

УДК 678.8

А.А. Пыхтин¹, А.Е. Сорокин¹, С.А. Ларионов¹, С.Л. Лонский¹

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ
МОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНЫХ ФИЛАМЕНТОВ ДЛЯ FDM-ПЕЧАТИ
НА ОСНОВЕ АБС-ПЛАСТИКА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-36-44

Приведены результаты исследования влияния нековалентных модификаторов на структуру и свойства полимерных филаментов для FDM-печати на основе АБС-пластика и углеродных наночастиц. Установлены зависимости характеристик нанокompозитов и филаментов на их основе от типа функционализации. Исследовано влияние концентрации углеродных нанотрубок на твердость, водопоглощение, электрическое сопротивление и прочность при срезе модифицированного полимерного филамента. Определены оптимальные рецептуры и технологические параметры FDM-печати темплейтов.

Ключевые слова: нанотехнология, аддитивные технологии, филамент, FDM-печать, углеродные нанотрубки, диспергатор, АБС-пластик, темплейт.

А.А. Pykhtin¹, А.Е. Sorokin¹, S.A. Larionov¹, S.L. Lonskii¹

**STUDY OF THE INFLUENCE OF NON-COVALENT
MODIFIERS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES
OF POLYMER FILAMENTS FOR FDM-PRINTING BASED
ON ABS-PLASTIC AND CARBON NANOPARTICLES**

The paper presents the results of a study of the effect of non-covalent modifiers on the structure and properties of polymer filaments for FDM-printing based on ABS-plastic and carbon nanoparticles. The dependences of the characteristics of nanocomposites and filaments based on them to the type of functionalization have been established. The effect of the concentration of CNTs on the hardness, water absorption, electrical resistance, and shear strength for modified polymer filament has been investigated. The optimal formulations and technological parameters of FDM-printing of templates have been determined.

Keywords: nanotechnology, additive technologies, filament, FDM-printing, carbon nanotubes, dispersant, ABS-plastic, template.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Полимерные материалы широко применяются в различных отраслях машиностроения, в том числе в авиационной и космической технике, автомобиле- и судостроении, атомной энергетике и медицине, благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных и технологических свойств. Эти материалы характеризуются высокими прочностными и деформационными характеристиками, низкой плотностью, стойкостью к различным видам химических и физических воздействий, хорошими диэлектрическими показателями, технологичностью и т. д. [1–5].

Традиционные технологии переработки полимерных материалов (литье под давлением, экструзия, прессование, вакуумное и автоклавное формование и др.) имеют ряд недостатков: необходимость наличия больших производственных площадей и подвода различных коммуникаций, применение дорогостоящей формующей оснастки, связанной с полимерным производством, высокие трудоемкость и энергопотребление, большое количество отходов и т. п.

Так, при разработке нового типа изделий требуется изготовление опытных образцов, или так называемых моделей-прототипов изделия, его отдельных деталей и узлов, в том числе для проведения испытаний, подтверждающих их работоспособность в предполагаемых условиях эксплуатации. Использование аддитивных технологий (АТ) в данном случае наиболее целесообразно с экономической точки зрения [6–10].

Аддитивные технологии (3D-печать) в настоящее время достаточно широко применяются для прототипирования (*rapid prototyping*), поскольку позволяют быстро изготовить трехмерные опытные образцы конструкции, которые затруднительно получить с применением традиционной технологии и проанализировать их свойства до начала внедрения в массовое производство [11–13]. С увеличением доли конечных изделий, изготовленных методами 3D-печати, возрастает потребность в использовании материалов с армирующими и/или функциональными наполнителями. При этом доля непрерывно армированных материалов [14, 15] значительно меньше доли материалов, модифицированных наночастицами.

Для модификации используют наполнители различной природы: углеродные нанотрубки (УНТ) [16–25], наноразмерные оксиды и порошки металлов [16], углеродные нановолокна [18, 19], технический углерод [25], рубленое углеродное, стеклянное, базальтовое, арамидное волокно и т. п. [26]. Немалый интерес представляют УНТ, поскольку они способны не только повышать прочностные характеристики материалов, но и помогают приобрести функциональные свойства (электропроводность, гидрофобность, поглощение электромагнитного излучения и т. п.). Кроме того, использование УНТ позволяет достичь порога перколяции при очень низкой концентрации наполнителя [26]. Однако введение УНТ в полимерную матрицу приводит к ухудшению ее перерабатываемости ввиду резкого повышения вязкости материала.

Филамент, модифицированный УНТ, в том числе может быть использован для создания методом послойного синтеза структур с заданным пространственным распределением активных компонентов, которое в свою очередь дает возможность регулировать электрофизические свойства материала [27, 28], обеспечивая улучшенную совместимость различных приборов и аппаратуры.

Цель данной работы – исследование влияния нековалентных модификаторов на структуру и свойства полимерных филаментов для 3D-печати по технологии послойного наложения (FDM-печати – Fused Deposition Modeling) на основе акрилонитрилбутадиенстирола (АБС) и углеродных наночастиц.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.15. «Высокопроизводительные аддитивные технологии изготовления деталей и изделий из термопластичных материалов функционального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1, 3].

Материалы и методы

В качестве полимерной матрицы использовали АБС марки 2525-31 производства ОАО «Пластик Узловая» (Россия). В качестве нанонаполнителей выбраны УНТ марки Таунит-М (нативные). Для нековалентной функционализации УНТ (нативных) использованы модификаторы (диспергаторы) Tego Dispers 690 (компания Evonik, Германия)

и МС-51 (ФГБУ «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова» РАН (ИСПМ РАН), Россия).

Характеристики АБС-пластика марки 2525-31:

Свойства	Значения свойств
Прочность при растяжении, МПа (при температуре 20 °С)	35,3
Относительное удлинение при разрыве, %	25,0
Температура размягчения по Вика, °С	96,0
Показатель текучести расплава, г (при температуре 220 °С и нагрузке 98 Н в течение 10 мин)	20,0

Характеристики исследуемых углеродных нанотрубок марки Таунит-М:

Свойства	Значения свойств
Внешний диаметр, нм	8–30
Внутренний диаметр, нм	5–15
Длина, мкм	≥20
Общее количество примесей, %:	
начальное	≤5
после очистки	≤1
Удельная поверхность, м ² /г	≥270
Насыпная плотность, г/см ³	0,025–0,06
Наличие функциональных групп	Отсутствуют

Нативные УНТ марки Таунит-М функционализировали диспергаторами марок Tego Dispers 690 и МС-51 в растворе АБС-пластика при воздействии ультразвукового излучения в процессе получения мастербатчей. Соотношение указанных диспергаторов во всех случаях составляло 30 % от массы нативных УНТ.

Диспергатор Tego Dispers 690 представляет собой полимерную высокоэффективную смачивающую и диспергирующую добавку для составов на основе органических растворителей, а диспергатор МС-51 – это разветвленный кремнийорганический сополимер с соотношением фторированных, фенильных и аминопропильных звеньев 1:1:1 соответственно, подходящий для диспергирования углеродсодержащих частиц в полимерных матрицах, синтезированный в ИСПМ РАН.

Для оценки влияния функционализации на свойства филаментов проведены исследования по определению твердости (по Шору в соответствии с ГОСТ 23677–79), водопоглощения (в соответствии с ГОСТ 4650–2014), удельного электрического сопротивления (в соответствии с ГОСТ 7229–76) и прочности в условиях срезающих напряжений (на испытательной машине Testometric 500) со скоростью испытания 100 мм/мин.

Измерение сопротивления образцов проводили на мультиметре Актаком АМ-1109. К торцам фрагмента филамента подсоединяли контактные клеммы, к которым подключали контакты прибора. Значения сопротивления, полученные экспериментальным путем, пересчитывали с учетом геометрической конфигурации каждого образца.

Определение твердости образцов нанокompозита проводили на приборе модели ИТ 5069 УХЛ 4.2.

Для FDM-печати образцов темплейтов из АБС-пластика и нанокompозитов на его основе использовали 3D-принтер Magnum Creative 2 PRO. Печать проводили при температуре сопла 240–260 °С путем сплошного заполнения с ориентацией нити между слоями ±45 градусов. Толщина слоя печати составляла 0,1 мм. В качестве основания

для печати использовали боросиликатное стекло с предварительно нанесенным растворным методом адгезивным слоем из пластика. В процессе печати основание нагревалось до температуры 90–100 °С.

Филаменты полимерных нанокомпозитов для FDM-печати получали смешением в расплаве АБС марки 2525-31 и УНТ. Смешение производили в лабораторном смесителе типа Brabender (СЛ/0.3-Z), полученные агломераты измельчали в молотковой дробилке Molot 200. Методом экструзии на линии Rheoskam (в состав линии входят: экструдер, охлаждающая ванна, намоточное устройство с измерительным модулем Zumbach ODAC 16 XY) изготовлены полимерные нити диаметром 1,75±0,15 мм. В процессе экструзии концентрация УНТ снижена до 5 % путем разбавления концентрата АБС-пластиком марки 2525-31.

Сколы образцов филаментов исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU (режим вторичных (SE) электронов). Поверхность сколов подвергали ионно-плазменному травлению на установке JFC-1100 (фирма Jeol), после чего напыляли слой золота толщиной ≤10 нм с помощью установки Q150R ES Quorum Technologies.

Результаты и обсуждение

При изготовлении полимерных нитей из композиций, содержащих в своем составе диспергаторы Tego Dispers 690 и МС-51, наблюдалось увеличение их хрупкости. Причем в случае с диспергатором МС-51 в процессе намотки на приемную катушку происходили многократные обрывы полученной нити. Кроме того, следует отметить, что композиция с таким диспергатором является низкотехнологичной и не обеспечивает получение непрерывной полимерной нити. Наиболее стабильную полимерную нить удастся получить при экструзии нанокомпозита на основе АБС-пластика, модифицированного нативными и функционализированными алкильными группами УНТ.

Характеристики исследованных филаментов на основе АБС, наполненных УНТ, приведены в таблице.

Основные характеристики филаментов на основе АБС и углеродных нанотрубок

Композиция	Твердость по Шору	Водопоглощение за сутки, %	Удельное электросопротивление, Ом·м	Температура стеклования, °С	Разрушающее напряжение при срезе, Н/мм ²
АБС	77	1,2	Диэлектрик	103,8	53,0
АБС + 1 УНТ*	80	1	4800,00	103,9	40,7
АБС + 2,5 УНТ	79	1,1	6900,00	103,5	47,9
АБС + 5 УНТ	79	1,2	1100,00	103,5	51,6
АБС + 1 УНТ + МС-51	78	1,1	2204626,00	103,9	51,3
АБС + 2,5 УНТ + МС-51	81	0,9	22252,00	103,8	47,3
АБС + 5 УНТ + МС-51	80	0,7	5983,00	103,6	49,8
АБС + 1 УНТ + Tego Dispers 690	78	0,9	517617,00	103,6	51,5
АБС + 2,5 УНТ + Tego Dispers 690	81	1,2	2908,00	103,5	40,0
АБС + 5 УНТ + Tego Dispers 690	81	1,3	1 457,00	103,4	48,3

* Количество УНТ дано в % (по массе).

При исследовании установлено, что введение нативных и нековалентно функционализированных УНТ увеличивает значение твердости по Шору на ~4 % (см. таблицу).

В случае с композицией «АБС + 2,5 % (по массе) УНТ (нативные)» наблюдается повышенное значение водопоглощения по сравнению с системами, содержащими 1 и 5 % (по массе) нативных нанотрубок. По-видимому, это связано с тем, что структура нанокompозита, содержащего 5,0 % (по массе) УНТ является более дефектной и пористой, что вызывает повышенное, по сравнению с другими исследованными образцами, водопоглощение.

При введении УНТ, модифицированного диспергатором Tego Dispers 690, происходит снижение данного показателя на 25 %, однако при дальнейшем увеличении их концентрации значения водопоглощения возрастают и приближаются к значениям, характерным для АБС-пластика. Применение диспергатора MC-51 в качестве модификатора позволяет снизить процент поглощенной воды на 0,1–0,5 %, что является весомым преимуществом для данного материала (см. таблицу). По-видимому, это связано с тем, что данные диспергаторы формируют так называемую «шубу», препятствующую контакту воды с поверхностью агломератов из нанотрубок.

Исследование электрофизических свойств филаментов, наполненных УНТ, показало, что с повышением их концентрации сопротивление образцов снижается. Это может быть вызвано образованием перколяционного контура при количестве УНТ ~2,5 % (по массе). Наименьшего значения электрического сопротивления удается достичь при введении в полимерную матрицу 5 % (по массе) нативных УНТ. Однако при введении 2,5 % (по массе) нефункционализированных нанотрубок происходит незначительное возрастание электрического сопротивления, которое связано с особенностями перестроения структуры. Данный эффект подробно описан в работе [29]. При рассмотрении и сравнении микроструктур исходного АБС-пластика и нанокompозитов на его основе (рис. 1) установлено, что при введении УНТ происходит изменение структуры материала с формированием крупных агломератов из нанотрубок (рис. 1, б–г). Следует отметить, что при увеличении концентрации нанонаполнителя происходит дальнейшее укрупнение морфологии нанокompозита.

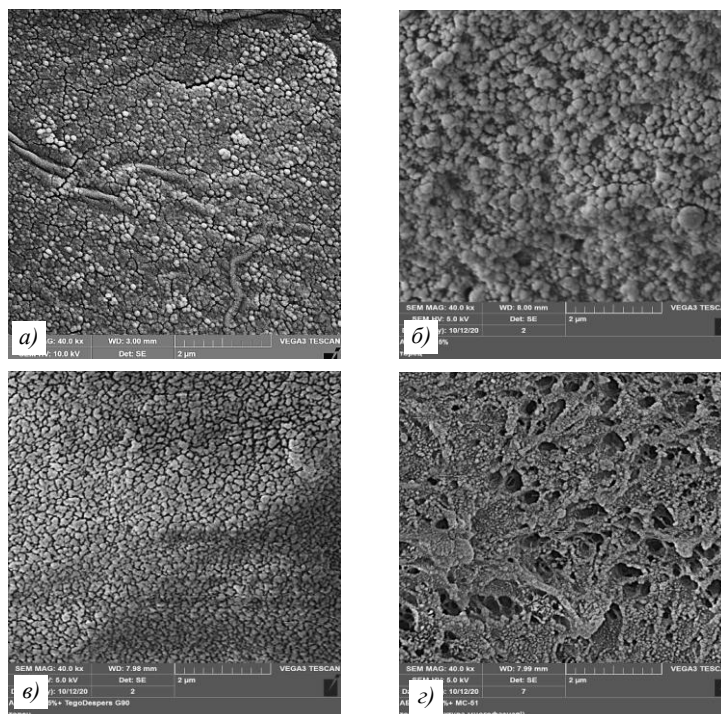


Рис. 1. Микроструктура ($\times 40000$) скола филамента на основе исходного АБС-пластика (а) и нанокompозитов на его основе в различных композициях: б – АБС + 5 % (по массе) УНТ (нативные); в – АБС + 5 % (по массе) УНТ + Tego Dispers 690; г – АБС + 5 % (по массе) УНТ + MC-51

Использование УНТ, модифицированных диспергатором Tego Dispers 690, позволяет нивелировать влияние структурообразующих факторов на электропроводность нанокompозита и достигать значительно меньших значений сопротивления (в ~ 2 раза меньше по сравнению с использованием нативных УНТ).

Введение УНТ в концентрационном интервале от 1 до 5 % (по массе) приводит к снижению прочности при срезе относительно значений для исходного пластика: на 2,5–25 % – при введении нативных УНТ; на 3–10 % – диспергатора MC-51; на 3–25 % – диспергатора Tego Dispers 690. Следует также отметить, что зависимости изменения прочности от концентрации УНТ имеют экстремальный характер с типичным минимумом при 1 % (по массе) нативных и ковалентно функционализированных нанотрубок и при 2,5 % (по массе) УНТ, модифицированных диспергаторами MC-51 и Tego Dispers 690.

По-видимому, это связано с особенностями фазовой перестройки полимерных нанокompозитов. В работе [30] показано, что в зависимости от размера, формы, природы наночастиц и агломератов из них происходит экстремальное изменение физико-механических характеристик при различных концентрациях. Таким образом, можно сделать вывод, что фазовой перестройки нанокompозита достигают при введении нативных и ковалентно функционализированных УНТ в меньшей концентрации (1 % (по массе)), чем нековалентно функционализированных УНТ (2,5 % (по массе)).

В ходе исследования показано, что введение нативных и нековалентно модифицированных УНТ не приводит к изменению температуры стеклования нанокompозита на основе АБС-пластика.

Введение нативных УНТ в полимерную матрицу приводит к снижению прочности при срезе на ~ 23 %, при увеличении концентрации УНТ в системе значение разрушающего напряжения выходит на уровень, характерный для ненаполненного АБС-пластика. Углеродные нанотрубки, модифицированные диспергатором MC-51, плавно снижают прочностные характеристики исследуемых филаментов. При использовании в качестве функционализирующей добавки диспергатора Tego Dispers 690 происходит снижение прочности при срезе термопластичного филамента с явно выраженным минимумом при 2,5 % (по массе) (снижение на 14 % относительно АБС-пластика). По-видимому, это связано с высокой дефектностью и повышенной пористостью данной композиции.

Из полученных филаментов (на основе немодифицированного и наномодифицированного АБС-пластика) отпечатаны темплейты разных геометрических конфигураций по FDM-технологии. Образцы темплейтов различной топологии представлены на рис. 2.

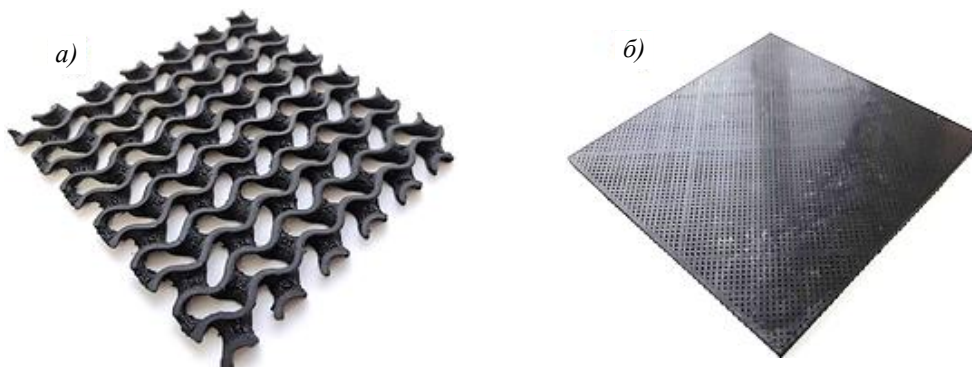


Рис. 2. Образцы темплейтов различной топологии (*a* – крупноячеистая сложная сетка; *б* – мелкоячеистая сетка), изготовленные из АБС-пластика марки 2525-31 и модифицированные УНТ с помощью 3D-принтера Magnum Creative 2 PRO по FDM-технологии

При выбранных параметрах печати (температура сопла 240–260 °С, схема укладки полимерных нитей ± 45 градусов, толщина слоя печати 0,1 мм, температура стола 90–100 °С) образцов из филамента на основе нанокompозита, модифицированного нативными УНТ, удается добиться высоких значений таких характеристик, как размеростабильность и монолитность заполнения детали; отсутствуют расслоения, что свидетельствует о высокой адгезии материала к подложке. При послойном синтезе образцов из композиций, наполненных модифицированными УНТ, установлено, что при нековалентной функционализации (Tego Dispers 690 и МС-51) наблюдается забивание сопла, а также обрывы расплава полимерной нити, вследствие чего у изготовленных темплейтов появляются дефекты.

Заключения

При введении нативных УНТ в полимерную матрицу происходит укрупнение ее структуры (рис. 1, б) по сравнению с АБС-пластиком (рис. 1, а). Распределение углеродсодержащих наночастиц равномерное, структура близка к гомогенной. При функционализации УНТ диспергатором Tego Dispers 690 происходит изменение формы флуктуаций плотности структуры (рис. 1, в) – от сферической к многоугольной. По-видимому, это связано с компактификацией агломератов УНТ.

При введении УНТ, модифицированных МС-51 (рис. 1, г), происходит четко выраженное фазовое разделение и формирование «квазикаркасных» структур, похожие процессы описаны в работах [31, 32]. Подобная компактификация фазы УНТ снижает пористость нанокompозита, что подтверждается самым низким значением водопоглощения: 0,7 против 1,1 % для немодифицированного АБС-пластика. В то же время подобная структура приводит к охрупчиванию материала, поскольку благодаря формированию «оболочки» из диспергатора МС-51 вокруг «квазикластеров» из УНТ нарушается взаимодействие на границе раздела фаз «полимер–углеродные нанотрубки». Как известно [30, 33, 34], для эффективного предотвращения роста трещин в полимерном композите необходимо формирование межфазных слоев между агломератами наночастиц/частицами и полимерной матрицей, которые выступают в качестве зон дилатации при образовании трещин серебра (*crazing*). Пленка из модификатора МС-51 не позволяет формироваться «тяжам» из макромолекул АБС-пластика, и разрушение материала имеет хрупкий, а не вязкий характер.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-03-00371.

Библиографический список

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., Семенова Л.В., Петрова Г.Н. и др. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 10. С. 61.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
4. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М., Сорокин А.Е., Юрков Г.Ю. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений // Труды ВИАМ. 2017. № 12 (60). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5.

5. Сорокин А.Е., Платонов М.М., Ларионов С.А. Селективное лазерное сплавление полимерных композиций на основе полиамида 12 // Труды ВИАМ. 2017. № 9 (57). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-5-5.
6. Кирин Б.С., Лонский С.Л., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Материалы для 3D-печати на основе полиэфирэфиркетонов // Труды ВИАМ. 2019. № 4 (76). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-21-29.
7. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России // Сборник научно-информационных материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
8. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2016. Vol. 83. P. 389–405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2.
9. Lobanov M.V., Voronov V.A., Kondrat'ev S.A., Govorov V.A., Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Belyaev A.A., Medvedev P.N., Lebedeva Yu.E., Sorokin A.E. Preparation of submicron Ca-Cu₃Ti₄O₁₂ dispersions and filled epoxy compositions based on them // Inorganic Materials. 2019. Vol. 55. No. 8. P. 856–863.
10. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Сорокин А.Е., Сапего Ю.А. Современные способы переработки термопластов // Труды ВИАМ. 2017. № 11 (59). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-7-7.
11. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. № 2 (11). С. 52–55.
12. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. № 1. С. 2–6.
13. Schmid M., Kleijnen R., Vetterli M. et al. Influence of the Origin of Polyamide 12 Powder on the Laser Sintering Process and Laser Sintered Parts // Applied Sciences. 2017. Vol. 7. P. 462.
14. Turnkey continuous fiber 3D printing solutions for producing anisoprinted composite parts. Stronger, lighter and cheaper than metal or non-optimal composites // Anisoprint: офиц. сайт. URL: <https://anisoprint.com/solutions> (дата обращения: 28.06.2021).
15. The backbone of aluminum-strength composite parts // Markforged: офиц. сайт. URL: <https://markforged.com/materials/continuous-fibers/continuous-carbon-fiber> (дата обращения: 28.06.2021).
16. Liu Z., Lei Q., Xing S. et al. Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM // Journal of Materials Research and Technology. 2019. Vol. 8. No. 5. P. 3741–3751. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.06.034.
17. Heidari-Rarani M., Rafiee-Afarani M., Zahedi A.M. Mechanical characterization of FDM 3D printing of continuous carbon fiber reinforced PLA composites // Composites. Part B. 2019. Vol. 175. P. 1–8.
18. Moumen A., Tarfaoui M., Lafdi K. Additive manufacturing of polymer composites: Processing and modeling approaches // Composites. Part B. 2019. Vol. 171. P. 166–182.
19. Popescu D., Zapciu A., Amza C. et al. FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review // Polymer Testing. 2018. Vol. 69. P. 157–166.
20. Yang L., Lia Sh., Zhou X. et al. Effects of carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electrical properties of PLA/CNT printed parts in the FDM process // Synthetic Metals. 2019. Vol. 253. P. 122–130.
21. Dawoud M., Taha I., Ebeid S.J. Strain sensing behaviour of 3D printed carbon black filled ABS // Journal of Manufacturing Processes. 2018. Vol. 35. P. 337–342.
22. Mahfuza H., Adnan A., Rangari V.K. et al. Enhancement of strength and stiffness of Nylon 6 filaments through carbon nanotubes reinforcement // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 88. No. 8. P. 083119.
23. Luo J., Krause B., Pötschke P. Melt-mixed thermoplastic composites containing carbon nanotubes for thermoelectric applications // AIMS Materials Science. 2016. Vol. 3. No. 3. P. 1107–1116.
24. Vijayan R., Ghazinezami A., Taklimi S.R. et al. The geometrical advantages of helical carbon nanotubes for high-performance multifunctional polymeric nanocomposites // Composites. Part B. 2019. Vol. 156. P. 28–42.

25. Mansurova I.A., Isupova O.Y., Burkov A.A. et al. Functionalization of 1d carbon nanostructures by components of curing system and their influence on the properties of the vulcanizates // *Nanotechnologies in Russia*. 2016. Vol. 11. P. 603–609.
26. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A. et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube epoxy composites // *Polymer*. 2003. Vol. 44. No. 19. P. 5893–5899.
27. Лобанов М.В., Воронов В.А., Ларионов С.А. и др. Новый метод получения анизотропных двуматричных материалов с контролируемым пространственным распределением наполнителей с использованием 3D-печати // *Труды IV Всерос. конф. «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»*. М.: ВИАМ, 2018. С. 213–233.
28. Wang J., Zhou H., Zhuang J., Liu Q. Influence of spatial configurations on electromagnetic interference shielding of ordered mesoporous carbon/ordered mesoporous silica/silica composites // *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3. P. 3252.
29. Сорокин А.Е., Пыхтин А.А., Ларионов С.А. и др. Структура и свойства УНТ модифицированных филаментов на основе АБС-пластика // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2020. № 4. С. 1–16.
30. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси: пер. с англ. / под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: *Научные основы и технологии*, 2009. Т. II: *Функциональные свойства*. 606 с.
31. Соловьянчик Л.В., Шашкеев К.А., Солдатов М.А. Способ управления электропроводящими свойствами полимерной композиции // *Вестник Московского авиационного института*. 2017. Т. 24. № 4. С. 184–194.
32. Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Мараховский П.С., Солдатов М.А. Новый подход для придания ПКМ функциональных свойств // *Труды ВИАМ*. 2017. № 4. (52). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-5-5.
33. Ayewah D., Davis D., Krishnamoorti R. et al. A surfactant dispersed SWCNT-polystyrene composite characterized for electrical and mechanical properties // *Composites. Part A*. 2010. Vol. 41. No. 7. P. 842–849.
34. Кулезнев В.Н. *Смеси и сплавы полимеров*. СПб.: *Научные основы и технологии*, 2013. 216 с.