

УДК 678.073

*М.М. Платонов<sup>1</sup>, Г.Н. Петрова<sup>1</sup>, С.А. Ларионов<sup>1</sup>, С.Л. Барботько<sup>1</sup>***ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИДОДЕКАЛАКТАМА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ  
РАСПЛАВЛЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ НИТЬЮ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-9-9

*Представлены результаты исследования свойств термопластичной полимерной композиции на основе полидодекалактама (полиамида ПА-12) с целью создания нового материала с пониженной пожарной опасностью для FDM аддитивной технологии. На основании проведенных исследований показано, что композиция на основе ПА-12, содержащая в своем составе галогенсодержащий антипирен, обладает вязкостью, сопоставимой с используемыми для 3D-печати материалами, такими как ABS-пластик и Nylon-618, а также улучшенными характеристиками пожарной безопасности. Полученные результаты могут найти применение при создании функциональных изделий для интерьера авиационной техники методами 3D-печати, отвечающих требованиям АП-25 по характеристикам пожарной безопасности.*

**Ключевые слова:** полидодекалактама, полиамид ПА-12, декабромдифенилоксид, 3D-печать, характеристики пожарной безопасности.

*The results of research of the properties of thermoplastic polymer composition on the basis of polydodecanolactam (PA-12 polyamide) for creation of a new material with the lowered fire hazard for FDM of the additive technology are presented. On the basis of the spent researches it is shown that the composition on the basis of PA-12, comprising in its composition a halogenated flame retardant, possesses the viscosity comparable to materials used for 3D-printing, such as ABS plastic and Nylon-618 and also the improved characteristics of fire safety. The factual results can find application in the creation of functional products for aircraft interior by 3D-printing methods meeting the requirements of AP-25 on fire safety characteristics.*

**Keywords:** polydodecanolactam, polyamide PA-12, fused deposition modeling (FDM), decabromodiphenylether, 3D-printing, characteristics of fire safety.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–4]. Проблема создания новых термопластичных полимерных материалов с пониженной пожарной опасностью, бесспорно, является актуальной в связи с активным внедрением полимерных материалов во многие сферы деятельности человека, в том числе в области, где требования к пожаробезопасности являются определяющими, – например, авиастроение, ракетно-космическая техника, автомобилестроение [5–12]. С другой стороны, наряду с классическими методами переработки термопластов, такими как литье под давлением и экструзия, в последнее время быстрыми темпами развиваются аддитивные технологии переработки [13, 14] – например, технология послойной укладки расплавленной поли-

мерной нити [15, 16], обозначаемая в англоязычной и отечественной литературе аббревиатурой FDM (Fused Deposition Modeling).

Развитие направления 3D-печати для FDM технологии связывают не только с оптимизацией параметров синтеза (расположение детали, толщина монослоя, скорость печати и т. д.), но и с решением ряда материаловедческих задач – создание материалов со специальными свойствами, снижение усадки, оптимизация реологии расплава и теплофизических свойств с учетом специфики послойного формирования объектов [17–23].

В настоящее время FDM технология с успехом используется для создания дизайнерских прототипов, мастер-моделей для металлического литья и функциональных изделий.

### Материалы и методы

В данной работе использованы следующие материалы: полимерная матрица – полидодекалактан Rilsan AMNO TLD фирмы Atovina (Франция), антипирен – декабромдифенилоксид (ДБДФО).

Получение полимерных композиций для проведения испытаний осуществляли с использованием лабораторного двухшнекового экструдера фирмы Scamex (Франция). Образцы для проведения механических испытаний изготавливали на термопластавтомате ARBURG ALLROUNDER 320C. Полимерная нить (стренга) для FDM печати диаметром  $1,7 \pm 0,1$  мм получена экструзией расплава композиции через фильеру соответствующего диаметра.

Реологические свойства изучали в соответствии с ГОСТ 11645–73 (показатель текучести расплава – ПТР) и с использованием вискозиметра CEAST Rheo 2000 Single. Температуру размягчения по ВИКа определяли в соответствии с ГОСТ 15088–83, механические свойства – по ГОСТ 11262–80, плотность – методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139–69, прочность при растяжении – в соответствии с ГОСТ 11262–80, модуль упругости при растяжении – по ГОСТ 9550–81.

Испытания по определению характеристик горючести термопластичных композиций проводили в камере АА07 в соответствии с требованиями АП-25 Приложение F, Часть I и по ОСТ1 90094–79. Сущность метода заключается в воздействии пламени горелки на образец в течение заданного времени и установлении нормируемых характеристик после удаления источника воспламенения.

Испытания по определению характеристик дымообразования проводили в дымовой камере SD 1C (фирма Govmark, США) в соответствии с требованиями АП-25 Приложение F, Часть V и ГОСТ 24632–81. Метод основан на определении удельной оптической плотности дыма при термическом разложении образца материала на основании измерения интенсивности светового потока, проходящего через задымленное пространство в испытательной камере.

Кислородный индекс определяли на установке FTT 100 OI фирмы Fire Testing Technology Limited (Великобритания). Сущность метода заключается в определении минимальной концентрации кислорода в потоке смеси кислорода с азотом, необходимой для поддержания процесса свечеобразного горения образца.

Испытания по определению характеристик тепловыделения проводили в проточном калориметре типа OSU на установке HRR-3 согласно требованиям АП-25 Приложение F, Часть IV и СТП1-595-20-341–2000. Метод основан на определении количества выделившегося тепла при горении образца под воздействием внешнего теплового потока. Испытания проводили при падающем на образец тепловом потоке, равном  $35 \text{ кВт/м}^2$ .

### Результаты и обсуждение

На первом этапе для оценки возможности применения полидодекалактама в качестве материала для 3D-печати расплавленной полимерной нитью исследовали и сопоставляли вязкости полиамида ПА-12 и базового материала для FDM технологии Nylon-618 (США) при одной температуре. Результаты представлены на рис. 1.

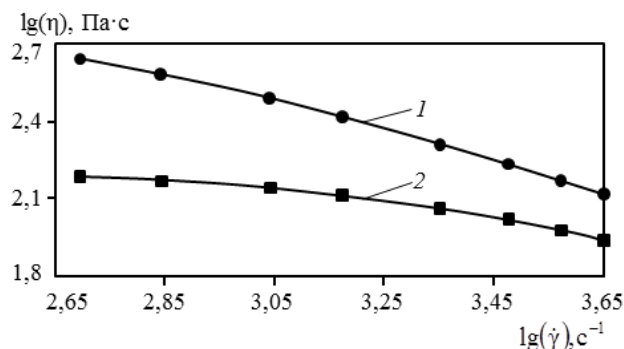


Рис. 1. Сравнительная диаграмма вязкости ( $\eta$ ) материалов при температуре 240°C ( $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига):

1 – Nylon-618; 2 – ПА-12

Кривые течения получены при температуре 240°C, которая рекомендована производителем материала Nylon-618 для 3D-печати. Показано, что вязкость полиамида ПА-12 незначительно ниже вязкости материала марки Nylon-618. Таким образом, температура переработки ПА-12 будет ниже, чем температура переработки Nylon-618, но в целом характер течения материалов и их вязкости сопоставимы, поэтому дополнительной модификации реологических свойств ПА-12 не требуется.

На втором этапе изучено влияние галогенсодержащего антипирена – декабромдифенилоксида (ДБДФО) на характеристики пожарной безопасности (горючесть, дымообразование, кислородный индекс, интенсивность тепловыделения) исследуемых композиций. Результаты исследования по влиянию содержания ДБДФО в ПА-12 на горючесть композиции представлены в табл. 1.

Таблица 1

#### Зависимость горючести полиамида ПА-12 от содержания ДБДФО

Компоненты	Продолжительность остаточного горения, с	Длина обугливания, мм	Продолжительность горения капель, с
ПА-12 без антипирена	14	28	1,5
ПА-12+1% ДБДФО	6	27	1
ПА-12+3% ДБДФО	4	31	0
ПА-12+5% ДБДФО	3	24	0
Допустимые значения по АП-25 п. 853 (а)	≤15	≤203	≤5

Испытания проводили на образцах толщиной 2,03–2,13 мм с продолжительностью экспозиции в пламени горелки, равной 12 с. Все исследованные композиции относятся к классу самозатухающих материалов в соответствии с нормами, представленными в АП-25 п. 853 (а). Причем композиция без антипирена практически не имеет запаса по продолжительности остаточного горения относительно соответствующих требований АП-25. Введение 5% ДБДФО позволяет снизить продолжительность остаточного горения до 3 с.

Исследование по дымообразованию (табл. 2) показывает, что все композиции входят в III группу среднедымящих материалов.

Таблица 2

## Зависимость дымообразования полиамида ПА-12 от содержания ДБДФО

Компоненты	Толщина, мм	Режим испытания	Средние показатели дымообразования		
			Д <sub>2</sub>	Д <sub>4</sub>	Д <sub>max</sub>
ПА-12 без антипирена	2,07	Горение	3	23	41
		Пиролиз	6	33	90
ПА-12+1% ДБДФО	2,13	Горение	18	83	160
		Пиролиз	7	35	86
ПА-12+3% ДБДФО	2,12	Горение	23	71	126
		Пиролиз	12	59	107
ПА-12+5% ДБДФО	2,13	Горение	48	94	139
		Пиролиз	10	64	124
Допустимые значения по АП-25 п. 853 (d)			–	≤200	–

Испытания проводили при тепловом потоке на образец, равном 25 кВт/м<sup>2</sup>. Контролируемые параметры: оптическая плотность дыма за 2; 4 мин и максимально достигаемая в процессе эксперимента. Показатели дымообразования не превышают максимального значения для данной группы в 200 ед. Но указанные показатели несколько увеличиваются при введении антипирена, что является ожидаемым фактом – бромсодержащие антипирены повышают содержание дыма в композиции. Однако введение ДБДФО в композицию в количестве до 5% не отражается на категории (группе) по дымообразованию.

Результаты изучения влияния концентрации ДБДФО на кислородный индекс композиций на основе полиамида представлены в табл. 3.

Таблица 3

## Влияние содержания ДБДФО на кислородный индекс композиций на основе ПА-12

Компоненты	Концентрация кислорода, %
100% ПА-12	20
99% ПА-12+1% ДБДФО	26
97% ПА-12+3% ДБДФО	28
95% ПА-12+5% ДБДФО	24

Видно, что оптимальным количеством антипирена для композиции на основе полидодекалактама является 3%, так как для обеспечения соответствия требованиям АП-25 значение кислородного индекса должно превышать 27%.

Характеристика тепловыделения является наиболее жесткой для допуска материалов к использованию в отделке салона и одним из основных требований, предъявляемых к листовым полимерным композиционным материалам. Для литевых материалов, к которым также можно отнести детали, выращенные по технологии FDM, требования по тепловыделению не предъявляются, но в данной работе такие исследования провели с целью оценки эффективности влияния антипирена, поэтому приведенные на рис. 2 данные носят относительный характер.

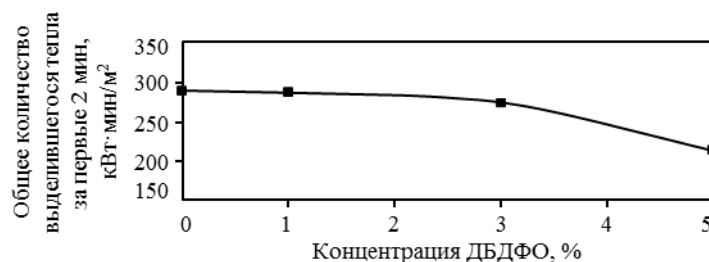


Рис. 2. Зависимость тепловыделения композиции ПА-12 от содержания ДБДФО

Испытания показали, что введение антипирена (ДБДФО) в состав композиции позволяет снизить максимальную скорость выделения тепла и общее количество выделившегося тепла за первые 2 мин на ~25%, а также повысить время достижения максимума на ~60% (табл. 4).

Таблица 4

Тепловыделение композиций на основе термопластов

Компоненты	Максимальная скорость выделения тепла (пик), кВт/м <sup>2</sup>	Время достижения максимума, с	Общее количество выделившегося тепла за первые 2 мин, кВт·мин/м <sup>2</sup>
ПА-12 без антипирена	317	83	288
ПА-12+1% ДБДФО	315	112	286
ПА-12+3% ДБДФО	306	118	273
ПА-12+5% ДБДФО	260	132	212

Таким образом, результаты исследования пожаробезопасных характеристик композиций на основе полидодекалактама показали эффективность введения антипирена (ДБДФО): снижаются продолжительность остаточного горения, максимальная скорость выделения тепла и общее количество выделившегося тепла за первые 2 мин, повышается кислородный индекс и время достижения максимума тепловыделения. Показано, что оптимальным количеством антипирена (ДБДФО) для композиции на основе полидодекалактама является 1–3%.

Проведено исследование влияния ДБДФО на реологические свойства композиций на основе полидодекалактама (рис. 3). Установлено, что ДБДФО не оказывает существенного влияния на вязкость полидодекалактама при температуре 240°C.

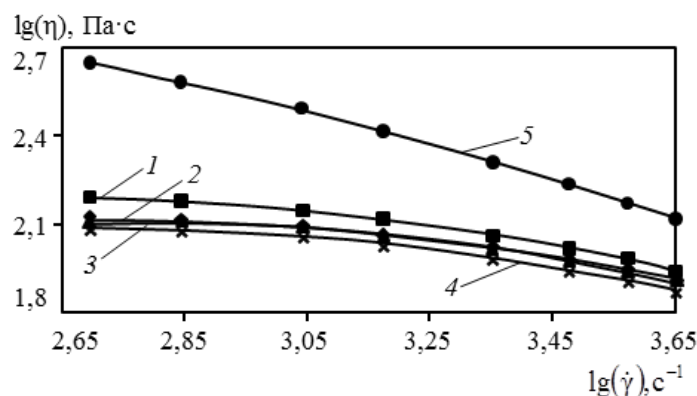


Рис. 3. Изменение вязкости ( $\eta$ ) полиамида ПА-12 в зависимости от концентрации антипирена при температуре 240°C ( $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига):

1 – ПА-12; 2 – ПА-12+1% ДБДФО; 3 – ПА-12+3% ДБДФО; 4 – ПА-12+5% ДБДФО; 5 – Nylon-618

Из композиции, содержащей 3% ДБДФО, получена полимерная нить диаметром  $1,7 \pm 0,1$  мм и опробована при изготовлении сотовой конструкции (рис. 4) на 3D-принтере марки Magnum Creative 2 PRO с помощью технологии FDM.



Рис. 4. Полимерная нить из ПА-12+3% ДБДФО диаметром  $1,7\pm 0,1$  мм (а), печать сотовой конструкции из ПА-12+3% ДБДФО (б) и сотовая конструкция (в)

Полученная сотовая конструкция имеет характерную для объектов, синтезированных по технологии FDM, слоистую структуру. Усадочные деформации сотовой конструкции минимальны и сопоставимы с деформациями аналогичных изделий, полученных с использованием базовых материалов типа Nylon-618 и ABS для технологии FDM.

### Заключения

На основании проведенных исследований предложена новая термопластичная композиция на основе полидодекалактама и декабромдифенилоксида, отвечающая требованиям по пожарной безопасности нормам АП-25 Приложение F, Часть IV. По реологическим характеристикам материал сопоставим со стандартным материалом Nylon-618. Из материала на основе полидодекалактама и декабромдифенилоксида получена полимерная нить диаметром  $1,7\pm 0,1$  мм, материал опробован при изготовлении сотовой конструкции методом FDM. В дальнейшем будут исследованы прочностные характеристики стандартных образцов, синтезированных методом FDM, в сравнении с образцами, полученными литьем под давлением.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. *Материалы и химические технологии для авиационной техники* // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Каблов Е.Н. *Авиакосмическое материаловедение* // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2008. № 3. С. 2–14.
4. Каблов Е.Н. *Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. матер.* 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
5. *Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й Сессии по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008.* 3-е изд. с поправками 1–7. М.: Авиаздат. 2014. 278 с.
6. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Влияние модифицирующих добавок на пожаробезопасные свойства и технологичность поликарбоната // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №6. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2016).
7. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н., Румянцева Т.В. Пожаробезопасные литые термопласты и термоэластопласты // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №11. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2016).
8. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесевые термоэластопласты со спе-

- циальными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 25–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-25-29.
9. Барботко С.Л. Пожаробезопасность авиационных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 431–439.
  10. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Особенности испытаний авиационных материалов на пожароопасность. Часть 1. Испытания на горючесть. Влияние толщины образца на регистрируемые характеристики // *Пожаровзрывобезопасность*. 2015. №1. С. 40–49.
  11. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Особенности испытаний авиационных материалов на пожароопасность. Часть 2. Испытания на горючесть – влияние продолжительности экспозиции пламенем горелки // *Пожаровзрывобезопасность*. 2015. №3. С. 13–24.
  12. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Особенности испытаний авиационных материалов на пожароопасность. Часть 3. Испытания на дымообразование – влияние толщины монолитного образца полимерного композиционного материала // *Пожаровзрывобезопасность*. 2015. №4. С. 7–23.
  13. Huang S.H., Liu P., Mokasdar A., Hou L. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2013. Vol. 67. P. 1191–1203. DOI: 10.1007/s00170-012-4558-5.
  14. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. Vol. 83. P. 389–405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2.
  15. Novakova-Marcincinova L., Kuric I. Basic and Advanced Materials for Fused Deposition Modeling Rapid Prototyping Technology // *Manuf. and Ind. Eng.* 2012. No. 11 (1). P. 24–27.
  16. Hill N., Haghi M. Deposition direction-dependent failure criteria for fused deposition modeling polycarbonate // *Rapid Prototyping Journal*. 2014. No. 20/3. P. 221–227. DOI: 10.1108/RPJ-04-2013-0039.
  17. Masood S.H., Song W.Q. Development of new metal/polymer materials for rapid tooling using Fused deposition modeling // *Materials and Design*. 2004. Vol. 25. P. 587–594. DOI: 10.1016/j.matdes.2004.02.009.
  18. Crococo D., De Agostinis M., Olmi G. Experimental characterization and analytical modelling of the mechanical behavior of fused deposition processed parts made of ABS-M30 // *Computational Materials Science*. 2013. Vol. 79. P. 506–518. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.06.041.
  19. Turner B., Strong R., Gold S. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling // *Rapid Prototyping Journal*. 2014. No. 20/3. P. 192–204. DOI: 10.1108/RPJ-01-2013-0012.
  20. Durgun I., Ertan R. Experimental investigation of FDM process for improvement of mechanical properties and production cost // *Rapid Prototyping Journal*. 2014. No. 20/3. P. 228–235. DOI: 10.1108/RPJ-10-2012-0091.
  21. Riddick J.C., Haile M.A., Wahlde R.V., Cole D.P., Bamiduro O., Johnson T.E. Fractographic analysis of tensile failure of acrylonitrile-butadiene-styrene fabricated by fused deposition modeling // *Additive Manufacturing*. 2016. Vol. 11. P. 49–59. DOI: 10.1016/j.addma.2016.03.007.
  22. Dul S., Fambri L., Pegoretti A. Fused deposition modelling with ABS–graphene nanocomposites // *Composites: Part A*. 2016. Vol. 85. P. 181–191. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.03.013.
  23. Domingo-Espin M., Puigoriol-Forcada J. M., Garcia-Granada A.-A., Llumà J., Borros S., Reyes G. Mechanical property characterization and simulation of fused deposition modeling Polycarbonate parts // *Materials & Design*. 2015. Vol. 83. P. 670–677. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.074.