

Научная статья

УДК 621.763

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.30305>



А.Э. Абдрахманова ✉, А.В. Сотов,
А.И. Зайцев, А.А. Попович

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ abdrahmanova.an@yandex.ru

АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЯЧЕИСТЫХ СТРУКТУР С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ FDM-ТЕХНОЛОГИИ

Аннотация. В работе исследовано влияние режимов печати FDM-технологии и термообработки отжигом на коэффициенты восстановления к первоначальной форме и фиксации временной формы на образцах из эластичных полимеров с эффектом памяти формы. Эксперименты показали, что для всех исследуемых полимеров наибольшее значение коэффициента восстановления формы достигается с помощью выбора режима печати с верхней границей в интервале температуры экструзии, рекомендованном производителем, и последующего проведения отжига для снятия остаточных напряжений. Результаты проведенных исследований показали наилучшие значения коэффициента восстановления и фиксации формы, равные 98,6% и 94,5% соответственно.

Ключевые слова: аддитивное производство, FDM-технология, термополиуретан, эффект памяти формы, ячеистая структура, восстановление формы, фиксация формы.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-30004 «Разработка новых функциональных материалов, интеллектуальных конструкций и технологий их создания методами аддитивного производства на основе современных подходов моделирования и прогнозирования свойств», <https://rscf.ru/project/23-79-30004/>.

Для цитирования:

Абдрахманова А.Э., Сотов А.В., Зайцев А.И., Попович А.А. Аддитивное производство полимерных функциональных ячеистых структур с эффектом памяти формы с использованием FDM-технологии // Глобальная энергия. 2024. Т. 30, № 3. С. 64–72. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.30305>

Research article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.30305>

A.E. Abdrakhmanova ✉, A.V. Sotov,
A.I. Zaytsev, A.A. Popovich

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia

✉ abdrahmanova.an@yandex.ru

ADDITIVE MANUFACTURING OF POLYMER FUNCTIONAL CELLULAR STRUCTURES WITH SHAPE MEMORY EFFECT USING FDM TECHNOLOGY

Abstract. The paper investigates the effect of printing modes using FDM technology and annealing heat treatment on the ratio of recovery to the original shape and temporary shape fixation on samples made of elastic polymers with shape memory effect. The experiments showed that for all the studied polymers, the optimal recovery ratio is achieved by selecting the printing mode with an upper limit in the extrusion temperature range recommended by the manufacturer and annealing to remove residual stresses. The results of the conducted investigation showed the optimal values of the recovery and shape fixation ratios equal to 98.6% and 94.5%, respectively.

Keywords: additive manufacturing, FDM printing, thermoplastic polyurethane, shape memory effect, cellular structure, shape recovery, shape fixation.

Acknowledgements: The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-79-30004 “Development of new functional materials, intelligent structures and technologies for their creation using additive manufacturing methods based on modern approaches to modeling and predicting properties”. Available online: <https://rscf.ru/project/23-79-30004>.

Citation:

A.E. Abdrakhmanova, A.V. Sotov, A.I. Zaytsev, A.A. Popovich, Additive manufacturing of polymer functional cellular structures with shape memory effect using FDM technology, *Global Energy*, 30 (03) (2024) 64–72, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.30305>

Введение. Аддитивное производство изделий из полимерных и металлических материалов в настоящее время уже является реальностью для многих отраслей передового производства. Однако существует сегмент, который считается будущим аддитивного производства, – это передовые или современные материалы. К передовым материалам на полимерной основе относятся полимеры семейства ПАЕК, а также 4D-материалы с ячеистыми структурами и эффектом памяти формы (ЭПФ) [1].

Так, множество термопластичных полимеров можно отнести к классу 4D-материалов за счет быстро настраиваемого ЭПФ, который позволяет изменить конфигурацию изделия под воздействием внешних раздражителей [2]. Ячеистые структуры и класс метаматериалов имеют преимущества для многих применений, открывая новые возможности на стадии проектирования изделий [3–4]. Научно-исследовательские работы мирового уровня признают наиболее перспективными ячеистыми материалами трижды периодические минимальные поверхности (ТПМП). Их относят к классу механических метаматериалов, они обеспечивают улучшение механических свойств из-за уникальной макроструктурной топологии, в то время как традиционные материалы достигают своих свойств благодаря составу материала и способу их обработки. К уникальным исследованным механическим свойствам относят повышенную устойчивость к деформации при растяжении [5], сжатию [6], отрицательный коэффициент Пуассона [7].

На сегодняшний день разработка и совершенствование передовых полимерных материалов возможны за счет совмещения ячеистых структур с заданными свойствами и ЭПФ. Благодаря свободе проектирования в аддитивном производстве появляется все больше информации о 3D-печати сетчатых и ячеистых полимерных конструкций [8], некоторые из них могут быть напечатаны с использованием метода послойного наплавления материала, или FDM-технологии [9–10]. Такая возможность обеспечивает широкий спектр применений, например, для персонализированных медицинских устройств [11]. Применение сетчатых и ячеистых структур при проектировании персональных протезов нижних конечностей позволяет обеспечивать лучшую адаптивность и индивидуализацию для пациента [12], а создание градиента жесткости за счет изменения параметров ячейки дает возможность получить изделие, способное соответствовать гетерогенному строению остаточной конечности [13]. Одними из перспективных материалов с ЭПФ в этой области являются эластичные термополиуретаны (ТПУ) и термопластичный полиэфирный эластомер (ТПЭЭ). Разработка технологии создания сетчатых конструкций с использованием полимеров с ЭПФ и конструкций на их основе является сложной, комплексной, многовариантной задачей, требующей учета большого числа разнообразных факторов. Целью данной работы является исследование влияния режимов печати и постобработки на коэффициенты восстановления и фиксации формы элементарных ромбовидных ячеек двух полимеров ТПУ и ТПЭЭ.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов были выбраны коммерчески доступные в виде филамента для FDM-печати два полимера ТПУ: от компании BASF, Германия, (ТПУ-95A_B) и от компании Filamentarno, Россия (ТПУ-95A_F), а также полимер ТПЭЭ от компании Res. Дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК) (DSC 404F3, Netzsch, Германия) была использована для определения температур фазового перехода между кристаллической и аморфной фазами [14] используемых полимеров для установления температуры активации (T_a) ЭПФ. Исследование проводилось в атмосфере аргона с нагревом от 25 до 300°C для каждого образца массой 15 мг в алюминиевом тигле.

Обратимый фазовый переход при нагреве и охлаждении между кристаллической и аморфной фазами соответствует температуре активации ЭПФ и обеспечивает восстановление и фиксацию формы. По результатам ДСК-анализа для каждого материала была определена температура активации (T_a) ЭПФ (табл. 1).

Таблица 1

Значения температур активации T_a согласно ДСК-анализу

Table 1

Activation temperature values T_a according to DSC analysis

	ТПУ-95A_B	ТПУ-95A_F	ТПЭЭ
Температура активации ЭПФ (T_a), °C	110	111	127

Для исследования характеристик ЭПФ в качестве образцов были разработаны ромбовидные элементарные ячейки с толщиной стенки 1 мм и высотой 28 мм (рис. 1а). Образцы были напечатаны на 3D-принтере компании Picaso (рис. 1б) при установленных параметрах печати: температура платформы 60°C, скорость печати 50 мм/с, высота слоя 0,2 мм.

Исследование ЭПФ заключалось в расчете коэффициентов восстановления и фиксации образцов в состоянии после печати и отжига на специально спроектированной оснастке с нанесенной разметкой.

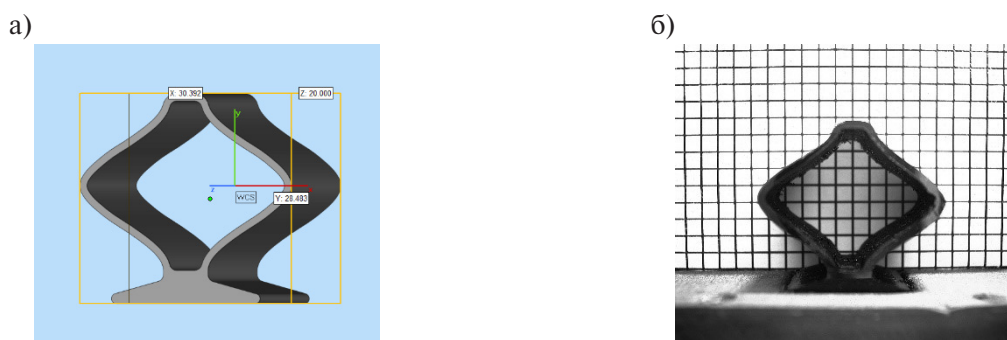


Рис. 1. Элементарная ромбовидная ячейка для исследования ЭПФ: а) CAD-модель; б) напечатанный образец
 Fig. 1. Elementary rhomboidal cell for SME study: a) CAD-model; b) printed sample

Отжиг проводился с нагревом и охлаждением в сушильном шкафу и выдержкой один час при температуре $T_a + 10^\circ\text{C}$ для снятия остаточных напряжений в образцах в состоянии после печати. Определение коэффициентов восстановления и фиксации формы полимерных образцов проводилось по фотографиям с использованием ПО ImageJ, где рассчитывалась высота образцов в первоначальной форме и после процесса восстановления. Придание временной формы образцов производилось сжатием путем приложения одинаковой нагрузки к каждому образцу после термического нагрева образцов в лабораторном сушильном шкафу при температуре $T_a + 10^\circ\text{C}$. Затем образцы были охлаждены до комнатной температуры, а после этого были нагреты для процесса восстановления при такой же температуре. Процесс восстановления к первоначальной форме при термическом нагреве был ограничен 10 минутами для каждого образца каждого полимера. При оценке упругой деформации был рассчитан коэффициент фиксации временной формы как соотношение высоты образца сразу после снятия нагрузки и после выдержки образца 10 минут. Расчеты для каждого из образцов происходили согласно формулам (1) и (2). Для каждого материала было выбрано три режима печати при разных температурах экструзии в интервале температур, рекомендованном производителями филаментов. Каждый температурный режим был исследован при наличии термообработки и без нее. (табл. 2).

$$K_v = \frac{H_2 * 100\%}{H_1}, \quad (1)$$

где K_v – коэффициент восстановления, H_1 – высота образца в первоначальной форме, H_2 – высота образца после восстановления из временной формы в первоначальную.

$$K_\phi = 100 - \left(\left(\frac{H_2 * 100\%}{H_1} - 100 \right) \right), \quad (2)$$

где K_ϕ – коэффициент фиксации, H_1 – высота образца в первоначальной форме, H_2 – высота образца после восстановления из временной формы в первоначальную.

Результаты и обсуждение

В рамках анализа литературы было выделено два типа полимерных материалов, перспективных в области протезирования для создания ячеистой структуры. По технологии FDM из каждого полимера были напечатаны элементарные ромбовидные ячейки высотой 28 мм и толщиной стенки 1 мм для исследования ЭПФ в зависимости от режима печати и проведения термообработки отжигом. Результаты измерений коэффициентов восстановления из временной формы

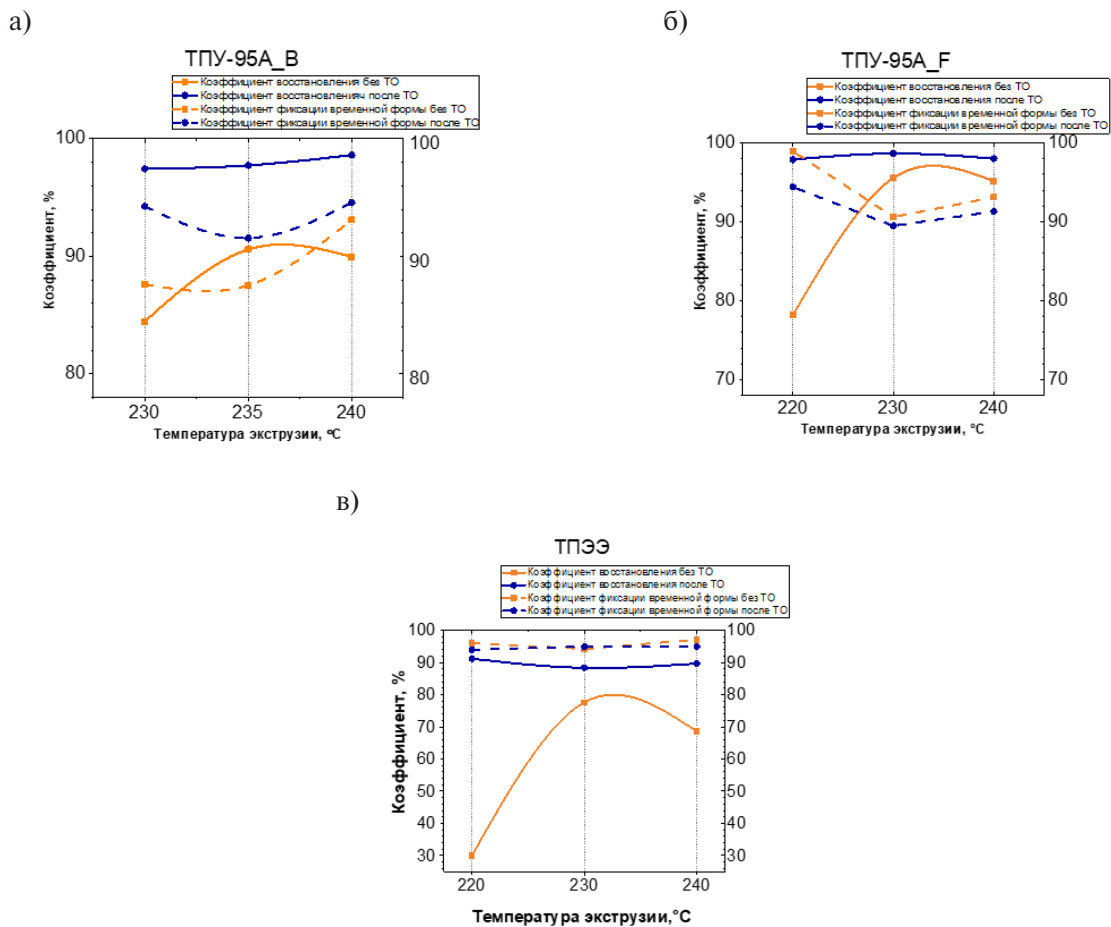


Рис. 2. Графики зависимостей K_b и K_ϕ от режимов печати и проведения термообработки отжигом:
а) TPU-95A_B; б) TPU-95A_F; в) TPЭ

Fig. 2. Graphs of K_b and K_ϕ dependences on printing modes and annealing heat treatment:
а) TPU-95A_B; б) TPU-95A_F; в) TPE

Таблица 2

Режимы печати при разной температуре экструзии для ромбовидных ячеек образцов

Table 2

Printing modes at different extrusion temperatures for rhomboidal sample cells

	ТПУ-95A_B	ТПУ-95A_F	TPЭ
Режим 1	230	220	220
Режим 2	235	230	230
Режим 3	240	240	240
Режим 4	230 + ТО	220 + ТО	220 + ТО
Режим 5	235 + ТО	230 + ТО	230 + ТО
Режим 6	240 + ТО	240 + ТО	240 + ТО

в первоначальную и коэффициенты фиксации временной формы представлены графически для каждого полимера (рис. 2).

Установлено, что проведение термообработки отжигом значительно увеличивает коэффициент восстановления для каждого исследуемого полимерного материала с ЭПФ и приближается к 100%-ному восстановлению первоначальной формы. Так, для полимеров ТПУ-95А_В, ТПУ-95А_Ф и ТПЭЭ наилучшие значения коэффициентов восстановления формы с проведением термообработки составили 98,6%, 98,2% и 91,2% при режимах печати 6, 5 и 4 соответственно. Без термообработки значения коэффициентов восстановления формы для полимеров ТПУ-95А_В, ТПУ-95А_Ф и ТПЭЭ составили 89,9%, 95,5% и 77,5% соответственно. Стоит отметить, что коэффициент фиксации без проведения термообработки для всех режимов печати у полимеров ТПУ-95А_Ф и ТПЭЭ оказался выше, чем для образцов в состоянии после печати. Такое поведение свидетельствует о наличии остаточных напряжений в структуре после печати. Повышение температуры экструзии для ТПУ двух производителей оказывает влияние на коэффициент восстановления, с повышением температуры коэффициент приближался к значению 100% восстановления формы.

Заключение

В результате исследований влияния режимов печати FDM-технологии и термообработки отжигом на коэффициенты восстановления к первоначальной форме и фиксации временной формы на образцах из эластичных полимеров с ЭПФ установлено, что для всех исследуемых полимеров максимальный коэффициент восстановления достигается путем выбора режима печати с верхней границей в интервале температуры экструзии, рекомендованном производителем, и последующим проведением отжига для снятия остаточных напряжений. Наилучших значений коэффициентов восстановления и фиксации формы для дальнейших исследований и проектирования ячеистой структуры достиг материал ТПУ-95А_В с $K_b = 98,6\%$ и $K_\phi = 94,5\%$. Эти результаты могут быть использованы в дальнейших исследованиях при разработке ячеистых структур с ЭПФ из эластичных полимеров.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Advanced Materials. How cutting edge materials are shaping the future of additive manufacturing. 3D Printing Business Media Ltd., 2020. Режим доступа: <https://www.voxelmatters.com/wp-content/uploads/2020/04/3dpbm-publishes-Advanced-Materials-am-focus-2020-ebook.pdf> (дата обращения: 25.12.2023).
- [2] **Ratna D., Karger-Kocsis J.** Recent advances in shape memory polymers and composites: a review // Journal of Materials Science. 2008. Vol. 43. P. 254–269. DOI: 10.1007/s10853-007-2176-7
- [3] **Grima J., Caruana-Gauci R.** Materials that push back // Nature materials. 2012. Vol. 11. Iss. 7. P. 565–566. DOI: 10.1038/nmat3364
- [4] **Bai L., Gong C., Chen X., Sun Y., Xin L., Pu H., Luo J.** Mechanical properties and energy absorption capabilities of functionally graded lattice structures: Experiments and simulations // International Journal of Mechanical Sciences. 2020. Vol. 182. Art. no. 105735. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2020.105735
- [5] **Rafsanjani A., Akbarzadeh A., Pasini D.** Snapping mechanical metamaterials under tension // Advanced Materials. 2015. Vol. 27. Iss. 39. P. 5931–5935. DOI: 10.1002/adma.201502809
- [6] **Janbaz S., McGuinness M., Zadpoor A.A.** Multimaterial control of instability in soft mechanical metamaterials // Physical Review Applied. 2018. Vol. 9. Iss. 6. Art. no. 064013. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.9.064013
- [7] **Wang Q., Li Z., Zhang Y., Cui S., Yang Z., Lu Z.** Ultra-low density architected metamaterial with superior mechanical properties and energy absorption capability // Composites Part B: Engineering. 2020. Vol. 202. Art. no. 108379. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108379

- [8] **Sadeghi F., Baniassadi M., Shahidi A., Baghani M.** TPMS metamaterial structures based on shape memory polymers: Mechanical, thermal and thermomechanical assessment // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 23. P. 3726–3743. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.02.014
- [9] **Beloshenko V., Beygelzimer Y., Chishko V., Savchenko B., Sova N., Verbylo D., Vozniak I.** Mechanical properties of flexible TPU-based 3D printed lattice structures: role of lattice cut direction and architecture // *Polymers*. 2021. Vol. 13. Iss. 17. Art. no. 2986. DOI: 10.3390/polym13172986
- [10] **Mishra A.K., Chavan H., Kumar A.** Effect of material variation on the uniaxial compression behavior of FDM manufactured polymeric TPMS lattice materials // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 46. P. 7752–7759. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.02.276
- [11] **Pal A.K., Mohanty A.K., Misra M.** Additive manufacturing technology of polymeric materials for customized products: recent developments and future prospective // *RSC Advances*. 2021. Vol. 11. Iss. 58. P. 36398–36438. DOI: 10.1039/D1RA04060J
- [12] **Абдрахманова А.Э., Сотов А.В., Зайцев А.И., Попович А.А.** Обзор применения аддитивных технологий в медицине: перспективы функционально-градиентных полимеров в протезировании нижних конечностей // *Глобальная энергия*. 2023. Т. 29, № 4. С. 83–96. DOI: 10.18721/JEST.29405
- [13] **Devin K.M., Tang J., Hamilton A.R., Moser D., Jiang L.** Assessment of 3D printed mechanical metamaterials for prosthetic liners // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*. 2024. Vol. 238. Iss. 3. P. 348–357. DOI: 10.1177/09544119231225529
- [14] **Dayyoub T., Maksimkin A.V., Filippova O.V., Tcherdyntsev V.V., Telyshev D.V.** Shape memory polymers as smart materials: a review // *Polymers*. 2022. Vol. 14. Iss. 17. Art. no. 3511. DOI: 10.3390/polym14173511

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АБДРАХМАНОВА Анна Эдуардовна – инженер, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

E-mail: abdrahmanova.an@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-4494-7300>

СОТОВ Антон Владимирович – ведущий научный сотрудник, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: sotovanton@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7303-5912>

ЗАЙЦЕВ Александр Ильич – инженер, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

E-mail: zaytsev.alexander2011@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3138-8365>

ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич – директор ИММТ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: popovicha@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5974-6654>

REFERENCES

- [1] *Advanced Materials*. How cutting edge materials are shaping the future of additive manufacturing. 3D Printing Business Media Ltd., 2020, <https://www.voxelmatters.com/wp-content/uploads/2020/04/3dp-bm-publishes-Advanced-Materials-am-focus-2020-ebook.pdf>. Accessed December 25, 2023.

- [2] **D. Ratna, J. Karger-Kocsis**, Recent advances in shape memory polymers and composites: a review, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 254–269. DOI: 10.1007/s10853-007-2176-7
- [3] **J. Grima, R. Caruana-Gauci**, Materials that push back, *Nature materials*, 11 (7) (2012) 565–566. DOI: 10.1038/nmat3364
- [4] **L. Bai, C. Gong, X. Chen, Y. Sun, L. Xin, H. Pu, J. Luo**, Mechanical properties and energy absorption capabilities of functionally graded lattice structures: Experiments and simulations, *International Journal of Mechanical Sciences*, 182 (2020) 105735. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2020.105735
- [5] **A. Rafsanjani, A. Akbarzadeh, D. Pasini**, Snapping mechanical metamaterials under tension, *Advanced Materials*, 27 (39) (2015) 5931–5935. DOI: 10.1002/adma.201502809
- [6] **S. Janbaz, M. McGuinness, A.A. Zadpoor**, Multimaterial control of instability in soft mechanical metamaterials, *Physical Review Applied*, 9 (6) (2018) 064013. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.9.064013
- [7] **Q. Wang, Z. Li, Y. Zhang, S. Cui, Z. Yang, Z. Lu**, Ultra-low density architected metamaterial with superior mechanical properties and energy absorption capability, *Composites Part B: Engineering*, 202 (2020) 108379. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108379
- [8] **F. Sadeghi, M. Baniassadi, A. Shahidi, M. Baghani**, TPMS metamaterial structures based on shape memory polymers: Mechanical, thermal and thermomechanical assessment, *Journal of Materials Research and Technology*, 23 (2023) 3726–3743. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.02.014
- [9] **V. Beloshenko, Y. Beygelzimer, V. Chishko, B. Savchenko, N. Sova, D. Verbylo, I. Vozniak**, Mechanical properties of flexible TPU-based 3D printed lattice structures: role of lattice cut direction and architecture, *Polymers*, 13 (17) (2021) 2986. DOI: 10.3390/polym13172986
- [10] **A.K. Mishra, H. Chavan, A. Kumar**, Effect of material variation on the uniaxial compression behavior of FDM manufactured polymeric TPMS lattice materials, *Materials Today: Proceedings*, 46 (2021) 7752–7759. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.02.276
- [11] **A.K. Pal, A.K. Mohanty, M. Misra**, Additive manufacturing technology of polymeric materials for customized products: recent developments and future prospective, *RSC Advances*, 11 (58) (2021) 36398–36438. DOI: 10.1039/D1RA04060J
- [12] **A.E. Abdрахmanova, A.V. Sotov, A.I. Zaytsev, A.A. Popovich**, Review of additive manufacturing in medical applications: prospects for functionally graded polymers for lower limb prosthetics, *Global Energy*, 29 (04) (2023) 83–96. DOI: 10.18721/JEST.29405
- [13] **K.M. Devin, J. Tang, A.R. Hamilton, D. Moser, L. Jiang**, Assessment of 3D printed mechanical metamaterials for prosthetic liners, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 238 (3) (2024) 348–357. DOI: 10.1177/09544119231225529
- [14] **T. Dayyoub, A.V. Maksimkin, O.V. Filippova, V.V. Tcherdyntsev, D.V. Telyshev**, Shape memory polymers as smart materials: a review, *Polymers*, 14 (17) (2022) 3511. DOI: 10.3390/polym14173511

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Anna E. ABDRAKHMANOVA – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: abdrahmanova.an@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-4494-7300>

Anton V. SOTOV – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: sotovanton@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7303-5912>

Alexander I. ZAYTSEV – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: zaytsev.alexander2011@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3138-8365>

Anatoliy A. POPOVICH – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: popovicha@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5974-6654>

Поступила: 15.08.2024; Одобрена: 11.09.2024; Принята: 12.09.2024.

Submitted: 15.08.2024; Approved: 11.09.2024; Accepted: 12.09.2024.