

Полимерные композиции на основе вторичного полиамида 6 для технологии 3D-печати*

Романова Н.В., Шафигуллин Л.Н., Габдрахманов А.Т.

ФГАОУ ВО «Набережночелнинский институт (филиал) Казанского Федерального Университета»
г. Набережные Челны, Российская Федерация
romnata@yandex.ru

Аннотация. Показана возможность применения композиций на основе вторичного полиамида 6 (ПА6) в качестве материалов для 3D-печати по технологии FDM для изготовления деталей и прототипов с требуемыми физико-механическими характеристиками. Проведены испытания стандартных образцов из полученных композиций, изготовленных традиционным методом литья под давлением, для определения физико-механических показателей (показатели прочности при растяжении, прочности при изгибе, ударной вязкости по Шарпи). Получены образцы, изготовленные по технологии FDM-печати, и подобраны оптимальные режимы их получения, которые имеют достаточно высокое качество поверхности без видимых дефектов. Предложено применение для FDM-печати материалов на основе вторичного полиамида 6 и полиамида 6 с 20 %-ным содержанием стекловолокна для изготовления деталей и прототипов с требуемыми физико-механическими характеристиками.

Ключевые слова: 3D-печать, FDM-технология, продукты рециклинга, вторичный полиамид 6 (ПА6).

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимеры широко применяются в различных отраслях промышленности из-за их относительно низкой стоимости и уникальных свойств [1]. Ежегодно выпускается более 300 миллионов тонн этого материала для использования в самых разных областях. Ожидается, что к 2050 году производство пластика удвоится. Стратегия развития химического и нефтехимического комплекса Российской Федерации на период до 2030 года предполагает рост потребления изделий из пластмасс на душу населения страны с 32,3 кг/чел. в 2012 г. до 89,8 кг/чел. [2]. Растущее потребление пластмассовых изделий приводит к необходимости к их эффективной утилизации, среди которой наиболее экономически выгодной является их механическая переработка.

Известно, что стоимость конструкционных полимеров превосходит стоимость крупнотоннажных полимеров. Развитие технологии вторичной переработки (рециклинга) конструкционных пластмасс может вывести всю технологию рециклинга полимеров на новый уровень. Кроме того, повышенный спрос на вторичные конструкционные пластмассы также является движущей силой развития этой сферы промышленности. Так, например, в компании Ford Motor Co. при производстве транспортных средств постоянно наблюдается рост использования большого количества вторичных пластмасс. Доля вторичных полимерных материалов в общей массе пластмассовых компо-

нентов различных моделей автомобилей Ford с течением времени постоянно увеличивается [3].

Наиболее широко применяемой технологией 3D-печати является технология FDM-печати, особенно для термопластичных полимеров, благодаря скорости изготовления и экономической эффективности.

Согласно исследованию Калифорнийского университета в Беркли, только 100 3D-принтеров за год производят свыше 200 кг пластиковых отходов. Основные источники отходов - неудачные отпечатки, поддерживающие структуры, обрезки филамента, остатки моделей [4].

На мировом рынке такие компании как Reflow, Filamentive, ReFuel предлагают различные полимерные материалы из продуктов рециклинга для FDM-печати с содержанием до 95% вторичных материалов [4]. Типичные материалы для FDM-печати - это инженерные термопласты, такие как полилактид PLA и акрилонитрилбутадиенстирол ABS, а применение вторичных конструкционных пластиков таких как полиамиды менее распространено, что связано с трудностями их переработки по технологии FDM-печати, а именно: искажения, деформации и кристаллизация, в результате которой снижается подвижность молекулярных цепей полиамида, что может препятствовать обеспечению прочной адгезии между слоями при 3D-печати.

Поэтому возможность разработки материалов на основе вторичных полиамидов является актуальной задачей, ориентированной на решение экономических и экологических задач.

Российский рынок полимерных материалов и оборудования для 3D-печати характеризуется высокой насыщенностью предложений импортных решений в области материалов общего назначения и ограничениями в области высокотехнологичной продукции. Таким образом, санкционные ограничения, установленные рядом зарубежных государств, не позволяют отечественным предприятиям закупать современные высокоэффективные конструкционные полуфабрикаты для аддитивных технологий и установки для изготовления изделий. При этом отечественные разработки в данной области представлены на рынке фрагментарно и не позволяют решать стоящие перед промышленностью задачи.

Тем не менее, использование аддитивных технологий также сталкивается с рядом проблем, таких как ограниченный выбор доступных материалов, необходимость в специальных условиях печати и высокая стоимость обо-

* Работа выполнена за счет гранта, предоставленного Академией наук Республики Татарстан образовательным организациям высшего образования, научным и иным организациям на поддержку планов развития кадрового потенциала в части стимулирования их научных и научно-педагогических работников к защите докторской диссертации и выполнению научно-исследовательских работ (соглашение № 12/2025-ПД-КФУ от 22.12.2025 г.). Статья публикуется по рекомендации программного комитета Всероссийской научно-технической конференции "Пром-Инжиниринг", <https://icic-rus.org>

рудования, отсутствие опыта применения в традиционных отраслях промышленности, в частности в автомобилестроении [5-12].

Для решения экологических задач и расширения доступных и разнообразных материалов для FDM-печати необходимо постоянно развивать направления переработки и применения продуктов рециклинга полимерных изделий.

В связи с этим особую актуальность приобретают исследования, направленные на разработку отечественных материалов для аддитивных технологий, способных составить успешную конкуренцию импортным аналогам.

Таким образом, целью исследования является разработка материалов на основе вторичного полиамида и исследование применения разработанных композиций для технологии 3D-печати.

1. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ

НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИАМИДА 6

Среди различных методов переработки отходов полиамида наиболее экономически целесообразным является механическая переработка, однако качество конечных продуктов может ухудшаться, особенно стеклонаполненных полиамидов, что связано с укорачиванием стекловолокон во время измельчения и последующей экструзии.

В процессе переработки термопластов полимер подвергается воздействию высоких температур, в результате чего происходят процессы деструкции, особенно важно исключение данных процессов при повторной переработке, следовательно, необходимо сохранить или незначительно изменить свойства материала. Для минимизации влияния процессов деструкции на свойства продуктов рециклинга при переработке необходимо применение соответствующего оборудования и условий переработки, а также рецептурой полимерных композиций, включающих использование термостабилизаторов и компонентов, улучшающих переработку. В табл. 1 представлен состав образцов на основе вторичного ПА6, где использована система стабилизаторов: Juanoх-168 и Juanoх-1010 производства ГК «ENC» [13-14] и суперконцентрат скользящей добавки для полимеров SO05TY производства ГК «Алексо» [15].

Таблица 1

Состав композиций

Компонент	Содержание, вес. частей	
	Образец 1	Образец 2
Вторичный ПА6	100	
Вторичный ПА6 с 20-ным наполнением стекловолокна		100
Система стабилизаторов	1	1
Скользящая добавка	0,2	0,2

Получение полимерных композиции проводили с применением следующего оборудования: экструдеров Welber EXL-22DF с 6 зонами нагрева и Welber XHD-15KG.

После двухшнекового экструдера полученная композиция в виде стренги охлаждалась в ванне с холодной водой, а затем нарезалась на гранулы. Полученный гранулят подвергался процессу сушки при 80 °С в течение 4-6 часов и использовался для изготовления филаментов.

Полученный филамент характеризуется стабильностью размера нити без видимых дефектов (рис. 1).



Рис. 1. Внешний вид филамента, изготовленный из материала на основе вторичного ПА6

2. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Полиамиды содержат в своей структуре амидную группу, соединяющую повторяющиеся звенья полимерной цепи, а также водородные связи, образующиеся между соседними полимерными цепями. Полиамиды - это прочные полукристаллические полимеры с низкой температурой стеклования. Благодаря своим превосходным физико-механическим характеристикам полиамиды широко применяются в автомобильной промышленности для изготовления автокомпонентов.

На первом этапе проводили сравнительную оценку теплофизических параметров композиций на основе вторичного ПА6 с первичным с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Поскольку по результатам ДСК можно провести анализ области плавления и кристаллизации, температуры плавления и кристаллизации полиамидов, а также, поскольку полиамид является частично кристаллизующимся полимером, то и определить степень кристалличности.

ДСК анализ фиксировали с помощью дифференциального сканирующего калориметра теплового потока «Netzsch DSC 204 F1 Phoenix» при следующих условиях эксперимента плавление-кристаллизация-плавление в динамическом режиме нагрева до 260 °С со скоростью 10 °С/мин и охлаждения до 50 °С со скоростью 10 °С/мин в токе непрерывной продувки аргона со скоростью 50 см³/мин. ДСК-кривые снимались в соответствии с ГОСТ Р 56724-2015 (ИСО 11357-3:2011).

Степень кристалличности образцов определялась в соответствии с уравнением:

$$\alpha = (\Delta H / \Delta H_{ст}) 100\%,$$

где ΔH – теплота плавления исследуемого образца по данным дифференциальной сканирующей калориметрии;

$\Delta H_{ст}$ – справочная теплота плавления стандарта, то есть полиамида 6 со степенью кристалличности 100%. Теплоту плавления полиамида 6 со степенью кристалличности 100% принимали равной 190 Дж/г [16].

Энтальпией 1-го плавления является энтальпия плавления исходного материала. Энтальпия 2-го плавления –

это энтальпия плавления расплавленного и вновь закристаллизованного материала, при этом процессы кристаллизации и плавления протекают в одинаковых условиях.

Анализ теплофизических параметров, исследуемых образцов, проводился по ДСК-кривой второго плавления.

На рис. 2 и 3 показаны кривые плавления ДСК исследуемых образцов.

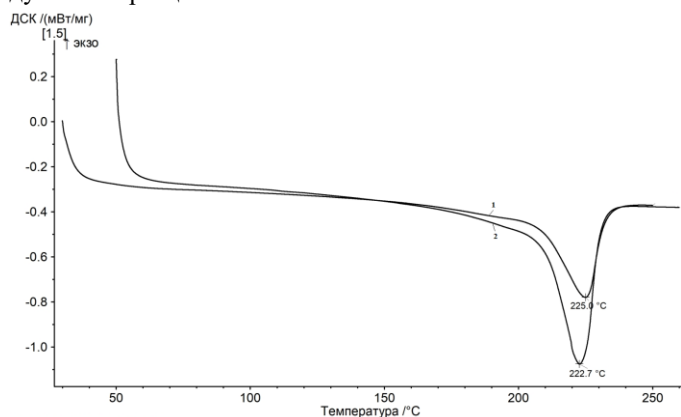


Рис. 2. ДСК-кривые второго нагрева первичного ПА6 (1) и образца 1 на основе вторичного ПА6 (2)

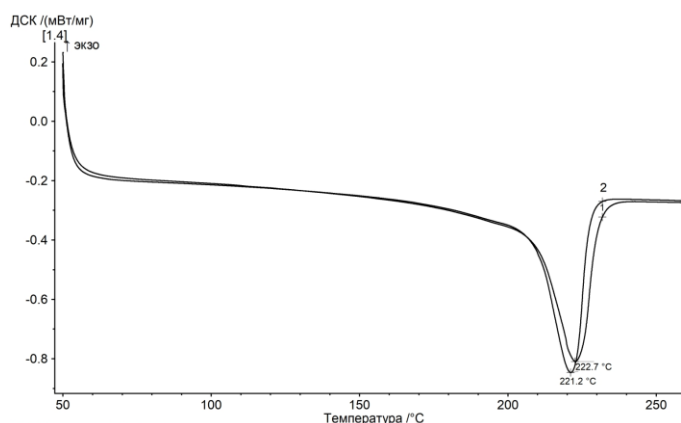


Рис. 3. ДСК-кривые второго образца 1 на основе вторичного ПА6 (2) и образца 2 (2)

Данные ДСК, полученные из эндотерм плавления и экзотерм кристаллизации ПА6, представлены в табл. 2.

Таблица 2
Теплофизические параметры образцов на основе ПА6

Показатель	Образец		
	ПА6	Образец 1 на основе вторичного ПА6	Образец 2 на основе вторичного ПА6 с 20 %-ным содержанием стекловолокна
Т _{max} пл2, °C	225,0	222,7	221,2
Т _{max} кр, °C	179,3	187,3	185,0
ΔН _{пл2} , Дж/г	59,2	90,2	65,9
Степень кристалличности, %	31,2	47,5	34,7

Анализ табл. 2 и рис. 2 и 3 показал, что температура плавления (Т_{пл}) ПА6 изменяется в диапазоне 221 °C до 225 °C, для первичного ПА6 составляет 225 °C, а для компози-

ций на основе вторичного ПА6 снижается до 222,7 °C и стеклонаполненного вторичного ПА6 - 221,2 °C. Температура кристаллизации при повторной переработке ПА6 повышается с 179,3 °C до 187,3 °C. Следовательно, вторичная переработка полиамида приводит к небольшому смещению температуры плавления ПА6 в область низких температур и соответственно увеличению температуры кристаллизации, что может свидетельствовать об изменении структуры в процессе переработки и появлении низкоплавких кристаллитов.

Анализ степени кристалличности исследуемых образцов ПА6 (табл.2) показал, что степень кристалличности первичного ПА6 составляет 31 %, а образца 1 вторичного ПА6 составляет около 47%.

Известно [17], что на степень кристалличности оказывают влияние условия кристаллизации полимера, а именно особенности охлаждения и приложенного механического напряжения. Следовательно, в процессе повторной переработки происходит увеличение кристалличности ПА6, что может приводить к увеличению жесткости и снижению упругости материала.

Таким образом, повторная механическая переработка ПА6 приводит к увеличению кристалличности полимера и незначительному снижению максимума температуры плавления, что может приводить к изменению физико-механических характеристик материала.

С целью исследования физико-механических свойств образцов композиций на основе вторичного ПА6 изготовлены образцы для механических испытаний по технологии литья под давлением с применением термопластавтомата Babyplast 10/25 от Cronoplast SL. Физико-механические характеристики образцов определяли по показателям: предел текучести расплава ГОСТ 11645-2021 (ISO 1133-1:2011, NEQ) (метод А, В); прочности при разрыве и удлинении при разрыве ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012); изгибающее напряжение при максимальной нагрузке ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010); ударная вязкость по Шарпи без надреза ГОСТ 4647-2015 (ISO 179-1:2010, NEQ); твердость по Шор D ГОСТ 24621-91.

В качестве испытательного оборудования использовано лабораторное оборудование кафедры Материалы, технологии и качество НЧИ КФУ: прибор для определения показателя текучести расплава термопластов СМАРТЕСТ MFI-1221; электромеханическая испытательная машина LFM 100кН WALTER+BAI AG; маятниковый копер СМАРТЕСТ модель HIT-24; дюрометр Шор тип D для пластмасс.

В табл. 3 представлены физико-механические свойства образцов на основе вторичного ПА6 в сравнении с базовым полимером.

Анализ табл. 3 показал, что для образца на основе вторичного полиамида наименьшее изменение наблюдается для прочности при разрыве, которое снижается на 8%, а максимальное влияние вторичный полиамид оказывает на показатель модуля упругости при изгибе, который снижается на 25% относительно первичного материала. Следовательно, данный материал пригоден к применению, где не предъявляются высокие требования к физико-механическим показателям при изгибе. Для достижения желаемых механических свойств возможно усиление матрицы ПА6 добавлением стекловолокна. Поскольку при-

менение полимерных композиций с использованием различных наполнителей для модификации позволяет не только улучшить физико-механические характеристики полиамида, но и снизить стоимость материала для FDM-печати. С этой целью была оценена возможность применения для 3D-печати вторичного ПА6 с 20 % -ным содержанием стекловолкна. Согласно табл. 2 прочность при разрыве при этом увеличилась на 40 %, а показатели испытаний при изгибе практически в 2 раза, то есть снижение свойств вторичного ПА6 возможно компенсировать за счет применения образца на основе вторичного ПА6 с 20%-ным содержанием стекловолкна.

Таблица 3
Физико-механические свойства образцов на основе ПА6

Показатель	Образец		
	ПА6	Образец 1 на основе вторичного ПА6	Образец 2 на основе вторичного ПА6 с 20 % -ным содержанием стекловолкна
Прочность при разрыве, МПа	65-85	60	85
Относительное удлинение при разрыве, %	15-40	41	20
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом, кДж/м ² -при + 20 °С		3,4	4,6
Модуль упругости при изгибе, МПа	2300-2400	1670	3700
Прочность при изгибе, МПа		68	111
Изгибающее напряжение при величине прогиба, равной 1,5 толщины образца, МПа	80	51	94
Твердость по Шор D, усл.ед.	75-85	87	91
Температура плавления, °С	220-225	222-225	221-225
Водопоглощение за 24 часа, %	1,0-2,0	1,7	1,4

Следовательно, образец вторичного полиамида с незначительными отличительными физико-механическими свойствами можно использовать в специфических приложениях, а образец материала на основе вторичного ПА6 с 20 % -ным содержанием стекловолкна для изготовления деталей и прототипов с требуемыми физико-механическими характеристиками.

Таким образом, применение в технологии 3D-печати позволит расширить области применения вторичного полиамида 6.

3. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ

Возможность 3D-печати разрабатываемых композиций апробирована с помощью FDM-принтера Bambu Lab P1S Combo.

В табл. 4 представлены режимы 3D-печати для полученного образца на основе вторичного ПА6. На рис. 4 показан внешний вид напечатанного образца с помощью FDM-принтера.

Полученный образец имеет достаточно высокое качество поверхности, отсутствуют видимые дефекты и рас-

слоения. Следовательно, разработанная композиция на основе вторичного ПА6 может быть рекомендована в качестве материалов для технологии 3D-печати. По внешнему виду полученных образцов установлено, что пригодны для применения в технологии 3D-печати.

Таблица 4
Технические характеристики ПА6 для применения в 3D-печати

Параметр	Значение
Температура плавления, °С	220-225
Температура экструзии, °С	250-260
Температура камеры, °С	50-70
Предварительная сушка материала в течение 4-6 часов при температуре, °С	75-80
Влажность материала, %	<0,1
Диаметр филамента, мм	1,75
Степень усадки, %	0,2-0,7

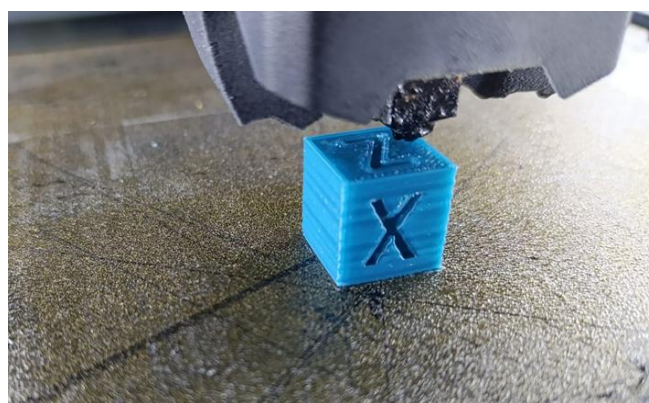


Рис. 4. Внешний вид образца, полученный с помощью FDM-технологии

Таким образом, анализ внешнего вида полученного образца на основе вторичного ПА6 не выявил наличие значительных видимых дефектов (коробления, деформации, прижоги, расслоение).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время актуальной экологической задачей является переработка полимерных материалов в ценное сырье для дальнейшего применения в различных сферах, особенно в быстроразвивающейся технологии 3D-печати, потребности которого в полимерных материалах постоянно растут.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения материалов на основе вторичного ПА6 с добавлением стабилизаторов для 3D-печати по технологии FDM. С целью оценки влияния вторичной переработки на свойства первичного ПА6 образцы для физико-механических испытаний были изготовлены с помощью термопластавтомата по технологии литья под давлением. Исследования показали, что вторичный ПА6 обладает удовлетворительными свойствами, позволяющими расширить его использование в 3D-печати, особенно с учетом возможности повышения характеристик за счет модификации полиамида стекловолкном. Полученные материалы являются актуальными для российских условий, где развитие отечественных материалов и технологий

является важным направлением для повышения технологической независимости и устойчивого производства.

Предложенные материалы материала на основе вторичного ПАБ рекомендованы для изготовления деталей и прототипов с требуемыми физико-механическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hunt E.J. Polymer recycling codes for distributed manufacturing with 3-D printers / E.J. Hunt, C. Zhang, N. Anzalone, J.M. Pearce // Resources, Conservation and Recycling. – 2015. – vol. 97. – P. 24-30.

2. Сперанская О. Пластик и пластиковые отходы в России: ситуация, проблемы и рекомендации. Международная Сеть по Ликвидации Загрязнителей / О. Сперанская, О., Понизова, О. Цитцер, Я. Гурский // International Pollutants Elimination Network

3. https://kartridge.org/blog/innovacii-ot-h_p-i-ford-bezothodnaja-3d-pechat-detalej-dlja-avtomobilej.html (дата обращения 15.01.2026).

4. <https://3d-m.ru/pererabotka-plastika-dlya-3d-pechati/> (дата обращения 15.01.2026).

5. Максимов Н.М. Стратегия развития аддитивных технологий // Аддитивные технологии. – 2021. – № 4. – С. 10.

6. Сацкая З.М. О развитии аддитивных технологий в России // Аддитивные технологии. – 2021. – № 3. – С. 16-20.

7. Влияние технологических режимов FDM-печати и состава используемых материалов на физико-механические характеристики FDM-моделей (обзор) [Электронный ресурс] / С.В. Кондрашов [и др.] // Труды ВИАМ. – 2019. – № 10(82). – С. 34-49. URL: <http://www.viam-works.ru/> (дата обращения: 26.01.2026).

8. Балашов А.В. Исследование структуры и свойств изделий, полученных 3D-печатью / А.В. Балашов, М.И. Маркова // Инженер. вестн. Дона. – 2019. – № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/nly2019/5618/ (дата обращения: 26.01.2025).

9. Шафигуллин Л.Н. Анализ материалов и технологий гранульной 3d печати для изготовления деталей автомобилей / Л.Н. Шафигуллин, А.Т. Габдрахманов, Н.В. Романова // Сборник статей всероссийской научно-практической конференции «Перспективные технологии реверс-инжиниринга и быстрого прототипирования». Севастополь. – 2025. – С. 61-66.

10. Рашевский Д.А. 3D-печать переработанным пластиком // Научный альманах ассоциации FRANCE-KAZAKHSTAN. – 2024. – № 2. – С. 142-145.

11. Хаширов А.А. Влияние технологических режимов FDM – печати на свойства изделий из полифениленсульфона и его композита с дискретным углеродным волокном: дис. ... канд. тех. наук. – Нальчик, 2019. – 124 с.

12. Шафигуллин Л.Н. Разработка полимерных композиций, наполненных органическим порошком травянистых растений, для технологии высокопроизводительной гранульной (пеллетной) 3D-печати / Л.Н. Шафигуллин, Н.В. Романова, А.Т. Габдрахманов, И.А. Насыров, Э.В. Панфилов // Вестник ПНИПУ. Машиностроение. Материаловедение. – 2025. – Т. 27, № 4. – С. 30-39. DOI: 10.15593/2224-9877/2025.4.032.2.

13. <https://utsrus.com/antioksidant-jyanoх-168-1106/> (дата обращения 15.01.2026).

14. <https://utsrus.com/antioksidant-jyanoх-1010-1101/> (дата обращения 15.01.2026).

15. <https://alen-rus.com/catalog/sliding/> (дата обращения 15.01.2026).

16. Kaisersberger E. DSC on polymeric Materials NETZSCH / E. Kaisersberger, H. Mohler // Annual for Science and Industry. – 1991. – vol 1.

17. Уайт Дж. Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины: пер. с англ. яз. под ред. Е.С. Цобкалло / Дж. Л. Уайт, Д. Д. Чой. – СПб.: Профессия, 2006. – 256 с.

DOI: 10.24892/RIJE/20260112

Polymer Composites Based on Recycled Polyamide 6 for 3D Printing

Romanova N.V., Shafigullin L.N., Gabdrakhmanov A.T.

FSAEI HE "Naberezhnye Chelny Institute (branch) of Kazan Federal University"

Naberezhnye Chelny, Russian Federation

romnata@yandex.ru

Abstract. The potential application of compositions based on recycled polyamide 6 (PA6) as materials for 3D printing using FDM technology to produce parts and prototypes with the required physical and mechanical properties is demonstrated. Tests were conducted on standard specimens made from the obtained compositions, produced by traditional injection molding, to determine their physical and mechanical characteristics (tensile strength, bending strength, Charpy impact toughness). Samples created via FDM 3D printing technology were also produced, and

optimal printing modes were selected, resulting in high surface quality without visible defects. The proposed application is for 3D-printing materials based on recycled polyamide 6 and polyamide 6 with 20% glass fiber content, intended for manufacturing parts and prototypes with the required mechanical properties.

Keywords: 3D printing, FDM technology, recycling products, recycled polyamide 6 (PA6).