

УДК 678.8

С.В. Кондрашов<sup>1</sup>, А.А. Пыхтин<sup>1</sup>, С.А. Ларионов<sup>1</sup>

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ СПОСОБОМ FDM-ПЕЧАТИ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-44-57

*Представлен обзор исследований, проведенных в области получения функциональных материалов способом FDM-печати. Приведены данные о влиянии типа полимерной матрицы, состава наполнителя, технологических режимов FDM-печати на функциональные и физико-механические свойства композитов. Показано, что технология послойной печати расплавом позволяет получить полимерные материалы с электропроводностью от  $10^{-2}$  до  $1,4 \cdot 10^5$  См/м, с коэффициентом теплопроводности до 0,9 Вт/(м·К), а также изготавливать магнетопласты. Отмечено, что для получения высокого уровня функциональных свойств требуется использовать полимерные матрицы с концентрацией функционального наполнителя 5–75% (по массе), что неизбежно приводит к существенному изменению физико-механических свойств материала. Намечены возможные направления дальнейших исследований в данной области.*

**Ключевые слова:** аддитивные технологии, FDM-печать, электропроводность, теплопроводность, магнитные свойства, углеродные наноматериалы, полилактид, АБС-пластик.

S.V. Kondrashov<sup>1</sup>, A.A. Pykhtin<sup>1</sup>, S.A. Larionov<sup>1</sup>

## FDM-PRINTED FUNCTIONAL MATERIALS (review)

*The paper provides an overview of studies carried out in the field of obtaining functional materials the FDM printing method. Data on the influence of the type of polymer matrix, filler composition, and FDM printing technological modes on the functional and physical-mechanical properties of composites are presented. It is shown that the technology of layer-by-layer hot-melt printing makes it possible to obtain polymeric materials with electrical conductivity from  $10^{-2}$  to  $1.4 \cdot 10^5$  S/m, to increase the thermal conductivity to 0.9 W/(m·K), and to manufacture magnetoplastics. It is noted that to obtain a high level of functional properties, it is required to use polymer matrices with a degree of filling of 5–75 wt %, which inevitably leads to a significant change in the physical and mechanical properties and heat resistance of the material. Possible directions for further research in this area are indicated.*

**Keywords:** additive technologies, FDM printing, electrical conductivity, thermal conductivity, magnetic properties, carbon nanomaterial, PLA ABS.

---

<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

Развитие аддитивных технологий (АТ) и промышленного «интернета вещей» является одним из ключевых факторов, который будет определять переход к концепции «Индустрия 4.0». Необходимо отметить, что полная реализация идей данной концепции требует не только совершенствования этих технологий по отдельности, но и их синергетического функционирования [1–3].

В частности, «интернет вещей» предполагает наличие связей между различными устройствами и центром, в котором эти устройства будут производиться по мере необходимости (выработка ресурса, воздействие эксплуатационных нагрузок, превышающих расчетные). Для обеспечения такой связи устройство или деталь, входящая в его состав, должны иметь встроенные датчики, которые будут производить мониторинг параметров функционального состояния и передавать необходимую информацию. Поскольку в недалеком будущем большинство деталей и устройств планируется изготавливать с использованием АТ, то данная технология должна предусматривать возможность интегрирования сенсоров, элементов электроники и антенн в изделие в ходе единого технологического цикла его изготовления. В основе такого подхода должна лежать разработка совершенно новых «умных» материалов, которые совмещают высокий уровень физико-механических свойств с набором функциональных характеристик, которые ранее были им не свойственны [4–8].

На основе таких материалов могут быть реализованы сенсоры перемещения, температуры, давления, действующих механических сил, скорости вращения. Разработанные технологии позволяют изготавливать активный элемент и преобразователь датчика в едином технологическом цикле, что существенно упрощает и удешевляет процесс производства [9].

Цель данного обзора – анализ научно-технической литературы для определения уровня возможностей АТ при решении задач, которые возникают при необходимости перехода к новому технологическому укладу.

В обзоре рассматривается лишь одна разновидность АТ – FDM-технология 3D-печати, в которой для изготовления деталей используют термопластичные полимеры и композиты на их основе.

Технология FDM (Fusing Deposition Modeling) [10–12] предполагает последовательную послойную укладку дорожек (нитей) расплавленного термопластичного материала, который подается через сопло, движущееся по определенному алгоритму. Филамент (исходный материал в виде прутка) поступает в сопловую головку с помощью подающих роликов. Печатающая головка в соответствии с заданной программой перемещается по двум координатам в горизонтальной плоскости, оставляя след в виде затвердевшей нити (дорожки). После печати контура и заполнения очередного слоя рабочий стол или печатающая головка перемещаются по вертикали, и начинается процесс печати следующего слоя. Процесс повторяется до окончательного построения детали. Изменяя настройки FDM-принтера, возможно регулировать толщину наносимого слоя, ориентацию нитей расплава, тип и степень заполнения тела детали полимерными нитями, задавать степень ориентации макромолекул в дорожке. Используя различные типы исходных полимерных матриц и наполнителей, с помощью FDM-технологии возможно производить изделия с широким набором физико-механических и функциональных свойств. Кроме того, применяя принтер с рядом сопловых насадок, можно изготавливать изделие из двух или более различных материалов в едином технологическом цикле.

Таким образом, в настоящее время FDM-печать является одной из наиболее перспективных технологий изготовления деталей, обладающих функциональными свойствами, из термопластичных полимерных материалов и композитов на их основе.

### **Электропроводящие композиты**

Первым этапом при разработке сенсоров, которые могут быть изготовлены способом FDM-печати, является придание полимерным материалам комплекса функциональных свойств. Функциональные полимерные материалы, как правило, представляют собой композиты, полимерная матрица которых содержит наполнитель, обеспечивающий заданный уровень необходимых свойств (электро- и теплопроводность, магнитные

свойства и т. д.). При разработке таких материалов следует учитывать, что в ряде случаев введение наполнителя приводит к изменению надмолекулярной структуры полимера [13], в особенности это касается углеродных нанотрубок, которые являются наиболее распространенным наноразмерным наполнителем для придания полимерной матрице электропроводящих свойств [14, 15].

Авторы работы [16] исследовали физико-механические, электрофизические и технологические свойства образцов нанокompозита на основе АБС-пластика и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), изготовленного способом FDM-печати. Для получения образцов использована двухстадийная схема изготовления композита (рис. 1).

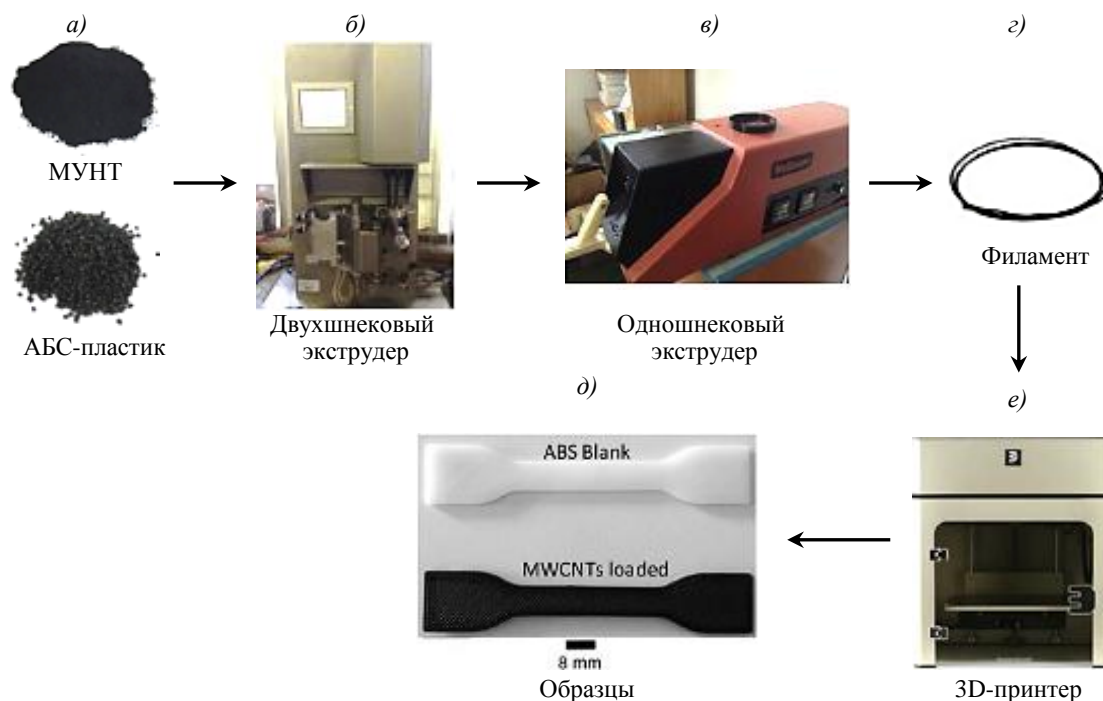


Рис. 1. Технологическая схема получения электропроводящего композита способом FDM-печати [16]

На первом этапе гранулы АБС-пластика и МУНТ совмещали в двухшнековом экструдере. Из полученного экструдата получали филамент диаметром 1,7 мм, а затем с помощью 3D-принтера изготавливали исследуемые образцы. В настоящее время такая схема используется в большинстве известных работ.

На рис. 2 показаны зависимости предела прочности, модуля упругости, относительного удлинения при растяжении и электропроводящих свойств от концентрации МУНТ, которые были получены в работе [16].

Видно, что при увеличении концентрации МУНТ в композите величина прочности проходит через локальный минимум (1% (по массе)), повышается и достигает максимума при 7% (по массе), а затем уменьшается. При этом повышение прочности связано не только с увеличением модуля упругости, но также и относительного удлинения. Кроме того, электропроводность композита при ориентации дорожек расплава [0°, 90°] при концентрации 7% (по массе) МУНТ оказывается меньше, чем для концентрации наполнителя 5% (по массе), что нарушает перколяционную зависимость электропроводности от концентрации электропроводящего наполнителя [17, 18]. Аналогичные зависимости прочности и удельного сопротивления от концентрации нанотрубок отмечены авторами работы [19] при исследовании филамента АБС-пластик+МУНТ.

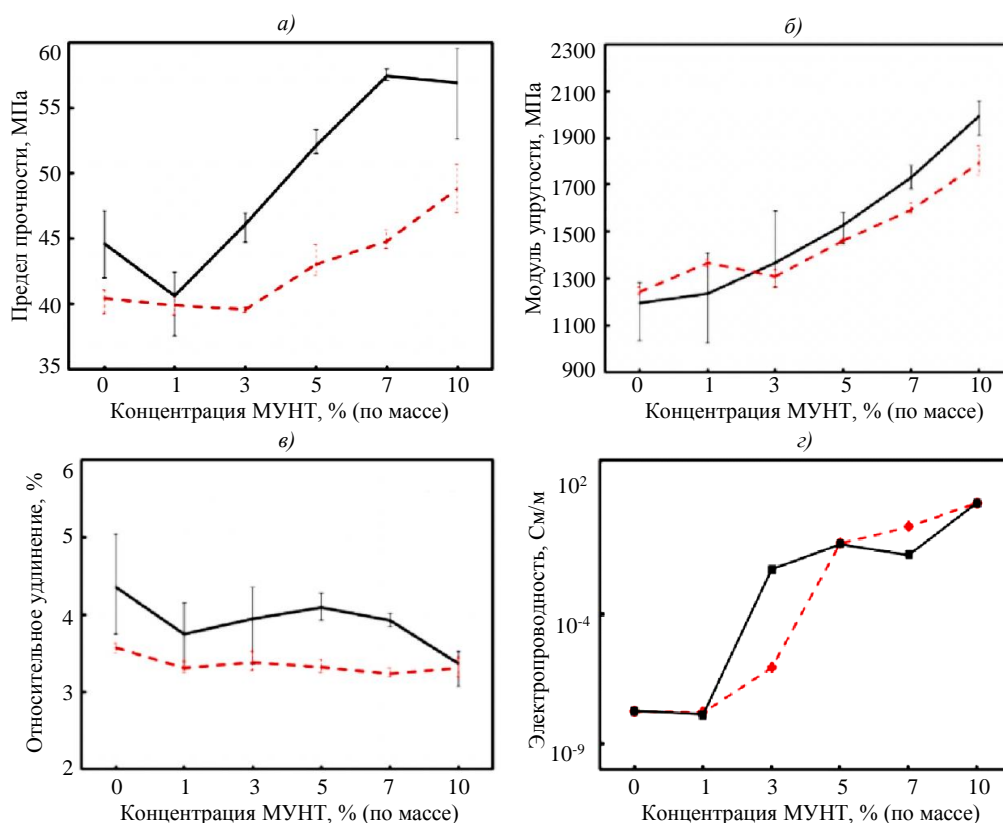


Рис. 2. Зависимости предела прочности, модуля упругости, относительного удлинения при растяжении и электропроводности композита от концентрации МУНТ для ориентации нити расплава [0°, 90°] (—) и [±45°] (- - -) [16]

Необходимо отметить, что данные зависимости (в области концентраций до 7% (по массе) МУНТ) отличаются от закономерностей, полученных ранее для нанокомпозитов АБС-пластик+МУНТ, изготовленных способом литья под давлением [20, 21]. Вероятно, данный эффект связан с различными условиями формирования структуры композита и проводящих сетей из МУНТ при их изготовлении разными способами (скорость охлаждения, ориентация макромолекул полимерной матрицы и МУНТ, глубина протекания ориентационных процессов) [22, 23].

Достигнутая в работе [16] величина электропроводности составила  $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$  См/м при концентрациях 5–7% (по массе) МУНТ. Отмечено также существенное падение величины показателя текучести расплава при увеличении концентрации МУНТ.

Одним из наиболее распространенных материалов для FDM-печати является полилактид (ПЛА). Авторы работы [24] показали, что введение в матрицу до 6% (по массе) МУНТ приводит к монотонному росту предела прочности, который при максимальной концентрации наполнителя на 30% превышает предел прочности исходного материала. Упрочнение связано с увеличением модуля упругости на фоне уменьшения относительного удлинения с 6,8 до 4,8%.

На рис. 3 представлены ДСК-кривые повторного прогрева нанокомпозитов ПЛА/МУНТ с различной концентрацией наполнителя. Видно, что введение 8% (по массе) МУНТ увеличивает температуру стеклования нанокомпозита по сравнению с немодифицированным ПЛА с 57 до 61 °С и температуру плавления – со 151 до 172 °С, что свидетельствует о сильном взаимодействии углеродных нанотрубок с матрицей. Изменение формы пиков означает изменение механизма процесса кристаллизации в присутствии МУНТ.

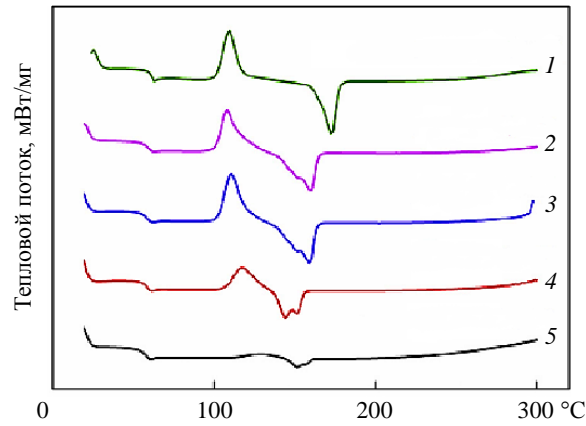


Рис. 3. ДСК-кривые нанокompозита ПЛА/МУНТ [24] с различным содержанием МУНТ, % (по массе): 8 (1), 6 (2), 4 (3), 2 (4), 0 (5)

В работе [24] также проведено исследование влияния технологических параметров процесса печати на величину поверхностного сопротивления (рис. 4). Показано, что уменьшение скорости движения сопла, а также увеличение температуры расплава и толщины слоя приводит к увеличению электропроводности, что связано как с более высокой степенью консолидации соседних дорожек, так и с морфологическими особенностями распределения нанонаполнителя по объему композита (рис. 5).

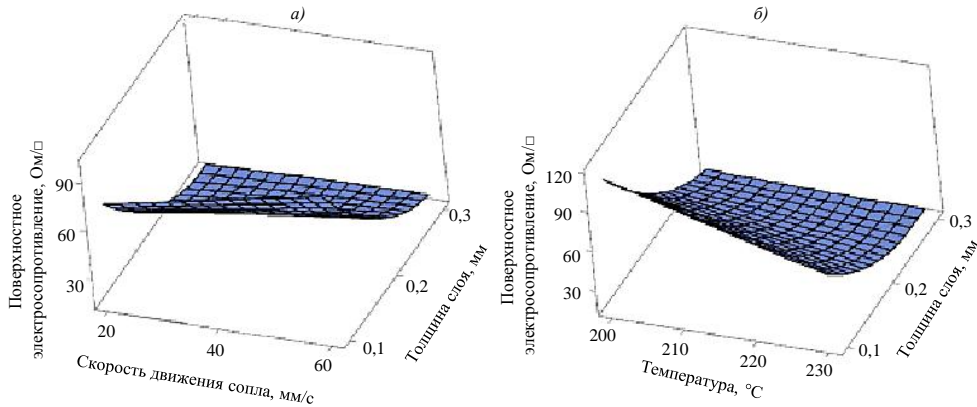


Рис. 4. Зависимость поверхностного электросопротивления от технологического режима получения образца [24]

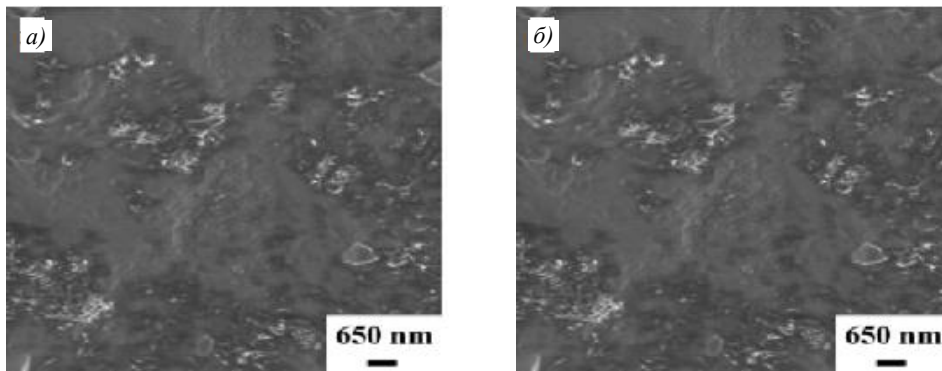


Рис. 5. Микрофотографии распределения МУНТ при скорости движения сопла 60 (а) и 20 мм/с (б) [24]

Максимальная величина электропроводности нанокompозита ПЛА/МУНТ, изготовленного способом FDM-печати, достигнутая в работе [25], составила  $(6,5\text{--}9,4) \cdot 10^{-1}$  См/м. Полученный результат совпадает с данными, которые получены в работе [26]. Следует отметить, что электропроводящие свойства такого композита существенно уступают проводимости пленок нанокompозита аналогичного состава, полученного из дисперсии ПЛА/МУНТ в дихлорметане: 50 См/м (для 8% (по массе) МУНТ) [27] и 17 См/м (для 40% (по массе) МУНТ) [28]. Использование в качестве модификатора графена или смеси графена и МУНТ приводит к снижению электропроводности с 1,68 См/м (для МУНТ) до 0,2 См/м (для графена или смеси графена с МУНТ) при одинаковых концентрациях нанонаполнителя [29].

Авторы работы [30] использовали в качестве матрицы полибутилентерефталат (ПБТ), который модифицировали углеродными нанотрубками и графеном. Перед смешением в двухшнековом экструдере гранулы ПБТ подвергали совместной ультразвуковой обработке с нанонаполнителем в изопропанолe, что, по мнению авторов статьи, обеспечило эффективную дезагрегацию наночастиц. Аналогично материалу ПЛА, модификация МУНТ и графеном гранул ПБТ приводит к увеличению их температур стеклования и плавления. Зависимость степени кристалличности от концентрации нанонаполнителя оказалась немонотонной. Для МУНТ и графена максимум степени кристалличности достигался при концентрациях 1,5 и 4,5% (объемн.) соответственно. Электропроводность нанокompозита ПБТ/МУНТ составляла 20 См/м при концентрации МУНТ 4% (объемн.). Замена МУНТ на графен приводила к увеличению порога перколяции и снижению электропроводности до уровня 1,1 См/м при концентрации наполнителя 8% (объемн.).

Крайне необычной является зависимость физико-механических свойств нанокompозита «термопластичный полиимид/МУНТ» [31]. С увеличением концентрации МУНТ до 9% (по массе) предел прочности при изгибе нанопластика монотонно уменьшается с 91 до 43 МПа. Одновременно растет величина равновесного водопоглощения с 0,5 до 0,8%. Возможной причиной наблюдаемых эффектов авторы статьи считают наличие в матрице агрегатов из УНТ, которые приводят к возникновению внутренних напряжений. Величины электропроводности филамента и пластины, изготовленной способом FDM-печати, составляли 0,12 и 0,003 См/м соответственно.

Авторы работы [32] использовали иную схему приготовления филамента. На первом этапе совмещение электропроводящего наполнителя (графена) с матрицей (АБС) происходило в растворе с последующим испарением растворителя (ацетон), сушкой и измельчением нанокompозита. Полученный продукт экструдировали в филамент и использовали для FDM-печати образцов. Сравнительный анализ работ [32, 33], авторы которых исследовали электропроводящие свойства АБС-пластика, модифицированного графеном по различным схемам приготовления филамента, показывает, что использование приведенной ранее схемы позволяет увеличить электропроводность нанокompозита в 10–30 раз.

Выбор в качестве наполнителя электропроводящей сажи (СВ) позволил получить авторам работы [34] электропроводящий композит на основе поликапролактона с электропроводностью до 0,1 См/м при концентрации наполнителя 15% (по массе). В дальнейшем композит использовали для изготовления гибких сенсоров. Дорожка, изготовленная способом FDM-печати из нанокompозита «полипропилен/СВ (40% (по массе))», имела уровень удельной электропроводности  $5 \cdot 10^2$  См/м [35].

Таким образом, использование в качестве наполнителя углеродсодержащих наночастиц различного строения позволяет в зависимости от концентрации функционального наполнителя, типа полимерной матрицы и режима FDM-печати получать

изделия с уровнем электропроводности  $10^{-3}$ – $10^2$  См/м. Для получения более высоких значений используют металлсодержащие наполнители.

Авторы работы [36] в качестве наполнителя использовали медные нанопроволоки, покрытые слоем серебра. Диаметр нанопроволоки составлял  $240 \pm 95$  нм, длина  $45 \pm 15$  мкм. Нанопроволоку совмещали с полимерной матрицей в дихлорметане. После удаления растворителя композит дробили и экструдировали филамент с помощью одношнекового экструдера. Филамент, содержащий 12% (объемн.) наполнителя в поликапролактоне, имел электропроводность  $5 \cdot 10^4$  См/м. Следует отметить, что для изготовления металлсодержащих филаментов большинство авторов статей используют схему, описанную в работе [32].

Оригинальный способ получения металлнаполненного композита описан в работе [37]. В качестве наполнителя полиэтилена и полиамида 6 авторы использовали микрочастицы никеля и сплав  $\text{Sn}_{95}\text{Ag}_4\text{Cu}_1$  в пропорции 2:3 по массе. Частицы никеля предотвращали коалесценцию металлического расплава и создавали вместе с ним электропроводящую сеть, распределенную по объему композита. Для получения филамента применяли одношнековый экструдер, в который подавали компоненты в необходимом соотношении. Температура переработки составляла 220–240 °С. Порог перколяции составил 20% (объемн.). При концентрации наполнителя 30% (по массе) электропроводность композита на основе полиамида 6 составила  $3,1 \cdot 10^4$  См/м.

В настоящее время наибольшую электропроводность отпечатанного способом FDM элемента достигли авторы работы [38], которые использовали в качестве наполнителя для поливинилбутираля серебряные чешуйки. Величина электропроводности составила  $1,4 \cdot 10^5$  См/м при концентрации наполнителя 11% (объемн.).

Таким образом, уровень существующих технологий позволяет получать способом FDM-печати электропроводящие материалы с широким диапазоном электропроводности – от  $10^{-2}$  до  $1,4 \cdot 10^5$  См/м. На основе таких материалов способом 3D-печати могут изготавливаться различные сенсоры для мониторинга перемещений, ускорения, емкости, температуры, а также элементы гибкой электроники, корпуса для защиты радиоэлектронных приборов от воздействия электромагнитного излучения. Как следует из приведенных результатов, достижение высокого уровня электропроводящих свойств связано с использованием высоконаполненных матриц, что приводит к существенному изменению свойств полимерного материала. Возможно использование в качестве филаментов полимерных систем с сегрегированными фазами [39], в которых функциональные частицы локализованы в какой-либо одной фазе (либо на их границе), позволит снизить концентрацию наполнителя при сохранении необходимой величины электропроводности.

### Магнитопласты, полученные способом FDM-печати

В настоящее время на рынке имеется продукт, позволяющий изготовить композит с магнитными свойствами способом FDM-печати, – Proto-Pasta Rustable Magnetic Iron PLA 3D Printing Filament [40]. Материал представляет собой ПЛА, который наполнен частицами железа.

Авторы работы [41] исследовали магнитные свойства филамента, который изготовлен из этого продукта, и показали, что величина намагниченности насыщения ( $J_s$ )\*

\* Намагниченность насыщения ( $J_s$ ) – намагниченность магнитного материала в поле магнитного насыщения; фундаментальная характеристика магнитного материала, является параметром, зависящим от состава и распределения ионов в кристаллической решетке магнетика. Намагниченность  $J$  – векторная физическая величина, характеризующая магнитное состояние макроскопического физического тела; определяется как магнитный момент единицы объема вещества. Размерность намагниченности: А/м (в системе СИ) или эме (электромагнитные единицы в системе СГС или эрг/Гс/см<sup>3</sup>) [42].

филамента составляет 66,69 эме/г. Микроскопические исследования показали, что частицы равномерно распределены по объему композита, а их средний диаметр составляет 40 мкм (рис. 6). Полученная величина намагниченности композита оказывается меньше, чем для железа ( $J_s=218$  эме/г), и близка к значению для никеля ( $J_s=58$  эме/г).

Из филамента напечатан сердечник трансформатора и проведено сравнительное исследование его свойств с магнитопроводом из феррита (рис. 6). В отличие от стандартного сердечника в магнитном композите насыщение не наступает.

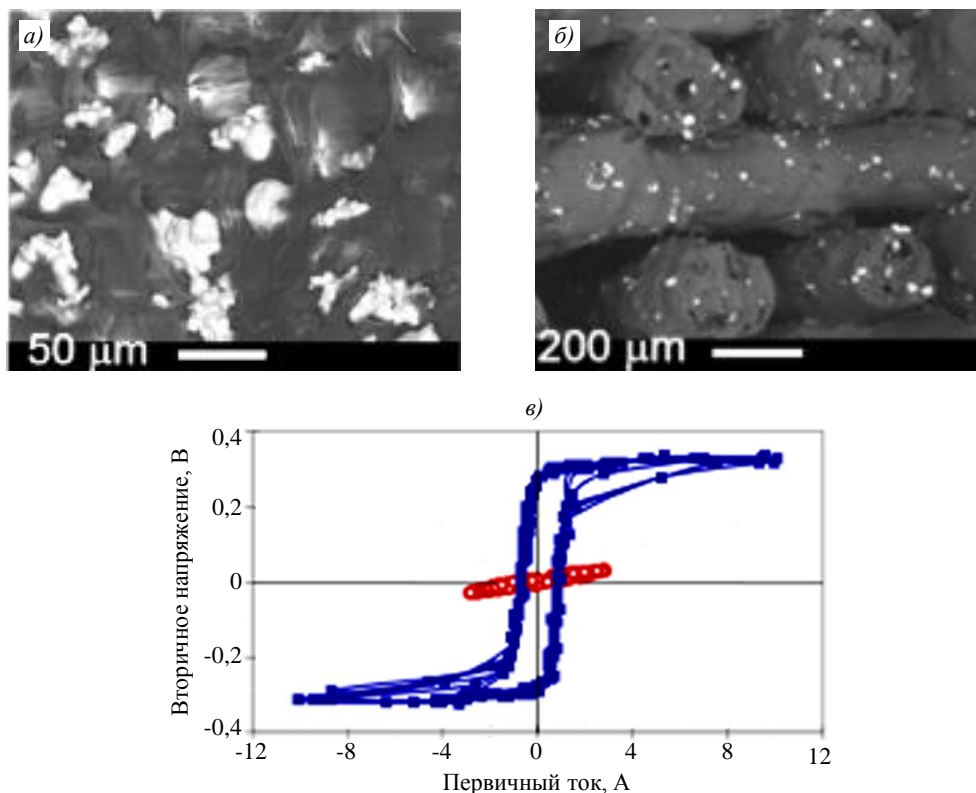


Рис. 6. Микроструктура магнитопласта при различных увеличениях (а, б) и характеристики трансформаторов (в) со стандартным сердечником (—) и сердечником из магнитопласта (—) [41]

Установлено также, что магнитные свойства трансформатора определяются лишь степенью заполнения детали и практически не зависят от типа заполнения и ориентации нитей расплава.

Частицы металла существенно изменяют физико-механические свойства композита. Так, по данным, полученным в работе [43], при введении в АБС-пластик микрочастиц нержавеющей стали прочность композита уменьшилась на 60% (с 32,5 до 12,5 МПа), при этом его модуль упругости зависел от концентрации наполнителя нелинейно: сначала его величина уменьшилась на 50% (при 10% (по массе) наполнителя), а затем постепенно увеличивалась при увеличении степени наполнения. Вязкость расплава высоконаполненного композита возросла с 1,22 до 4,02 кПа·с. При этом композит со степенью наполнения 40% (по массе) после намагничивания обеспечивал величину магнитной индукции 15,6 мТл.

Возможность создания дешевого постоянного магнита, изготовленного способом FDM-печати, исследована авторами работы [44], которые в качестве наполнителя использовали состав MnAlC. Частицы наполнителя получали способом атомной металлизации

с последующим отжигом, а затем совмещали с полиэтиленом в горячем толуоле при температуре 80 °С. При этом удалось достичь степени наполнения до 86,5% (по массе). После испарения толуола и сушки композит экструдировали в филамент диаметром 1,7 мм. Исследования магнитных свойств показали, что после экструзии намагниченность уменьшается с 30,6 до 25,5 эме/г. Уменьшение доли наполнителя с 86,5 до 63,1% (по массе) приводило к снижению величины намагниченности до 18,4 эме/г.

Авторы работ [45, 46] использовали уникальную возможность технологии FDM-печати для получения магнитопласта с заданным пространственным распределением магнитного поля по длине образца. В качестве наполнителя использован состав NdPrFeCoTiZrB. Частицы композита диаметром  $45 \pm 20$  мкм смешивали в двухшнековом экструдере с полиамидом 12 с последующей экструзией филамента для FDM-печати. С использованием принтера с двумя головками и филаментов с различным содержанием магнитного наполнителя (43–85% (по массе)), после намагничивания композита получили элементы с заданным пространственным распределением магнитного поля. Максимальное значение индукции магнитного поля составило 160 мТл (рис. 7).

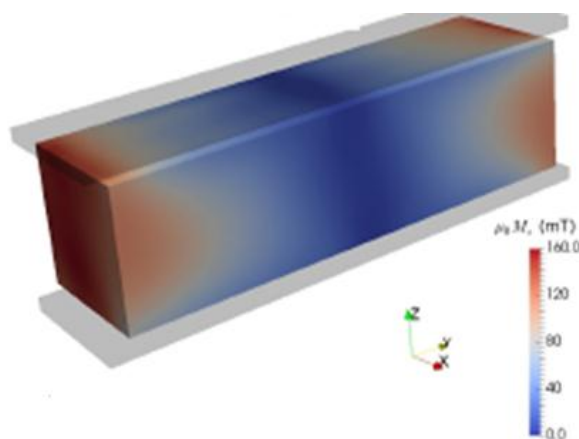


Рис. 7. Распределение магнитного поля в напечатанном магнитопласте [45]

На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что технология изготовления магнитопластов способом FDM-печати находится на начальном этапе развития. Достигнутый уровень функциональных свойств разработанных материалов достаточен для их использования в качестве датчиков вращения [47] и для биомедицинского применения. Уникальная возможность получения деталей сложной формы с заданным распределением магнитных свойств, несомненно, найдет в будущем широкое применение. Вероятно, одним из перспективных направлений развития этой области является использование в филаментах для печати магнитных наночастиц [48].

#### **Теплопроводящие композиты, полученные способом FDM-печати**

В ряде случаев низкая теплопроводность термопластичных материалов является одним из препятствий для их широкого использования в той или иной конструкции (например, теплообменника [49]), которая изготавливается способом FDM-печати. Авторы работы [50] решили данную задачу путем совместного экструдирования термопласта с непрерывным металлическим волокном. В разработанном теплообменнике алюминиевое непрерывное волокно, окруженное слоем полимерной матрицы, проходило через каналы, по которым циркулировала вода, обеспечивая эффективный теплообмен с окружающей средой (рис. 8).

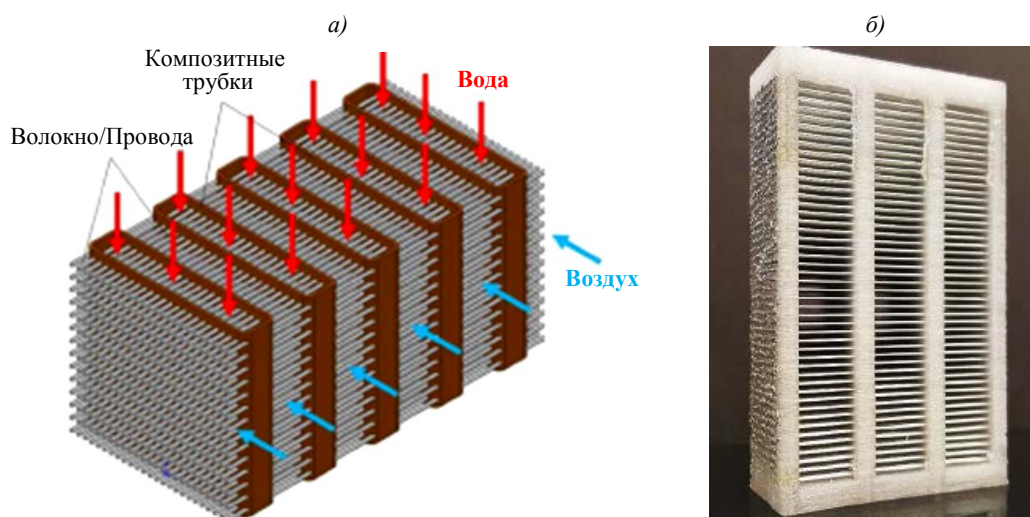


Рис. 8. Принципиальная схема (а) и фотография теплообменника (б), изготовленного способом FDM-печати [50]

Однако такая печать требует существенной модернизации принтера, поэтому в настоящее время ведутся активные поиски повышения теплопроводности FDM-филаментов путем использования высоконаполненных полимерных матриц.

Авторы работы [51] в качестве наполнителя использовали частицы железа и меди с размером 45 мкм при концентрации 5–40% (по массе). Для совмещения металла и АБС-пластика использовали высокоскоростное перетирание компонентов при температуре, меньше температуры стеклования, с последующей экструзией наполненного филамента [52]. Проведенные исследования показали, что существенное изменение коэффициента теплопроводности наблюдается при концентрации наполнителя не менее 20% (по массе), что естественно связать с достижением перколяционного порога. Значение достигнутого коэффициента теплопроводности для композитов АБС-пластик+Cu и АБС-пластик+Fe (массовая доля наполнителя 30%, комнатная температура) составляет соответственно 2,3 и 0,9 Вт/(м·К). Несмотря на повышение модуля упругости композита (с содержанием наполнителя 10% (по массе)) по сравнению с исходным материалом более чем на 50% (по данным ДМА), его прочность снизилась с 20 до 16 МПа за счет уменьшения удлинения в 2,5 раза.

Вероятно, использование частиц меди с меньшим размером (24 мкм) позволило авторам работы [52] напечатать образцы теплопроводящих (с коэффициентом теплопроводности 0,9 Вт/(м·К)) высоконаполненных композитов (30% (по массе)) с прочностью 26 МПа и относительным удлинением 3,3%.

В качестве наполнителей для повышения теплопроводности могут также использоваться гексагональный нитрид бора (BN) [53] и нанодиазы [54]. Перед экструдированием филамента порошок BN совмещали с АБС-пластиком с использованием двухшнекового экструдера. Максимальная величина коэффициента теплопроводности напечатанного композита составила 0,8 Вт/(м·К) (35% (по массе) BN), в то время как композит, полученный способом литья под давлением из аналогичного материала, имел величину коэффициента теплопроводности 1,4 Вт/(м·К). Установлено также, что коэффициент теплопроводности практически не зависит от ориентации нитей расплава в процессе печати. Прочность напечатанного композита оказалась существенно меньше исходной матрицы и составила 35 МПа.

Авторы работы [54], которые использовали в качестве наполнителя наноалмазы, получили композит с теплопроводностью 0,94 Вт/(м·К). На рис. 9 приведены фотографии в видимом и тепловизионном диапазоне 3D-моделей из АБС-пластика с различной концентрацией наноалмаза после 10 мин одностороннего прогрева.

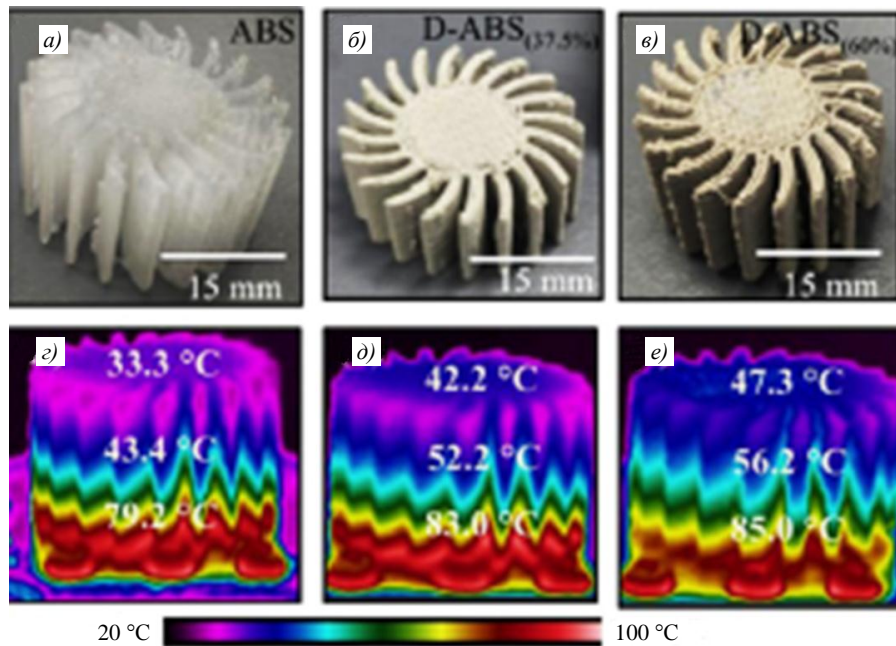


Рис. 9. Фотографии в видимом (а–в) и тепловизионном диапазоне (z–e) 3D-моделей из композита с различной концентрацией наноалмаза после 10 мин одностороннего прогрева АБС-пластика в исходном состоянии (а, z) и с концентрацией наполнителя, % (по массе): 37,5 (б, d) и 60 (в, e) [51]

С точки зрения достижения максимальной теплопроводности FDM-композита несомненно представляет интерес работа [55], авторы которой использовали в качестве наполнителя чешуйчатый графит. Микроскопические исследования, проведенные авторами, позволили установить, что при увеличении концентрации наполнителя в результате протекания процессов самоорганизации происходит ориентация графитовых чешуек. При использовании одноосной ориентации дорожек печати, в случае распространения теплового потока перпендикулярно плоскости графитовых чешуек, величина теплопроводности композита составила 5,5 Вт/(м·К) при содержании 50% (по массе) наполнителя. В случае параллельной ориентации потока тепла относительно графитовых плоскостей теплопроводность оказалась значительно меньше 0,9 Вт/(м·К).

Наличие пор в объеме напечатанной детали снижает теплопроводность по сравнению с тем же образцом, который получен способом литья под давлением. Однако этот недостаток может компенсироваться уникальными возможностями FDM-технологии рассеивания теплового потока за счет непрерывного армирования матрицы теплопроводящими элементами (непрерывная металлическая нить или углеродное волокно) и возможности контроля структуры сети из теплопроводящего наполнителя. Вероятно, работы именно в этих направлениях обеспечат разработку полимерных композитов с заданным уровнем теплопроводности.

### Заключения

Таким образом, достигнутый в настоящее время уровень развития технологии FDM-печати позволяет получать детали, обладающие рядом функциональных свойств. Варьируя состав полимерной матрицы и тип наполнителя, электропроводность

композитов можно изменять от  $10^{-2}$  до  $1,4 \cdot 10^5$  См/м, увеличивать теплопроводность до 0,9 Вт/(м·К), изготавливать магнитопласты. На основе таких материалов способом 3D-печати могут изготавливаться различные сенсоры для мониторинга перемещений, ускорения, емкости, температуры, а также элементы гибкой электроники, корпуса для защиты радиоэлектронных приборов от воздействия электромагнитного излучения.

Следует отметить, что для получения высокого уровня функциональных свойств требуется использовать полимерные матрицы со степенью наполнения 5–75% (по массе). Столь высокая концентрация наполнителя неизбежно приводит к существенному изменению физико-механических свойств материала.

Вероятно, снижение массы наполнителя при сохранении уровня функциональных свойств может быть достигнуто путем направленного изменения морфологии проводящих сетей при использовании сегрегированных полимерных матриц или армирования деталей непрерывным волокном или металлической нитью. Однако, несмотря на очевидную важность такого подхода, в научно-технической литературе крайне редко встречаются сведения о проведении исследований такого рода.

*Работа выполнена в рамках проектов РФФИ №18-29-03253 и №18-03-00371.*

#### Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. №1. С. 2–6.
2. Каблов Е.Н. Доминанта национальной технологической инициативы. Проблемы ускорения развития аддитивных технологий в России // *Металлы Евразии*. 2017. №3. С. 2–6.
3. 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.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. №2 (14). С. 16–21.
5. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
6. Терехов И.В., Шленский В.А., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Дятлов В.А. Исследование факторов, влияющих на образование эпоксисодержащих микрокапсул для самовосстанавливающихся композиций // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-27-34.
7. Перов Н.С. Конструирование полимерных материалов на молекулярных принципах. II. Молекулярная подвижность в сложных шитых системах // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №4 (49). С. 30–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-30-36.
8. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
9. Khosravani M.R., Reinicke T. Applications of additive manufacturing in fabrication of sensors-A review // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2020. Vol. 305. No. 4. P. 111916.
10. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А., Сорокин А.Е. Влияние технологических режимов FDM-печати и состава используемых материалов на физико-механические характеристики FDM-моделей (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. №10 (82). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
11. 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.
12. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G. et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 143. P. 172–196.

13. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
14. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянич Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. №3 (39). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7.
15. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянич Л.В. Физико-механические свойства нанокompозитов с УНТ (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. №5 (41). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-8-8.
16. Sezer H.K., Eren O. FDM 3D printing of MWCNT re-inforced ABS nano-composite parts with enhanced mechanical and electrical properties // Journal of Manufacturing Processes. 2019. Vol. 37. P. 339–347.
17. Alig I., Lellinger D., Skipa T. Influence of thermo-rheological history on electrical and rheological properties of polymer-carbon nanotube composites // Polymer-Carbon Nanotube Composites. Woodhead Publishing, 2011. P. 295–328.
18. Shante V.K.S., Kirkpatrick S. An introduction to percolation theory // Advances in Physics. 1971. Vol. 20. No. 85. P. 325–357.
19. Сорокин А.Е., Пыхтин А.А., Ларионов С.А., Беляев А.А., Лонский С.Л., Кондрашов С.В., Лобанов М.В. и др. Структура и свойства УНТ модифицированных филаментов на основе АБС-пластика // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. №4. С. 1–16.
20. Jyoti J., Basu S., Singh B.P. et al. Superior mechanical and electrical properties of multiwall carbon nanotube reinforced acrylonitrile butadiene styrene high performance composites // Composites Part B: Engineering. 2015. Vol. 83. P. 58–65.
21. Vacha J., Borůvka M. Mechanical properties of acrylonitrile butadiene styrene thermoplastic polymer matrix with carbon nanotubes // NANOCON. 2015. URL: [http://www.nanocon.eu/files/proceedings/23/index\\_en.htm](http://www.nanocon.eu/files/proceedings/23/index_en.htm) (дата обращения: 27.11.2020).
22. Villmow T., Pegel S., Pötschke P. et al. Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes // Composites Science and Technology. 2008. Vol. 68. No. 3–4. P. 777–789.
23. Tiusanen J., Vlasveld D., Vuorinen J. Review on the effects of injection moulding parameters on the electrical resistivity of carbon nanotube filled polymer parts // Composites Science and Technology. 2012. Vol. 72. No. 14. P. 1741–1752.
24. Yang L., Li S., Zhou X., Liu J. 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.
25. Spinelli G., Lamberti P., Tucci V. et al. Rheological and electrical behaviour of nanocarbon/poly (lactic) acid for 3D printing applications // Composites Part B: Engineering. 2019. Vol. 167. P. 467–476.
26. Yu W.W., Zhang J., Wu J.R. et al. Incorporation of graphitic nano-filler and poly (lactic acid) in fused deposition modeling // Journal of Applied Polymer Science. 2017. Vol. 134. No. 15. P. 44703.
27. Postiglione G., Natale G., Griffini G. et al. Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2015. Vol. 76. P. 110–114.
28. Chizari K., Arjmand M., Liu Z. et al. Three-dimensional printing of highly conductive polymer nanocomposites for EMI shielding applications // Materials Today Communications. 2017. Vol. 11. P. 112–118.
29. Kotsilkova R., Petrova-Doycheva I., Menseidov D. et al. Exploring thermal annealing and graphene-carbon nanotube additives to enhance crystallinity, thermal, electrical and tensile properties of aged poly(lactic)acid-based filament for 3D printing // Composites Science and Technology. 2019. Vol. 181. P. 107712.
30. Gnanasekaran K., Heijmans T., Van Bennekom S. et al. 3D printing of CNT-and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling // Applied materials today. 2017. Vol. 9. P. 21–28.
31. Ye W., Wu W., Hu X. et al. 3D printing of carbon nanotubes reinforced thermoplastic polyimide composites with controllable mechanical and electrical performance // Composites Science and Technology. 2019. Vol. 182. P. 107671.
32. Wei X., Li D., Jiang W., Gu Z. et al. 3D printable graphene composite // Scientific reports. 2015. Vol. 5. P. 11181.

33. Singh R., Sandhu G.S., Penna R. et al. Investigations for thermal and electrical conductivity of ABS-graphene blended prototypes // *Materials*. 2017. Vol. 10. No. 8. P. 881–890.
34. Leigh S.J., Bradley R.J., Pursell C.P. et al. A simple, low-cost conductive composite material for 3D printing of electronic sensors // *PloS one*. 2012. Vol. 7. No. 11. P. e49365.
35. Kwok S.W., Goh K.H.H., Tan Z.D. et al. Electrically conductive filament for 3D-printed circuits and sensors // *Applied Materials Today*. 2017. Vol. 9. P. 167–175.
36. Cruz M.A., Ye S., Kim M.J. et al. Multigram synthesis of Cu–Ag Core–shell nanowires enables the production of a highly conductive polymer filament for 3D printing electronics // *Particle & Particle Systems Characterization*. 2018. Vol. 35. No. 5. P. 1700385.
37. Tan J.C., Low H.Y. Embedded electrical tracks in 3D printed objects by fused filament fabrication of highly conductive composites // *Additive Manufacturing*. 2018. Vol. 23. P. 294–302.
38. Lei Z., Chen Z., Peng H. et al. Fabrication of highly electrical conductive composite filaments for 3D-printing circuits // *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53. No. 20. P. 14495–14505.
39. Pang H., Xu L., Yan D.X. et al. Conductive polymer composites with segregated structures // *Progress in Polymer Science*. 2014. Vol. 39. No. 11. P. 1908–1933.
40. Iron-filled Metal Composite PLA. URL: <https://www.proto-pasta.com/products/magnetic-iron-pla> (дата обращения: 27.11.2020).
41. Bollig L.M., Hilpisch P.J., Mowry G.S. et al. 3D printed magnetic polymer composite transformers // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 442. P. 97–101.
42. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. Методические разработки к практическим работам по спецкурсу «Методы магнитометрии в гетерогенном катализе». М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017. С. 19–21.
43. Khatri B., Lappe K., Noetzel D. et al. A 3D-printable polymer-metal soft-magnetic functional composite – Development and characterization // *Materials*. 2018. Vol. 11. No. 2. P. 189–201.
44. Palmero E.M., Rial J., de Vicente J. et al. Development of permanent magnet MnAlC/polymer composites and flexible filament for bonding and 3D-printing technologies // *Science and Technology of advanced Materials*. 2018. Vol. 19. No. 1. P. 465–473.
45. Huber C., Abert C., Bruckner F. et al. 3D Printing of Polymer Bonded Rare-Earth Magnets With a Variable Magnetic Compound Density for a Predefined Stray Field. URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-09864-0> (дата обращения: 27.11.2020).
46. Jabr R.A. Application of geometric programming to transformer design // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2005. Vol. 41. No. 11. P. 4261–4269.
47. Leigh S.J., Pursell C.P., Billson D.R. et al. Using a magnetite/thermoplastic composite in 3D printing of direct replacements for commercially available flow sensors // *Smart materials and structures*. 2014. Vol. 23. No. 9. P. 095039.
48. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. №6. С. 539–574.
49. Arie M.A., Shooshtari A.H., Tiwari R. et al. Experimental characterization of heat transfer in an additively manufactured polymer heat exchanger // *Applied Thermal Engineering*. 2017. Vol. 113. P. 575–584.
50. Hymas D.M., Arie M.A., Singer F. et al. Enhanced air-side heat transfer in an additively manufactured polymer composite heat exchanger // *16th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm)*. 2017. P. 634–638.
51. Nikzad M., Masood S.H., Sbarski I. Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for fused deposition modeling // *Materials & Design*. 2011. Vol. 32. No. 6. P. 3448–3456.
52. Hwang S., Reyes E.I., Moon K.S. et al. Thermo-mechanical characterization of metal/polymer composite filaments and printing parameter study for fused deposition modeling in the 3D printing process // *Journal of Electronic Materials*. 2015. Vol. 44. No. 3. P. 771–777.
53. Quill T.J., Smith M.K., Zhou T. et al. Thermal and mechanical properties of 3D printed boron nitride–ABS composites // *Applied Composite Materials*. 2018. Vol. 25. No. 5. P. 1205–1217.
54. Waheed S., Cabot J.M., Smejkal P. et al. Three-Dimensional Printing of Abrasive, Hard, and Thermally Conductive Synthetic Microdiamond–Polymer Composite Using Low-Cost Fused Deposition Modeling Printer // *ACS applied materials & interfaces*. 2019. Vol. 11. No. 4. P. 4353–4363.
55. Jia Y., He H., Geng Y. et al. High through-plane thermal conductivity of polymer based product with vertical alignment of graphite flakes achieved via 3D printing // *Composites Science and Technology*. 2017. Vol. 145. P. 55–61.