



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 1. С. 52–61

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2024, vol. 24, iss. 1, pp. 52–61

<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-1-52-61>, EDN: FNPWQU

Научная статья

УДК 621.9.047/048

Оценка смачиваемости наполнителя связующим в процессе изготовления препрега с воздействием ультразвука для трехмерной печати филаментами, армированными непрерывным углеродным волокном



И. В. Злобина^{1,2}, Н. В. Бекренев¹✉, Д. О. Чуриков¹

¹Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

²НИЦ «Курчатовский институт», Россия, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Злобина Ирина Владимировна, кандидат технических наук, ¹доцент кафедры технической механики и мехатроники; ²научный сотрудник лаборатории специального органического синтеза отдела тонких органических технологий, zlobinaiv@sstu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2331-7444>

Бекренев Николай Валерьевич, доктор технических наук, профессор кафедры технической механики и мехатроники, nikolaj.bekrenev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7457-1020>

Чуриков Данила Олегович, студент, danilachurikov@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-7389-9419>

Аннотация. На основе изучения результатов процесса пропитки с воздействием ультразвука жгута углеродных волокон эпоксидной смолой с отвердителем полиэтиленполиамин при изготовлении полуфабриката филаментов – термопластичных нитей, использующихся в аддитивных технологиях печати композиционными материалами, установлено существенное улучшение смачиваемости волокон связующим, проявляющееся в уменьшении краевого угла смачивания с 70–77° до 35–40°, что свидетельствует о возможности более полной и равномерной пропитки жгута и, соответственно, о лучшем перераспределении внешних нагрузок между матрицей и наполнителем как в пределах монослоя, так и всего изделия за счет включения в работу максимального числа волокон. С использованием уравнения Юнга – Дюпре рассчитана работа адгезии связующего к волокну и показано, что воздействие ультразвука в процессе пропитки волокон способствует повышению работы адгезии в среднем на 39.7%, что наряду с упомянутым выше улучшением равномерности пропитки может значительно повысить прочность изделий, напечатанных композиционными филаментами, армированными непрерывным углеродным волокном.

Ключевые слова: аддитивные технологии, композиционные материалы, полуфабрикат филамента, армированный непрерывным углеродным волокном, терморезактивное и термопластичное связующее, смачивание, адгезия, ультразвук

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-79-00039).

Для цитирования: Злобина И. В., Бекренев Н. В., Чуриков Д. О. Оценка смачиваемости наполнителя связующим в процессе изготовления препрега с воздействием ультразвука для трехмерной печати филаментами, армированными непрерывным углеродным волокном // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 1. С. 52–61. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-1-52-61>, EDN: FNPWQU

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Evaluation of the wettability of the filler binder during the manufacture of prepreg with ultrasound exposure for three-dimensional printing filaments reinforced with continuous carbon fiber

I. V. Zlobina^{1,2}, N. V. Bekrenev¹✉, D. O. Churikov¹

¹Yury Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Polytechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

²National Research Centre “Kurchatov Institute”, 1 Academician Kurchatov Square, Moscow 123182, Russia

Irina V. Zlobina, irinka_7_@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2331-7444>

Nikolaj V. Bekrenev, nikolaj.bekrenev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7457-1020>

Danila O. Churikov, danilachurikov@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-7389-9419>

Abstract. Background and Objectives: The aim of the research is to study the effect of ultrasound on the wettability of carbon fibers with a thermosetting binder and to determine the work of adhesion in the binder-fiber contact as part of the filament prepreg for additive technologies. **Materials and Methods:** Carbon fibers and carbon fiber roving with a width of 2 mm GG-200P were used in the research. Impregnation was carried out with ED-20 epoxy resin with a PEP hardener by pulling a harness at a speed of 10 mm/s through a gap of 2-3 mm between the end



of the ultrasonic concentrator and the lower surface of the container with a binder. In total, 5 control and 5 experimental samples with a length of 300 mm were impregnated. Ultrasonic processing of samples was carried out on an experimental ultrasonic installation with an experimental ultrasonic generator controlled from a laptop and providing a discreteness of 10 Hz adjustment. The impregnation was carried out at a resonant frequency of 21650 Hz and an oscillation amplitude of the output end of the concentrator – 15 microns. The diameter of the output part of the concentrator was 14 mm, respectively, the length of the fiber bundle section was the same size at each time. After curing of the binder, the surface of the fibers was studied using a digital microscope Bresser LCD 50x–2000x at magnification x40 and x300. When impregnating control samples, the ultrasonic transducer of the installation was not included. Microphotographs were used to evaluate the wettability of the fibers with a binder under the influence of ultrasound and without ultrasound, and also to determine the edge angle of wetting and then – according to the Young – Dupree equation – the adhesion of the binder to the fiber surface. **Results:** The control bundle of carbon fibers is characterized by incomplete consolidation of fibers into a bundle, there are separate disoriented fibers, as well as separately existing conglomerates of fibers. Experimental bundles impregnated under the influence of ultrasound are monolithic structures with a continuous filling with a binder. At the same time, areas with inflows of the cured binder that violate the geometric shape of the prepreg are noted. Both control and experimental samples of harness are generally fully impregnated consolidated prepregs, there are no individual fibers or groups of fibers, which may be due to the initially regular structure of harness compared to randomly organized individual fibers into a thread. At the same time, in the control samples, the binder is unevenly distributed over the surface, individual inflows are noted, which indicates an insufficiently uniform impregnation of the harness, which is not observed on the prototypes. By calculating the adhesion performance for control and experimental samples using the experimentally obtained values of the wetting angle, it was found that its value is 44.71–48.98 mJ/m² and 64.46–66.4 mJ/m², respectively, for control and experimental samples. **Conclusion:** A significant improvement in the wettability of the fibers with a binder has been found, manifested in a decrease in the wetting edge angle from 70–77° to 35–40°. Using the Young – Dupree equation, the adhesion of the binder to the fiber has been calculated and it has been shown that the effect of ultrasound during the impregnation of fibers increases the adhesion by an average of 39.7%. **Keywords:** additive technologies, composite materials, prepreg reinforced with continuous carbon fiber, thermosetting and thermoplastic binder, wetting, adhesion, ultrasound

Acknowledgments: The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-79-00039).

For citation: Zlobina I. V., Bekrenev N. V., Churikov D. O. Evaluation of the wettability of the filler binder during the manufacture of prepreg with ultrasound exposure for three-dimensional printing filaments reinforced with continuous carbon fiber. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 1, pp. 52–61 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-1-52-61>, EDN: FNPWQU

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC0-BY 4.0)

Введение

Особенностью развития высокотехнологичных производств в ближней и отдаленной перспективе является переход к «Индустрии 4.0», которая характеризуется реализацией принципов прямого цифрового производства при проектировании и изготовлении изделий самой широкой номенклатуры, в том числе по индивидуальным заказам, что предполагает быстрое и гибкое реагирование на меняющиеся запросы рынка. Аддитивные технологии (3D печать) в наибольшей степени отвечают указанным условиям. Наиболее распространенным методом 3D печати является метод послойного наплавления – построение объекта из расплавленных слоев нитей (филаментов) (технология FDM – Fused Deposition Modeling). Разработанные технологии позволяют создавать изделия практически любой формы и плотности, а также самого различного назначения [1].

Тем не менее, весьма актуальной проблемой является недостаточная прочность и выносимость изделий особенно из полимеров, получаемых путем 3D печати, что сдерживает их применение в основном производстве динамических технических систем, к которым относятся наземные, водные и воздушные транспортные средства.

Согласно данным аналитического обзора группы «Деловой профиль» среди причин,

сдерживающих распространение аддитивных технологий в основном производстве, до 31% приходится на ненадежность сформированных изделий [2].

Это обуславливает актуальность разработки новых аддитивных технологий изготовления изделий из полимеров и подготовки строительных материалов.

Постановка задачи

Для развития аддитивных технологий печати полимерными материалами с целью расширения возможности применения изделий в конструкциях основного производства одним из перспективных направлений является разработка технологических методов трехмерной печати композиционными материалами и технологий изготовления композиционных филаментов. Это связано с тем, что полимерные композиционные материалы (ПКМ) отличаются высокими удельной прочностью и коррозионной стойкостью по сравнению с известными металлами и сплавами, а также однокомпонентными полимерами [3, 4].

Введение в структуру объекта трехмерной печати армирующего наполнителя способствует значительному повышению физико-механических характеристик изделия. При этом армирующий наполнитель для наибольшей эффективно-



сти реализации своих функциональных свойств и облегчения прохождения через экструдер печатающей головки принтера представляет собой не моноволокна, которые имеют толщину, как правило, в пределах 0.01–0.02 мм, а жгут из волокон. Однако в этом случае приобретает особую важность эффективная пропитка жгута связующим для образования полуфабриката (наполнитель, пропитанный не отвержденным окончательно связующим) с целью обеспечения совместной работы всех волокон при восприятии внешней нагрузки. Известны два подхода к формированию таких пропитанных связующим полуфабрикатов: с однокомпонентным термопластичным связующим и с двухкомпонентным связующим, когда первичный жгут волокон пропитывают реактопластом, а затем снаружи покрывают термопластичным полимером. Первый метод, очевидно, более прост в реализации, однако не обеспечивает качественной пропитки по причине высокой вязкости термoplastов и неудовлетворительной смачиваемости ими поверхности волокон. Для решения данной проблемы компанией Anisoprint предложена технология коэкструзии, согласно которой жгут из непрерывных волокон предварительно пропитывают терморезактивной смолой, а затем покрывают внешним слоем термопластичного полимера, который в процессе печати обеспечивает объединение отдельных нитей в слои, а последних – в изделие. Однако данная технология имеет существенный недостаток, заключающийся в разнородности теплофизических и механических свойств терморезактивного связующего для полуфабриката и термопластичного для формируемого изделия, что снижает адгезию между слоями, а также может привести к возникновению внутренних напряжений в процессе остывания при выходе из фильеры печатающей головки и на платформе построения в составе монослоя и деструкции связующего в монослоях при определенной температуре эксплуатации [5–11].

Исследования по повышению физико-механических свойств ПКМ, сформированных при помощи аддитивных технологий, проводятся в различных направлениях. При этом наиболее эффективным методом в настоящее время считается физическая модификация, в том числе путем воздействия на материал волновых процессов различного частотного диапазона [12–14], например ультразвукового. Известны работы и изобретения, демонстрирующие повышение качества пропитки ПКМ термопластичными полимерами при

воздействии ультразвука на рабочую зону, переходящими в текучее состояние под действием высокоинтенсивных ультразвуковых колебаний [15–22]. В то же время не рассматривалось влияние ультразвука на процесс пропитки жгутов для армирования филаментов для трехмерной печати, не оценивалось смачивание связующим отдельных волокон в жгуте, а также изменение работы адгезии на границе «связующее – волокно» в филаментах, которое объективно может оказать положительное влияние на прочность как монослоя, напечатанного из композитных полуфабрикатов, так и объекта трехмерной печати в целом.

В соответствии с изложенным целью исследований явилось изучение влияния ультразвука на смачиваемость углеродных волокон терморезактивным связующим и определение работы адгезии в контакте «связующее – волокно» в составе полуфабриката филамента для аддитивной технологии FDM.

Методика исследований

В исследованиях использованы углеродные волокна ООО «Балаково Карбон Продакшн» (Россия, Саратовская обл., г. Балаково) и жгуты из углеродных волокон шириной 2 мм GG-200P производства Mikrotex Composites. Пропитку осуществляли эпоксидной смолой ЭД-20 (ООО «База КЛАСС», Россия, Ростовская область, хут. Старая Станица) с отвердителем полиэтиленполиамин (ПЭПА) в соотношении (10 : 1) [23] путем протягивания жгута, при комнатной температуре +25°C, со скоростью 10 мм/с через зазор 2–3 мм между торцом ультразвукового концентратора и нижней поверхностью емкости со связующим. Всего пропитывали по 5 контрольных и 5 опытных образцов длиной 300 мм.

Ультразвуковую обработку образцов осуществляли на лабораторной ультразвуковой установке (рис. 1, а) с экспериментальным ультразвуковым генератором (рис. 1, б), управляемым от ноутбука и обеспечивающим дискретность регулировки 10 Гц, что обеспечивает точную настройку системы в резонанс. Пропитку осуществляли при резонансной частоте 21650 Гц и амплитуде колебаний выходного торца концентратора 15 мкм. Диаметр выходной части концентратора равнялся 14 мм, соответственно такого же размера была длина участка жгута волокон в каждый момент времени. После отверждения связующего поверхность волокон изучали при помощи цифрового микроскопа Bresser LCD



a/a



б/б

Рис. 1. Лабораторная ультразвуковая установка (а) и ультразвуковой генератор (б) (цвет онлайн)

Fig. 1. Laboratory ultrasonic installation (a) and ultrasonic generator (b) (color online)

50х–2000х (BRESSLER, Германия) при увеличении х40 и х300. При пропитке контрольных образцов ультразвуковой преобразователь установки не включали.

По полученным микрофотографиям оценивали качественно смачиваемость волокон связующим при воздействии ультразвука и без ультразвука, а также определяли краевой угол смачивания и далее по уравнению Юнга – Дюпре – работу адгезии связующего к поверхности волокна: $W_{аконтр}$ и $W_{аопыт}$ – для контрольных и опытных образцов соответственно.

Результаты и их обсуждение

Как известно, формирование композита сопровождается механическим или физико-химическим взаимодействием компонентов, находящихся в различных агрегатных состояниях: связующее, как правило, – вязко-текучая жидкость, наполнитель – твердое тело. Это приводит в процессе отверждения связующего к образованию фаз и границ раздела между ними, которые в значительной мере определяют свойства сформированного материала. Межфазное взаимодействие компонентов в композиционных материалах зависит от их термодинамической, кинетической и механической совместимости [24, 25]. В результате композит становится единым материалом,

в котором компоненты соединены механическими, физическими и химическими связями.

В реальных условиях вследствие несовершенства структуры материалов, сложности микрорельефа поверхности армирующих элементов реализуется комплексное физико-химическое взаимодействие компонентов. Оно происходит в процессе смачивания армирующих элементов связующим. Мерой смачивания обычно служит краевой угол θ между смачиваемой поверхностью твердого тела и касательной к поверхности жидкости, в нашем случае связующего, на границе смачивания, косинус которого связан с поверхностным натяжением на границах раздела жидкость – газ, твердое тело – жидкость и твердое тело – газ.

В работе смачивание наполнителя жидким связующим оценивали по внешнему виду отвержденных полуфабрикатов (рис. 2, 3) и путем определения угла θ на основе микрофотографий областей контакта волокон со связующим (рис. 4). В первом случае наличие избыточного связующего на поверхности считали следствием недостаточного смачивания и, соответственно, неполной пропитки жгута волокон.

На основе анализа рис. 2 и рис. 3 отмечается следующее. Для контрольных углеродных волокон характерно неполное объединение волокон в полуфабрикат филамента, присутствуют

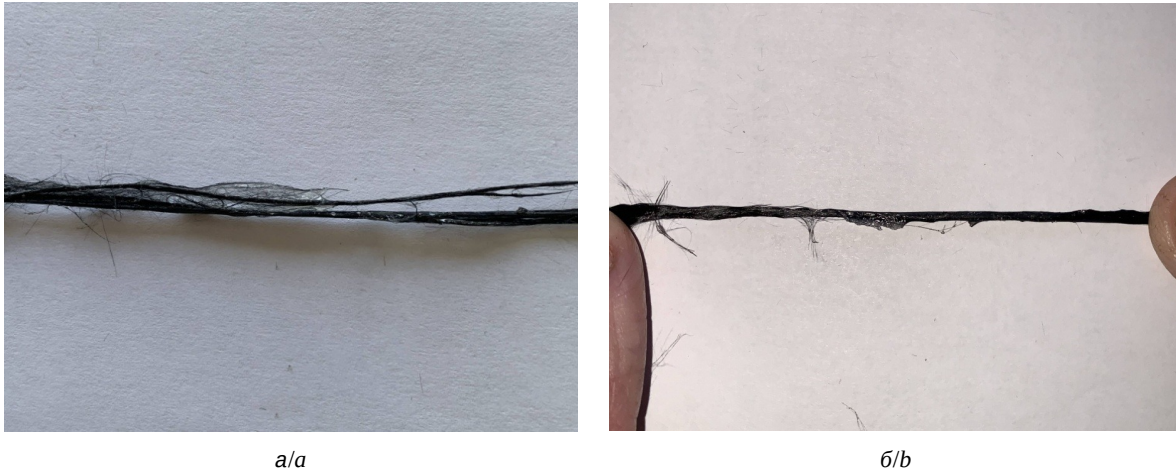


Рис. 2. Внешний вид контрольного (а) и опытного (б) образцов углеродных волокон после пропитки смолой ЭД-20 (цвет онлайн)

Fig. 2. Appearance of the control (a) and experimental (b) samples of carbon fiber harness after impregnation with ED-20 resin (color online)

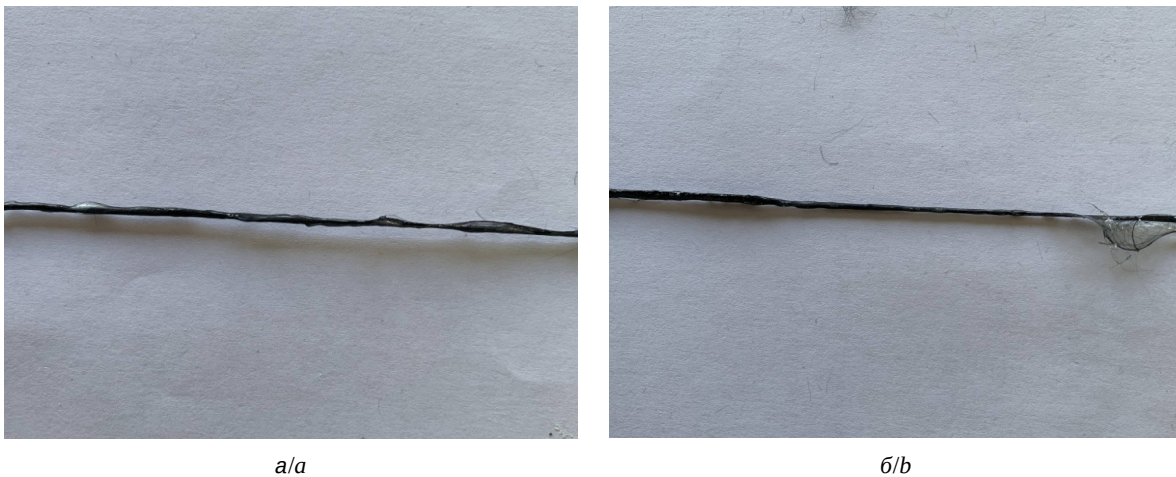


Рис. 3. Внешний вид контрольного (а) и опытного (б) образцов предварительно скрученных жгутов углеродных волокон после пропитки смолой ЭД-20 (цвет онлайн)

Fig. 3. Appearance of the control (a) and experimental (b) carbon roving samples after impregnation with ED-20 resin (color online)

отдельные разориентированные волокна, а также существующие раздельно объединения волокон (см. рис. 2, а). Опытные углеродные волокна, пропитанные при воздействии ультразвука, представляют собой монолитные структуры со сплошным заполнением связующим (объективно все волокна объединены в полуфабрикат). При этом отмечаются участки с наплывами отвержденного связующего, нарушающие геометрическую форму полуфабриката (рис. 2, б). Как контрольные, так и опытные образцы предварительно скрученных жгутов представляют собой в целом полностью пропитанные объединенные полуфабрикаты, отдельные волокна или группы волокон отсутствуют, что может быть связано с изначально-

но регулярной структурой жгутов по сравнению со случайно организованными в нить отдельными волокнами. В то же время в контрольных образцах связующее распределено по поверхности неравномерно, отмечаются отдельные наплывы, что свидетельствует о недостаточно равномерной пропитке жгутов (рис. 3, а). На опытных образцах наплывы связующего не выявлены, что может свидетельствовать о его полном проникновении в жгут (рис. 3, б).

В процессе контакта отдельных волокон и групп волокон жгута со связующим последнее частично проникает в структуру жгута, частично сохраняется на его периферии в виде отдельных капель и их агломератов. Это дает возможность

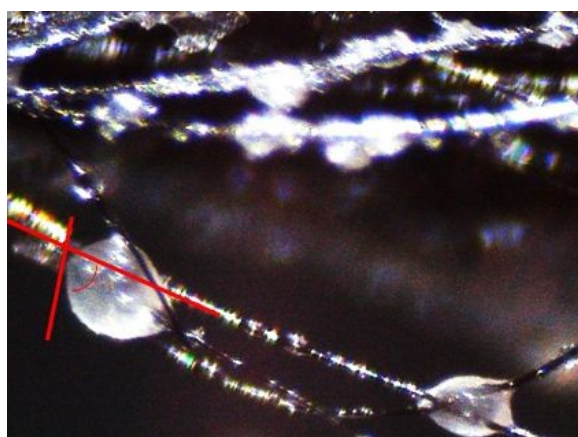


оценить смачиваемость волокон в реальных, а не в модельных (на плоской поверхности или волокне по методу «сидячей капли» [24]) условиях, хотя в этом случае возможны определенные погрешности в определении краевого угла смачивания (см. рис. 4).

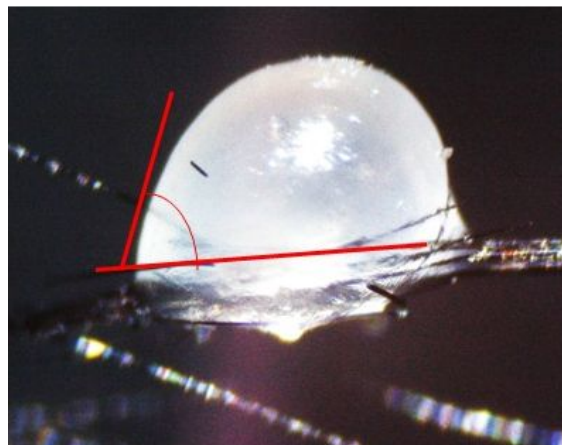
На основе анализа микрофотографий контрольных образцов установлено, что они характеризуются наличием сферообразных капель различного размера (от 0.05 до 0.3 мм) на группе волокон или на единичном волокне. Капли разделены промежутком или связаны тонкими слоями смолы, так что волокна напоминают бусы (см. рис. 4, а). При этом растекание капель по волокнам не выявлено а краевой угол смачивания равен $70\text{--}77^\circ$, т. е. является острым ($0^\circ < \theta < 90^\circ$), что свидетельствует о смачивании поверхности волокон связующим [24–26]. В то же время угол достаточно велик, что объясняется значительным

поверхностным натяжением эпоксидной смолы и близостью его значения к средней поверхностной энергии углеродного волокна (36.5 мН/м и 38.8 мДж/м² соответственно) [27–29]. Значительная величина угла θ показывает, что пропитка углеродных волокон и жгута эпоксидной смолой ЭД-20 в обычных условиях может иметь ограниченный характер, что визуально проявляется на внешнем виде отвержденных полуфабрикатов (см. рис. 2, а и рис. 3, а).

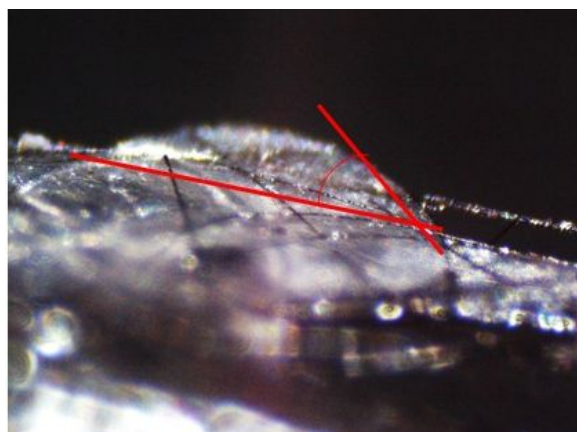
На волокнах и их объединениях в опытных образцах отмечаются капли в виде шарового сегмента, объединяющие группу волокон, или слившиеся в относительно толстый слой на единичном волокне. Встречаются единичные сферообразные капли. Краевой угол смачивания равен $35\text{--}40^\circ$, т. е. является в 1.9–2 раза более острым, чем в контрольных образцах (см. рис. 4, б). Снижение величины угла θ свидетельствует о лучшем рас-



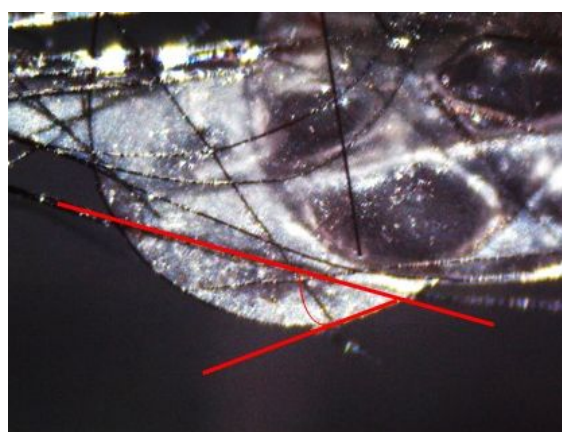
а/а



б/б



в/в



г/г

Рис. 4. К определению краевого угла смачивания углеродных волокон в полуфабрикате филамента: капли связующего на поверхности отдельных волокон контрольного (а, б) и опытного (в, г) образцов. Увеличение $\times 300$ (цвет онлайн)

Fig. 4. To determine the edge angle of wetting of carbon fibers in the prepreg: Drops of binder on the surface of individual fibers of the control (a, b) and experimental (c, d) samples. Magnification $\times 300$ (color online)



текании каплей связующего по волокнам и определяет большую степень пропитки жгута, что соответствует относительно однородной морфологии поверхности и отсутствию на ней местных натеков связующего (см. рис. 2, б и рис. 3, б).

В поле ультразвуковых колебаний на границе раздела «связующие – наполнитель» происходит известное из физики ультразвука явление усиления капиллярного эффекта [19, 21, 29, 30]. Одной из его причин является уменьшение поверхностного натяжения жидкости, приводящее к усилению смачивания стенок капилляра и течению жидкости по нему. Одновременно вследствие кавитационных процессов наблюдается активация поверхности наполнителя, что повышает уровень контактного взаимодействия капли с субстратом. В нашем случае аналогами капилляров являются узкие (в десятые и сотые доли миллиметра) промежутки между отдельными волокнами, в которых активизируются акустические течения и капиллярные процессы. Видимым следствием этого становится значимое уменьшение краевого угла смачивания связующего. Поскольку чем лучше компоненты смачиваются связующим, тем прочнее композиционный материал, следовательно, можно предположить повышение физико-механических свойств полуфабриката филаментов, армированных непрерывным углеродным волокном, которые получены путем пропитки в ультразвуковом поле.

Основная задача при разработке ПКМ и конструировании изделий из них формулируется следующим образом: как зависят свойства армированных материалов от адгезионной прочности соединения «волокно – матрица» и какими факторами эта зависимость определяется, а также – каким образом можно управлять данной характеристикой [25, 26]. В полной мере это требование относится и к созданию полуфабрикатов композиционных филаментов для аддитивных технологий. Количественной характеристикой адгезии на границе раздела «связующее – наполнитель» является работа адгезии (Wa), под которой понимается работа, необходимая для обратимого изотермического разделения двух приведенных в контакт конденсированных фаз по площади единичного сечения. При этом количество и прочность связей в контакте определяется площадью фактического взаимодействия между адгезивом и субстратом, зависящей от энергетических характеристик поверхностей контактирующих фаз, шероховатости поверхности субстрата, условий

формирования адгезионного соединения, тепловых и механических свойств адгезива и субстрата [27]. Основную роль в том, насколько полно будет реализована площадь фактического контакта связующего и наполнителя, играют закономерности смачивания жидким связующим поверхности твердого тела (в нашем случае – углеродных волокон) и их термодинамическая совместимость.

Наиболее часто работу адгезии связующего к волокну рассчитывают по уравнению Юнга – Дюпре [27]:

$$Wa = \gamma_a(1 + \cos \theta), \quad (1)$$

где γ_a – поверхностное натяжение жидкого связующего, θ – равновесный краевой угол натекания связующего на поверхности волокна.

Путем расчета по формуле (1) работы адгезии для контрольных и опытных образцов с использованием экспериментально полученных значений угла θ установлено, что ее величина равна для контрольных и опытных образцов 44.71–48.98 мДж/м² и 64.46–66.4 мДж/м² соответственно. В расчетах использовано среднее поверхностное натяжение эпоксидной смолы ЭД-20 по [28]. С учетом средних значений $W_{аконтр} = 46.8$ мДж/м² и $W_{опыт} = 65.4$ мДж/м² увеличение адгезии в контакте «связующее – волокно» при изготовлении полуфабриката композиционных филаментов с воздействием ультразвука составило 39.7%, что позволяет ожидать значительное увеличение физико-механических характеристик объектов трехмерной печати.

Заключение

На основе анализа тенденций развития FDM-технологий трехмерной печати показана перспективность использования филаментов, армированных непрерывным углеродным волокном, для повышения прочности формируемых конструкций. Показано, что независимо от материала (терморезистивное или термопластичное связующее) важное значение для изготовления филамента с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками имеет качество пропитки первичного жгута углеродных волокон. Отмечена перспективность применения физических и, в частности, ультразвуковых методов для решения данной задачи.

Выполнены исследования процесса пропитки с воздействием ультразвука жгута углеродных волокон эпоксидной смолой с отвердителем



ПЭПА при изготовлении полуфабриката филаментов для использования в аддитивных технологиях печати композиционными материалами.

Установлено существенное улучшение смачиваемости волокон связующим, проявляющееся в уменьшении краевого угла смачивания с 70–77° до 35–40°.

С использованием уравнения Юнга – Дюпре рассчитана работа адгезии связующего к волокну и показано, что воздействие ультразвука в процессе пропитки волокон способствует повышению работы адгезии в среднем на 39.7%.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности значительного повышения прочности филамента за счет лучшего перераспределения внешних нагрузок между матрицей и наполнителем как в пределах монослоя, так и всего изделия за счет включения в работу максимального числа волокон. Это может значительно повысить прочность напечатанных изделий, армированных непрерывным углеродным волокном, и, соответственно, расширить сферу практического промышленного применения аддитивных технологий.

Список литературы

1. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства. Трехмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство. М. : ТЕХНОСФЕРА, 2016. 656 с.
2. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive Manufacturing methods and modeling approaches: A critical review // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2016. Vol. 83. P. 389–405. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7576-2>
3. Михайлин Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы. СПб. : Научные основы и технологии, 2008. 660 с.
4. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб. : Научные основы и технологии, 2010. 822 с.
5. Балашов А. В., Маркова М. И. Исследование структуры и свойств изделий, полученных 3D-печатью // Инженерный вестник Дона. 2019. № 1 (52). С. 66.
6. Петров В. М., Безпальчук С. Н., Яковлев С. П. О влиянии структуры на прочность изделий из пластика, получаемых методом 3D-печати // Вестник государственного университета морского и речного флота имени адмирала С. О. Макарова. 2017. Т. 9, № 4. С. 765–776. <https://doi.org/10.21821/2309-5180-2017-9-4-765-776>
7. Matsuzaki R., Ueda M., Namiki M., Jeong T. K., Asahara H., Horiguchi K., Nakamura T., Todoroki A., Hirano Y. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation // Sci. Rep. 2016. Article number 23058. <https://doi.org/10.1038/srep23058>
8. Ning F., Cong W., Qiu J., Wei J., Wang S. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling // Composites Part B-engineering. 2015. Vol. 80. P. 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.06.013>
9. Invernizzi M., Natale G., Levi M., Turri S., Griffini G. UV-Assisted 3D Printing of Glass and Carbon Fiber-Reinforced Dual-Cure Polymer Composites // Materials. 2016. Vol. 9, iss. 7. P. 583. <https://doi.org/10.3390/ma9070583>
10. Polyzos E., Katalagarianakis A., Van Hemelrijck D., Pyl L., Polyzos D. A. Multi Scale Analytical Methodology for the Prediction of Mechanical Properties of 3D-printed Materials with continuous Fibres // Additive Manufacturing. 2020. Vol. 36. Article number 101394. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101394>
11. Wang F., Wang G., Zhang Z., Ning F. Fiber-matrix Impregnation Behavior During Additive Manufacturing of continuous Carbon Fiber reinforced Poly(lactic Acid) Composites // Additive Manufacturing. 2021. Vol. 37. Article number 101661. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101661>
12. Кулезнев В. С., Шеринев А. С. Химическая и физическая модификация полимеров. М. : Химия, 1990. 207 с.
13. Студенцов В. Н. Физическая модификация армированных реактопластов // Вестник СГТУ. 2011. № 4, вып. 3. С. 209–218.
14. Негров Д. А. Влияние энергии ультразвуковых колебаний на структуру и свойства полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена: дис. ... канд. техн. наук. Омск, 2009. 123 с.
15. Хозин В. Г., Каримов А. А., Череватский А. М., Полянский А. А., Мурафа А. В. Модифицирование эпоксидных композиций ультразвуком // Механика композиционных материалов. 1984. № 4. С. 702–706.
16. Хмелев В. Н., Башара В. А., Никитин А. А., Цыганок С. Н., Барсуков Р. В. Создание ультразвуковой установки для пропитки изделий из композиционных полимерных материалов // Композиты – в народное хозяйство России (Композит '99) : сборник международной научно-технической конференции: тезисы докладов. Барнаул : АлГТУ, 1999. С. 42–43.
17. Хмелев В. Н., Барсуков Р. В., Цыганок С. Н., Сливин А. Н., Хмелев М. В. ; Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова». Устройство для ультразвуковой пропитки. Патент № 2224649 РФ, МПК В29В 15/10, С08J 7/18, В05С 3/12. Заявка 2003104729/15, 17.02.2003 ; опубликовано 27.02.2004, 10 с.
18. Волков С. С., Бигус Г. А., Ремизов А. Л. Технология и оборудование для ультразвуковой сварки полимерных композиционных материалов // Пластические массы. 2018. № 5-6. С. 50–55. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-5-6-50-55>
19. Хмелев В. Н., Хмелев С. С., Цыганок С. Н., Титов Г. А. Ультразвуковая пропитка полимерных композиционных материалов // Южно-Сибирский научный вестник. 2012. № 2. С. 193–196.



20. Хмелев В. Н., Хмелев С. С., Карзакова К. А., Гольх Р. Н. Повышение эффективности ультразвукового воздействия при производстве высоконаполненных композиционных материалов // Южно-Сибирский научный вестник. 2012. № 2. С. 189–192.
21. Khmelev V. N., Khmelev S. S., Tsyganok S. N., Titov G. A. The Ultrasonic Impregnation of Polymer Composite Materials // International Workshop and Tutorias on Electron Devices and Materials, EDM. Proceedings. 2012. P. 170–173.
22. Lionetto F., Dell'Anna R., Montagna F., Maffezzoli A. Ultrasonic Assisted Consolidation of Commingled Thermoplastic/Glass Fiber Rovings // Front. Mater. 2015. Vol. 2. P. 32. <https://doi.org/10.3389/fmats.2015.00032>
23. Smirnov S. V., Veretennikova I. A., Konovalov D. A., Michurov N. S., Osipova V. A., Pestov A. V. Effect of hardeners on the mechanical properties of epoxy coatings based on ED-2 resin // Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2023. Iss. 1. P. 6–16. <https://doi.org/10.17804/2410-9908.2023.1.006-016>
24. Нуштаева А. В., Мельникова К. С., Просвирни-на К. М., Нуштаева С. А. Измерение краевого угла методом сидячей капли на вертикальной поверхности // Фундаментальные исследования. 2015. № 2-13. С. 2855–2859.
25. Богданова Ю. Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов : учебное пособие. М. : МГУ им. М. В. Ломоносова. 2010. 68 с.
26. Берлин А. А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб. : Профессия, 2009. 556 с.
27. Богданова С. А., Слобожанинова М. В., Вашурин С. А., Дебердеев Р. Я., Барабанов В. П. Растекание эпоксидной смолы и полиэфира на поверхности субстратов с различной полярностью // Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2002 : сборник статей. Йошкар-Ола : Изд-во МарГТУ, 2002. С. 60–63.
28. Антипов Ю. В., Круглов Е. В., Пахомов К. С., Чалых А. Е. Влияние потока плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления на адгезионные и физико-механические характеристики арамидных и углеродных волокон // Пластические массы. 2021. № 9–10. С. 8–11. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-9-10-8-11>
29. Физика и техника мощного ультразвука : в 3 кн. / АН СССР. Акустический ин-т ; под ред. [и с предисл. Л. Д. Розенберга]. М. : Наука, 1967–1970. Кн. 3 : Физические основы ультразвуковой технологии / [авт. В. Ф. Казанцев, А. М. Мицкевич, Б. А. Агранат и др.]. 1970. 689 с.
30. Розина Е. Ю. Кавитационный режим звукокапиллярного эффекта // Акустичний вісник. 2003. Т. 6, № 1. С. 48–59.
- printing, rapid prototyping and direct digital production]. Moscow, TECHNOSPHERE, 2016. 656 p. (in Russian).
2. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive Manufacturing methods and modeling approaches: A critical review. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016, vol. 83, pp. 389–405. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7576-2>
3. Mikhailin Yu. A. *Spetsial'nye polimernye kompozitsionnye materialy* [Special polymer composite materials]. St. Petersburg, Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2008. 660 p. (in Russian).
4. Mikhailin Yu. A. *Konstruktсионnye polimernye kompozitsionnye materialy. 2-e izd.* [Structural polymer composite materials. 2nd ed.]. St. Petersburg, Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2010. 822 p. (in Russian).
5. Balashov A. V., Markova M. I. Investigation of the structure and properties of products obtained by 3D printing. *Engineering Bulletin of the Don*, 2019, no. 1 (52), pp. 66. (in Russian).
6. Petrov V. M., Bezpalkhuk S. N., Yakovlev S. P. On the influence of structure on the strength of plastic products obtained by 3D printing. *Bulletin of the Admiral S. O. Makarov State University of the Sea and River Fleet*, 2017, vol. 9, no. 4, pp. 765–776 (in Russian). <https://doi.org/10.21821/2309-5180-2017-9-4-765-776>
7. Matsuzaki R., Ueda M., Namiki M., Jeong T. K., Asahara H., Horiguchi K., Nakamura T., Todoroki A., Hirano Y. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation. *Sci Rep.*, 2016, article no. 23058. <https://doi.org/10.1038/srep23058>
8. Ning F., Cong W., Qiu J., Wei J., Wang S. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. *Composites Part B-engineering*, 2015, vol. 80, pp. 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.06.013>
9. Invernizzi M, Natale G, Levi M, Turri S, Griffini G. UV-Assisted 3D Printing of Glass and Carbon Fiber-Reinforced Dual-Cure Polymer Composites. *Materials*, 2016, vol. 9, iss. 7, pp. 583. <https://doi.org/10.3390/ma9070583>
10. Polyzos E., Katalagarianakis A., Hemelrijck D. Van, Pyl L., Polyzos D. A. Multi Scale Analytical Methodology for the Prediction of Mechanical Properties of 3D-printed Materials with continuous Fibres. *Additive Manufacturing*, 2020, vol. 36, article no. 101394. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101394>
11. Wang F., Wang G., Zhang Z., Ning F. Fiber-matrix Impregnation Behavior During Additive Manufacturing of continuous Carbon Fiber reinforced Poly(lactic Acid) Composites. *Additive Manufacturing*, 2021, vol. 37, article no. 101661. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101661>
12. Kuleznev V. S., Shershnev A. S. *Khimicheskaja i fizicheskaja modifikatsiia polimerov* [Chemical and physical modification of polymers]. Moscow, Khimiya, 1990. 207 p. (in Russian).
13. Studentsov V. N. Physical modification of reinforced reactoplasts. *Vestnik Saratov State Technical University*, 2011, no. 4, iss. 3, pp. 209–218 (in Russian).
14. Negrov D. A. *The influence of the energy of ultrasonic vibrations on the structure and properties of a poly-*

References

1. Gibson Ya., Rosen D., Stocker B. *Tekhnologii additivnogo proizvodstva. Trekhmernaia pechat', bystroe prototipirovanie i pryamoje tsifrovoe proizvodstvo* [Additive manufacturing technologies. Three-dimensional



- mer composite material based on polytetrafluoroethylene. Thesis Diss. Cand. Sci. (Tech.). Omsk, 2009. 123 p. (in Russian).
15. Khozin V. G., Karimov A. A., Cherevatsky A. M., Polyansky A. A., Murafa A. V. Modification of epoxy compositions by ultrasound. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov*, 1984, no. 4, pp. 702–706 (in Russian).
 16. Khmelev V. N., Bashara V. A., Nikitin A. A., Tsyganok S. N., Barsukov R. V. Creation of an ultrasonic device for impregnating products from composite polymer materials. *Kompozity – v narodnoe khozyaistvo Rossii» (Kompozit '99): sbornik mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii: tezisy dokladov* [Composites – in the national economy of Russia (Composite '99): Collection of abstracts of the international scientific and practical conference]. Barnaul, Polzunov Altai State Technical University Publ., 1999, pp. 42–43 (in Russian).
 17. Khmelev V. N., Barsukov R. V., Tsyganok S. N., Slivin A. N., Khmelev M. V. Polzunov Altai State Technical University. *Device for ultrasonic impregnation*, RU No. 2224649, MPK V29V 15/10, 2004 (in Russian).
 18. Volkov S. S., Bigus G. A., Remizov A. L. Technology and equipment for ultrasonic welding of polymer composite materials. *Plasticheskie massy* [Plastic Masses], 2018, no. 5-6, pp. 50–55 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-5-6-50-55>
 19. Khmelev V. N., Khmelev S. S., Tsyganok S. N., Titov G. A. Ul'trazvukovaia propitka polimernykh kompozitsionnykh materialov [Ultrasonic impregnation of polymer composite materials]. *South-Siberian Scientific Bulletin*, 2012, no. 2, pp. 193–196. (in Russian).
 20. Khmelev V. N., Khmelev S. S., Kazakova K. A., Golykh R. N. Improving the efficiency of ultrasonic exposure in the production of highly filled composite materials. *South-Siberian Scientific Bulletin*, 2012, no. 2, pp. 189–192 (in Russian).
 21. Khmelev V. N., Khmelev S. S., Tsyganok S. N., Titov G. A. The Ultrasonic Impregnation of Polymer Composite Materials. *International Workshop and Tutorias on Electron Devices and Materials, EDM. Proceedings*, 2012, pp. 170–173.
 22. Lionetto F., Dell'Anna R., Montagna F., Maffezzoli A. Ultrasonic Assisted Consolidation of Commingled Thermoplastic/Glass Fiber Rovings. *Front. Mater.*, 2015, vol. 2, pp. 32. <https://doi.org/10.3389/fmats.2015.00032>
 23. Smirnov S. V., Veretennikova I. A., Konovalov D. A., Michurov N. S., Osipova V. A., Pestov A. V. Effect of hardeners on the mechanical properties of epoxy coatings based on ED-2 resin. *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*, 2023, iss. 1, pp. 6–16. <https://doi.org/10.17804/2410-9908.2023.1.006-016>
 24. Nushtaeva A. V., Melnikova K. S., Prosvirina K. M., Nushtaeva S. A. Contact angle measurements by sessile-drop technique on a vertical surface. *Fundamental Research*, 2015, no. 2-13, pp. 2855–2859 (in Russian).
 25. Bogdanova Yu. G. *Adgeziia i ee rol' v obespechenii prochnosti polimernykh kompozitov: uchebnoe posobie* [Adhesion and its role in ensuring the strength of polymer composites. Textbook]. Moscow, Lomonosov Moscow State University Publ., 2010. 68 p. (in Russian).
 26. Berlin A. A. *Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoistva, tekhnologiya* [Polymer composite materials: Structure, properties, technology]. St. Petersburg, Professiya, 2009. 556 p. (in Russian).
 27. Bogdanova S. A., Slobozhaninova M. V., Vashurin S. A., Deberdeev R. Ya., Barabanov V. P. Spreading of epoxy resin and polyester on the surface of substrates with different polarity. *Struktura i dinamika molekuliarnykh sistem. Ial'chik-2002: sbornik statei* [Structure and Dynamics of Molecular Systems. Yalchik-2002: Coll. of arts.]. Yoshkar-Ola, MarGTU Publ., 2002, pp. 60–63 (in Russian).
 28. Antipov Yu. V., Kruglov E. V., Pakhomov K. S., Chalykh A. E. Influence of plasma flow of high-frequency capacitive discharge of reduced pressure on adhesive and physico-mechanical characteristics of aramid and carbon fibers. *Plasticheskie massy* [Plastic Masses], 2021, no. 9–10, pp. 8–11 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-9-10-8-11>
 29. *Fizika i tekhnika moshchnogo ul'trazvuka: v 3 kn. AN SSSR. Akusticheskii institut; pod red. L. D. Rozenberga. Kn. 3: Fizicheskie osnovy ul'trazvukovoi tekhnologii* [Rosenberg L. D., ed. Physics and technology of powerful ultrasound: in 3 books. Book 3: Physical foundations of ultrasonic technology]. Moscow, Nauka, 1970. 689 p. (in Russian).
 30. Rozina E. Yu. Cavitation mode of the sound capillary effect. *Akustichnyi visnyk*, 2003, vol. 6, no. 1, pp. 48–59 (in Russian).

Поступила в редакцию 06.06.2023; одобрена после рецензирования 28.07.2023; принята к публикации 25.08.2023
The article was submitted 06.06.2023; approved after reviewing 28.07.2023; accepted for publication 25.08.2023