

УДК 678.8

*Е.Н. Каблов¹, С.В. Кондрашов¹, А.А. Мельников¹,
С.А. Павленко¹, М.А. Гусева¹, А.А. Пыхтин¹, С.А. Ларионов¹*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛООВОГО РЕЖИМА FDM-ПЕЧАТИ НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ И КОРОБЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-48-58

Проведено исследование влияния температуры печати полиэтилена на формоустойчивость образцов, полученных способом FDM-печати. Показано, что изменение температуры сопла от 200 до 260 °С приводит к уменьшению отклонения от плоскости в восемь раз. При этом предел прочности остается практически неизменным, а относительное удлинение увеличивается на 30 %. Методами реологических и микроструктурных исследований установлено, что наблюдаемый эффект связан с изменением структуры полиэтилена, которое инициируется повышенной температурой головки экструдера принтера. Сделано предположение о том, что вероятной причиной изменения структуры полиэтилена является изменение протекания процесса кристаллизации из-за частичной термоокислительной деструкции полимерной матрицы в экструдерной головке 3D-принтера.

Ключевые слова: FDM-печать, полиолефины, коробление, физико-механические свойства, реологические свойства, микроструктура.

*E.N. Kablov¹, S.V. Kondrashov¹, A.A. Melnikov¹,
S.A. Pavlenko¹, M.A. Guseva¹, A.A. Pykhtin¹, S.A. Larionov¹*

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE THERMAL REGIME OF FDM PRINTING ON THE STRUCTURING AND WARPING OF POLYETHYLENE SAMPLES

The study of the influence of the temperature of polyethylene printing on the dimensional stability of samples obtained by the method of FDM printing has been carried out. It is shown that a change in the temperature of the nozzle from 200 to 260 °C leads to a decrease in the deviation from the plane by a factor of eight. In this case, the tensile strength remains practically unchanged, and the elongation increases by 30 %. It has been established by the methods of rheological and microstructural studies that the observed effect is associated with a change in the structure of polyethylene, which is initiated by an increased temperature of the printer's extruder head. It has been suggested that the likely reason for the change in the structure of polyethylene is a change in the course of the crystallization process due to partial thermal oxidative destruction of the polymer matrix in the extruder head of a 3D printer.

Keywords: FDM printing, polyolefins, warpage, physical and mechanical properties, rheological properties, microstructure.

¹Федеральное 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

Основным направлением, которое стимулирует развитие концепции четвертой промышленной революции «Индустрия 4.0», является развитие аддитивных технологий [1–3]. Для переработки термопластичных материалов, имеющих большой потенциал

использования в авиастроении [4–7], наиболее широко используется один из видов аддитивной технологии – FDM-печать (Fused Deposition Modeling).

Построение детали при данном способе печати происходит путем нанесения нити расплавленного термопластичного материала на предыдущие слои изделия, которое находится на рабочем столе. После завершения построения очередного слоя стол опускается и процесс повторяется.

В настоящее время проявляется тенденция использования FDM-технологии не только для изготовления прототипов, но и реальных изделий, в частности, конструкционного назначения. Крайне перспективными для этой цели являются частично-кристаллические полимеры. Данное обстоятельство объясняет интерес исследователей к возможности использования FDM-процессов для переработки полимерных матриц этого типа, обладающих высокими физико-механическими свойствами и термостойкостью, такими как полиэфирэфиркетон [8, 9], полиамид [10, 11], полифениленсульфид [12, 13].

Одним из факторов, который сдерживает широкое промышленное применение данного способа и ограничивает тип используемой полимерной матрицы, является коробление изделия и изменение его геометрических размеров в ходе FDM-процесса [14]. Величину данного эффекта определяет усадка полимера [15] из-за уменьшения его объема при застывании нити расплава, а также зависимость релаксации ориентированного состояния макромолекул от градиентов температуры, возникающих при печати [16, 17].

Следует отметить, что по сравнению с аморфными материалами величина усадки в частично-кристаллических полимерах оказывается существенно больше из-за более плотной упаковки макромолекул в процессе кристаллизации [18, 19]. В работе [20] показано, что большее увеличение плотности приводит к большему изменению объема застывающей дорожки расплава при FDM-печати.

Уменьшить эффект коробления позволяет подбор оптимальных параметров технологического режима печати [21–23] и разработка алгоритмов печати, учитывающих изменение размеров детали в результате процессов усадки [24], а также использование в составе дополнительных элементов, компенсирующих появление дефектов [25].

Другой подход к решению задачи стабильности формы изделия из частично-кристаллических полимеров связан с модификацией полимерной матрицы. Так, для модификации полипропилена могут быть использованы растительные волокна из конопли [26] и целлюлозы [27], а также гипс [28] и перлит [29]. Введение в матрицу наполнителей снижает температурный коэффициент линейного расширения и эффективно уменьшает коробление. Однако для достижения значительного эффекта требуется достаточно высокая степень наполнения – около 15–20 % (по массе), что может приводить к агломерации волокон наполнителя и, как следствие, к возникновению концентраторов напряжений [27].

Для снижения эффекта коробления также могут использоваться полимерные смеси. В работе [29] показано, что быстрая кристаллизация полиэтилентерефталата в смеси «полипропилен + полиэтилентерефталат» существенно улучшает качество печати. В работе [30] показано, что добавка 20 % (по массе) низкомолекулярных углеводородных смол в полипропилен уменьшает его коробление в 5 раз, однако при этом физико-механические характеристики смеси снижаются по сравнению с чистым полипропиленом.

Использование сополимеров частично-кристаллических полимеров в качестве сырья для FDM-печати также положительно влияет на формоустойчивость напечатанных деталей [31].

Цель данной работы – исследование не описанного ранее способа уменьшения усадочных явлений в процессе FDM-печати – структурообразования полиэтилена, инициированного повышенной температурой экструзии.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 10. «Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии получения деталей, полуфабрикатов и конструкций» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [32].

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали полиэтилен марки ПВД 158-03-020, модифицированный 0,2 % (по массе) экструдатом полиамида с декабромдифенилоксидом и техническим углеродом марки П-803 (ГОСТ 7885–86), с концентрацией 0,2 % (по массе); модификатор введен для увеличения адгезии детали к рабочему столу. Филамент для печати диаметром 1,75 мм изготовлен методом экструзии при температуре 190 °С на технологической линии Rheoskam. В состав линии входят экструдер и намоточное устройство с измерительным модулем Zumbach ODAC 16 XY. Образцы (лопатки – тип 5 по ГОСТ 11262–2017) изготовлены на принтере Magnum Creative 2 PRO при ориентации нитей печати под углом ± 45 градусов, заполнение внутриконтурного пространства – до 100 %.

Реологические исследования расплавов нанокompозита проводили с использованием реометра AR 2000 ex в осциляционном режиме измерений. Измерения модулей накопления и потерь (G' , G''), а также тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) проводили при динамическом нагреве образцов с постоянной скоростью 2 °С/мин в диапазоне температур от 100 до 250 °С. Зависимости реологических характеристик от частоты получали в условиях испытаний при частотах от 0,1 до 100 рад/с и температурах 80, 100, 140 и 180 °С.

Эксперименты по термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с помощью прибора синхронного термоанализатора STA 449 F1 с датчиком DSK 3. Образцы прогревали на воздухе со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Для исследования микроструктуры из образцов полиолефина изготовлены низкотемпературные сколы в жидком азоте, после чего они приклеивались с помощью токопроводящего клея на основе углерода к держателю образцов сканирующего электронного микроскопа. После полного высыхания клея при комнатной температуре поверхность сколов (торец) подвергалась ионно-плазменному травлению в вакуумной установке JFC-1100 (фирма Jeol). Для снятия электрических зарядов при исследовании образцов в сканирующем электронном микроскопе на них наносится слой золота. Подготовленные таким образом поверхности образцов исследовали в сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 10000$ до $\times 100000$.

Физико-механические характеристики определяли по ГОСТ Р 56800–2015 с использованием разрывной машины Zwick/Roell Z020. Скорость растяжения составляла 50 мм/мин.

Для исследования степени кристалличности образцов из полиэтилена использовали методики рентгеноструктурного анализа. Регистрация дифрактограмм выполнена с применением дифрактометра Empyrean в монохроматическом $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении (на длине волны 0,15418 нм), в диапазоне углов $2\theta = 15\text{--}100$ градусов с шагом $\Delta 2\theta = 0,016$ градусов и выдержкой 50 с. Расшифровка дифрактограмм проведена с применением специализированной программы HighScore и базы данных PDF-2. Количественное содержание фаз и периоды решетки определены с применением полнопрофильного метода Ритвельда.

Коробление образца характеризовали величиной OP – отклонением от плоскости, т. е. максимальным смещением по вертикали нижней грани лопатки (рис. 1), которое вычисляли по формуле

$$OP = H - h_3 - \left(\frac{h_1 + h_2}{2} - h_3 \right).$$

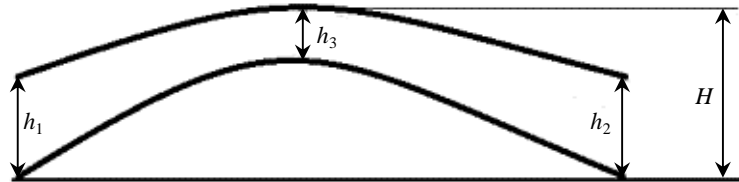


Рис. 1. Схема к формуле для вычисления величины отклонения от плоскости OP

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведена зависимость изменения отклонения от плоскости от температуры сопла FDM-принтера.

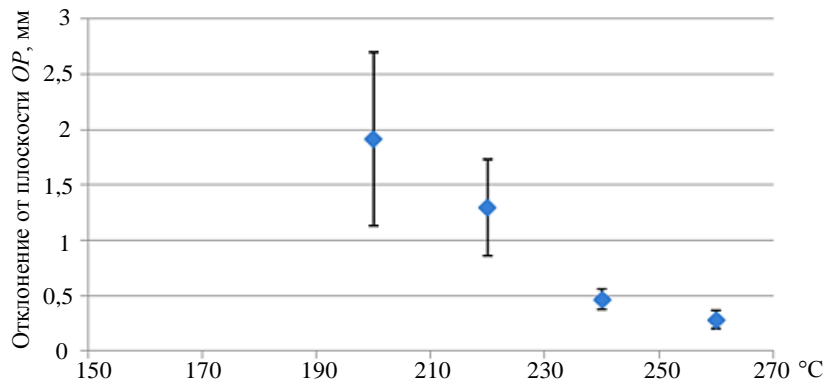


Рис. 2. Зависимость изменения отклонения образцов от плоскости от температуры сопла FDM-принтера

Как видно из приведенных результатов, уменьшение температуры сопла с 260 до 200 °С приводит к существенному увеличению величины OP (от $0,28 \pm 0,08$ до $1,91 \pm 0,78$ мм) и прогибу плоскости детали (рис. 3).

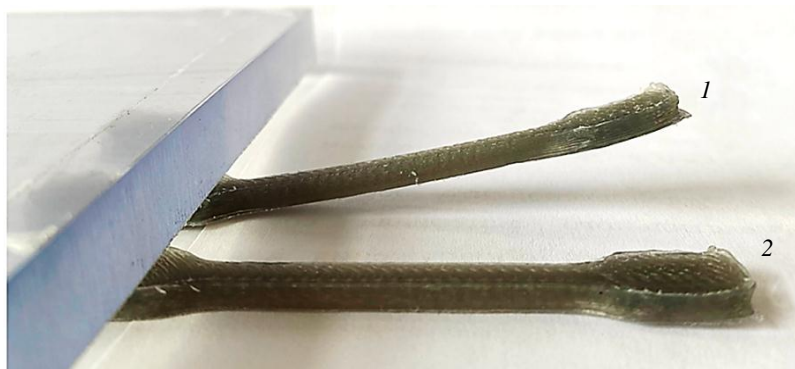


Рис. 3. Внешний вид образцов, полученных при температуре сопла FDM-принтера 260 (1) и 200 °С (2)

На рис. 4 приведены физико-механические характеристики образцов, полученных при различной температуре головки экструдера FDM-принтера.

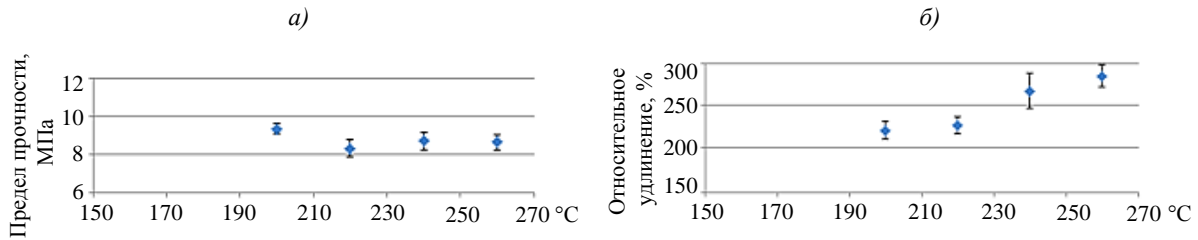


Рис. 4. Зависимости предела прочности и относительного удлинения от температуры сопла

Как видно из представленных данных, увеличение температуры экструдирования полимерной нити приводит к монотонному увеличению относительного удлинения – от 220 до 280 %. При этом величина предела прочности остается практически постоянной и составляет 8,6–9,3 МПа. Следует отметить, что значения предела прочности и относительного удлинения образцов полиэтилена, полученных способом литья под давлением, составляют $17,7 \pm 0,18$ МПа и $210,2 \pm 10,25$ % соответственно.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что степень кристалличности исследованных образцов слабо зависит от температуры сопла и уменьшается с 46 до 44 % при увеличении температуры сопла от 200 до 260 °С.

Возможной причиной наблюдаемых эффектов является изменение структуры полиэтилена, которое инициируется увеличением температуры головки экструдера. Подтверждением данного предположения являются результаты исследования реологических характеристик исходного филамента и образцов полиэтилена, напечатанных при различной температуре сопла (рис. 5). На рис. 5, а приведены изменения модулей накопления и потерь исходного филамента при увеличении температуры в процессе нагрева.

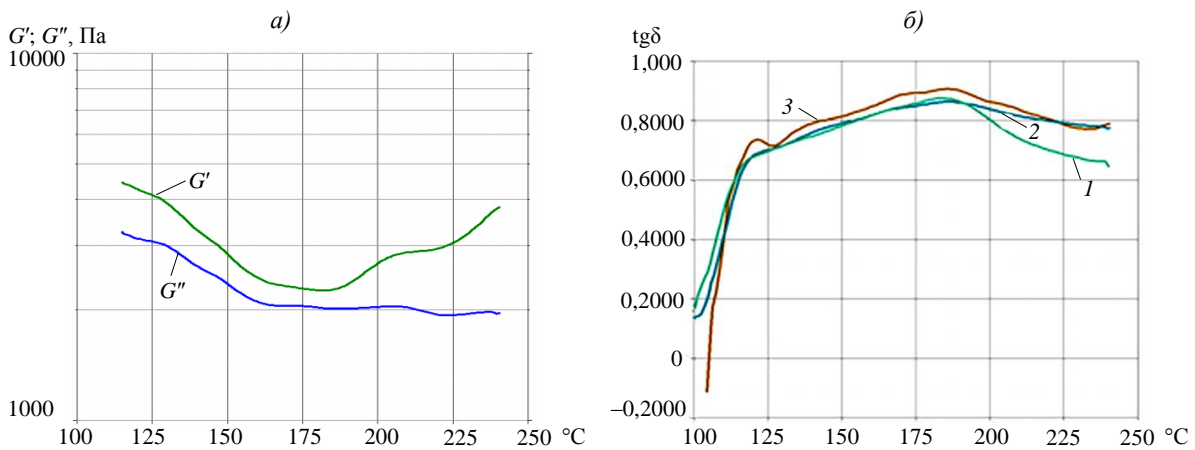


Рис. 5. Температурные зависимости модулей накопления G' и потерь G'' исходного филамента при его нагревании с постоянной скоростью (а) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (б) для образцов, напечатанных при температурах: 200 (1), 240 (2) и 260 °С (3)

Как видно из приведенных результатов, при повышении температуры расплава >180 °С наблюдается рост модуля накопления G' , что может быть связано как с процессом

образования поперечных химических связей между макромолекулами [33, 34], так и с увеличением плотности физических узлов сетки зацепления [35, 36]. Следует отметить, что хотя кривая модуля накопления не пересекает кривую модуля потерь, расплав филамента течет при приложении внешнего давления. Величина повышения температуры расплава составляет 1,2 г/мин, что свидетельствует о локальности процессов структурирования.

О структурировании расплава при увеличении температуры головки экструдера также свидетельствует температурная зависимость тангенса угла механических потерь для образцов, напечатанных при различных температурах (рис. 5, б). Наличие на кривой $\text{tg}\delta$ ряда локальных максимумов, показывает присутствие в расплаве ряда подсистем с различными временами релаксации.

На рис. 6 представлены зависимости вязкости расплава от частоты динамических испытаний при различных температурах, полученные для образцов которые напечатаны при температурах экструдерной головки 200 и 260 °С.

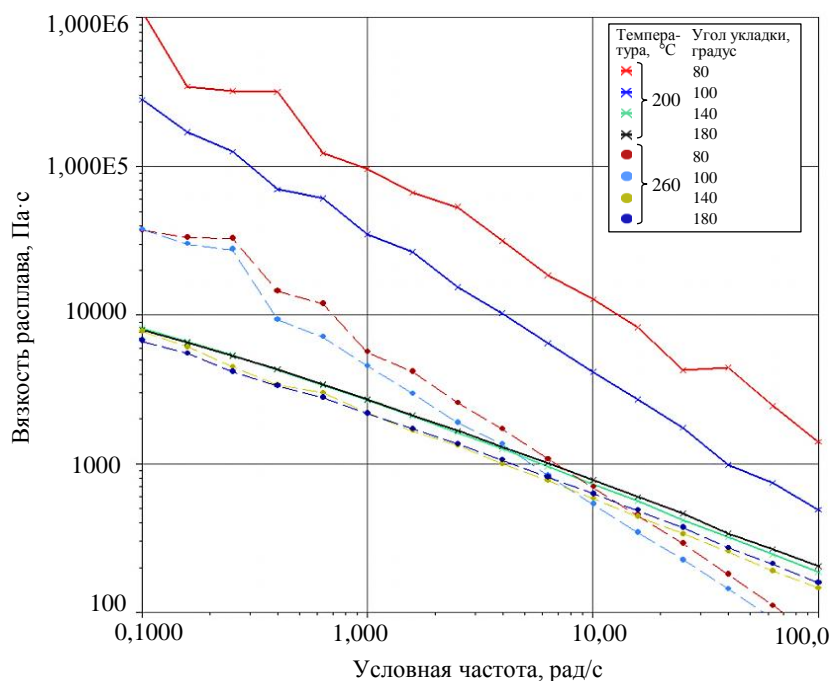


Рис. 6. Частотная зависимость вязкости расплава при различных температурах для образцов, напечатанных при температурах 200 и 260 °С

Как видно из приведенных данных, частотные зависимости вязкости расплава при температурах больше температуры кристаллизации для образцов, напечатанных при температурах 200 и 260 °С, практически не отличаются. При уменьшении температуры до 80–100 °С вязкость увеличивается, однако масштаб этого увеличения существенно различается: если для образца, полученного при температуре сопла 260 °С, вязкость при частоте 0,1 Гц изменяется от $8 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^4$ Па·с, то при температуре печати образца 200 °С изменение вязкости оказывается от $8 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^6$ Па·с, т. е. на два порядка больше.

Согласно подходу, который предложен в работе [37], вязкость η определяется силами межмолекулярного взаимодействия, которые зависят от среднего расстояния между молекулами, а следовательно, от молярного объема вещества V_m , и может быть выражена в виде

$$\frac{c}{\eta} = V_m - b, \quad (1)$$

где c и b – константы; $V_m = \mu/\rho(T)$; μ – молекулярная масса; ρ – плотность.

Для удобства дальнейшего анализа представим формулу (1) в виде

$$\eta(T) = \frac{c\rho(T)}{\mu - b\rho(T)}. \quad (2)$$

Физический смысл формулы (2) очевиден. При малых значениях плотности вязкость линейно увеличивается с увеличением плотности, а при больших плотностях практически от плотности не зависит и остается постоянной.

Таким образом, чем больше изменение вязкости при уменьшении температуры, тем большим будет изменение плотности, а следовательно, и усадка при застывании расплава. Именно такая зависимость наблюдается в описываемых экспериментах. Полученный результат коррелирует с данными работы [38] и позволяет обосновать возможность использования реологических методов исследования для выбора состава филамента для FDM-печати.

Косвенным подтверждением влияния на структуру полимера температуры печати служат результаты исследования микроструктуры образцов полиэтилена, напечатанных при температурах 200 (рис. 7, а–в) и 260 °С (рис. 7, г–е). Если считать, что при проведении ионно-плазменного травления в первую очередь разрушают участки матрицы с малым межмолекулярным взаимодействием, то на основании представленных микроструктур можно предположить, что количество таких областей в образце, экструдированном при более высокой температуре, увеличивается. По-видимому, это свидетельствует о менее плотной упаковке молекул в таком образце.

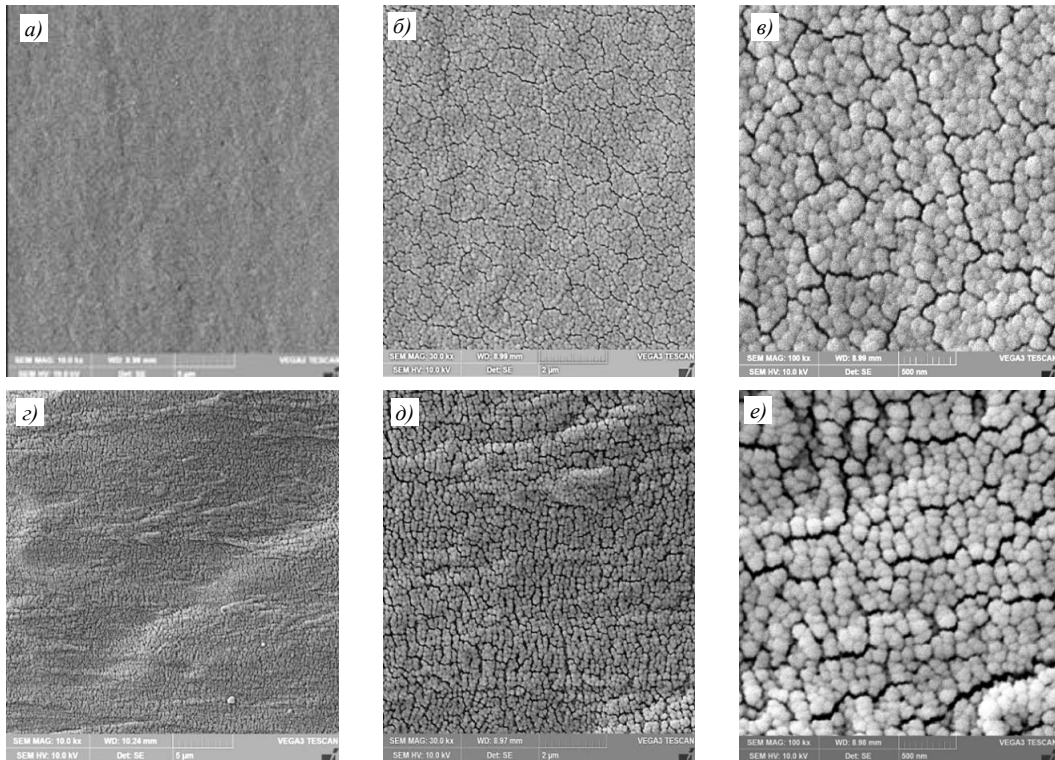


Рис. 7. Микроструктуры образцов полиэтилена, полученных при температурах сопла экструдерной головки 200 (а–в) и 260 °С (г–е), при различных увеличениях

Наиболее вероятной причиной изменения структуры полиэтилена является изменение протекания процесса кристаллизации из-за частичной термоокислительной деструкции полимерной матрицы в экструдерной головке 3D-принтера. При охлаждении расплава, который содержит фрагменты с меньшей молекулярной массой, в первую очередь происходит кристаллизация именно этих фрагментов за счет их более высокой подвижности. Образовавшиеся кристаллиты, по-видимому, тормозят движение полимерных цепей молекул в аморфных областях, тем самым замедляя складывание в кристаллы цепей с более высокой молекулярной массой и уменьшая соотношение между кристаллической и аморфной фазами в застывшем расплаве. Увеличение доли полимера «застеклованного» в аморфном состоянии, уменьшает изменение объема расплава при его застывании, а также усадочные явления [20].

На рис. 8, а приведены данные термогравиметрического анализа, показывающие, что температура начала потери массы в исходном полиэтилене составляет 235 °С. После экструзии полиэтилена при 260 °С эта величина увеличивается до 240 °С, при этом скорость потери массы оказывается более высокой, что подтверждает предположение о возможности протекания процесса термоокислительной деструкции в сопле принтера. На рис. 8, б приведены кривые ДСК филaments, подвергнутого действию цикла «нагрев–охлаждение–повторный нагрев». В ходе второго прогрева на ДСК-кривой появляются перегибы в области температур, соответствующих началу релаксационных процессов в полиэтилене – около 50–55 °С, которые могут быть интерпретированы как «холодная» кристаллизация из «застеклованного» при охлаждении аморфного состояния. Кроме того, величина теплового эффекта кристаллизации тонких пленок полиэтилена, экструдированных из сопла при температурах 260 и 200 °С, составляет 47 и 62 Дж/г соответственно, что свидетельствует о меньшей степени кристалличности материала, напечатанного при более высокой температуре.

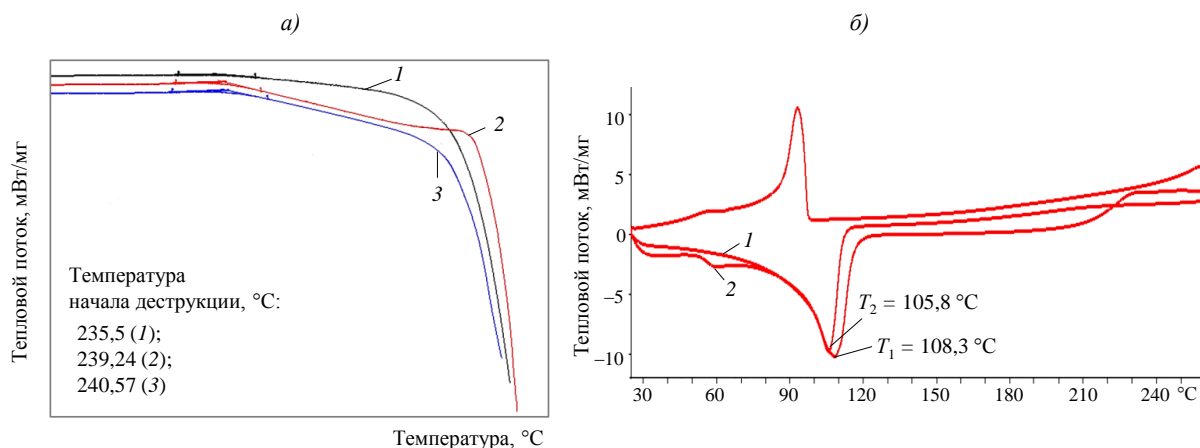


Рис. 8. ДСК-кривые: а – исходного полиэтилена (1), полиэтилена, напечатанного при температурах 200 (2) и 260 °С (3); б – филaments в ходе цикла нагрев (1), охлаждения, повторный нагрев (2)

Заключения

Показано, что с увеличением температуры сопла FDM-принтера коробление образцов полиэтилена, модифицированного полиамидом с декабромдифенилоксидом и техническим углеродом, уменьшается. Изменение температуры сопла от 200 до 260 °С

приводит к уменьшению отклонения от плоскости в 8 раз. При этом предел прочности остается практически неизменным, а относительное удлинение увеличивается на 30 %.

Методами реологических и микроструктурных исследований установлено, что наблюдаемый эффект связан с изменением структуры полиэтилена, которое инициируется повышенной температурой головки экструдера принтера.

Наиболее вероятной причиной изменения структуры полиэтилена является изменение протекания процесса кристаллизации из-за частичной термоокислительной деструкции полимерной матрицы в экструдерной головке 3D-принтера. Это приводит к увеличению доли полимера «застеклованного» в аморфном состоянии, уменьшает изменение объема расплава при его застывании, а следовательно, снижает усадку.

Обоснована возможность использования реологических методов исследования для выбора состава филамента для FDM-печати.

Статья подготовлена в рамках выполнения работ по гранту РФФИ № 18-29-03253 «Исследование возможности FDM-печати нанокompозитов на основе полиолефинов и наноразмерного волокна оксида алюминия Nafen, полученных методом in situ полимеризации с аппретированием волокна».

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
2. Онищенко Г.Г., Каблов Е.Н., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // *Инновации*. 2020. № 6 (260). С. 3–16.
3. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing // *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.
4. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. Термопластичные материалы нового поколения для авиации // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 420–436. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-420-436.
5. 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.
6. 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.
7. 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: 01.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
8. Zhao F., Li D., Jin Z. Preliminary investigation of poly-ether-ether-ketone based on fused deposition modeling for medical applications // *Materials*. 2018. Vol. 11. No. 2. P. 288–299.
9. Rinaldi M., Ghidini T., Cecchini F. et al. Additive layer manufacturing of poly (ether ether ketone) via FDM // *Composites. Part B: Engineering*. 2018. Vol. 145. P. 162–172.
10. Zhang X., Fan W., Liu T. Fused deposition modeling 3D printing of polyamide-based composites and its applications // *Composites Communications*. 2020. Vol. 21. P. 100413.
11. Peng X., Zhang M., Guo Z. et al. Investigation of processing parameters on tensile performance for FDM-printed carbon fiber reinforced polyamide 6 composites // *Composites Communications*. 2020. Vol. 22. P. 100478.

12. Geng P., Zhao J., Gao Z. et al. Effects of Printing Parameters on the Mechanical Properties of High-Performance Polyphenylene Sulfide Three-Dimensional Printing // 3D Printing and Additive Manufacturing. 2021. Vol. 8. No. 1. P. 33–41.
13. El Magri A., Vaudreuil S., El Mabrouk K. et al. Printing temperature effects on the structural and mechanical performances of 3D printed Poly-(phenylene sulfide) material // Materials Science and Engineering: IOP Conference Series. 2020. Vol. 783. No. 1. P. 012001.
14. Mohamed O.A., Masood S.H., Bhowmik J.L. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects // Advances in Manufacturing. 2015. Vol. 3. No. 1. P. 42–53.
15. Kochesfahani S.H. Improving PLA-based material for FDM 3D-printers using minerals (principles and method development) // Proceedings of the Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference. 2016. P. 1958–1614.
16. Turner B.N., Gold S.A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness // Rapid Prototyping Journal. 2015. Vol. 21. No. 3. P. 250–261.
17. Duty C., Ajinjeru C., Kishore V. et al. What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers // Journal of Manufacturing Processes. 2018. Vol. 35. No. 10. P. 526–537.
18. Mark J.E. Physical properties of polymers handbook. New York: Springer, 2007. P. 825.
19. Тарер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
20. Spoerk M., Holzer C., Gonzalez-Gutierrez J. Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage // Journal of Applied Polymer Science. 2020. Vol. 137. No. 12. P. 48545.
21. Rosli A.A., Shuib R.K., Ishak K.M. et al. Influence of bed temperature on warpage, shrinkage and density of various acrylonitrile butadiene styrene (ABS) parts from fused deposition modelling (FDM) // AIP Conference Proceedings. 2020. Vol. 2267. No. 1. P. 020072.
22. Alsoufi M.S., Elsayed A.E. Warpage deformation of desktop 3D printed parts manufactured by open source fused deposition modeling (FDM) system // International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering. 2017. Vol. 17. P. 7–16.
23. Peng A.H. Research on the interlayer stress and warpage deformation in FDM // Advanced Materials Research. 2012. Vol. 538. P. 1564–1567.
24. Noriega A., Blanco D., Alvarez B.J. et al. Dimensional accuracy improvement of FDM square cross-section parts using artificial neural networks and an optimization algorithm // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2013. Vol. 69. No. 9–12. P. 2301–2313.
25. Dilberoglu U.M., Simsek S., Yaman U. Shrinkage compensation approach proposed for ABS material in FDM process // Materials and Manufacturing Processes. 2019. Vol. 34. No. 9. P. 993–998.
26. Pickering K., Stoof D. Sustainable composite fused deposition modeling filament using post-consumer recycled polypropylene // Journal of Composites Science. 2017. Vol. 1. No. 2. P. 17.
27. Dong M., Zhang S., Gao D. et al. The study on polypropylene applied in fused deposition modeling // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2065. No. 1. P. 030059.
28. Spoerk M., Sapkota J., Weingrill G. et al. Shrinkage and Warpage Optimization of Expanded-Perlite-Filled Polypropylene Composites in Extrusion-Based Additive Manufacturing // Macromolecular Materials and Engineering. 2017. Vol. 302. No. 10. P. 1700143.
29. Chatham C.A., Zawaski C.E., Bobbitt D.C. et al. Semi-Crystalline Polymer Blends for Material Extrusion Additive Manufacturing Printability: A Case Study with Poly (ethylene terephthalate) and Polypropylene // Macromolecular Materials and Engineering. 2019. Vol. 304. No. 5. P. 1800764.
30. Das A., Marnot A.E.C., Fallon J.J. et al. Material extrusion-based additive manufacturing with blends of polypropylene and hydrocarbon resins // ACS Applied Polymer Materials. 2019. Vol. 2. No. 2. P. 911–921.
31. Spiegel G., Paulik C. Polypropylene Copolymers Designed for Fused Filament Fabrication 3D-Printing // Macromolecular Reaction Engineering. 2020. Vol. 14. No. 1. P. 1900044.

32. 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.
33. Kim B.K., Kim K.J. Cross-Linking of polypropylene by peroxide and multifunctional monomer during reactive extrusion // *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*. 1993. Vol. 12. No. 3. P. 263–269.
34. Chodak I., Zimanyova E. The effect of temperature on peroxide initiated crosslinking of polypropylene // *European Polymer Journal*. 1984. Vol. 20. No. 1. P. 81–84.
35. Krajenta J., Safandowska M., Pawlak A. The re-entangling of macromolecules in polypropylene // *Polymer*. 2019. Vol. 175. P. 215–226.
36. Tuskaev V.A., Gagieva S.C., Kurmaev D.A. et al. Novel titanium (IV) diolate complexes with additional O-donor as precatalyst for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene with reduced entanglement density: Influence of polymerization conditions and its implications on mechanical properties // *Applied Organometallic Chemistry*. 2021. P. e6256.
37. Лабораторные работы по курсу «Молекулярная физика» URL: [http://genphys.phys.msu.ru/rus/lab/mol/Lab208\(2018\).pdf](http://genphys.phys.msu.ru/rus/lab/mol/Lab208(2018).pdf) (дата обращения: 30.05.2021).
38. Bertolino M., Battezzore D., Arrigo R. et al. Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimization through reology // *Additive Manufacturing*. 2021. Vol. 40. P. 101944.