

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-3-18

ЭФФЕКТ ВЗАИМНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА И ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Д.А. Гуров¹, А.Н. Цапенко¹, Н.Г. Павлюкович¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрены и обоснованы эффекты взаимной диффузии, выраженные в характере температурных зависимостей вязкости и других теплофизических характеристик расплава нити на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) и жидкокристаллических полимеров (ЖКП), в том числе в зависимости от скорости печати и концентрации жидкокристаллической фазы. Охарактеризованы релаксационные переходы внутри самого филламента и пленки, полученной из него методом 3D-печати. Показано, что введение ЖКП в термопластичную матрицу на основе ПЭЭК способно стабилизировать вязкостное поведение расплава нити в процессе ее затвердевания.

Ключевые слова: аддитивные технологии, послойная экструзия полимерной нити, полиэфирэфиркетон, полукристаллический полимер, термотропные жидкокристаллические полимеры, стабилизация, коробление

Для цитирования: Гуров Д.А., Цапенко А.Н., Павлюкович Н.Г. Эффект взаимной стабилизации полиэфирэфиркетона и термотропных жидкокристаллических полимеров в полимерных композитах на их основе для 3D-печати // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-3-18.

Scientific article

EFFECT OF MUTUAL STABILIZATION OF POLYETHERETHERKETONE AND THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL POLYMERS IN POLYMER COMPOSITES BASED ON THEM FOR 3D PRINTING

D.A. Gurov¹, A.N. Tsapenko¹, N.G. Pavlukovich¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The effects of mutual diffusion, expressed in the nature of the temperature dependences of viscosity and other thermophysical characteristics of the melt of a filament based on polyetheretherketone (PEEK) and liquid crystal polymers (LCP), including depending on the printing speed and the content of the LC phase, are considered and substantiated. Relaxation transitions inside the fiber itself and the film obtained from it by 3D printing are characterized. It has been shown that the introduction of LCP into a thermoplastic matrix based on PEEK can stabilize the viscous behavior of the melt of a thread during its solidification.

Keywords: additive technologies, fused deposition modeling, polyetheretherketone, semi-crystalline polymer, thermotropic liquid crystal polymers, stabilization, warpage

For citation: Gurov D.A., Tsapenko A.N., Pavlukovich N.G. Effect of mutual stabilization of polyetheretherketone and thermotropic liquid crystal polymers in polymer composites based on them for 3D printing. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-3-18.

Введение

Развитие аддитивных технологий – одно из ключевых направлений, обеспечивающих переход к четвертой промышленной революции (Индустрия 4.0) [1, 2]. Одной из таких технологий является FDM-печать полимерными материалами.

Нерешенной проблемой FDM-печати полимерами являются нестабильность и отклонение геометрических размеров напечатанного изделия от компьютерной модели, в том числе коробление [3]. Контролируя режимы печати – например, такие как скорость, температура стола, камеры и сопла 3D-принтера – становится возможным влиять на ее стабильность [4]. Другим подходом к стабилизации поведения расплава полимерной нити является введение функционализированных различными способами разных наполнителей, например углеродных [5].

Однако эта проблема является особенно актуальной при FDM-печати деталей частично кристаллическими полимерами, в частности полиэфирэфиркетонам (ПЭЭК) [6–9].

Термотропные жидкокристаллические полимеры (ЖКП) в свою очередь обладают уникальными свойствами жидких кристаллов, образованных из жестких органических молекул асимметричной вытянутой формы – мезогенов. В области температур, превышающих температуры жидкокристаллического (ЖК) перехода, образуется система с явно выраженной анизотропией: мезогены выстраиваются по направлению приложенного сдвига, формируя жидкокристаллическую нематическую фазу из стержнеобразных молекул [10].

Известно, что в частично кристаллических полимерных смесях и композиционных материалах на основе ПЭЭК и углеродного волокна на поверхности наполнителя, являющегося в данном случае центром кристаллизации, в процессе охлаждения после термоформования композиционного материала формируется транскристаллическая фаза [11].

Изменяя концентрацию ЖКП и скорость подачи материала в головку экструдера, можно контролировать размер транскристаллической фазы и ее количество, а также скорость кристаллизации ПЭЭК за счет изменения плотности мезогенной фазы ЖКП внутри ПЭЭК.

Данная работа посвящена исследованию показателей межслоевой диффузии и вязкости полимерных смесей ПЭЭК и ЖКП различных составов с целью оптимизации технологического процесса переработки методом послойной экструзии полимерной нити.

Материалы и методы

Монослойные образцы типа пленок, напечатанные из филаментов различных составов, включающих ПЭЭК и ЖКП на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и 2-гидрокси-6-нафтойной кислоты, изготовлены методом FDM (рис. 1).

Для печати использовали промышленный принтер с размером области печати 500×500×500 мм. У принтера отсутствовал дополнительный отдельный нагрев стола и принудительное охлаждение зоны печати. Печать проводили на столе построения из силикатного стекла толщиной 5 мм. Из-за особенностей строения 3D-принтера (нагрев зоны стола построения происходит за счет нагрева камеры) максимальная достигнутая стабильная температура нагрева рабочего стола построения для печати составила 170 °С при температуре камеры, равной 250 °С.



Рис. 1. Фотография образцов типа пленок

Пленки, полученные методом FDM-печати, проанализированы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в инертной атмосфере в режиме сканирования при постоянной скорости нагрева, равной 10 °С/мин. Для оценки влияния последующей выкладки расплавленной нити в процессе печати на свойства уже сформированного слоя образцы подвергали повторному нагреву.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов монослойных пленок выполнен в монохроматическом $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении ($\lambda = 0,15418 \text{ нм}$), в диапазоне угла $2\theta = 3\text{--}40$ градусов, с шагом $\Delta 2\theta = 0,016$ градусов и выдержкой 40 с. Расшифровка дифрактограмм проведена с применением специализированной программы High Score и базы данных PDF-2.

Проведены реологические исследования расплава монослойных пленок композита ПЭЭК/ЖКП из филаментов составов 20%ЖКП + 80%ПЭЭК, 40%ЖКП + 60%ПЭЭК и 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (здесь и далее – % (по массе)), полученных методом FDM-печати, в диапазоне температур 250–380 °С с частотой осцилляции, равной 1, 4, 10, 40 и 100 Гц.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

Термограммы, полученные методом ДСК, представлены на рис. 2–4. На их основании по значениям величины площади под максимумом плавления можно рассчитать степень кристалличности соединения ПЭЭК.

Для пленок, полученных из филамента состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК (рис. 2), рассчитана степень кристалличности:

Температура стола принтера, °С	100	150	165
Степень кристалличности, %, при термосканировании:			
– первом	31,0	28,8	29,2
– повторном	35,0	29,0	27,9

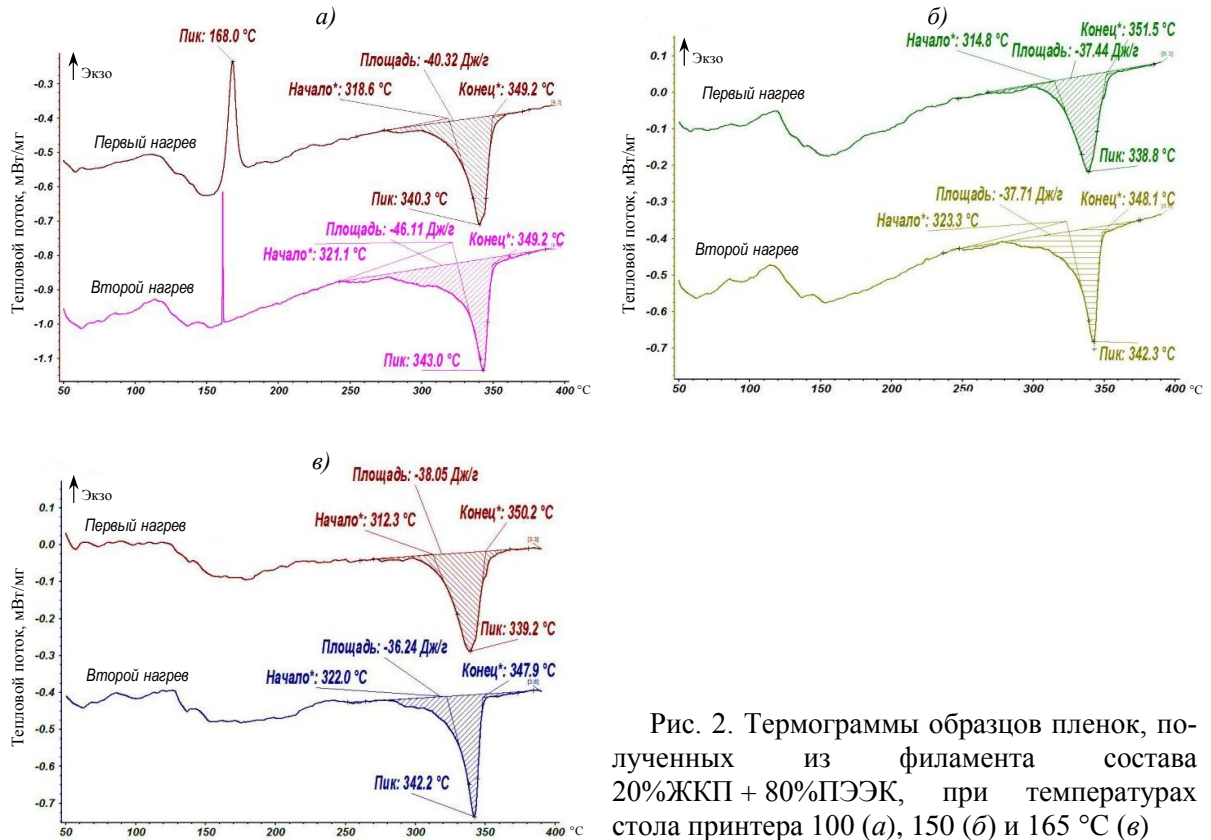


Рис. 2. Термограммы образцов пленок, полученных из филамента состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК, при температурах стола принтера 100 (а), 150 (б) и 165 °С (в)

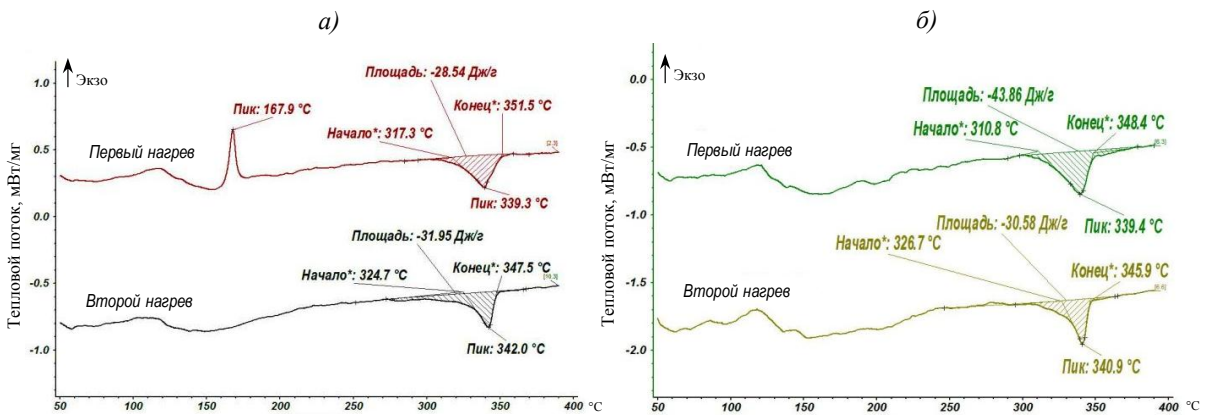


Рис. 3. Термограммы образцов пленок, полученных из филамента состава 40%ЖКП + 60%ПЭЭК, при температурах стола принтера 100 (а) и 150 (б)

Для пленок, полученных из филамента состава 40%ЖКП + 60%ПЭЭК (рис. 3), рассчитана степень кристалличности:

Температура стола принтера, °С	100	150
Степень кристалличности, %, при термосканировании:		
– первом	21,9	33,8
– повторном	24,6	23,5

Для пленок, полученных из филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (рис. 4), рассчитана степень кристалличности:

Температура стола принтера, °С	100	150	170
Степень кристалличности, %, при термосканировании:			
– первом	21,9	28,8	29,2
– повторном	35,0	29,0	27,9

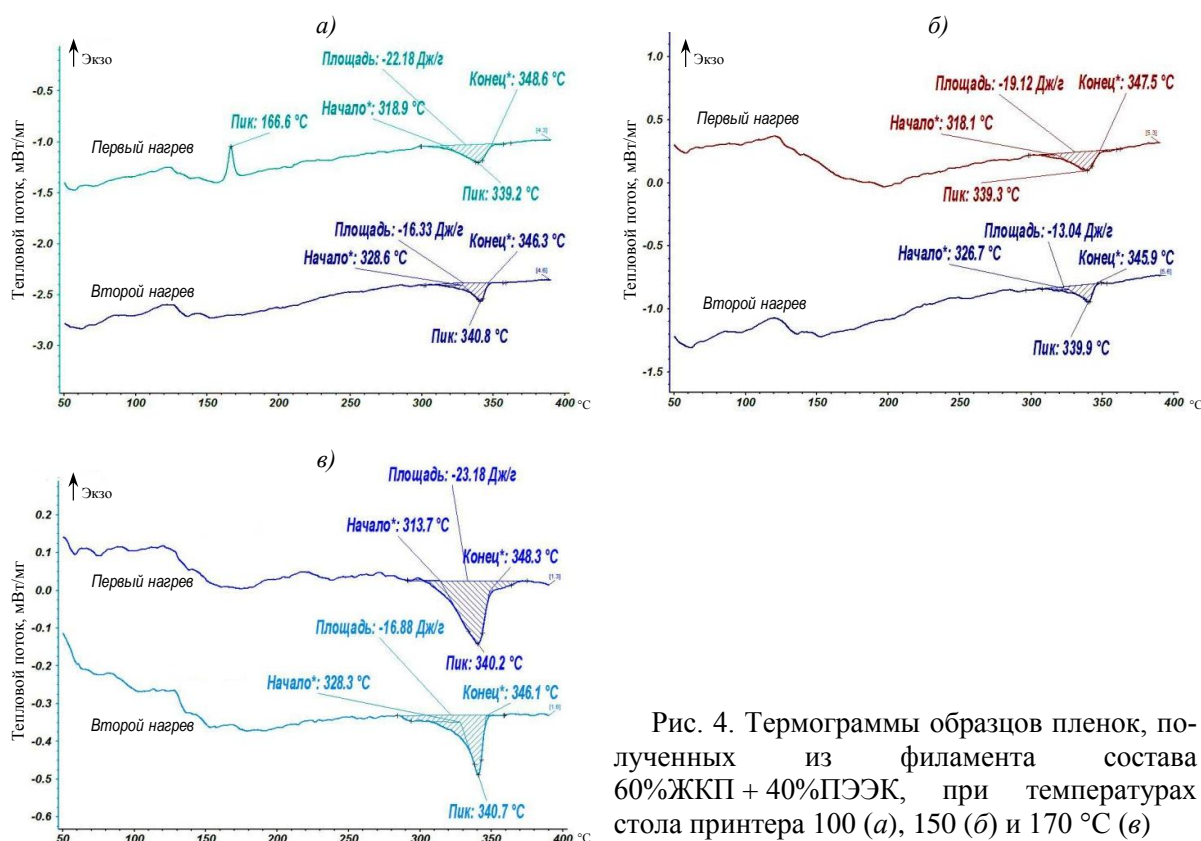


Рис. 4. Термограммы образцов пленок, полученных из филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК, при температурах стола принтера 100 (а), 150 (б) и 170 °С (в)

Таким образом, установлено, что степень кристалличности в образцах типа «пленок» изменяется немонотонно в зависимости от концентрации ЖКП-фазы и температуры нагрева стола печати. Минимальные значения степени кристалличности соответствуют составу 60%ЖКП + 40%ПЭЭК и температуре стола принтера 100 °С.

На термограммах пленок, полученных из филаментов трех исследованных составов (рис. 2–4), при печати с температурой стола принтера, равной 100 °С, наблюдается пик «холодной кристаллизации» при температуре 167–168 °С [12, 13]. При повторном сканировании для состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК (рис. 2) он сохранился, однако наблюдается смещение в сторону уменьшения температуры. Для пленок, полученных из филаментов составов 40%ЖКП + 60%ПЭЭК (рис. 3) и 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (рис. 4), при повторном сканировании данный пик не сохранялся.

На всех образцах пленок температура стеклования не менялась и составила ~145 °С, что хорошо согласуется с научно-техническими литературными данными для температуры стеклования ПЭЭК [14]. Отметим, что при повторном сканировании ширина ступеньки теплоемкости для образцов всех исследованных составов в области фазового перехода второго рода сдвигалась в сторону увеличения температурного диапазона.

Согласно теории Вильямса–Ландела–Ферри (ВЛФ), это может свидетельствовать об уменьшении свободного объема и увеличении времени релаксации аморфной фазы ПЭЭК [15].

В образце состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК (рис. 2), напечатанном при температуре стола принтера, равной 165 °С, можно наблюдать еще один, по-видимому, релаксационный переход в области температур 210–220 °С, который, исходя из высокого значения температуры, свидетельствует о большем ограничении молекулярной подвижности второй подсистемы, а значит – о наличии еще одной, более плотной аморфной фазы ПЭЭК, которая в работах [16–18] определена как кристаллическая. При этом зависимость теплоемкости от температуры становится еще более выраженной при повторном нагреве образца. Отметим наличие на термограммах ЖК-перехода в области температуры 280 °С [19].

В образце состава 40%ЖКП + 60%ПЭЭК (рис. 3), напечатанном при температуре стола принтера, равной 150 °С, можно также наблюдать еще один, по-видимому, релаксационный переход в области температур 210–220 °С, интерпретируемый авторами как соответствующий более плотной аморфной фазе в ПЭЭК (так же как и в случае с составом 20%ЖКП + 80%ПЭЭК).

При повторном сканировании пленки состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (рис. 4), напечатанной при температуре стола принтера, равной 170 °С, можно наблюдать появление дополнительного ярко выраженного фазового перехода второго рода в области температуры 170 °С. Как и в образцах других составов, которые печатали на «горячем» столе принтера, на термограммах можно наблюдать еще один релаксационный переход в области температур 210–220 °С.

На всех исследованных образцах пленок различных составов, напечатанных при температуре стола принтера, равной 100 °С, на кривой тепловыделения можно наблюдать максимумы, по-видимому, связанные с процессом «холодной кристаллизации», т. е. с высокой скоростью охлаждения напечатанных пленок. В этом случае процесс кристаллизации не успевает полностью завершиться до момента возникновения ограничений подвижности макромолекул, а следовательно, материал находится в метастабильном состоянии. При повторном нагреве процесс кристаллизации полностью завершается. Величина тепловыделения при плавлении в процессе повторного нагрева оказывается больше по сравнению с первым циклом только в случае пленок составов 20%ЖКП + 80%ПЭЭК и 40%ЖКП + 60%ПЭЭК, напечатанных при температуре стола принтера, равной 100 °С. Во всех остальных образцах (независимо от температуры стола принтера) при печати теплота плавления (а значит, и степень кристалличности) при повторном сканировании уменьшалась, а температура стеклования менялась незначительно и составила ~145 °С. Это означает, что при температурах стола принтера >150 °С процесс кристаллизации не затрудняется из-за снижения подвижности полимерных цепей и метастабильное состояние кристаллической фазы, которое, как считают авторы [16], может приводить к появлению напряжений и короблению в процессе печати, практически не возникает при послойном наплавлении полимерной нити.

Во всех образцах пленок с различной концентрацией ЖК-фазы, напечатанных при повышенной температуре стола принтера, равной 170 °С, наблюдался переход второго рода в диапазоне температур 200–250 °С, который, исходя из значений температуры, предположительно находится внутри аморфной фазы ПЭЭК. Данный переход [17, 18] можно связать с процессом «отжига», так как образцы пленок во время печати находились при температуре камеры ~270 °С в инертной атмосфере.

На рис. 5 и 6 приведены дифрактограммы однослойных пленок композиций составов 20%ЖКП + 80%ПЭЭК и 60%ЖКП + 40%ПЭЭК, полученных методом FDM-печати на 3D-принтере при фиксированной скорости движения сопла принтера, равной 30 мм/с, и температуре сопла 465 °С при различных температурах стола построения.

Методом РСА определена степень кристалличности образцов монослойных пленок. При использовании полимерного композиционного филамента состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК степень кристалличности образцов, напечатанных при температурах стола построения 100, 150 и 165 °С, составила 9,5; 24,5 и 25,5 % соответственно (рис. 5). При использовании полимерного композиционного филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК степень кристалличности образцов, напечатанных при температурах стола построения 100, 150 и 170 °С, составила 19; 20 и 23 % соответственно (рис. 6).

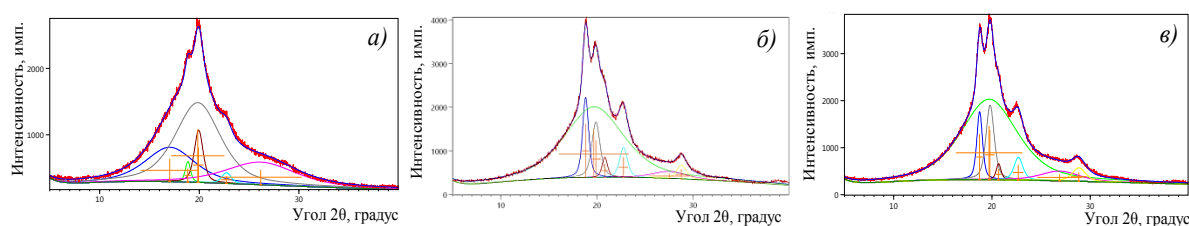


Рис. 5. Дифрактограммы образцов пленок, полученных из филамента состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК при температурах стола построения 100 (а), 150 (б) и 170 °С (в)

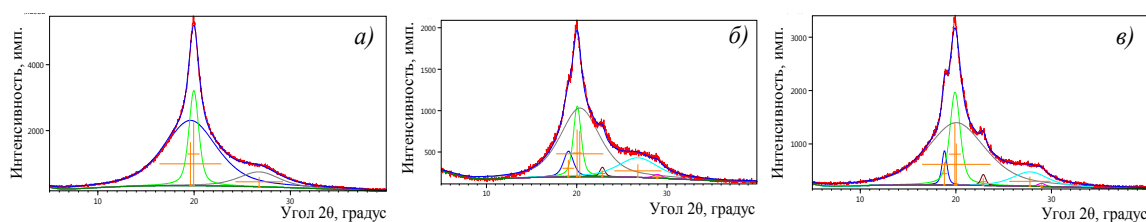


Рис. 6. Дифрактограммы образцов пленок, полученных из филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК при температурах стола построения 100 (а), 150 (б) и 170 °С (в)

Полученные данные свидетельствуют о прямой корреляции между величиной степени кристалличности и температурой стола построения. На всех исследованных концентрациях ЖК-фазы в композиционных пленках на основе ЖКП и ПЭЭК с увеличением температуры стола построения степень кристалличности повышается для частично кристаллических полимеров, получаемых методом 3D-печати [20].

На температурных зависимостях тангенса угла механических потерь ($tg\delta$) для пленок состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК (в отличие от пленок состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК) можно наблюдать практически симбатный характер зависимостей тангенса потерь $tg\delta$ от температуры при нагреве и охлаждении в диапазоне температур, соответствующих расплавному состоянию фазы ПЭЭК (300–380 °С), при этом само значение $tg\delta \approx 1$ (особенно это заметно при температурах стола построения >150 °С), что свидетельствует о том, что наблюдаемая композиционная расплавная фаза взаимно стабилизирована. Резкий рост вязкости при температурах <280 °С связан с кристаллизацией фазы ПЭЭК. Наблюдаемый рост вязкости при нагреве пленок следует связать с релаксационными процессами или структурными превращениями внутри фазы ПЭЭК, возникших в процессе изготовления филаментов, а также при печати пленок методом FDM из-за длительной выдержки при повышенной температуре камеры печати.

Реологическим методом исследован гистерезис вязкости расплава монослойных пленок композита ПЭЭК/ЖКП из филаментов составов 20%ЖКП + 80%ПЭЭК и 60%ЖКП + 40%ПЭЭК, полученных методом FDM-печати на 3D-принтере при фиксированной скорости движения сопла принтера, равной 30 мм/с, и температуре сопла 465–470 °С при различных температурах стола построения 100, 150 и 170 °С (рис. 7, 8).

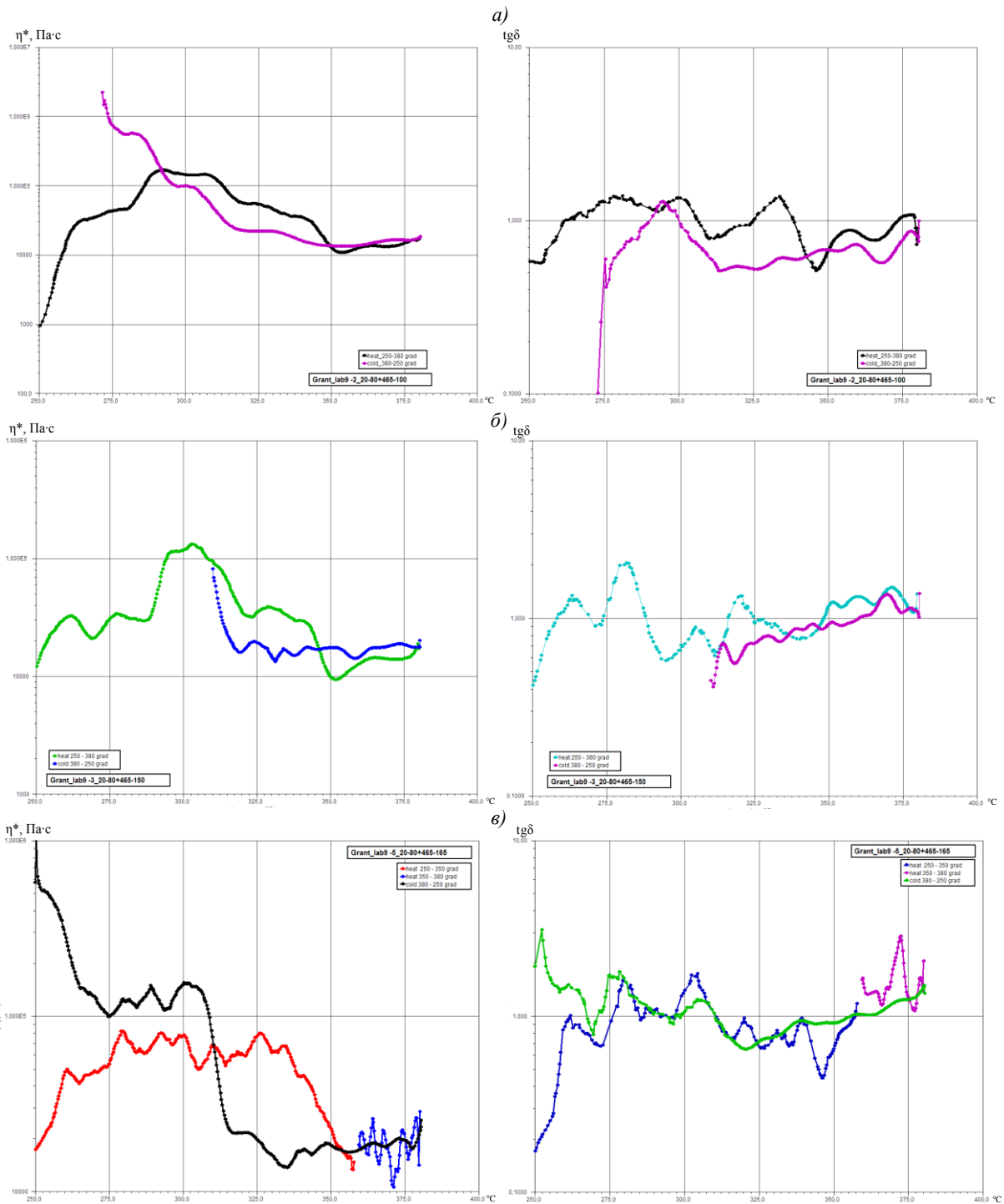


Рис. 7. Реологические зависимости пленок, полученных из филамента состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК при температурах стола построения 100 (а), 150 (б) и 170 °С (е)

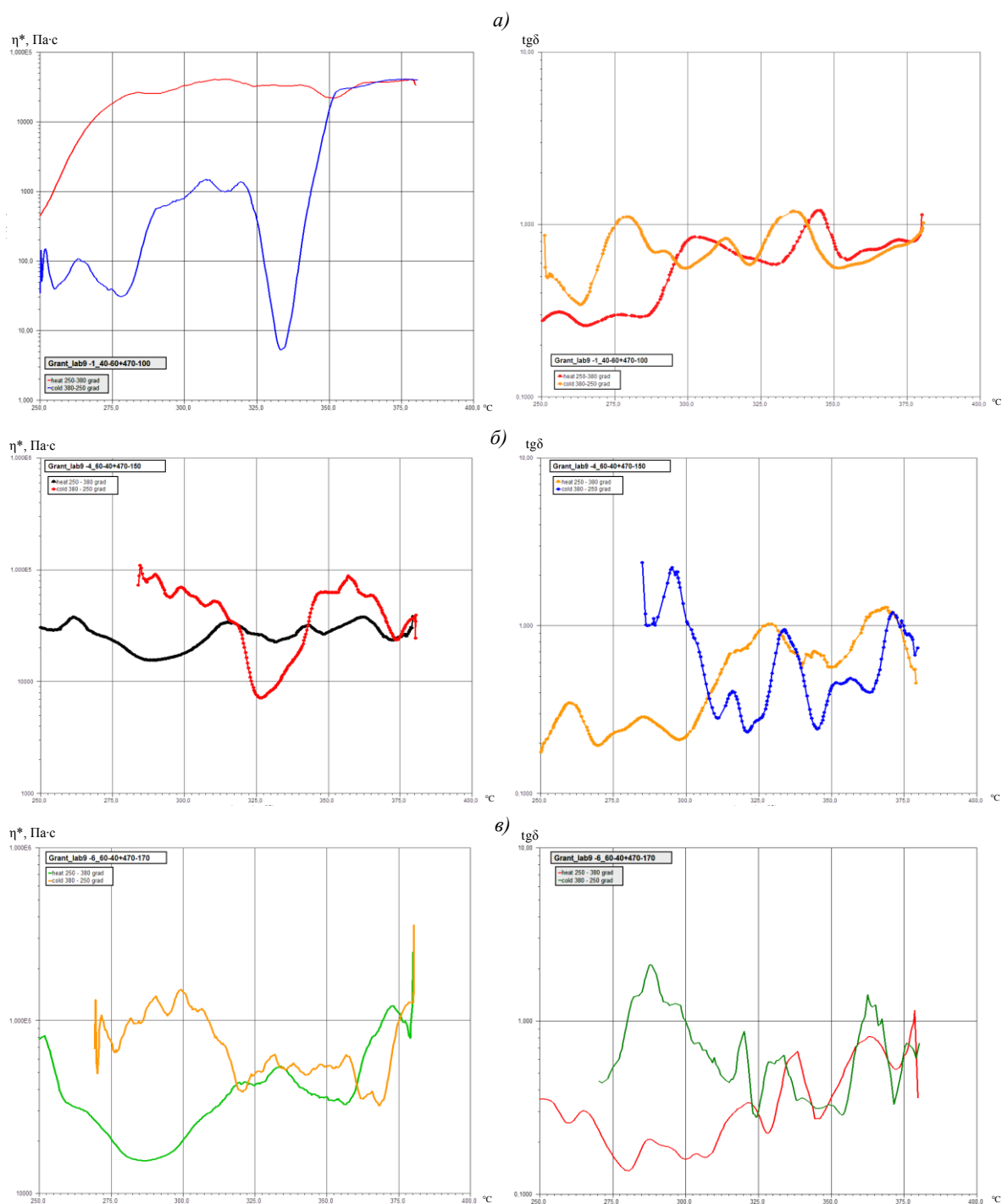


Рис. 8. Реологические зависимости пленок, полученных из филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК при температурах стола построения 100 (а), 150 (б) и 170 °С (в)

Для более глубокого понимания структурных превращений аморфных и кристаллических фаз ПЭЭК и мезофазы ЖКП в композиционном филаменте на их основе непосредственно после его изготовления и в пленке, полученной из него в процессе 3D-печати, проведены реологические исследования пленок и филаментов различных составов в широком диапазоне частот и температур. Сравнительный анализ полученных данных представлен на рис. 9.

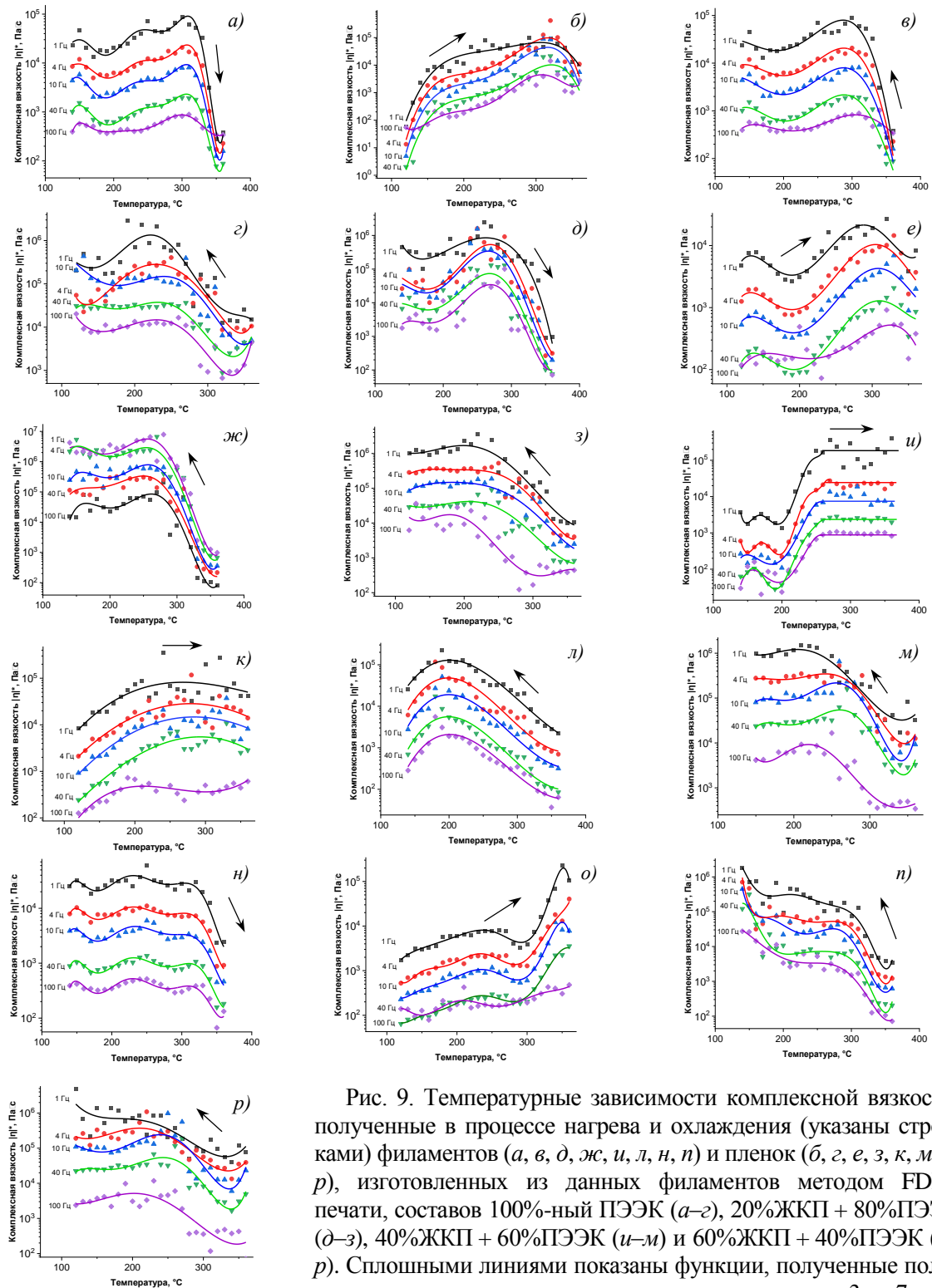


Рис. 9. Температурные зависимости комплексной вязкости, полученные в процессе нагрева и охлаждения (указаны стрелками) филаментов (а, в, д, ж, и, л, н, п) и пленок (б, г, е, з, к, м, о, р), изготовленных из данных филаментов методом FDM-печати, составов 100%-ный ПЭЭК (а–г), 20%ЖКП + 80%ПЭЭК (д–з), 40%ЖКП + 60%ПЭЭК (и–м) и 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (н–р). Сплошными линиями показаны функции, полученные полиномом с варьируемыми значениями n в интервале от 3 до 7

На полученных температурных зависимостях вязкости филамента состава 100%-ный ПЭЭК (рис. 9, а) при нагреве можно наблюдать три релаксационных максимума при температурах 150, 240 и 320 °С. Практически во всем диапазоне температур от 170 до 320 °С на частотах от 1 до 100 Гц наблюдается рост вязкости. Данные частоты соответствуют надмолекулярным структурам внутри материала. После температуры

320 °С происходит резкое снижение вязкости с минимумом в области температуры 350 °С, что можно соотнести с температурой плавления кристаллической фазы ПЭЭК. Необычное поведение (рост вязкости с увеличением температуры), а также наличие нескольких релаксационных переходов можно связать с коаксиальной структурой самого филамента, которая возникает в процессе его изготовления, включающем вытяжку на натяжном устройстве. На внешней поверхности филамент имеет более плотный слой, внутри – более мягкий (например, подобные структуры описаны в работе [21]). Более плотному аморфному слою на реологических спектрах соответствует температура релаксации 320 °С, более мягкому 150 °С. Это хорошо соотносится с теорией ВЛФ о взаимозаменяемости температуры и частоты перехода, когда более высокая температура соответствует более высокой частоте, а значит – меньшему свободному объему и более плотной фазе [22, 23]. Взаимная диффузия жестких внешних и внутренних мягких слоев филамента проявляется на спектрах вязкости в виде промежуточного метастабильного третьего релаксационного состояния (подобные мезофазы описаны в работах [24, 25]), соответствующего температуре 240 °С. На полученных температурных зависимостях вязкости пленки, напечатанной из филамента состава 100%-ный ПЭЭК, при нагреве (рис. 9, б) можно наблюдать два релаксационных максимума при температурах 170 и 320 °С. Во всем температурном диапазоне от 120 до 320 °С на частотах от 1 до 100 Гц (как и в случае с филаментом) наблюдается рост вязкости. После температуры 320 °С происходит снижение вязкости. Экстраполируя функцию $\eta(t)$, полученную семичленным полиномом, можно предположить, что минимум находится в области температур 400 °С. Таким образом, в образцах пленки можно наблюдать сдвиг в область увеличения температур для точек стеклования и плавления, что можно связать с увеличением размера кристаллитов и аморфных агрегатов или их уплотнения в процессе печати за счет релаксации промежуточной фазы (которая проявлялась в виде третьего (отдельного) релаксационного состояния на спектрах вязкости филамента при 240 °С) во время длительного нахождения в камере в процессе печати при температуре 265 °С. При охлаждении филамента состава 100%-ный ПЭЭК (рис. 9, в) на полученных температурных зависимостях вязкости можно наблюдать два максимума: при температуре 290 °С и в области 150 °С – при этом первый можно соотнести с кристаллизацией, а второй – со стеклованием. При охлаждении пленки, напечатанной из филамента состава 100%-ный ПЭЭК (рис. 9, г), на полученных температурных зависимостях вязкости можно наблюдать максимум при температуре 220 °С. Экстраполируя функцию $\eta(t)$, полученную четырехчленным полиномом, можно предположить, что второй максимум находится в области температуры 120 °С. Сдвиг максимумов в реологических спектрах пленки можно соотнести со снижением скорости кристаллизации, а также снижением скорости перехода из вязкоэластичного состояния в стеклообразное.

На полученных температурных зависимостях вязкости филамента состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК (рис. 9, д) при нагреве можно наблюдать два релаксационных максимума – один в области температуры 150 °С, другой в области температуры 270 °С. Минимум вязкости находится в области температуры 360 °С. Таким образом, можно предположить, что добавление 20%-ный ЖКП в филамент действует как разуплотнение твердой фазы оболочки коаксиальной структуры филамента. При нагреве полученной пленки на реологических спектрах (рис. 9, е) наблюдаются два релаксационных максимума в области температур 140 и 300 °С. На образцах пленки резкого снижения вязкости при плавлении не наблюдается, а минимум вязкости сдвинут в область температур ~370 °С. При охлаждении филамента этого состава резкий рост вязкости в результате кристаллизации начинается с температуры 350 °С с двумя выраженными особенностями в виде максимумов при температурах 270 и 160 °С. В случае с пленкой этого состава (рис. 9, з) кристаллизация начинается с температуры 350 °С, однако затем максимумы вязкости наблюдаются неявно, скорее, форма зависимости

вязкости от температуры напоминает ступеньку (или сигмоидальную зависимость с выходом на плато в области температуры 230 °С), после которой вязкость незначительно зависит от температуры во всем диапазоне измеряемых частот. Это свидетельствует об отсутствии изменения свободного объема в результате стеклования.

На полученных температурных зависимостях вязкости филамента состава 40%ЖКП + 60%ПЭЭК (рис. 9, *и*) при нагреве можно наблюдать один релаксационный максимум в области температуры 170 °С, затем при 200 °С наблюдается резкий рост вязкости и выход на плато в области температуры 250 °С. По-видимому, данное снижение подвижности макромолекул в широком диапазоне температур связано с уплотнением внешней оболочки коаксиального композиционного филамента за счет фазы ЖКП. Пленка на основе филамента этого состава (рис. 9, *к*) имеет еще более слабо выраженную зависимость вязкости от температуры при нагреве после выхода на плато при температуре 250 °С. Выраженных максимумов во всем диапазоне частот и температур при нагреве пленки этого состава не наблюдается. При охлаждении филамента этого состава (рис. 9, *л*) максимум вязкости приходится на температуру 200 °С. При охлаждении пленки наблюдается максимум в области температуры 250 °С, а затем со снижением температуры вязкость практически не меняется (рис. 9, *м*).

На полученных температурных зависимостях вязкости филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (рис. 9, *н*) при нагреве можно наблюдать три релаксационных максимума в области температур 150, 220 и 310 °С. После температуры 310 °С наблюдается резкое снижение вязкости в результате плавления с минимумом в области температуры 370 °С. Зависимость вязкости от температуры имеет характер, схожий с составом 100%-ный ПЭЭК. В случае с пленкой данного состава (рис. 9, *о*) при нагреве вязкость растет до достижения температуры 260 °С, затем снижается до минимума значения вязкости при температуре 300 °С, что связано, по-видимому, с температурой ЖК-перехода внутри фазы ЖКП, а потом снова резко возрастает при последующем повышении температуры. Этот эффект хорошо известен для ЖК-полимеров, когда с ростом температуры вязкость может резко увеличиваться [26]. В процессе охлаждения филамента состава 60%ЖКП + 40%ПЭЭК (рис. 9, *п*) полученные температурные зависимости вязкости имеют характер, схожий с процессом его нагрева, а именно – наблюдаются три максимума релаксации в области температур 300, 200 и 120 °С. Возрастание вязкости при температуре 320 °С связано с кристаллизацией ПЭЭК. При охлаждении пленки этого состава (рис. 9, *р*) кристаллизация затруднена и полностью заканчивается при температуре 240 °С, затем зависимость вязкости от температуры имеет слабо выраженный характер.

Таким образом, на основании полученных реологических данных можно утверждать, что изготовленные методом экструзии филаменты имеют сложную коаксиальную структуру. Высокая температура сопла, а также наличие деформаций растяжения из-за натяжного устройства, которые необходимы для стабильного получения филамента требуемого диаметра с минимальными отклонениями по толщине, приводят к возникновению уплотненной внешней оболочки, которая в свою очередь проявляется в виде высокотемпературного релаксационного перехода. При этом существует третья аморфная микрофаза, представляющая собой результат взаимодиффузии жесткой и мягкой аморфных микрофаз ПЭЭК, которая, возможно, при этом еще и структурирована, т. е. имеет 3D-шитую структуру за счет процесса окисления [27–31].

Заключения

Таким образом, можно предположить, что охлажденная нить расплава ПЭЭК получаемая непосредственно в процессе изготовления, а также в ходе FDM-печати, имеет коаксиальное строение. При этом внутренний и внешний слои имеют различную микроструктуру, а, следовательно, различные свойства: внешний слой – более плотный и, вероятно, более жесткий по сравнению с внутренним слоем. Косвенным подтверждением

этой гипотезы могут являться данные, полученные реологическим методом при осциллирующем режиме, где приведены температурные зависимости для филамента и тонкой однослойной пленки ПЭЭК, полученной при 3D-печати. Одним из характерных отличий вида этих кривых является отсутствие максимума на кривой температурной зависимости вязкости пленки ПЭЭК в области температур 150–160 °С, который ярко выражен в случае исследования филамента. Наличие мезофазного перехода ЖКП на спектрах вязкости можно наблюдать только при высоких концентрациях ЖК-фазы. Повышение вязкости с ростом температуры свидетельствует о возникающем взаимодействии между аморфными микрофазами различной плотности внутри ПЭЭК, которые при пониженных температурах имеют границу раздела микрофаз. Состав 40%ЖКП + 60%ПЭЭК имеет самое стабильное состояние расплава, однако для печати намного важнее поведение материала в области низкотемпературного релаксационного перехода, так как именно с ним связано коробление и усадка напечатанных образцов. Исходя из этого предположения, наиболее стабильной является пленка состава 20%ЖКП + 80%ПЭЭК, вязкость которой практически не изменяется в зависимости от температуры в процессе охлаждения после температуры 200 °С, а значит материал данного состава стабилен при печати, что свидетельствует о том, что в образцах будут отсутствовать напряжения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ М.А. Гусевой, Г.Б. Эльдяевой, А.Г. Загоре, П.Л. Журавлевой за проведенные реологические, теплофизические и рентгеноструктурные исследования.

Работа выполнена при поддержке РНФ (соглашение № 22-23-01167 от 11.01.2022).

Список источников

1. 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.
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. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Павленко С.А., Гусева М.А., Пыхтин А.А., Ларионов С.А. Исследование влияния теплового режима FDM-печати на структурирование и коробление образцов полиэтилена // Труды ВИАМ. 2021. № 7 (101). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-48-58.
4. 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: 18.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
5. Пыхтин А.А., Сорокин А.Е., Ларионов С.А., Лонский С.Л. Исследование влияния нековалентных модификаторов на структуру и свойства полимерных филаментов для FDM-печати на основе АБС-пластика и углеродных наночастиц // Труды ВИАМ. 2021. № 10 (104). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-36-44.
6. Киринов 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: 18.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-21-29.
7. Armillotta A., Bellotti M., Cavallaro M. Warpage of FDM parts: Experimental tests and analytic model // Robotics and Computer-Integrated Manufacturing. 2018. Vol. 50. P. 140–152.
8. Alsoufi M., El-Sayed A. Warping 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

9. Schumacher C., Schöppner V., Fels C. A method to evaluate the process-specific warpage for different polymers in the FDM process // PROCEEDINGS OF PPS-34: The 34th International Conference of the Polymer Processing Society – Conference Papers. 2019. Vol. 2065. No. 1. P. 0300571–0300575.
10. Дебердеев Т.Р., Ахметшина А.И., Каримова Л.К. и др. Термостойкие полимерные материалы на основе жидкокристаллических соединений // Высокомолекулярные соединения. Сер.: С. 2020. Т. 62. № 2. С. 145–165. DOI: 10.31857/S230811472002003X.
11. Ляшенко Е.Ю., Яковлева К.А., Андреева Т.И. и др. Композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона // Пластические массы. 2023. № 1–2. С. 11–13. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13.
12. D'amore A., Kenny J.M., Nicolais L. Dynamic-Mechanical and Dielectric Characterization of PEEK Crystallization // Polymer Engineering and Science. 1990. Vol. 30. No. 5. P. 314–320.
13. Fournies C., Dosie`re M., Koch M.H.J., Roovers J. Cold Crystallization of Narrow Molecular Weight Fractions of PEEK // Macromolecules. 1999. Vol. 32. P. 8133–8138.
14. Jonas A., Legras R. Relation between PEEK Semicrystalline Morphology and Its Subglass Relaxations and Glass Transition // Macromolecules. 1993. Vol. 26. P. 813–824.
15. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids // Journal of the American Chemical Society. 1955. Vol. 77. P. 3701–3705.
16. Lannunziata E., Colucci G., Minetola P., Giubilini A. Effect of annealing treatment and infill percentage on 3D printed PEEK samples by Fused Filament Fabrication // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2024. Vol. 131. P. 5209–5222.
17. Gardea F., Glaz B., Riddick J. et al. Thermally activated energy dissipation in semi-crystalline polymer nanocomposites // Composites Science and Technology. 2016. Vol. 134. P. 275–286.
18. Choupin T. Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters: PhD thesis. Paris: Ecole nationale superieure d'arts et métiers, 2017. P. 16.
19. Gotsisa A.D., Odriozola M.A. Extensional viscosity of a thermotropic liquid crystalline polymer // Journal of Rheology. 2000. Vol. 44. No. 5. P. 1205–1223.
20. Vanaei H.R., Raissi K., Deligant M. et al. Toward the understanding of temperature effect on bonding strength, dimensions and geometry of 3D-printed parts // Journal of Materials Science. 2020. Vol. 55. No. 29. P. 14677–14689.
21. Ma Q., Pyda M., Mao B., Cebe P. Relationship between the rigid amorphous phase and mesophase in electrospun fibers // Polymer. 2013. Vol. 54. No. 10. P. 2544–2554.
22. Calleja G., Jourdan A., Ameduri B., Habas J.-P. Where is the glass transition temperature of poly(tetrafluoroethylene)? A new approach by dynamic rheometry and mechanical tests // European Polymer Journal. 2013. Vol. 49. No. 8. P. 2214–2222.
23. Righetti M.C. Amorphous Fractions of Poly(lactic acid). Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid) // Advances in Polymer Science. 2017. Vol. 279. P. 195–234.
24. Sirota E.B. Polymer Crystallization: Metastable Mesophases and Morphology // Macromolecules. 2007. Vol. 40. No. 4. P. 1043–1048.
25. Androsch R., Di Lorenzo M.L., Schick C., Wunderlich B. Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene) // Polymer. 2010. Vol. 51. No. 21. P. 4639–4662.
26. Kiss G. Anomalous Temperature Dependence of Viscosity of Thermotropic Polyesters // Journal of Rheology. 1986. Vol. 30. No. 3. P. 585–599.
27. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Khakyasheva E.V., Khashirova S.Yu. Study of Thermo-Oxidative Transformations of Unstabilized and Stabilized Poly(ether ether ketone) // Polymer Science, Series B. 2019. Vol. 61. No. 5. P. 582–588.
28. Al Lafi A.G., Parker D.J., Hay J.N. The crosslinking of poly (ether ether ketone): Thermally and by irradiation // Journal of Applied Polymer Science. 2015. Vol. 132. P. 41999.
29. Tsotra P., Toma M., Pascual A. et al. Thermo-oxidative degradation of PEEK at high temperatures // ECCM18 – 18th European Conference on Composite Materials. 2018. P. 1–8.
30. Zhou Z., Zhang S., Mu J. et al. Effect of Antioxidants on the Stability of Poly(ether ether ketone) and the Investigation on the Effect Mechanism of the Antioxidants to Poly(ether ether ketone) // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 2012. Vol. 49. P. 571–577.

31. Patel P., Hull T.R., McCabe R.W. et al. Mechanism of Thermal Decomposition of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) from a Review of Decomposition Studies // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. Vol. 95. P. 709–718.

References

1. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.
2. Onishchenko G.G., Kablov E.N., Ivanov V.V. Scientific and technological development of Russia in the context of achieving national goals: problems and solutions. *Innovatsii*, 2020, no. 6 (260), pp. 3–16.
3. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Melnikov A.A., Pavlenko S.A., Guseva M.A., Pykhtin A.A., Larionov S.A. Investigation of the influence of the thermal regime of FDM printing on the structuring and warping of polyethylene samples. *Trudy VIAM*, 2021, no. 7 (101), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-48-58.
4. Kondrashov S.V., Pykhtin A.A., Larionov S.A., Sorokin A.E. Influence of the technological FDM-modes of the press and structure of used materials on physic-mechanical characteristics of FDM-models (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 10 (82), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
5. Pykhtin A.A., Sorokin A.E., Larionov S.A., Lonskii S.L. 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. *Trudy VIAM*, 2021, no. 10 (104), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-36-44.
6. Kirin B.S., Lonskii S.L., Petrova G.N., Sorokin A.E. Materials for the 3D-printing on the basis of polyetheretherketones. *Trudy VIAM*, 2019, no. 4 (76), paper no. 03. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: August 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-21-29.
7. Armillotta A., Bellotti M., Cavallaro M. Warpage of FDM parts: Experimental tests and analytic model. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 2018, vol. 50, pp. 140–152.
8. Alsoufi M., El-Sayed A. 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, pp. 7–16.
9. Schumacher C., Schöppner V., Fels C. A method to evaluate the process-specific warpage for different polymers in the FDM process. *PROCEEDINGS OF PPS-34: The 34th International Conference of the Polymer Processing Society – Conference Papers*, 2019, vol. 2065, no. 1, pp. 0300571–0300575.
10. Deberdeev T.R., Akhmetshina A.I., Karimova L.K. et al. Heat-resistant polymeric materials based on liquid crystal compounds. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya. Ser.: S*, 2020, vol. 62, no. 2, pp. 145–165. DOI: 10.31857/S230811472002003X.
11. Lyashenko E.Yu., Yakovleva K.A., Andreeva T.I. et al. Composite materials based on polyetheretherketone. *Plasticheskie massy*, 2023, no. 1–2, pp. 11–13. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13.
12. D'amore A., Kenny J.M., Nicolais L. Dynamic-Mechanical and Dielectric Characterization of PEEK Crystallization. *Polymer Engineering and Science*, 1990, vol. 30, no. 5, pp. 314–320.
13. Fournies C., Dosie`re M., Koch M.H.J., Roovers J. Cold Crystallization of Narrow Molecular Weight Fractions of PEEK. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, pp. 8133–8138.
14. Jonas A., Legras R. Relation between PEEK Semicrystalline Morphology and Its Subglass Relaxations and Glass Transition. *Macromolecules*, 1993, vol. 26, pp. 813–824.
15. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, vol. 77, pp. 3701–3705.
16. Lannunziata E., Colucci G., Minetola P., Giubilini A. Effect of annealing treatment and infill percentage on 3D printed PEEK samples by Fused Filament Fabrication. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2024, vol. 131, pp. 5209–5222.

17. Gardea F., Glaz B., Riddick J. et al. Thermally activated energy dissipation in semi-crystalline polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2016, vol. 134, pp. 275–286.
18. Choupin T. *Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters*: PhD thesis. Paris: Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 2017, p. 16.
19. Gotsisa A.D., Odriozola M.A. Extensional viscosity of a thermotropic liquid crystalline polymer. *Journal of Rheology*, 2000, vol. 44, no. 5, pp. 1205–1223.
20. Vanaei H.R., Raissi K., Deligant M. et al. Toward the understanding of temperature effect on bonding strength, dimensions and geometry of 3D-printed parts. *Journal of Materials Science*, 2020, vol. 55, no. 29, pp. 14677–14689.
21. Ma Q., Pyda M., Mao B., Cebe P. Relationship between the rigid amorphous phase and mesophase in electrospun fibers. *Polymer*, 2013, vol. 54, no. 10, pp. 2544–2554.
22. Calleja G., Jourdan A., Ameduri B., Habas J.-P. Where is the glass transition temperature of poly(tetrafluoroethylene)? A new approach by dynamic rheometry and mechanical tests. *European Polymer Journal*, 2013, vol. 49, no. 8, pp. 2214–2222.
23. Righetti M.C. Amorphous Fractions of Poly(lactic acid). Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid). *Advances in Polymer Science*, 2017, vol. 279, pp. 195–234.
24. Sirota E.B. Polymer Crystallization: Metastable Mesophases and Morphology. *Macromolecules*, 2007, vol. 40, no. 4, pp. 1043–1048.
25. Androsch R., Di Lorenzo M.L., Schick C., Wunderlich B. Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene). *Polymer*, 2010, vol. 51, no. 21, pp. 4639–4662.
26. Kiss G. Anomalous Temperature Dependence of Viscosity of Thermotropic Polyesters. *Journal of Rheology*, 1986, vol. 30, no. 3, pp. 585–599.
27. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Khakyasheva E.V., Khashirova S.Yu. Study of Thermo-Oxidative Transformations of Unstabilized and Stabilized Poly(ether ether ketone). *Polymer Science, Series B*, 2019, vol. 61, no. 5, pp. 582–588.
28. Al Lafi A.G., Parker D.J., Hay J.N. The crosslinking of poly(ether ether ketone): Thermally and by irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, p. 41999.
29. Tsoira P., Toma M., Pascual A. et al. Thermo-oxidative degradation of PEEK at high temperatures. *ECCM18 – 18th European Conference on Composite Materials*, 2018, pp. 1–8.
30. Zhou Z., Zhang S., Mu J. et al. Effect of Antioxidants on the Stability of Poly(ether ether ketone) and the Investigation on the Effect Mechanism of the Antioxidants to Poly(ether ether ketone). *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2012, vol. 49, pp. 571–577.
31. Patel P., Hull T.R., McCabe R.W. et al. Mechanism of Thermal Decomposition of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) from a Review of Decomposition Studies. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, vol. 95, pp. 709–718.

Информация об авторах

Гуров Дмитрий Александрович, заместитель начальника лаборатории по науке, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Цапенко Андрей Николаевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Павлюкович Надежда Геннадьевна, ведущий научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Dmitry A. Gurov, Deputy Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey N. Tsapenko, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nadezhda G. Pavlukovich, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 01.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 07.12.2023.
The article was submitted 01.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 07.12.2023.