

Сагданова Ильнара Радиковна

бакалавр, РГУ им. А.Н. Косыгина, г. Москва,

**РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД, ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ
МЕТОДОМ FDM ИЗДЕЛИЙ, ПОГЛОЩАЮЩИХ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЕ**

Аннотация. Статья посвящена полимерным композиционным материалам на основе полилактида, наполненного техническим углеродом, предназначенные для изготовления СВЧ-поглощающих изделий с помощью 3D-печати методом FDM. Композиции получали сухим смешиванием гранул полилактида и мастербатча на основе полиэтилена, содержащего 45% масс. технического углерода. Филаменты изготавливали методом экструзии на одношнековом экструдере, а образцы для испытаний печатали на 3D-принтере Bambu Lab P1S. Проведены исследования физико-механических, электрических и СВЧ-поглощающих свойств полученных композитов. Установлены закономерности влияния концентрации технического углерода на прочность, электропроводность и коэффициент отражения в СВЧ-диапазоне.

Ключевые слова: полилактид, технический углерод, полиэтилен, 3D-печать, метод FDM, электропроводность, СВЧ-поглощение, скин-слой.

Abstract. The paper is devoted to polymer composite materials based on polylactide filled with carbon black, intended for the manufacture of microwave-absorbing products using FDM 3D printing. The composites were prepared by dry mixing of polylactide granules and a polyethylene-based masterbatch containing 45 wt.% carbon black. Filaments were produced by extrusion on a single-screw extruder, and test samples were printed on a Bambu Lab P1S 3D printer. The physical-mechanical, electrical and microwave-absorbing properties of the obtained composites were studied. The influence of carbon black concentration

on strength, electrical conductivity and reflection coefficient in the microwave range was established.

Keywords: polylactide, carbon black, polyethylene, 3D printing, FDM method, electrical conductivity, microwave absorption, skin layer.

Введение

В современной науке и технике активно развиваются технологии создания изделий из функциональных материалов методом 3D-печати. Одним из перспективных направлений является разработка полимерных композитов, поглощающих электромагнитное излучение сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона [1]. СВЧ-излучение широко используется в радиолокации, системах связи и бытовой электронике, однако его избыточное воздействие нарушает работу аппаратуры и снижает помехозащищённость, что создаёт необходимость в эффективных СВЧ-поглощающих материалах [2].

Технология 3D-печати методом FDM позволяет изготавливать изделия сложной геометрии, однако термопласты, используемые в ней, обладают низкими коэффициентами поглощения СВЧ-излучения. Решение этой проблемы — введение углеродных наполнителей, которые придают полимерной матрице электропроводность и способность поглощать СВЧ-излучение [3, 4].

Ключевая особенность FDM-технологии — анизотропия: свойства вдоль укладки слоёв выше, чем в перпендикулярном направлении. На поперечных срезах напечатанных образцов видны границы между слоями — зоны ослабления адгезии [5].

В качестве полимерной матрицы в данной работе выбран полилактид (PLA). Он обеспечивает низкую температуру печати, сохраняющую наполнитель, и хорошую текучесть расплава для равномерного распределения частиц. PLA является биоразлагаемым, биосовместимым термопластичным полиэфиром, мономером которого выступает молочная

кислота. Сырьём для производства служат возобновляемые ресурсы, поэтому материал является нетоксичным [4].

Термопласты являются диэлектриками с удельным сопротивлением 10^{11} – 10^{14} Ом·м. Для придания проводимости вводят углеродные наполнители: технический углерод, графит, углеродные волокна, углеродные нанотрубки, графены [6]. Технический углерод (сажа) является наиболее доступным наполнителем. Его частицы размером 30–60 нм обладают структурностью — способностью образовывать разветвлённые цепочки и сетчатые структуры. Порог перколяции для сажи составляет 3–15 масс.%, что значительно ниже, чем для графита [7]. По сравнению с углеродными нанотрубками сажа дешевле и легче диспергируется, что делает её предпочтительным наполнителем для композиционных филаментов [8].

Согласно теории перколяции, при достижении критической концентрации возникает непрерывный проводящий путь из контактирующих частиц наполнителя через весь объём материала, и электропроводность скачкообразно возрастает на несколько порядков [9].

При взаимодействии СВЧ-излучения с проводящим композитом энергия частично отражается, проходит сквозь материал или поглощается, преобразуясь в теплоту. Этот процесс описывается комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, где действительная часть ε' характеризует поляризацию среды, а мнимая ε'' — потери энергии [2].

Основными механизмами поглощения являются диэлектрические потери, возникающие при поляризации прослоек между проводящими частицами; омические потери — джоулево тепло в проводящей сети при концентрациях выше порога перколяции; туннельный эффект — перенос электронов через тонкие (~2 нм) прослойки полимера; а также скин-эффект — экспоненциальное затухание электромагнитной волны в проводящей среде [9,10].

Эффективность поглощения зависит от концентрации наполнителя. Ниже порога перколяции преобладают диэлектрические потери. При достижении порога основной вклад начинают вносить омические потери. Однако слишком высокая концентрация приводит к росту коэффициента отражения от передней поверхности материала, и он начинает вести себя подобно металлу. Максимальное СВЧ-поглощение достигается в области концентраций, близких к порогу перколяции, когда проводящая сеть уже сформирована, но отражение от поверхности ещё невелико [9,10].

Цель настоящей работы — разработка полимерных композиций на основе полилактида и мастербатча полиэтилен+технический углерод исследование их физико-механических, электрических и СВЧ-поглощающих свойств, а также определение оптимального состава для создания эффективных СВЧ-поглощающих изделий методом FDM-печати.

Объекты и методы исследования

Материалы. В качестве полимерной матрицы для получения композиционных материалов был выбран гранулированный полилактид (PLA) марки Ingeo™ 4043D производства компании NatureWorks. Температура плавления PLA составляет 145–160°C, температура стеклования — 55–60°C, плотность — 1,24 г/см³.

В качестве источника проводящего наполнителя использовали мастербатч ЭПК-НС производства АО «Лидер-Компаунд», представляющий собой электропроводящую композицию на основе полиэтилена, содержащую 45% масс. технического углерода. Полиэтиленовая матрица мастербатча имеет плотность 0,9 г/см³, плотность технического углерода составляет 2,0 г/см³. Использование мастербатча позволяет избежать агломерации частиц сажи и обеспечить их равномерное распределение в полимерной матрице, что особенно важно при получении композиционных филаментов на одношнековом экструдере (в отличие от дорогостоящих

двухшнековых экструдеров, требуемых для прямого введения сажи в полимер).

Согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА), полилактид сохраняет термическую стабильность до 250°C, а полиэтилен — до 300°C, что значительно превышает температуры экструзии и 3D-печати, используемые в работе [11]. Таким образом, термическая деструкция полимерной матрицы в процессе переработки исключена.

Изготовление филаментов. Перед изготовлением композиционных материалов проводили предварительное смешение гранул полилактида и мастербатча ЭПК-НС в различных массовых соотношениях. Всего было приготовлено 7 составов: ненаполненный полилактид (0% сажи), а также смеси с содержанием сажи 3,8; 4,5; 5,5; 7,0; 9,4 и 14,6% об., что соответствует соотношениям PLA:МБ = 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1 и 1:1 соответственно.

Экструзию полученных смесей проводили на одношнековом экструдере Wellzoom В (производство компании Wellzoom, КНР). Все филаменты имели гладкую поверхность без видимых дефектов и были пригодны для дальнейшей 3D-печати.

Диаметр готовых филаментов составлял $1,75 \pm 0,2$ мм.

3D-печать образцов. Печать тестовых образцов проводили на 3D-принтере Bambu Lab P1S. Подготовку моделей к печати осуществляли в программе-слайсере Bambu Studio. Параметры печати приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры печати образцов

Параметр	Значение
Температура сопла, °C	210
Температура стола, °C	50
Скорость печати, мм/с	40

Высота слоя, мм	0,2
Заполнение, %	100
Угол заполнения, °	45
Тип заполнения	Прямолинейное

Для печати всех образцов был выбран один из наиболее часто используемых рисунков заполнения — прямолинейный. Заполнение образцов 100% было выбрано для получения образцов с максимальной плотностью, что необходимо для получения хороших электрических и механических свойств. Угол линейного заполнения 45° является стандартным для 3D-печати, обеспечивает равномерное распределение нагрузки в двух направлениях и минимальную анизотропию механических свойств.

Определение физико-механических свойств. Определение прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве проводили на универсальной испытательной машине 50ST Tinius Olsen в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012). Скорость нагружения составляла 5 мм/мин. Для каждого состава испытывали не менее пяти образцов. Результаты усредняли.

Измерение электрических свойств. Удельную электропроводность на постоянном токе определяли по ГОСТ 20214-74 с использованием прецизионного измерителя LCR марки LCR-78105G (GW Instek, Тайвань) в четырёхзондовой схеме. Измерения проводили для отрезков филаментов длиной 15–20 мм, а также для напечатанных образцов в трех направлениях: в двух направлениях в плоскости образца и перпендикулярно плоскости образца.

Для снижения контактного сопротивления на торцевые поверхности образцов наносили проводящую пасту на основе серебра марки MCN-DJ002

(Mechanic, КНР). Для каждого образца проводили три измерения сопротивления, после чего результаты усредняли.

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 1/(S \cdot R), \quad (1)$$

где σ — удельная электропроводность, См/см; l — расстояние между электродами, см; S — площадь поперечного сечения образца, см²; R — измеренное сопротивление, Ом.

Расчёт толщины скин-слоя. Толщину скин-слоя рассчитывали теоретически на частоте 20 ГГц по формуле:

$$\delta = c\sqrt{(\epsilon_0/(\pi f \mu_r \sigma))}, \quad (2)$$

где δ — толщина скин-слоя, м; $c = 2,998 \cdot 10^8$ м/с — скорость света в вакууме; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая проницаемость вакуума; $f = 1,1 \cdot 10^{10}$ Гц — частота; $\mu_r = 1$ — относительная магнитная проницаемость; σ — удельная электропроводность на постоянном токе, переведённая в См/м.

Измерение коэффициента отражения в СВЧ-диапазоне. Измерение коэффициента отражения проводили рупорным методом на панорамном измерителе КСВН Р2-61 в диапазоне частот 17–25 ГГц. Между волноводным выходом измерителя и измеряемым образцом устанавливали пирамидальный рупор, обеспечивающий согласование волноводного выхода со свободным пространством.

Образцы — напечатанные пластины размером 60×45×3 мм — размещали на металлической подложке перпендикулярно оси рупора. Сигнал, отражённый от образца, сравнивали с сигналом, отражённым от эталонного металлического зеркала (коэффициент отражения принят равным 100%).

Для каждого состава измеряли не менее трёх образцов; результаты усредняли.

Результаты и их обсуждение

В результате экструзии были получены филаменты с содержанием сажи 3,8; 4,5; 5,5; 7,0; 9,4 и 14,6% об., а также ненаполненный филамент из чистого PLA. Все филаменты имели гладкую поверхность без видимых дефектов и были пригодны для дальнейшей 3D-печати.

Были напечатаны три типа образцов: лопатки для механических испытаний по ГОСТ 11262-2017 (тип 5), пластины 60×45×3 мм для измерения коэффициента отражения, пластины 45×10×3 для измерения электропроводности в различных направлениях на постоянном токе и диски диаметром 30 мм и толщиной 2 мм для диэлектрических измерений.

При печати составов с высоким содержанием сажи (9,4 и 14,6% об.) в ряде случаев наблюдалось забивание сопла принтера, приводившее к пропускам слоёв и расслоениям. Такие образцы браковались и в дальнейших испытаниях не использовались. Образцы, признанные пригодными, имели гладкую поверхность, хорошую адгезию слоёв и плотное заполнение.

Испытания на растяжение показали, что введение сажи приводит к значительному снижению прочности (рисунок 1). Для чистого PLA прочность составила 72,3 МПа. При увеличении содержания сажи до 14,6% об. прочность падает до 16,9 МПа — снижение более чем в 4 раза. Это связано с концентрацией напряжений на частицах наполнителя и ухудшением межслойной адгезии при печати. Удлинение при разрыве практически не зависит от концентрации наполнителя и составляет 0,4–0,5% для всех составов.

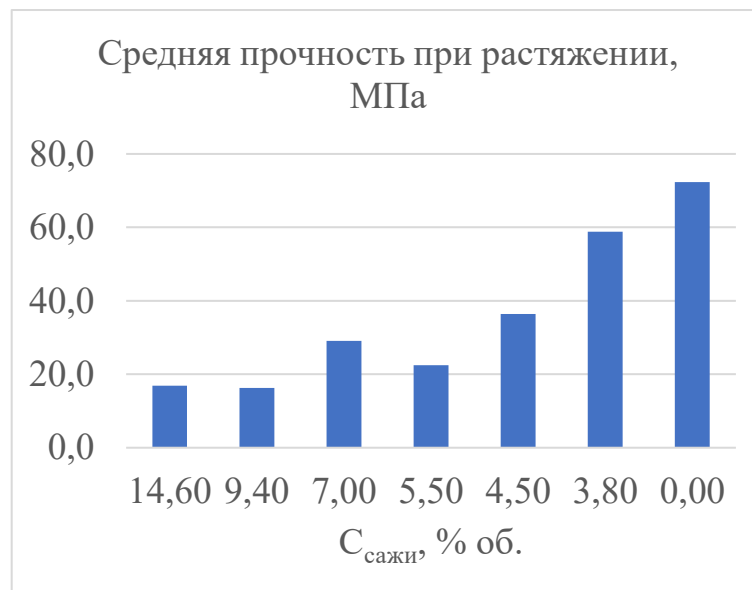


Рисунок 1. Зависимость прочности при растяжении от объёмной концентрации сажи

Электропроводность филаментов на постоянном токе возрастает с увеличением содержания сажи (рисунок 2). Для образца с 3,8% об. сажи $\sigma_{dc} = 5,17 \cdot 10^{-4}$ См/см, при 14,6% об. — $5,55 \cdot 10^{-2}$ См/см. Рост проводимости обусловлен уплотнением и разветвлением проводящей сети.

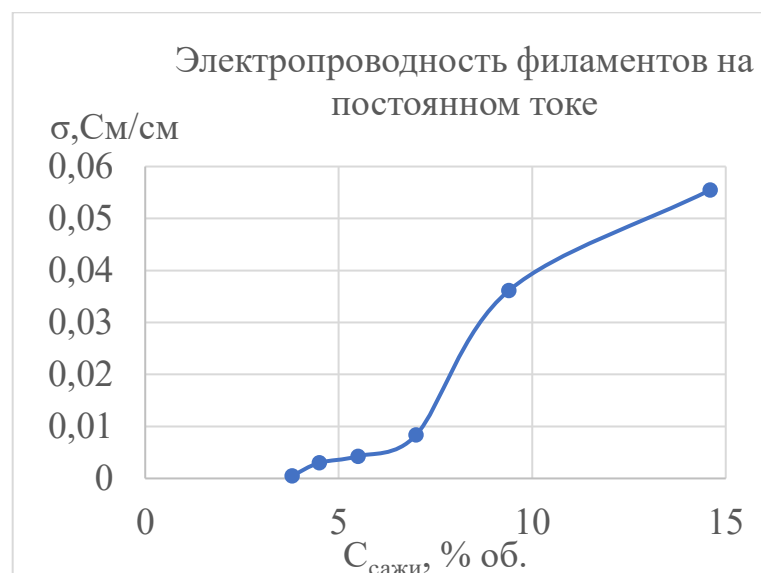


Рисунок 2. Зависимость электропроводности филаментов на постоянном токе от объёмной концентрации сажи

Электропроводность напечатанных образцов измеряли в режиме постоянного тока с помощью измерительной ячейки в направлении в плоскости образца ($\sigma_{//1}$ и $\sigma_{//2}$) и перпендикулярно плоскости образца ($\sigma_{\perp}$). Результаты измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2. Электропроводности напечатанных образцов композиционных материалов на постоянном токе

Разбавление PLA:МБ	$C_{\text{сажи}}$, % об.	$\sigma_{//1}$	$\sigma_{//2}$	$\sigma_{\perp}$
1:1	14,6	$2,11 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
2:1	9,4	$6,44 \cdot 10^{-3}$	$6,23 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$
3:1	7	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$4,04 \cdot 10^{-7}$
4:1	5,5	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-8}$
5:1	4,5	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$8,86 \cdot 10^{-10}$

Электропроводность в плоскости образца на 3–5 порядков превышает электропроводность перпендикулярно плоскости, что связано с анизотропией напечатанных образцов. При послойном нанесении материала проводящие пути формируются преимущественно вдоль направления укладки нитей, а в перпендикулярном направлении укладки нитей перенос зарядов между слоями затруднен. Высокая анизотропия ограничивает применение таких композитов. Чтобы её снизить, нужно подбирать другие параметры печати.

С увеличением концентрации сажи оба типа проводимости возрастают. Значения электропроводностей в направлении плоскости образца близки во

всех концентрациях. Это указывает на одинаковые условия переноса зарядов в чётных и нечётных слоях.

Расчёт толщины скин-слоя на частоте 20 ГГц (рисунок 3) показал, что с увеличением электропроводности скин-слой уменьшается. Для образцов с 9,4 и 14,6% об. сажи скин-слой составляет 2,5 и 2,0 мм соответственно — меньше толщины пластины (3 мм). Это означает, что электромагнитное поле затухает внутри материала. Для образца с 7,0% об. сажи скин-слой равен 5,2 мм — превышает толщину пластины, что обеспечивает частичное проникновение волны и её поглощение.

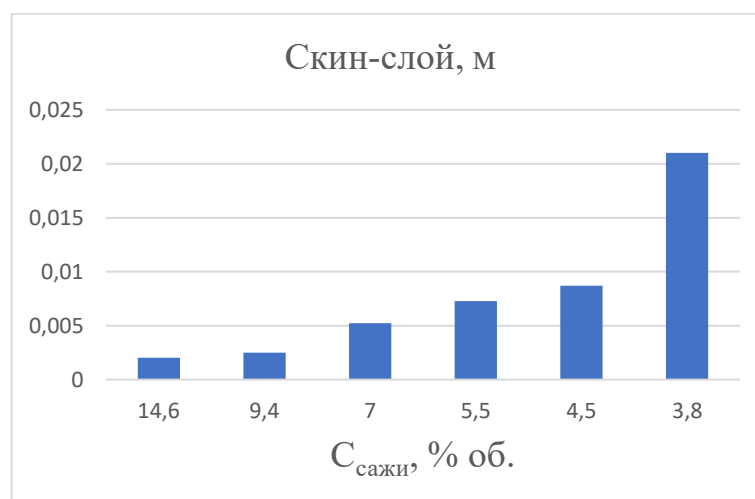


Рисунок 3. Зависимость толщины скин-слоя от объемной концентрации сажи образцов

Измерения коэффициента отражения в диапазоне 17–25 ГГц (рисунок 4) показали, что минимальное отражение достигается для образца с 7,0% об. сажи — от 6,3% на частоте 19 ГГц до 21,4% на 25 ГГц.

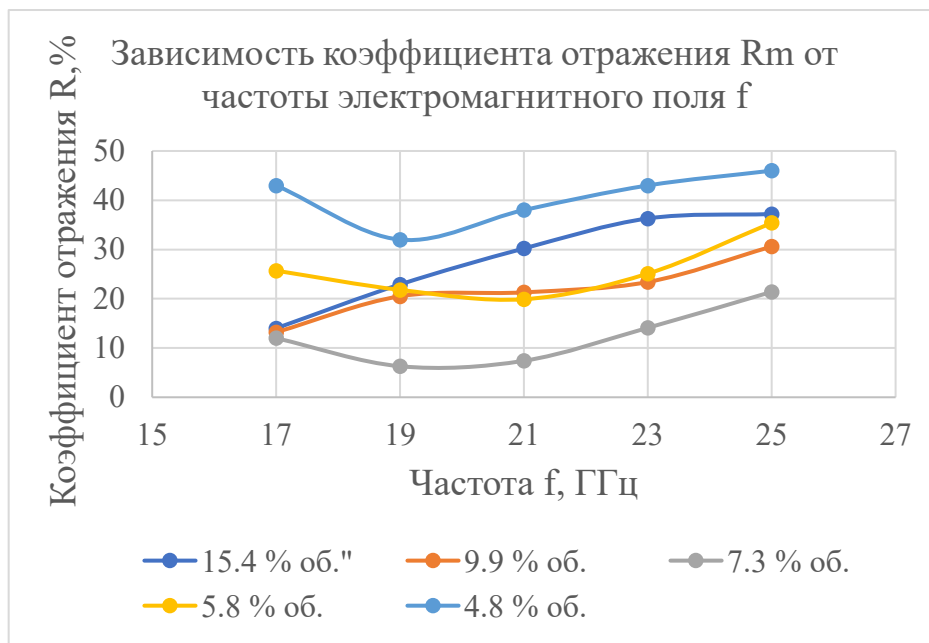


Рисунок 4. Зависимость коэффициента отражения от частоты электромагнитного поля для образцов композитов с различным содержанием сажи

Образец с 4,5% об. сажи показывает высокое отражение (43–46%) — в этом случае скин-слой (8,7 мм) превышает толщину пластины, волна проходит через образец и отражается от металлической подложки. Образцы с 9,4 и 14,6% об. сажи имеют повышенное отражение (12–37%) — скин-слой меньше толщины, и большая часть энергии отражается от поверхности. Таким образом, композиция с 7,0% об. сажи обеспечивает оптимальное соотношение: скин-слой близок к толщине образца, что минимизирует отражение как от поверхности, так и от подложки.

Выводы

1. В ходе работы получены композиционные филаменты на основе полилактида и мастербатча ЭПК-НС с содержанием технического углерода от 3,8 до 14,6% об., пригодные для FDM-печати. Все филаменты имеют гладкую поверхность и стабильный диаметр $1,75 \pm 0,2$ мм.
2. Установлено, что введение технического углерода приводит к снижению прочности при растяжении с 72,3 МПа для чистого PLA до 16,9

МПа при содержании сажи 14,6% об. Наилучший баланс механических и электрических свойств достигается при концентрации сажи 7,0% об. (соотношение PLA:МБ = 3:1), где прочность составляет 29,1 МПа.

3. Электропроводность филаментов возрастает с увеличением содержания сажи с $5,17 \cdot 10^{-4}$ до $5,55 \cdot 10^{-2}$ См/см. Все исследованные композиции находятся выше порога перколяции.

4. Выявлена существенная анизотропия электропроводности напечатанных образцов: проводимость в плоскости слоёв на 3–5 порядков превышает проводимость в перпендикулярном направлении. Это обусловлено тем, что при послойном формировании изделия проводящие пути создаются преимущественно вдоль направления экструзии нити, тогда как перенос заряда между слоями затруднён из-за наличия межслойных границ и повышенного контактного сопротивления.

5. На основе расчёта толщины скин-слоя и измерения коэффициента отражения в диапазоне 17–25 ГГц установлено, что минимальное отражение (от 6,3 до 21,4%) обеспечивает композиция с 7,0% об. сажи. Для данного состава скин-слой (5,2 мм) близок к толщине образца (3 мм), что создаёт условия для эффективного поглощения электромагнитного излучения.

6. Композиция PLA:МБ = 3:1 (7,0% об. сажи) является оптимальной для создания СВЧ-поглощающих изделий методом FDM-печати. Для снижения анизотропии свойств и расширения областей применения таких композитов требуется дальнейшая оптимизация параметров печати.

Литература

1. Peng J., Wang S., Liang B., Wen Q., Sun C., Li K., Zhang X., Zhang Y. Review of micro and nano scale 3D printing of electromagnetic metamaterial absorbers: mechanism, fabrication, and functionality // Virtual and Physical Prototyping. — 2024. — Vol. 19, № 1.

2. Богомолов Г.Д. Прикладная электродинамика. — 2014. — 160 с.
3. Ляпков А.А., Троян А.А. Полимерные аддитивные технологии. — СПб.: Лань, 2024. — 120 с.
4. Шкуро А.Е., Кривоногов П.С. Технологии и материалы 3D-печати. — Екатеринбург: УГЛТУ, 2017. — 100 с.
5. Sun Q., Rizvi G.M., Bellehumeur C.T., Gu P. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments // Rapid Prototyping Journal. — 2008. — Vol. 14, № 2. — P. 72–80.
6. Евдокимов С.А. Электропроводящие наполнители для полимерных композиционных материалов // Студенческий научный форум. — 2019.
7. Трофимов Н.Н., Канович М.З., Карташов Э.М. и др. Физика композиционных материалов. Т. 2. — М.: Мир, 2005. — 344 с.
8. Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс. — СПб.: Научные основы и технологии, 2010. — 462 с.
9. Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия // Высокомолекулярные соединения. — 1994. — Т. 36, № 4. — С. 699–713.
10. Григорьев А.Д. Электродинамика и микроволновая техника. — СПб.: Лань, 2026. — 704 с.
11. Подзорова, М. В. Термическая и термоокислительная деструкция смесей на основе полилактида и полиэтилена / М. В. Подзорова, Ю. В. Тертышная // Деформация и разрушение материалов. — 2020. — № 6. — С. 38–41.