

К. Г. Кичатов (к.х.н., доц.), И. И. Ахметова (магистрант),
А. К. Ивлев (асп.), Т. Р. Просочкина (д.х.н., проф.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ФИЛАМЕНТА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: kichatov_k@mail.ru

K. G. Kichatov, I. I. Akhmetova, A. K. Ivlev, T. R. Prosochkina

STUDY OF THE EFFECT OF ADDITIVES ON THE DEGREE OF CRYSTALLINITY OF FILAMENTS BASED ON HIGH-DENSE POLYETHYLENE

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: kichatov_k@mail.ru

Проанализирована возможность применения полиэтилена высокого давления в качестве базового полимера для 3D-печати с применением метода FDM. Показано, что усадка при охлаждении напечатанного изделия является существенным недостатком, зачастую не позволяющим использовать полиэтилен высокого давления в качестве филамента. Для разработки технологии получения филамента из полиэтилена высокого давления со сниженной степенью кристалличности выбраны добавки – карбонат кальция и тальк. Изготовлено и протестировано десять образцов филаментов с различной концентрацией добавок. Выявлено, что лучшей добавкой при получении филамента является тальк с содержанием 1% мас. в материале.

Ключевые слова: добавки; карбонат кальция; 3D-печать; полимерные композиционные материалы; полиэтилен высокого давления; степень кристалличности; тальк; филамент

Для изготовления различных бытовых изделий и промышленных деталей аппаратов все чаще используются аддитивные технологии, основанные на 3D-печати, позволяющей воспроизвести объекты на основе их цифровых моделей с применением поэтапного послойного наплавления материала – филамента^{1,2}. Ключевыми преимуществами технологий 3D-печати являются: снижение отходов материалов при формировании спроектированных объектов, возможность быстрого прототипирования и производства деталей, имеющих сложные пространственные формы, которые

The feasibility of using high-density polyethylene as a base polymer for 3D printing using FDM was analyzed. It was shown that shrinkage during cooling of the printed part is a significant drawback, preventing its use as a filament. To develop a technology for producing a filament from high-density polyethylene with a reduced degree of crystallinity, additives such as calcium carbonate and talc were selected. Ten filament samples with varying additive concentrations were produced and tested. Talc, at a content of 1% by weight, was found to be the best additive for filament production.

Key words: additives; calcium carbonate; 3D printing; degree of crystallinity; filament; high-density polyethylene; polymer composite materials; talc

ранее невозможно было получить с помощью традиционных методов³. Продукция аддитивных технологий находит применение в аэро- и автомобилестроении, топливно-энергетическом комплексе, машиностроении, медицине, сельском хозяйстве; новые области использования 3D-печати появляются практически ежегодно и расширяются по мере все более глубокого проникновения этой технологии в промышленный и потребительский сектора экономики⁴.

Несмотря на очевидный прогресс и достижения 3D-печати в мире, в нашей стране эту отрасль можно охарактеризовать как перспективную, но требующую преодоления определенных барьеров

Дата поступления 17.09.25

в ее развитии, таких как зависимость от импортного программного обеспечения, дефицит высокоточного оборудования, ограниченная номенклатура материалов, трудности при стандартизации в связи с отсутствием единых стандартов постобработки, нехватка квалифицированных специалистов. Рынок 3D-печати в РФ описывается базовым и инновационным сценариями до 2030 г. Согласно базовому сценарию развития, который разработан Минпромторгом в рамках Государственной Стратегии развития аддитивных технологий в России, объем рынка 3D-печати увеличится до 13.2 млрд руб., а по инновационному сценарию, по которому предполагается дополнительный рост за счет реализации дополнительных инициатив, объем рынка достигнет 58.2 млрд руб. Согласно последним данным ⁵, рынок аддитивных технологий развивается по сценарию, близкому к инновационному, опережая базовый вариант.

Филамент представляет собой материал, сформированный в виде прутка, который наматывается на катушку. Сегодня наибольшее распространение на рынке аддитивных технологий получили 3D-принтеры, работа которых основана на использовании технологии FDM (Fused Deposition Modelling), как наиболее простые и доступные аппараты, применяющиеся для быстрого прототипирования изделий осаждением расплавленного филамента ⁶.

В технологии FDM используются различные полимерные материалы, например, полилактид (PLA), акрилонитрилбутадиенстирол (ABS), полиэтилентерефталат-гликоль (PETG), полиуретан (PU) и др. ⁷. Также применяются полимерные композиционные материалы (ПКМ).

Полиэтилен может рассматриваться как базовый полимер для его применения в технологии 3D-печати FDM, однако его использование ограничено несмотря на то, что этот материал более распространен, выпускается в мире и РФ в больших масштабах. Полиэтилен высокого давления (ПВД) и характеризуется устойчивостью в области низких температур, высокой ударной вязкостью, гибкостью, эластичностью, стойкостью к механическим воздействиям и агрессивным жидкостям, воздухо- и влагонепроницаемостью, устойчивостью к излучению в областях видимого и УФ-диапазонов ⁸. Важной характеристикой ПВД является его более низкая стоимость 40–90 руб./кг по сравнению с другими базовыми полимерами, стоимость которых составляет, соответственно, для ABS – 100–400 руб./кг, PLA – 400–1000 руб./кг, PETG – 250–500 руб./кг ^{9,10}.

Термопластичный полимер ПВД получают свободнорадикальной реакцией полимеризации этилена в автоклавных или трубчатых реакторах

при значениях температуры $T = 200–280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давления $P = 150–300\text{ МПа}$ в присутствии в качестве инициаторов кислорода или органических пероксидов ¹¹. Основные физические и механические свойства ПВД ^{12–14} приведены в табл. 1.

Существенным недостатком, не позволяющим широко использовать ПВД для 3D-печати методом FDM, является усадка при охлаждении напечатанного изделия из этого материала, которая составляет 0.018–0.025 мм/мм или 1.8–2.5 %, причиной которой является высокая степень кристалличности ¹⁵. Поэтому ПВД редко применяется для изготовления филаментов, поскольку готовые изделия не только изменяют свои размеры, но и мутнеют и растрескиваются.

ПВД является полукристаллическим полимером, структура которого характеризуется наличием упорядоченных кристаллических и неупорядоченных аморфных областей ¹⁶. Степень кристалличности ПВД определяется скоростью охлаждения, величиной молекулярной массы и наличием добавок или наполнителей ¹⁷.

Как правило, регулирование степени кристалличности возможно обеспечить введением в материал небольших количеств наполнителей и добавок, которые внедряются между макромолекулами полимера, снижая межмолекулярные взаимодействия, препятствуя сближению макромолекул и улучшая механические свойства материала ¹⁸. В то же время, необходимо строго контролировать вязкость расплава получаемого ПКМ, поскольку, при использовании добавок, она повышается, что, в итоге, при высоких объемах наполнителя, может привести к затруднениям при формировании, снижению морозостойкости и увеличению хрупкости готового изделия ¹⁹.

В качестве наполнителей термопластов часто применяют диспергированные твердые вещества, и такие ПКМ называют дисперсно-наполненными ²⁰. При высоком содержании в полимере дисперсных наполнителей происходит образование сплошной коагуляционной структуры, для которой характерно окружение частиц наполнителя оболочкой, состоящей из частично ориентированного полимера ²¹. Наиболее часто в качестве дисперсных наполнителей используются карбонат кальция, оксид цинка, технический углерод и тальк ²².

В связи с этим, изучение влияния дисперсных добавок и наполнителей – карбоната кальция и талька – на степень кристалличности полиэтилена для изготовления филаментов из полученных ПКМ является актуальной задачей, которая позволит на основе базовых полимеров, производимых в Республике Башкортостан, получать перспективные материалы для создания изделий с применением аддитивных технологий.

Основные физические и механические свойства ПВД¹²⁻¹⁴

Наименование показателя	Значение
Температура плавления, °С	103–115
Температура стеклования, °С	минус 25
Температура хрупкости, °С	минус 45 – минус 120
Степень кристалличности, %	50–65
Морозостойкость, °С	минус 70
Температура длительной эксплуатации, °С	50
Температура размягчения по Вика, °С	80–90
Устойчивость к низким температурам, °С	минус 70
Верхний предел рабочей температуры, °С	60–70
Нижний предел рабочей температуры, °С	минус 120 – минус 45
Предел текучести при растяжении, МПа	6.8–13.7
Показатель текучести расплава, г/10 мин	0.2–20.0
Плотность, кг/м ³	910–930
Насыпная плотность, г/см ³	0.5–0.6
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² без надреза/с надрезом	не разр./ не разр.
Разрывное напряжение при растяжении, МПа	7–16
Разрывное напряжение при изгибе, МПа	12–20
Разрывное напряжение при сжатии, МПа	12
Модуль упругости при растяжении, МПа	147–245
Модуль Юнга, ГПа	0.11–0.86
Модуль упругости при изгибе, МПа	118–225
Число твердости по методу Бринелля, Мпа	13.7–24.5
Относительное удлинение при разрыве, %	150–1000
Число перегибов на 180 градусов	3000
Объемное удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$(0.1–1.0) \cdot 10^{15}$
Поверхностное удельное электрическое сопротивление, Ом	$10^{14}–10^{15}$
Водопоглощение в течение 24 ч при 23 °С, %	0.01
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	2.1–2.8
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0.2–0.36
Температурный коэффициент линейного расширения, град. ⁻¹	$(22–55) \cdot 10^{-5}$
Коэффициент температуропроводности, м ² /с	$1.4 \cdot 10^{-7}$

Материалы и методы

Для изготовления и тестирования образцов ПКМ выбраны:

- полиэтилен высокого давления марок: ПВД 10803-020, ПВД 15303-003 и ПВД 15803-020;

- наполнители: карбонат кальция (кальций углекислый) CaCO_3 «чда» по ГОСТ 4530-76²³ производства ООО «Русский химик», г. Москва; тальк (тетрагидрат магния) $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ по ГОСТ 21235-75²⁴ производства ООО «Планета», г. Серпухов.

Образцы филаментов композиционных материалов ПВД с наполнителями с массовой долей добавки 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 в количестве 10 штук изготовлены с использованием одношнековой лабораторной экструзионной установки FLD-25 (Производитель Suzhou ACC Machine Co., Ltd., Китай) со следующими характеристиками:

- производительность 1–3 кг/ч;
- диаметр получаемых образцов 1.75 мм с допуском по диаметру не более 0.03 мм;
- диаметр шнека – 25 мм;
- соотношение длины к внешнему диаметру 28:1;

- частота вращения шнека 0–95 об/мин с бесступенчатой регулировкой;

- количество зон контроля температуры (нагревателей) – 4;

- отдельные ванны горячей и холодной воды;

- лазерный измеритель диаметра образца;

- приемно-намоточное устройство;

- система контроля усилия удлинения стренги.

В ходе выполнения эксперимента ограничение процентного содержания добавки составило 5.0%. Добавление наполнителя с большей концентрацией вызывает образование пробок в экструдере и нарушение работы шнека, так как происходит забивание порошка в его полости. Во время наматывания филамента на катушку, отбирались пробы с зафиксированным диаметром ($d = 1.60–1.75$ мм). Температуры зон контроля температуры подобраны опытным путем с применением величины температуры плавления ПВД, определенной с использованием метода дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для получения однородного материала из полностью расплавленных гранул со стабильным диаметром нити филамента.

рузионный пластометр марки СМАРТЕСТ MFI-1322. Определение показателя текучести расплава по массе ПТР, г/10 мин и по объему ПТР_V, см³/10 мин выполнено по методике, приведенной в ²⁵ при нагрузках: 2.16 Н (2.160 кг) и 211.90 Н (21.600 кг) при температуре 190 °С (табл. А.3, ГОСТ 11645-21, условия испытания 1 и 7 для термопласта полиэтилена). Масса навески составила 4 г, время выдержки 5 мин, по истечении которого выдавливалась холостая проба, затем – четыре отрезка экструдированного материала интервалом хода 5 см. Каждый отрезок взвешивался на аналитических весах, и масса каждого из отрезков вводилась в пластометр с точностью до четырех значащих цифр. После внесения всей информации рассчитывались величины ПТР и ПТР_V при заданных значениях температуры и нагрузки по формулам (1) и (2) соответственно:

$$ПТР = \frac{A \cdot 600 \cdot l \cdot \rho}{t} \quad (1)$$

$$ПТР_V = \frac{A \cdot 600 \cdot l}{t}, \quad (2)$$

где 600 – стандартное время (коэффициент, используемый для преобразования г/с в г/10 мин), с;

m – среднеарифметическое значение массы экструдированных отрезков, г;

t – интервал времени между двумя последовательными отсечениями отрезков, с;

A – среднее значение номинальных поперечных сечений экструзионной камеры и направляющей головки поршня, см², равное 0.711 см² (примечание);

l – заданное смещение поршня или среднеарифметическое значение смещений поршня для индивидуальных испытаний, см;

ρ – плотность расплава при температуре испытания, г/см рассчитывается по формуле (3):

$$\rho = \frac{m}{A \cdot l}. \quad (3)$$

В соответствии с п. 10 ГОСТ 11645-21 ²⁵ определена величина отношения скоростей потока (FRR), которая является косвенной характеристикой реологических свойств и молекулярно-массового распределения (MMP) или полидисперсности материала по формуле (4):

$$FRR = \frac{ПТР \left(\frac{190C}{21.16 \text{ кг}} \right)}{ПТР_V \left(\frac{190C}{2.16 \text{ кг}} \right)}. \quad (4)$$

Точность определения FRR определяется точностью измерения величин $ПТР$.

Динамическая вязкость $h_{омн}$, (Па·с) образцов филаментов композиционных материалов ПВД с наполнителями рассчитана по формуле (5):

$$h_{омн} = \frac{t_{ПТР}}{g_{ПТР}} \quad (5)$$

где $t_{ПТР}$ – напряжение сдвига, Па;

$g_{ПТР}$ – скорость сдвига, с⁻¹.

Тепловые характеристики образцов ПВД и ПКМ на основе ПВД с наполнителями, связанные с изменениями тепловых эффектов при фазовых переходах материала, установлены с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix по ГОСТ Р 55134-2012 и ГОСТ ²⁶. Суммарную долю кристаллических областей в образце определяют по расчету степени кристалличности вещества, исходя из значения теплоты плавления образца по формуле (6) ²⁷:

$$K = \frac{\Delta h_m}{\Delta h_{100\%}}, \quad (6)$$

где K – кристалличность, %;

Δh_m – энтальпия плавления, Дж/г;

$\Delta h_{100\%} = 140$ – энтальпия плавления полностью кристаллического материала ПВД, Дж/г.

Энтальпия плавления для 100% кристаллического полиэтилена равна 293 Дж/г ²⁸.

Результаты и их обсуждение

Сначала необходимо осуществить выбор марки ПВД, которая будет использована как базовая для последующего получения ПКМ и филамента из него. Производитель в паспорте указывает интервалы значений ПТР, поэтому для тестируемых образцов ПВД выполнено определение точных значений $ПТР$ и $ПТР_V$ (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость характеристик ПВД различных марок от нагрузки

Нагрузка, кг	Марка ПВД								
	ПВД 15803-020			ПВД 10803-020			ПВД 15303-003		
	ПТР _V , см ³ /10 мин	ПТР, г/10 мин	FRR	ПТР _V , см ³ /10 мин	ПТР, г/10 мин	FRR	ПТР _V , см ³ /10 мин	ПТР, г/10 мин	FRR
2.16	2.52	1.90	55.36	2.48	1.89	41.38	0.29	0.22	151.77
21.16	137.39	105.19		102.67	78.20		43.98	33.39	

Анализ полученных данных подтверждает наименьшее значение ПТР для марки ПВД 15303-003. Расчет величины *FRR* для образцов ПВД показывает, что наибольшая величина *FRR* характерна для марки ПВД 15303-003, следовательно, для этой марки характерно самое узкое *MMP*. Более широкое *MMP* характерно для марок ПВД 10803-020 и ПВД 15803-020, что может, в итоге, способствовать лучшей текучести расплава ПКМ и улучшить его способность к переработке при приготовлении филамента.

В качестве базового полимера выбран ПВД 15803-020, поскольку этот материал предназначен для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, является безвредным и нетоксичным, широко используется в производстве упаковочных материалов, пленок, труб и других изделий, требующих надежности и долговечности. Значение ПТР ≤ 3 г/10 мин означает, что такой полимер возможно перерабатывать экструзионным способом.

Известно²⁸, что для полимеров температуры фазовых переходов (стеклование, кристаллизация, плавление) являются не постоянной величиной, поскольку зависят от упорядоченности структуры макромолекул, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, наличия добавок и т. д. Температура плавления является одной из основных характеристик, влияющих на технологический режим переработки полимера. С целью подбора рабочего режима экструдера для образца ПВД 15803-020 определены температуры фазовых переходов с применением метода ДСК (рис. 1).

Для образца ПВД 15803-020 температура плавления составляет 109.8 °С, что соответствует типичным показателям для ПВД, находящимся в диапазоне значений 105–135 °С. Для того, чтобы обеспечить постепенное расплавление гранул полиэтилена установлено следующее температурное распределение зон экструдера: I – зона питания с $T = 150$ °С, II – зона пластикации с $T = 180$ °С, III – зона дозирования полимера с $T = 200$ °С, IV – зона фильеры с $T = 210$ °С.

Согласно расчету, массовая доля кристаллической фазы для образца ПВД 15803-020 составляет 21.62%. Полиэтилен высокого давления является термопластичным полукристаллическим полимером, т.е. в нем присутствуют как кристаллические области, так и аморфные, образованные разветвлениями молекул различной длины. Согласно данным²⁸, степень кристалличности ПВД невелика и обычно оценивается в 30–50 %. Для того, чтобы получаемый филамент обладал необходимыми эксплуатационными свойствами – прозрачностью, низкой степенью усадки, прочностью на растяжение и на разрыв, нужно обеспечить меньшую степень кристалличности у ПКМ. Введение добавок часто помогает решить эту задачу.

В качестве наполнителей для добавления к ПВД и изготовления образцов филамента выбраны карбонат кальция и тальк. Выбор этих добавок обусловлен следующими факторами:

- возможность контроля усадки полимерных изделий;
- доступность: стоимость наполнителей мала и для CaCO_3 составляет 370 руб./кг, для талька – 75 руб./кг;

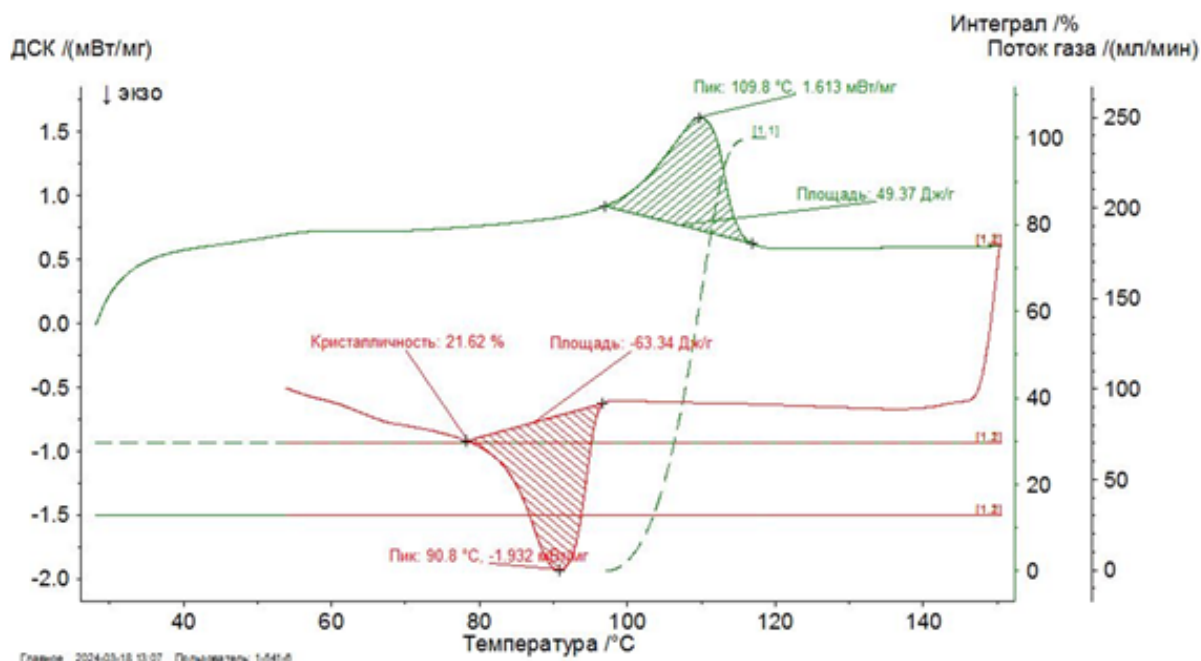


Рис. 1. Термограмма образца ПВД 15803-020

- температура плавления наполнителей составляет 900–1000 °С, что существенно выше температуры экструзии, поэтому исключена возможность деструкции добавок;

- уменьшение износа экструдера во время переработки композиционного материала, что обусловлено тем, что тальк – это очень мягкий наполнитель с твердостью по Моосу, равной 1.0–1.5, для CaCO_3 эта величина равна 3.0²²;

- способность к снижению степени кристалличности полимерного материала и сокращению времени цикла кристаллизации полимеров за счет формирования дополнительных центров кристаллизации на частицах добавки и ограничения подвижности макромолекул ПВД;

- возможность получения хорошо диспергированных материалов в виде порошков, в что позволяет добавке легко проникать в структуру полимерной матрицы;

- создание полимерных структур с повышенной плотностью;

- регулирование текучести полимеров;

- хорошая адгезия к полимерной матрице;

- изменение физико-механических свойств изделий: увеличение жесткости и прочности на сжатие и растяжение готового материала;

- повышение теплостойкости и улучшение электроизоляционных свойств полимерных изделий;

- рост химической стабильности и устойчивости к атмосферным воздействиям;

- изменение оптических свойств полимерных изделий;

- низкая токсичность и биологическая инертность;

- возможность введения в состав красителей.

Для полученные на экструдере десяти образцов ПКМ филаментов определены значения ПТР и степени кристалличности. Фотографии некоторых образцов ПКМ приведены на рис. 2.

Установлено, что оптимальной концентрацией в филаменте является массовая доля обеих добавок, равная 1%. Скорее всего, это объясняется тем, что добавка с более низкой массовой долей не оказывает существенного влияния на структуру базового полимера ПВД, а при более высокой массовой доле добавки происходит ее комкование и

неравномерное распределение по нити филамента. Добавка талька сильнее снижает степень кристалличности ПКМ, по сравнению с CaCO_3 , филамент является более прозрачным, в нем отсутствуют вкрапления, что, по-видимому, связано с меньшей твердостью талька, вследствие чего происходит лучшее размешивание добавки с гранулами ПВД.

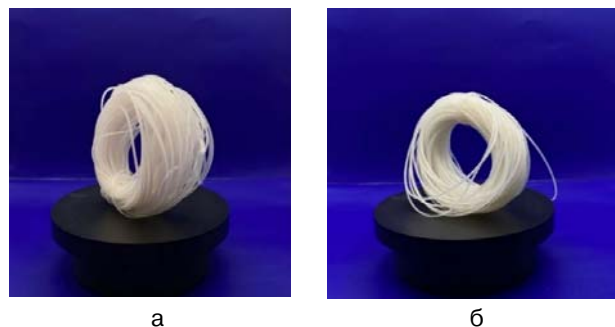


Рис. 2. Полученные образцы филамента из ПВД 15803-020 с добавками: а – CaCO_3 1.0% мас.; б – тальк 1.0% мас.

Таблица 3

Влияние добавок на степень кристалличности образцов филаментов из ПВД 15803-020

Массовая доля добавки, %	Степень кристалличности, %	
	CaCO_3	Тальк
0.0	21.62	21.62
0.1	21.32	15.86
0.5	20.22	14.32
1.0	13.65	11.66
2.5	15.72	16.09
5.0	16.49	18.47

Таким образом, при изготовлении филамента из ПВД лучшей добавкой является тальк, который является более доступным и дешевым материалом, характеризуется лучшей технологичностью за счет малой твердости, что позволяет ему более равномерно распределиться по гранулам полимера.

Степень кристалличности ПВД 15803-020 без добавок составляет 21.62%, при добавлении 1% мас. талька к базовому полимеру его степень кристалличности снижается почти в два раза – до 11.66%, что должно привести к уменьшению усадки готового изделия.

Литература

1. Смуров И.Ю., Конов С.Г., Котобан Д.В. О внедрении аддитивных технологий и производства в отечественную промышленность // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2015. – №2. – С.11-22.
2. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // Composites Part B: Engineering. – 2018. – V.143. – Pp.172-196.
3. Karayel E., Bozkurt Y. Additive Manufacturing Method and Different Welding Applications // J. Mater. Res. Technol. – 2020. – V.9. – Pp.11424-11438.
4. Alami A.H., Olabi A.G, Alashkar A., Alasad S., Aljaghoub H., Rezk H., Abdelkareem M.A. Additive manufacturing in the aerospace and automotive industries: Recent trends and role in achieving sustainable development goals // Ain Shams Engineering Journal. – 2023. – V.14, №11. – P.102516.
5. Национальная промышленность и 3D-печать: как развивается рынок аддитивных технологий в России. Сервיוника. URL: <https://servionica.ru/press/tpost/3mzr1uhl51-natsionalnaya-promishlennost-i-3d-pechat> (дата обращения: 29.09.2025).
6. Cano-Vicent A., Tambuwala M.M., Hassan S.S., Barh D., Aljabali A.A.A., Birkett M., Arjunan A., Serrano-Aroca A. Fused deposition modelling: Current status, methodology, applications and future prospects // Additive Manufacturing. – 2021. – V.47. – P.102378.
7. Agocs C., Hanon M., Zsidai L. A comprehensive review of Fused Deposition Modeling (FDM) method using PLA, ABS, and PET-G polymers // Gradus. – 2024. – V.11, №1. – Pp.1-12.
8. Ebnesajjad S. Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications (Plastics Design Library). – Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2013. – 384 p.
9. Индекс цен на полимеры в России / Официальный сайт PROPLAST. URL: <https://proplast.ru/poly-index> (дата обращения: 28.09.2025).
10. Bestfilament. 3D-услуги, расходные материалы для оргтехники. URL: <https://bestfilament.ru/kzn/granules-petg/> (дата обращения: 27.09.2025).
11. Arndt J.-H., Brull R., Macko T., Deshmukh S., Monwar M., Yu Y. Low-Density Polyethylene – New insights into an old material under comparative studies using SEC-MALS, AF4-MALS, HT-HPLC and 2D-LC// Polymer. – 2024. – V.290. – P.126582.
12. ГОСТ 16337-77 Полиэтилен высокого давления. Технические условия. – М., Стандартинформ, 2005. – 37 с.
13. Нефть/полимеры/композиты/упаковка/3D-печать: Полиэтилен высокого давления. URL: <https://mplast.by/encyklopedia/polietilen-vysokogo-davleniya-pevd/> (дата обращения: 27.09.2025).
14. Полиэтилен высокого давления: что за материал ПВД / Inpolimer. URL: <https://www.inpolimer.ru/polimery/5374/polietilen-vysokogo-davleniya-chto-za-material-pvd/> (дата обращения: 27.09.2025).
15. Shanmugam V., Babu K., Kannan G., Mensah R.A., Samantaray S.K., Das O. The thermal properties of FDM printed polymeric materials: A review // Polymer Degradation and Stability. – 2024. – V.228. – P.110902.

References

1. Smurov I.Yu., Konov S.G., Kotoban D.V. *O vnedrenii additivnykh tekhnologii i proizvodstva v otechestvennuyu promishlennost* [On the introduction of additive technologies and production in the domestic industry]. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika* [Materials Science News. Science and Technology], 2015, no.2, pp.11-22.
2. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. [Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, vol.143, pp.172-196.
3. Karayel E., Bozkurt Y. [Additive Manufacturing Method and Different Welding Applications]. *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, vol.9, pp.11424-11438.
4. Alami A.H., Olabi A.G, Alashkar A., Alasad S., Aljaghoub H., Rezk H., Abdelkareem M.A. [Additive manufacturing in the aerospace and automotive industries: Recent trends and role in achieving sustainable development goals]. *Ain Shams Engineering Journal*, 2023, vol.14, no.11, p.102516.
5. <https://servionica.ru/press/tpost/3mzr1uhl51-natsionalnaya-promishlennost-i-3d-pechat> (accessed: 29.09.2025).
6. Cano-Vicent A., Tambuwala M.M., Hassan S.S., Barh D., Aljabali A.A.A., Birkett M., Arjunan A., Serrano-Aroca A. [Fused deposition modelling: Current status, methodology, applications and future prospects]. *Additive Manufacturing*, 2021, vol.47, p.102378.
7. Agocs C., Hanon M., Zsidai L. [A comprehensive review of Fused Deposition Modeling (FDM) method using PLA, ABS, and PET-G polymers]. *Gradus*, 2024, vol.11, no1, pp.1-12.
8. Ebnesajjad S. [Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications (Plastics Design Library)]. Norwich, NY, William Andrew Publishing, 2013, p.384.
9. <https://proplast.ru/poly-index/> (accessed: 28.09.2025).
10. <https://bestfilament.ru/kzn/granules-petg> (accessed: 27.09.2025).
11. Arndt J.-H., Brull R., Macko T., Deshmukh S., Monwar M., Yu Y. [Low-Density Polyethylene – New insights into an old material under comparative studies using SEC-MALS, AF4-MALS, HT-HPLC and 2D-LC]. *Polymer*, 2024, vol.290, p.126582.
12. *GOST 16337-77 Polietilen visokogo davleniya. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 16337-77 High-pressure polyethylene. Technical specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2005. 37 p.
13. <https://mplast.by/encyklopedia/polietilen-vysokogo-davleniya-pevd/> (accessed: 27.09.2025).
14. <https://www.inpolimer.ru/polimery/5374/polietilen-vysokogo-davleniya-chto-za-material-pvd/> (accessed: 27.09.2025).
15. Shanmugam V., Babu K., Kannan G., Mensah R.A., Samantaray S.K., Das O. [The thermal properties of FDM printed polymeric materials: A review]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, vol.228, p.110902.
16. Safandowska M., Makarewicz C., Rozanski A. [Tuning Barrier Properties of Low-Density Polyethylene: Impact of Amorphous Region Nanostructure on Gas Transmission Rate]. *Molecules*, 2024, vol.29, no.20, p.4950.
17. Papajani B., Vataj E., Hasimi A., Sinanaj A., Roy A., Ghosh A., Ghosh M. [The Study of the Influence of Additives in the Crystallinity of Recycled LDPE by IR

16. Safandowska M., Makarewicz C., Rozanski A. Tuning Barrier Properties of Low-Density Polyethylene: Impact of Amorphous Region Nanostructure on Gas Transmission Rate // *Molecules*.– 2024.– V.29, №20.– P.4950.
17. Papajani B., Vataj E., Hasimi A., Sinanaj A., Roy A., Ghosh A., Ghosh M. The Study of the Influence of Additives in the Crystallinity of Recycled LDPE by IR and XRD analysis // *RAD Conference Proceedings*.– 2018.– V.3.– Pp.236-240.
18. Murmu U.K., Adhikari J., Naskar A. Mechanical Properties of Crystalline and Semicrystalline Polymer Systems // *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*.– 2022.– V.2.– Pp.917-927.
19. Doronin F., Rudakova A., Rytikov G., Nazarov V. Simple Determination of the Melt Flow Index of Composite Polymer Filaments Used in Material Extrusion Additive Manufacturing // *Coatings*.– 2023.– V.13, №9.– P.1592.
20. Li J., Guan T., Zhang Z., Fu Y-T., Guo F-L., Huang P., Li Z., Li Y-Q., Fu Sh-Y. Orientation of discontinuous fillers in polymer composites: modelling, characterization, control and applications // *Progress in Materials Science*.– 2025.– V.148.– P.101360.
21. Gradin P., Howgate P.G., Selden R., Brown R.A. Dynamic-mechanical Properties // *Comprehensive Polymer Science and Supplements*.– 1989.– V.2.– Pp.533-569.
22. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // *Фундаментальные исследования*.– 2017.– №10.– С.459-465.
23. ГОСТ 4530-76. Реактивы. Кальций углекислый. Технические условия.– М.: Стандартинформ, 1976.– 16 с.
24. ГОСТ 21235-75. Тальк и талькомагнезит молотые. Технические условия.– М.: Стандартинформ, 1975.– 12 с.
25. ГОСТ 11645-2021 Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов.– М.: Стандартинформ, 2021.– 12 с.
26. ГОСТ Р 55134-2012. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы.– М.: Стандартинформ, 2014.– 27 с.
27. Kalmykov F.M., Shakirov A.F., Kichatov K.G., Prosochkina T.R. Effect of Structural Characteristics of Polyethylene Terephthalate and Its Recycled Products on Filament Production // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*.– 2024.– V.60, №1.– Pp.27-36.
28. Кристалличность / Степень кристалличности. NETZSCH. Анализ и тестирование. URL: <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/nou-khau/glossarii/stepen-kristallichnosti> (дата обращения: 02.03.2025).
- and XRD analysis]. *RAD Conference Proceedings*, 2018, vol.3, pp.236-240.
18. Murmu U.K., Adhikari J., Naskar A. Mechanical [Crystalline and Semicrystalline Polymer Systems]. *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*, 2022, vol.2, pp.917-927.
19. Doronin F., Rudakova A., Rytikov G., Nazarov V. [Simple Determination of the Melt Flow Index of Composite Polymer Filaments Used in Material Extrusion Additive Manufacturing]. *Coatings*, 2023, vol.13, no.9, p.1592.
20. Li J., Guan T., Zhang Z., Fu Y-T., Guo F-L., Huang P., Li Z., Li Y-Q., Fu Sh-Y. [Orientation of discontinuous fillers in polymer composites: modelling, characterization, control and applications]. *Progress in Materials Science*, 2025, vol.148, p.101360.
21. Gradin P., Howgate P.G., Selden R., Brown R.A. [Dynamic-mechanical Properties]. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 1989, vol. 2, pp.533-569.
22. Kolosova A.S., Sokolskaya M.K., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. *Napolniteli dlya modifikatsii sovremennikh polimernikh kompozitsionnikh materialov* [Fillers for modification of modern polymer composite materials]. *Fundamentalnie issledovaniya* [Fundamental research], 2017, no.10, pp.459-465.
23. *GOST 4530-76. Reaktivy. Kaltsiy uglekislyi. Tekhnicheskie usloviya* [State Standart 4530-76. Reagents. Calcium carbonate. Technical specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 1976. 16 p.
24. *GOST 21235-75. Talk i talkomagnezit molotye. Tekhnicheskie usloviya* [State Standart 21235-75. Talc and talcomagnesite are ground. Technical specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 1975, 13 p.
25. *GOST 11645-2021 Plastmassy. Metody opredeleniya pokazatelya tekuchesti rasplava termoplastov* [State Standart 11645-2021 Plastics. Methods for determining the flow index of thermoplastics melt]. Moscow, Standartinform Publ., 2021, 12 p.
26. *GOST R 55134-2012. Plastmassy. Differentsialnaya skaniruyushchaya kalorimetriya (DSK). Chast 1. Obshchie printsipy* [State Standard R 55134-2012. Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 1. General principles]. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 27 p.
27. Kalmykov F.M., Shakirov A.F., Kichatov K.G., Prosochkina T.R. [Effect of Structural Characteristics of Polyethylene Terephthalate and Its Recycled Products on Filament Production]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2024, vol.60, no.1, pp.27-36.
28. <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/nou-khau/glossarii/stepen-kristallichnosti> (accessed: 02.03.2025)/