

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О. ПАТОНА НАН УКРАЇНИ

**МАСЮЧОК ОЛЬГА ПАВЛІВНА**



УДК 621.791.92:67.02:678.5

**ЗАКОНОМІРНОСТІ АДИТИВНОГО ФОРМУВАННЯ  
3D ВИРОБІВ ІЗ ПОЛІЛАКТИДУ ТА  
КОМПОЗИТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ**

05.03.06 – Зварювання та споріднені процеси і технології

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України

**Науковий керівник:**

доктор технічних наук, старший дослідник  
**Юрженко Максим Володимирович,**  
Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,  
завідувач відділом зварювання пластмас

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, доцент  
**Новомлинець Олег Олександрович,**  
Національний університет "Чернігівська політехніка" МОН  
України, ректор.

доктор технічних наук, професор  
**Черваков Олег Вікторович,**  
Державний вищий навчальний заклад "Український державний  
хіміко-технологічний університет" МОН України, завідувач  
кафедри технологій природних і синтетичних полімерів, жирів та  
харчової продукції.

Захист відбудеться «27» квітня 2021 р. о 10<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.182.01 при Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України за адресою: 03680, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11.

З дисертацією можна ознайомитися в науково-технічній бібліотеці Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України за адресою: 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11.

Автореферат розісланий «18» 03 2021 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.182.01,  
кандидат технічних наук



Є.В. Шаповалов

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Швидкі темпи росту основних показників розвитку високотехнологічних галузей промисловості обумовлюють потребу у створенні нових і вдосконаленні існуючих матеріалів та технологій виробництва, які забезпечують вирішення задач в найкоротші терміни при залученні мінімальних грошових вкладень з отриманням в результаті якісної продукції з заданими експлуатаційними характеристиками. До технологій, що відповідають вказаним вимогам і найбільш динамічно розвиваються в останні роки, належать адитивні технології або 3D друк: в англійській літературі – Additive Manufacturing, Additive Fabrication або AM-, AF-technologies. Технологічні процеси адитивного (пошарового) виробництва дозволяють створювати за допомогою 3D принтера та витратних матеріалів фізичний тривимірний об'єкт (деталь або виріб) складної геометричної форми у відповідності до комп'ютерної 3D моделі, без залучення додаткового обладнання чи технологічних операцій, на відміну від традиційних методів формування виробів, коли з масиву заготовки видаляється зайвий матеріал шляхом механічної обробки. Найбільш поширеною технологією адитивного виробництва в світі є моделювання методом наплавлення (екструзії) полімерних термопластичних матеріалів: в англійській літературі – Fusing Deposition Modeling (FDM) або Fused Filament Fabrication (FFF). Дана технологія працює за принципом наплавлення (укладання) екструдованого розплавленого термопластичного полімерного матеріалу шарами згідно з контурами заданої цифрової 3D моделі виробу.

**Актуальність роботи.** Технологія FDM 3D друку знаходить широке застосування в усіх сферах життєдіяльності людини і разом з тим є однією з найбільш цікавих і перспективних напрямків для подальшого розвитку і вдосконалення. Не дивлячись на значну кількість полімерних термопластичних матеріалів, які можуть бути використані для адитивного формування 3D виробів за технологією FDM 3D друку, на сьогоднішній день як в побуті (в офісних умовах), так і в промисловості найбільш популярним і доступним витратним матеріалом є полілактид (PLA), відомий своєю екологічністю, біосумісністю, низькими показниками усадки і високими показниками міцності. Разом з тим, огляд літературних джерел показав, що наявна кількість досліджень по впливу умов формування 3D виробів із PLA на їх властивості є недостатньою, оскільки результати таких досліджень дають лише часткові уявлення про характер перебігу процесів в матеріалі при FDM 3D друці. Тому є актуальним відпрацювання режимів процесу FDM 3D друку і встановлення закономірностей впливу параметрів процесу на структуру та властивості отриманих 3D виробів із наявних комерційних PLA філаментів, а також можливість подальшого використання виявлених закономірностей для встановлення раціональних параметрів адитивного формування виробів із полілактиду та формування виробів, які забезпечують отримання 3D об'єктів з прогнозованими властивостями.

Іншим актуальним і перспективним напрямом розширення можливостей по застосуванню технології FDM 3D друку, в зв'язку з обмеженою кількістю

на ринку філаментів зі спеціальними властивостями, є розробка нових полімерних композитів і філаментів на їх основі, а також модифікування існуючих матеріалів для подальшого формування з них 3D виробів із функціональними властивостями.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Основні результати дисертаційної роботи були отримані в процесі виконання науково-дослідних робіт в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, яка є частиною досліджень в рамках держбюджетних тем: «Розвиток фундаментальних основ та розробка перспективних технологій одношарового та багатошарового наплавлення полімерних та композиційних матеріалів» (№ держреєстрації 0117U001193), «Розробка наукових базисів направлено керування формуванням структури та експлуатаційних властивостей зварних з'єднань полімерних матеріалів під дією зовнішніх та внутрішніх факторів» (№ держреєстрації 0118U100486), «Дослідження механізмів формування, структури та теплофізичних властивостей зварних з'єднань термопластичних полімерних і композитних матеріалів при використанні джерел нагріву різної фізичної природи» (№ держреєстрації 0115U006707). Частина результатів роботи була отримана при виконанні науково-дослідних робіт в рамках проекту державної тематики «Розробка нанокompозитних полімерних біоматеріалів з ефективною противірусною та антимікробною дією і технології 3D друку виробів з них» конкурсної програми «Наука для безпеки людини та суспільства» Національного фонду досліджень України (проект № 2020.01/0222, № держреєстрації 0120U104208), міжнародного білатерального польсько-українського проекту «Welding of biopolymers and investigation of biodegradation of their welded joints» («Зварювання біополімерів та біодеградація їх зварних з'єднань») спільної програми міжнародного співробітництва ПАН-НАН України та діяльності міжнародної польсько-української науково-дослідної лабораторії ADPOLCOM.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є встановлення закономірностей впливу процесу та параметрів FDM 3D друку на структуру та властивості 3D виробів із полілактиду, розробка технології та композитних полімерних матеріалів для адитивного формування виробів з прогнозованими та функціональними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні **завдання:**

- встановити закономірності впливу процесу та основних параметрів адитивного формування методом FDM 3D друку на характеристики (зовнішній вигляд, структуру, теплофізичні та експлуатаційні властивості) отриманих 3D виробів;

- на основі встановлених закономірностей визначити раціональні режими та параметри для формування 3D виробів з прогнозованими властивостями;

- встановити зв'язок між об'ємним вмістом впорядковано розподіленого мікророзмірного наповнювача (технічного вуглецю) та особливостями формування електропровідної фази в полілактидній матриці, морфологією та електрофізичними властивостями сегрегованих мікрокомпозитів;

- розробити електропровідні філаменти на основі створених мікрокомполімерів та вивчити вплив мікронаповнювача на структуру та електрофізичні властивості 3D виробів, сформованих з їх використанням;

- визначити вплив випадкового розподілу нанорозмірного наповнювача Ag на структуру, антимікробну та противірусну активність нанокполімерів на основі полілактиду;

- розробити Ag-нанокполімерні філаменти та створити з їх використанням 3D вироби з антимікробною та противірусною активністю.

**Об'єкт дослідження** – закономірності впливу режимів та параметрів адитивного формування 3D виробів із полілактиду на їх структуру та властивості; мікро- та нанорозмірного наповнювача з, відповідно, впорядкованим та випадковим розподілом в полілактидній матриці на структуру та властивості наповнених комполімерів, філаментів на їх основі та сформованих з них 3D виробів.

**Предмет дослідження** – адитивно сформовані 3D вироби на різних режимах 3D друку за технологією FDM із комерційного полімеру PLA, вуглецево-наповнені мікрокомполімери і сріблорозповнені нанокполімери, філаменти на їх основі та 3D вироби з них.

**Методи дослідження:** інфрачервона реєстрація температури при 3D друці виробів для визначення розподілу температури по їх поверхні, 3D комп'ютерна томографія для дослідження щільності структури сформованих 3D виробів та визначення наявності в ній дефектів, ширококутове розсіювання рентгенівських променів, оптична, трансмісійна електронна мікроскопія для визначення структури та морфології зразків матеріалів та виробів, вимірювання електропровідності на постійному струмі, механічні дослідження на одновісний розтяг та динамічний механічний аналіз для визначення механічних властивостей, диференціальна скануюча калориметрія для визначення температури і питомої теплоти фазових переходів сформованих 3D виробів та комполімерів, термогравіметричний аналіз для визначення критичних температур початку термоокислювальної деструкції та її характеру, комп'ютерне моделювання для прогнозування структури наповнених мікро- та нанокполімерів, математичне моделювання методом скінченних елементів для визначення розподілу температурних полів та напружено-деформованого стану у 3D зразках.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

- вперше виявлено структурні зміни в полілактиді при 3D друці за технологією FDM з частковим перетворенням його аморфної фази у кристалічну фазу у кінцевих 3D виробах.

- встановлено закономірності впливу режимів та основних параметрів процесу FDM 3D друку на структуру та властивості отриманих виробів із полілактиду, які дають можливість адитивного формування 3D виробів із прогнозованими властивостями.

- визначено найбільш раціональні режими FDM 3D друку та запропоновано технологію адитивного формування виробів, яка забезпечує можливість керування властивостями матеріалу і отримання в заздалегідь визначених місцях 3D виробів заданих характеристик.

- досліджено закономірності впливу об'ємного вмісту мікророзмірного дисперсного наповнювача (технічного вуглецю) та його сегрегованого розподілу в полілактидній матриці на формування електропровідної фази в мікрокомполітатах, розроблена технологія формування електропровідних філаментів на їх основі та створено 3D вироби з них.

- визначено ефективний вміст нанорозмірного наповнювача (Ag) зі статистичним розподілом в полілактидній матриці нанокомпозитів, розроблена технологія формування філаментів на їх основі та створено 3D вироби з них з антимікробною та противірусною активністю.

**Практична значимість отриманих результатів.** Встановлені закономірності впливу процесу 3D друку за технологією FDM (температура фільтри екструдера; висота шарів, що наносяться при формуванні деталі; швидкість руху друкуючої головки при формуванні виробів; одночасна побудова декількох виробів в межах одного циклу) на характеристики отриманих виробів із полілактиду є основою для вибору раціональних параметрів адитивного формування, які забезпечать отримання 3D виробів з прогнозованими властивостями (зовнішній вигляд виробів, їх структура та експлуатаційні характеристики тощо). Результати досліджень, використані при виготовленні зразків промислової продукції, показали високу ефективність розроблених режимів та параметрів 3D друку, що підтверджено актами від міжнародної науково-дослідної лабораторії ADPOLCOM, ТОВ «РП Україна» та ПП «ТТехнології». Результати досліджень закономірностей впливу мікро- та нанорозмірного наповнювача на структуру та властивості кінцевих виробів, сформованих за технологією FDM 3D друку, можуть бути використані як наукове підґрунтя для визначення їх концентраційного вмісту та розподілу (впорядкованого або випадкового) в полімерній матриці для створення 3D виробів із необхідними підприємствам властивостями. Розроблені філаменти можуть бути практично застосовані для адитивного формування функціональних виробів, зокрема з антимікробною та противірусною активністю для вирішення нагальних проблем медичної, харчової, сільськогосподарської та будівельної галузей промисловості.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертаційна робота є самостійною науковою працею, в якій основні ідеї, теоретичні, практичні результати та їх узагальнення належать здобувачеві. Планування етапів проведення роботи, постановка завдань досліджень та інтерпретація отриманих результатів здійснено дисертантом спільно з науковим керівником д.т.н. Юрженком М.В.

Автором особисто був проведений аналіз літературних джерел за темою дослідження, експериментальні роботи з формування всіх зразків, а саме: 3D виробів з комерційних філаментів при різних режимах та параметрах 3D друку, розроблених філаментів на основі мікро- та нанокомпозитів, а також 3D виробів з них. Здобувачем були проведені комп'ютерне моделювання та дослідження структури композитів, філаментів на їх основі та 3D виробів, визначення розподілу температури в зразках при їх формуванні за технологією FDM 3D друку, інтерпретація результатів математичного моделювання температурних полів та напружено-деформованого стану у 3D виробах,

механічні та теплофізичні дослідження, дослідження електропровідності вуглецевонаповнених мікрокомполімерів, філаментів на їх основі та 3D виробів. Антимікробні та противірусні випробування сріблорозповнених нанокомполімерів проводили в Інституті мікробіології і вірусології ім. Д.К.Заболотного НАН України в рамках виконання наукових досліджень за проектом конкурсної програми «Наука для безпеки людини та суспільства» Національного фонду досліджень України. Здобувачем був проведений аналіз та узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків за результатами дослідження, підготовка матеріалів для публікації статей та тез доповідей. Особистий внесок у наукові праці, що написані у співавторстві, зазначений у списку праць, опублікованих за темою дисертації.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи були представлені на всеукраїнських та міжнародних наукових та науково-практичних конференціях: 2<sup>nd</sup> International Congress on Welding, Additive Manufacturing and Associated Non Destructive Testing, 5-7 червня 2019, Метц, Франція; 5<sup>th</sup> Young welding Professionals International Conference YPIC 2019, 4-6 липня 2019, Будапешт, Угорщина; Сьома Міжнародна конференція «Космічні технології: сучасне та майбутнє», 21-24 травня 2019 р, ДП «КБ «Південне», м. Дніпро; Конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ-2019)», 27-31 травня 2019 р, смт. Чинадієво, Закарпатська область, Україна; The 4th IW young professionals international conference YPIC2018, 29-31, серпня 2018, Будапешт, Угорщина; International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018)», 27-30 серпня 2018, Київ, Україна; The International Conference «Welding and Related Technologies — Present and Future», 5-6 грудня 2018, Київ, Україна; 8<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018), 9-14 вересня 2018, Затока, Україна; II Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних та фізико-математичних наук», 13-15 вересня 2018, Миколаїв, Україна.

**Публікації.** За результатами виконаних досліджень опубліковано 21 наукову працю, з яких: 7 статей у фахових виданнях, 3 з яких входять до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS, 14 тез доповідей та матеріалів конференцій.

**Структура дисертації та її обсяг.** Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, що включає 179 найменувань, та 4 додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 149 сторінок, включає 19 таблиць та 74 рисунки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми досліджень, сформульовано мету та завдання дисертаційної роботи, розкрито наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості про апробацію та публікацію результатів досліджень.

**У першому розділі** проведено аналіз сучасного стану та класифікацію технологій адитивного виробництва (3D друку) виробів з полімерних матеріалів. Визначено, що FDM технологія є найбільш універсальною та поширеною технологією 3D друку в світі. Розглянуто широкий спектр стандартних матеріалів, які можуть бути використані при формуванні 3D виробів по даній технології та проведена аналітична оцінка наукових робіт по дослідженню впливу на властивості філаментів на основі полімерних композитів різних способів їх створення, а також їх якісного і кількісного складу. На основі проведеного аналізу сформульована мета роботи та поставлені задачі для її досягнення.

**У другому розділі** наведено основні характеристики використаних матеріалів, склади досліджуваних систем, наведені режими адитивного формування зразків з полілактиду (PLA) за технологією FDM 3D друку для проведення експериментальних робіт з дослідження впливу процесу та параметрів 3D друку на структуру та властивості кінцевих 3D виробів. Для доповнення відсутніх у літературних джерелах даних про полімерний матеріал, які необхідні для теоретичних розрахунків та експериментальних робіт, були проведені додаткові структурні та теплофізичні дослідження.

Описано методику формування мікрокомпозитів, філаментів з них та 3D виробів з сегрегованим розподілом мікронаповнювача – технічного вуглецю (*англ. carbon black* – CB), та нанокомпозитів, філаментів з них та 3D виробів зі статистичним розподілом нанопоповнювача – металічного срібла в полілактидній матриці. Приведений опис стандартних приладів і загальноприйнятих у світі сучасних методів для проведення експериментів і обробки результатів досліджень, які були використані в роботі.

Приведені методики математичного моделювання методом скінченних елементів процесу FDM 3D друку для теоретичних досліджень термомеханічних процесів при адитивному формуванні зразків та обчислення напружено-деформованого стану полімерного матеріалу в сформованих 3D виробах, а також методики комп'ютерного моделювання структури мікро- та нанокомпозитів для визначення ефективного просторового розподілу частинок наповнювача в композитах.

**Третій розділ** присвячений дослідженню впливу процесу та параметрів FDM 3D друку на формування, структуру та властивості кінцевих виробів.

На основі результатів математичного моделювання та теоретичних досліджень встановлено, що найбільш впливовими факторами 3D друку, від яких залежить якість та час формування кінцевих виробів, є: температура фільтри екструдера, висота шарів, швидкість руху друкуючої головки при формуванні виробів, а також одночасна побудова декількох виробів в межах одного циклу. Надалі в роботі варіювали значеннями цих параметрів з метою встановлення найбільш раціональних їх значень та режимів 3D друку. При цьому незмінними в усіх дослідженнях залишалися цифрові моделі для побудови кінцевих виробів, що мали форму лопатки для механічних випробувань, та їх розташування відносно робочого стола під час адитивного формування. У зв'язку з анізотропією механічних властивостей сформованих



3D виробів по осям X, Y, Z була обрана вертикальна орієнтація моделі, що пов'язано з можливістю їх формування з різною міжшаровою міцністю (по осі Z).

Першим варіативним параметром 3D друку, який впливає на процес формування та якість кінцевих виробів, було обрано температуру друку, тобто екструдера друкуючої головки 3D принтера. Згідно з результатами випробувань у відповідності до ДСТУ EN ISO 527-1:2017 та ДСТУ EN ISO 20753:2019 на одновісний розтяг зразків, що були сформовані при заданих різних температурах фільери екструдера (190°C, 200°C, 210°C, 220°C та 230°C) (рис.1), було встановлено, що формування зразків з найвищими показниками міжшарової міцності  $\sigma = 52,9$  МПа, при міцності самого PLA  $\sigma =$

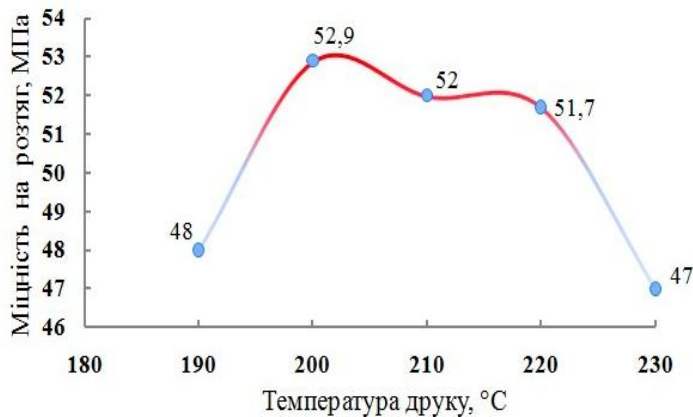


Рис. 1. Графік залежності міжшарової міцності зразків з PLA від температури їх формування методом FDM 3D друку

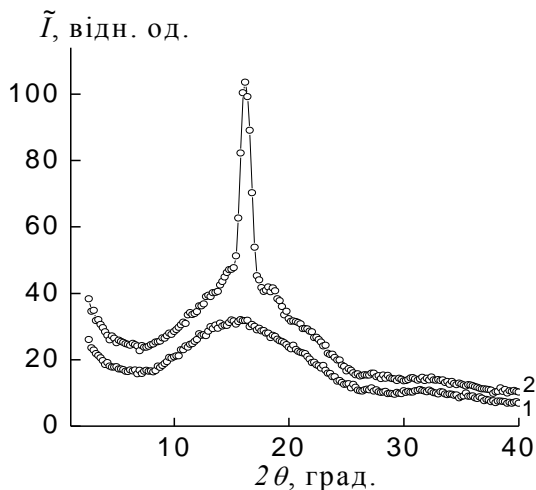


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми філаменту з PLA (1) та 3D виробу з нього (2)

57,8 МПа, відбувається при температурі фільери екструдера  $T=200^\circ\text{C}$ . При пониженій температурі  $T=190^\circ\text{C}$  відбувалося формування виробів заданої геометричної форми, однак значення міжшарової міцності становило  $\sigma = 48$  МПа, що пояснюється високою в'язкістю розплаву PLA за такої температури та, відповідно, низькою адгезійною здатністю. Друк виробів з підвищеною температурою фільери екструдера  $T=230^\circ\text{C}$  призводив до незначної деформації та міжшарової міцності на рівні  $\sigma = 47$  МПа внаслідок перегріву зразків під час їх формування.

Аналіз експериментальної ширококутової рентгенівської дифрактограми сформованих 3D виробів (рис. 2, крива 2) показав, що їх структура, на відміну від структури вихідного матеріалу філаменту (рис. 2, крива 1), є напівкристалічною, про що свідчить інтенсивний дифракційний максимум при  $2\theta = 16,6$ .

Наступним варіативним параметром була швидкість руху друкуючої головки при формуванні 3D виробів, яка становила 20, 50, 80, 110 мм/с. Час, витрачений на формування кожного зразка, змінювався від 14 до 22 хвилин в залежності від обраної швидкості формування виробів. Всі сформовані зразки

мали задану геометричну форму з чіткими обрисами деталі та візуально хорошу щільність прилягання нанесених шарів. Щільну будову отриманих зразків та відсутність в них дефектів, розміри яких перевищують 5 мкм, продемонстрували також знімки, отримані при дослідженні кінцевих виробів за допомогою комп'ютерного томографа та 3D реконструкції їх внутрішньої будови. Було встановлено, що внутрішня будова була типовою для всіх зразків, незважаючи на різну швидкість руху друкуючої головки при формуванні виробів. При порівняльному аналізі даних, що були отримані за допомогою диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК), нагріву (рис. 3) та охолодження (рис. 4) 3D виробів з різними швидкостями ( $20 \dots 40^\circ\text{C}/\text{хв}$  та  $2 \dots 20^\circ\text{C}/\text{хв}$ , відповідно) з розподілом температурних полів при їх адитивному

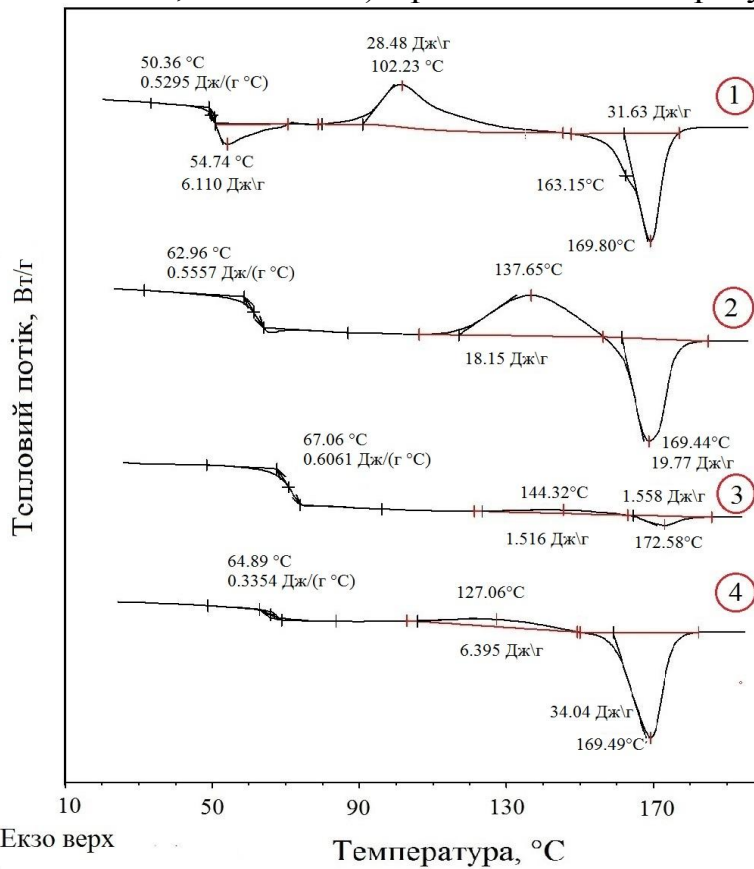


Рис. 3. Криві ДСК нагріву 3D виробу з полілактиду, отримані при наступних умовах:

1 - нагрів зі швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ ;

2 - нагрів зі швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$  після охолодження зі швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ ;

3 - нагрів зі швидкістю  $40^\circ\text{C}/\text{хв}$  після охолодження зі швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ ;

4 - нагрів зі швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$  після охолодження зі швидкістю  $2^\circ\text{C}/\text{хв}$

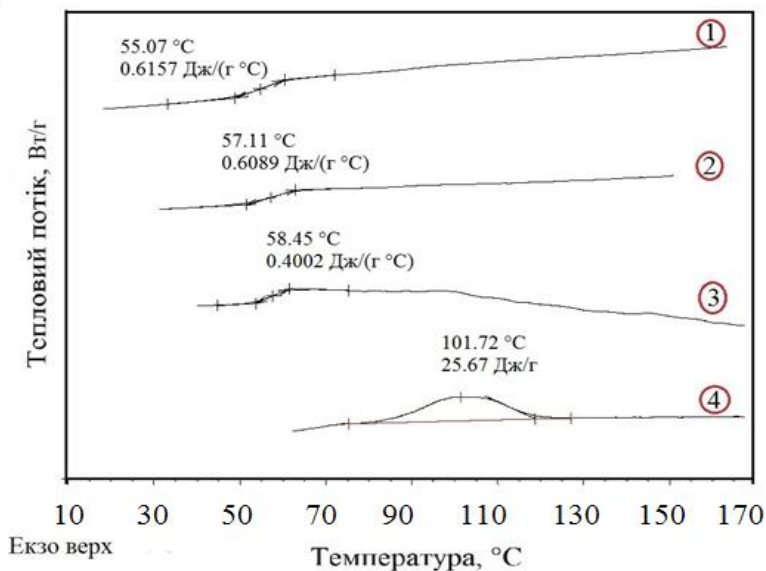


Рис. 4. Криві ДСК охолодження 3D виробів з полілактиду після його плавлення, отримані з наступною швидкістю охолодження:

1 -  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ ;

2 -  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ ;

3 -  $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ ;

4 -  $2^\circ\text{C}/\text{хв}$

формуванні, визначених за термограмами безконтактної реєстрації температури в інфрачервоному спектрі (рис. 5), вперше було встановлено, що найбільш сприятливими умовами для формування напівкристалічної структури в полілактиді, а отже виробів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, є умови, що забезпечують повільний нагрів філаменту у фільтрі екструдера 3D принтера до плавлення і повільне його охолодження у сформованому виробі. Повільний нагрів філаменту забезпечує необхідну сегментальну рухливість «заморожених», аморфізованих при його виготовленні, ланцюгів макромолекул полілактиду, які встигають вибудувати дальній порядок шляхом переміщення їх сегментів відносно один одного і тим самим сформувати кристалічну фазу в процесі «холодної кристалізації». Також сприятливі умови для її формування створює повільне охолодження, оскільки сегменти макромолекул полімеру встигають переорганізуватися для первинного зародження та росту кристалів. Визначено, що такі умови найбільше відповідають 3D друку зі швидкістю 80 мм/с, що підтверджено результатами механічних випробувань кінцевих виробів, аналіз яких показав найкращий результат  $\sigma = 56,9$  МПа, що є близьким до табличного значення межі міцності на розтяг самого PLA ( $\sigma = 57,8$  МПа). Найгірший результат ( $\sigma = 39,3$  МПа) показали зразки, формування яких відбувалося з максимальною швидкістю – 110 мм/с. Зразки, що були сформовані зі швидкостями руху друкуючої головки 20 та 50 мм/с мали близькі між собою усереднені значення міжшарової міцності  $\sigma = 51,7$  та 52,9 МПа, відповідно.

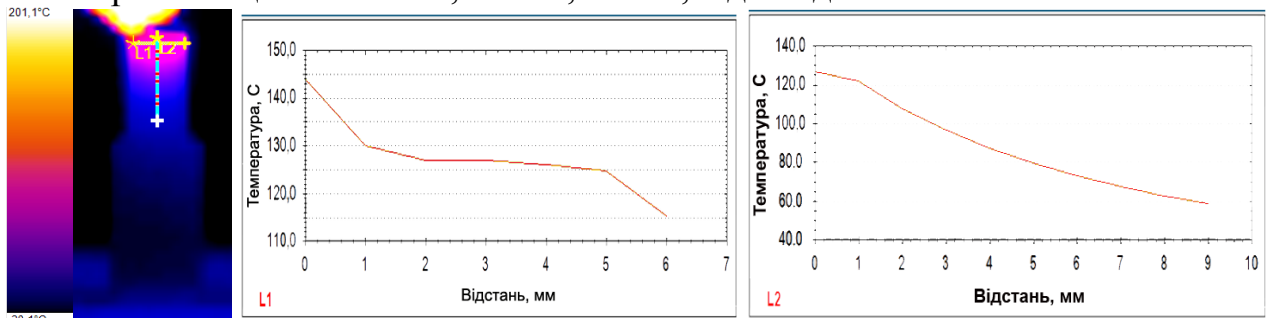


Рис. 5. Тепловізійна світлина процесу 3D друку зі швидкістю 80 мм/с та плавний розподіл температури по об'єму зразка

З метою зниження часових затрат на процес створення 3D виробів існує можливість одночасного друку декількох моделей в межах одного циклу. Для досліджень впливу одночасного адитивного формування декількох зразків на структуру та властивості кінцевих виробів був обраний режим, при якому попередньо були отримані зразки найвищої міцності ( $\sigma = 56,9$  МПа). Результати досліджень за допомогою 3D комп'ютерної томографії внутрішньої будови зразка, формування якого проводили в умовах одночасного друку 4 зразків в межах одного циклу, показали зниження щільності прилягання нанесених шарів і наявність між ними порожот в порівнянні зі зразком, сформованим індивідуально. Такі дефекти в об'ємі виробів негативно впливають на їх міцність, оскільки вони є концентраторами напружень, що було підтверджено механічними дослідженнями міжшарової міцності отриманих зразків за допомогою стандартизованого випробування на

одновісний розтяг. Результати досліджень показали суттєве зниження міцності ( $\sigma = 25$  МПа) в порівнянні з одиничним зразком ( $\sigma = 56,9$  МПа), сформованим при ідентичному режимі. Це пояснюється (і підтверджено результатами досліджень за допомогою методу інфрачервоної реєстрації температури) тим, що при формуванні чотирьох виробів, коли друкуюча головка переходить від однієї моделі до іншої, відбувається зниження температури та пластичності верхніх шарів кожного виробу, що обумовлено збільшенням часу охолодження, і наступні шари розплавленого полімеру лягають на основу, що вже частково встигла остигнути. Це призводить до зниження адгезії та погіршення контактного механічного зчеплення між шарами надрукованого виробу і, як наслідок, зниження міжшарової міцності. З іншого боку, це дає можливість направлено керувати експлуатаційними властивостями виробу при його адитивному формуванні за рахунок закладання в заздалегідь обраних місцях виробу необхідної міцності.

В залежності від застосування того чи іншого FDM 3D принтера та термопластичного матеріалу, а також поставлених задач (отримання 3D деталей з високою точністю та деталізацією, швидкий друк кінцевих виробів великих розмірів і т.д.) існує можливість створення об'ємних виробів з різною якістю поверхні. В роботі дослідження впливу висоти шарів 3D виробу базувалися на крайніх допустимих значеннях. При незмінних інших параметрах друку, окрім висоти шарів, яка становила 0,08 мм, 0,20 мм, 0,30 мм та 0,40 мм, було проведено дослідження впливу обраного параметру на зовнішній вигляд, структуру, властивості кінцевих виробів та час їх формування (рис. 6). За результатами проведених експериментів була

виведена формула розрахунку висоти шару, при якій дотримується баланс між часом формування виробу, якістю поверхні та механічними властивостями (не менше 90% від міцності основного матеріалу) кінцевих виробів:

$$h_{шару} = d_{фільери} / k,$$

де  $h_{шару}$  - висота шару,  $d_{фільери}$  - діаметр фільери екструдера,  $k$  - корегуючий коефіцієнт зі значеннями в межах 2,3...3,7.

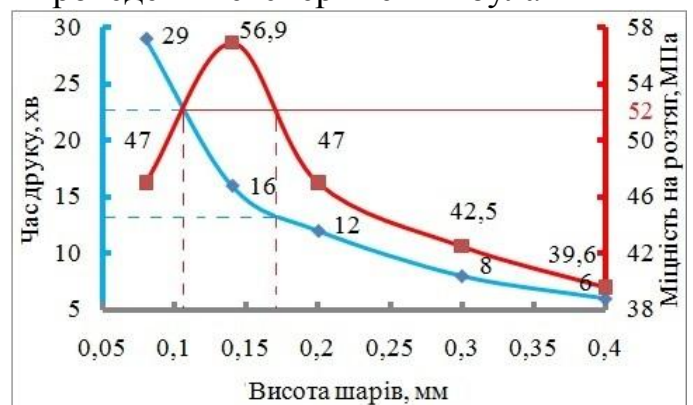


Рис. 6. Графік залежності часу 3D друку та міжшарової міцності кінцевих виробів від висоти їх шарів

Визначення впливу режимів та параметрів 3D друку на в'язкопружні властивості кінцевих виробів було проведено за допомогою динамічного механічного аналізу (ДМА). Встановлено, що на величину модуля пружності адитивно сформованих зразків з полілактиду має комплексний вплив вміст та впорядкованість в полімері як кристалічної, так і аморфної фази, які, не дивлячись на їх однакову хімічну природу, мають різні властивості в залежності від частоти дії зовнішнього механічного поля. Аналізом результатів ДМА доведено повну кореляцію між умовами формування 3D виробів (нагрів/охолодження) та встановленими за ДСК закономірностями.

У четвертому розділі приведені результати досліджень полімерних мікрокомпозитів на основі полілактиду і технічного вуглецю (*англ. carbon black* – СВ), розроблених з них електропровідних філаментів та створених 3D виробів з них. Визначені закономірності впливу мікронаповнювача з упорядкованим розподілом у полімерній матриці на структуру та властивості сформованих мікрокомпозитів, розроблених філаментів та створених 3D виробів.

Встановлені принципи формування сегрегованих структур, в яких частинки електропровідного мікронаповнювача локалізовані на поверхнях полімерних частинок, що при термічному компактуванні приводить до упорядкованого їх розподілу в мікрокомпозиті з утворення електропровідного каркасу. Проведено комп'ютерне моделювання структури сегрегованих мікрокомпозитів за геометричною моделлю Matruya (рис. 7) для визначення просторового розподілу частинок ( $d=30$  мкм) електропровідного дисперсного наповнювача СВ різної концентрації (1 %<sub>об</sub>; 2,5 %<sub>об</sub>; 5 %<sub>об</sub> та 7 %<sub>об</sub>) в полілактидній матриці (розмір частинок  $d=200\dots400$  мкм), відповідність якого до реальних зразків підтверджена структурними дослідженнями за допомогою оптичної мікроскопії сформованих мікрокомпозитів (рис. 8), розроблених на їх основі філаментів (рис. 9) та створених з них 3D виробів (рис. 10).

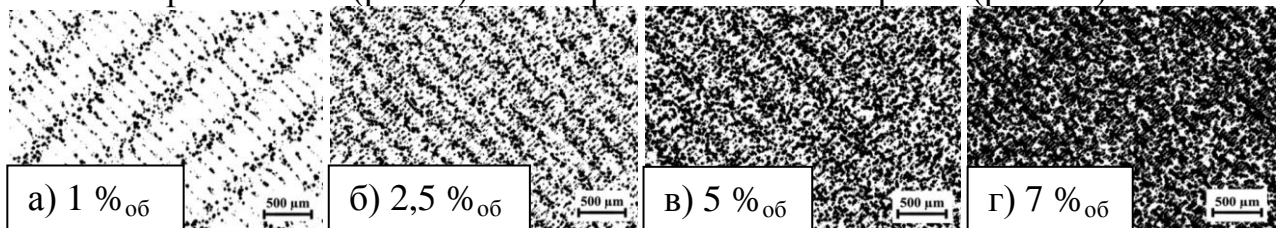


Рис. 7. Модельне зображення еволюції структури сегрегованих мікрокомпозитів зі збільшенням об'ємного вмісту  $\varphi$  провідного наповнювача СВ

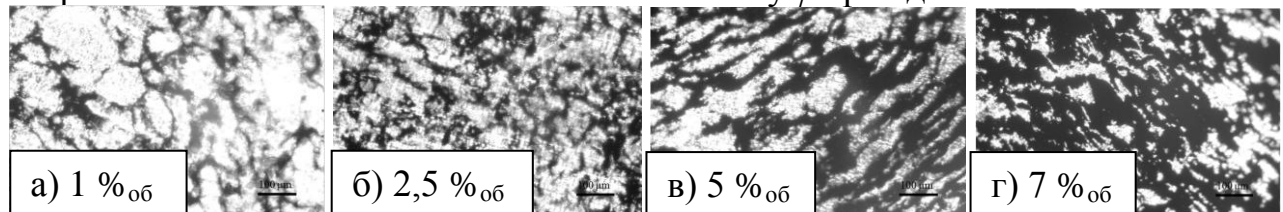


Рис. 8. Мікрофотографії сформованих мікрокомпозитів з відповідним вмістом  $\varphi$  СВ

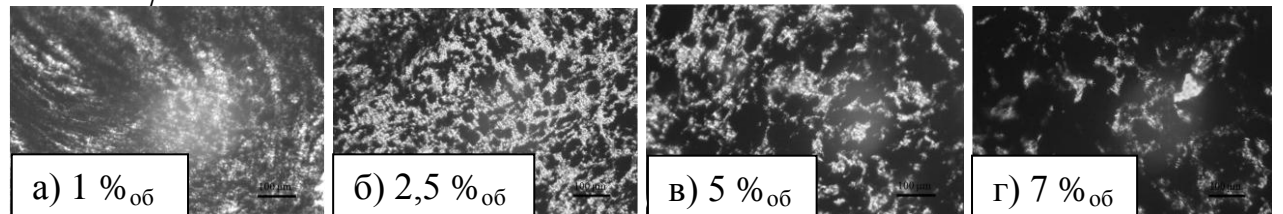


Рис. 9. Мікрофотографії розроблених філаментів на основі відповідних мікрокомпозитів

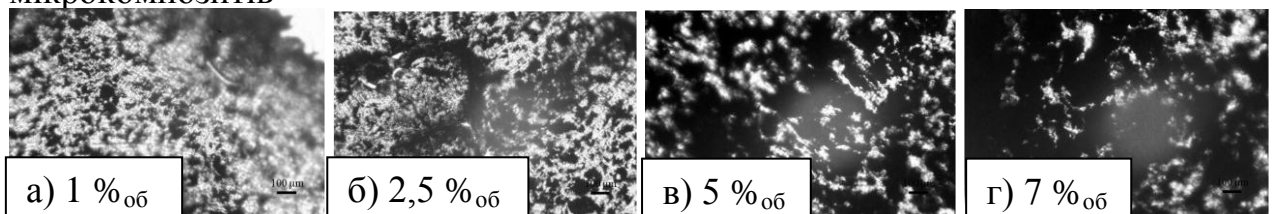


Рис. 10. Мікрофотографії створених 3D виробів з розроблених філаментів на основі мікрокомпозитів

При дослідженні мікроструктури всіх зразків (мікрокомпозитів, розроблених філаментів та 3D виробів з них) було виявлено, що зі збільшенням вмісту  $\varphi$  наповнювача СВ відбувається еволюція структури електропровідної фази. При концентрації  $\varphi=1\%$  частинки наповнювача майже не контактують між собою, оскільки розташовуються в обмеженому об'ємі на границях між частинками полімеру, які являють собою ізолюючий прошарок (рис. 7-10, а). При вмісті наповнювача  $\varphi=2,5\%$  СВ все ще утворює острівні структури, які не контактують між собою, але за рахунок збільшення його концентрації відбувається звуження границь між полімерними частинками (рис. 7-10, б). Зі збільшенням концентрації СВ до  $\varphi=5\%$  відбувається формування помітної затемненої границі між частинками полімеру (рис. 7-10, в) і тим самим утворення електропровідних ланцюгів в мікрокомпозиті, більшість частинок яких знаходяться в прямому контакті між собою. При підвищенні вмісту СВ до  $\varphi=7\%$  спостерігається суттєве розширення меж фази електропровідного наповнювача, що приводить до утворення об'ємного електропровідного каркасу фази СВ.

Для визначення основних закономірностей впливу об'ємного вмісту та розподілу мікронаповнювача на властивості отриманих композитів були проведені дослідження рівня електропровідності (рис. 11), механічних характеристик (рис. 12) та теплофізичних властивостей (табл.1). З графіку рис. 11 видно, що залежність між значеннями електропровідності зразків і збільшенням концентрацій  $\varphi$  в них наповнювача має перколяційний характер.

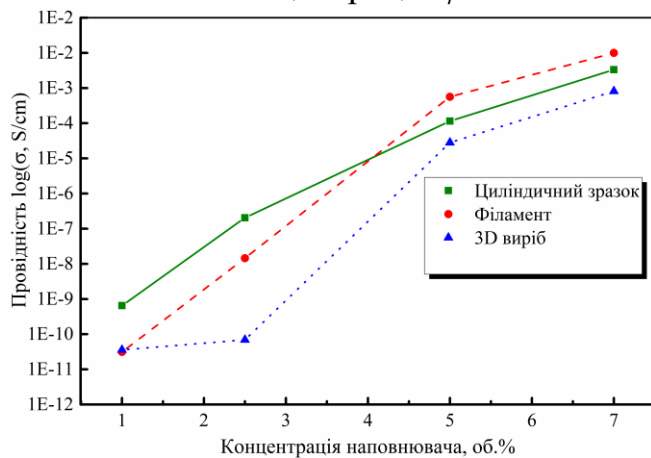


Рис. 11. Графік залежності електропровідності  $\sigma_{DC}$  зразків від вмісту  $\varphi$  мікронаповнювача СВ

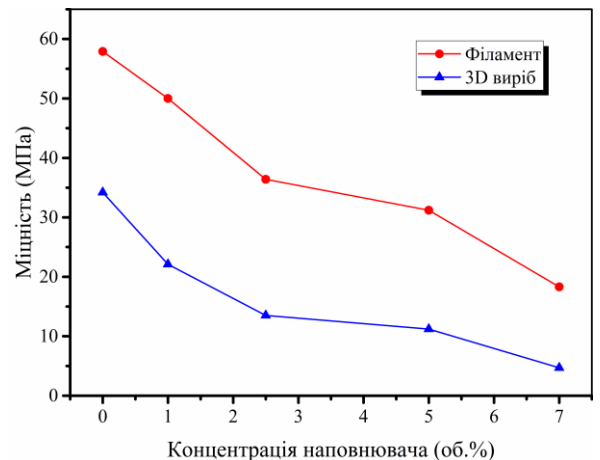


Рис. 12. Графік залежності міцності  $\sigma$  зразків від вмісту  $\varphi$  в них мікронаповнювача СВ

При концентраціях наповнювача від  $\varphi=2,5\%$  до  $\varphi=5\%$  виявлено різке підвищення електропровідності  $\sigma_{DC}=6,5 \times 10^{-10} \dots 3,33 \times 10^{-3}$  См/см у всіх зразках, що свідчить про наявність у цьому діапазоні об'ємного вмісту мікронаповнювача СВ перколяційного порогу у розроблених сегрегованих системах у відповідності до моделі Матюна. Встановлено, що значення  $\sigma_{DC}$  у розроблених філаментів та сформованих з них 3D виробів дещо нижчі в порівнянні з вихідними мікрокомпозитами, що, з огляду на результати структурних досліджень (рис. 7-10), пов'язано з перерозподілом електропровідної фази СВ при їх переробці в процесі формування самих

філаментів та кінцевих виробів. При цьому очевидно, що на зниження міцності  $\sigma$  (рис. 12) наповнених філаментів та 3D виробів впливає збільшення мікронаповнювача, який відіграє роль структурних неоднорідностей в пластичній матриці. При досягненні вмісту  $\varphi=2,5 \dots 5 \%$  СВ у мікрокомпозиті, в процесі формування філаментів та 3D виробів відбувається часткова агломерація частинок технічного вуглецю. В такому випадку міжфазна адгезія між зв'язуючим полімерним матеріалом та мікронаповнювачем в агломератах буде низькою, утворюючи при цьому дефекти та локальні напруження.

Отримані з ДСК кривих значення температур переходів в склоподібний стан ( $T_{ск}$ ) для ненаповненого філаменту з полілактиду та сформованих зразків філаментів на його основі з різним об'ємним вмістом  $\varphi$  мікронаповнювача СВ, температур їх «холодної кристалізації» ( $T_{хк}$ ), температур плавлення ( $T_{пл}$ ) та відповідних їм ентальпій наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Теплофізичні характеристики мікрокомпозитних філаментів

Вміст наповнювача СВ $\varphi$ , % <sub>об</sub>	$T_{ск}$ , °C	$T_{хк}$ , °C	$\Delta H_{хк}$ , Дж/г	$T_{пл}$ , °C	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г
<b>0</b>	62,02	114,59	24,49	169,04	24,85
<b>1</b>	66,52	120,17	25,39	173,18	24,58
<b>2,5</b>	67,00	124,80	18,81	173,76	22,38
<b>5</b>	67,86	127,71	16,48	173,82	20,89
<b>7</b>	67,24	125,36	17,11	172,16	20,88

З таблиці 1 видно, що при введенні СВ та зі збільшенням його вмісту  $\varphi$  у мікрокомпозитах зростають значення їх теплофізичних характеристик, зокрема температури склування аморфної фази  $T_{ск}$ , температур «холодної кристалізації»  $T_{хк}$  та температур плавлення  $T_{пл}$  кристалічної фази з одночасним суттєвим зменшенням значень їх ентальпій. Це є безумовним свідченням наявності фазових перетворень у самій полілактидній матриці.

У п'ятому розділі приведені результати досліджень полімерних нанокомпозитів на основі полілактиду та наночастинок срібла (Ag), розроблених з них філаментів та створених 3D виробів з них. Встановлені закономірності впливу нанонаповнювача з неупорядкованим розподілом у полімерній матриці на структуру та властивості сформованих мікрокомпозитів, розроблених філаментів та створених 3D виробів.

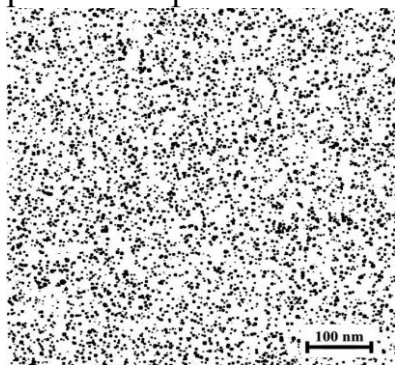
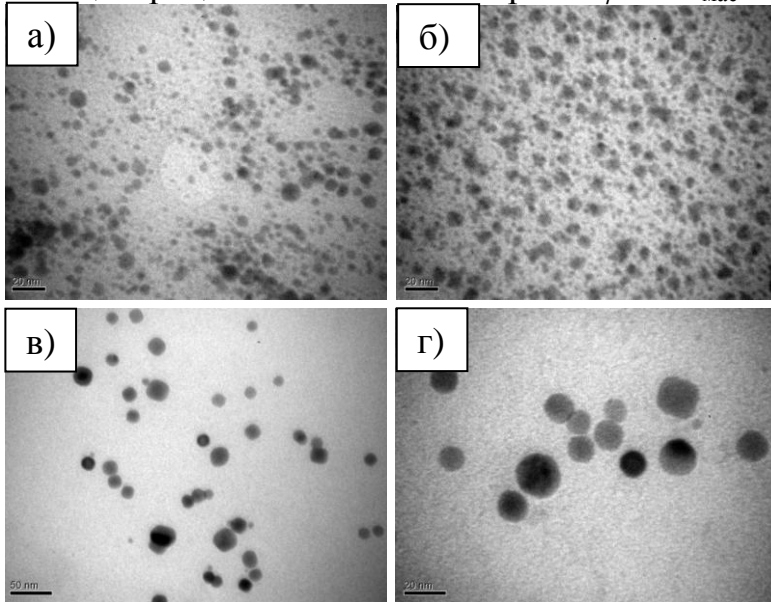


Рис. 13. Модельне зображення структури нанокомпозиту з вмістом Ag 4%<sub>мас</sub> в полімерній матриці

Проведено моделювання вмісту та просторового розподілу наночастинок Ag в об'ємі полілактидної матриці для визначення раціональної кількості його в нанокомпозиті, при якій би забезпечувалося отримання максимальної площі активної поверхні. Визначено, що найбільш ефективна кількість нанонаповнювача в композиті становить 4%<sub>мас</sub> (рис. 13), оскільки введення більшого вмісту Ag призводить до утворення агрегатів, що може негативно впливати на властивості кінцевих виробів.

Відповідність комп'ютерного моделювання реальній структурі нанокompatитів підтверджена результатами досліджень трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) (рис. 14).

При дослідженні мікрофотографій ТЕМ розподілу наночастинок срібла в філаментах, що створені на основі полімерних композиційних плівок ПЛА–Ag–ПЕІ (рис. 14,а,б) та ПЛА–Ag–хітозан (рис. 14, в,г) з кінцевою концентрацією наночастинок срібла  $\varphi=4\%_{\text{мас}}$  з попереднім термохімічним

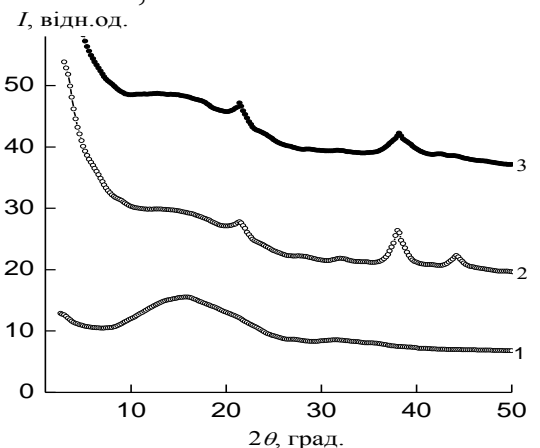


відновленням іонів  $\text{Ag}^+$  в об'ємі плівок при  $T=160^\circ\text{C}$  протягом 5 хвилин (рис. 11, а, в) та з термохімічним відновленням (рис.11, б, г) в процесі формування філаментів шляхом лиття під тиском, не відрізнялися між собою. Це свідчить про наявність ідентичних сприятливих умов для відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  з утворенням наночастинок металічного срібла в об'ємі полімерних нанокompatитів в процесі формування самих філаментів. Таким чином,

розроблено технологію одностадійного формування нанокompatитних філаментів. Підтвердженням цьому є результати ширококутового розсіювання рентгенівських променів (рис.15) в зразках нанокompatитів та розроблених на їх основі філаментів. Зокрема, на дифрактограмах спостерігаються два малоінтенсивні дифракційні максимуми при  $2\theta_m=38,4^\circ$  і  $44,2^\circ$ , що відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки срібла, що характеризуються індексами (111) і (200), відповідно (рис. 15, криві 2 і 3). На дифрактограмі філаменту із полілактиду (рис.12, крива 1), який був використаний як основа для розробки нанокompatитів, спостерігається широке розмите гало без чітких рефлексів з максимумом  $2\theta=16,5^\circ$ .

Розроблено технологію одностадійного формування нанокompatитних філаментів. Підтвердженням цьому є результати ширококутового розсіювання рентгенівських променів (рис.15) в зразках нанокompatитів та розроблених на їх основі філаментів. Зокрема, на дифрактограмах спостерігаються два малоінтенсивні дифракційні максимуми при  $2\theta_m=38,4^\circ$  і  $44,2^\circ$ , що відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки срібла, що характеризуються індексами (111) і (200), відповідно (рис. 15, криві 2 і 3). На дифрактограмі філаменту із полілактиду (рис.12, крива 1), який був використаний як основа для розробки нанокompatитів, спостерігається широке розмите гало без чітких рефлексів з максимумом  $2\theta=16,5^\circ$ .

Рис. 15. Ширококутові рентгенівські дифрактограми: 1 – комерційного філаменту з полілактиду, 2 та 3 – сформованих філаментів на основі ПКМ плівок ПЛА–Ag–ПЕІ та ПЛА–Ag–хітозан, відповідно, з термохімічним відновленням іонів  $\text{Ag}^+$  в процесі формування філаменту



При формуванні 3D виробів з розроблених філаментів в їх структурі спостерігається незначна агрегація наночастинок металічного срібла.



Проведено дослідження антимікробної та противірусної активності розроблених нанокompозитних філаментів та 3D виробів з них. Показано, що вони є активними щодо штамів умовно-патогенних мікроорганізмів *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* та дріжджоподібних грибів *Candida albicans* та проявляють противірусну активність до аденовірусу людини 2 типу та вірусу грипу типу А – H1N1.

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-технічна задача зі створення шляхом адитивного формування виробів із полілактиду з прогнозованими та функціональними властивостями. Вирішення науково-технічної задачі полягає у встановленні закономірностей впливу процесу та найбільш впливових факторів 3D друку за технологією FDM на структуру та властивості кінцевих 3D виробів із полілактиду, визначенні його раціональних режимів та параметрів, встановленні закономірностей впливу вмісту та характеру розподілу частинок наповнювачів різної природи у полілактидній матриці на структуру та властивості філаментів та кінцевих 3D виробів, розробці технології формування філаментів зі спеціальними характеристиками для 3D друку на основі полімерних мікрокомпозитів із сегрегованим розподілом мікронаповнювача та нанокompозитів зі статистичним розподілом нанонаповнювача, створенні шляхом FDM 3D друку виробів з функціональними властивостями. При виконанні роботи отримано такі основні результати:

1. Встановлено, що процес 3D друку за технологією FDM суттєвим чином впливає на фазову структуру полімеру, зокрема, полілактид в аморфному стані у філаменті перетворюється на напівкристалічний у кінцевому виробі. Методом математичного моделювання (скінченних елементів), теоретичними та емпіричними дослідженнями визначено, що до основних параметрів процесу FDM 3D друку, які впливають на ці зміни, а відтак на якість кінцевих виробів, належать температура FDM 3D друку (тобто фільтери екструдера), висота шарів, що наносяться при формуванні виробу, швидкість руху друкуючої головки при формуванні виробу та кількість виробів, що формуються за один цикл 3D друку.

2. Показано, що варіюванням значеннями цих параметрів можливо направлено регулювати структуру і характеристики полімерного матеріалу PLA та створювати з нього вироби із прогнозованими властивостями. Зокрема, розроблені технологічні режими та параметри FDM 3D друку виробів, при яких забезпечується їх міжшарова міцність на рівні 98% від міцності вихідного матеріалу, модуль пружності на згин  $G=2450$  МПа та при цьому невеликі часові витрати (14 хв).

3. Розроблені технологічні режими та параметри FDM 3D друку також дозволяють керувати значеннями механічних властивостей виробів і отримувати в бажаних місцях деталі заздалегідь передбачувану міцність, отримувати деталі заданої якості поверхні та зі збереженням геометричної форми за максимально коротким проміжком часу (6 хв). Зокрема, виведена

формула розрахунку висоти шару у відповідності до діаметру фільтри екструдера, при якій дотримується баланс між часом формування виробу, якістю поверхні та механічними властивостями отриманих виробів: висота шару = діаметр фільтри / 2,3...3,7.

4. Проведено комп'ютерне моделювання сегрегованої структури мікрокомполімерів на основі полілактиду (розмір частинок  $d=200...400$  мкм), наповненого технічним вуглецем (розміри частинок СВ  $d=30$  мкм), на основі геометричної моделі Матіуа. Показано, що при вмісті СВ в межах  $\varphi=2,5...5$  %<sub>об</sub> в мікрокомполімерах відбувається формування неперервного каркасу електропровідної фази СВ та, відповідно, їх електропровідність  $\sigma_{DC}$  проходить перколяційний поріг, що супроводжується різким зростанням її значень  $\sigma_{DC}=6,5 \times 10^{-10}...3,33 \times 10^{-3}$  См/см. Також, зі зростанням вмісту СВ у мікрокомполімерах відбувається зміна їх структури та теплофізичних властивостей, зокрема загальне зростання температури склування аморфної фази PLA  $T_{ск}=62,02...67,86$  °С, температур холодної кристалізації  $T_{хк} = 114,59...127,71$  °С та плавлення кристалічної фази PLA  $T_{пл}=169,04...173,82$  °С, що свідчить про фазові зміни у полілактидній матриці при введенні та збільшенні концентрації СВ з  $\varphi=1$  %<sub>об</sub> до  $\varphi=7$  %<sub>об</sub>.

5. На основі полімерних мікрокомполімерів розроблено електропровідні філаменти та створено 3D вироби з них. Виявлено, що поведінка значень їх електропровідності  $\sigma_{DC}$  від концентрації  $\varphi$  мікронаповнювача СВ схожа до поведінки  $\sigma_{DC}$  вихідних мікрокомполімерів, зростаючи в межах  $\sigma_{DC}=3,12 \times 10^{-11}...9,98 \times 10^{-3}$  См/см для філаментів та  $\sigma_{DC}=3,57 \times 10^{-11}...8,12 \times 10^{-4}$  См/см для кінцевих 3D виробів. Встановлено, що важливим фактором, що впливає на значення електропровідності та механічну міцність філаментів та 3D виробів є реорганізація електропровідного каркасу сегрегованої фази мікронаповнювача СВ при формуванні самих філаментів та 3D виробів.

6. Проведено комп'ютерне моделювання раціонального вмісту та розподілу наночастинок срібла у кінцевих полімерних нанокмполімерах на основі полілактиду. Спрогнозовано і експериментально доведено, що найбільш ефективний вміст срібла в об'ємі нанокмполімерів становить 4%<sub>мас</sub>. На основі сріблорозповнених нанокмполімерів, які були отримані як шляхом попереднього термохімічного відновлення іонів срібла в об'ємі полімерних плівок на основі синтетичного полімеру – поліетиленіміну (ПЛА-4%<sub>мас</sub>Ag-ПЕІ) та на основі природного полімеру – хітозану (ПЛА-4%<sub>мас</sub>Ag-хітозан), так і шляхом термохімічного відновлення іонів Ag<sup>+</sup> в процесі їх переробки, розроблено філаменти та створено 3D вироби з них.

7. Показано, що розроблені філаменти та кінцеві 3D вироби з них проявляють антимікробну активність до штамів умовно-патогенних мікроорганізмів *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* та дріжджоподібних грибів *Candida albicans* та протівірусну активність до аденовірусу людини 2 типу та вірусу грипу типу А – H1N1, а відтак є перспективними матеріалами для адитивного формування виробів для їх застосування в різних сферах медицини та харчової промисловості.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті у наукових фахових виданнях:

1. **Масючок О.П.** Адитивні технології полімерних матеріалів (Огляд) / **О.П. Масючок**, М.В. Юрженко, Р.В. Колісник, М.Г. Кораб // Журнал «Автоматичне зварювання». - 2020. - №5 - с. 53-60. <https://doi.org/10.37434/as2020.05.08>. (**Masiouchok O.P.** Additive technologies of polymer materials (Review) / **O.P. Masiouchok**, M.V. Iurzhenko, R.V. Kolisnyk and M.G. Korab // TPWJ. - 2020. - №5. - p. 49-55. <https://doi.org/10.37434/tpwj2020.05.08>). *Журнал включено до переліку наукових фахових видань ВАК. (Внесок здобувача: аналіз літературних джерел, опрацювання, систематизація та узагальнення даних, підготовка та подача у друк).*
2. **Masiuchok O.** Comparative analysis of the quality of plastic products formed by DLP and FDM 3D printing technologies / **O. Masiuchok**, M. Iurzhenko, V. Demchenko, M. Korab // Scientific Journal of TNTU. - Tern. : TNTU. - 2020. - Vol 98, No 2. - p. 40-48. [https://doi.org/10.33108/visnyk\\_tntu2020.02.0](https://doi.org/10.33108/visnyk_tntu2020.02.0). *Журнал включено до переліку наукових фахових видань ВАК. (Внесок здобувача: ідея досліджень, адитивне формування зразків за технологіями FDM та DLP 3D друку, проведення порівняльного аналізу впливу технологій на структуру зразків, обговорення результатів експериментів, узагальнення висновків, підготовка та подача у друк).*
3. Sikorska W. Forensic Engineering of Advanced Polymeric Materials - Part VII: Degradation of Biopolymer Welded Joints / W. Sikorska, M. Zięba, M. Musioł, M. Kowalczyk, H. Janeczek, P. Chaber, **O. Masiuchok**, V. Demchenko, V. Talanyuk, M. Iurzhenko, J.E. Puskas, G. Adamus // Polymers. - 2020. - V.12. - p. 1167-1182. <https://doi.org/10.3390/polym12051167>. *Журнал входить до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS. (Внесок здобувача: адитивне формування зразків із полілактиду по технології FDM 3D друку, досліджень їх структури та властивостей, обговорення результатів експериментів, участь у формулюванні висновків, оформлення частини по FDM 3D друку полілактидом).*
4. Kolisnyk R. Development of heating elements based on conductive polymer composites for electrofusion welding of plastics / R. Kolisnyk, M. Korab, M. Iurzhenko, **O. Masiuchok**, Y. Mamunya // J. Appl Polym Sci. - 2020. - e50418. <https://doi.org/10.1002/app.50418>. *Журнал входить до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS. (Внесок здобувача: участь у формуванні зразків електропровідних полімерних композитів, проведення вимірювань електропровідності, обговорення результатів експериментів, участь у формулюванні висновків).*
5. Kolisnyk R. Conductive polymer nanocomposites for novel heating elements/ R. Kolisnyk, M. Korab, M. Iurzhenko, **O. Masiuchok**, A. Shadrin, Ye. Mamunya, S. Pruvost, V. Demchenko // In: Pogrebnjak A., Novosad V. (eds) Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering. – Singapore : Springer Nature. - 2019. - p. 215-224. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3\\_22](https://doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_22). *Видання входить до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS. (Внесок здобувача: участь у формуванні зразків електропровідних полімерних композитів та проведенні досліджень, обговорення результатів експериментів, участь у формулюванні висновків).*
6. Таланюк В. В. Технологічні особливості зварювання виробів з біорозкладних пластиків на основі полілактиду (ПЛА) / В.В Таланюк, А.О.

Шадрін, М.В. Юрженко, **О.П. Масючок** // Вісник Вінницького політехнічного інституту. - 2020. - № 1. - с. 97-103. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2020-148-1-97-103>. *Журнал включено до переліку наукових фахових видань ВАК. (Внесок здобувача: безпосередня участь у адитивному формуванні зразків та виконанні експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів досліджень та формулюванні висновків).*

7. Юрженко М.В. Зварювання термопластичних полімерних композитів в авіаційній промисловості (огляд) / М.В. Юрженко, М.Г. Кораб, Р.В. Колісник, **О.П. Масючок**, А.В. Андреев, В.С. Петропольський // Журнал «Автоматичне зварювання». - 2020. - №4. - с. 34-40. (Iurzhenko M.V. Welding of thermoplastic polymer composites in the aircraft industry (Review) / M.V. Iurzhenko, M.V. Korab, R.V. Kolisnyk, **O.P. Masiuchok**, A.S. Andreev and V.S. Petropolsky // TPWJ. - 2020. - №4. - p. 30-35. <https://doi.org/10.37434/as2020.04.05>). *Журнал включено до переліку наукових фахових видань ВАК. (Внесок здобувача: аналіз літературних джерел, опрацювання та систематизація даних, підготовка та оформлення матеріалів).*

#### Статті у збірниках матеріалів і тези конференцій:

8. Iurzhenko M. Additive manufacturing of plastic products with functional properties / M. Iurzhenko, **O. Masiuchok**, Ye. Mamunya, R. Kolisnyk, M. Korab, S. Pruvost // 2<sup>nd</sup> International Congress on Welding, Additive Manufacturing and Associated Non Destructive Testing, 5-7 June 2019, Metz, France, S1-R3-O5.

9. Iurzhenko M. Development of the dewelded and rewelded plastic products / M. Iurzhenko, R. Kolisnyk, Ye. Buinova, **O. Masiuchok**, V. Demchenko, M. Korab, S. Pruvost // 2<sup>nd</sup> International Congress on Welding, Additive Manufacturing and Associated Non Destructive Testing, 5-7 June 2019, Metz, France, P.17.

10. **Masiuchok O.** Additive manufacturing, welding and biodegradation of the PLA products / **O. Masiuchok**, M. Iurzhenko, V. Demchenko, M. Korab, W. Sikorska, G. Adamus, M. Zieba // 5<sup>th</sup> Young welding Professionals International Conference YPIC 2019, 4-6 July 2019, Budapest, Hungary.

11. Kolisnyk R.V. Development of the Non-Permanent Welded Joints of Plastics / R.V. Kolisnyk, M.G. Korab, M.V. Iurzhenko, **O.P. Masiuchok**, E.O. Buinova // 5<sup>th</sup> Young welding Professionals International Conference YPIC 2019, 4-6 July 2019, Budapest, Hungary.

12. **Масючок О. (Masiuchok O.)** Аддитивное производство пластмассовых изделий из функциональными свойствами. (Additive manufacturing of plastic products with functional properties) / **О. Масючок**, М. Юрженко (**O. Masiuchok**, M. Iurzhenko) // Съомя Міжнародна конференція «Космічні технології: сучасне та майбутнє», 21-24 травня 2019 р, ДП «КБ «Південне», м. Дніпро, С.85 (С.167).

13. **Масючок О.** Дослідження впливу параметрів режиму 3D друку на структуру та механічні властивості 3D моделей із полілактиду / **О. Масючок**, М. Юрженко // Конференції молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології" (СМФХТ-2019), 27-31 травня 2019 р, смт. Чинадієво, Закарпатська область, Україна, С.93.

14. Колісник Р.В. Полімерні композиційні матеріали для зварювання закладним нагрівальним елементом конструкцій з пластмас / Р.В.Колісник, М.В. Юрженко, М.Г. Кораб, **О.П. Масючок**, Є.О. Буйнова // Конференції молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології" (СМФХТ-2019), 27-31 травня 2019 р, смт. Чинадієво, Україна, С.77.

15. Kolisnyk R. Novel heating elements based on conductive polymer nanocomposites. / R. Kolisnyk, M. Korab, M. Iurzhenko, **O. Masiuchok**, Ye. Mamunya, S. Pruvost // Proceedings of the 2018 IEEE 8<sup>th</sup> International Conference on

Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018), 2018, September 9-14. Vol. 1 pp. 01SPN31-1-5.

16. **Masyuchok O.** Conductive thermoplastic polymer filament for 3D printing. / **O. Masyuchok**, M. Iurzhenko, Ye. Mamunya, R. Kolisnyk, S. Pruvost // Abstract book, The 4th IIW young professionals international conference YPIC2018, 29 - 31, August 2018.

17. **Masiuchok O.** Filament based on functional polymer nanocomposite for additive technologies. / **O. Masiuchok**, M. Iurzhenko, R. Kolisnyk, Ye. Mamunya // Abstract book, International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials(NANO-2018), 27-30 August 2018, Kyiv, Ukraine.

18. Kolisnyk R. Heating elements based on conductive and nonconductive polymer nanocomposites. / R. Kolisnyk, M. Korab, M. Iurzhenko, **O. Masiuchok**, Ye. Mamunya // The International Conference «Welding and Related Technologies — Present and Future», 5 - 6 December, 2018, Kyiv, Ukraine.

19. **Masiuchok O.** Electroactive polymer nanocomposites for additive technologies. / **O. Masiuchok**, M. Iurzhenko, Ye. Mamunya, R. Kolisnyk // Proceedings of the 2008 IEEE 8<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018), 2018, September 9-14. Vol. 3 pp. 03TFNMC19, ISBN 978-1-5386-5333-3.

20. **Масючок О.П.** Дослідження умов формування виробів з PLA при 3D друці та шляхи керування їх механічними властивостями. / **О.П. Масючок**, М.В. Юрженко. // Тези доповідей II Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних та фізико-математичних наук», 13-15 вересня, 2018, Миколаїв, Україна.

21. **Masiuchok O.P.** Investigation of PLA products formation under 3D printing, and methods of their mechanical properties control. / **O.P. Masiuchok**, M.V. Iurzhenko, V.L. Demchenko // The International Conference «Welding and Related Technologies — Present and Future», 5 - 6 December, 2018, Kyiv, Ukraine.

## АНОТАЦІЯ

*Масючок О.П.* Закономірності адитивного формування 3D виробів з полілактиду та композитів на його основі. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.03.06 - Зварювання та споріднені процеси і технології. Робота виконана в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню впливу процесу адитивного формування 3D виробів із полілактиду по технології FDM 3D друку на структуру та властивості кінцевих виробів, встановленню раціональних параметрів 3D друку на основі виявлених закономірностей та формуванню виробів із прогнозованими характеристиками. З використанням розроблених технологій адитивного формування та новітніх полімерних композитних матеріалів з сегрегованим розподілом мікророзмірного наповнювача (технічного вуглецю) та з статистичним розподілом нанорозмірного наповнювача (Ag) в полілактидній матриці створені філаменти зі спеціальними властивостями для FDM 3D друку та 3D виробу з них з функціональними характеристиками.

## ABSTRACT

*Masiuchok O.P.* Regularities of the additive formation of 3D products from polylactide and composites based on it. - Qualifying scientific work on the rights of a manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate in technical sciences (doctor of philosophy) on specialty 05.03.06 - Welding and related processes and technologies. The dissertation was completed at the E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to research of the influence of the process of additive formation of 3D polylactide products by FDM 3D printing technology on the structure and properties of final products, establishment of rational parameters of 3D printing on a basis of the revealed relationships and formation of products with predicted characteristics. By using the developed technologies of additive formation and the modern polymer composite materials with segregated distribution of micro-sized filler (carbon black) and with statistical distribution of nanosized filler (Ag) in the polylactide matrix, filaments with special properties for FDM 3D printing and 3D products with functional characteristics have been created.

Thus, in the dissertation work for the first time the relationships of influence of parameters of 3D printing process by FDM technology (temperature of the extruder die; height of layers put at forming of a product; speed of movement of a printing head at forming of products; simultaneous formation of several products within one cycle) on the structure and properties of the final products of polylactide, that became the basis for the selection of rational modes of additive formation, which will provide 3D products with predictable properties (appearance of products, their structure and performance, etc.).

The principles of formation of the segregated structures, in which particles of the electrically conductive disperse microfiller of different concentrations (1%<sub>vol</sub>; 2.5%<sub>vol</sub>; 5%<sub>vol</sub> and 7%<sub>vol</sub>) are localized on surfaces of the polymer particles that at thermal compaction leads to their ordered distribution in a microcomposite on formation of a electrically conductive framework, have been established. For the first time, the technology of formation of the electrically conductive filaments on the basis of the segregated microcomposites has been developed and 3D products from them have been created. Their structure, level of electrical conductivity, mechanical and thermophysical properties were investigated, the basic relationships of influence of the volume content and distribution of the microfiller on them have been determined.

Comparative studies of the effect of the statistically distributed nanosized filler (Ag) in the polylactide matrix on structure and properties of the nanocomposites, filaments based on them and 3D products from them have been performed. The effective of bulk content of the nanofiller has been determined. For the first time the technology of the filament formation on a basis of the studied polymer nanocomposites has been developed and 3D products from them with antimicrobial and antiviral activity have been created.

It is shown that the developed filaments on a basis of the polymer micro- and nanocomposites can be practically applied to additive manufacturing by FDM 3D printing technology of products with functional properties.

Підп. до друку 12.03.2021. Формат 60×84/16. Пап. оф. №1. Офс. друк.  
Ум. друк арк. 0,8. Фарбо-відб. 0,9. Тираж 120 прим. Зам. №383  
ПОД ІЕЗ ім. Є.О. Патона, 03150, м. Київ – 150, МСП, вул. Антоновича, 69