполнения		
1	3,35	1,97
2	3,03	1,86
3	2,85	1,80
4	2,75	1,77
3 (гекса)	2,91	1,82
4 (гекса)	2,78	1,75
Режим +45/-45 °		
-	3,60	2,00

Результаты исследования демонстрируют снижение веса от 8 до 23 % в случае брусков и от 1,5 до 12, 5% в случае лопаток, что говорит о том, что процент снижения веса будет зависеть от геометрии печатаемого изделия. При этом упруго-прочностные свойства образцов с сетчатым заполнением остаются на уровне режима +45/-45 °, за исключением параметра ударной вязкости.

Заключение

В диссертации на примере полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе впервые рассмотрено влияние широкого спектра режимов и параметров 3D-печати на физико-механические свойства напечатанных изделий. Обнаружены и обсуждены особенности процесса печати ненаполненного и наполненного полифениленсульфона. Выявлены факторы, оказывающие влияние на процесс печати полифениленсульфона и его угленаполненного композита, которые могут быть экстраполированы на аналогичные полимеры и композиционные материалы. Путем варьирования параметров печати показана принципиальная возможность достижения напечатанными образцами свойств литьевых. В отдельных случаях удалось получить напечатанные изделия, превышающие по свойствам литьевые. Полученный в диссертационной работе фактический экспериментальный материал, может послужить основой для совершенствования формования изделий из полимерных материалов, получаемых методом FDM и построения теоретических основ прогнозирования их свойств.

Совокупность полученных в диссертации результатов позволяет сделать следующие

Выводы:

1. Впервые изучены особенности и выявлены закономерности влияния широкого спектра технологических параметров 3D-печати методом FDM на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе. Показана принципиальная возможность получения 3D-изделий методом FDM, достигающих и превышающих по физико-механическим свойствам литьевые.
2. Установлено, что наилучшие физико-механические свойства имеют образцы, напечатанные с продольной ориентации нитей (угол укладки 0°), за которыми следует группа изотропных образцов ($45/45$, $0/90$ и с шагом по 15°). Наиболее низкие показатели механических свойств демонстрируют образцы, напечатанные с ориентацией нитей 90° , что связано с тем, что нагрузка при испытаниях прикладывается в поперечном направлении относительно укладки нитей. Выявленные закономерности справедливы как для ненаполненного полифениленсульфона, так и для угленаполненного композита на его основе.
3. Выявлено линейное повышение физико-механических свойств с уменьшением величины межрастрового зазора, что обусловлено уплотнением и повышением монолитности напечатанных образцов. При значительном уплотнении (величина зазора $-0,0762$ и $-0,127$ мм) упруго-прочностные свойства образцов изотропных режимов сравнимы со свойствами образцов напечатанных с продольной ориентацией, однако наблюдается существенная разница ударной вязкости: наиболее высокие показатели имеют образцы продольной группы.
4. Показано, что снижение межрастрового зазора в меньшей степени эффективно для композиционного материала, так как более высокая вязкость и пористая структура, вызванная наличием волокон, не позволяет достичь достаточного уплотнения. Также для композитного материала характерна меньшая межрастровая адгезия.
5. Установлено, что наиболее высокий комплекс свойств показывают образцы, напечатанные с малыми значениями межрастового зазора ($-0,0762$ и $-0,127$ мм) при угле укладки 0° со смещением и без. Образцы из ненаполненного ПФСн характеризуются высокой ударопрочностью и упруго-прочностными свойствами, превосходящими даже литьевые образцы. Для угленаполненного материала при данных режимах также достигаются наилучшие свойства, но они значительно уступают литьевым образцам.
6. Установлено, что повышение физико-механических свойств как для полифениленсульфона, так и для угленаполненного композита обеспечивается при больших значениях высоты слоя, что связано с повышением плотности и уменьшением количества межрастровых соединений в образце.
7. Выявлено, что использование технологии сетчатого заполнения приводит к значительному снижению веса изделия (до 23 %), а изменение размеров и геометрии сетки не влияет на упруго-прочностные свойства, при этом обеспечиваются свойства, сопоставимые со свойствами образца, напечатанного при укладке $+45/-45^\circ$ с нулевым зазором.
8. Выявленные особенности влияния технологических режимов 3D-печати на физико-механические свойства полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе позволяют целенаправленно выбрать оптимальные режимы и прогнозировать свойства конкретного напечатанного изделия, что имеет существенное практическое значение для аддитивного производства с применением полимерных материалов. Результаты исследований рекомендуются для использования на предприятиях, применяющих FDM-технологии для переработки суперконструкционных полимеров и композитов.

Основные публикации по теме работы

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Хаширов, А.А. Исследование влияния наполнителей различной природы на свойства полисульфонов и определение возможности применения композитов на их основе в 3D-печати / А.Л.Слонов, А.А.Жанситов, И.В.Мусов, Е.В.Ржевская, Д.М.Хакулова, А.А.Хаширов, С.Ю.Хаширова // Пластические массы. – 2018. – № 7-8. – С. 34-37.
2. Хаширов, А.А. Исследование влияния вязкости расплава, концентрации, длины волокнистых наполнителей и кратности экструдирования на пористость нитей для 3D-печати / И.В.Мусов, А.А.Хаширов, А.Л.Слонов, Ш.А.Афаунов, А.Ф.Тлупов, Х.В.Мусов, А.А.Жанситов, С.Ю.Хаширова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2018. – Т. VIII. – № 4. – С.48-53.
3. Хаширов, А.А. Исследование 3D-печати композиционных материалов на основе полифениленсульфона с углеродными и стеклянными волокнами / А.А.Хаширов, И.В.Мусов, А.Л.Слонов, Е.В.Ржевская, А.А.Жанситов, С.Ю.Хаширова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета – 2018. – Т. VIII. – № 4. – С. 57-62.

Публикации в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus

1. Khashirov, A.A. Development of technology of polysulfone production for 3D-printing / A.A.Zhansitov, S.Yu.Khashirova, A.L.Slonov, Zh.I.Kurdanova, A.S.Shabaev, A.A.Khashirov, A.K.Mikitaev // High Performance Polymers. – 2017. – V. 29. – № 6. – P. 724-729.
2. Khashirov, A.A. The Influence of the 3D-printing technology on the physical and mechanical properties of polyphenylene sulfone / A.L.Slonov, A.A.Khashirov, A.A.Zhansitov, E.V.Rzhevskaya, S.Yu.Khashirova // Rapid Prototyping Journal. – 2018. – V. 24. – № 7. – P. 1124-1130.
3. Khashirov, A.A. Mechanical Properties of Samples of Polyphenylene Sulfone Obtained by the 3D-Printing Method / A.L.Slonov, A.A.Khashirov, A.A.Zhansitov, E.V.Rzhevskaya, I.V.Musov, S.Yu.Khashirova // Materials Science Forum. – 2018. – V. 935. – P. 21-26.

Публикации в материалах конференций

1. Khashirov, A.A. Development of technology of polysulfone production for 3D-printing / A.A.Zhansitov, S.Yu.Khashirova, A.S.Shabaev, A.L.Slonov, Zh.I.Kurdanova, A.A.Khashirov, A.K.Mikitaev // Book of abstracts Polycondensation 2016 – 11-15 September 2016. – Moscow-St.Petersburg: 2016. – P. 63.
2. Хаширов, А.А. 3D-печать изделий из композиционных материалов на основе высокотемпературных термопластичных матриц / С.Ю.Хаширова, А.А.Жанситов, А.А.Хаширов, А.Л.Слонов, И.В.Мусов // Материалы III Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения». – М.: ВИАМ, 2018. – С. 384-395.
3. Хаширов, А.А. Разработка композиционных материалов для 3D-печати на основе полифениленсульфона / А.Л.Слонов, А.А.Хаширов, А.А.Жанситов, Е.В.Ржевская, И.В.Мусов, С.Ю.Хаширова // Материалы XIV Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Нальчик: 2018. – С. 197-202.
4. Хаширов, А.А. Физико-механические свойства образцов полифениленсульфона, полученного по технологии 3D-печати / А.Л.Слонов, А.А.Хаширов, А.А.Жанситов, Е.В.Ржевская, И.В.Мусов, С.Ю.Хаширова // Материалы XIV Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Нальчик: 2018. – С. 203-208.

Патенты

1. Патент № 2686329 РФ. Композиционный материал на основе полифениленсульфона / Мусов И.В., Слонов А.Л., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Хаширов А.А., Виндижева А.С., Микитаев А.К., 2019. Бюл. № 12.
2. Патент № 2688140 РФ. Композиционный материал на основе полифениленсульфона и способ его получения / Мусов И.В., Слонов А.Л., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Хаширов А.А., Микитаев А.К., 2019. Бюл. № 14

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность старшим научным сотрудникам Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ Слонову А.Л., Мусову И.В., Жанситову А.А., Шабаеву А.С. за всестороннюю поддержку при выполнении работы.