

## ХІМІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ

---

УДК 004.356.2+ 677.017.2/7

СОЛОВЕЙ В. В., аспірант; ОЛЕКСИШЕН В. О., асистент  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

### ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ АДИТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

*Проаналізовано сучасний стан створення полімерних і композитних виробів на основі полімерної матриці і армувальних волокон із застосуванням адитивних технологій методом моделювання наплавленим осадженням (fused deposition modeling (FDM)) і результатів дослідження їхніх фізико-механічних властивостей. Встановлено, що до основних недоліків технології адитивного виробництва на базі методу FDM відносяться анізотропія властивостей готових виробів, що спричинює значно меншу міцність деталей в поперечному напрямку до напрямку 3D-друку (напрямку накладання стренгу), порівняно з повздовжнім, та переривчастість армувальних волокон у складі стренгів полімерного матеріалу, що призводить до зменшення міцності готових композитних виробів. Розроблено модернізації способу просторового друку та вузла екструдера для подолання відмічених недоліків 3D-друку полімерних і композитних виробів методом FDM.*

**Ключові слова:** 3D-принтер, 3D-друк, наповнювач, полімер, композит, фізико-механічні властивості.

**DOI:** 10.20535/2617-9741.1.2021.228078

© Соловей В. В., Олексішен В. О., 2021.

**Постановка проблеми.** Натепер технології адитивного виробництва мають потенціал стати фундаментальними для прототипування, одиничного та мілко-серійного виробництва. При цьому найпоширенішим з усіх адитивних методів виробництва є моделювання наплавленим осадженням (анг. «fused deposition modeling», надалі FDM), через свою дешевизну та доступність устаткування, сировини та програмного забезпечення. Технологія FDM через проблеми анізотропії властивостей готових виробів використовується для виробництва таких деталей, які в процесі експлуатації не піддаються значним механічним та температурним навантаженням. Отже, основна перевага технології виготовлення виробів методом нашарування матеріалу створює і основний її недолік, це анізотропія властивостей готових виробів, а також обмежена кількість матеріалів, які можна використовувати для друку на 3D-принтері, що також продукує велику кількість додаткових складнощів при спробі модернізації конструкції або технології виробництва [1].

Основними напрямками досліджень з модернізації процесу виготовлення виробів на 3D-принтері методом FDM є такими [1]:

- 1) Модернізація вузлів та деталей конструкцій 3D-принтерів для покращення процесу плавлення і накладання шарів матеріалу, що спрямовано на підвищення якості та швидкості друку, а також – на зменшення виходу бракованих виробів;
- 2) Покращення властивостей сировини та створення композитних матеріалів, задля підвищення якості готових виробів та їхніх характеристик, таких як електричні, механічні, термічні, хімічні, екологічні тощо;
- 3) Розробка нових біополімерів, технологій їх виробництва та використання для 3D-друку, які у подальшому планують використовувати у створенні біонічних частин людських тіл тощо.

Тому розвиток адитивних технологій у напрямку модернізації вузлів конструкцій 3D-принтерів для створення нових композитних матеріалів безпосередньо у процесі 3D-друку виробів, дослідження їхніх фізико-механічних властивостей, розширення області застосування є безумовно актуальною проблемою.

**Метою** статті є аналіз сучасного стану та розвитку адитивних технологій виробництва композитних матеріалів та досліджень їхніх фізико-механічних властивостей.

**Виклад основного матеріалу.** Одним з основних напрямів дослідження з розробки нових матеріалів для

використання їх для 3D-друку є створення нових біополімерів та композитних матеріалів на їх основі [1].

Біополімери використовують для створення протезів або частин опорно-рухового апарату людини, наприклад, штучних частин кісток, суглобів тощо. Також біополімери можуть бути застосовані як матеріали «eco friendly», що будуть розкладатись під дією навколишнього середовища та не наносити великої шкоди природі на відміну від звичайних полімерних виробів [2].

Вчені з Нормального університету Нанкіна [3] описали процес створення виробу з композитного матеріалу при якому утворення композиту проходить безпосередньо в зоні екструдера 3D-принтера, а також методику нерозривного накладання шару матеріалу, тобто екструдер накладає шари матеріалу по одній нерозривній траєкторії. Black P. Heller, Douglas E. Smith та David A. Jack детально описали всі значущі процеси, що виникають безпосередньо в зоні плавлення та виходу матеріалу з екструдера 3D-принтера і встановили, яким чином на процес просторового друку впливають різні його параметри, такі як: температура плавлення, товщина одного шару матеріалу, інтенсивність охолодження виробу та швидкість друку полімеру з уведенням у нього армувального волокна [4, 5].

Існують методи створення друківаних виробів, які в подальшому будуть хірургічно імплантовані в тіло пацієнта та ініціалізувати в тілі регенеративні процеси в твердих чи м'яких тканинах [6]. У 3D-бюдруківанні на основі екструзії існують дві схеми друку: 1) «bioink crosslinking» - екструдований біоінтекс є зшитим для збереження форми та механічної цілісності 3D «cellularized» конструкції; 2) «bioink support» - нитки біоінк, які, або екструдуються між термопластичними шарами матеріалу, які виконують роль опорної структури, або екструдуються у ванну, попередньо наповнену опорним середовищем, щоб утворити «cellularized» конструкцію [7].

Полімерною основою (матрицею) для багатьох композитних матеріалів слугує полілактид (анг. «polylactid acid», надалі PLA) через особливості своїх реологічних та фізико-механічних властивостей, а також тому, що цей матеріал можна віднести до категорії «eco friendly» тощо [8]. При цьому для додаткових конструкцій підтримки, які потрібні для забезпечення можливості друку складних форм з вертикально-нависаючими та пустотілими елементами конструкції готового виробу використовується поліпролактон (анг. «polycaprolactone», надалі PCL). Вибір PCL для додаткових конструкцій підтримки перш за все пов'язаний з низькою температурою його плавлення (близько 60 °C), що дає змогу для відокремлення всіх підтримуючих конструкцій застосовувати термооброблення (за температур 65-70 °C), не використовуючи при цьому механічного впливу на основний виріб. Окрім механічної цілісності, конструкції підтримки готового продукту, також можуть бути використані для поліпшення загальної біоактивності виробу, включаючи неорганічні біоактивні компоненти, такі як гідроксиапатит (анг. «hydroxyapatite») [9–11].

Розробки в царині біополімерних принтерів знаходяться на перетині багатьох галузей науки і техніки таких як медицина, полімерна інженерія та біомеханіка. Наразі методики та інструменти для виготовлення зразків біопротезів знаходяться на етапах тестування, але вже є приклади пересадки штучних суглобів, хрящів, шкіри тощо, надруківаних адитивним методом [2].

На сьогодні продовжуються роботи з розробки нових матеріалів, технологій та технічних рішень для покращення процесу друку та характеристик готових виробів. Одним з таких напрямів робіт є пошук шляхів покращення експлуатаційних характеристик матеріалів за допомогою створення нових композитних матеріалів, де полімер частіше всього виступає матрицею, а наповнювачем – матеріал з кращими фізико-механічними, теплофізичними, хімічними та іншими властивостями. L.G. Blok, M.L. Longana та B.K.S. Woods у своїх працях [12–14] розкривають основні методи створення нових композитних матеріалів та описують можливі супутні проблеми, такі як розшарування матеріалу, його погане спікання тощо.

Huseini S. Patanwala, Danting Hong та інші у своїх працях [15, 16] ставлять за мету створення нового композитного матеріалу на основі двох найбільш популярних матеріалів, що використовуються для просторового друку: акрилонітрил бутадієн стирол (анг. «acrylonitrile butadiene styrene» надалі ABS) та PLA з додаванням вуглецевих нанотрубок. У цих роботах також розглядаються основні проблеми, що виникають з використанням наповнювачів полімерних матриць, зокрема з рівномірністю їхнього розподілу в об'ємі матриці.

Завдяки своїм особливим характеристикам ABS та PLA, насамперед невисокою температурою кристалізації (менше за 100 °C) та низькою вартістю порівняно з іншими полімерними матеріалами, ці полімери використовують для друку в 3D-принтерах на основі технології FDM [16, 17], але у разі їхнього застосування як матриці для створення композитних матеріалів прямим методом (безпосередньо в екструдері 3D-принтера) виникає декілька таких основних проблем просторового друку:

1) наповнювачі у вигляді порошків (сферичних частинок сипких матеріалів), що забезпечують підвищення граничного значення міцності композиту, спричинюють утворення центрів кристалізації полімерного матеріалу та потенційно викликають дисбаланс у процесі його кристалізації, що в результаті призводить до значних деформацій готових виробів;

2) під час охолодження готового виробу можливе утворення пористості між матрицею та наповнювачем, або збільшення кількості та об'єму «пустот» між доріжками матеріалу;

3) фізична та хімічна сумісність полімерної матриці та матеріалу наповнювача (армувального матеріалу);

4) підвищена у десятки разів швидкість зносу основних елементів 3D-принтера (сопло, екструдер тощо).

У цих працях також досліджується вплив різної концентрації вуглецевих нанотрубок у матриці з PLA та механічні характеристики композитів, наведено їх порівняння з «традиційними» матеріалами.

Daniel Thomas з Єльського університету у праці [18] також виконав дослідження властивостей композитів з використанням армувальних домішок у вигляді вуглецевих нанотрубок, але з полімерною матрицею вищезгаданого матеріалу ABS.

Вплив концентрації вуглецевих нанотрубок у розплаві полімеру на міцність на розтяг, а також відсоток відносного подовження матеріалу до моменту розриву [18–20]. Отримані результати вказують на те, що модифікований ABS з 0,5 % концентрацією нанотрубок втрачає в значенні граничної міцності до 8,3 МПа, а відносно його подовження збільшується на 714 % порівняно з «чистим» ABS. В той же час, додавання вуглецевих нанотрубок у концентраціях 0,75 % і 1 % дають збільшення відносного видовження на 863 % та 1104 %, відповідно, з одночасним зростанням міцності на 5,5 МПа (116,3 %) і 8,5 МПа (125,1 %), відповідно, порівняно зі значеннями «чистого» ABS.

Одним з альтернативних матеріалів для модифікації ABS є скловолокно. Робота дослідників з Техаського університету [21], в якій наведено результати дослідження модифікації ABS скляним волокном, а саме:

- графік залежності розтягу від навантаження для різних форм зразків, який показує вплив напрямку накладання шарів на фізико-механічні властивості зразків;

- опис характеристики залежності товщини шийки між двома сусідніми накладеними доріжками залежно від висоти шару, що накладається;

- аналіз полів деформації в момент розриву зразка.

У вищенаведених працях значна увага приділяється методикам отримання композитних матеріалів та їх аналізу, дослідженням різних характеристик зразків вироблених з цих матеріалів. При цьому часто не враховуються деякі «негативні» фактори, що виникають у процесі підготовки композитного матеріалу, або безпосередньо під час 3D-друку. На противагу цьому деякі дослідники [22] пропонують сконцентруватись не на кінцевому результаті, а на проблемах, що виникають під час створення композитного матеріалу з використанням полімерної матриці та наповнювача з вуглецевих нанотрубок. У результатах досліджень [22] розкриті такі важливі аспекти цієї технології як:

- проблема розчинення вуглецевих нанотрубок у полімерній матриці з подальшим утворення композиційного матеріалу з рівномірним розподілом наповнювача в матриці;

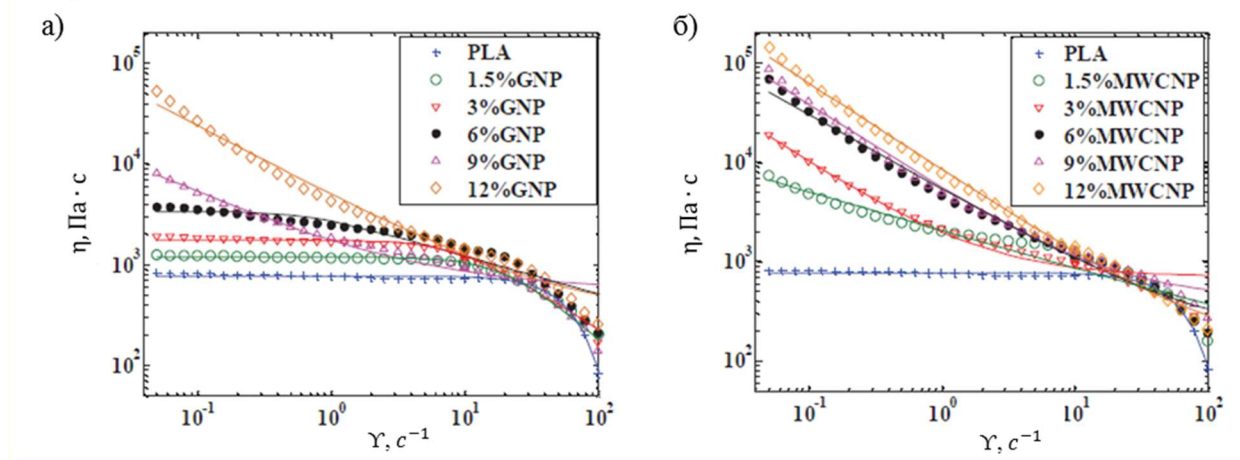
- проблеми під час проходження композиційного матеріалу через сопло екструдера, що спричиняє його швидкий знос;

- проблеми накладання шару матеріалу під час 3D-друку через його невідповідні фізико-механічні, реологічні та інші властивості.

Вміст нанотрубок або інших армувальних наповнювачів в композитних матеріалах впливає також на їхні реологічні, морфологічні, електричні та інші властивості [23]. Зміна рівня концентрації наповнювача призводить до зміни електропровідності матеріалу. Дослідники в праці [23], взявши за відправну точку 100 % PLA і за допомогою додавання в полімерну матрицю різних наповнювачів, таких як багатшарові вуглецеві нанотрубки (анг. multiwalls carbon nanotubes, надалі MWCNT) або графенові нано-пластинки (анг. graphene nanoplates, надалі GNP) (середня довжина пластинки становить 5-7 нм), створили композитні матеріали «MWCNT/PLA» і «GNP/PLA» з концентраціями наповнювача в полімерній матриці 1,5, 3, 6, 9 та 12 %.

Результати цих досліджень показали (рис. 1), що всі матеріали із вмістом армувального матеріалу 6 % в GNP/PLA демонструють плато Ньютона з високою в'язкістю, подібне до «чистого» PLA, тоді як при 9–12 % в GNP/PLA спостерігається псевдо-пластична поведінка композиту. Навпаки, ньютонівське плато високої в'язкості виявляється лише для «чистого» PLA, тоді як усі композити із вмістом армувального матеріалу від 1,5 % до 12 % в MWCNT/PLA демонструють псевдо-пластичну поведінку. Перехід від ньютонівської до

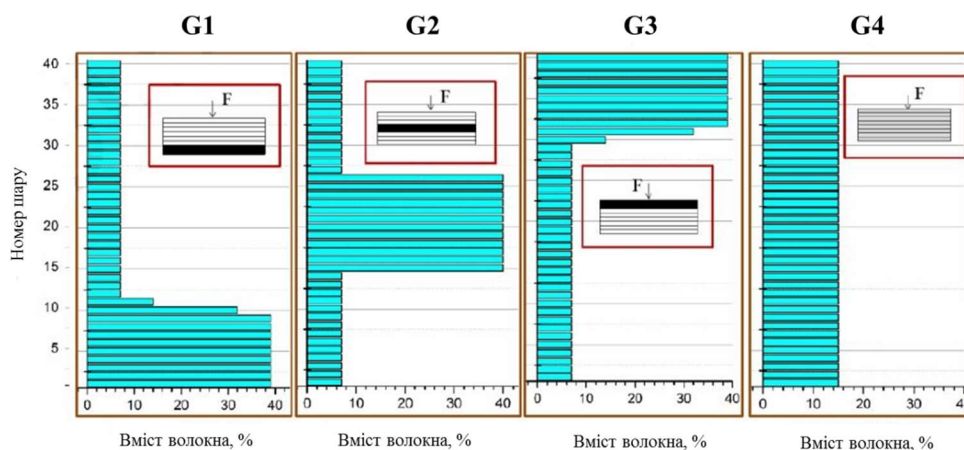
псевдо-пластичної поведінки матеріалу, як правило, взаємозалежний з порогом реологічного проникнення, який встановлюється за концентрації армувального матеріалу від 6 % для «GNP/PLA» та близько 1,5 % для «MWCNT/PLA». При цьому спостерігається узгодження даних з коефіцієнта в'язкості, отриманих експериментально з моделлю в'язкості Carreau [23].



*a) – MWCNT/PLA; б) – GNP/PLA*

**Рис. 1 – Графік залежності коефіцієнта динамічної в'язкості ( $\eta$ ) від швидкості зсуву ( $\gamma$ ) для композитних матеріалів з різною концентрацією наповнювачів [23]**

Створення виробів адитивним методом дає змогу не тільки інтегрувати наповнювач у полімерну матрицю, а також контролювати його концентрацію по всій товщині виробу. Для дослідження впливу концентрації наповнювача по товщині зразка на фізико-механічні властивості виробів була використана система з різних типів зразків, в яких концентрація наповнювача по шарах накладення матеріалу змінюється для кожного типу зразків [24]. У цій праці досліджено чотири типи зразків з різною концентрацією армувального волокна: в перших трьох зразках концентрація підвищена у верхніх, середніх та нижніх шарах по висоті друку, відповідно, і в одному зразку використано рівномірну концентрацію наповнювача по всій його висоті (рис. 2).



*G1, G2, G3 – концентрація наповнювача підвищена у нижніх, середніх та верхніх шарах по висоті друку, відповідно; G4 – концентрація – рівномірна по висоті друку*

**Рис. 2 – Схематичне зображення концентрації волокон наповнювача в матриці полімеру по висоті друку [24]**

Різна концентрація наповнювача по висоті друку зразка впливає на кінцеву міцність на згин зразків (рис. 3) [24].

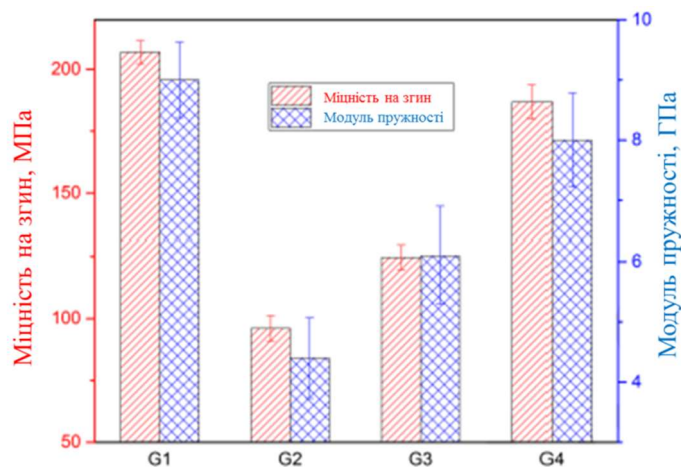


Рис. 3 – Розподіл міцності на згин та модуля пружності залежно від виду зразків [24]

На рис. 4 показано розподіл напруження на стиск та розтяг по висоті друку, з якого видно, що зразок G4 має більш рівномірний розподіл напруження [24].

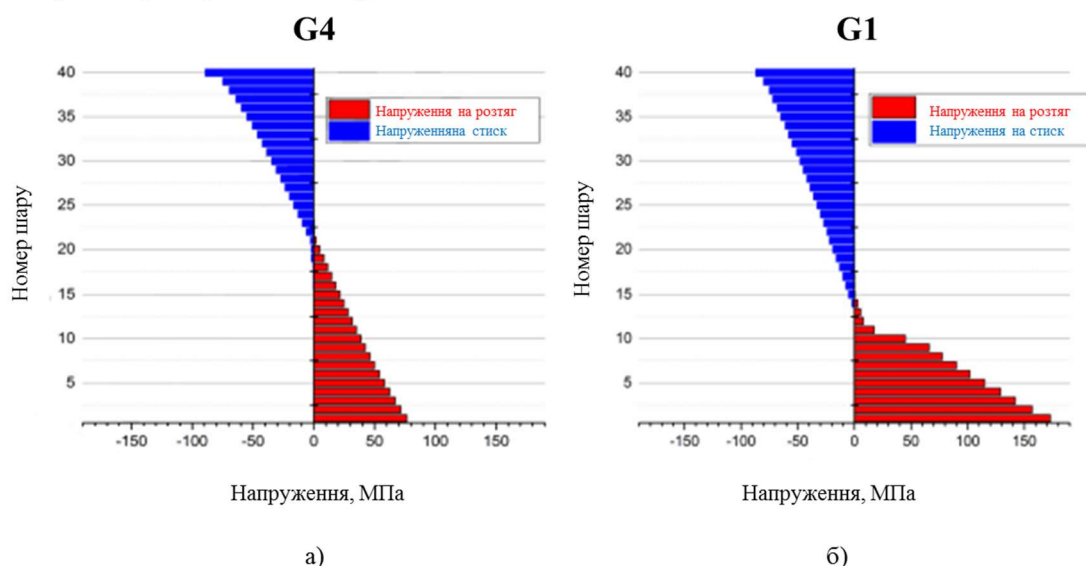


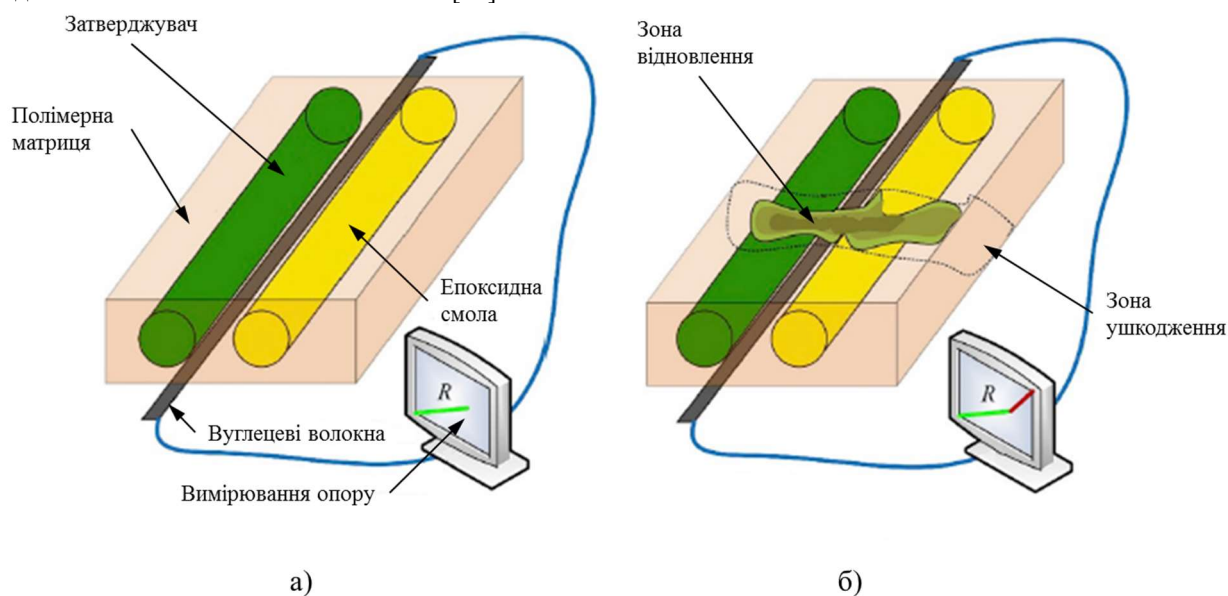
Рис. 4 – Розподіл напруження на стиск і розтяг по висоті друку до (а) та після оптимізації (б) процесу 3D-друку [24]

На підставі результатів дослідження (рис. 3-4) встановлено, що найбільш оптимальним варіантом є зразок з рівномірною концентрацією армувального матеріалу (наповнювача) по висоті друку. При цьому зберігається висока міцність на згин та рівномірне розподілення тензора напружень по всій висоті друку зразка.

У статті [25] описується процес створення за допомогою адитивних технологій композиту здатного до самоконтролю/саморегуляції і навіть до самовідновлення. Для цього використовується PLA полімер як матриця і безперервне вуглецеве волокно як армувальний матеріал, який завдяки своїм електропровідним властивостям може також виконувати функцію датчика, який буде сигналізувати про розриви в матеріалі.

При цьому як матеріали для самовідновлення виробів використовуються епоксидна смола і затверджувач, які завчасно розміщуються в змодельованих каналах і, які в разі руйнування виробів змішуються та затвердівають, що призводить до відновлення цілісності виробів [25].

На рис. 5 схематично представлено роботу композиційного матеріалу з описаними вище самовідновлювальними його властивостями [25].



а) – «штатний» стан композитного матеріалу; б) – стан композитного матеріалу під час його руйнування і відновлення

**Рис. 5 – Схема самовідновлення композитного матеріалу (smart materials) [25]**

На рис. 6 наведено різні види геометрії внутрішніх каналів у композитних матеріалах здатних до самовідновлення.

На рис. 7 показано вплив внутрішніх каналів, призначених для самовідновлювальної суміші, на граничну міцність на згин.

До основних недоліків самовідновлювальних композитних матеріалів (так званих smart materials) [25] можна віднести складність технології їх виготовлення та зменшення границі міцності готових виробів, внаслідок наявності порожнистих каналів заповнених рідиною.

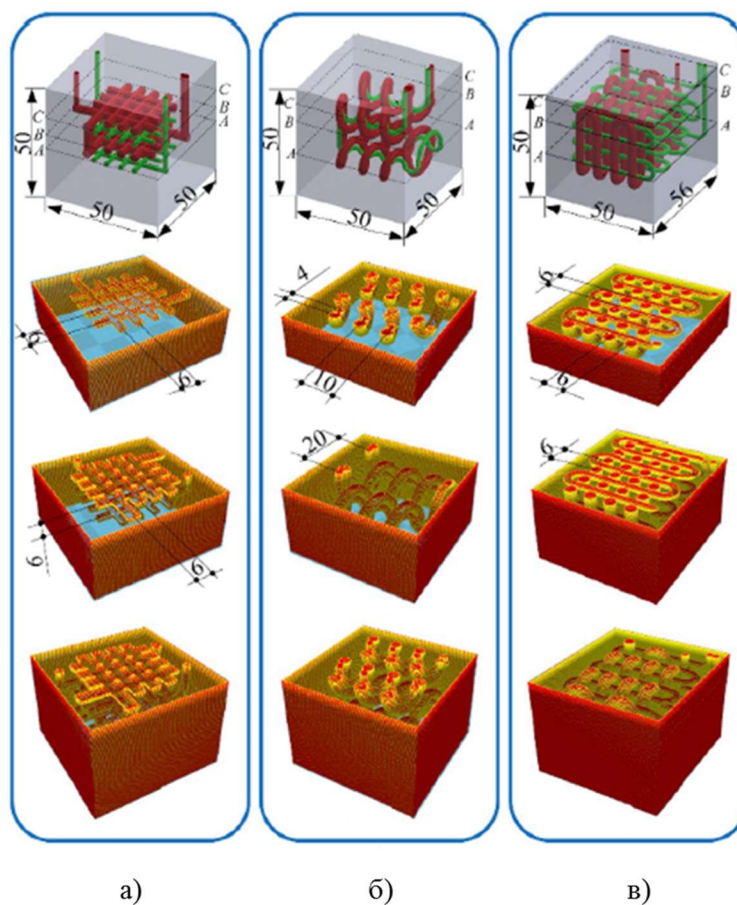
Проведений патентний огляд способів реалізації адитивних технологій на основі методу FDM та конструкцій 3D-принтерів дав змогу виявити найбільш характерні розробки [26, 27] та відповідно їх недоліки.

Так, наприклад, головним недоліком способу 3D-друку за патентом [26] є те, що міцність контакту між бічними поверхнями волокон полімеру набагато менша порівняно з суцільним матеріалом. Це призводить до значної анізотропії властивостей друківаних виробів, наслідком якої може бути недостатня їх міцність в напрямку, поперечному напрямку укладання волокон.

До основного недоліку конструкції екструдера за патентом [27] є те, що волокнистий матеріал у складі прутка полімерного матеріалу може бути лише у формі коротких волокон, що також призводить до недостатньої міцності полімерних виробів.

З метою вдосконалення процесу 3D-друку виробів з композитних матеріалів прямим методом, зокрема подолання вказаних недоліків, авторами статті було розроблено модернізації, які стосуються способу 3D-друку полімерних виробів та вузла екструдера, що захищені відповідними патентами України на корисні моделі [28, 29].

Корисна модель за патентом [28] належить до способів тривимірному друку і може бути використана при роботі 3D-принтерів, які друкують вироби пошаровим методом нанесенням матеріалів. В основу розробки поставлено задачу вдосконалення способу 3D-друку полімерних виробів, у якому нова реалізація способу забезпечує зміцнення контакту між полімерними волокнами, з яких сформовано виріб, шляхом їх додаткового спікання, що покращить механічні властивості одержуваних полімерних виробів.



а) – плоского типу; б) – спірального типу; в) перехресного типу

Рис. 6 – Зразки з різними типами самовідновлювальних структур композитного матеріалу [25]

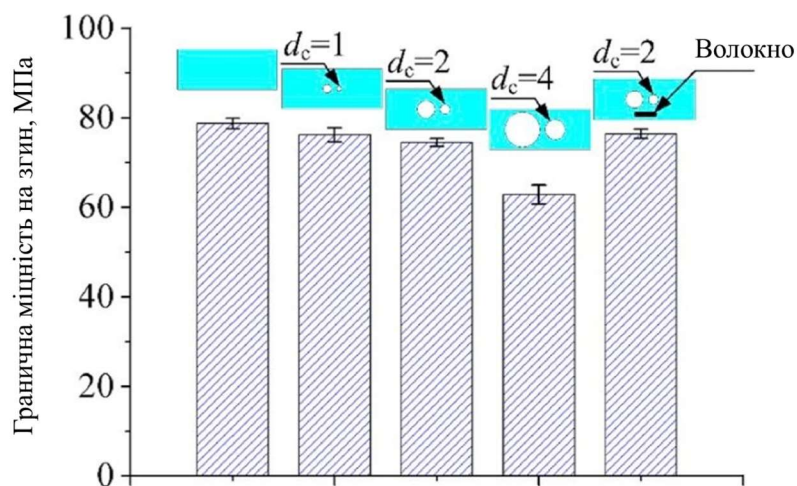


Рис. 7 – Вплив перерізу каналів для самовідновлювальної суміші на механічні властивості зразків композитного матеріалу [25]

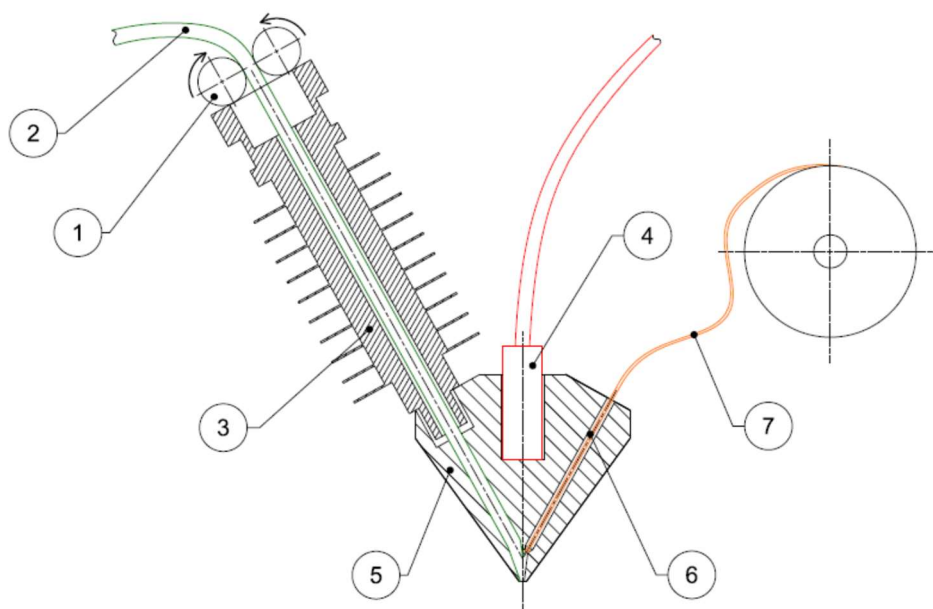
Поставлена задача вирішується тим, що в способі 3D-друку полімерних виробів, який включає пошарове укладання розплавленого волокна з плавкого робочого матеріалу, який подають в екструзійну головку, що видавлює на платформу 3D-принтера нитку розплавленого матеріалу, формуючи таким чином поточний шар об'єкта, потім платформу опускають на товщину одного шару та наносять наступний шар, формуючи таким чином виріб необхідної форми, новим є те, що полімерний виріб попередньо покривають шаром термостійкого матеріалу, нагрівають і витримують його за температури, більшої за температуру склування та меншої за температуру плавлення термостійкого матеріалу, після чого охолоджують та видаляють шар попередньо нанесеного термостійкого матеріалу. Як термостійкий матеріал використовують розчини солей або в'язучих речовин. Шар термостійкого матеріалу може бути видалено механічно або розчиненням у розчинниках, які не розчиняють затверділий полімер, наприклад, у неорганічних кислотах.

Експериментальні дослідження показали, що зразки із PLA, виготовлені за традиційною технологією, за різних значень товщини нанесених шарів мали відношення міцності на розрив у напрямках вздовж та поперек напрямку укладання розплавленого волокна в діапазоні 2,3-3,2, а зразки, виготовлені за тих же умов за запропонованим способом – мали відношення міцності на розрив у подовжньому та поперечному напрямках в діапазоні 1,6-2,1.

Таким чином, за рахунок використання запропонованого способу 3D-друку полімерних виробів [28] досягається можливість створення полімерних виробів з підвищеною міцністю у напрямках, поперечних укладанню розплавленого волокна.

Корисна модель за патентом [29] належить до обладнання для 3D-друку і може бути використана в конструкціях 3D-принтерів, які створюють об'єкти пошаровим нанесенням розплавленого матеріалу з додаванням армуювальних волокнистих матеріалів. В основу корисної моделі покладено задачу вдосконалення екструдера пристрою для тривимірного друку армованих полімерних виробів, нове конструктивне виконання якого забезпечує можливість використання безперервних волокнистих матеріалів, що покращить механічні властивості полімерних виробів.

Поставлена задача вирішується тим, що в екструдері пристрою для тривимірного друку армованих полімерних виробів, який містить механізм подачі прутка полімерного матеріалу, канал для просування полімерного матеріалу з волокнистим матеріалом, нагрівальний блок і сопло, новим є те, що екструдер містить додатковий канал подачі волокнистого матеріалу, що спряжений на виході із сопла з каналом для просування полімерного матеріалу (рис. 8).



**Рис. 8 – Ескіз модернізованого екструдера для 3D-друку армованих полімерних виробів за патентом [29]**



Екструдер пристрою для 3D-друку армованих полімерних виробів (рис. 8) містить механізм подачі 1 прутка полімерного матеріалу 2, канал 3 для просування полімерного матеріалу 2, нагрівальний блок 4, сопло 5, додатковий канал 6 подачі волокнистого матеріалу 7, який може бути у вигляді моноволокна, ровінга, нитки тощо.

Модернізований екструдер пристрою для 3D-друку армованих полімерних виробів працює в такий спосіб. Пруток 2 подається механізмом подачі 1 до каналу 3, де під дією теплоти від нагрівального блоку 4 плавиться і надходить до сопла 5. Водночас волокнистий матеріал 7 подається до сопла 5 крізь додатковий канал 6, де впроваджується в розплавлений полімер і виходить разом з ним із сопла 5, утворюючи армований шар полімерного виробу.

Таким чином, за рахунок використання запропонованої модернізації екструдера для тривимірного друку армованих полімерних виробів [29] досягається можливість створення полімерних виробів, наповнених безперервним волокнистим матеріалом, що сприяє підвищенню їх міцності та жорсткості.

**Висновки.** Аналіз наявних джерел інформації з технології адитивного виробництва та дослідження фізико-механічних властивостей виробів, отриманих цим способом, показав, що перспективними напрямками її розвитку є: модернізація вузлів конструкцій 3D-принтерів на основі методу FDM для створення нових композитних полімерних матеріалів, включаючи біополімери; дослідження фізико-механічних властивостей виробів, отриманих за допомогою адитивних технологій та розширення області їхнього застосування.

Особливої уваги заслуговують розробки самовідновлювальних композитних матеріалів (smart materials) за допомогою адитивних технологій.

Встановлено, що до основних недоліків технології адитивного виробництва на базі методу FDM можна віднести такі: анізотропія властивостей готових виробів, що пов'язана зі значно меншою міцністю контакту між бічними поверхнями волокон полімеру порівняно з суцільним матеріалом; волокнистий матеріал у формі коротких волокон у складі стренгів полімерного матеріалу, що призводить до зменшення міцності композитних полімерних виробів.

Розроблено модернізації способу тривимірного друку полімерних виробів та вузла екструдера для подолання відмічених недоліків 3D-друку полімерних і композитних виробів методом FDM.

**Перспективи подальших досліджень.** Планується продовжити дослідження фізико-механічних властивостей подібних до роботи, описаній у статті [18], але використати в своїх дослідженнях як наповнювач, замість розчинених вуглецевих нанотрубок, стренгу армувального матеріалу (нейлон, пара-арамід тощо) різної товщини, який вводиться в розплав полімеру безпосередньо в екструдері 3D-принтера з наступним його нанесенням на поверхню друку виробу.

При цьому для дослідження механічних властивостей нових композитних матеріалів, отриманих за допомогою адитивних технологій, потрібно виконати такі завдання:

- сформулювати математичну модель задачі напружено-деформованого стану (НДС) під час випробування зразків армованих полімерів у наближенні ортотропного середовища;
- визначити за аналітичними формулами ефективні механічні властивості (модуль пружності, коефіцієнт Пуассона, границю міцності, жорсткість та ударну в'язкість) композитних полімерних матеріалів для ортотропного наближення в разі односпрямованої орієнтації армувального волокна залежно від матеріалів матриці й волокна та його об'ємного вмісту. З використанням границі міцності отримати значення силових навантажень під час розтягу зразків композиційного полімерного матеріалу;
- розробити числову модель для розв'язання задачі НДС під час випробування зразків армованих полімерів на базі методу скінченних елементів (МСЕ) в наближенні ортотропного середовища. Виконати верифікацію числової моделі – дослідити точність і збіжність числових розв'язків;
- виконати числові експерименти НДС зразків композитних полімерів для визначення ефективних механічних властивостей (модуль пружності, коефіцієнт Пуассона, границю міцності, жорсткість та ударну в'язкість) залежно від матеріалів матриці і волокна. Зіставити отримані механічні властивості з відповідними властивостями, розрахованими за аналітичними залежностями.

#### **Список використаної літератури**

1. Мігущенко Р. П., Саприкіна М. І., Куштим К. Ю. Перспективність FDM технологій у 3D друку Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2016. №18. С. 148–152. DOI: <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2016.18.21>
2. Biomedical Biopolymers, their Origin and Evolution in Biomedical Sciences: A Systematic Review / P. Yadav, H. Yadav, V. G. Shah та ін. // Journal of Clinical and Diagnostic Research. 2015. №9. P. ZE21–ZE25. DOI: <https://doi.org/10.7860/JCDR/2015/13907.6565>

3. Design and Implementation of 3D Printing System for Continuous CFRP Composites / H. Ningda, C. Jun, Y. Jiquan та ін. // MATEC Web of Conferences. 2018. №213. DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201821301011>
4. Blake P. H., Douglas E. S., David A. J. Planar Deposition Flow Modeling of Fiber Filled Composites in Large Area Additive Manufacturing // Additive Manufacturing. 2019. №25. P. 227–238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.031>
5. Bellini A., Guceri S. Mechanical Characterization of Parts Fabricated using Fused Deposition Modeling // Rapid Prototyping Journal. 2003. №9. P. 252–264. DOI: <https://doi.org/10.1108/13552540310489631>.
6. Biofabrication: A Guide to Technology and Terminology / L. Moroni, T. Boland, J. A. Burdick та ін. // Trends in Biotechnol. 2018. №36. P. 384–402. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.10.015>.
7. Stabilization strategies in extrusion-based 3D bioprinting for tissue engineering / A. Shapira, N. Noor, M. Asulin, T. Dvir // Applied Physics Reviews. 2018. №5. 041112. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5055659>
8. Mechanical properties of dense polylactic acid structures fabricated by three dimensional printing / R. A. Giordano, B. M. Wu, S. W. Borland та ін. // Journal of Biomaterials. Science, Polymer Edition. 1997. №8. P. 63–75. DOI: <https://doi.org/10.1163/156856297X00588>
9. Bioprinting with bioactive glass loaded polylactic acid composite and human adipose stem cells / K. C. Kolan, J. A. Semon, A. T. Bindbeutel та ін. // Bioprinting. 2020. №18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bprint.2020.e00075>
10. Characterization of printed PLA scaffolds for bone tissue engineering / A. Gremare, V. Guduric, R. Bareille та ін. // Journal of Biomedical. Materials Research Part. 2018. №106. P. 887–894. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36289>
11. 3D bioprinting of stem cells and polymer/bioactive glass composite scaffolds for bone tissue engineering / C. Murphy, K. Kolan, W. Li та ін. // International Journal of Bioprinting. 2017. №3. P. 54–64. DOI: <https://doi.org/10.18063/IJB.2017.01.005>
12. An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites / L. G. Blok, M. L. Longana, H. Yu, B. K. Woods // Additive Manufacturing. 2018. №22. P. 176–186. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.039>
13. The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer / A. Lanzotti, M. Grasso, G. Staiano, M. Martonelli // Rapid Prototyping Journal. 2015. №5. P. 604–617. DOI: <https://doi.org/10.1108/RPJ-09-2014-0135>
14. Christiyan K. G., Chandrasekhar U., Venkateswarlu K. A study on the influence of process parameters on the Mechanical Properties of 3D printed ABS composite // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 2016. №114. P. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/114/1/012109>
15. The Microstructure and Mechanical Properties of 3D Printed Carbon Nanotube-Polylactic Acid Composites / H. S. Patanwala, D. Hong, S. R. Vora, Brice Bognet, Anson W. K. Ma // Polymer Composites. 2017. №39. P. E1060-E1071. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.24494>
16. Ivanova O. Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: Promises and challenges / O. Ivanova, C. Williams, T. Campbell // Rapid Prototyping Journal. 2013. №19. P. 353–364. DOI: <https://doi.org/10.1108/RPJ-12-2011-0127>
17. Rheological Behavior of Graphene/Epoxy Nanodispersions / E. Ivanov, H. Velichkova, R. Kotsilkova та ін. // Applied Rheology. 2017. №27. P. 1–18. DOI: <https://doi.org/10.3933/applrheol-27-24469>
18. Thomas D. Developing enhanced carbon nanotube reinforced composites for full-scale 3D printed components // Reinforced Plastics. 2018. №62. P. 212–215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.repl.2017.06.089>
19. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection / T. Yamada, Y. Hayamizu, Y. Yamamoto та ін. // Nature. Nanotechnology. 2011. №6. P. 296–301. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.36>
20. Embedded Capacitive Displacement Sensor for Nanopositioning Applications / S. Avramov-Zamurovic, N. G. Dagalakis, R. D. Lee та ін. // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. 2011. №60. P. 2730–2737. DOI: <https://doi.org/10.1109/TIM.2011.2126150>
21. Integrating Digital Image Correlation in Mechanical Testing for the Materials Characterization of Big Area Additive Manufacturing Feedstock / K. Schnittker, E. Arrieta, X. Jimenez та ін. // Additive Manufacturing. 2019. №26. P. 129–137. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.12.016>

22. Nanogrooved carbon microtubes for wet 3D printing of conductive composite structures / B. Nasri-Nasrabadi, A. Kaynak, S. Seyedin та ін. // *Polymer International*. 2019. №68. P. 922–928. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.5782>
23. Morphological, Rheological and Electrical Study of PLA reinforced with carbon-based fillers for 3D Printing Applications / L. Egiziano, P. Lamberti, G. Spinelli та ін. // *AIP Conference Proceeding*. – 2018. – №1981. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5046014>
24. Design and 3D Printing of Continuous Fiber Reinforced Heterogeneous Composites / Z. Hou, X. Tian, Z. Zhang та ін. // *Composite Structures*. 2020. №237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.111945>
25. Integrated self-monitoring and self-healing continuous carbon fiber reinforced thermoplastic structures using dual-material three-dimensional printing technology / C. Luan, X. Yao, C. Zhang та ін. // *Composites Science and Technology*. 2020. №188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107986>
26. Пат. 20150140158 А1 США, МПК В29С 67/0085, В29С 67/0051. Three-dimensional Printing Systems / S. Cervantes, X. Lou, Y. Kim – № 14/543614 ; заявл. 17.11.2014; опубл. 21.05.2015.
27. Пат. 20140328963 А1 США, МПК В29С 67/0074, В29С 70/20. Apparatus for fiber reinforced additive manufacturing / G.T. Mark, A.S. Gozdz – № 14/333947 заявл. 17.07.2014; опубл. 28.02.2017.
28. Пат. 131263U Україна, МПК (2018.01) В29С 47/00, В29С 31/04 (2006.01), В29С 67/00. Спосіб тривимірного друку полімерних виробів / В. О. Олексішен, О. Є. Колосов, О. Л. Сокольський, В. В. Соловей – № у 2018 07435 ; заявл. 03.07.2018; опубл. 10.01.2019, Бюл. № 1/2019.
29. Пат. 131264U Україна, МПК В29С 47/60 (2006.01). Екструдер пристрою для тривимірного друку армованих полімерних виробів / В. О. Олексішен, О. Є. Колосов, О. Л. Сокольський, В. В. Соловей – № у 2018 07436 ; заявл. 03.07.2018; опубл. 10.01.2019, Бюл. № 1/2019.

Надійшла до редакції 02.02.2021

---

*Solovei V. V., Oleksyshen V. O.*

#### **INVESTIGATION OF THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS OBTAINED USING ADDITIVE TECHNOLOGIES (Review)**

*The prevalence of polymers in all spheres of human life necessitates the creation of new more effective composite materials based on polymer matrices and reinforcing fillers, which by their characteristics meet the growing needs of society. In modern industry, production speeds are constantly increasing, so additive technologies are becoming a powerful alternative to traditional single and small-scale production.*

*Among the existing types of additive technologies, the method of fused deposition modeling (FDM) deserves special attention, which provides an opportunity to organize production in conditions of limited material, time and human resources. As opposite to traditional production technologies, such as injection molding, FDM allows you to create products of more complex geometric shapes, using different combinations of polymer matrices and reinforcing fillers and thus create composite materials with the required physico-mechanical, rheological and other properties. At the same time, the main advantages of FDM also cause a number of serious disadvantages, such as anisotropy of the properties of finished products, printing defects that lead to increased yields of defective products, uneven physical and mechanical properties etc. In particular, the anisotropy of the properties of FDM-printed products results in significantly lower strength of the parts in the transverse direction to the 3D printing direction (strand overlay direction) compared to the longitudinal one, and the discontinuity of the reinforcing fibers in the strands of polymeric material leads to reduced strength.*

*The main areas of research to modernize the process of manufacturing products on a 3D printer using the FDM method are: modernization of components and structures of 3D printers to improve the melting process and layering of materials, aimed at improving print quality and speed, as well as reducing defective yield products; improving the properties of raw materials and creating composite materials to improve the quality of finished products and their characteristics, such as electrical, chemical, mechanical, thermal, environmental, etc. ; development of new biopolymers, technologies of their production and use for 3D-printing, which in the future are planned to be used in the creation of bionic parts of human bodies, etc.*

*To overcome the main shortcomings of FDM technology, it is proposed to modernize the method of 3D printing and the extruder unit of the 3D printer, which allows to create composite materials directly (directly in the extruder), using different combinations of polymer matrices and solid reinforcing fibers.*

**Keywords:** 3D printer, 3D printing, filler, polymer, composite, physical and mechanical properties.

### References

1. Mygushchenko, R. P., Oprichnina, M. I. and Kushtym, K. Yu. (2012). “The perspective of FDM-technologies in 3D printing”, *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*, vol.18, no 1190, pp. 148–152. DOI: <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2016.18.21>
2. Preeti, Y., Harsh, Y., Shah, V. G., Shah, G. and Dhaka, G. (2015). “Biomedical Biopolymers, their Origin and Evolution in Biomedical Sciences: A Systematic Review”, *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, vol. 9, no 9, pp. ZE21–ZE25. DOI: <https://doi.org/10.7860/JCDR/2015/13907.6565>
3. Han, N., Cheng, J., Yang, J., Liu, Y. and Huang, W. (2018). “Design and Implementation of 3D Printing System for Continuous CFRP Composites”, *MATEC Web of Conferences*, vol. 213, no 01011. DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201821301011>
4. Heller, B. P., Smith, D. E. and Jack D. A. (2019). “Planar Deposition Flow Modeling of Fiber Filled Composites in Large Area Additive Manufacturing”, *Additive Manufacturing*, vol. 25, pp. 227–238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.031>
5. Bellini, A. and Gucerì, S. (2003). “Mechanical Characterization of Parts Fabricated using Fused Deposition Modeling”, *Rapid Prototyping Journal*, vol 9, no.4, pp. 252–264. DOI: <https://doi.org/10.1108/13552540310489631>
6. Moroni, L., Boland, T., Burdick, J. A., De Maria, C., Derby, B., Forgacs, G., Groll, J., Li, Q., Malda, J., Mironov, V.A., Mota, C., Nakamura, M., Shu, M., Takeuchi, S., Woodfield, T.B.F., Xu, T., Yoo, J.J. and Vozzi, G. (2018). “Biofabrication: A Guide to Technology and Terminology”, *Trends in Biotechnology*, vol. 36, pp. 384–402. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.10.015>
7. Shapira, A., Noor, N., Asulin, M. and Dvir, T. (2018). “Stabilization strategies in extrusion-based 3Dbioprinting for tissue engineering”, *Applied Physics Reviews*, vol. 5, no. 041112. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5055659>
8. Giordano, R. A., Wu, B. M., Borland, S. W., Cima, L. G., Sachs, E. M. and Cima, M. J. (1997). “Mechanical properties of dense polylactic acid structures fabricated by three dimensional printing”, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 8, pp. 63–75. DOI: <https://doi.org/10.1163/156856297X00588>
9. Kolan, K. C. R., Semon, J.A., Bindbeutel, A. T., Day, D. E., and Leu, M. C. (2020). “Bioprinting with bioactive glass loaded polylactic acid composite and human adipose stem cells”, *Bioprinting*, vol. 18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bprint.2020.e00075>
10. Grémare, A., Guduric, V., Bareille, R., Heroguez, V., Latour, S., L’heureux, N., Fricain, J. C., Catros, S. and Le Nihouannen, D. (2018). “Characterization of printed PLA scaffolds for bone tissue engineering”, *Journal of Biomedical Materials Research Part*, vol. 106, no 4, pp.887–894. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36289>
11. Murphy, C., Kolan, K., Li, W., Semon, J., Day, D. and Leu, M. (2017). “3D bioprinting of stem cells and polymer/bioactive glass composite scaffolds for bone tissue engineering”, *International Journal of Bioprinting*, vol. 3, no 1. DOI: <https://doi.org/10.18063/IJB.2017.01.005>
12. Blok, L. G., Longana, M. L., Yu, H., and Woods, B. K. S. (2018). “An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites”, *Additive Manufacturing*, vol. 22, pp. 176–186. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.039>
13. Lanzotti, A., Grasso, M., Staiano, G., and Martorelli, M. (2015). “The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer”, *Rapid Prototyping Journal*, vol. 5, no 5, pp. 604–617. DOI: <https://doi.org/10.1108/RPJ-09-2014-0135>
14. Christiyan, K. G. J., Chandrasekhar, U., and Venkateswarlu, K. (2016). “A study on the influence of process parameters on the Mechanical Properties of 3D printed ABS composite”, *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, vol. 114, no 1, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/114/1/012109>
15. Patanwala, H. S., Hong, D., Vora, S. R., Bognet, B. and Ma, A. W. K. (2017). “The Microstructure and Mechanical Properties of 3D Printed Carbon Nanotube-Polylactic Acid Composites”, *Polymer Composites*, vol. 39, no S2. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.24494>
16. Ivanova, O., Williams, C., and Campbell, T. (2013). “Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: Promises and challenges”, *Rapid Prototyping Journal*, vol. 19, no 5, pp. 353–364. DOI: <https://doi.org/10.1108/RPJ-12-2011-0127>

17. Ivanov, E., Velichkova, H., Kotsilkova, R., Bistarelli, S., Cataldo, A., Micciulla, F. and Bellucci, S. (2017). “Rheological Behavior of Graphene/Epoxy Nanodispersions”, *Applied Rheology*, vol. 27, no 2. DOI: <https://doi.org/10.3933/applrheol-27-24469>
18. Thomas, D. (2018). “Developing enhanced carbon nanotube reinforced composites for full-scale 3D printed components”, *Reinforced Plastics*, vol. 62, no 4, pp. 212–215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.repl.2017.06.089>
19. Yamada, T., Hayamizu, Y., Yamamoto, Y., Yomogida, Y., Izadi-Najafabadi, A. (2011). “A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection”. *Nature. Nanotechnology*, vol. 6, pp. 296–301. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.36>
20. Avramov-Zamurovic, S., Dagalakis, N. G., Lee, R. D., Yoo, J. M., Kim, Y. S. and Yang, S.H. (2011). “Embedded Capacitive Displacement Sensor for Nanopositioning Applications”, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 60, no 7, pp. 2730–2737. DOI: <https://doi.org/10.1109/TIM.2011.2126150>
21. Schnittker, K., Arrieta, E., Jimenez, X., Espalin, D., Wicker, R. B. and Roberson, D.A. (2019). “Integrating Digital Image Correlation in Mechanical Testing for the Materials Characterization of Big Area Additive Manufacturing Feedstock”, *Additive Manufacturing*, vol. 26, pp. 129–137. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.12.016>
22. Nasri-Nasrabadi, B., Kaynak, A., Seyedin, S., Komeily Nia, Z. and Kouzani, A. (2019). “Nanogrooved carbonmicrotubes for wet 3D printing of conductive composite structures”. *Polymer International*, vol. 68, no. 5. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.5782>
23. Egiziano, L., Lamberti, P., Spinelli, G., Tucci, V., Kotsilkova, R., Tabakova, S., Ivanov, E. and Silvestre, C. (2018). “Morphological, Rheological and Electrical Study of PLA reinforced with carbon-based fillers for 3D Printing Applications”, *AIP Conference Proceeding*, vol. 1981, no 1. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5046014>
24. Hou, Z., Tian, X., Zhang, J., Zhe, L., Zheng, Z., Li, D., Malakhov, A. V. and Polilov, A. N. (2020). “Design and 3D Printing of Continuous Fiber Reinforced Heterogeneous Composites”, *Composite Structures*, vol. 237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.111945>
25. Luan, C., Yao, X., Zhang, C., Fu, J. and Wang, B. (2020). “Integrated self-monitoring and self-healing continuous carbon fiber reinforced thermoplastic structures using dual-material three-dimensional printing technology”, *Composites Science and Technology*, vol. 188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107986>
26. Patent US 20150140158 A1, CPC B29C 67/0085, B29C 67/0051. Three-dimensional Printing Systems / S. Cervantes, X. Lou, Y. Kim – № 14/543614 ; appl. 17.11.2014; publ. 21.05.2015.
27. Patent US 20140328963 A1, CPC B29C 67/0074, B29C 70/20. Apparatus for fiber reinforced additive manufacturing / G.T. Mark, A.S. Gozdz – № 14/333947 appl. 17.07.2014; publ. 28.02.2017.
28. Patent 131263U UA, CPC (2018.01) B29C 47/00, B29C 31/04 (2006.01), B29C 67/00. The method of three-dimensional printing of polymer products / Oleksyshen, V. O., Kolosov, O. E., Sokolsky, O. L., Solovei, V. V., – № u 2018 07435 ; appl. 03.07.2018; publ. 10.01.2019, bullet. № 1/2019.
29. Patent 131264U UA, CPC B29C 47/60 (2006.01). Extruder of the device for three-dimensional printing of reinforced polymeric products / Oleksyshen, V. O., Kolosov, O. E., Sokolsky, O. L., Solovei, V. V., – № u 2018 07436 ; appl. 03.07.2018; publ. 10.01.2019, bullet. № 1/2019.