

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

На правах рукописи

Хаширов Азамат Аскерович

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

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Хаширова Светлана Юрьевна

Нальчик – 2019 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1 3D-печать. Технологии 3D-печати.....	13
1.2 Суперконструкционные полимеры для 3D-печати.....	24
1.3 Композиционные материалы для FDM 3D-печати.....	29
1.4 Влияние технологических режимов FDM печати на свойства 3D-изделий из полимерных материалов	43
1.5 Заключение к обзору литературы.....	44
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	47
2.1 Выбор объектов исследования.....	47
2.2 Изготовление экспериментальных образцов.....	49
2.2.1 3D-печать.....	49
2.2.2 Описание технологических режимов процесса 3D-печати.....	52
2.2.3 Литье под давлением.....	58
2.3 Методы исследования	59
2.3.1 Исследование структуры.....	59
2.3.2 Исследование реологических свойств.....	61
2.3.3 Исследование термических свойств.....	62
2.3.4 Исследование физико-механических свойств.....	63
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	65
3.1 Влияние углов укладки (ориентации) нитей при печати на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе.....	65
3.2 Влияние межрастрового зазора и ориентации нитей на физико-	

механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и его угленаполненного композита	83
3.3 Влияние высоты слоя и ширины нити на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе.....	99
3.4 Исследование физико-механических свойств образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе, напечатанных с сетчатым заполнением.....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	105
ЛИТЕРАТУРА.....	108
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	122

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АБС	акрилонитрилбутадиенстирол
ПК	поликарбонат
ПЛА	полилактид
ПТР	показатель текучести расплава
ПФСн	полифениленсульфон
ПФСнУВ	Полифениленсульфон+10% углеродного волокна
ПЭИ	полиэфиримид
СВ	стекловолокно
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
УВ	углеродное волокно
б/н	образец без надреза
н/р	образец не разрушается
с/н	образец с надрезом
T_c	температура стеклования
$T_{пл}$	температура плавления
$E_{изг}$	модуль упругости при изгибе
$E_{раст}$	модуль упругости при растяжении
$\sigma_{разр}$	прочность, напряжение при разрушении
$\sigma_{тек}$	предел текучести
$\sigma_{изг}$	прочность при изгибе
A_p	ударная вязкость по Изоду
ε	относительное удлинение
FDM	послойное нанесение расплава
SLS	селективное лазерное спекание
SLA, SL	стереолитография
MJM	струйное моделирование

ПА	полиамид
СБС	стирол-бутадиен сополимер
УПС	ударопрочный полистирол
ПЭТГ	полиэтилентерефталат-гликоль
ПЭЭК	полиэфирэфиркетон
ПЭС	полиэфирсульфон
ПФСд	полифениленсульфид
ПЭКК	полиэфиркетонкетон

ВВЕДЕНИЕ

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), полиэтилентерефталат-гликоля (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 также обуславливает 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 3D-печати, позволяющие напечатанным образцам не уступать по свойствам литевым.

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 основных 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.

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

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 3D-печать. Технологии 3D печати

3D-печать или аддитивное производство – это метод изготовления изделий на основе модели автоматизированного проектирования путем послойного сплавления материала [1-3]. Преимущество данной технологии состоит в возможности изготовления изделий со сложной геометрией максимально автономно и с высокой точностью. Изготовление деталей не требует какой-либо сложной инструментальной оснастки, такой как литевая форма. В настоящее время метод аддитивного производства приобретает всё большее значение по сравнению с традиционными технологиями [2-4]. Используемые для печати материалы – это полимеры (в основном термопласты), металлы и другие менее распространенные.

Свое начало аддитивное производство берет в 1987 году и связано со стереолитографией (SLA) и компанией 3D Systems. Стереолитография – это процесс, при котором происходит отверждение тонких слоев жидкого фотополимера с помощью УФ-лазера [5]. В течение XX-го века было разработано и коммерциализировано несколько методов аддитивного производства, таких как вариации системы SL, метод послойного нанесения полимерной нити (FDM) от «Stratasys», селективное лазерное спекание (SLS) и другие. Появление современного программного обеспечения для автоматизированного проектирования дало возможность проектировать более сложные вариации геометрии новыми и гибкими способами. Аддитивное производство приобретает всё большее значение в различных областях – от создания прототипов в промышленных отраслях до социокультурных применений [6].

В промышленных отраслях технологии аддитивного производства используются, с одной стороны, для создания прототипов и исследовательских моделей, с другой – в качестве готовых к использованию изделий в области автомобилестроения, аэрокосмической и оборонной промышленности, строительства и т. д. Однако изделия конечного

потребления, изготовленные по технологиям аддитивного производства, имеют ограничения по количеству производимого продукта и его свойствам, что не позволяет полностью заменить традиционные методы производства изделий. В аэрокосмической области технология 3D печати позволяет изготавливать легкие и прочные компоненты в основном из таких материалов, как металлы, суперконструкционные полимеры и композиты. В медицинской сфере аддитивные технологии применяются в ортопедии, пластической хирургии, стоматологии и других отраслях. В строительной области аддитивное производство используется для архитектурного проектирования и строительства готовых домов из бетонной смеси [6].

Социокультурное применение аддитивных технологий включает в себя их использование в образовании, искусстве и в быту. В образовательных целях 3D принтеры используются студентами для разработки и создания прототипов проектов. 3D-печать даёт им больше гибкости при проектировании и делает процесс более экономичным [7]. Благодаря этой технологии у студентов появляется больше возможностей для решения инженерных задач. В настоящее время напечатанная на 3D принтере продукция всё чаще используется в нашей повседневной жизни, люди могут создавать свои собственные изделия в зависимости от своих потребностей [8].

В последние годы промышленные компании активно выводили различные технологии 3D печати на коммерческий рынок. Ниже представлены наиболее часто используемые процессы.

SLA (stereolithography), процесс известный как стереолитография – печать с помощью фотополимерных смол. Технология заключается в послойном наращивании материала с использованием процесса фотополимеризации. Машина состоит из четырех основных частей: бассейна, заполненного жидкой смолой (фотополимер), платформы и поршня, который может опускать платформу в бассейн, ультрафиолетового лазера и системы компьютерного сканирования (рисунок 1) [9-15].

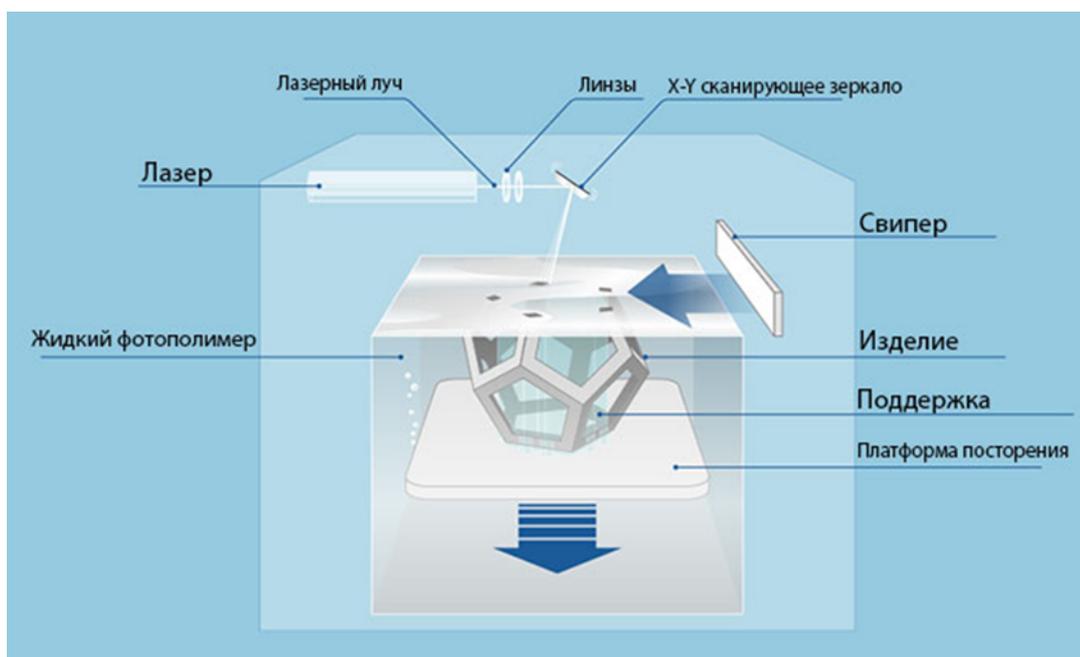


Рисунок 1 - Схема SLA печати [16]

Процесс печати заключается в затвердевании жидкой смолы с помощью лазерного луча. Лазерный луч, направленный в бассейн со смолой, отслеживает поперечное сечение модели и получает окончательную геометрию [17, 18]. Модели, разработанные с использованием этой технологии, точны, легки и долговечны. Однако напечатанные по данной технологии изделия являются хрупкими и не выдерживают высоких нагрузок. Кроме того, неотвержденный материал в SLA является токсичным, и принтер нуждается в вентиляции. Если требуется замена материала, остаток смолы из резервуара должен быть полностью удален, а это увеличивает количество процедур и работы по обслуживанию.

FDM (Fused-Deposition Modeling) – печать методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити. Широко используемая технология 3D-печати, в которой изделие строится слой за слоем путем экструзии термопластичного полимера через сопло на платформу (рисунок 2) [19-26]. В печатающей головке находится одно или два (в случае если печать идет двумя материалами) подогреваемых сопла, через которые и проходит нить, нагреваясь и вытекая на платформу. Давление обеспечивается

роликами подачи нити. И сопло, и платформа контролируются компьютером. Изделия формируются снизу-вверх, слой за слоем [18, 27]. Материал связывается со слоем внизу и затвердевает посредством термического сплавления. Второе сопло при его наличии используется для печати вторым материалом, который используется либо как материал удаляемых поддержек, т.е. материал, из которого формируются опоры, не дающие верхним слоям «провисать» при построении изделия, который затем удаляется механически, либо растворяется, либо для печати основным материалом, но другого цвета.

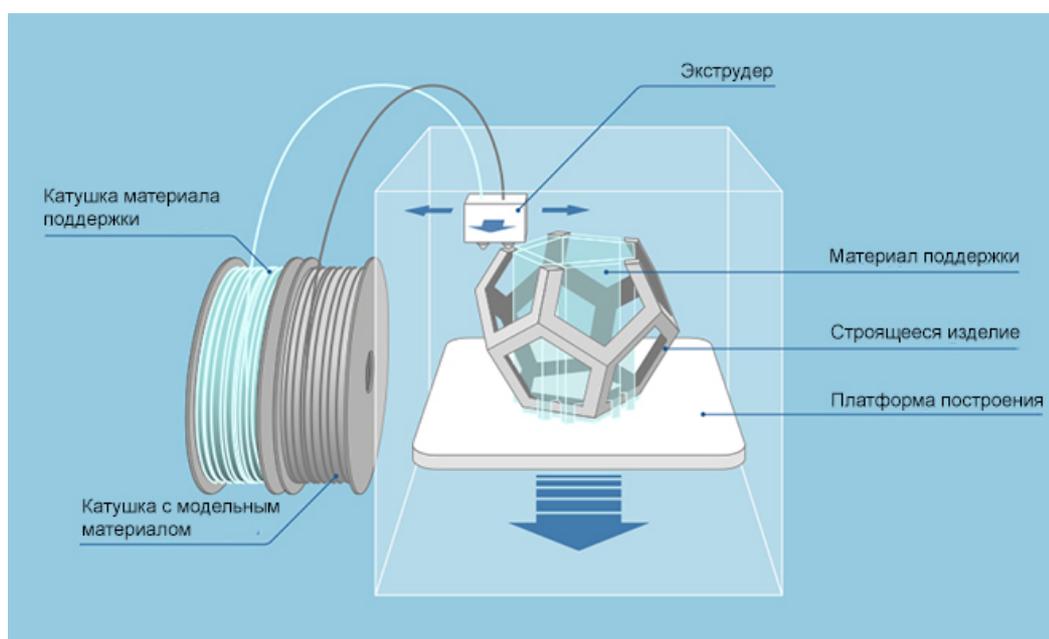


Рисунок 2 - Схема FDM печати [28]

MJM (Multi-Jet Modeling) технология подобна печати на стандартном струйном принтере. При этом используется печатающая головка, которая может наносить на платформу либо фотоотверждаемую полимерную смолу, либо восковые материалы слой за слоем [29-32]. Каждый слой распыляется в жидком состоянии, отверждается, образуя полимерную или восковую деталь (рисунок 3). В зависимости от типа машины используется холодный воздух для отверждения материала либо ультрафиолетовые лампы. Эти машины способны быстро печатать, распыляя материал из более чем 100 мелких отверстий подачи для нанесения слоя фотополимера или воска [1, 33]. Эта технология имеет преимущество печати многокомпонентных и

многоцветных деталей. Однако точность печати недостаточно высока, материалы ограничены. Кроме того, фотополимеры недолговечны и не так эффективны, как другие полимеры.

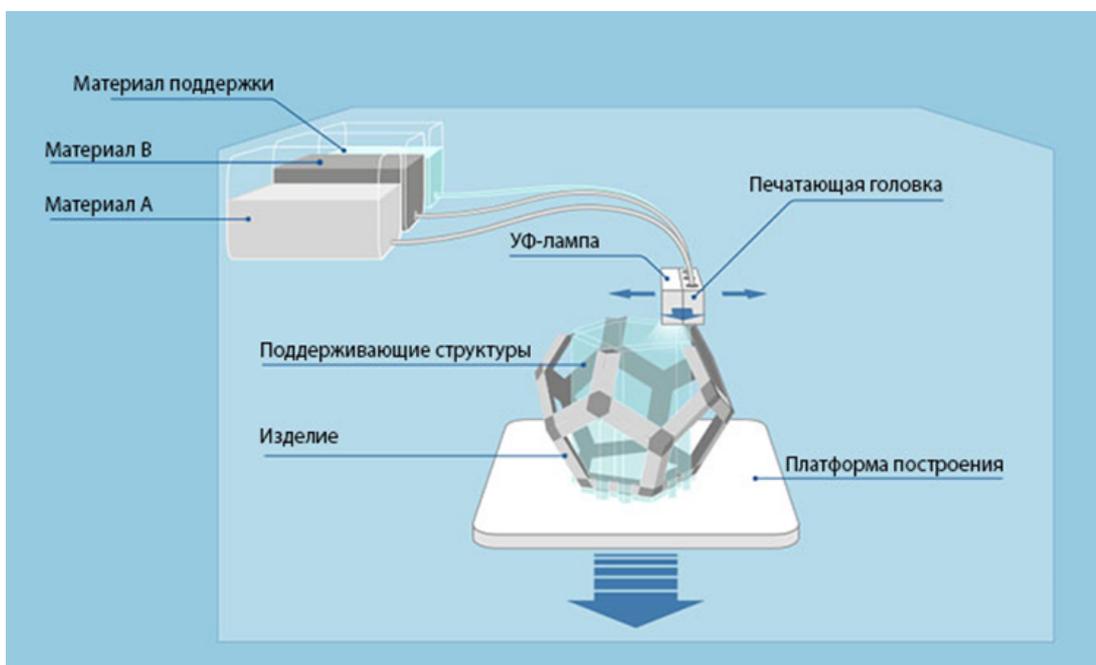


Рисунок 3 - Схема MJM печати [34]

SLS (Selective Laser Sintering) – селективное лазерное спекание. Используется мощный лазер для плавления мелких частиц полимера, керамики или стекла. Лазер нагревает порошок и соединяет его с предыдущим слоем [35-45]. При изготовлении детали с использованием SLS деталь окружена не спекшимся порошком, поэтому для технологии SLS не требуется отдельного вспомогательного материала поддержки, как при других процессах аддитивного производства, таких как SLA и FDM [18, 46]. Как показано на рисунке 4, есть два поршня, один из которых идет вверх, чтобы подавать порошок, который разравнивается роликом. Другой поршень двигает платформу построения вниз на высоту одного слоя после каждого спекания материала. Поскольку материал находится в форме порошка, стоимость материала в этом случае ниже. Однако стоимость оборудования для технологии SLS значительно выше, а скорость печати существенно ниже по сравнению с другими методами аддитивного производства.

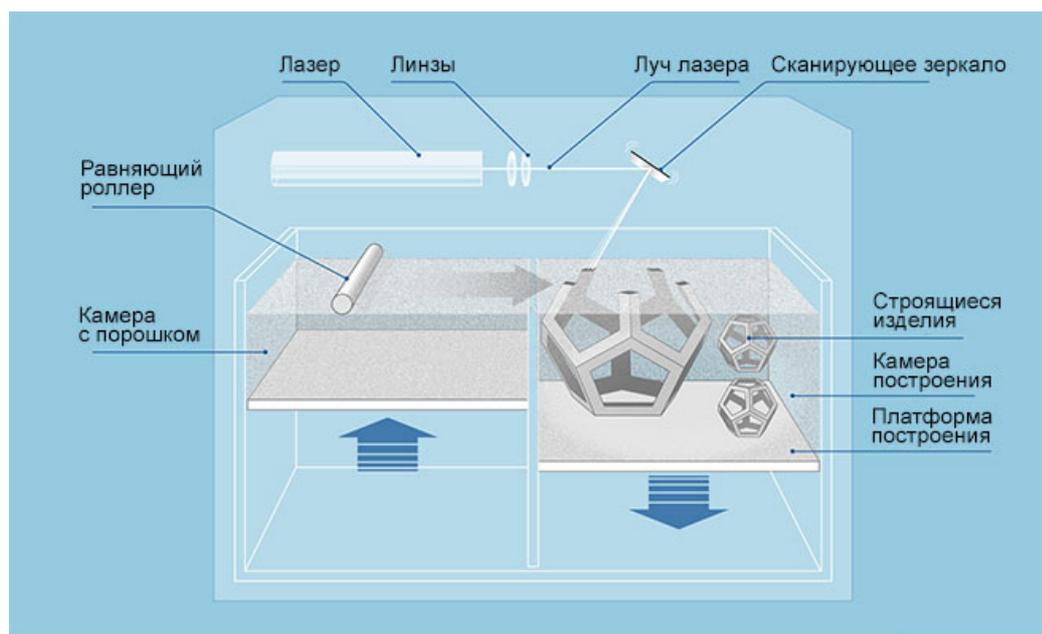


Рисунок 4 - Схема SLS печати [47]

Существует множество технологий аддитивного производства (рисунок 5), но все они являются вариациями основных, перечисленных выше. Сравнивая технологии 3D- печати, можно сделать вывод, что технология FDM является наиболее оптимальной по соотношению возможностей и доступности. Её преимуществами являются гибкость в работе с широким спектром материалов и волокон, а также экономичная цена на оборудование, соответственно, промышленное внедрение разработок и материалов для данной технологии будет проходить значительно проще, что повышает значимость данной работы.

Другие технологии имеют свои сильные и слабые стороны. Например, с использованием SLA получают изделия с высокой детализацией, но с низкими механическими свойствами по сравнению с FDM. Выбор материала существенно ограничен фотополимерами, также бак для смолы SLA должен периодически меняться, данные процедуры обслуживания являются дорогостоящими. Похожие проблемы и с другими технологиями. Однако обслуживание принтеров FDM простое и редкое, катушки с полимерной нитью стоят дешевле, чем другие материалы. Всё больше и больше областей,

таких как прототипирование, автомобилестроение, аэрокосмическая промышленность и медицина, используют процесс FDM для изготовления деталей.

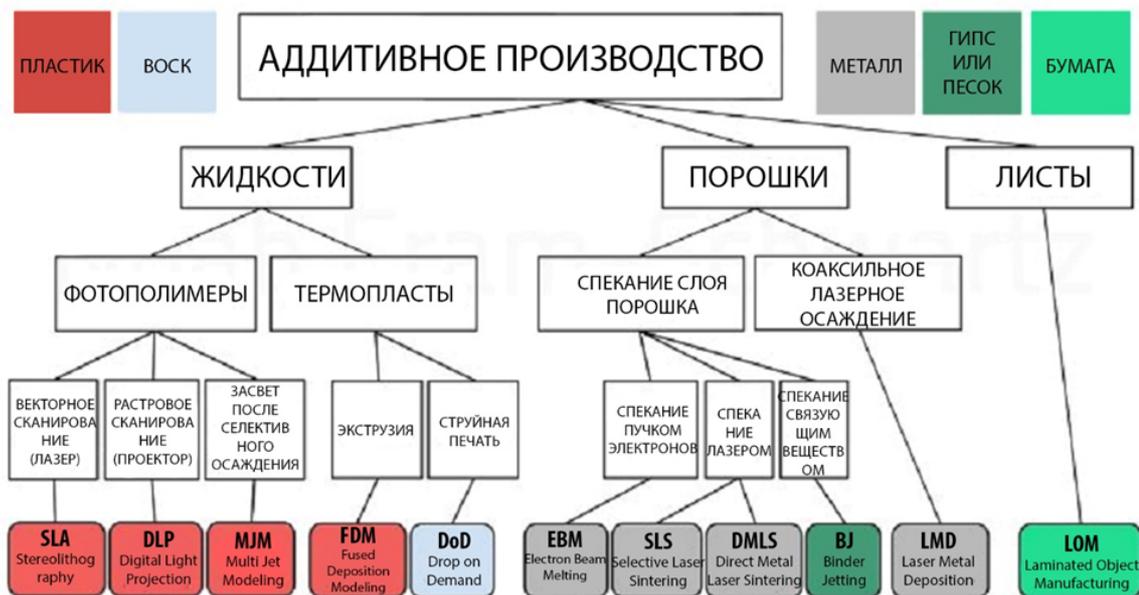


Рисунок 5 - Виды технологий аддитивного производства [48]

Наиболее распространенные термопласты, используемые для FDM: ПЛА, АБС, ПК, ПА, ПЭИ и смеси этих термопластов [27]. Каждый материал имеет свои особенности, положительные и отрицательные стороны. Свойства изделий из этих материалов отличаются при использовании FDM процесса по сравнению с другими процессами переработки, такими как литье под давлением, экструзия, ламинирование и т.д. Обычно механические свойства напечатанных материалов ниже, чем у литевых.

Полилактид (ПЛА) является одним из наиболее используемых материалов для технологии FDM. Это биоразлагаемый термопластик, производимый из возобновляемого сырья, такого как кукурузный крахмал или сахарный тростник. Он имеет более низкую температуру тепловой деформации, чем другие термопласты, а также более низкую температуру стеклования. Эти свойства делают PLA простым для 3D-печати. Температура печати составляет от 190 до 230 °C, что ниже, чем у других термопластов.

PLA – это жесткий пластик, он тяжелее, чем ABS, но при изгибе он более хрупкий.

Оксман и соавторы [49] предлагали улучшить свойства материала путем армирования волокнами. Наиболее распространенные области применения ПЛА: упаковка для пищевых продуктов, бутылки, пластиковые пленки, биоразлагаемые медицинские приборы и домашние гаджеты. Его нельзя использовать в условиях высоких температур из-за низкой тепловой стойкости. В таблице 1 приведены некоторые свойства PLA от российского производителя «REC» [50].

Таблица 1 – Свойства ПЛА-пластика для FDM печати от компании «REC»

Показатель	ПЛА
Ударная вязкость по Шарпи, [кДж/м ²]	5,62
Модуль упругости при изгибе, [ГПа]	3,04
Прочность при изгибе, [МПа]	94,2
Модуль упругости при растяжении вдоль слоев, [ГПа]	3,07
Прочность при растяжении вдоль слоев, [МПа]	31,2
Плотность, [г/см ³]	1,25
Температура эксплуатации [°C]	от -20°C до +40°C

Акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС) более ударопрочный, чем ПЛА, но уступает ему по жесткости. Самым распространенным применением для АБС являются различные автомобильные детали, такие как автомобильные бамперы, мотоциклетные шлемы и музыкальные инструменты. В отличие от ПЛА, АБС нужно печатать на подогреваемой платформе для обеспечения должного уровня адгезии к подложке и обязательно с наличием вентиляции, так как при нагревании он выделяет

токсичные вещества. Кроме того, детали из АБС более гибкие, пластичные и не ломаются при изгибе под давлением. Однако механические характеристики изделий из АБС, полученных методом FDM печати, отличаются от изделий, полученных методом литья под давлением. Майкл Дауд и др. [51] изучали влияние параметров печати на механические свойства. Это исследование показывает, что механические свойства АБС, полученного литьем под давлением, как правило, превосходят свойства напечатанных образцов, и различные режимы печати дают разные результаты. Выявлено, что лучшие механические свойства АБС достигаются при угле растра, равном 45°. При использовании этого угла деталь может достигать почти 91% прочности на растяжение и 86% прочности на изгиб отлитых изделий.

В таблице 2 приведены свойства АБС от ведущей российской компании-производителя материалов для 3D печати «REC» [52].

Таблица 2 – Свойства АБС-пластика для FDM печати от компании «REC»

Показатель	АБС
Ударная вязкость по Шарпи, [кДж/м ²]	180,14
Модуль упругости при изгибе, [ГПа]	2,14
Прочность при изгибе, [МПа]	65,4
Модуль упругости при растяжении вдоль слоев, [ГПа]	2,34
Прочность при растяжении вдоль слоев, [МПа]	19,7
Плотность, [г/см ³]	1,05
Температура эксплуатации [°С]	от -40°С до +80°С

Поликарбонат (ПК) представляет собой термопласт с карбонатной группой в химической структуре и используется как ударопрочный материал. Он также может гнуться при низких температурах без разлома. ПК жестче,

чем АБС, и широко применяется в таких областях машиностроения, как автомобилестроение, аэрокосмическая промышленность, медицинское оборудование и т. д. Изделия из ПК, напечатанные методом FDM, обладают различными свойствами в зависимости от режимов печати. Джейсон Кантрелл и соавторы [53] провели несколько экспериментов с использованием образцов поликарбоната, изготовленных FDM методом в нескольких режимах печати, и обнаружили, что модуль упругости при вращении образцов увеличивается от режимов 0 / 90° до + 45 / -45°. По этой причине, чтобы избежать анизотропии и достичь таких же свойств, как у литьевых изделий, необходимо напечатать его под углом 45°. Кроме того, ПК имеет относительно высокое значение теплостойкости, его можно использовать в условиях высоких температур. Однако температура печати выше, чем у других термопластов, представленных ранее, что предъявляет большие требования к оборудованию по печати. В таблице 3 приведены свойства ПК от одной из ведущих американских компаний по аддитивному производству «Stratasys» [54].

Таблица 3 – Свойства поликарбоната для FDM печати от компании «Stratasys»

Показатель	ПК
Ударная вязкость по Изоду с надрезом, [кДж/м ²]	73
Модуль упругости при изгибе, [МПа]	2
Прочность при изгибе, [МПа]	89
Модуль упругости при растяжении, [ГПа]	1,944
Прочность при растяжении, [МПа]	57
Плотность, [г/см ³]	1,2
Температура эксплуатации [°С]	от -100°С до +125°С

Полиамид (ПА) – термопласт, который всё чаще используется в качестве материала для 3D-печати. Этот полимер, в отличие от АБС и ПЛА, менее хрупкий, более гибкий, долговечный и прочный. ПА обладает высокой межслойной адгезией, что приводит к более высокому качеству поверхности напечатанных деталей [55]. Полиамид в качестве литьевого материала применяется во многих отраслях благодаря своим механическим свойствам. Полиамид используется не только в FDM печати, но и в других методах в виде порошка, причём не только в чистом виде. «Markforged» – компания, которая разработала несколько 3D-принтеров для печати из полиамида с армирующими волокнами [56]. Детали, напечатанные с помощью ПА и углеволокна от «Markforged», более жёсткие и прочные, чем чистая матрица полиамида, и находят всё более широкое применение в различных областях. В таблице 4 представлены некоторые свойства полиамида для 3D-печати от компании «Stratasys» [57].

Таблица 4 – Свойства полиамида для FDM печати от компании «Stratasys»

Показатель	ПА
Ударная вязкость по Изоду с надрезом, [кДж/м ²]	53
Модуль упругости при изгибе, [МПа]	1,276
Прочность при изгибе, [МПа]	67
Модуль упругости при растяжении, [ГПа]	1,282
Прочность при растяжении, [МПа]	46
Плотность, [г/см ³]	1,15
Температура эксплуатации [°C]	от -60°C до +110°C

Все перечисленные выше материалы имеют широко распространенную практику печати FDM методом и свои области применения: АБС и ПЛА используются в учебно-образовательных целях, прототипировании, а также при печати деталей, на которые не будет действовать значительная нагрузка

при эксплуатации. К деталям из ПК и ПА предъявляют повышенные требования, они являются более дорогостоящими и используются для более ответственных задач. Например, поликарбонат используется для печати вспомогательного медицинского оборудования, однако он обладает химической чувствительностью к УФ-излучению и разрушается под воздействием нефтепродуктов [58], что значительно ограничивает сферы его применения. Полиамид же имеет высокую степень усадки при печати, что искажает первоначальную геометрию изделия. Для уменьшения этого эффекта существенно ограничивают скорость печати, что негативно сказывается на производительности, тем не менее полностью избавиться от усадки не удаётся.

1.2 Суперконструкционные полимеры для 3D печати

Расширить область применения аддитивных технологий позволяют суперконструкционные (высокотемпературные) полимеры (рисунок 6).

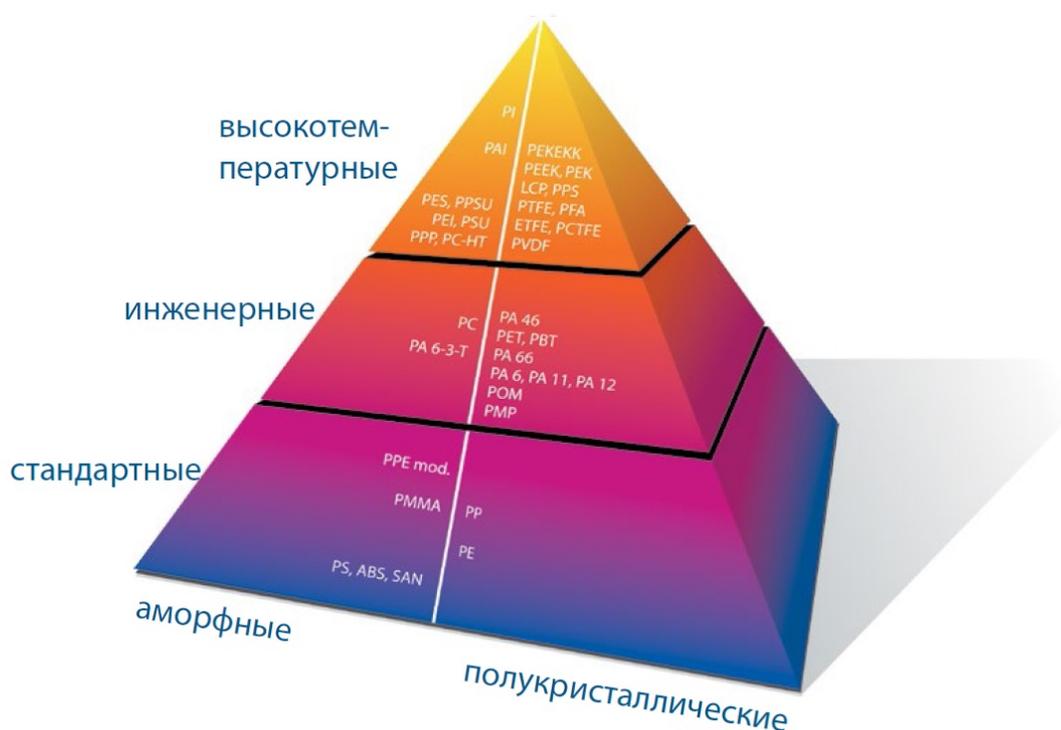


Рисунок 6 - Пирамида термопластов [59]

Для авиапромышленности, космической отрасли, автомобильной и нефтегазовой промышленности существует потребность в облегчении конструкций, технологических процессов при сохранении полезных характеристик объектов [60].

3D-печать идеально подходит для этой ниши, в частности, именно FDM-печать. Например, Ракета «Atlas V», спроектированная и изготовленная «United Launch Alliance», взлетела с военно-воздушной станции Кейп-Канаверал с деталями климат-контроля, которые были напечатаны компанией «Stratasys» с использованием технологии FDM. Ракета запустила космический корабль «Cygnus™» компании «Orbital ATK» во время его миссии по доставке груза на Международную космическую станцию [61]. Было напечатано 16 деталей из полимеров вместо 140 металлических. Получилось быстрее, легче, дешевле [58].

Ещё один пример применения суперконструкционных полимеров и аддитивных технологий в авиации – это внедрение технологии 3D-печати FDM для самолетов «Airbus» совместно компаниями «Stratasys» и «Airbus», работа над проектом идет с 2013 года. Это сотрудничество привело к сертификации в 2014 году материала ULTEM 9085 для производства деталей для самолётов. С 2015 года «Airbus» установил на самолёты тысячи деталей, напечатанных с помощью FDM технологии [62].

Высокотемпературные термопласты и их армированные композиты широко используются в ответственных отраслях промышленности, которые требуют таких свойств, как термостойкость, химическая стойкость, износостойкость и огнестойкость, а также превосходных механических свойств. Наиболее широко используются аморфные термопласты, такие как полиэфиримид (ПЭИ), полифениленсульфон (ПФСн) и полиэфирсульфон (ПЭС) и полукристаллические термопласты, такие как полифениленсульфид (ПФСд), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и полиэфиркетонкетон (ПЭКК) [63]. Полукристаллические термопласты имеют определенные преимущества по сравнению с аморфными термопластами, а именно: более высокий диапазон

температуры длительной эксплуатации, возможность кратковременного использования материала при температурах даже выше T_c без значительных потерь модулей упругости, лучшее сопротивление деформации, а также отличную химическую и износостойкость [64]. Многие из этих свойств могут регулироваться путем модифицирования материалов и изменения степени кристалличности.

Кроме того, полукристаллические суперконструкционные полимеры обладают дополнительными механизмами связи между печатными слоями, так межслойное соединение может быть усилено сокристаллизацией. В аморфных же полимерах в соединении печатных слоев основную роль играют механизмы термодиффузии и взаимная диффузии [65].

В некоторых исследованиях по самоадгезии полукристаллических полимеров, проведенных Готье Жарруссом, было показано, что совместная кристаллизация может быть эффективным методом для усиления межслоевой адгезии [66].

Также было показано, что для нитей полукристаллических конструкционных материалов, предназначенных для FDM, имеющих структуру ядро-оболочка с различными пиковыми температурами кристаллизации, можно снизить уровень скручивания и искажения, а также улучшить межслойную прочность [67].

Компания «INDMATECH GmbH» разработала чистые матрицы ПЭЭК для FDM печати [68], «3DXTech» разработала нити для печати из ПЭЭК, армированные углеродным волокном «FirewireTM», с возможностью печати при температуре от 360° C до 390 ° C [69] и нити ПФСд, которые могут быть напечатаны методом FDM между 325° C и 345° C [70]. Компания «Stratasys» разработала «ESD PEKK», представляющий собой матрицу ПЭКК с токопроводящими наполнителями [71].

Однако существует множество проблем, ограничивающих использование полукристаллических полимеров в FDM-печати. Во-первых, сложность переработки на аддитивных машинах ужесточает требования к

оборудованию и делает более дорогостоящим сам процесс печати. Во-вторых, молекулы расплавленного полимера охлаждаются до того, как будет достигнуто состояние равновесного объёма, что приводит к усадке и нестабильности размеров при печати изделий сложной геометрии (рисунок 7) [72].

Регулярная последовательность мономерных звеньев позволяет полимерным цепям «упаковываться» в правильную и более плотную структуру по мере охлаждения (кристаллизации). Если охлаждение после экструзии расплава происходит достаточно медленно, материал может кристаллизоваться перед охлаждением ниже температуры размягчения. Однако, если скорость охлаждения слишком высока по сравнению со скоростью кристаллизации, молекулы не успеют плотно «упаковаться», что приведёт к деформации геометрии изделия.

Чтобы проиллюстрировать вышеупомянутый эффект размерной нестабильности, группа авторов из нидерландских университетов представила диаграмму зависимости объёма аморфных и полукристаллических полимеров от температуры (рисунок 7) [72].

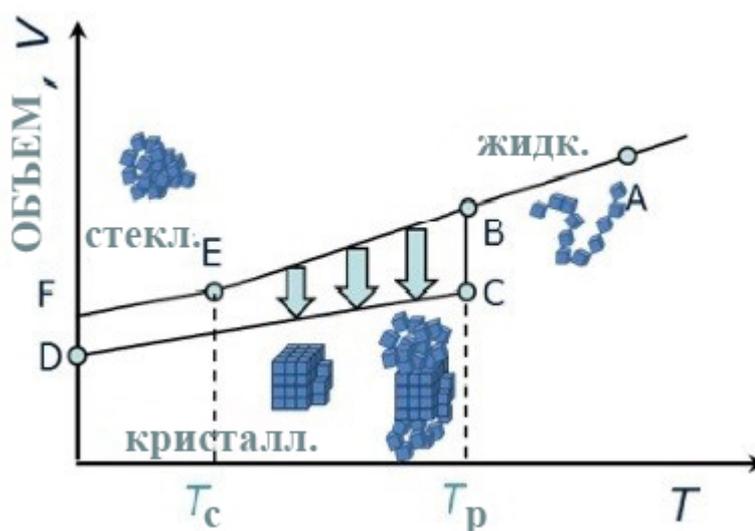


Рисунок 7 – Зависимость объёма аморфных и полукристаллических полимеров от температуры [72]

Линия А-Е- F характеризует аморфный полимер. В «резиноподобном/жидком» состоянии, объём уменьшается с понижением температуры (АЕ) и следует за линией равновесия. Дальнейшее снижение температуры приводит к уменьшению молекулярного движения, цепи больше не в состоянии следовать за равновесным объёмом, и подвижность (температура стеклования) прекращается. Температура стеклования и удельный объём зависят от скорости охлаждения. Если система охлаждается очень быстро, то времени для приближения к состоянию равновесия будет недостаточно, и объём будет медленно уменьшаться, приводя к нестабильности размеров.

Данный эффект более выражен у полукристаллических полимеров: при достаточно медленном охлаждении объём будет следовать линии А-В-С- D . После прохождения температуры размягчения материал будет кристаллизоваться, что приведет к относительно большому уменьшению объёма из-за более плотной упаковки кристаллической фазы. При слишком быстром охлаждении кристаллизации не происходит (или она происходит только частично), расхождение между фактическим объёмом и объёмом состояния равновесия ещё больше, в результате чего ещё более выражена нестабильность размеров [72]. Поэтому печать аморфными полимерами, такими как ПФСн, ПЭИ, ПЭС, наиболее выгодна с экономической точки зрения, т.к. предъявляет меньше требований к оборудованию, а также является приоритетным выбором при печати изделий со сложной геометрией для использования в агрессивных условиях.

Несмотря на обширную область применения суперконструкционных полимеров в 3D печати, для самых ответственных задач возможностей чистой полимерной матрицы может быть недостаточно. Проблему решает модификация матриц наполнителями и разработка композиционных материалов.

1.3 Композиционные материалы для FDM 3D-печати

Композиционные материалы используются для достижения желаемых механических и функциональных свойств с помощью усиления материала матрицы путем добавления частиц, волокон или наноматериалов [73-75]. По данной теме было проведено множество исследований с использованием различных термопластов в качестве материала для FDM-печати.

Для модификации полимерной матрицы материалов для FDM чаще всего используются непрерывные или короткие волокна, такие как стекловолокна, углеволокна и арамидное волокно [76], а также наполнители в виде частиц, в том числе наноразмерные.

Использование различных наполнителей для модификации полимерной матрицы позволяет не только улучшить свойства полимерной матрицы, но и в ряде случаев снижает стоимость материалов для печати. В таблице 5 представлены составы композитов, используемые для 3D-печати.

Таблица 5 – Исследования в области использования полимерных композитов в технологии 3D-печати методом FDM

Материал	Улучшение свойств	Ссылка на исследование
Железо + АБС Медь + АБС	Улучшение теплопроводности, снижение коэффициента теплового расширения	[77, 78]
Al + ПА-6 Al ₂ O ₃ + ПА-6	Понижение коэффициента трения	[79]
BaTiO ₃ + АБС	Улучшение диэлектрической проницаемости и возможность ее регулирования	[80]
Вольфрам + ПК	Улучшение диэлектрической проницаемости, коэффициента	[81]

	ослабления рентгеновского излучения и ударопрочности	
Термопластичный эластомер / АБС	Снижение анизотропии напечатанных изделий	[82]

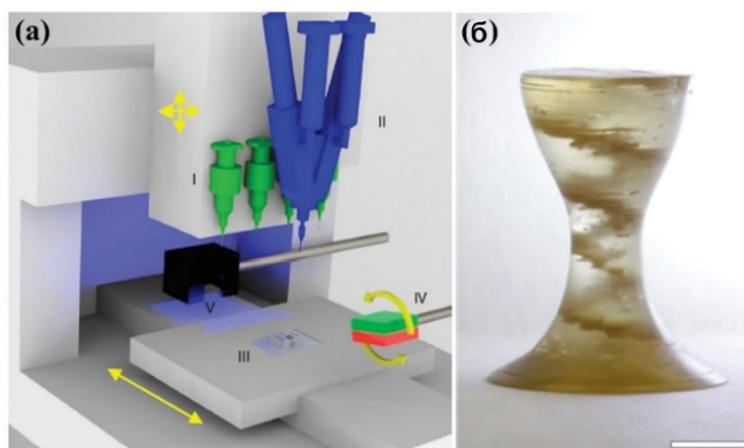
При 3D-печати композитов, как правило, наблюдается повышение модуля упругости при растяжении. Например, такой эффект дают стеклянные сферы [83], железо или частицы меди [77]. Наблюдается также повышение износостойкости полиамида-6 при добавлении в порошок алюминия или его оксида [79], диэлектрической проницаемости при добавлении титаната бария в АБС [80,84] и вольфрамовых [81] частиц в поликарбонат.

Castles и соавторы [85] продемонстрировали печать кристаллических структур алмазной фотоники с использованием титаната бария ($BaTiO_3$) с матрицей АБС. При добавлении частиц $BaTiO_3$ наблюдались улучшение и возможность регулирования диэлектрической проницаемости. При наполнении 70 % $BaTiO_3$, относительная диэлектрическая проницаемость напечатанного композита увеличилась на 240 % по сравнению с чистым полимером.

Наполнение полимеров частицами различной природы помогает решить определённые трудности в процессе печати. Для некоторых полимеров одной из проблем печати с использованием FDM-технологии является деформация, вызванная эффектом теплового расширения. Продуктивным решением этой проблемы является введение в полимеры металлических частиц [78]. Введение частиц меди и железа в АБС показало значительное снижение коэффициента теплового расширения, таким образом, деформация напечатанных изделий существенно уменьшилась. Ещё одна характеристика процесса FDM-печати, которая, в зависимости от применения, может быть, как преимуществом, так и ограничением – это свойство анизотропии напечатанных элементов. Если напечатанная деталь

должна быть использована в условиях изотропной нагрузки, перпендикулярное направление приложения нагрузки [86] может вызвать снижение прочности на разрыв и модуля упругости. Термопластичный эластомер является перспективной добавкой для снижения анизотропии механических свойств.

Перес и соавторы [82] исследовали приготовленные композиты на основе АБС с термопластичным эластомером, и результаты испытаний на растяжение продемонстрировали уменьшение разницы между пределом прочности в двух перпендикулярных направлениях, что указывает на снижение анизотропии механических свойств. В другом недавнем исследовании Kokkinis и соавторы [87] разработали новую платформу для 3D печати с магнитным управлением и возможностью контроля ориентации частиц. Данная возможность была реализована путем включения намагниченных пластинок оксида алюминия в полимерную матрицу (рисунок 8). Благодаря ориентированию частиц были улучшены свойства напечатанного композита в определенных направлениях.



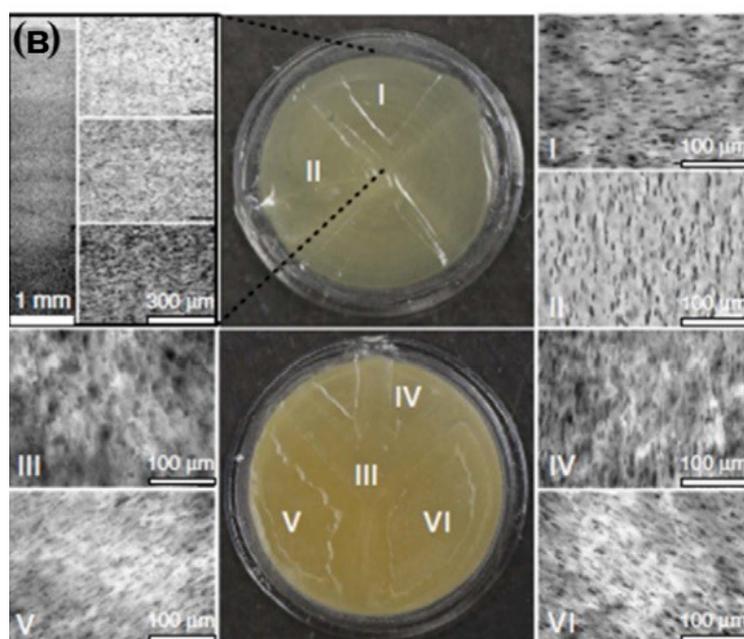


Рисунок 8 - (а) Платформа для печати (б) Напечатанный объект (в) Микрофотографии, подтверждающие успешную реализацию технологии [87]

Наноразмерные углеродные, металлические и керамические частицы [88-97] широко используются для модификации материалов для 3D-печати. Перспективные результаты, полученные области 3D-печати с использованием нанокompозитов приведены в таблице 6 и кратко описаны ниже.

Таблица 6 – Исследования в области использования нанокompозитов в технологии 3D печати методом FDM

Материал	Улучшение свойств	Ссылка на исследования
TiO ₂ /АБС	Улучшение модуля упругости и прочности на растяжение, уменьшение относительного удлинения	[82]
Углеродные нанотрубки/АБС	Улучшение модуля упругости и прочности на растяжение, уменьшение	[98]

	относительного удлинения	
Монтмориллонит/ АБС	Улучшение прочности на растяжение и модуля упругости при растяжении, прочности на изгиб и модуля на изгиб, а также улучшение термостабильности, снижение коэффициента теплового расширения	[99]
Графен / АБС	Улучшение электропроводности и термостабильности	[100]
Углеродное нановолокно/ графит/полистирол	Улучшение вольтамперных характеристик, меньший емкостный фоновый ток	[101]

Добавление в АБС пластик 5 % наноразмерного TiO_2 [82], 10 % углеродного нановолокна [98], 10 % многостенных углеродных нанотрубок [102], как показано в указанных работах, приводит к повышению прочности на разрыв напечатанных деталей из композитного материала на 13,2 %, 39 % и 7,5 % соответственно, но все напечатанные изделия показали уменьшение относительного удлинения и стали более хрупкими при разрушении. Вей и соавторы [100] впервые показали, что армированный графеном АБС-композит может быть напечатан с применением FDM-технологии. При этом, с наполнением 5,6 % графена электропроводность нанокомпозитов на основе АБС увеличилась на четыре порядка. В работах других авторов показано, что включение нано- TiO_2 [103] и наноглины [99] в полимерную матрицу может значительно улучшить термостабильность нанокомпозитов для 3D-печати.

В FDM технологии применяются также волокнонаполненные композиты. В качестве наполнителя применяют как дискретные, так и непрерывные волокна. В случае применения непрерывных волокон используют специальный принтер с двумя соплами: одно с матричным полимером, второе с непрерывным волокном.

В таблице 7 обобщены результаты работ по 3D-печати волоконнаполненных полимерных композитов.

Таблица 7 – Исследования в области применения в технологии 3D-печати методом FDM волоконнаполненных полимерных композитов

Технология печати	Материал	Наполнение [%]	Макс. прочность при растяжении [МПа]	Прирост прочности при растяжении по сравнению с чистый матрицей [%]	Ссылка
FDM	Рубленное СВ + ABS	18	58.6	140	[48]
		40	70	115	[49]
	Рубленное УВ + ABS	5	42	24	[50]
		13	70.69	194	[51]
FDM (непрерывное волокно)	УВ + ПА	34,5	464,4	446	[57]
	УВ + ПЛА	6,6	185,2	335	[60]

Короткие рубленные волокна, а именно стекловолокно [104] и углеродные волокна [105-109], являются самыми распространенными наполнителями для улучшения механических свойств полимерной матрицы для 3D печати. Ориентация волокон и содержание волокон в матрице определяют свойства полученного композита.

Tekinalp и соавторы [105] исследовали влияние пористости и ориентации наполнителя на свойства изделия из композита на основе АБС и углеволокна, напечатанного методом FDM. Для сравнения образцы также

были изготовлены литьем под давлением. Обнаружено, что в связи с наличием зазоров между растрами и плохой связью между полимером и волокнами, в напечатанном образце образовались пустоты (около 20% от объема образца), как показано на рисунке 9 (а), тогда как отлитые образцы практически не имели пор.

Однако процент повышения прочности на разрыв для напечатанных образцов близок к литьевым. Причиной данного эффекта является ориентирование большего числа волокон по направлению печати, что компенсирует отрицательный эффект пористости.

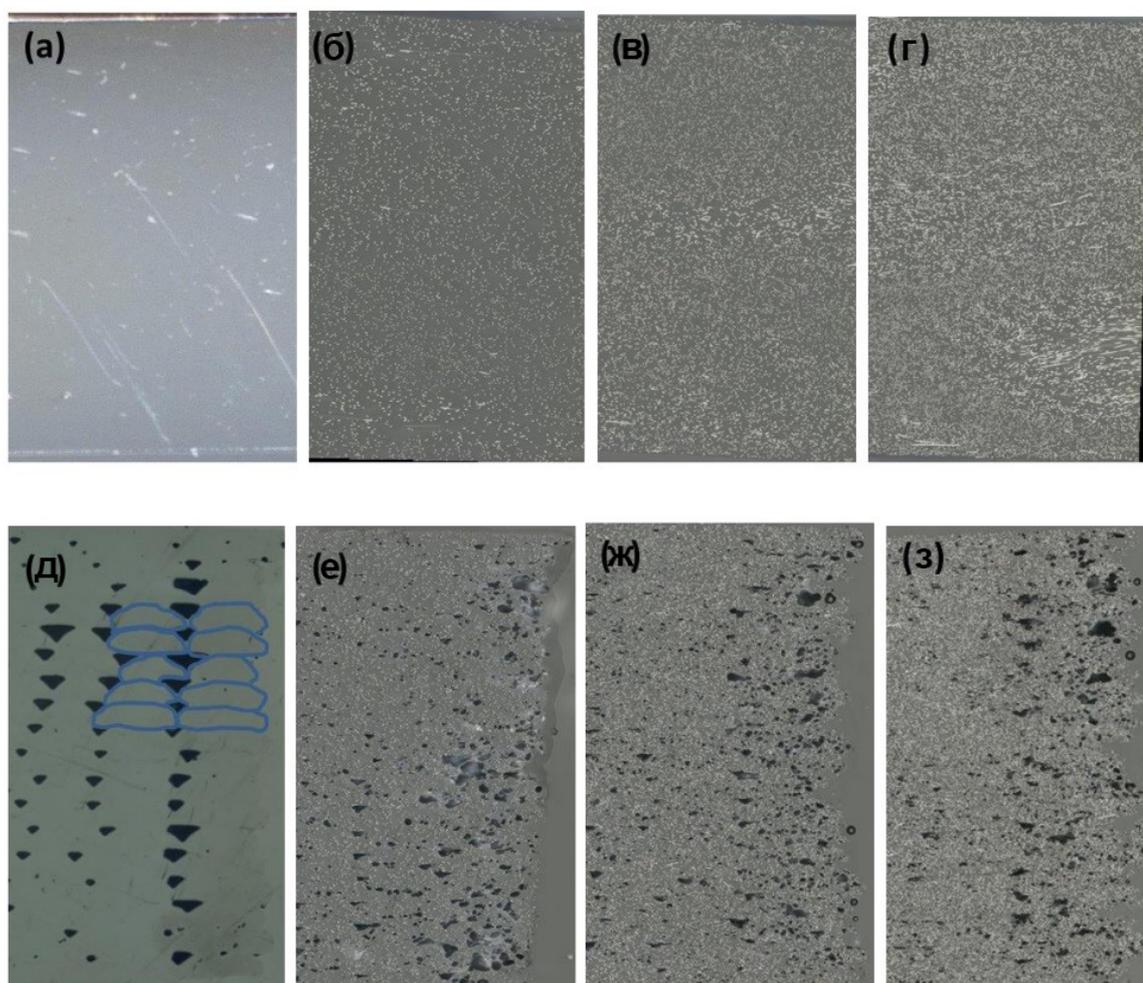


Рисунок 9 – Микрофотография шлифованной поверхности композитов (а) чистый АБС литье под давлением; (б) АБС+10 % УВ литье под давлением; (в) АБС+20 % УВ литье под давлением; (г) АБС+30 % УВ литье под

давлением; (д) чистый АБС FDM-печать, (е) АБС+10 % УВ FDM-печать, (ж) АБС+20 % УВ FDM-печать, (з) АБС+30 % УВ FDM-печать [105]

Ориентирование волокон при 3D-печати методом FDM схематично представлено на рисунке 10. Как выяснили авторы работы [110], ориентирование волокон при печати зависит от режимов печати, а именно от толщины укладки расплава.

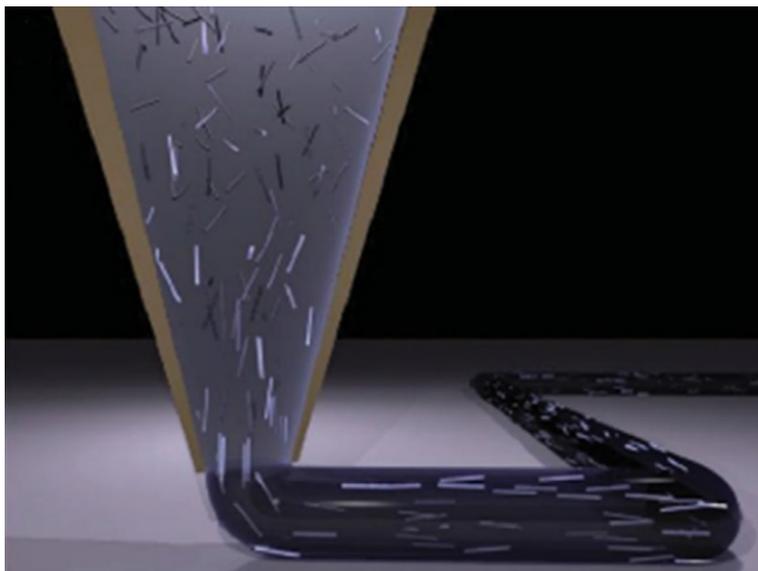


Рисунок 10 – Ориентирование волокон при печати композитов [111]

На рисунке 11 показано, что продольное ориентирование волокон в расплаве характерно для более тонкой укладки нити, отношение ширины к высоте слоя которой не превышает значения 3.

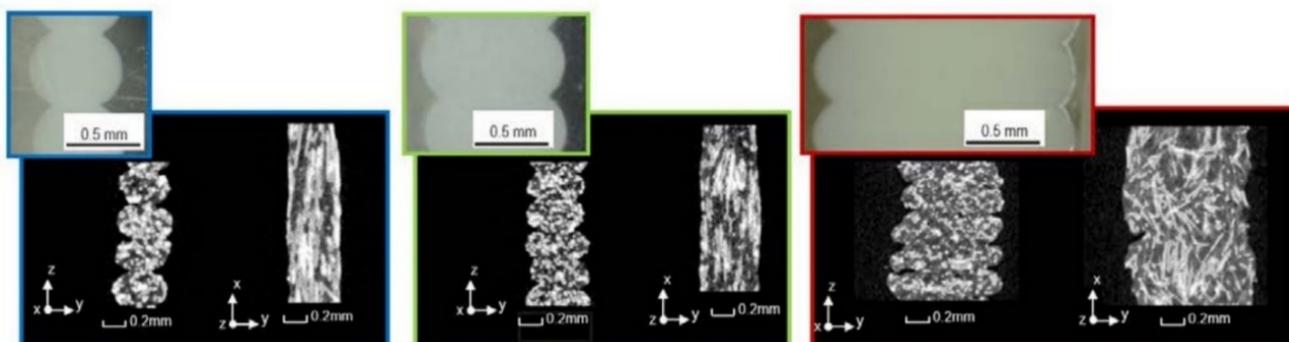




Рисунок 11 – Ориентирование рубленных углеродных волокон в расплаве полимера при FDM печати в зависимости от отношения ширины слоя к высоте слоя

Поскольку пустоты, образующиеся в процессе печати, значительно ухудшают механические свойства напечатанных композитов, ряд работ, появившихся в литературе в последние годы, посвящены решению данной проблемы. Например, в работе [112] для уменьшения пористости напечатанных изделий в полимер вводят расширяющиеся микросферы. Расширяющиеся микросферы представляют собой микроскопические сферы, состоящие из термопластичной оболочки и инкапсулированного в ней жидкого углеводорода с низкой температурой кипения. При нагревании до температуры, достаточно высокой, чтобы размягчить термопластичную оболочку, повышение давления углеводорода приводит к расширению микросферы. Объём микросфер при этом может увеличиться в 60-80 раз. Как показали авторы [112] при 11 % наполнении микросферами пористость напечатанных деталей уменьшилась с 17 % до 7 %.

Le Duigou и соавторы [113] напротив, утверждают, что для некоторых применений образование пустот при печати композитов может быть преимуществом. Так, биокompозит, содержащий древесное волокно для FDM- печати за счёт наличия пустот стал более гигроскопичным. Повышение гигроскопичности использовано как преимущество в разработке влаговпитывающих биокompозитов.

Влияние содержания волокна на механические свойства напечатанных деталей – еще одна тема, представляющая интерес для исследования. Tekinalp и соавторы [114] продемонстрировали, что композиты АБС/углеродное волокно, полученные FDM методом, показали увеличение прочности на растяжение и модуля при растяжении по мере увеличения концентрации волокна, а максимальный прирост на 115 % и 700 % может быть получен при 40 % наполнении. На рисунке 12 (б) показана зависимость прочности при растяжении от содержания волокна в композите и технологии подготовки образцов.

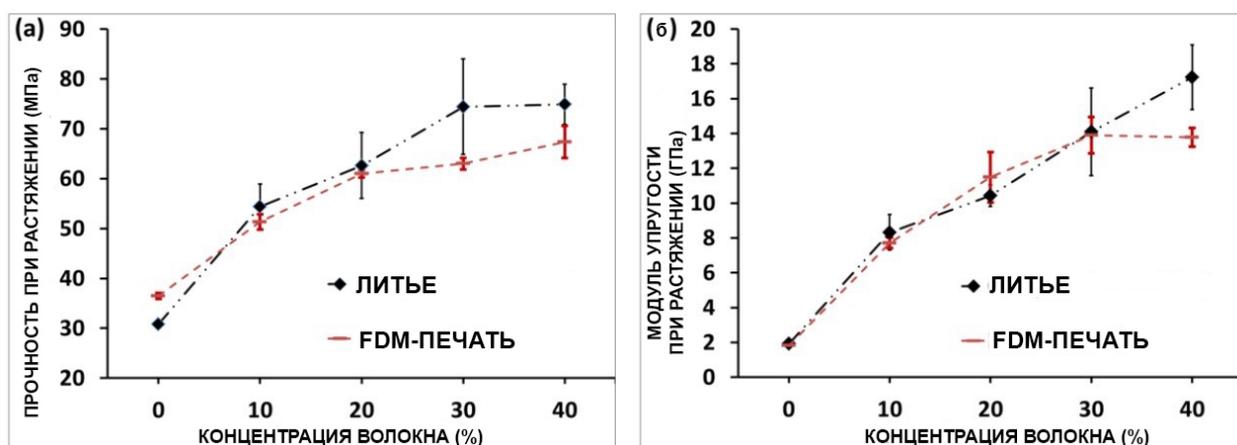


Рисунок 12 – Влияние содержания волокна и методики изготовления образцов на (а) прочность на разрыв и (б) модуль упругости при растяжении для композитов АБС / УВ [114]

Авторы [106] также изучали влияние содержания волокна на механические свойства напечатанных АБС/УВ композитов. Лучший результат был получен при 5 % наполнении, при более высоком содержании наполнителя ухудшается качество напечатанных изделий, что обусловлено более высокой пористостью. Последующие разработки [106] выявили наличие трёх разных типов пустот, которые показаны на рисунке 13.

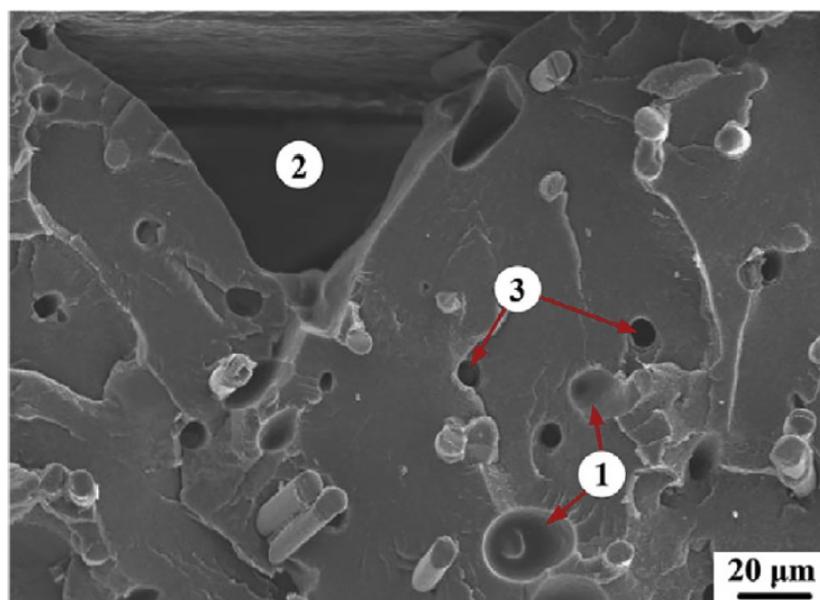


Рисунок 13 – Различные виды пористой структуры в композитах с УВ, напечатанных на 3D принтере. 1) пузырьки газа, 2) пустоты между растрами, 3) пустоты, образованные вытягиванием волокна [106]

В настоящее время максимальное содержание волокон в композите для печати составляет 40 %, а композиты с большим количеством волокон не могут быть напечатаны из-за проблемы засорения сопла. Кроме того, композиты с высоким содержанием волокон трудно изготовить в виде непрерывных нитей для печати из-за потери эластичности в связи с наполнением. Следовательно, свойства полученных композитов ограничены низким содержанием волокна. Применение пластификаторов и обработка волокна могут способствовать лучшей перерабатываемости композитов [115].

Еще одной проблемой для печати композитов с волокнами является сложность добавления непрерывных волокон. Большинство исследований описывают композиты с содержанием коротких (0,1 мм) рубленых волокон. Относительно недавно появились сообщения о результатах печати композитов с непрерывным волокном [116]. Напечатанные образцы имеют «сэндвич»-конструкцию, состоящую из непрерывного углеродного волокна в матрице термопластичного полимера полиамида (рисунок 14). Печать

осуществлялась с использованием двух сопел для отдельного выдавливания углепластика и полиамида. В других исследованиях была применена соэкструзия непрерывного волокна и связующего полимера [117-119]. Как показано на рисунке 15, нити ПЛА и непрерывные углеродные волокна подаются в один экструдированный элемент.

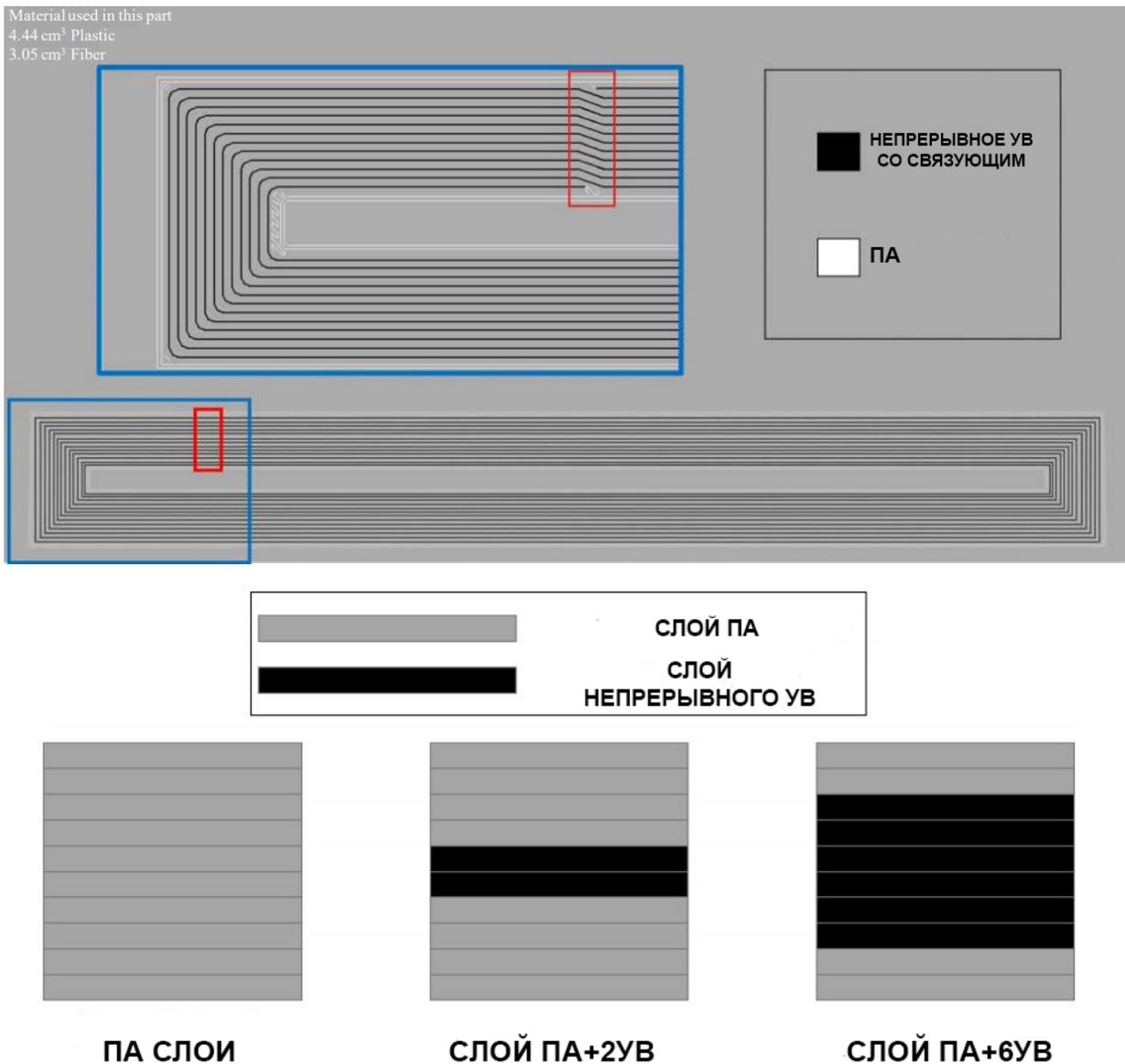


Рисунок 14 – Схема укладки при FDM печати непрерывным волокном с полиамидным связующим

В работах, проведенных Мацузаки с соавторами [119] установлено, что модуль упругости при растяжении и прочность напечатанного композита на основе ПЛА и непрерывного углеродного волокна составили $19,5 (\pm 2,08)$

ГПа и 185,2 ($\pm 24,6$) МПа, что дало 599 % и 435 % прироста модуля упругости и прочности при растяжении по сравнению с чистым ПЛА. Использование непрерывных волокон, несомненно, дает гораздо более выраженный эффект повышения механических свойств ПЛА по сравнению с короткими волокнами. Тем не менее, проблема анизотропии свойств и неполной непрерывности волокна из-за обрезки после каждого слоя ещё существует.

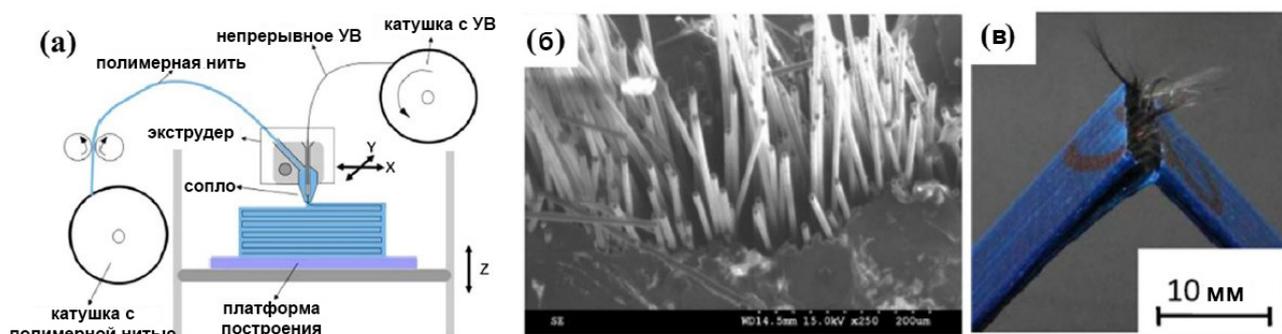


Рисунок 15 – (а) Схема печати композитов с непрерывным волокном; (б) микрофотография образца после разрушения; (с) образец после разлома

Выше рассмотрен обзор литературных данных по печати низкотемпературных и инженерных термопластов.

Проблеме применения суперконструкционных материалов и композитов в технологии FDM-печати посвящено значительно меньше работ. Имеющиеся работы описывают такие полимеры, как ПЭЭК, ПЭС и в основном ULTEM (сертифицированная для авиапромышленности марка полиэфиримида).

В исследовании [120] сравнили марку ПЭИ для 3D-печати от компании «Stratasys» под торговым названием ULTEM 9085 с полимер-полимерными смесями полиэфиримида с поликарбонатом и полиэтилентерефталат-гликолем в разных процентных соотношениях. Авторами [120] выявлено, что Ultem 9085 показал лучшую реологию расплава по сравнению с чистым ПЭИ. Значение вязкости разработанной смеси ПЭИ с 10 % ПК приблизилось

к вязкости Ultem 9085. Смеси с низким содержанием ПК (то есть менее 20 %) показали лучшие термические свойства и прочность при растяжении по сравнению с Ultem 9085. Добавление ПЭТГ привело к аналогичной с Ultem 9085 прочности при растяжении. Обнаружилась несмешиваемость матриц ПЭИ и ПК с содержанием ПК более 20%. Ухудшилась прочность при растяжении, в то же время вязкость расплава уменьшилась по мере увеличения содержания ПК.

Peng Geng и соавторы [121] изучили влияние эффектов термической обработки и условий термообработки на геометрическую точность и механические свойства образцов из полифениленсульфида, полученных методом FDM печати. Выявлено, что ПФСд создает несколько проблем при печати из-за его кристаллизации и термического сшивания. Измеряя степень кристалличности и термического сшивания напечатанных из ПФСд образцов, авторы обнаружили, что температура переработки влияет на свойства ПФСд при печати. Результаты показывают, что геометрическая точность напечатанных образцов может быть улучшена с помощью воздушного охлаждения при печати со 100% заполнением изделия. Баланс между механической прочностью и пластичностью регулировался изменением термических условий переработки.

В работе [122], изучено влияние толщины слоя и угла раstra на механические свойства изделий, напечатанных из ПЭЭК методом FDM. Образцы с тремя различными толщинами слоя (200, 300 и 400 мкм) и растровыми углами (0°, 30° и 45°) были получены с использованием FDM 3D- печати из ПЭЭК, затем испытаны на прочность при растяжении, сжатие и изгиб. Оптимальные механические свойства образцов полиэфирэфиркетона были выявлены при толщине слоя 300 мкм и растровым углом 0°.

1.4 Влияние технологических режимов FDM печати на свойства 3D изделий из полимерных материалов

Исследование влияния некоторых технологических параметров печати на свойства ПЛА, а также его водопоглощение ПЛА, выполненное Marco Leite и др. [123] позволило выявить, что наилучшие значения физико-механических свойств соответствуют образцу с заполнением 60 %, температурой экструзии 220 °С, растровым углом 0° / 90° и толщиной слоя 0,1 мм. Что касается испытаний на водопоглощение, то режим печати, который привел к наименьшему количеству поглощенной воды – это температура экструзии 200 °С, толщина слоя 0,2 мм. Здесь же были использованы два защитных материала покрытия на акриловой и полиуретановой основе для уменьшения водопоглощения, второй обеспечил наилучшую защиту.

Авторы [124] изучив влияние трёх основных параметров FDM печати, таких как высота слоя, угол раstra и плотность заполнения, на механические свойства АБС отмечают, что оптимальные показатели наблюдаются при 3D-печати с использованием АБС – процент заполнения 80 %, толщина слоя 0,5 мм и угол раstra 65 °. Достигнутый экспериментальный предел прочности при растяжении, модуль упругости, предел текучести, деформация разрушения и ударная вязкость (поглощение энергии) составляют 31,57 МПа, 774,50 МПа, 19,95 МПа, 0,094 мм / мм и 2,28 Дж/м³ соответственно.

Кроме того, авторы [124] выявили, что процент заполнения, угол раstra и толщина слоя имеют существенное влияние на механические свойства напечатанных методом FDM образцов, что оправдывает необходимость правильного выбора параметров для достижения оптимальных механических свойств.

Изучено влияние параметров печати на модуль упругости и прочность при растяжении образцов, изготовленных методом FDM [125]. Исследование проводилось на полиэфиримиде с коммерческим названием ULTEM 9085.

Основное внимание в работе уделено исследованию влияния некоторых параметров печати ULTEM 9085 на прочность при растяжении. Выявлено, что величина растрового угла оказывает наибольшее влияние на модуль упругости и прочность при растяжении ULTEM 9085. Самый низкий предел прочности был зафиксирован на отметке около 30 МПа, тогда как самый высокий при 87 МПа. Авторы рекомендуют продолжать дальнейшее изучение параметров печати и их влияния на другие свойства.

Таким образом, исследований, детально описывающих влияние технологических режимов печати на свойства получаемых изделий, мало, и касаются они относительно узкого круга полимерных материалов, а именно: PLA, ABS и PEI. Представленные результаты исследований учитывают лишь минимальное количество режимов и параметров, влияющих на 3D-печать и свойства формирующихся изделий, а работы по исследованию режимов печати полифениленсульфона и композитов на его основе к настоящему времени отсутствуют, что подтверждает необходимость комплексного исследования по данной тематике.

1.5 Заключение к обзору литературы

Обзор мировой научно-технической литературы показал, что сегодня аддитивные технологии являются новым, перспективным и стремительно развивающимся направлением. Мировой научно-технический задел в данной сфере только формируется, в связи с чем наблюдается недостаток исследований как в области создания материалов для аддитивных технологий, так и в области технологии их переработки с применением 3D-печати. Особенно это заметно при анализе литературы по теме суперконструкционных полимеров и композиционных материалов на их основе.

Существует множество неизученных аспектов аддитивного производства полимерных изделий, в частности поведение

суперконструкционных полимеров при печати, влияние наполнителей на формирование 3D-изделий, механизмы протекания процесса печати.

В основном все аспекты применения суперконструкционных полимеров и композитов на их основе в аддитивных технологиях ограничиваются учётом особенностей материалов и параметров печати, установленных производителем оборудования.

Однако исследования последних лет убедительно показали недостаточность такого подхода и демонстрируют широкие возможности аддитивных технологий как для реализации потенциала материалов, так и для создания из них конструкций заданной геометрии. Важно подчеркнуть, что при использовании 3D-технологии желаемые эффекты изменения свойств изделий в заданных направлениях из одного и того же материала могут быть достигнуты путём варьирования режимов печати.

В отличие от традиционных методов переработки полимеров специфические возможности управления свойствами изделий при печати в значительной степени также зависят от наполнения. Если при литье влияние условий переработки полимерной матрицы и композита на свойства изделий не так существенно, то в случае 3D-печати наблюдаются выраженные эффекты, вызывающие необходимость рассматривать проблему поведения композиционных материалов в технологиях 3D-печати как отдельную область исследования.

Кроме того, анализ литературы показал, что существует потребность в новых ГОСТах для аддитивных технологий и изделий, изготовленных с их применением, в которых необходимо указать конкретный режим печати и конкретную оптимальную для данной технологии геометрию образцов.

Указанные выше обстоятельства оправдывают попытки выявить наиболее характерные особенности влияния режимов FDM-печати на свойства 3D изделий и сформулировать общие закономерности, проявляющиеся в процессах этой прогрессивной технологии при

формовании изделий из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе.

В связи с вышеописанными положениями данная диссертационная работа, направленная на выявление общих закономерностей влияния широкого спектра режимов и параметров 3D-печати на свойства формирующихся изделий из высокотемпературного термопласта полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе, является актуальной и отвечает современным потребностям промышленности по расширению применения аддитивных технологий и суперконструкционных полимеров.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Выбор объектов исследования

В качестве полимерной матрицы для исследования режимов 3D-печати и получения композитных материалов использован **полифениленсульфон** с коммерческим названием PPSU фирмы «Stratasys», свойства которого приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Физико-механические характеристики материала PPSU фирмы «Stratasys» (США)

Показатель	PPSU
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²	228,3
Модуль упругости при изгибе, МПа	2469
Термическая усадка, %	1,3
Прочность при изгибе МПа	72,8
Относительная деформация при изгибе (при величине прогиба 1,5h), %	3,5
Модуль упругости при растяжении 1 мм в минуту, МПа	2016
Модуль упругости при растяжении 10 мм в минуту, МПа	2130
Прочность при растяжении, МПа	68,7
Прочность при разрыве, МПа	55
Предел текучести при растяжении, МПа	68,6
Относительное удлинение, %	15,0

Материал поставляется в катушке с намотанной на нее полимерной нитью диаметром 1,75 мм в количестве 1510 см³ (рисунок 16).

Материал высушивается в вакуумном сушильном шкафу при температуре 130 градусов в течение 6 часов перед каждой печатью, затем во время печати

в катушку с материалом подается азот для предотвращения попадания влаги из воздуха.

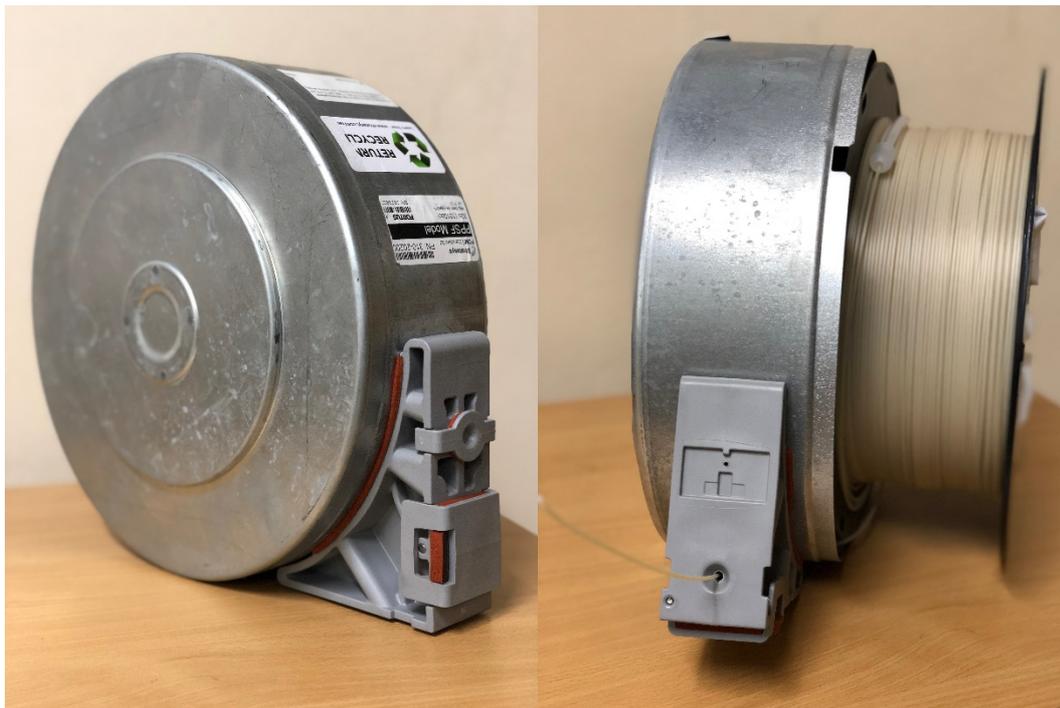


Рисунок 16 – Катушка с нитью 1,75 мм из полифениленсульфона фирмы Stratasys

Выбор для печати полифениленсульфона именно от компании «Stratasys» обусловлен тем, что данный материал заявлен производителем как высокоточный при печати (точность на уровне 0,01 мм), что позволяет максимально объективно исследовать влияние режимов печати на свойства формирующихся изделий.

В качестве наполнителя использовалось дискретное **углеродное волокно** производства фирмы R&G (Германия) длиной 3 мм (рисунок 17).

Для исследования влияния режимов печати на свойства формирующихся изделий из наполненного полифениленсульфона в качестве объекта исследования использовался **композитный полифениленсульфон**, предварительно полученный смешением в расплаве PPSU фирмы «Stratasys» с углеродным волокном, содержание углеродных волокон в матрице составляло 10 %.

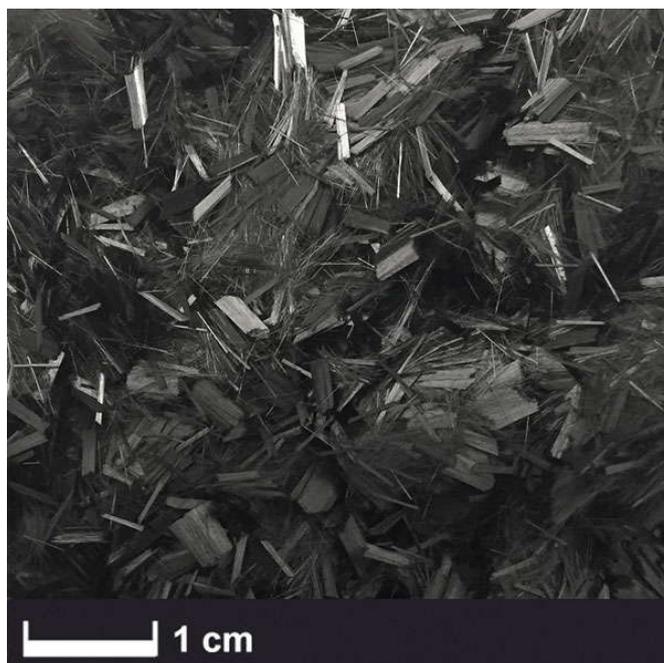


Рисунок 17 - Снимок дискретного углеродного волокна фирмы R&G, длиной
3 мм

2.2 Изготовление экспериментальных образцов

2.2.1 3D-печать

Печать производилась из полимерной нити PPSF производства «Stratasys» и композита на основе данного материала диаметром 1,75 мм при следующих условиях:

Температура в рабочей камере: 225 °С

Температура фильеры с основным материалом: 416 °С

Перед испытанием напечатанные образцы кондиционировали не менее 16 ч по ГОСТ 12423-2013 при температуре (23 ± 2) °С и относительной влажности (50 ± 5) %.

Композиционная нить с углеродным волокном была получена смешением в расплаве гранул из нити PPSF производства «Stratasys» и углеродного волокна на лабораторном двухшнековом экструдере фирмы «Twin Tech Screw 10 mm» (Великобритания) (рисунок 18).

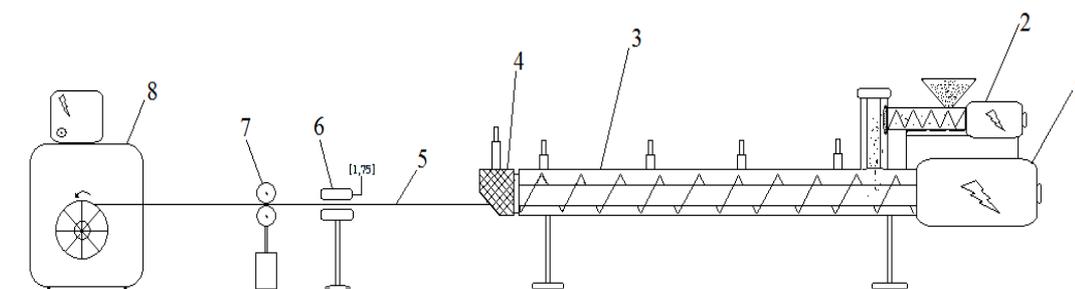


Рисунок 18 - Схема двухшнекового экструдера «Twin Tech Screw 10 mm»

1 – двигатель основных шнеков; 2 – дозатор порошка; 3 – цилиндр материальный со шнеками; 4 – головка (диаметр выходного отверстия 2,5 мм); 5 – филамент; 6 – лазерный контроллер диаметра филамента; 7 – узел протяжки филамента; 8 – гранулятор филамента (нити)

Температура переработки смеси полифениленсульфона с углеродным волокном составляла 355 °С, средняя скорость вращения шнеков экструдера во время переработки 130-140 об/мин, скорость подачи полимерного материала не более 50-55 об/мин. Диаметр нити регулировался с помощью лазерного контроллера, встроенного в экструзионную линию.

3D-печать как метод формования изделий значительно отличается от традиционных методов, таких как литье под давлением, фрезеровка, прессование и других. При FDM печати объект создаётся послойно путем выдавливания термопластичной матрицы из сопла-фильеры печатающей головки под воздействием температуры и давления. Давление осуществляется с помощью двух роликов, зажимающих полимерную нить с двух сторон перед входом в сопло. Печатающая головка укладывает «рисунок» слоя в соответствии со спроектированной 3D-моделью изделия. 3D-модель, поделённая на слои, формируется на печатном столе снизу-вверх до завершения своей формы (рисунок 19).

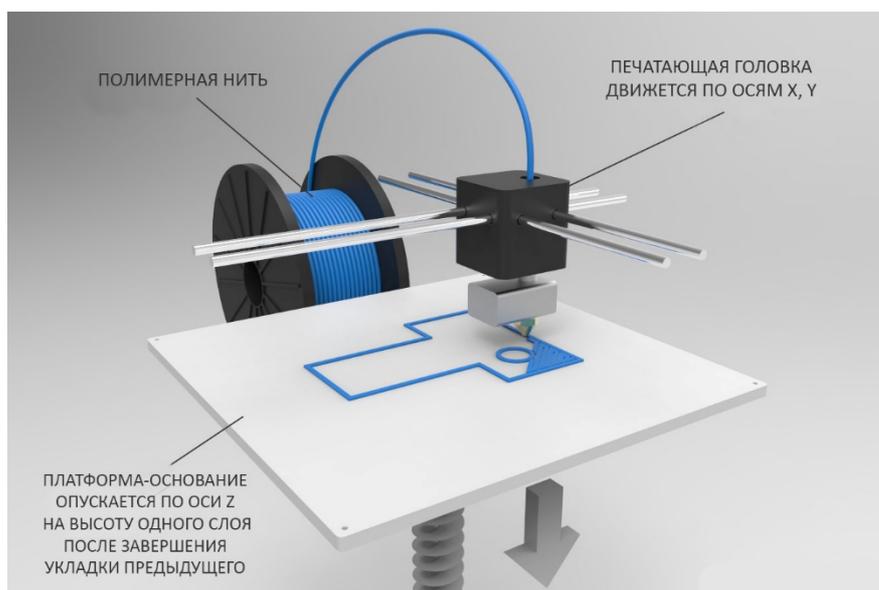


Рисунок 19 – Принцип построения объектов методом FDM печати

Спецификой печати является возможность регулировать каждый слой по отдельности, что приводит к существенному изменению свойств изделия в целом. Для изготовления экспериментальных образцов методом 3D-печати использовался промышленный FDM принтер фирмы «Stratasys» (США) модель «Fortus 400mc» (рисунок 20).



Рисунок 20 – Промышленный 3D-принтер «Fortus 400 mc»

2.2.2 Описание технологических режимов процесса 3D печати

Для проведения исследований были созданы 3D-модели брусков и лопаток с размерами в соответствии ГОСТ 9550-81, ГОСТ 11262-80, ГОСТ 4648-2014, ГОСТ 19109-84 в программном обеспечении «Solidworks» (рисунок 21).

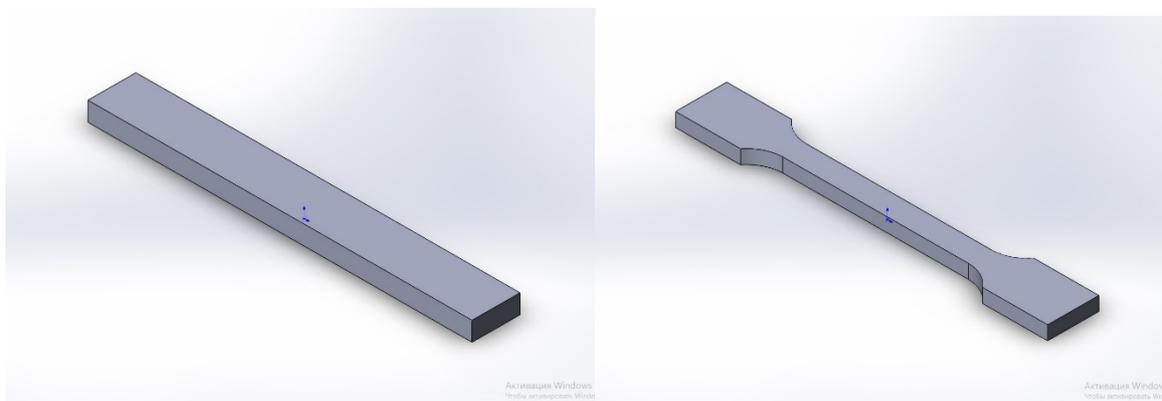


Рисунок 21 – Брусок и лопатка по ГОСТ, смоделированные в программном обеспечении «Solidworks»

Основные регулируемые параметры печати представлены на рисунке 22

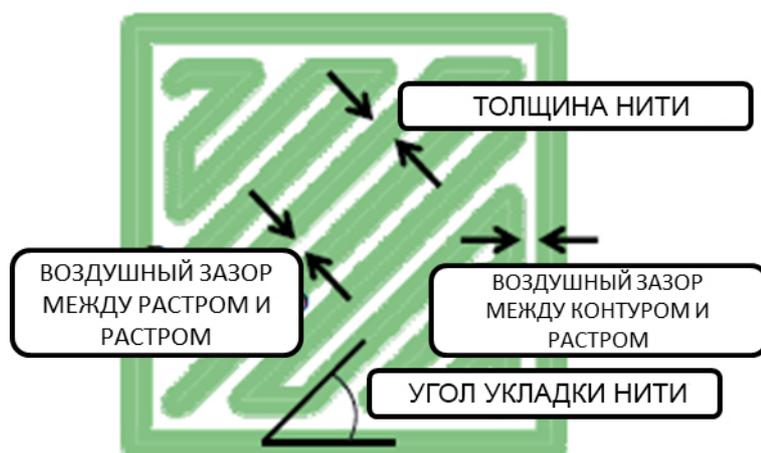


Рисунок 22 – Основные параметры укладки расплавленной полимерной нити при FDM 3D-печати (контуром принято называть внешнюю нить, уложенную по периметру изделия, а растром – внутреннюю нить)

Для печати была использована фильера, имеющая маркировку T16, которая выкладывает слой высотой 0,254 мм. Количество слоев в бруске – 16, в лопатке – 12.

В программе «Insight» были рассчитаны следующие технологические режимы:

- Режим $45/45^\circ$ – базовый режим, использующийся по умолчанию в ПО принтера Fortus. Слой расположен под углом $+45^\circ$, следующий -45° , т.е. в противоположном направлении, и так слои чередуются до конца формования изделия (рисунок 23).

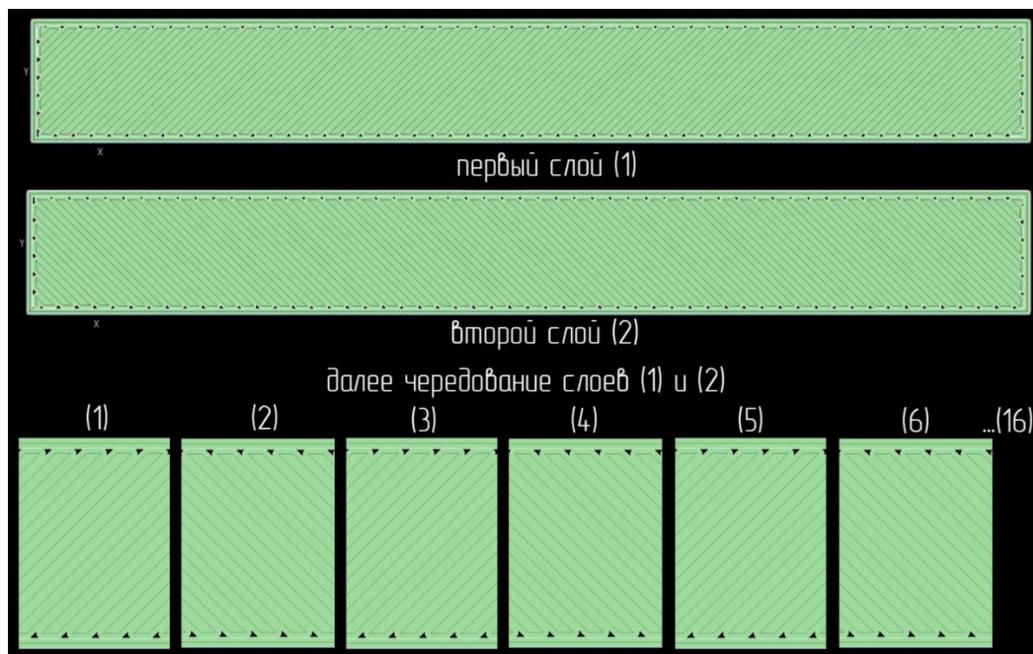


Рисунок 23 – Режим $45/45^\circ$

- Режим 0° – ориентирование растров в продольном направлении образца. Каждый следующий слой кладётся на предыдущий без изменения угла (рисунок 24).

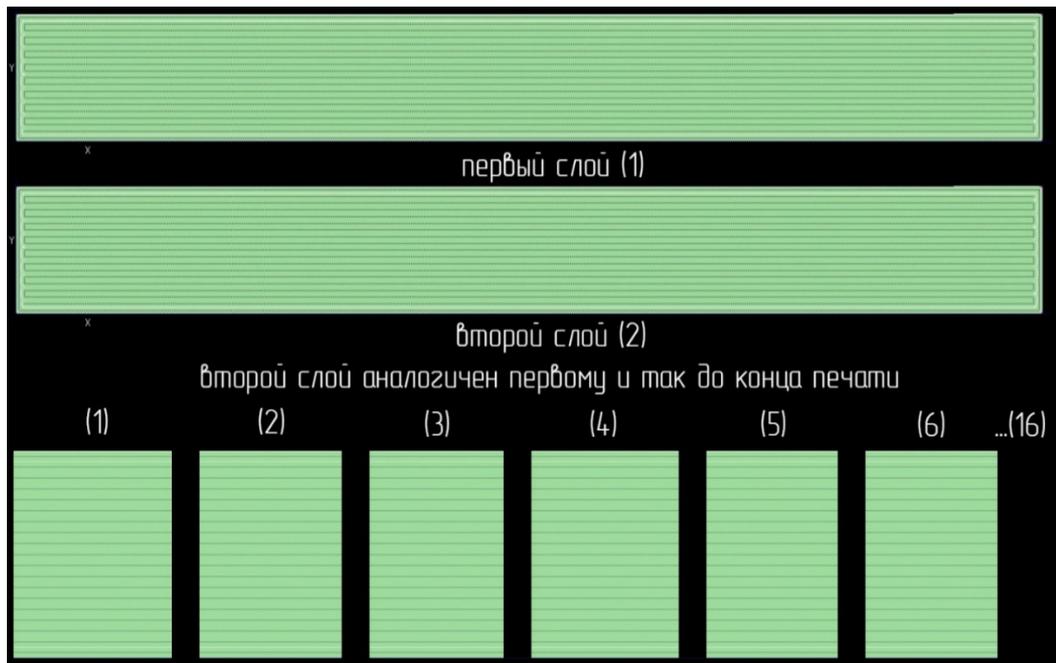


Рисунок 24 – Режим 0°

- Режим 0° со смещением растров – ориентирование растров остаётся в продольном направлении, но следующий слой смещается по оси Y для образования более плотной структуры (рисунок 25).

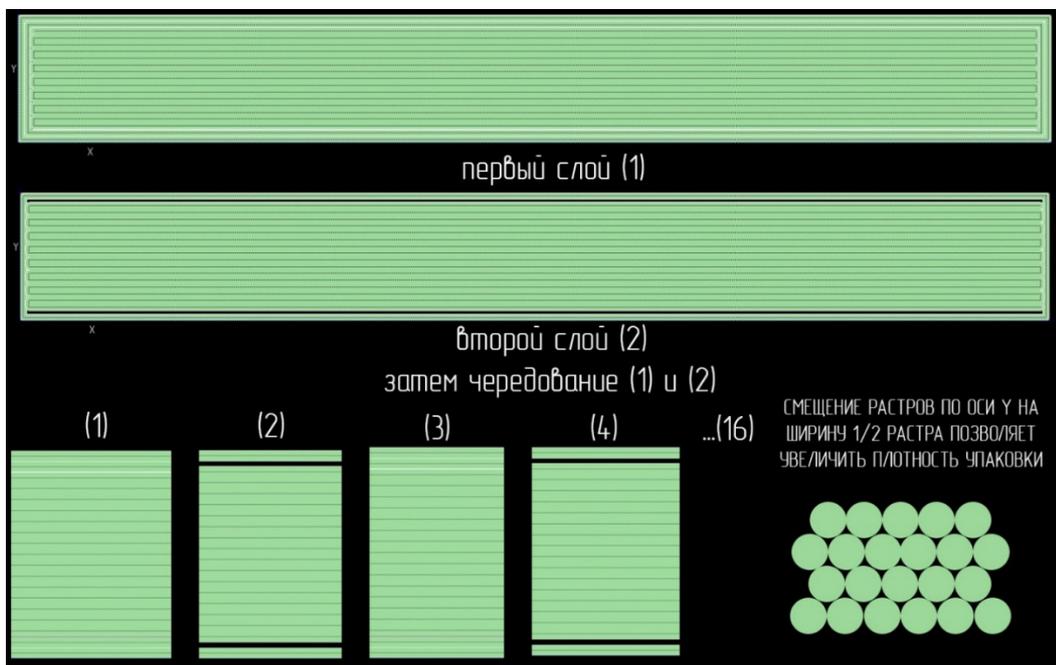


Рисунок 25 – Режим 0° со смещением растров

- Режим $0/90^\circ$ – ориентирование растров чередуется, сначала слой в продольном направлении, затем следующий слой в поперечном под углом 90 градусов относительно предыдущего слоя (рисунок 26).

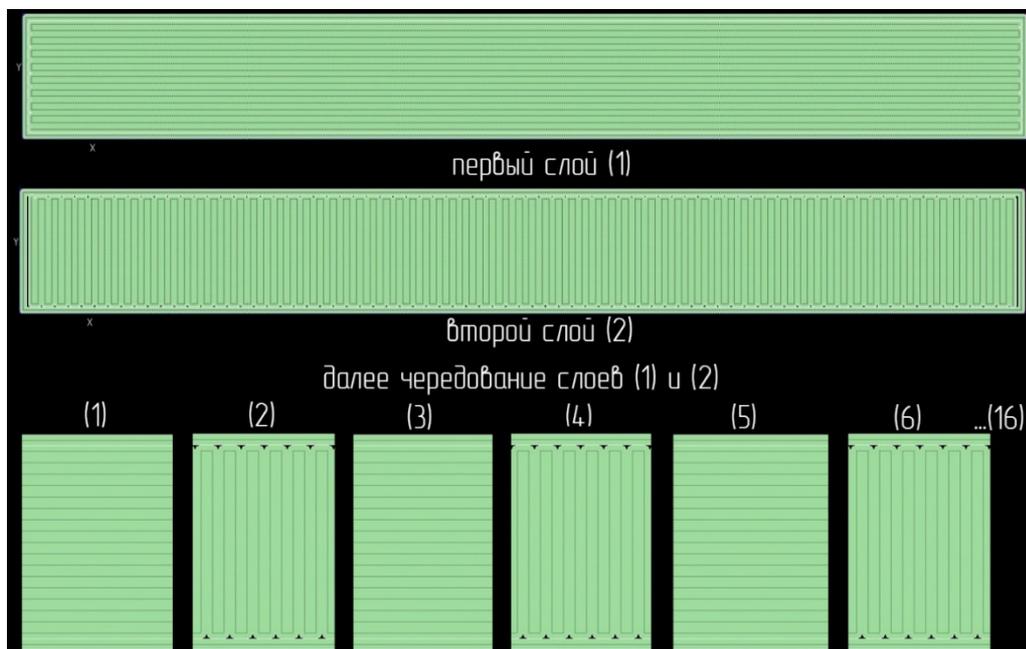


Рисунок 26 – Режим $0/90^\circ$

- Режим 0° контуры – формирование образцов без растров, только с помощью контуров. Слои идентичны по оси Z (рисунок 27).

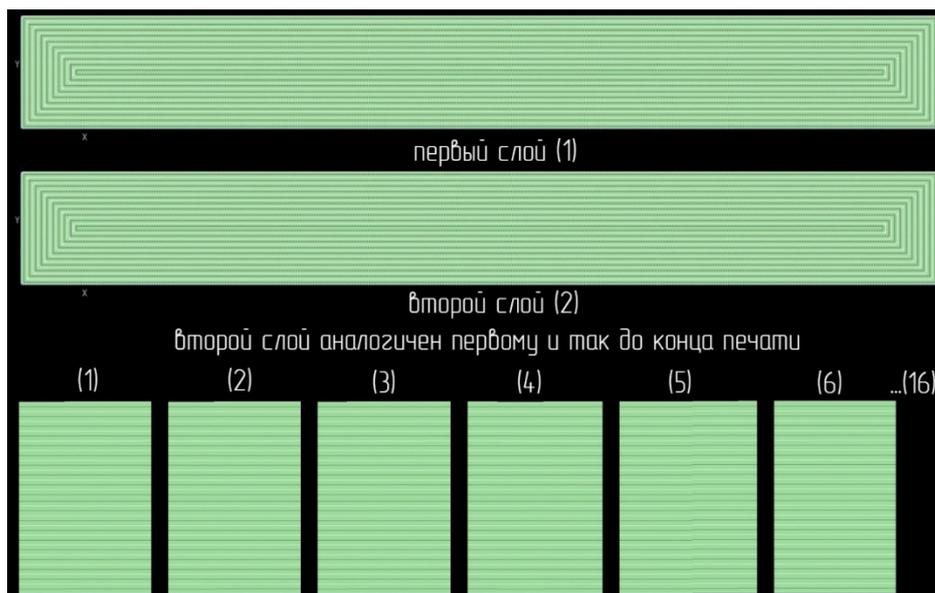


Рисунок 27 – Режим 0° контуры

- Режим шаг 15° – растры первого слоя ориентированы продольно, затем каждый последующий поворачивается на 15 градусов против часовой стрелки относительно предыдущего (рисунок 28)

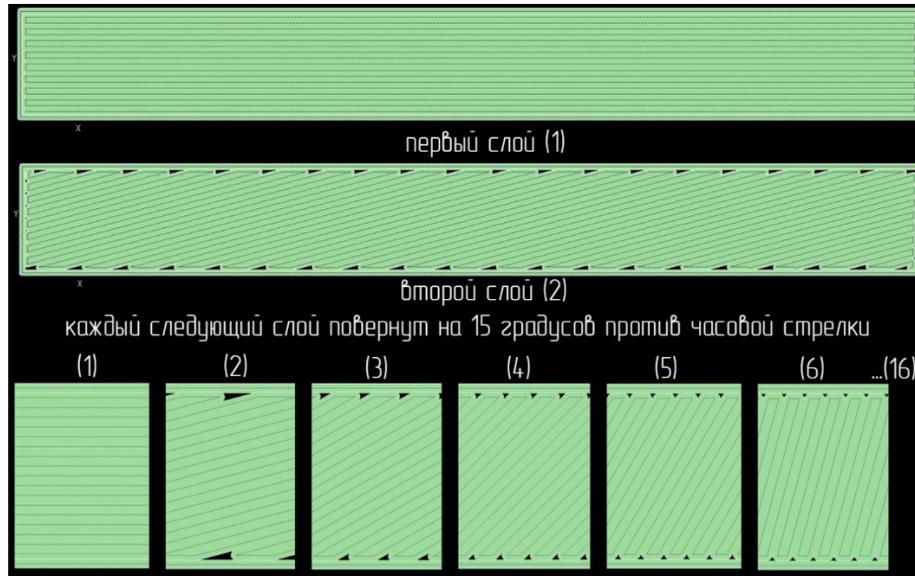


Рисунок 28 – Режим шаг 15°

- Режим 90° – растры ориентированы поперек образца, угол следующего слоя не меняется (рисунок 29).

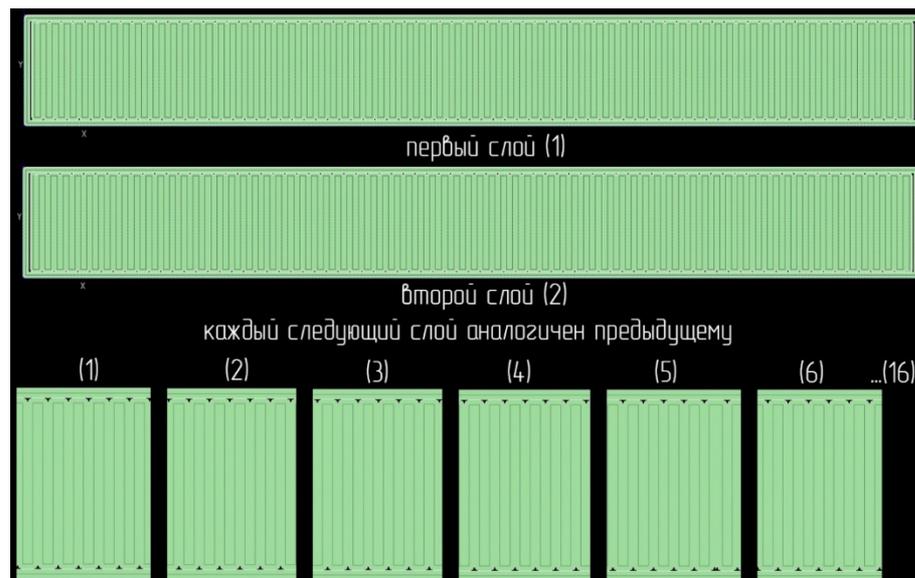


Рисунок 29 – Режим 90°

- Режим 90° со смещением растров – растры ориентированы поперек образца, но каждый второй слой смещен относительно первого по оси X на ширину растра для обеспечения более плотной упаковки (рисунок 30).

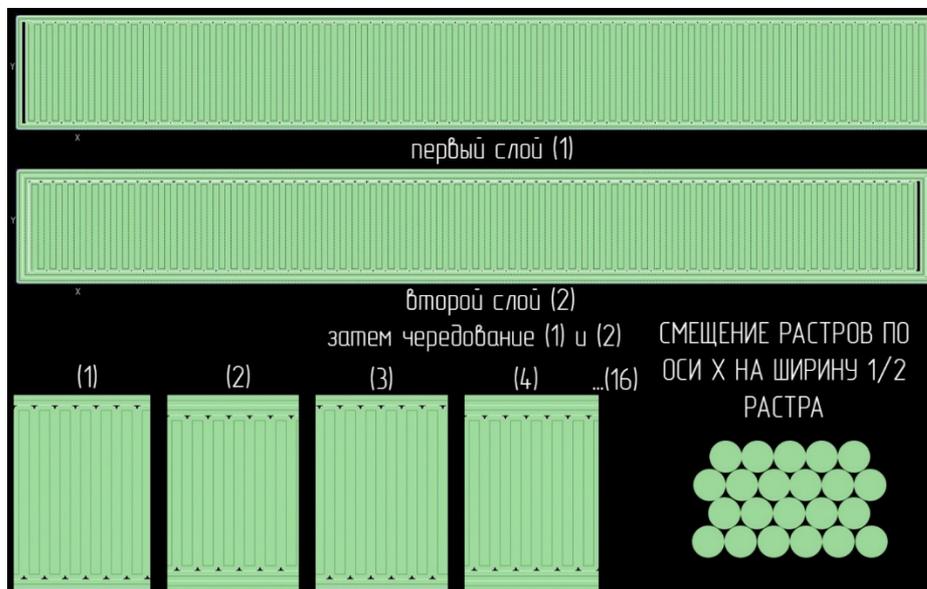


Рисунок 30 – Режим 90° со смещением растров

Кроме изменения ориентирования растров, в программном обеспечении «Insight» для принтеров «Fortus» существует возможность изменения величины наложения растров друг на друга, т.е. частичное перекрывание растров. Данный параметр обозначен как отрицательный зазор между растрами и измеряется в миллиметрах, т.е. это расстояние, на которое граница одного растра перекрывается границей другого (рисунок 31).

Изучив влияние зазора между растрами для каждого из вышеперечисленных режимов на свойства образцов, подбирали наиболее оптимальный режим для реализации потенциала свойств напечатанных изделий. Свойства напечатанных образцов сравнивали с отлитыми на литьевой машине.

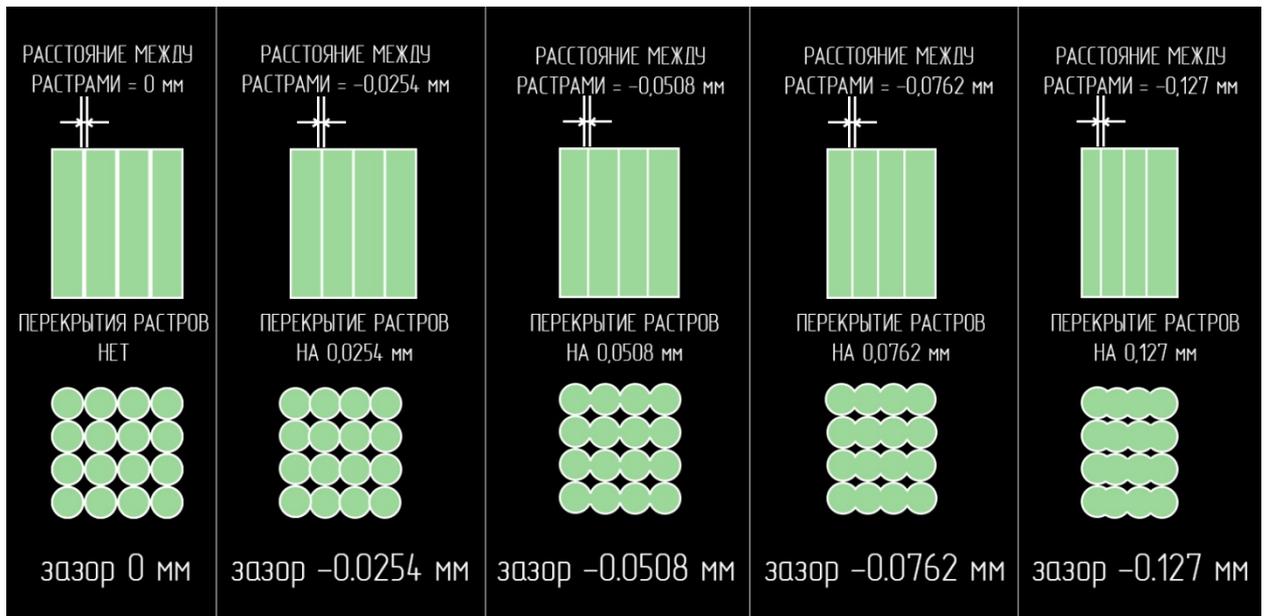


Рисунок 31 – Зазоры между растрами

2.2.3 Литье под давлением

Литьевые образцы изготавливались на литьевой машине SZS-20 фирмы Haitai Machinery (Китай) (рисунок 32).



Рисунок 32 – Литьевая машина SZS-20

Образцы отливались при температуре материального цилиндра: 385 °С; температуре формы: 180 °С.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Исследование структуры

Структуру напечатанных образцов и распределение композита в полимерной матрице исследовали на стереомикроскопе MOTIC SMZ-168 (рисунок 33) с бинокулярной головной частью, широкопольными окулярами 10х/23 мм.



Рисунок 33 – Микроскоп MOTIC SMZ-168

Общее увеличение стереомикроскопа: 1,1х-320х, увеличение с основным объективом 1х: 7,5х-50х, максимальное рабочее расстояние – 324 мм. Микроскоп предназначен для работы в проходящем и отраженном свете.

Исследования напечатанных образцов и отдельных растров методом сканирующей микроскопии проводили с использованием оборудования, приобретенного в рамках Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова до 2020 года.

Микрофотографии СЭМ получали на сканирующем электронном микроскопе TM3000 (Hitachi, Япония) (рисунок 34) при ускоряющем напряжении 15 кВ.



Рисунок 34 – Микроскоп Hitachi TM3000

Для исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образцы закрепляли на двустороннем углеродном скотче (SPI supplies, США) и покрывали тонким слоем золота (толщина ~ 20 нм) с помощью установки IB-3 (Eiko Engineering, Япония).

Дополнительные изображения образцов получали на оптическом микроскопе SMZ1500 (Nikon, Япония) (рис. 35) с использованием осветителя C-FLED2 (Nikon, Япония) и камеры DS-Fi2 (Nikon, Япония).



Рисунок 35 – Микроскоп Nikon SMZ1500

2.3.2 Исследование реологических свойств

Для определения показателя текучести расплава (ПТР) полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе использовался прибор ИИРТ-5 (рисунок 36).



Рисунок 36 – ИИРТ-5

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли по количеству полимера (в граммах), проходящего через отверстие калиброванного капилляра диаметром $2,095 \pm 0,05$ мм при температуре 350 °С и нагрузке 5 кгс в соответствии с методикой определения показателя текучести расплава, приведенной в ГОСТ 11645-73 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов».

Реологические данные по течению матрицы полифениленсульфона и угленаполненного композита на ее основе были получены с помощью капиллярного реометра LCR 7000 фирмы DYNISCO (США) (рисунок 37).



Рисунок 37 – Капиллярный реометр DYNISCO LCR 7000

Течение расплава полимерной матрицы и композита изучали при температуре 411 °С, диапазоне скоростей от 1 до 590 мм/с; диаметр капилляра составлял 0,75 мм.

2.3.3 Исследование термических свойств

Исследование термической деструкции полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе проведено *методом газовой хроматографии* на хроматографе «ЦВЕТ-800» (Россия) с использованием специально сконструированной ячейки для изучения термостойких полимеров (рисунок 38).



Рисунок 38 – Хроматограф «ЦВЕТ-800» со специальной ячейкой для изучения термической деструкции высокотермостойких полимеров

Анализ выделения из экспериментальных образцов газообразных продуктов (H_2 , CO , и CO_2) при температуре печати проводился при следующих режимах хроматографирования:

- объемный расход газа-носителя (аргона) – 30 мл/мин;
- температура детектора – 160 °С;
- температура испарителя – 100 °С;
- температура термостата колонок – 100 °С;
- ток детектора – 80 мА.

Нагрев экспериментальных образцов проводился при закрытом гидрозатворе со скоростью 50 °С/мин. Образцы выдерживались 5 и 30 минут при температуре 415 °С.

2.3.4 Исследование физико-механических свойств

Ударную вязкость по Изоду определяли с использованием прибора Gotech Testing Machine CT-7045-MD (Тайвань) (рисунок 39) по ГОСТ 19109-84. Энергия маятника 11 Дж.



Рисунок 39 – Gotech Testing Machine CT-7045-MD

Модуль упругости при изгибе определяли в соответствии ГОСТ 4648-71 с использованием универсальной испытательной машины Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) (рисунок 40).



Рисунок 40 – Разрывная машина Gotech Testing Machine GT-TCS 2000

Предел текучести, относительное удлинение, прочность при разрушении и изгибе определяли на разрывной машине в соответствии с ГОСТ 11262-80.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3D-печать методом FDM является наиболее широко распространенным и доступным способом печати. Основные свойства печатаемых методом FDM изделий определяются, во-первых, типом используемого полимера, во-вторых – способом печати. Способ печати может быть решающим фактором в обеспечении необходимых физико-механических свойств напечатанного объекта.

Современные 3D-принтеры позволяют регулировать большое количество параметров печати (см. экспериментальную часть), которые оказывают значительное влияние на механические свойства получаемого изделия. При этом до сих пор считается, что 3D-печать не позволяет достичь свойств, близких к свойствам изделий, получаемых традиционными способами – литьем, прессованием и т.д.

В данной работе нами проведено детальное исследование комплексного влияния широкого спектра параметров печати и их комбинаций на свойства изделий как из чистой полимерной матрицы, так и из наполненной дискретным углеродным волокном.

Для получения прямой информации о достижимости напечатанными изделиями свойств литевых были проведены сравнительные исследования физико-механических свойств образцов, полученных методом литья под давлением и 3D-печатью.

3.1 Влияние 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 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 (рисунок 41), 0° в контурном режиме, $+45/-45$, $0/90$, 90° со смещением и без и укладка с шагом по 15° .

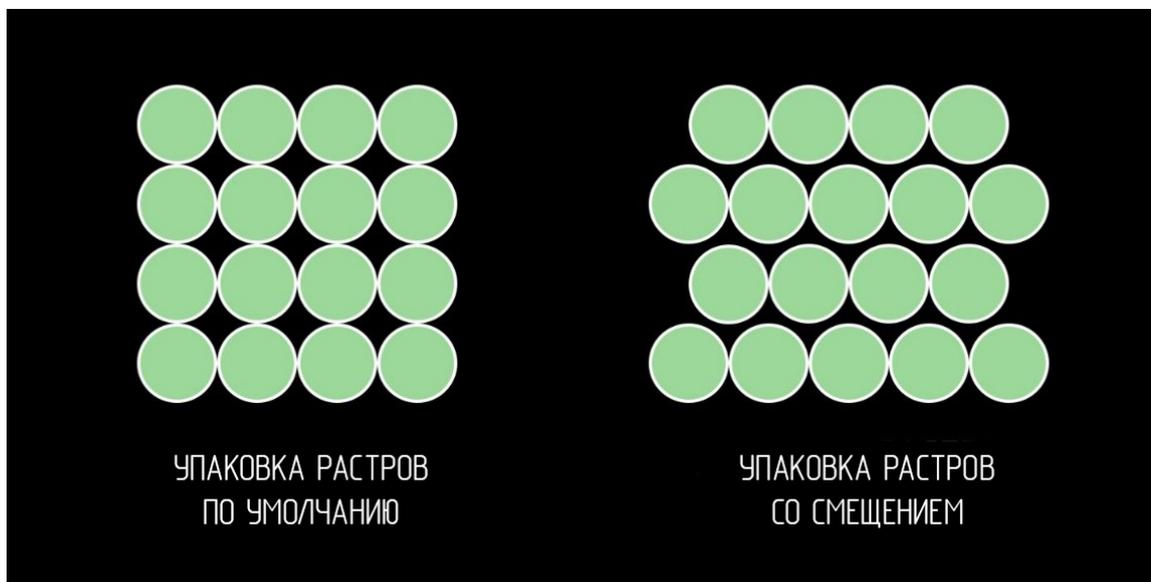


Рисунок 41 – Варианты упаковки растров

Основные физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона (ПФСн) и угленаполненного композита на его основе с содержанием 10 % углеродных волокон (ПФСнУВ) представлены в таблице 9.

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 9 видно, что ударная вязкость образцов, напечатанных при изотропных режимах, имеет достаточно низкие значения и значительно уступает литьевым образцам. Наиболее высокое значение показывает образец, напечатанный с укладкой $+45/-45^\circ$. 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 °.

Таблица 9 – 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]	$E_{\text{раст}}$ [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

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. Данные изменения свойств закономерны при введении жёсткого волокнистого наполнителя.

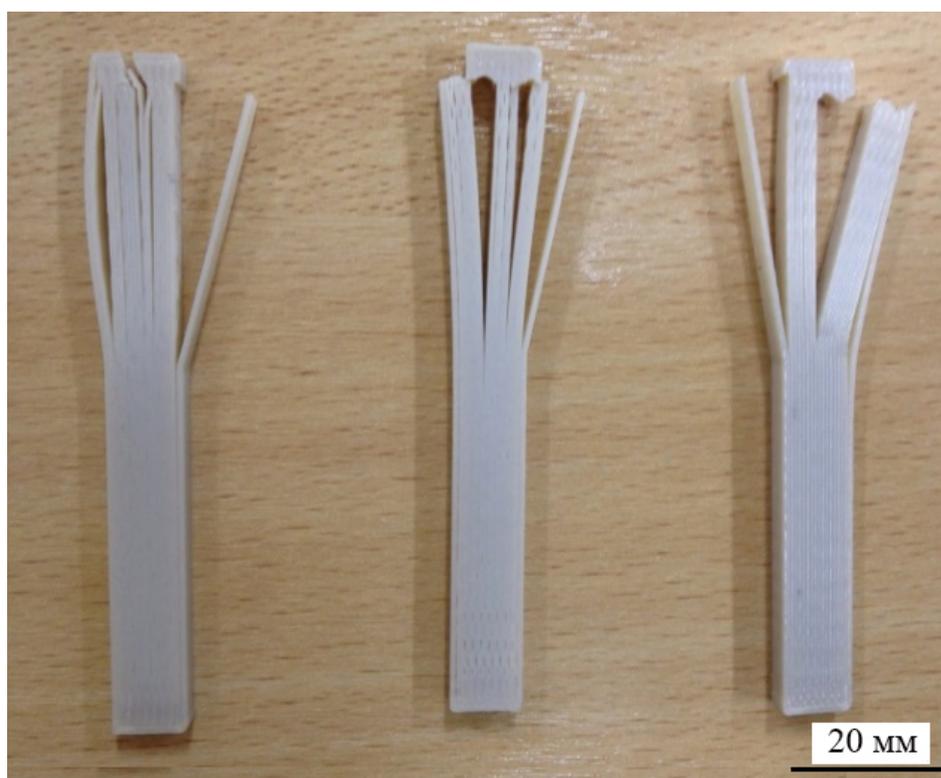
Испытание образцов ПФСнУВ, напечатанных при изотропных режимах, показывает небольшие отличия закономерностей изменения

свойств от чистого ПФСн. Ожидается снижение ударной вязкости, однако все режимы демонстрируют близкие значения с небольшим преимуществом ориентации $+45/-45^\circ$. Наиболее низкие значения модуля упругости показывает образец, напечатанный при режиме $+45/-45^\circ$, 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.

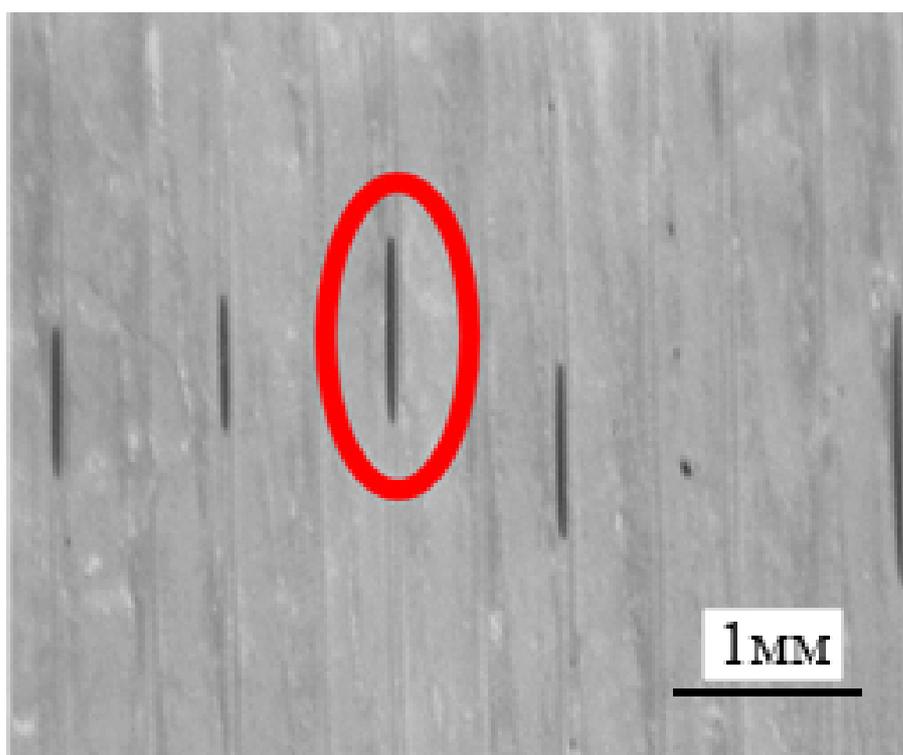
Образцы, напечатанные с продольной ориентацией (0°) демонстрируют повышенные физико-механические свойства по сравнению с другими группами (изотропной и поперечной). Образцы чистого ПФСн, напечатанные без смещения, показывают высокие упруго-прочностные свойства и ударную вязкость. Однако разрушение при ударе происходит вдоль поверхностей соединения растров, т.е. образец расслаивается (рисунок 42 – а).

Исследования данных образцов методом оптической микроскопии показывают наличие пустот и воздушных зазоров между растрами (рисунок 42 – б), что является причиной межрастрового характера разрушения при ударных испытаниях.

При использовании печати со смещением (рисунок 41) образцы показывают более высокую устойчивость к ударным нагрузкам (образцы не разрушаются). При испытаниях происходит пластическая деформация образца с разрушением лишь внешнего слоя (контура) (рисунок 43 – а).

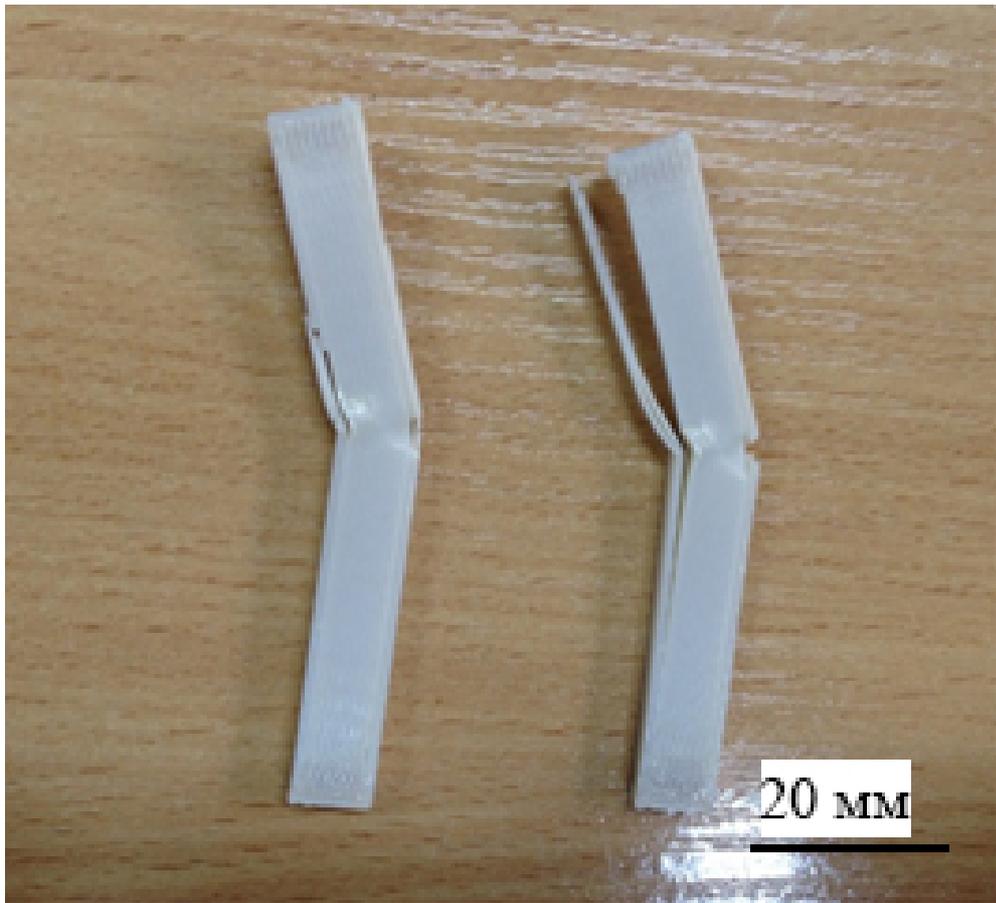


а

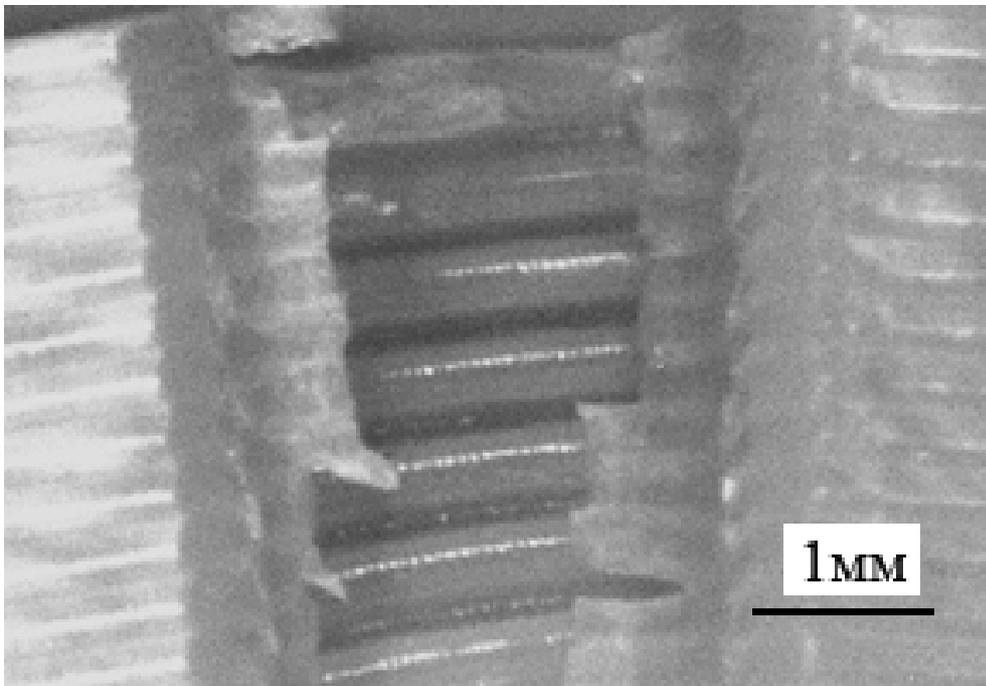


б

Рисунок 42 – Образцы из чистого ПФСн, напечатанные с продольной ориентацией без сдвига: а – после испытания; б – микрофотография зазоров



а



б

Рисунок 43 – Образцы из ПФСн, напечатанные с продольной ориентацией и сдвигом: а – после испытания; б – микрофотография испытанного образца

Печать при данном режиме за счет смещения слоя при печати образует более сложную структуру и плотную упаковку в отличие от образцов, напечатанных без сдвига. Это приводит к хорошему 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 (рисунок 43 – б) наличие воздушных зазоров не приводит к расслоению образца.

Из режимов продольной группы контурный режим печати, где образец печатается без внутренней штриховки (рисунок 44 – 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 (рисунок 45 – а), что также обусловлено имеющимися пустотами между растрами (рисунок 45 – б). Несмотря на это, данный режим обеспечивает более высокое поглощение энергии.

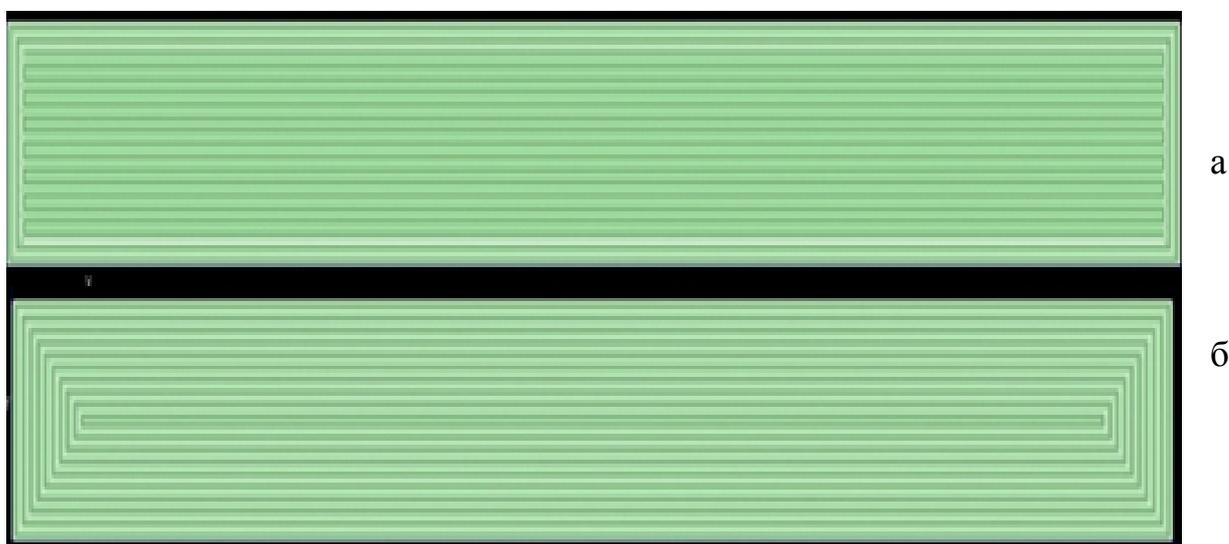
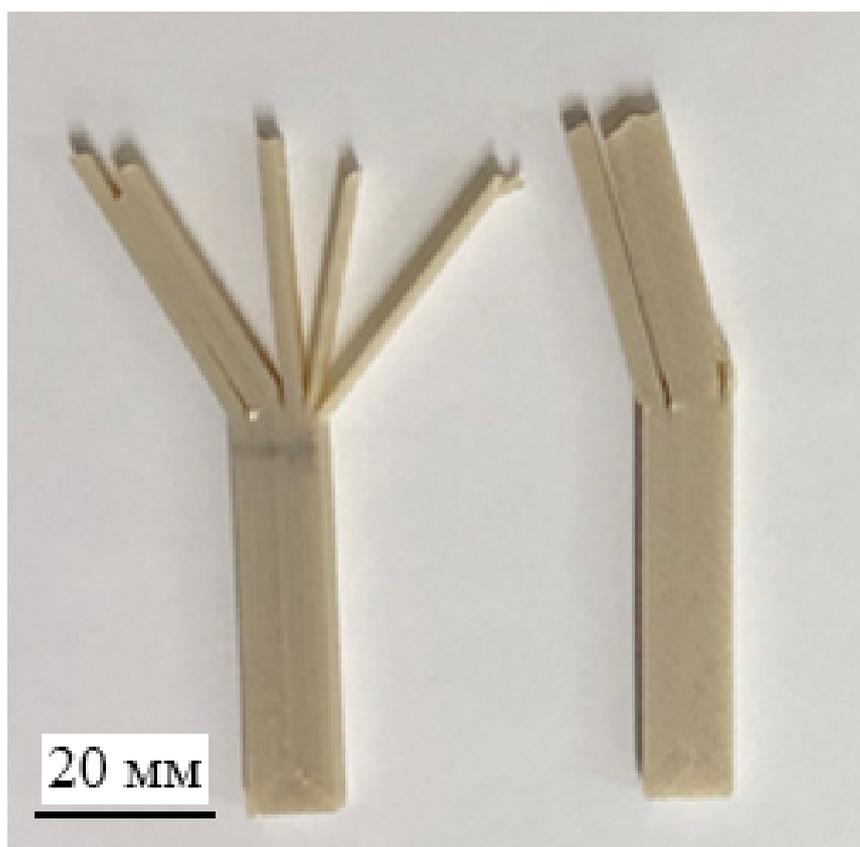
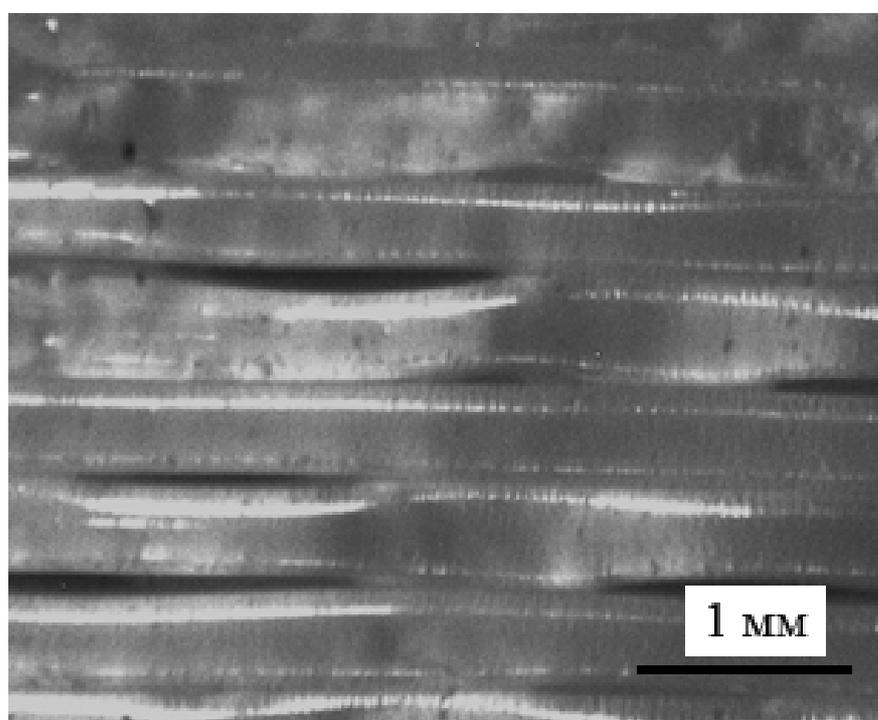


Рисунок 44 – Графическое изображение продольной укладки растров:
а – режим внутренней штриховки; б – контурный режим



а



б

Рисунок 45 – Образцы из чистого ПФСн, напечатанные с продольной ориентацией в контурном режиме: а – разрушенные образцы; б – микроснимок поверхности образца

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

Анализ результатов испытаний ПФСнУВ, напечатанного также с продольной ориентацией, показывает различие характеров изменения свойств угленасыщенного и чистого ПФСн. В частности, режим 0° без смещения показывает наиболее высокую ударную вязкость. При этом отсутствует расслаивание образца и разрушение происходит в поперечном направлении, причём для всех продольных режимов укладки (рисунок 46).

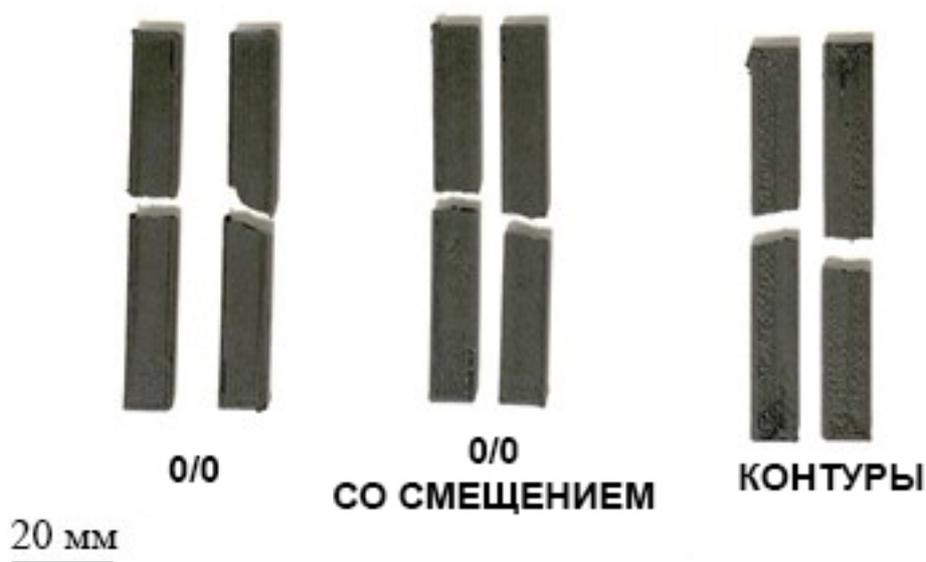


Рисунок 46 – Напечатанные образцы из ПФСнУВ после ударных испытаний

В результате исследований у образцов, напечатанных из композитного материала ПФСнУВ, обнаружена особенность, отличающая их от ненаполненных образцов, заключающаяся в отсутствии межрастровых зазоров. Как показывают оптические фотографии поверхности композитных образцов (рисунок 47), напечатанных с межрастровым зазором, соответствующем нулю, наблюдается плотная упаковка растров по отношению друг к другу с сохранением присущей данному режиму печати

структурности образца (при этом хорошо различимы структурные элементы образца (растры)).

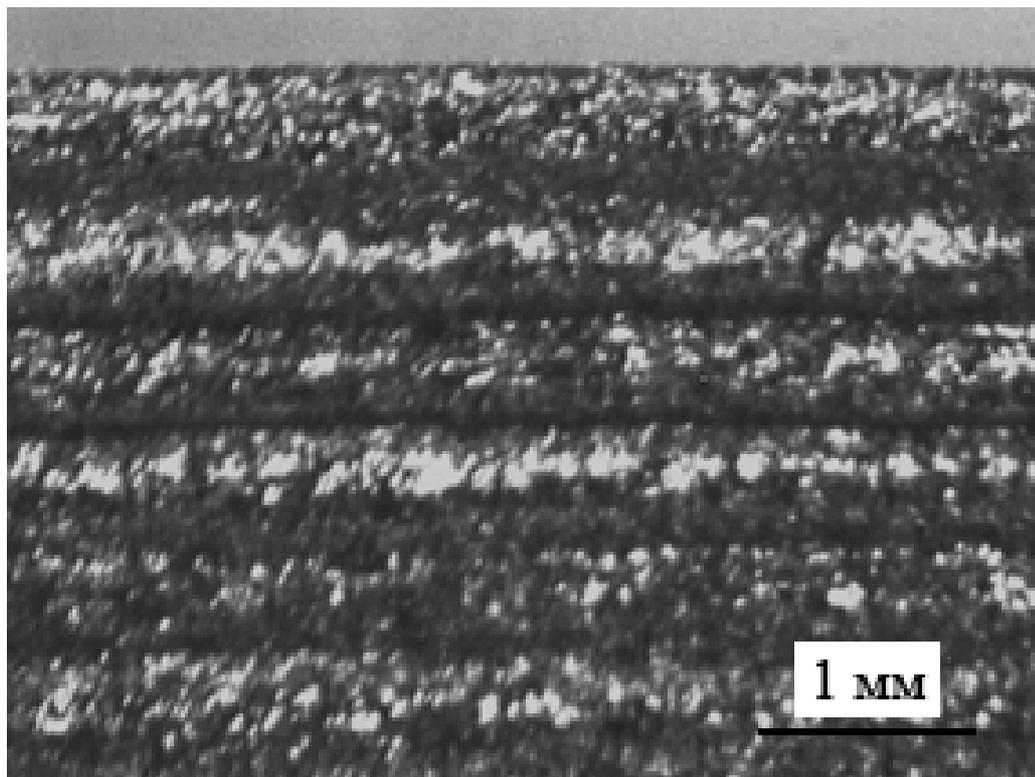


Рисунок 47 – Микрофотографии поверхности образцов напечатанных из ПФСнУВ

Однако более детальное исследование поверхности скола композитных образцов на полученных фотоснимках показывают нарушение структурности внутри изделия: полное слияние растров между собой образует на сколе сплошное полотно из материала (рисунок 48).

Данное поведение материала при печати могло быть обусловлено несколькими процессами, происходящими при печати, и вызвано присутствием жестких углеродных волокон, так как исходной полимерной матрице подобное поведение при данных условиях печати абсолютно не свойственно.

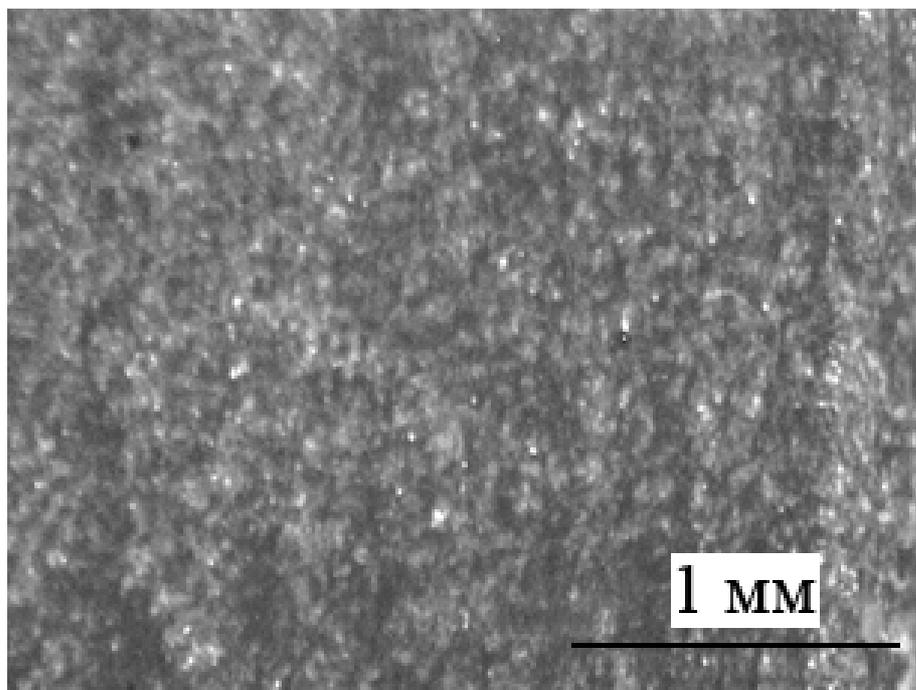


Рисунок 48 – Микрофотографии среза напечатанного образца из ПФС_nУВ при межрастровом зазоре 0 мм

Исследование реологических свойств использованных материалов показало, что данный эффект не связан с понижением вязкости расплава, который мог привести к слиянию растров в образце. Напротив, измеренные значения показателя текучести расплава (ПТР) показали, что введение УВ приводит к снижению его значения с 27 г/10 мин для чистого ПФС_n до 20 г/10 мин для угленаполненного образца, т.е. на 26 %. Исследование методом капиллярной реометрии также показывает повышение вязкости расплава при введении УВ (рисунок 49).

Для объяснения явления слияния растров в образце композитного материала выдвинута гипотеза о том, 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 пластика, и обладали меньшей плотностью при отсутствии в них видимых невооруженным взглядом межрастровых зазоров.

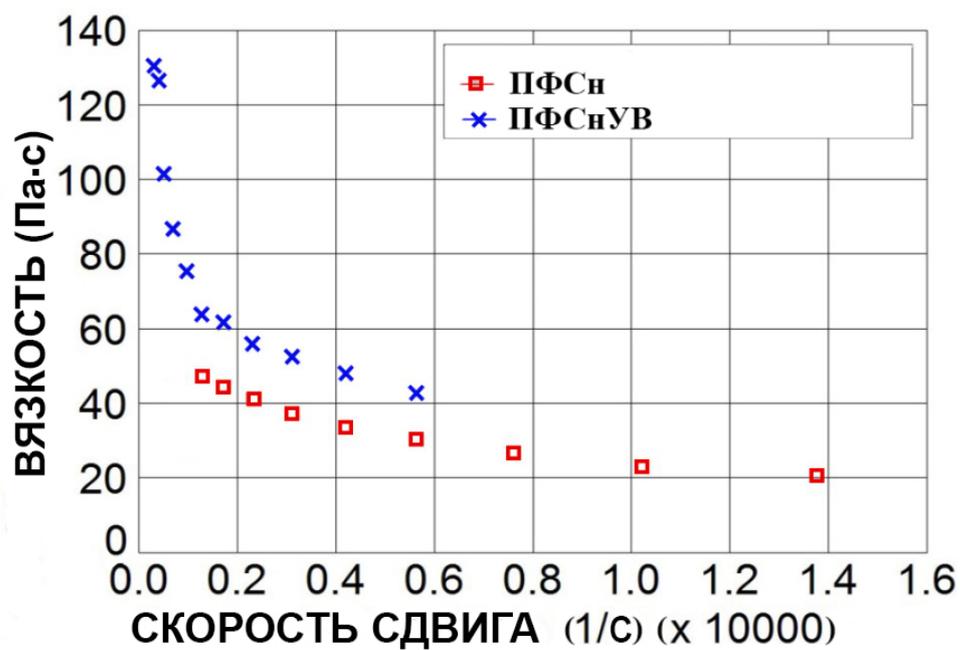
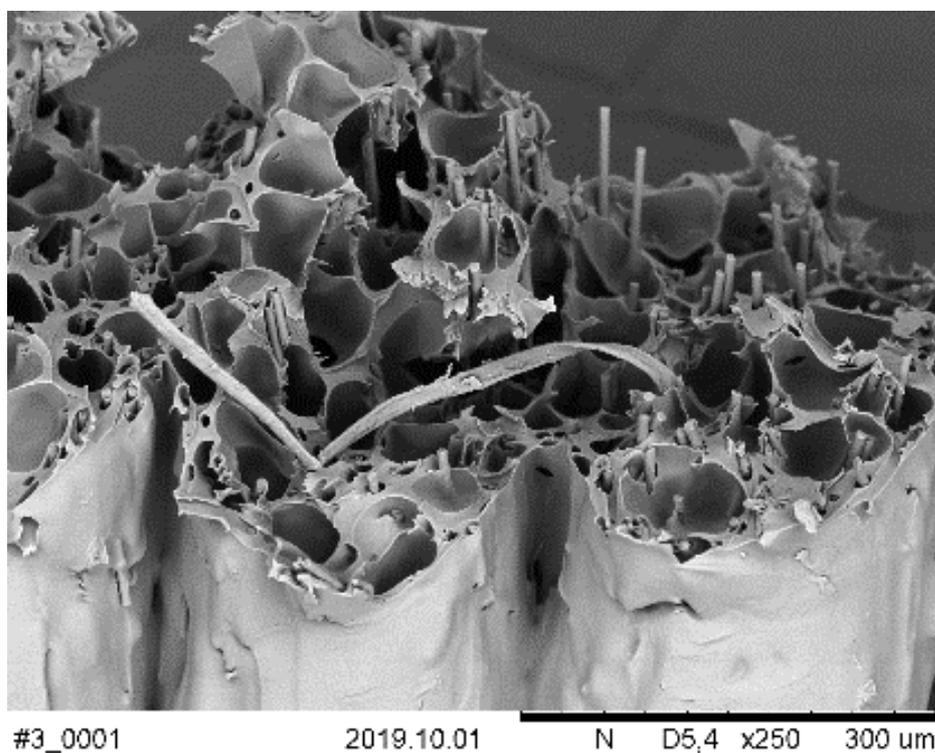


Рисунок 49 – Кривые течения ПФСН и ПФСНУВ

Изучение микрофотографий сколов, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), одиночного растра, отделенного от напечатанного образца, показало наличие крупных пор (рисунок 50).



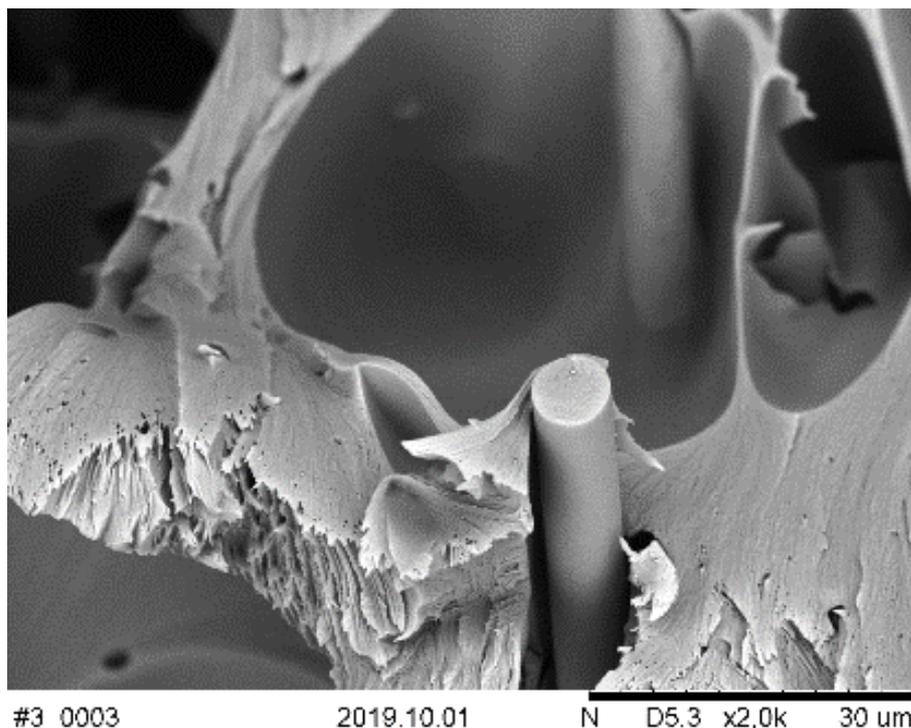


Рисунок 50 – Микрофотографии скола одиночного растра, отделённого от напечатанного образца из ПФСнУВ

Ответственными за образование данных пор можно считать газообразные продукты, попутно выделяющиеся при переработке пластика.

Для определения природы происхождения и количественной оценки газообразных продуктов, выделяющихся из тестируемых материалов, был проведен их анализ методом газовой хроматографии, позволяющим фиксировать микродозы газообразных веществ [126]. Хроматографический анализ показал, что единственным газом, выделяющимся в сколько-нибудь значимом количестве за время выдержки при температуре печати, является углекислый газ (CO_2).

Как видно из графика (рисунок 51), композитный полифениленсульфон выделяет CO_2 на 60 % больше чем исходный ПФСн. Необходимо отметить, что, несмотря на такую разницу, объем выделяющегося газа составляет всего

23 мкл на 100 мг материала, то есть говорить о протекании значимых процессов термодеструкции при этом не стоит.

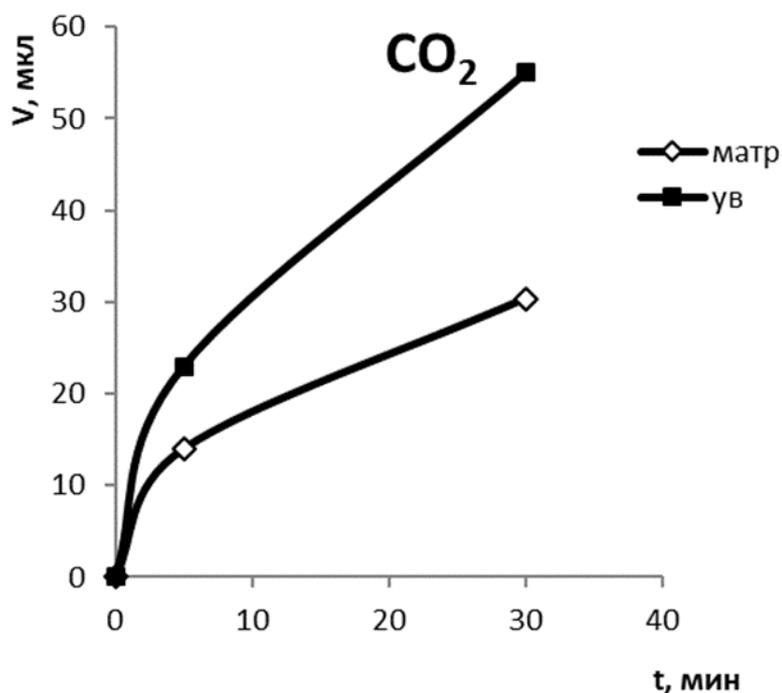
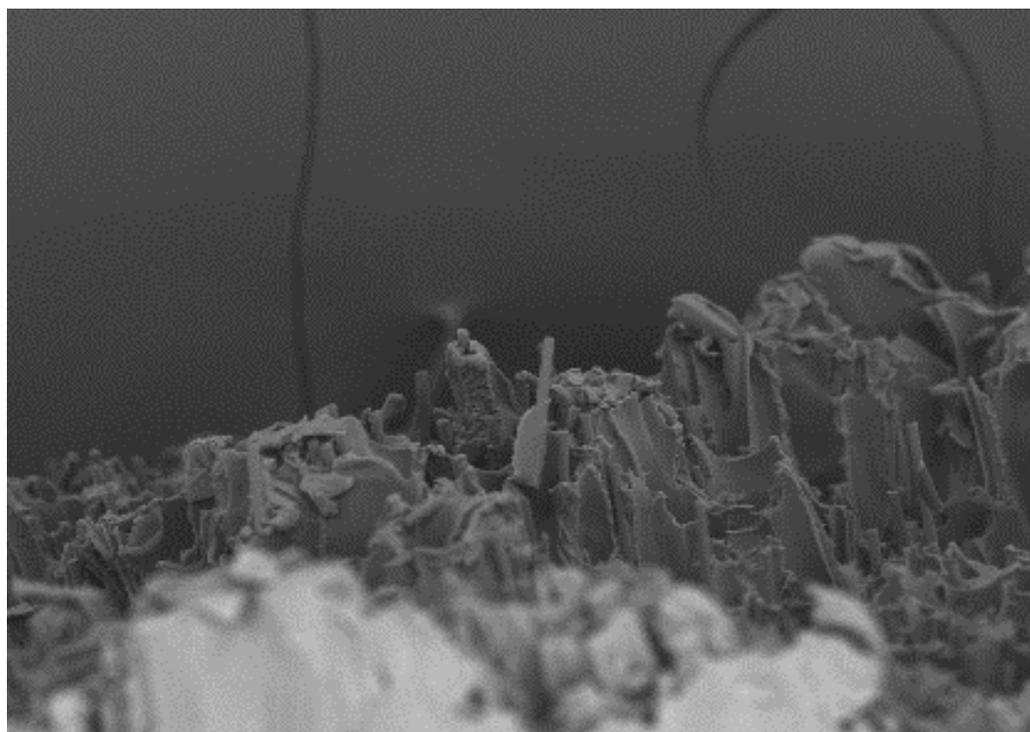


Рисунок 51 – Кривые образования CO₂ при экспозиционировании филаментов ПФСн и ПФСнУВ при температуре 3D-печати (415 °С)

Рассматривая возможные причины увеличения объема выделяющегося углекислого газа при 3D-печати композита, можно допустить, что во время 3D-печати происходит более интенсивное газовыделение, что по-видимому связано с большим разогревом композитного ПФСнУВ во время печати, вызванное его повышенной теплопроводностью из-за содержания УВ. В процессе получения композитного филамента для 3D-печати также выделяются сопутствующие газообразные продукты. Жесткие углеродные волокна, разрывая расплав полимера, создают внутри полимерной нити «резервуары», где происходит накопление сопутствующих газов, которые остаются в них из-за невысокого давления при формовании филамента. Микрофотографии скола композитного филамента подтверждают наличие пористой структуры, но по сравнению с растром филамент более плотный (рисунок 50, 52).



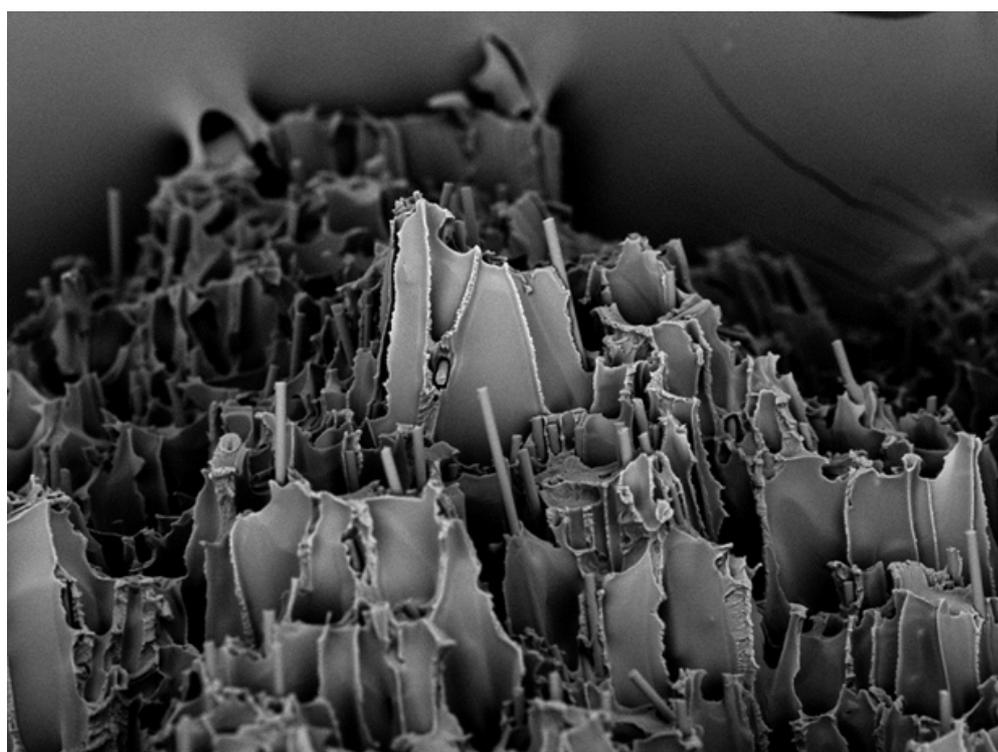
50L0007

2019.10.01

N

D5,8 x250

300 um



#1_0001

2019.10.09

N

x250

300 um

Рисунок 52 – Микрофотографии скола композитного филамента, использованного для печати образцов

При сравнении между собой микрофотографий растра и филамента (рисунок 53) можно увидеть, что поры филамента имеют более вытянутую форму вдоль направления выхода из головки экструдера (рисунок 53 – а), а поры внутри растра имеют более сферическую форму (рисунок 53 – б).

Это обстоятельство подтверждает наше предположение о том, что в условиях 3D-печати при более высоких температурах и наличии внутренних источников тепла, обусловленных природой углеродного наполнителя, газовыделение из композитного ПФСнУВ происходит интенсивнее. Внутренний тепловой эффект усиливает также ориентированность волокон вдоль течения расплава (рисунок 50) при печати. Из литературы известно [127], что ориентирование углеродных волокон в полимере вдоль течения расплава способствует возрастанию теплопроводности материала более чем в два раза.

Из наблюдаемой картины можно сделать вывод, что композит будет разогреваться сильнее и быстрее исходного полимера, так как температура печати и тепловой поток, поступающий к печатной головке, одинаковы, а теплопроводность материалов разная. Вследствие этого сопротивление, оказываемое менее вязким расплавом полимерной матрицы раздиру углеродными волокнами, а также расширению внутренних пор сопутствующими газами будет значительно меньше.

Таким образом, наблюдаемое сплошное слияние напечатанных из ПФСнУВ образцов с нулевым межрастровым зазором обусловлено несколькими причинами, взаимосвязанными между собой. В первую очередь, это связано с рыхлой и пористой структурой композитного филамента и с относительно повышенным выделением углекислого газа во время плавления при печати. Увеличению пористости растров может также способствовать повышение теплопроводности полифениленсульфона при наполнении углеволокнами, из-за чего композитный материал сильнее разогревается в печатной головке принтера.

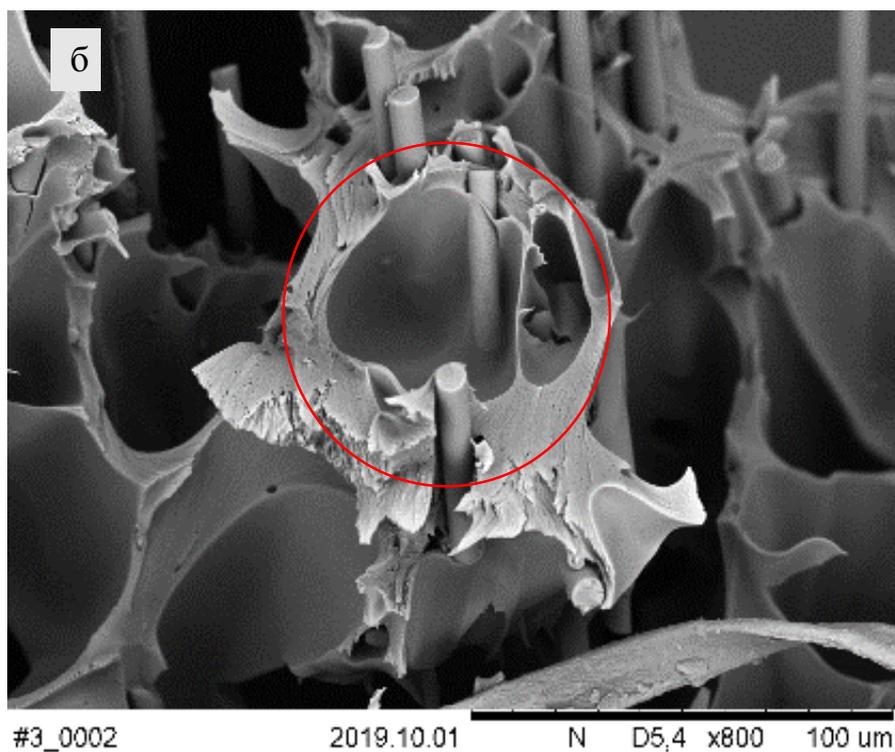
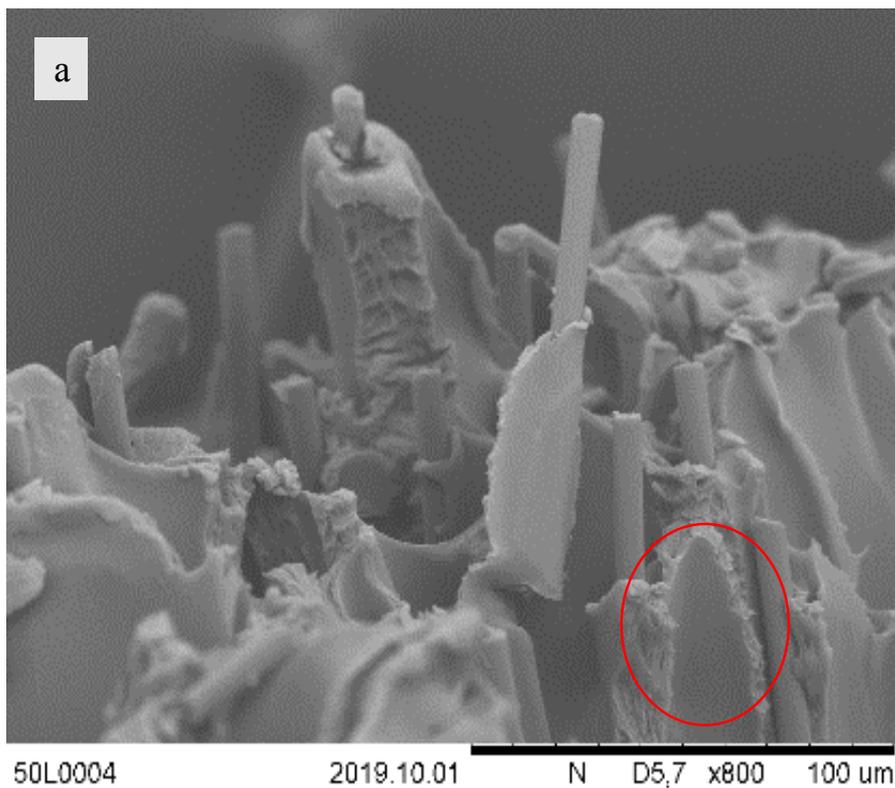


Рисунок 53 – Микрофотографии ПФСнУВ: а – поверхность скола нити для печати; б – поверхность скола напечатанного образца

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 чистого ПФСн, где данный режим обеспечивал наиболее высокие свойства.

Также нужно отметить, что напечатанные угленасыщенные 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 чистого 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 межрастровой адгезии и более слабом сцеплении нитей в напечатанных образцах из композита, что, как было сказано, 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 чистый ПФСн, так как особенности

укладки нитей со сдвигом обеспечивают лучшее их соединение, как это было описано для чистого ПФСн с продольной ориентацией растров.

Таким образом, межрастровое сцепление играет важную роль в свойствах напечатанных образцов, на что в свою очередь влияет вязкость расплава, наличие пор и жесткого наполнителя в материале. В связи с этим интерес представляло исследование влияния степени межрастрового сцепления на физико-механические свойства напечатанных образцов из ПФСн и ПФСнУВ.

3.2 Влияние межрастрового зазора и ориентации нитей на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и его угленаполненного композита

Для выяснения роли межрастровых 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 10 приведены результаты измерения физико-механических свойств изотропно напечатанных образцов из ПФСн и ПФСнУВ в зависимости от величины межрастрового зазора.

Таблица 10 – Влияние величины межрастрового зазора на физико-механические свойства изотропно напечатанных образцов из ПФСн и ПФСнУВ

P/P, [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
+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 таблицы 10 видно, что снижение значения межрастрового зазора (P/P) приводит в целом 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 рисунка 54 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 литевой образец проявляет пластическую деформацию и, соответственно, имеет предел текучести при растяжении, значение которого сопоставимо с пределом прочности напечатанных образцов.

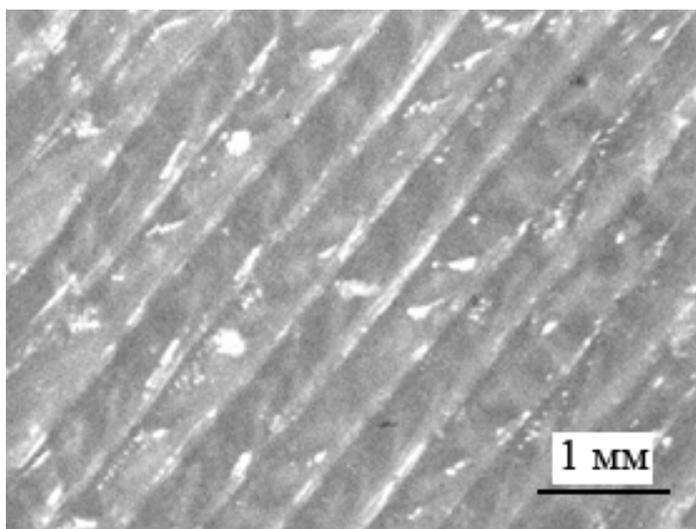


Рисунок 54 – Микрофотография образца с углом ориентации нитей $+45/-45^\circ$ и $P/P = -0,025$

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 литевому 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 и к свойствам образцов, напечатанных при ориентации +45/-45 °. 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 11.

Таблица 11 – Влияние величины межрастрового зазора на физико-механические свойства продольно напечатанных образцов из ПФСн и ПФСнУВ

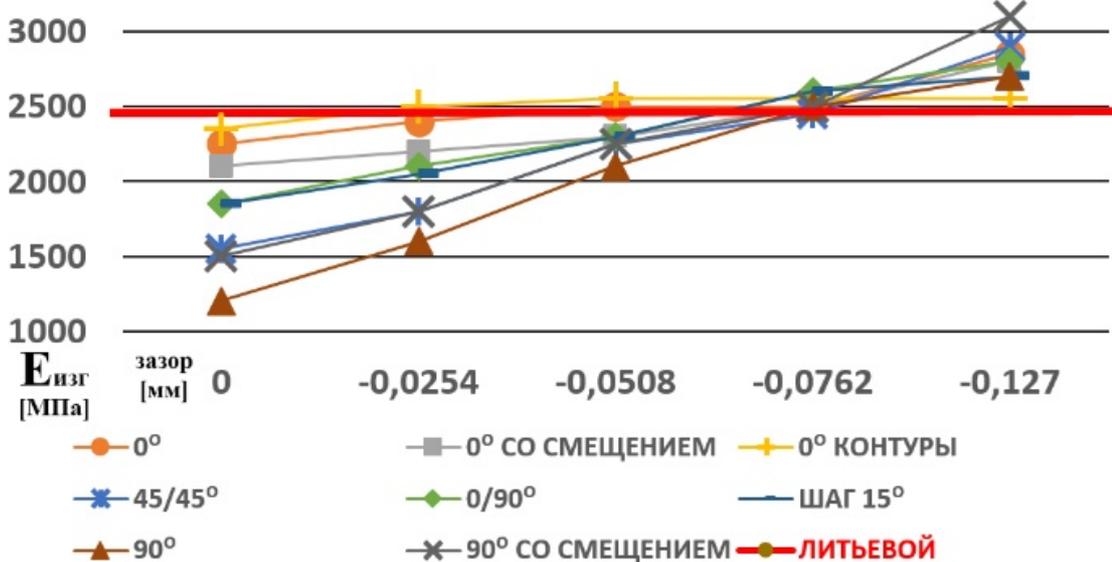
Зазор, [мм]	A_p , [кДж/м ²]	$E_{\text{изгиб}}$ [?] [МПа]	$\sigma_{\text{изгиб}}$ [?] [МПа]	$E_{\text{раст}}$ [МПа]	$\sigma_{\text{разрыв}}$ [?] [МПа]	$\sigma_{\text{тек}}$ [?] [МПа]	ϵ , [%]
Литьевые образцы							
-	228,3(н/р)/44,5*	2450/4950	72,8/126,3	2150/3550	55/72	68,6/76,2	15/5
0 °							
0	74,2/23,6	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

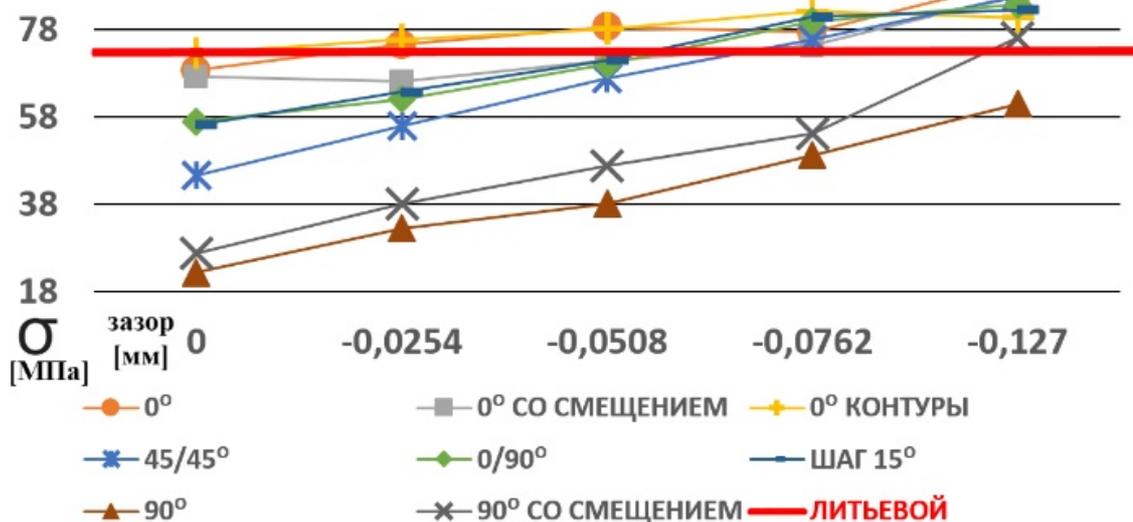
*ПФСн/ПФСнУВ; н/р – не разрушен

Снижение зазора для продольно напечатанных образцов также приводит к существенному повышению физико-механических свойств (рисунок 55).

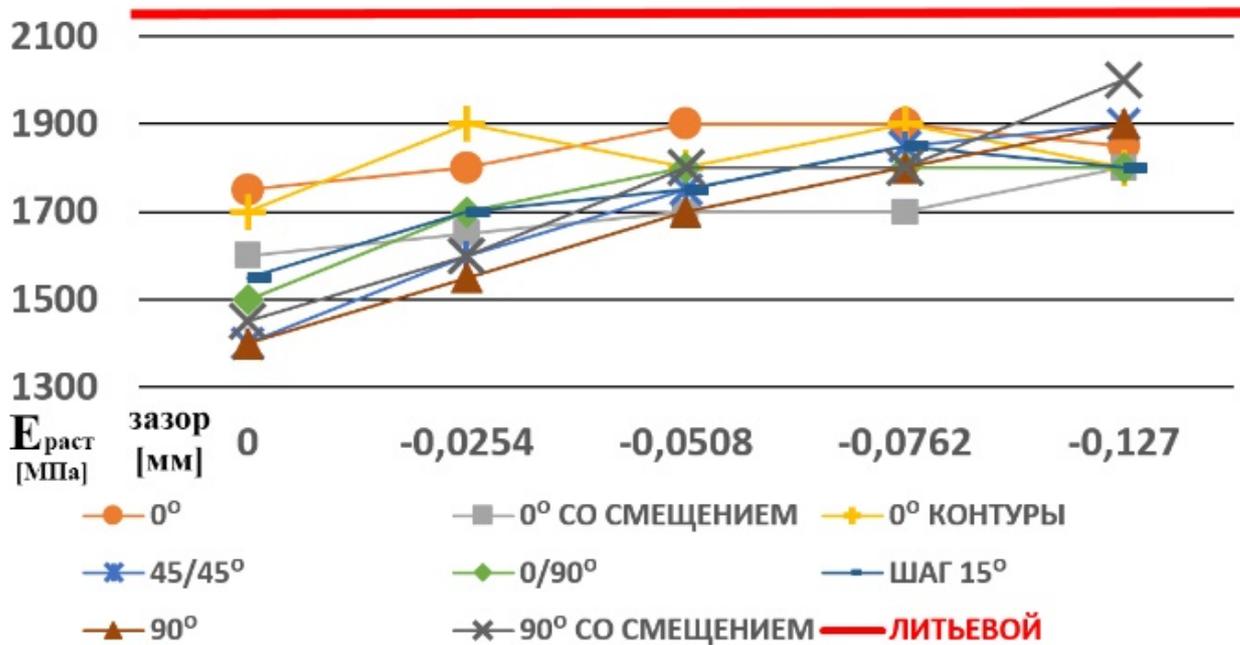
МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПРИ ИЗГИБЕ [МПа]



ПРОЧНОСТЬ ПРИ ИЗГИБЕ [МПа]



МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ [МПа]



ПРОЧНОСТЬ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ [МПа]

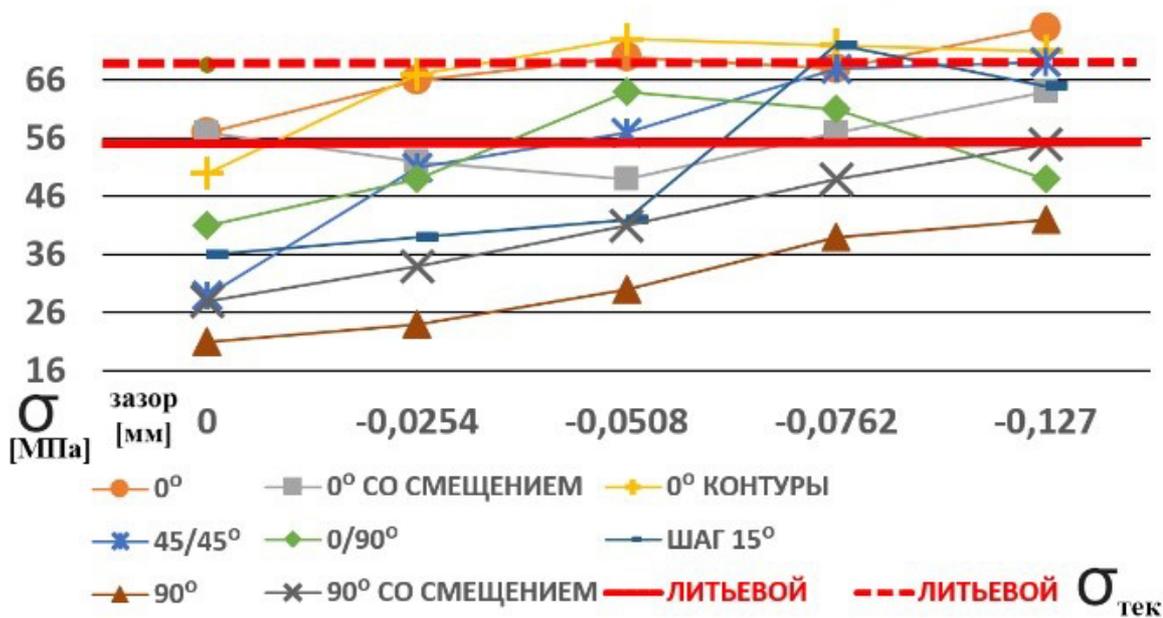
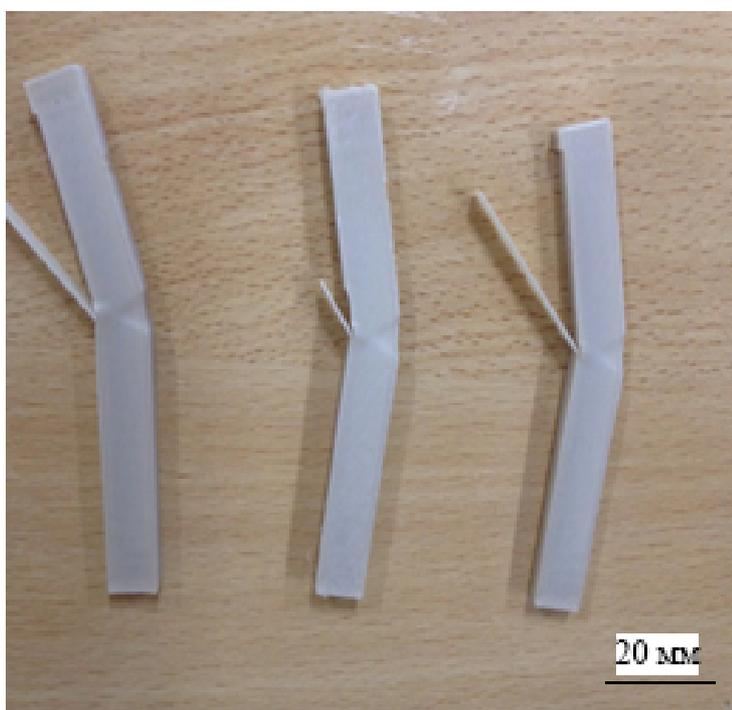


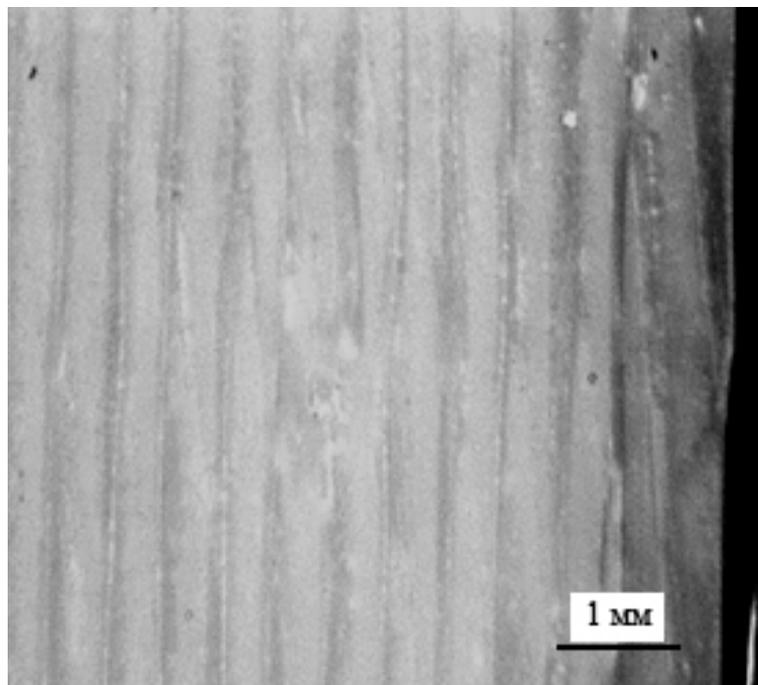
Рисунок 55 – Тенденции изменения упруго-прочностных свойств образцов ПФСн, напечатанных при различных режимах

Образцы, напечатанные при величине межрастрового зазора -0,0254 мм, уже не разрушаются при ударных испытаниях (рисунок 56 – а). На

микрофотографии видно (рисунок 56 – б) отсутствие зазоров между растрами, в результате чего образцы при ударе могут деформироваться без расслоения и поглощать энергию удара.



а

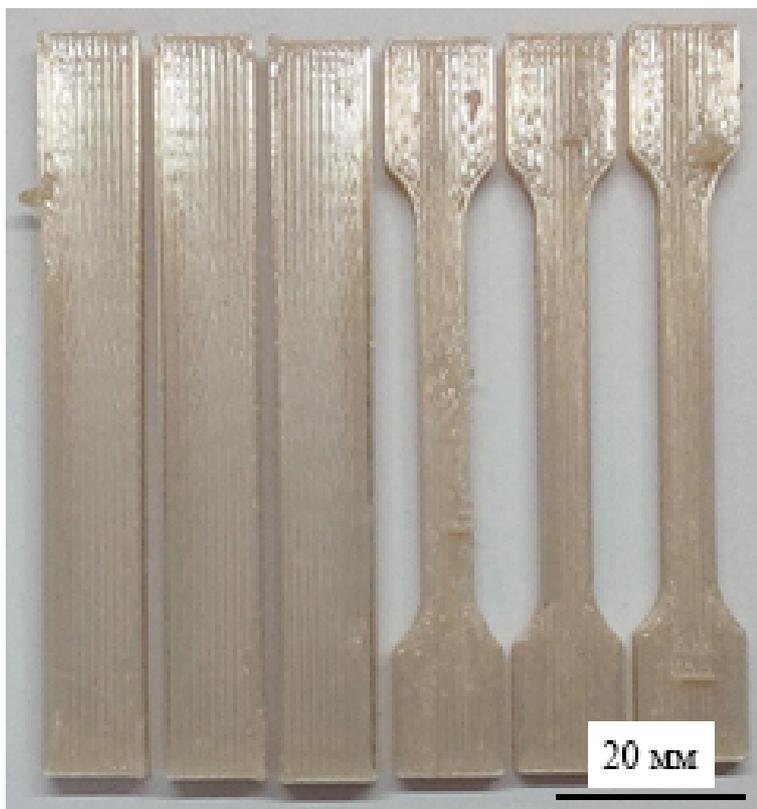


б

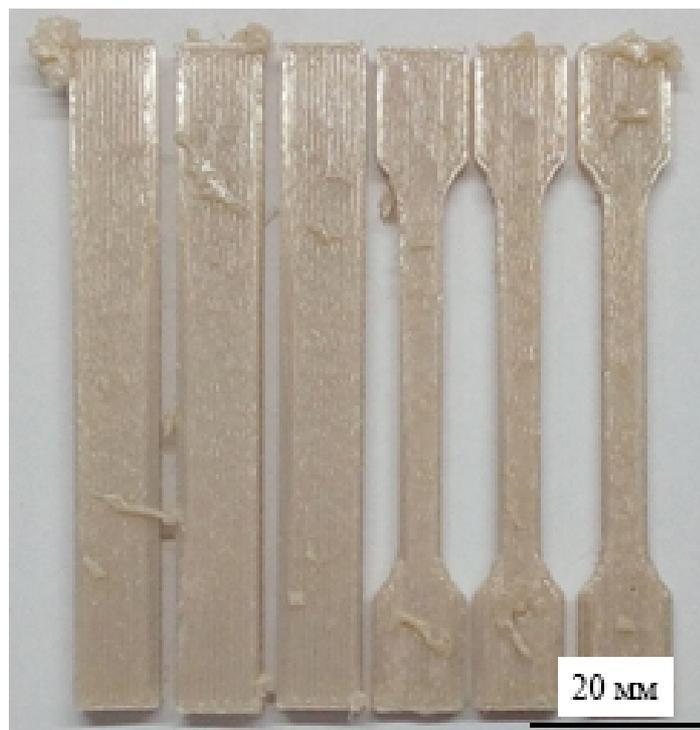
Рисунок 56 – Напечатанные образцы ПФСн с ориентацией 0° и $R/P = -0,025$ мм: а – бруски после испытание на ударную вязкость; б – микрофотография образца

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 рисунке 57 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 (рисунок 49 – 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 литейного образца.



а



б

Рисунок 57 – Напечатанные образцы ПФСн 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 (рисунок 58).

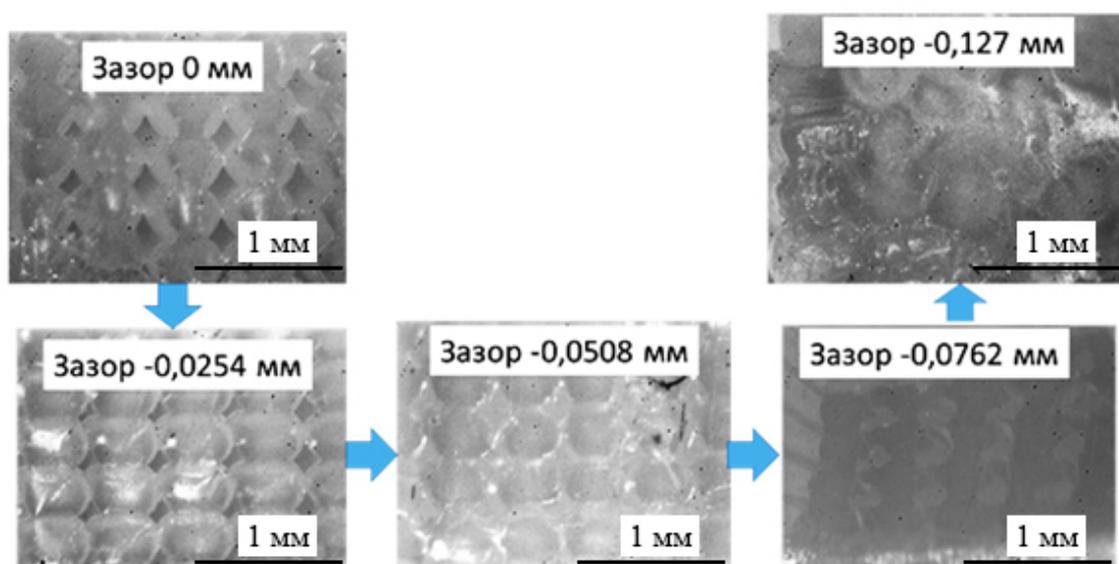


Рисунок 58 – Микрофотографии срезов, напечатанных образцов из чистого ПФСн при различных зазорах

На рисунке 58 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 (рисунок 59) – наблюдается отсутствие пустот, вместе с этим невозможно различить растры, что вызвано пористой рыхлой структурой материала.

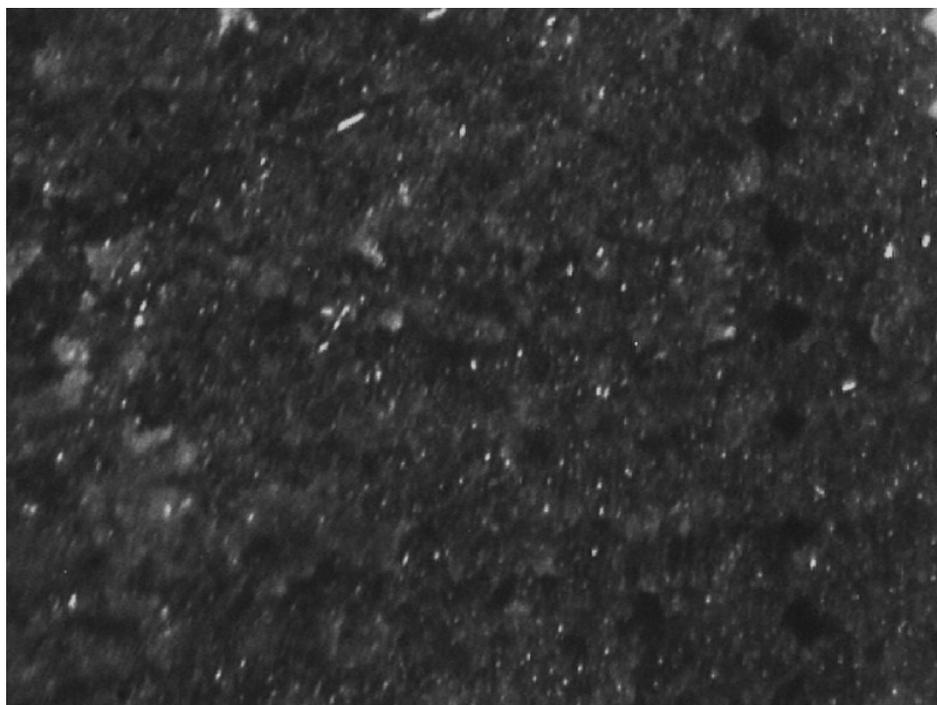
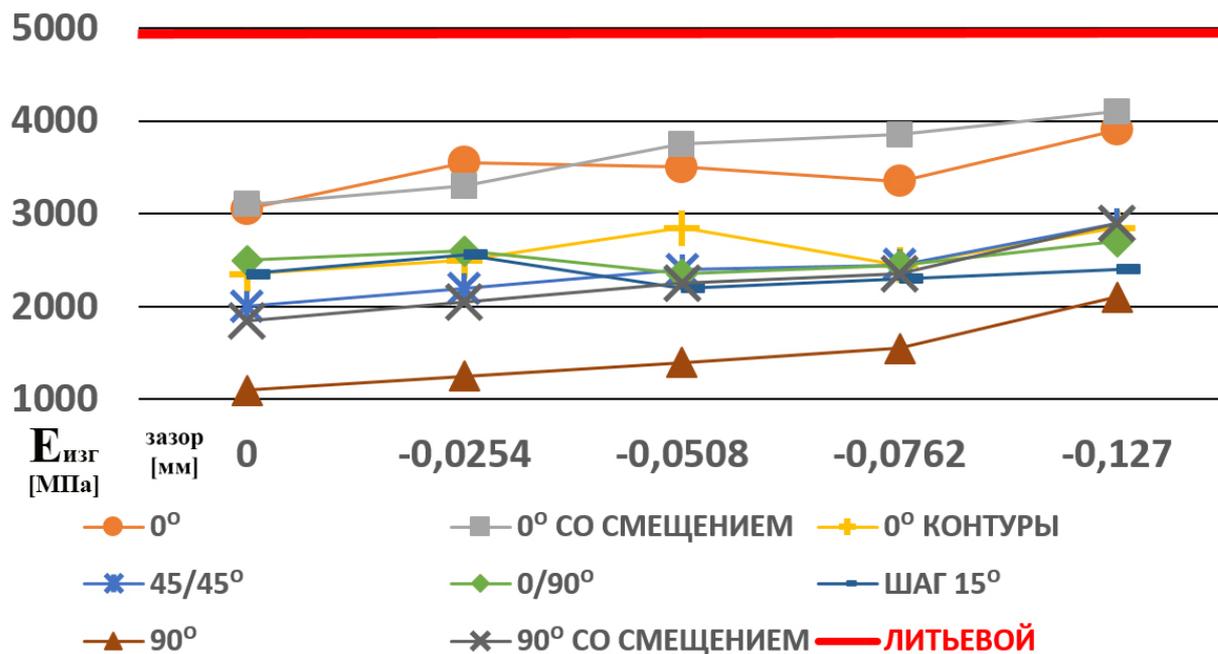


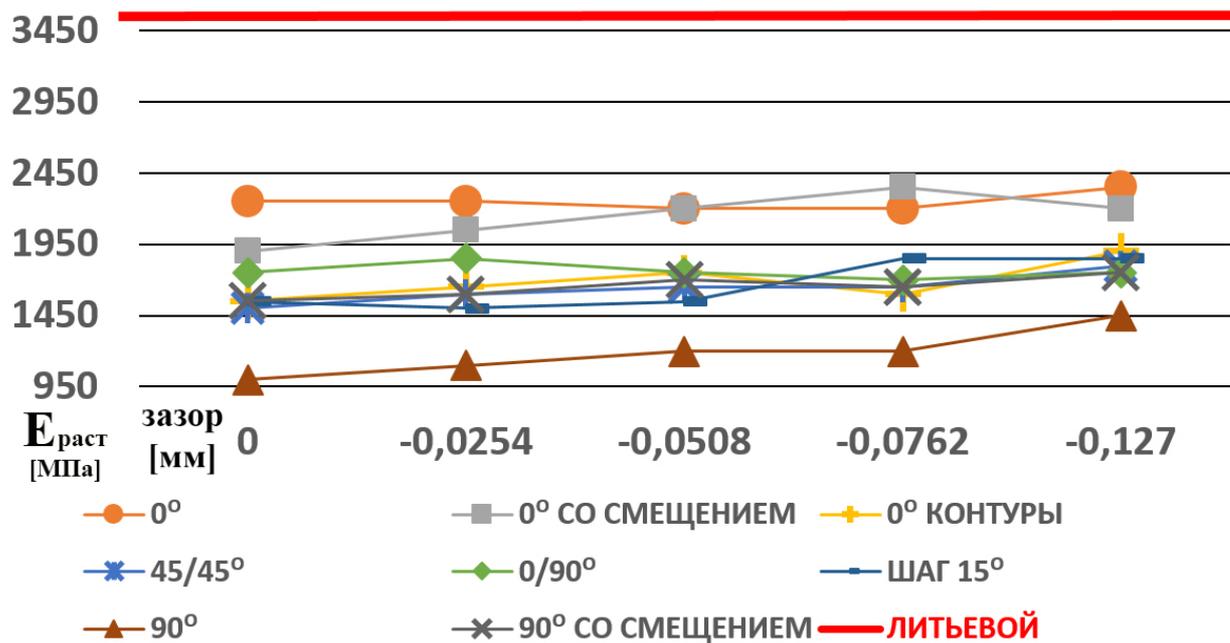
Рисунок 59 – Микрофотографии среза напечатанного образца из ПФСнУВ при межрастровом зазоре 0 мм

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.

МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПРИ ИЗГИБЕ [МПа]



МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ [МПа]



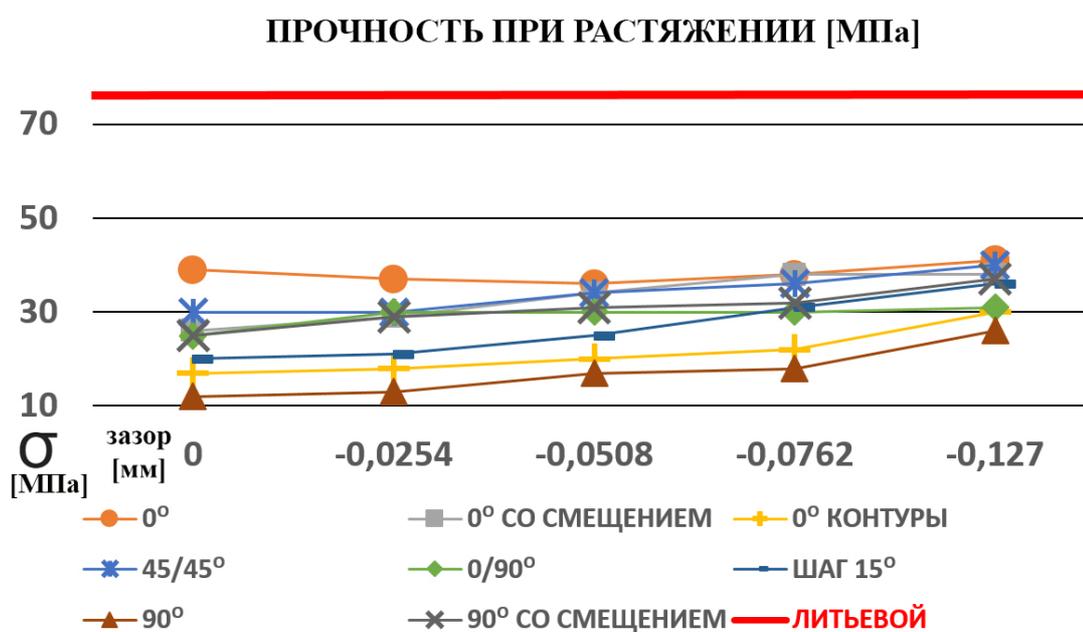
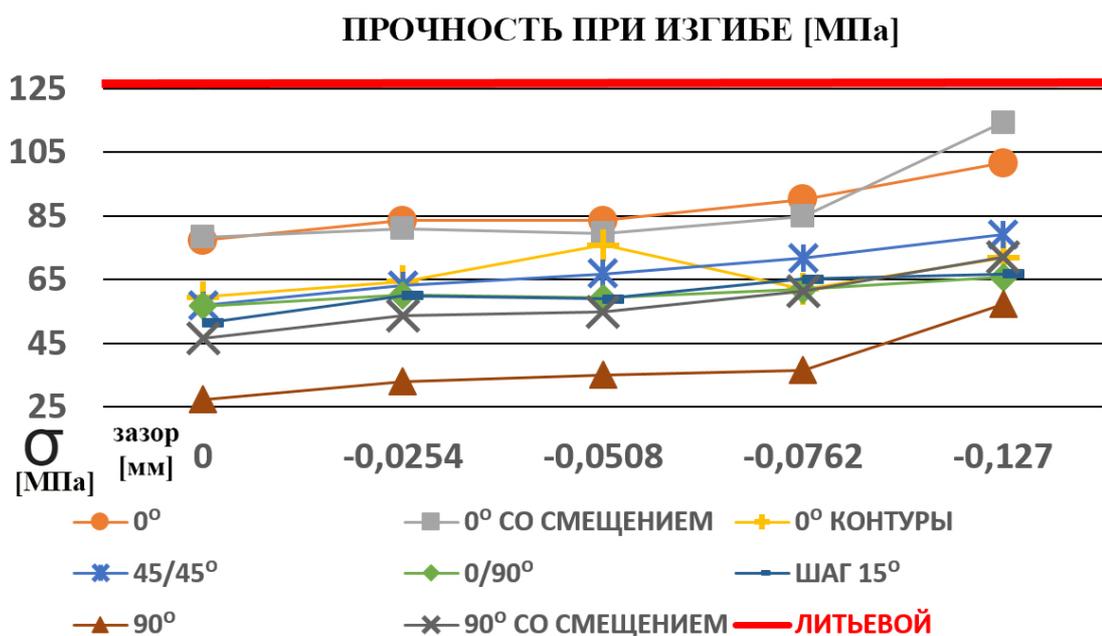
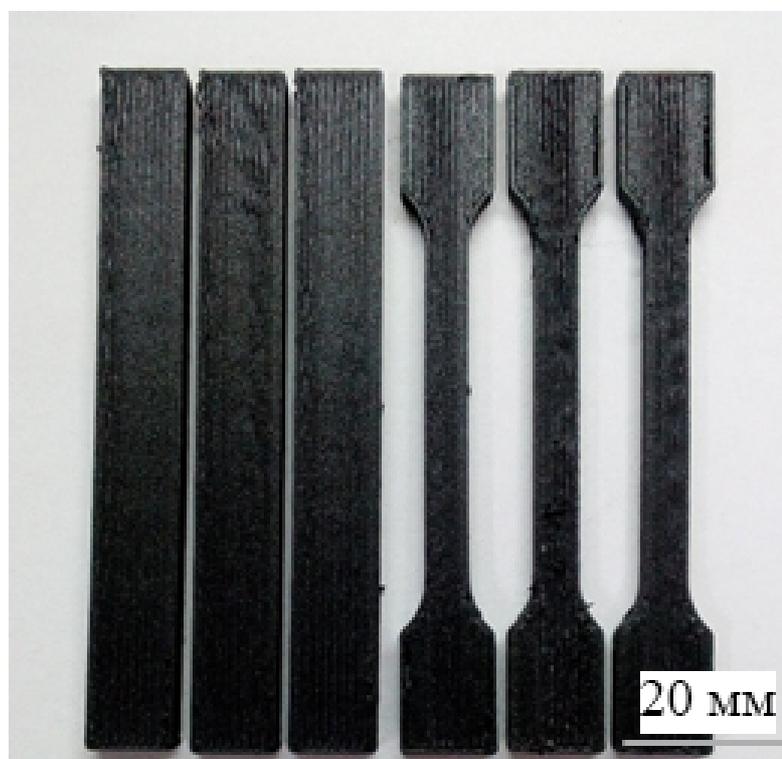


Рисунок 60 – Тенденции изменения упруго-прочностных свойств образцов композита ПФСнУВ, напечатанных при различных режимах

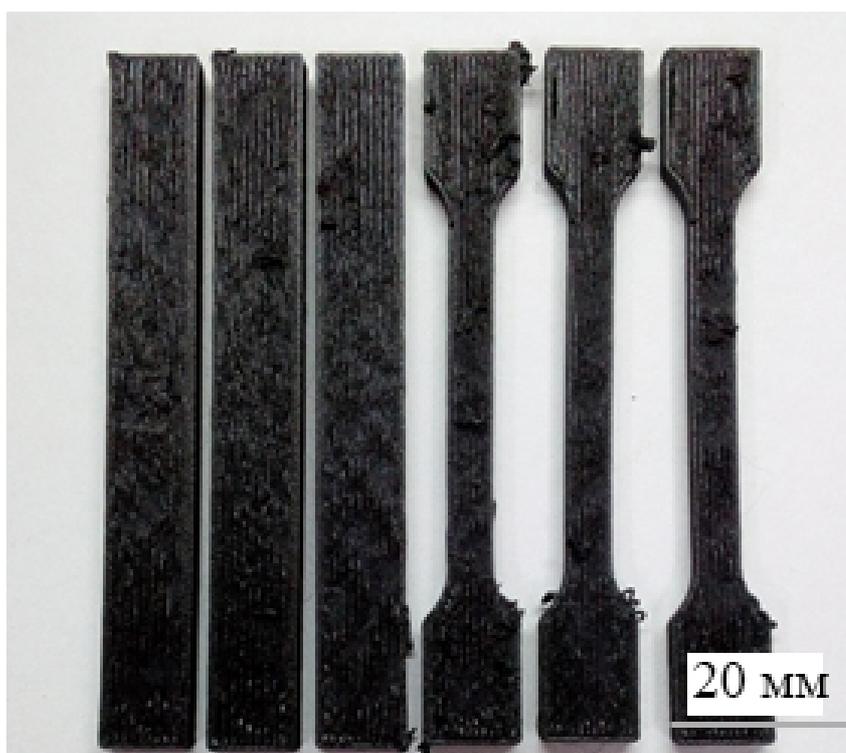
Также с уменьшением величины зазора линейно повышаются упруго-прочностные свойства напечатанного ПФСнУВ (рисунок 60), достигая значений модуля упругости и прочности при изгибе, значительно превышающих значения для изотропных ориентаций. Однако прочность при разрыве остаётся достаточно низкой.

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 рисунке 61, при печати ПФСнУВ значительное количество излишков материала начинает образовываться уже при зазоре - 0,0508 мм, тогда как для чистого ПФСн это наблюдалось лишь при достижении минимального значения воздушного зазора (-0,127 мм). Помимо дефектной пористой структуры самого материала, которая сохраняется и при печати, так как во время нее отсутствует давление, способное к уплотнению материала, добавляется и дефективность структуры самих образцов вследствие образования излишков и малой адгезии между слоями, что не позволяет достичь высоких значений прочности.



а

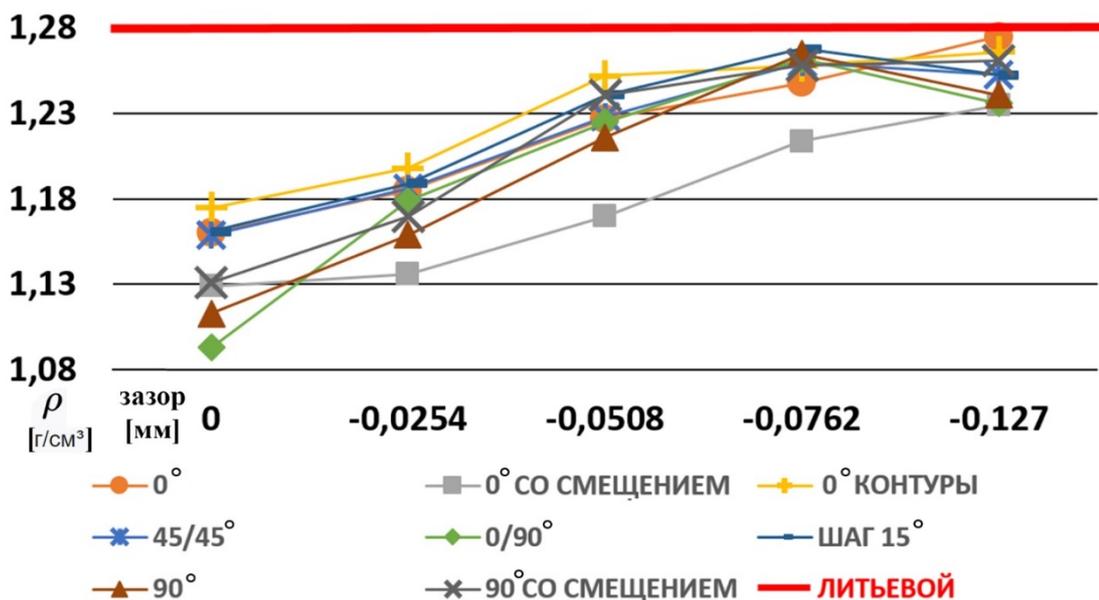


б

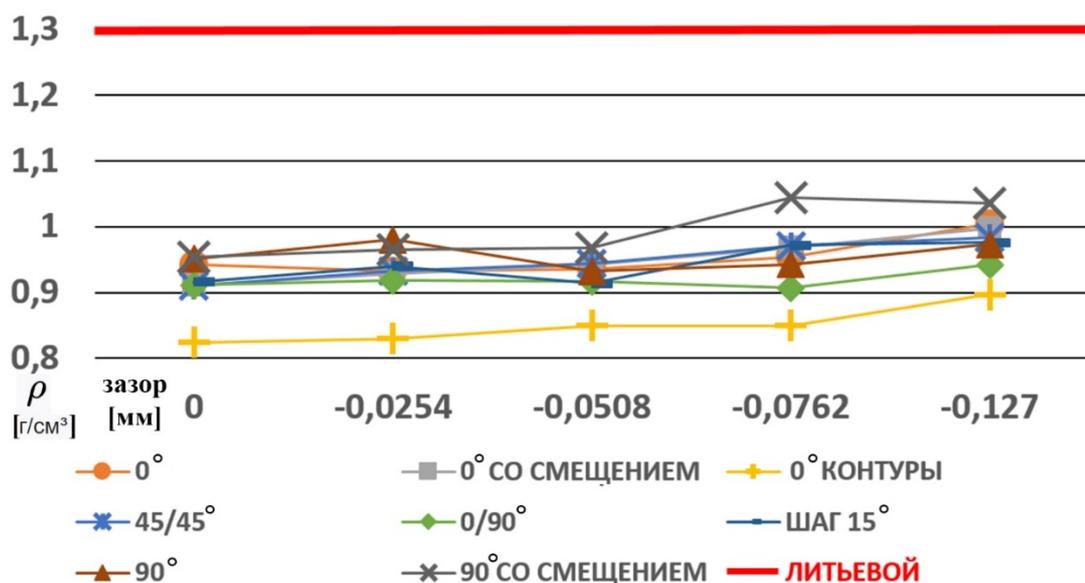
Рисунок 61 – Напечатанные образцы ПФСнУВ с ориентацией 0° и $P/P = -0,0254$ (а) и $-0,0508$ мм (б)

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. 62 – б), данный режим обеспечивает наименьшую плотность напечатанных образцов из ПФСнУВ, что обуславливает низкие физико-механические свойства. Плотность большинства образцов из чистого ПФСн при уменьшении зазора приближаются к плотности литьевого образца (рисунок 62 – а).



а



б

Рисунок 62 – Зависимость плотности напечатанных образцов из ПФСн (а) и ПФСнУВ (б) от величины межрастрового зазора

Испытание напечатанных образцов с поперечной ориентацией растров также демонстрирует значительное повышение физико-механических свойств с уменьшением межрастрового зазора (таблица 12). Максимальные свойства достигаются при минимальном значении зазора (-0,127 мм), что

справедливо как для чистого 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 чистому ПФСн.

Таблица 12 – 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

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 сравнимы 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 и межрастровой адгезии.

Режим смещения позволяет достаточно эффективно повысить межрастровое сцепление, о чем свидетельствует повышение механических свойств, напечатанных образцов с ориентацией 90° .

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

3.3 Влияние высоты слоя и ширины нити на физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и угленаполненного композита на его основе

Высота слоя и ширина укладываемой нити также являются регулируемыми параметрами 3D-печати методом FDM. Данные параметры 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 13.

Таблица 13 – Влияние высоты слоя и ширины растра на физико-механические свойства образцов из ПФСн и ПФСнУВ

Ширина растра [мм]	A_p , [кДж/м ²]	$E_{\text{изгиб}}$ [МПа]	$\sigma_{\text{изгиб}}$ [МПа]	$E_{\text{раст}}$ [МПа]	$\sigma_{\text{разрыв}}$ [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 13 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 растра равной 0,45 мм и высотой слоя 0,3302 мм.

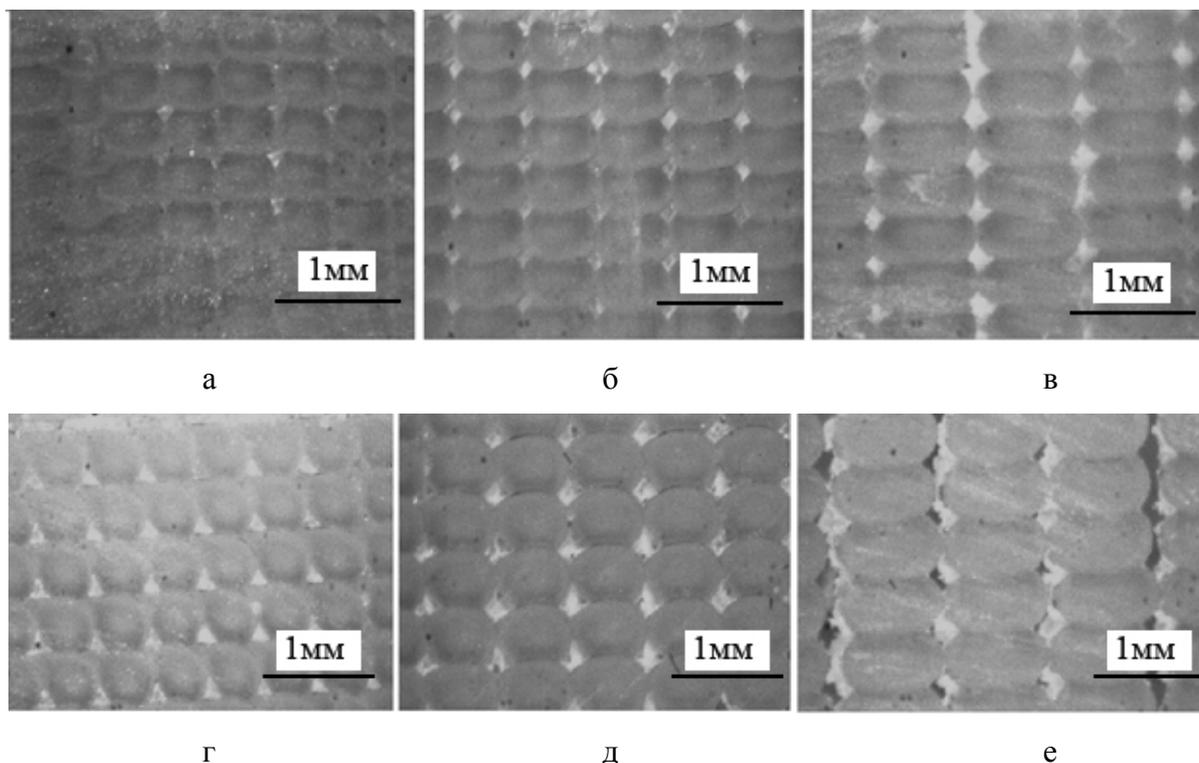


Рисунок 63 – Микроснимки срезов напечатанных образцов ПФСн: высота слоя 0,254 мм, ширина растра 0,45 мм (а), 0,6 мм (б), 0,8 мм (в); высота слоя 0,3302 мм, ширина растра 0,45 мм (г), 0,6 мм (д), 0,8 мм (е)

Как видно на снимках (рисунок 63), 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 (рисунок 64).



Рисунок 64 – Фото образцов, напечатанных при высоте слоя 0,3302 мм и ширине 0,8 мм

Измерение плотности данных образцов показывает ее снижение с увеличением ширины растра (таблица 13), 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 (рисунок 65).

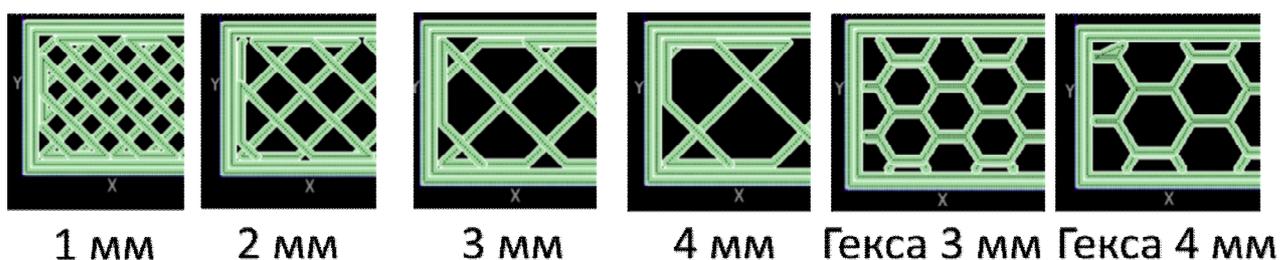


Рисунок 65 – Различные варианты укладки растров при сетчатом заполнении

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 рисунке 65. Полученные результаты испытаний представлены в таблице 14.

Таблица 14 – 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 14 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 $+45/-45^\circ$, при этом, как показано в таблице 15, образцы с сетчатым заполнением значительно легче.

Таблица 15 – Вес брусков и лопаток, напечатанных с сетчатым заполнением в сравнении с режимом $+45/-45^\circ$

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 $+45/-45^\circ$		
-	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 $+45/-45^\circ$, за исключением параметра ударной вязкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации на примере полифениленсульфона и угленанолненного 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 угленанолненного композита, которые могут быть экстраполированы на аналогичные полимеры и композиционные материалы. Важно подчеркнуть, что путем варьирования параметров печати показана принципиальная возможность достижения напечатанными образцами свойств литьевых. В отдельных случаях удалось получить напечатанные изделия, превышающие по свойствам литьевые.

Из приведенного в диссертации материала следует, что явления, наблюдаемые при 3D-печати волокнонаполненных композитов, требуют дальнейших исследований.

Многообразие возможных влияний природы наполнителя, формы частиц и т.д., которые не ограничиваются приведенными в диссертации примерами, обуславливают необходимость детального рассмотрения каждого явления, наблюдающегося при формировании 3D изделия из композиционного материала. Представляется, что в настоящее время для такого рассмотрения можно руководствоваться полученными в диссертации результатами.

По нашему мнению, 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 угленасыщенного 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 угленасыщенного 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 межрастрового 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 литевые образцы. Для угленасыщенного материала при данных режимах также достигаются наилучшие свойства, но они значительно уступают литевым образцам.

6. Установлено, что повышение физико-механических свойств как для полифениленсульфона, так и для угленасыщенного 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 угленасыщенного 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-технологию для переработки суперконструкционных полимеров и композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kalsoom, U. Recent developments in 3D printable composite materials / U.Kalsoom, P.N.Nesterenko, B.Paull // RSC Advances Journal published. – 2016. – V. 6. – № 65. – P. 60355-60371.
2. Gardan, J. Additive manufacturing technologies: state of the art and trends / J.Gardan // International Journal of Production Research. – 2016. – V. 54. – № 10. – P. 3118-3132.
3. Gibson, I. Additive Manufacturing Technologies / I.Gibson, D.Rosen, B.Stucker // New York: Springer. – 2015. – 498 p.
4. Chua, C.K. 3D Printing and Additive Manufacturing: Principles and Applications / C.K.Chua, K.F.Leong // Singapore: World Scientific. – 2014. – 456 p.
5. Wohlers, T. Wohlers Report 2014: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report / T.Wohlers // Wohlers Associates. – 2014. – 276 p.
6. Chen, L. The research status and development trend of additive manufacturing technology / L.Chen, Y.He, Y.Yang, S.Niu, H.Ren // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2017. – V. 89 – № 9-12. – P. 3651-3660.
7. Schelly, C. Open-source 3D printing Technologies for education: Bringing Additive Manufacturing to the Classroom / C.Schelly, G.Anzalone, B.Wijnen, J.M.Pearce // Journal of Visual Languages & Computing. – 2015. – V. 28. – P. 226-237.
8. D'Aveni, R. 3D Printing Will Change the World / R.D'Aveni // Harvard Business Review. – 2013. – V. 91. – № 3 – P. 34.
9. Yan, X. A review of rapid prototyping technologies and systems / X.Yan, P.Gu // Computer Aided Design. – 1996. – V. 28. – № 4. – P. 307-318.
10. Huang, S. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review / S.Huang, P.Liu, A.Mokasdar, L.Hou // Int. J. Adv. Manf. Technol. – 2013. – V. 67. – № 5-8. – P. 1191-1203.

11. Wong, K.V. A review of additive manufacturing / K.V.Wong, A.Hernandez // ISRN Mechanical Engineering. – 2012. – V. 2012. – P. 1-10.
12. Pham, D. A comparison of rapid prototyping technologies / D.Pham, R.Gault // International Journal of Machine Tools and Manufacture. – 1998. – V. 38. – № 10. – P. 1257-1287.
13. Kumar, S. Composites by rapid prototyping technology / S.Kumar, J.-P.Kruth // Materials and Design. – 2010. – V. 31. – № 2. – P. 850-856.
14. Kruth, J.-P. Progress in additive manufacturing and rapid prototyping / J.-P.Kruth, M.Leu, T.Nakagawa // CIRP Annals - Manufacturing Technologies. – 1998. – V. 47. – № 2. – P. 525-540.
15. Pham, D. Design for stereolithography / D.Pham, C.Ji // Proceedings - Institution of Mechanical Engineers Part C Journal of Mechanical Engineering Science. – 2000. – V. 214. – № 5. – P. 635-640.
16. Stereolithography (SL) [Online]. Available: <https://www.additively.com/en/learn-about/stereolithography>
17. Crivello, J.V. Photopolymer Materials and Processes for Advanced Technologies/ J.V.Crivello, E.Reichmanis // Chemistry of Materials. – 2014. – V. 26. – № 1. – P. 533-548.
18. Paesano, A. Polymeric Additive Manufacturing: Present Status and Future Trends of Materials and Processes / A.Paesano // Boeing Technical Journal. – 2016. – P. 1-12.
19. Fused deposition modeling (fdm) [Online]. Available: <http://www.custompartnet.com/wu/fused-deposition-modeling>
20. Yan, X. A review of rapid prototyping technologies and systems / X.Yan, P.Gu // ComputerAided Design. – 1996. – V. 28. – № 4. – P. 307-318.
21. Camachoa, D.D. Applications of Additive Manufacturing in the Construction Industry – A Prospective Review / D.D.Camachoa, P.Claytona, W. O’Briena, R.Ferrona, M.Juengera, S.Salamonea, C.Seepersad // 34-th International Symposium on Automation and Robotics in Construction (ISARC 2017). – Taipei: 2017. – P. 256.

22. Stratasys, Fdm technology [Online]. Available: <http://www.stratasys.com/3d-printers/technologies/fdm-technology>
23. Christopherson, S. The machine that prototyped itself / S.Christopherson // Prototyping Technology International '98. – 1998. – P. 140-143.
24. Thymianidis, M. Modern additive manufacturing technologies: An up-to-date synthesis and impact on supply chain design / M.Thymianidis, C.Achillas, D.Tzetzis, E.Iakovou // Journal of Manufacturing Systems. – 2015. – V. 37. – № 1. – P. 328-339.
25. Boschetto, A. Accuracy prediction in fudes deposition modeling / A.Boschetto, L.Bottini // The international journal of advanced manufacturing technology. – 2014. – V. 73. – № 5-8. – P. 913-928.
26. Skelton, J. Fused deposition modeling. 3d printers and 3d-printing technologies [Online]. Available: <http://3d-print.blogspot.nl/2008/02/fused-deposition-modelling>
27. Stratasys [Online]. Available: <http://www.stratasys.com/3d-printers/technologies/fdmtechnology>
28. Fused Deposition Modeling (FDM) [Online]. Available: <https://www.additively.com/en/learn-about/fused-deposition-modeling>
29. 3D Systems [Online]. Available: <https://www.3dsystems.com/resources/informationguides/>
30. Dimitrov, D. Investigating the achievable accuracy of three dimensional printing / D.Dimitrov, W. van Wijck, K.Schreve, N. de Beer // Rapid Prototyping Journal. – 2006. – V. 12. – № 1. – P. 42-52.
31. Dimitrov, D. Advances in three dimensional printing - state of the art and future perspectives / D.Dimitrov, K.Schreve, N. de Beer // Rapid Prototyping Journal. – 2006. – V. 12. – № 3. – P. 136-147.
32. Kechagias, J. Dimensional Accuracy Optimization of Prototypes produced by PolyJet Direct 3D Printing Technology / J.Kechagias, P.Stavropoulos, A.Koutsomichalis, N.Vaxevanidis // International Conference on Industrial Engineering - INDE '14, At Santorini Island, Greece, 17-21 July 2014.

33. Baier, O. Functional components produced by multi-jet modelling combined with electroforming and machining / O.Baier, G.Witt // South African Journal of Industrial Engineering. – 2014. – V. 25. – № 2. – P. 182-192.
34. Material Jetting (MJ) [Online]. Available: <https://www.additively.com/en/learn-about/material-jetting>
35. Pham, D. A comparison of rapid prototyping technologies / D.Pham, R.Gault // International Journal of Machine Tools and Manufacture. – 1998. – V. 38. – № 10-11. – P. 1257-1287.
36. Rain, N. Production methods: What's the difference between selective laser sintering, direct metal laser sintering, laser melting and lasercusing? [Online]. Available: <http://www.core77.com/posts/26457/production-methods-whats-the-difference-between-selective-laser-sintering-direct-metal-laser-sintering-laser-melting-and-lasercusing-26457>
37. Simchi, A. Direct laser sintering of iron-graphite powder mixture / A.Simchi, H.Pohl // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – V. 383. – № 2. – P. 191-200.
38. Kruth, J.-P. Basic powder metallurgical aspects in selective metal powder sintering / J.-P.Kruth, B. van der Schueren, J.Bonse, B.Morren // CIRP Annals - Manufacturing Technology. – 1996. – V. 45. – № 1. – P. 183-186.
39. Scott-Emuakpor, O. Bending fatigue life characterisation of direct metal laser sintering nickel alloy 718 / O.Scott-Emuakpor, J.Schwartz, T.George, C.Holycross, C.Cross, J.Slater // FFEMS. – 2015. – V. 38. – № 9. – P. 1105-1117.
40. Schmidt, M. Selective laser sintering of peek / M.Schmidt, D.Pohle, T.Rechtenwald // CIRP Annals - Manufacturing Technology. – 2007. – V. 56. – № 1. – P. 205-208.
41. Hon, K.K.B. Selective laser sintering of sic/polyamide composites / K.K.B. Hon, T.J.Gill // CIRP Annals - Manufacturing Technology. – 2003. – V. 52. – № 1. – P. 173-176.

42. Hopkinson, N. Quantifying the degree of particle melt in selective laser sintering / N.Hopkinson, C.E.Majewski, H.Zarringhalam // CIRP Annals - Manufacturing Technology. – 2009. – V. 58. – № 1. – P. 197-200.
43. Yan, C.Z. Preparation and selective laser sintering of nylon-12-coated aluminum powders / C.Z.Yan, Y.S.Shi, J.S.Yang, L.Xu // Journal of Composite Materials. – 2009. – V. 43. – № 17. – P. 1835-1851.
44. Gu, D. Selective laser melting additive manufacturing of tibatased nanocomposites: The role of nanopowder / D.Gu, H.Wang, G.Zhang // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2014. – V. 45. – № 1. – P. 464-476.
45. Agarwala, M. Direct selective laser sintering of metals / M.Agarwala, D.Bourell, J.Beaman, H.Marcus, J.Barlow // Rapid Prototyping Journal. – 1995. – V. 1. – № 1. – P. 26-36.
46. 3D Systems [Online]. Available: <https://www.3dsystems.com/resources/informationguides/selective-laser-sintering/sls>
47. Laser sintering [Online]. Available: <https://www.additively.com/en/learn-about/laser-sintering>
48. Different Types of Additive Manufacturing [Online]. Available: <https://www.linkedin.com/pulse/different-types-additive-manufacturing-noah-fram-schwartz>
49. Oksman, K. Natural fibres as reinforcement in poly(lactic acid) (PLA) composites / K.Oksman, M.Skrifvars, J.Selin // Composites Science and Technology. – 2003. – V. 63. – № 9. – P. 1317-1324.
50. [Online]. Available: <https://rec3d.ru/shop/plastik-dlya-3d-printerov/pla/pla-plastik-rec-1-75mm-krasnyj>
51. Dawoud, M. Mechanical behaviour of ABS: An experimental study using FDM and injection moulding techniques / M.Dawoud, I.Taha, S.J.Ebeid // Journal of Manufacturing Processes. – 2016. – V. 21. – P. 39-45.
52. [Online]. Available: <https://rec3d.ru/wiki/11/sravnenie-vsekh-materialov-rec-dlya-professionalov>

53. Cantrell, J. Experimental Characterization of the Mechanical Properties of 3D-Printed ABS and Polycarbonate Parts / J.Cantrell, S.Rohde, D.Damiani, R.Gurnani, L.DiSandro, J.Anton, A.Young, A.Jerez, D.Steinbach, C.Kroese, P.G.Ifju // Rapid Prototyping Journal. – 2017. – V. 23. – № 4. – P. 811-824.
54. MSS FDM PC [Online]. Available: http://usglobalimages.stratasys.com/Main/Files/Material_Spec_Sheets/MSS_FDM_PC.pdf
55. RepRap Wiki Nylon [Online]. Available: <http://reprap.org/wiki/Nylon>
56. Markforged [Online]. Available: <https://markforged.com/>
57. MSS FDM Nylon [Online]. Available: http://usglobalimages.stratasys.com/Main/Files/Material_Spec_Sheets/MSS_FDM_Nylon12.pdf
58. [Online]. Available: <http://top3dshop.ru/blog/obzor-vysokotemperaturnyh-fdm-plastikov-dlja-promyshlennoj-3d-pechati/>
59. [Online]. Available: <https://polimer1.ru/mehanicheskaya-obrabotka/termoformovanie-plastikov>
60. Wohlers, T. Wohlers Report 2018: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report / T.Wohlers // Wohlers Associates. – 2018. – 344 p.
61. Atlas rocket 3d printed parts [Online]. Available: <http://blog.stratasys.com/2016/03/23/atlas-rocket-3d-printed-parts/>
62. 3d printing brackets on stratasys fdm [Online]. Available: <https://www.eppm.com/materials/airbus-3d-printing-brackets-on-stratasys-fdm/>
63. Special Chem [Online]. Available: <http://omnexus.specialchem.com/selection-guide/hightemperature-thermoplastics>
64. Spruiell, J.E. A review of the measurement and development of crystallinity and its relation to properties in neat poly (phenylene sulfide) and its fiber reinforced composites / ORNL (ORNL/TM-2004/304). – Oak Ridge, TN: 2005. – P. 885-940.

65. Turner, B.N. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling / B.N.Turner, R.Strong, S.A.Gold // Rapid Prototyping Journal. – 2014. – V. 20. – № 3. – P. 192-204.
66. Jarrousse, G. Self adhesion of semi-crystalline polymers between their glass transition temperature and their melting temperature / G.Jarrousse // Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie Paris VI. – Paris: 2004. – P. 74.
67. Mikulak, J.K., Deckard, C.R., Zinniel, Method For Building Three-dimensional Objects In Extrusion-based Additive Manufacturing Systems Using Core-shell Consumable Filaments R.L. U.S. Patent No. 8,920,697 / Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. – 2014. – P. 314-321.
68. Naylor, B. INDMATEC at the Forefront of 3D Printing with new PEEK Printing Machine [Online]. Available: <http://www.tctmagazine.com/3D-printingnews/indmatec-at-the-forefront-of-3D-printing-with-peek-printer>
69. 3DXTech [Online]. Available: <http://www.3dxtech.com/firewire-carbon-fiber-peek-3dprinting-filament>
70. 3dXTech introduces firewire PPS filament with high thermal and chemical resistance [Online]. Available: <https://www.3printr.com/3dxtech-introduces-firewirepps-filament-with-high-thermal-chemical-resistance-3730172>
71. Stratasy. Manufacturing with ESD PEKK. [Online]. Available: http://usglobalimages.stratasy.com/Main/Secure/White%20Papers/WP_FDM_ManufacturingESDPEKK.pdf
72. Srinivas, V. Molecular structure and design of thermoplastic polymers for 3D printing / V.Srinivas, J.Harings, Corstjens – V.Hooy T., D.Auhl, S.Rastogi // Conference on Polymer Science and Technology. – Kerala: 2017. – P. 1-3.
73. Stansburya, J.W. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities / J.W.Stansburya, M.J.Idacavage // Dental Meterials - Science Direct. – 2016. – V. 32. – № 1. – P. 54-64.
74. Christ, S. Fiber reinforcement during 3D printing / S.Christ, M.Schnabel, E.Vorndran, J.Groll, U.Gbureck // Materials Letters. – 2015. – V. 139. – P. 165-168.

75. Harikrishnana, U. Fused Deposition Modelling based Printing of Full Complement Bearings / U.Harikrishnana, S.Soundarapandiana // *Procedia Manufacturing*. – 2018. – V. 26. – P. 818-825.
76. Wang, X. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective / X.Wang, M.Jiang, Z.Zhou, J.Gou, D.Hui // *Composites Part B*. – 2016. – V. 110. – P. 442-458.
77. Nikzad, M. Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for fused deposition modeling / M.Nikzad, S.Masood, I.Sbarski // *Materials and Design*. – 2011. – V. 32. – № 6. – P. 3448-3456.
78. Hwang, S. Thermo-mechanical Characterization of Metal/Polymer Composite Filaments and Printing Parameter Study for Fused Deposition Modeling in the 3D Printing Process / S.Hwang, E.I.Reyes, K-s.Moon, R.C.Rumpf, N.S.Kim // *Journal of Electronic Materials*. – 2015. – V. 44. – № 3. – P. 771-777.
79. Boparai, K. Comparison of tribological behaviour for Nylon6-Al-Al₂O₃ and ABS parts fabricated by fused deposition modelling: this paper reports a low cost composite material that is more wear-resistant than conventional ABS / K.Boparai, R.Singh, H.Singh // *Virtual and Physical Prototyping*. – 2015. – V. 10. – № 2. – P. 59-66.
80. Isakov, D. 3D printed anisotropic dielectric composite with meta-material features / D.Isakov, Q.Lei, F.Castles, C.Stevens, C.Grovenor, P.Grant // *Materials and Design*. – 2016. – V. 93. – P. 423-430.
81. Shemelya, C.M. Mechanical, Electromagnetic, and X-ray Shielding Characterization of a 3D Printable TungstenePolycarbonate Polymer Matrix Composite for Space-Based Applications / C.M.Shemelya, A.Rivera, A.T.Perez, C.Rocha, M.Liang, X.Yu, C.Kief, D.Alexander, J.Stegeman, H.Xin // *Journal of Electronic Materials*. – 2015. – V. 44. – № 8. – P. 2598-2607.
82. Perez, A.R.T. Fracture surface analysis of 3D-printed tensile specimens of novel ABS-based materials / A.R.T.Perez, D.A.Roberson, R.B.Wicker // *Journal of Failure Analysis and Prevention*. – 2014. – V. 14. – № 3. – P. 343-353.

83. Chung, H. Processing and properties of glass bead particulate-filled functionally graded Nylon-11 composites produced by selective laser sintering / H.Chung, S.Das // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – V. 437. – № 2. – P. 226-234.
84. Kurimoto, M. 3D printing of conical insulating spacer using alumina/UV-cured-resin composite / M.Kurimoto, Y.Yamashita, H.Ozaki, T.Kato, T.Funabashi, Y.Suzuoki // *2015 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*. – Ann Arbor, MI: 2015. – P. 463-466.
85. Castles, F. Microwave dielectric characterisation of 3D-printed BaTiO₃/ABS polymer composites / F.Castles, D.Isakov, A.Lui, Q.Lei, C.Dancer, Y.Wang, J.Janurudin, S.Speller, C.Grovenor, P.S.Grant // *Scientific Report*. – 2016. – V. 6. – P. 22714.1-22714.8.
86. Ahn, S-H. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS / S-H.Ahn, M.Montero, D.Odell, S.Roundy, P.K.Wright // *Rapid Prototyping Journal*. – 2002. – V. 8. – № 4. – P. 248-257.
87. Kokkinis, D. Multimaterial magnetically assisted 3D printing of composite materials / D.Kokkinis, M.Schaffner, A.R.Studart // *Nat Commun*. – 2015. – V. 6. – № 1. – P. 8643.
88. Wang, X. Processing and characterization of helical carbon nanotube paper based thermoplastic nanocomposite films / X.Wang, Y.Qian, Z.Zuowan, G.Jihua // *Orlando: FL: CAMX*. – 2014. – P. 328.
89. Yan, X. Lowly loaded carbon nanotubes induced high electrical conductivity and giant magnetoresistance in ethylene/1-octene copolymers / X.Yan, J.Gu, G.Zheng, J.Guo, A.M.Galaska, J.Yu, M.A.Khan, L.Sun, D.P.Young, Q.Zhang // *Polymer*. – 2016. – V. 103. – P. 315-327.
90. Tang, Y-S. Reinforced cyanate ester resins with carbon nanotubes: surface modification, reaction activity and mechanical properties analyses/ Y-S.Tang, J.Kong, J-W.Gu, G-Z.Liang // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2009. – V. 48. – № 4. – P. 359-366.

91. Chen, H. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper / H.Chen, M.B.Müller, K.J.Gilmore, G.G.Wallace, D.Li // *Advanced Materials*. – 2008. – V. 20. – № 18. – P. 3557-3561.
92. Gu, J. Thermal percolation behavior of graphene nanoplatelets/polyphenylene sulfide thermal conductivity composites / J.Gu, C.Xie, H.Li, J.Dang, W.Geng, Q.Zhang // *Polymer Composites*. – 2014. – V. 35. – № 6. – P. 1087-1092.
93. Gu, J. High thermal conductivity graphite nanoplatelet UHMWPE nanocomposites / J.Gu, N.Li, L.Tian, Z.Lv, Q.Zhang // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – № 46. – P. 36334-36339.
94. Fei Liang, J.S. Polyurethane nanocomposites coatings with enhanced mechanical and thermal properties / J.S.Fei Liang, X.Wang, Y.Xu, B.Mabbott, J.Gou // Orlando: FL: CAMX. – 2014. – P. 243.
95. Gu, J. Ideal dielectric thermally conductive bismaleimide nanocomposites filled with polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized nanosized boron nitride / J.Gu, C.Liang, J.Dang, W.Dong, Q.Zhang // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 42. – P. 35809-35814.
96. Lu, H. Synergistic Effect of Siloxane Modified Aluminum Nanopowders and Carbon Fiber on Electrothermal Efficiency of Polymeric Shape Memory Nanocomposite / H.Lu, X.Wang, Y.Yao, J.Gou, D.Hui, B.Xu, Y.Fu // *Composites Part B: Engineering*. – 2015. – V. 80. – P. 1-6.
97. Zhan, H. Transfer printing for preparing nanostructured PDMS film as flexible SERS active substrate / H.Zhan, F.Cheng, Y.Chen, K.W.Wong, J.Mei, D.Hui, W.M.Lau, Y.Liu // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – V. 84. – P. 222-227.
98. Shofner, M. Nanofiber-reinforced polymers prepared by fused deposition modeling / M.Shofner, K.Lozano, F.Rodríguez-Macías, E.Barrera // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – V. 89. – № 11. – P. 3081-3090.
99. Weng, Z. Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing / Z.Weng, J.Wang, T.Senthil, L.Wu // *Materials and Design*. – 2016. – V. 102. – № C. – P. 276-283.

100. Wei, X. 3D Printable Graphene Composite / X.Wei, D.Li, W.Jiang, Z.Gu, X.Wang, Z.Zhang, Z.Sun // *Scientific reports*. – 2015. – V. 5. – P. 11181.
101. Rymansaib, Z. All Polystyrene 3D Printed Electrochemical Device with Embedded Carbon Nanofiber Graphite Polystyrene Composite Conductor / Z.Rymansaib, P.Iravani, E.Emslie, M.Medvidovic Kosanovic, M.Sak Bosnar, R.Verdejo, F.Marken // *Electroanalysis*. – 2016. – V. 28. – № 7. – P. 1517-1523.
102. Hector Sandoval, J. Functionalizing stereolithography resins: effects of dispersed multi-walled carbon nanotubes on physical properties / J.Hector Sandoval, R.B.Wicker // *Rapid Prototyping Journal*. – 2006. – V. 12. – № 5. – P. 292-303.
103. Yugang, D. Nano-TiO₂-modified photosensitive resin for RP / D.Yugang, Z.Yuan, T.Yiping, L.Dichen // *Rapid Prototyping Journal*. – 2011. – V. 17. – № 4. – P. 247-252.
104. Zhong, W. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling / W.Zhong, F.Li, Z.Zhang, L.Song, Z.Li // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – V. 301. – № 2. – P. 125-130.
105. Tekinalp, H.L. Highly oriented carbon fiber/polymer composites via additive manufacturing / H.L.Tekinalp, V.Kunc, G.M.Velez-Garcia, C.E.Duty, L.J.Love, A.K.Naskar, C.A.Blue, S.Ozcan // *Composites Science and Technology*. – 2014. – V. 105. – P. 144-150.
106. Ning, F. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling / F.Ning, W.Cong, J.Qiu, J.Wei, S.Wang // *Composites Part B: Engineering*. – 2015. – V. 80. – P. 369-378.
107. Love, L.J. The importance of carbon fiber to polymer additive manufacturing / L.J.Love, V.Kunc, O.Rios, C.E.Duty, A.M.Elliott, B.K.Post, R.J.Smith, C.A.Blue // *Journal of Materials Research*. – 2014. – V. 29. – № 17. – P. 1893-1898.
108. Ning, F. Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties / F.Ning, W.Cong, Y.Hu, H.Wang // *Journal of Composite Materials*. – 2016. – V. 51. – № 4. – P. 451-462.

109. Griffini, G. 3D-printable CFR polymer composites with dual-cure sequential IPNs / M.Invernizzi, M.Levi, G.Natale, G.Postiglione, S.Turri // *Polymer*. – 2016. – V. 91. – P. 174-179.
110. Yasa, E. A Review on the additive manufacturing of fiber reinforced polymer matrix composites / E.Yasa, K.Ersoy // *Solid Freeform Fabrication 2018: Proceedings of the 29th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*. – Austin, Texas: 2018. – P. 1232.
111. Compton, B.G. 3D-Printing of lightweight cellular composites / B.G.Compton, J.A.Lewis // *Advanced Materials*. – 2014. – V. 26. – № 34. – P. 5930-5935.
112. Wang, J. A novel approach to improve mechanical properties of parts fabricated by fused deposition modeling / J.Wang, H.Xie, Z.Weng, T.Senthil, L.Wu // *Materials and Design*. – 2016. – V. 105. – № C. – P. 152-159.
113. Le Duigou, A. 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality / A. Le Duigou, M.Castro, R.Bevan, N.Martin // *Materials and Design*. – 2016. – V. 96. – P. 106-114.
114. O'Mahony, C. Rheological Issues in Carbon-Based Inks for Additive Manufacturing / C. O'Mahony, E. ul Haq, C.Silien, S.A.M.Tofail // *Micromachines* – 2019. – V. 10. – № 2. – P. 99.
115. Fidan, I. The trends and challenges of fiber reinforced additive manufacturing / I.Fidan, A.Imeri, A.Gupta, S.Hasanov, A.Nasirov, A.Elliott, F.Alifui-Segbaya, N.Nanami // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2019. – V. 102. – № 5-8. – P. 1801-1818.
116. Van der Klift, F. 3D Printing of Continuous Carbon Fibre Reinforced Thermo-Plastic (CFRTP) Tensile Test Specimens / F. van der Klift, Y.Koga, A.Todoroki, M.Ueda, Y.Hirano, R.Matsuzaki // *Open Journal of Composite Materials* . – 2015. – V. 6. – № 1. – P. 18.

117. Tian, X. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites / X.Tian, T.Liu, C.Yang, Q.Wang, D.Li // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – V. 88. – P. 198-205.
118. Namiki, M. 3D printing of continuous fiber reinforced plastic / M.Namiki, M.Ueda, A.Todoroki, Y.Hirano, R.Matsuzaki // *Society for the Advancement of Material and Process Engineering (SAMPE, International Symposium and Exhibition)*. – Seattle. – 2014. – P. 6.
119. Matsuzaki, R. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation / R.Matsuzaki, M.Ueda, M.Namiki, T-K.Jeong, H.Asahara, K.Horiguchi, T.Nakamura, A.Todoroki, Y.Hirano // *Scientific reports*. – 2016. – V. 6. – P. 23058.
120. Cicala, G. Comparison of Ultem 9085 Used in Fused Deposition Modelling (FDM) with Polyetherimide Blends / G.Cicala, G.Ognibene, S.Portuesi, I.Blanco, M.Rapisarda, E.Pergolizzi, G.Recca // *Materials*. – 2018. – V. 11. – № 2. – P. 285.
121. Geng, P. Effect of Thermal Processing and Heat Treatment Condition on 3D Printing PPS Properties / P.Geng, J.Zhao, W.Wu, Y.Wang, B.Wang, S.Wang, G.Li // *Polymers*. – 2018. – V. 10. – № 8. – P. 875.
122. Wu, W. Influence of Layer Thickness and Raster Angle on the Mechanical Properties of 3D-Printed PEEK and a Comparative Mechanical Study between PEEK and ABS / W.Wu, P.Geng, G.Li, D.Zhao, H.Zhang, J.Zhao // *Materials*. – 2015. – V. 8. – № 9. – P. 5834-5846.
123. Leite, M. «Study of the influence of 3D printing parameters on the mechanical properties of PLA» / M.Leite, L.Reis, A.M Deus, M.F.Vaz // *3rd International Conference on Progress in Additive Manufacturing (Pro-AM 2018)*. – Singapore: Nanyang Technological University. – 2018. – P. 547-552.
124. Samykano, M. Mechanical property of FDM printed ABS: influence of printing parameters / M.Samykano, S.K.Selvamani, K.Kadirgama, W.K.Ngui, G.Kanagaraj, K.Sudhakar // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019. – V. 102. – № 9-12. – P. 2779-2796.

125. Gebisa, A.W. Influence of 3D Printing FDM Process Parameters on Tensile Property of ULTEM 9085 / A.W.Gebisa, H.G.Lemu // *Procedia Manufacturing*. – 2019. – V. 30. – P. 331-338.
126. Шабает, А.С. Новый метод исследования термической деструкции полисульфонов / А.С.Шабает, А.А.Жанситов, Ж.И.Курданова, С.Ю.Хаширова, А.К.Микитаев // *Высокомолекулярные соединения Б*. – 2017. – Т. 59. – № 2. – С. 168-176.
127. Калошкин, С.Д. Исследование физико-механических и теплофизических свойств теплопроводящих композитов на основе полипропилена / С.Д.Калошкин, И.А.Ильиных, А.А.Степашкин, Ф.С.Сенатов, В.В.Чердынцев, Д.В. Кузнецов // *Современные проблемы науки и образования*. – 2012. – № 6. – С. 35-43.

ПРИЛОЖЕНИЕ

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «Инженерный Центр «Апрель»

Горопов А.Л.

2019 г.



АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы
Хаширова Азамата Аскеровича

Комиссия в составе:

Председатель комиссии: Пеняев Михаил Евгеньевич - технический директор.

Члены комиссии: Индаков Сергей Валентинович - руководитель направления « Отопление и ГВС».

Белов Алексей Евгеньевич - ведущий специалист.

Зайцев Евгений Михайлович - ведущий конструктор.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Влияние технологических режимов FDM-печати на свойства изделий из полифениленсульфона и его композита с дискретным углеродным волокном», представленной Хашировым А.А. на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения, использованы в деятельности ООО «Инженерный Центр «Апрель» при изготовлении методом FDM клапана дымоходного канала каскадного котла в виде:

- экспериментальных данных по исследованию влияния режимов печати на свойства 3D изделия;
- экспериментальных данных по исследованию физико – механических характеристик 3D изделий, напечатанных при различных режимах.

Использование указанных результатов диссертации позволило оптимизировать технологию 3D печати клапана дымоходного канала каскадного котла и повысить его физико – механические характеристики.

Председатель комиссии: Пеняев Михаил Евгеньевич - технический директор .

Члены комиссии: Индаков Сергей Валентинович - руководитель направления « Отопление и ГВС» .

Белов Алексей Евгеньевич - ведущий специалист .

Зайцев Евгений Михайлович - ведущий конструктор .