

УДК 678.8

М.М. Платонов¹, С.А. Ларионов¹**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИДОДЕКАЛАКТАМА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ В ПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-65-73

Представлены данные по фазовым переходам и структуре полимерных порошковых композиций, полученных кристаллизацией из растворов полидодекалактама (полиамида 12 – ПА-12) в полярных апротонных растворителях. Показано, что фракционный состав порошковой композиции и морфология частиц существенно зависят от температурного режима осаждения, природы и количества кристаллообразующих наполнителей. Полученные экспериментальные композиции имеют средний диаметр агрегатов 70–100 мкм при коэффициенте округлости в диапазоне 1,1–1,2. Использование метода кристаллизации полидодекалактама марки Rilsamid PA12 из растворов в полярных апротонных растворителях позволяет получать полимерные порошки с фазовыми переходами (плавления и кристаллизации), сопоставимыми с переходами базового материала марки PA 2200 фирмы EOS, применяемого для селективного лазерного сплавления (СЛС). Полученные данные найдут применение при разработке номенклатуры полимерных порошковых композиций для СЛС по аддитивной технологии.

Ключевые слова: полидодекалактама, полиамид ПА-12, полимерные порошковые композиции, материалы для аддитивных технологий, селективное лазерное сплавление.

The article presents data on phase transitions and structure of the polymer powder compositions obtained by crystallization from polydodecanolactam (polyamide 12 – PA-12) solution in polar aprotic solvents. It is shown that fractional composition of the powder and morphology of the particles drastically depend on the temperature of deposition mode, the type and amount of crystal-forming fillers. The prepared experimental compositions have an average diameter 70–100 micron, a coefficient of circularity in the range of 1.1–1.2. Applying the method of crystallization solutions in polar aprotic solvents allows to obtain polymer powders with phase transitions (melting and crystallization) comparable with the PA 2200 (EOS GmbH) base material for SLS. The research results will be used in the development of the range of polymer powder formulations for the SLS additive technology.

Keywords: polydodecanolactam, polyamide PA-12, polymer powder compositions, materials for additive technologies, selective laser sintering.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–4] и посвящена получению, изучению теплофизических свойств и структуры порошковых композиций из полиамида. Полиамид относится к классу термопластичных полимеров и активно используется в элементах конструкций изделий авиационной техники, в том числе отвечающих требованиям по пожарной безопасности [5–8]. Наряду с классическими методами переработки термопластов, такими как литье под давлением и экструзия, в последнее время быстрыми темпами развиваются аддитивные технологии переработки

[9, 10]. Существуют два основных способа аддитивной переработки термопластов: послойная укладка расплавленной полимерной нити [11, 12], имеющая в англоязычной и отечественной литературе аббревиатуру FDM (*Fused Deposition Modeling*) и селективное лазерное сплавление (СЛС) порошковых композиций [13, 14], именуемое SLS (*Selective Laser Sintering*).

Термопластичные порошковые полимерные композиции, перерабатываемые в изделия методом селективного лазерного сплавления (СЛС), получают тремя методами: синтезом из мономеров, растворением полимера с его последующей кристаллизацией, механическим или криогенным измельчением.

Согласно патенту компании Arkema [15], полиамидный порошок получают анионной поли-

меризацией лауриллактама (ω -додекалактама) в растворе. Полимеризация происходит в присутствии катализатора, активатора и тонкодисперсного наполнителя (диоксид кремния).

В патенте компании Degussa [16] полиамидный порошок получен путем растворения полиамида, содержащего не менее 10 алифатических групп, в этаноле при температуре от 130 до 150°C с последующей кристаллизацией при температуре 100–125°C.

Описан процесс получения порошкового материала для СЛС путем механической ориентации полимерного материала [17]. Ориентация может быть достигнута путем деформации полимера методом волочения, прокатки, механической обработки, равноканальной угловой экструзии или аналогичных процессов. В результате ориентации у материала повышается температура плавления, увеличивается температурный интервал процесса СЛС, уменьшается количество аморфных областей – в результате уменьшается водопоглощение и вязкость.

Изучено влияние минеральных наполнителей и дискретных волокон, введенных в композицию на основе полиамида, на прочностные характеристики объектов, полученных с помощью СЛС [18]. Установлено, что дискретный наполнитель, такой как сферы или волокна, усиливает жесткость сухого ПА-12, незначительно улучшает условный предел текучести, но практически не влияя на прочность. Пористость композита со стеклянными сферами в 5 раз выше, чем у исходного полиамида ПА-12. По этой причине водопоглощение материала увеличивается в 3 раза.

Несмотря на высокую пористость, вязкость разрушения композита со стеклянными сферами такая же или даже выше, чем у чистого полимера в сухих и влажных условиях. Это подчеркивает способность стеклянных сфер повышать трещиностойкость полиамида ПА-12 и компенсировать высокую пористость матрицы.

Высокое водопоглощение приводит к снижению трещиностойкости и прочности при растяжении (за исключением вязкости, которая не изменяется) в композитах с наполнителями. Это происходит потому, что эффект пластификации воды (который, как правило, повышает прочность и пластичность в полиамидах) нейтрализуется гидролизом и увеличением степени кристалличности. Более всего ухудшаются свойства чистого материала ПА-12 – его прочность уменьшилась до одной трети от первоначального уровня.

В докладе швейцарских ученых [19] отмечается, что существует пять основных характеристик полимерного порошкового материала, влияющих на процесс СЛС, которые можно разделить на две группы. Первая группа – обусловлена химической природой полимера (теплофизические, оптические и реологические свойства), а вторая – геометрическими параметрами (размер и форма частиц).

Поскольку сплавление частиц порошка происходит путем воздействия энергии CO_2 лазера на тонкий слой порошка, для формирования необходимого уровня адгезии между слоями необходимо, чтобы нижний слой не успел закристаллизоваться пока не нанесен следующий. Таким образом, диапазон температур между точками плавления и кристаллизации полимера крайне важен: чем он больше, тем качественнее получаются детали.

Важность этого параметра отмечена и в патенте компании Degussa [16]. Авторы утверждают, что максимально возможная разница между температурами плавления и кристаллизации полимера является необходимым условием для увеличения точности печати. Поскольку температура кристаллизации определяется физическими свойствами чистого порошка, то это значит, что повышение точки плавления имеет большое значение для образования новых кристаллов. Чем больше разница между температурами кристаллизации и плавления, тем меньше будет усадка и точнее – размеры детали. Одним из способов понижения температуры кристаллизации является введение добавок или сомономеров в основной полимер. Повышение энтальпии плавления предотвращает нежелательное воздействие на порошок, находящийся в непосредственном контакте со сплавляемыми слоями.

Оптические свойства материала характеризует способность полимера поглощать энергию CO_2 лазера, длина волны которого составляет 10,6 мкм.

Низкая вязкость и низкое поверхностное натяжение расплава полимера имеет важное значение, так как в отличие от литья под давлением метод СЛС не может обеспечить дополнительное давление при контакте частиц.

Форма и поверхность частиц порошка определяют поведение порошка в большом объеме. Желательно, чтобы форма частиц была сферической – для лучшей сыпучести порошка. Это, в свою очередь, приведет к тому, что при нанесении нового слоя материал не будет очень сильно уплотняться прикаточным валиком.

Оптимальный фракционный состав частиц порошка, по мнению авторов, находится в диапазоне значений от 20 до 80 мкм.

Представлены результаты исследования влияния таких свойств, как молекулярная масса, вязкость расплава, степень кристалличности и размер частиц порошка (полистирол, ПА-12), на качество деталей, изготовленных методом СЛС [20]. Установлено, что молекулярная масса влияет на качество деталей посредством изменения вязкости расплава полимера. Детали с высокой плотностью можно получить, используя полимерные материалы с низкой вязкостью расплава. Степень кристалличности в большой степени влияет на точность получаемых деталей – усадка увеличивается с увеличением степени кристалличности. Отмечено также, что чем больше разница между

пиком плавления и кристаллизации, тем выше точность размеров деталей. Размер частиц порошка влияет не только на точность деталей, но и на их плотность. Подходящий размер частиц составляет $\sim(75-100)$ мкм.

Проведены изотермические исследования процесса СЛС, при котором полимер находится в расплавленном состоянии длительное время [21]. По результатам исследований рассчитана энергия активации процесса кристаллизации. Согласно расчетам полиоксиметилена и полиэфирэфиркетона имеют самую высокую энергию активации, а полипропилен и ПА-12 – самую низкую.

Технология СЛС порошков полимеров обеспечивает конструктора широкими возможностями для изготовления деталей, имеющих сложнопрофильную конфигурацию. СЛС позволяет быстро изготовить опытные образцы конструкций, которые невозможно изготовить с применением традиционной технологии, и проанализировать их свойства до начала серийного производства.

При всех преимуществах технологии СЛС порошков полимеров для изготовления функциональных прототипов эта технология обладает и некоторыми недостатками.

Как известно, по данной технологии необходимо заполнить весь объем рабочей камеры порошком полимера независимо от объема, размеров и количества изготавливаемых деталей. На практике среднее отношение объема спеченного в формируемых изделиях порошка к неспеченному порошку составляет всего 1:6. Остальные 85% объема порошка играют роль поддержки и остаются неиспользованными.

В процессе циклического нагревания и охлаждения полимерный порошок подвергается термоокислительной деструкции. Степень термоокислительной деструкции определяется температурой и продолжительностью нагрева порошка.

Термоокислительная деструкция полимера начинается на его поверхности и развивается вглубь массы полимера. В условиях высокой температуры и при постоянном перемешивании поверхность порошка многократно контактирует с атмосферой рабочей камеры, что является причиной ускоренной деструкции поверхностного слоя с образованием олигомерной фазы с пониженной температурой плавления.

В зависимости от комбинации этих факторов порошок полимера через определенное время приходит в негодность, т. е. «стареет». Старение проявляется в резком ухудшении механических свойств формируемых прототипов, снижении их точности и появлении шероховатой поверхности, напоминающей апельсиновую корку.

С целью повышения эффективности технологии и снижения затрат на сырье, производителями оборудования для СЛС дается рекомендация – добавлять после каждого цикла от 30 до 50% ранее не использованного в технологическом про-

цессе порошка. Результат – прогрессивное нарастание отходов, т. е. количества непригодного к использованию отработанного порошка, что является основным недостатком рассматриваемой технологии.

Известен способ продления времени эксплуатации рециркулируемого порошка путем нахождения минимально необходимых температур рабочей поверхности порошка и мощности лазера и, тем самым, снижения скорости термоокислительной деструкции технологического материала [22].

Известен способ рекуперации тонкодисперсных порошков полиамида марки РА 2200 [23]. Согласно данному способу устанавливается корреляция между показателем текучести расплава полимера и появлением эффекта «апельсиновой корки» на уровне 26–28 г/10 мин. Установлено также, что старение материала определяется не числом эксплуатационных циклов, а общим временем пребывания материала в условиях высокой температуры.

Восстановление исходных свойств технологического материала осуществляют путем смешения отработанного порошка со свежим. Пропорция смешения определяется показателем текучести расплава отработанного порошка. Это дает возможность экономить свежий порошок и не подвергать переработке рециркулируемый порошок без необходимости.

К недостаткам этого технического решения следует отнести необходимость смешения отработанного (т. е. участвовавшего в технологическом процессе) порошка со свежим порошком в пропорциях до 50%, что также приводит к возникновению отходов и не решает задачу полностью.

Следует отметить, что отечественных термопластичных порошковых полимерных композиций, перерабатываемых в изделия методом СЛС не существует. Разработка термопластичных порошковых полимерных композиций, а также установок для их переработки в детали методом СЛС является крайне актуальной задачей.

Материалы и методы

Для изготовления порошковых композиций использовали гранулированные полиамиды ПА-12 или ПА-12Л (ООО «АНИД», Россия) и Rilsamid PA12 (фирма Arkema, Франция). В качестве среды для растворения гранулята и кристаллизации порошков использованы полярные апротонные растворители отечественного производства. В качестве агентов кристаллообразования (для регулирования структуры) опробованы следующие минеральные наполнители: наноразмерный диоксид кремния (Аэросил), диоксид титана (TiO_2), диоксид церия (CeO_2), оксид алюминия (Al_2O_3).

При создании полимерных порошковых композиций на основе полидодекалактама (ПА-12) выбран метод, основанный на растворении грану-

лированного ПА-12 в высококипящем полярном апротонном растворителе при нагревании в присутствии агентов кристаллообразования. При охлаждении наблюдается кристаллизация полиамида.

Изучение фазовых переходов температур плавления и кристаллизации порошковых композиций проводили при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра фирмы Mettler Toledo. Структуру порошка, его фракционный состав и морфологию частиц изучали с использованием метода сканирующей электронной микроскопии, реологические свойства – в соответствии с ГОСТ 11645 по показателю текучести расплава (ПТР).

Результаты и обсуждение

В данной работе для получения порошковых композиций выбран метод, основанный на растворении гранулированного ПА-12 в высококипящем растворителе с его последующей кристаллизацией. В сравнении с подходом, основанным на криогенном измельчении гранулированного полиамида ПА-12, растворный метод имеет ряд преимуществ:

- возможность управления дисперсностью (гранулометрическим составом) и морфологией частиц путем подбора оптимальных параметров кристаллизации (температура, продолжительность, кристаллообразующий наполнитель) и, как следствие, увеличение выхода годного продукта;
- возможность введения модифицирующих добавок (наполнитель, антипирен) на стадии растворения/кристаллизации, тем самым снижение количества стадий переработки и, как следствие, удешевление процесса;
- хорошая масштабируемость и воспроизводимость процесса вследствие принципиального подбора и простоты реакторов различных объемов, т. е. при увеличении количества изготавливаемой порошковой полимерной композиции и переходе от лабораторных партий к опытно-промышленным не требуется существенного изменения технологических параметров процесса;
- при соответствии требованиям по теплофизическим характеристикам, возможность использования любой исходной формы сырья из полиамида ПА-12 – гранулы, изделия, пленки, порошки и т. д.;
- не требуется специального оборудования для работы в криогенных условиях.

Основным недостатком растворного метода является необходимость использования растворителей, причем в количествах, в 5–20 раз превышающих массу получаемого полимерного порошка. Таким образом, выбор растворителя и оптимизация процесса растворения/кристаллизации является одним из основных факторов, влияющих на качество и себестоимость продукции.

В данной работе для экономической эффективности и снижения опасности процесса к растворителю предъявляются следующие требования:

- высококипящий растворитель, растворяющий ПА-12 при повышенной температуре и практически не растворяющий при комнатной (выполнение данного требования позволяет организовать процесс регенерации растворителя);
- минимальный уровень токсикологической опасности и коррозионной активности;
- растворимость в воде для отмывки остаточного количества растворителя.

Экспериментальным методом опробован ряд растворителей и выбрана группа полярных апротонных растворителей, в которых и проводился процесс получения полимерных порошковых композиций на основе полидодекалактама.

Кристаллизацией из растворов изготовлены экспериментальные образцы термопластичной порошковой полимерной композиции на основе полиамидов ПА-12Л и Rilsamid PA12.

Методом ДСК проведены исследования температур фазовых переходов образцов термопластичных порошковых композиций на основе полиамидов ПА-12Л и Rilsamid PA12 (табл.1).

Установлено, что температура плавления порошковой композиции на основе Rilsamid PA12 ниже температуры плавления композиции на основе ПА-12Л как исходной, так и содержащей наполнители. Такие наполнители, как Al_2O_3 , CeO_2 и наноразмерный SiO_2 (Аэросил), увеличивают температуру плавления порошковой композиции на основе ПА-12Л. Установлено также, что композиции Rilsamid PA12 и Rilsamid PA12+0,1% Аэросила, а также композиция ПА-12Л+20% Al_2O_3 имеют самые высокие значения разницы между точками плавления и кристаллизации (28–31°C). Таким образом, по характеристике разницы между температурами $T_{пл}$ и $T_{кр}$ композиции на основе ПА-12Л и Rilsamid PA12 сопоставимы с композицией PA 2200 (EOS).

Методом сканирующей электронной микроскопии проведены исследования микроструктуры экспериментальных образцов термопластичных порошковых композиций на основе полиамидов ПА-12Л и Rilsamid PA12. На рис. 1–7 представлены наиболее значимые результаты. Видно, что порошок марки PA 2200 фирмы EOS (рис. 7) имеет частицы в диапазоне от 18 до 90 мкм и сглаженную поверхность частиц порошка. Очевидно, это свидетельствует о постобработке порошка посредством механического воздействия с последующим рассевом композиции.

Установлено, что введение небольшого количества (0,1%) минеральных наполнителей в качестве агентов кристаллообразования позволяет получать порошковые композиции с более узким распределением частиц, не прибегая к дополнительной стадии отсева. Установлено также, что наряду с введением наполнителей большое влияние оказывают технологические параметры процесса осаждения/кристаллизации порошковых полимерных композиций. Так, композиция

Таблица 1

Температуры плавления ($T_{пл}$) и кристаллизации ($T_{кр}$) экспериментальных образцов термопластичных порошковых композиций на основе полиамидов ПА-12Л и Rilsamid PA12

Состав композиции	Температура, °С		$T_{пл}-T_{кр}$, °С
	плавления	кристаллизации	
Rilsamid PA12	181	152	29
Rilsamid PA12+0,1% Аэросила	181	153	28
ПА-12Л	190	169	21
ПА-12Л+0,1% Аэросила	198	171	27
ПА-12Л+1% Аэросила	198	176	22
ПА-12Л+0,1% CeO ₂	199	175	24
ПА-12Л+1% CeO ₂	188	168	20
ПА-12Л+0,1% TiO ₂	188	170	18
ПА-12Л+1% TiO ₂	190	165	25
ПА-12Л+20% Al ₂ O ₃	200	169	31
РА 2200 (EOS)	184	153	31

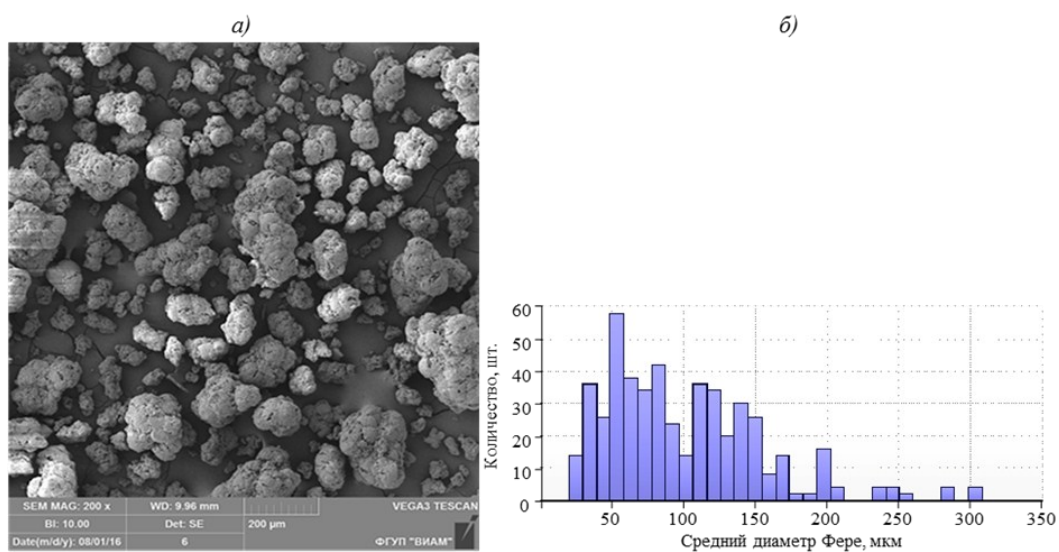


Рис. 1. Структура (а) и распределение по диаметру Фере (среднее значение 94,7 мкм) агрегатов частиц (б) порошка марки Rilsamid PA12

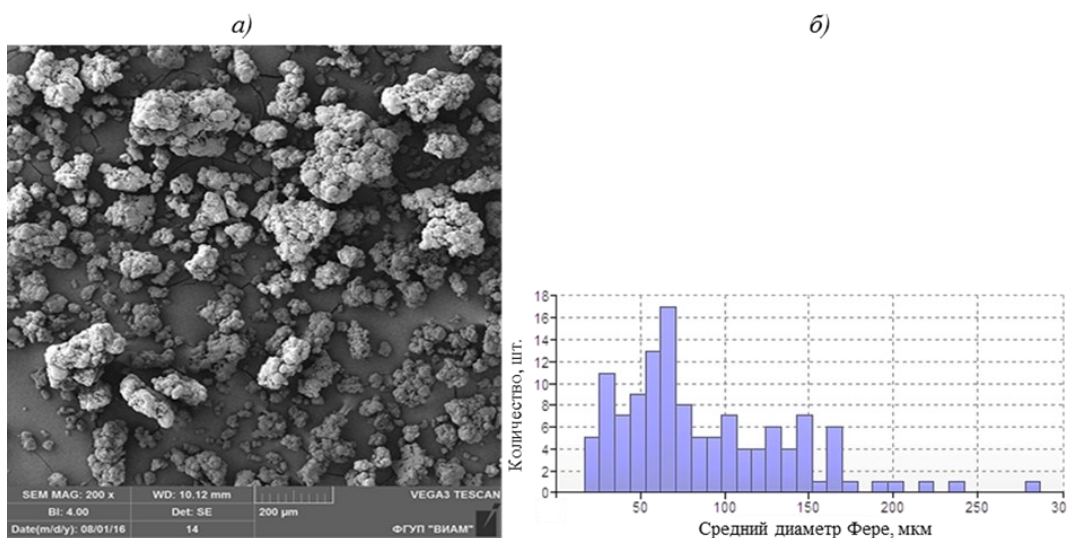


Рис. 2. Структура (а) и распределение по диаметру Фере (среднее значение 98,4 мкм) агрегатов частиц (б) порошка марки ПА-12Л

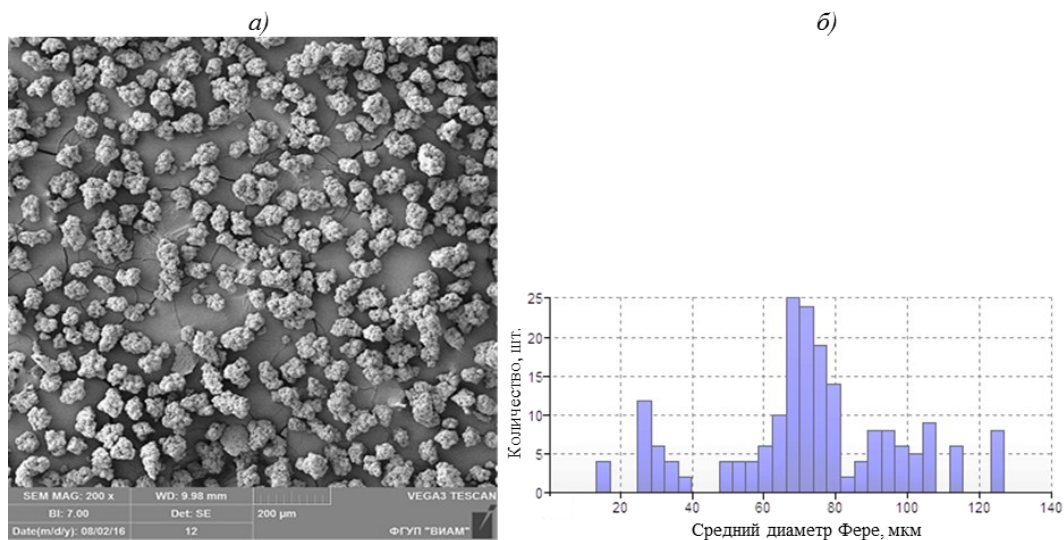


Рис. 3. Структура (а) и распределение по диаметру Фере (среднее значение 75,1 мкм) агрегатов частиц (б) порошка марки ПА-12Л с добавлением 0,1% Аэросила

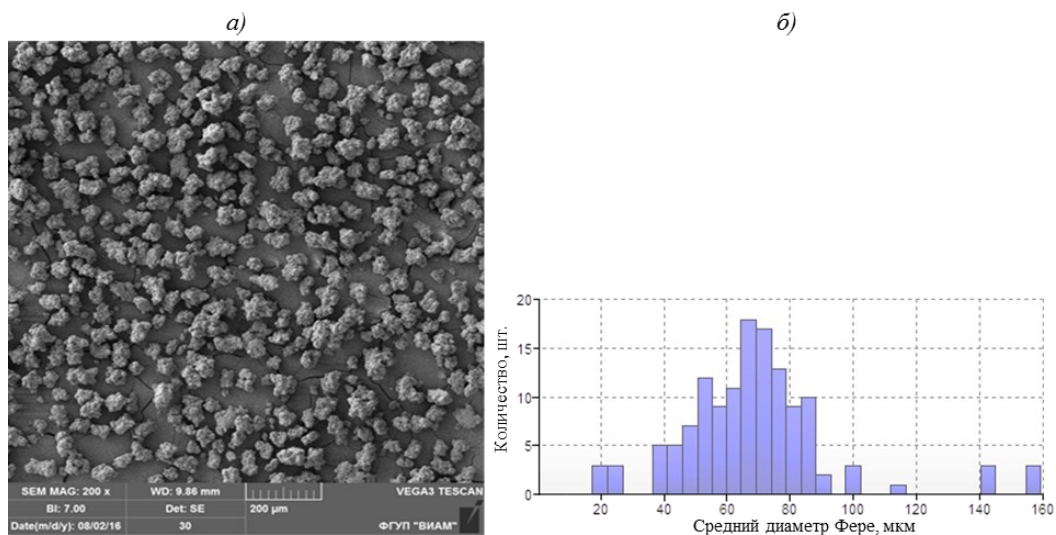


Рис. 4. Структура (а) и распределение по диаметру Фере (среднее значение 70,1 мкм) агрегатов частиц (б) порошка марки ПА-12Л с добавлением 0,1% диоксида титана (TiO₂)

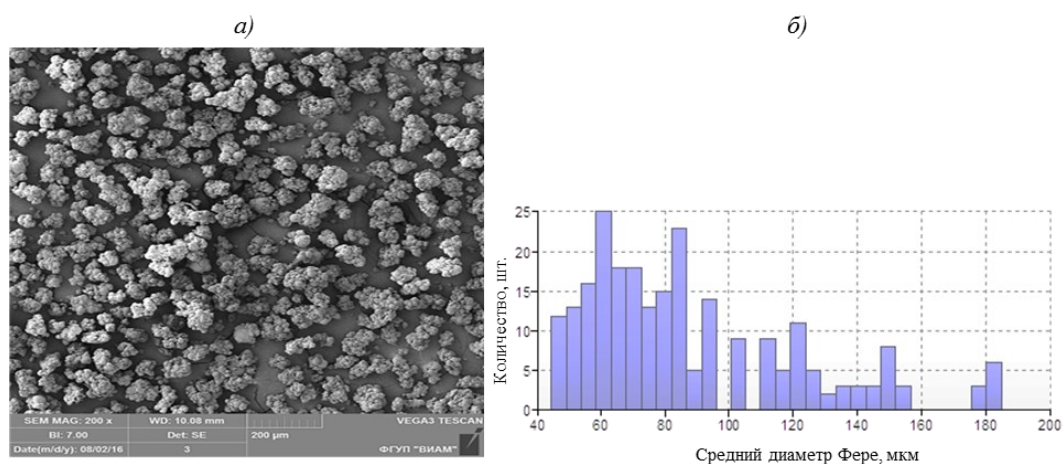


Рис. 5. Структура (а) и распределение по диаметру Фере (среднее значение 89,8 мкм) агрегатов частиц (б) порошка марки ПА-12Л с добавлением 20% оксида алюминия (Al₂O₃)

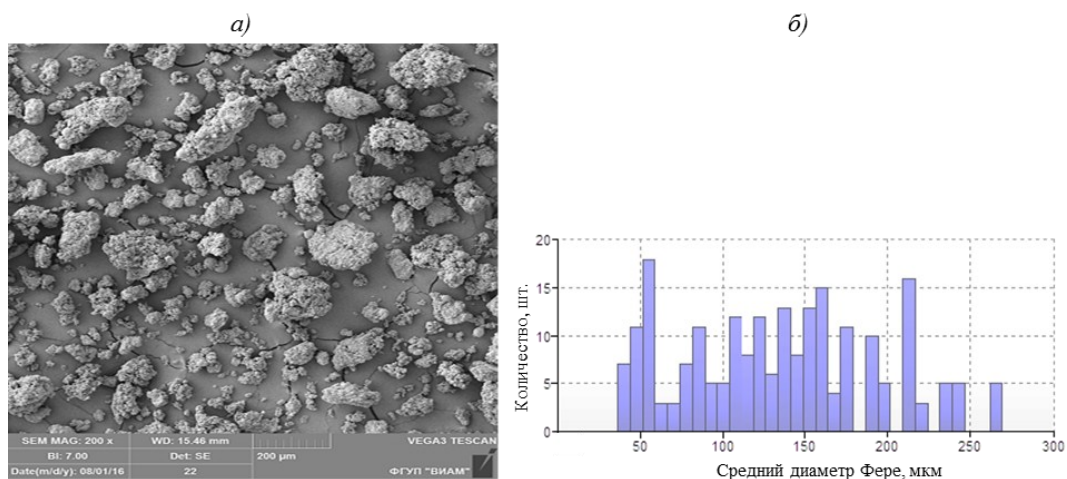


Рис. 6. Структура (а) и распределение по диаметру Фере (среднее значение 102,5 мкм) агрегатов частиц (б) порошка марки ПА-12Л при ускоренном охлаждении водой

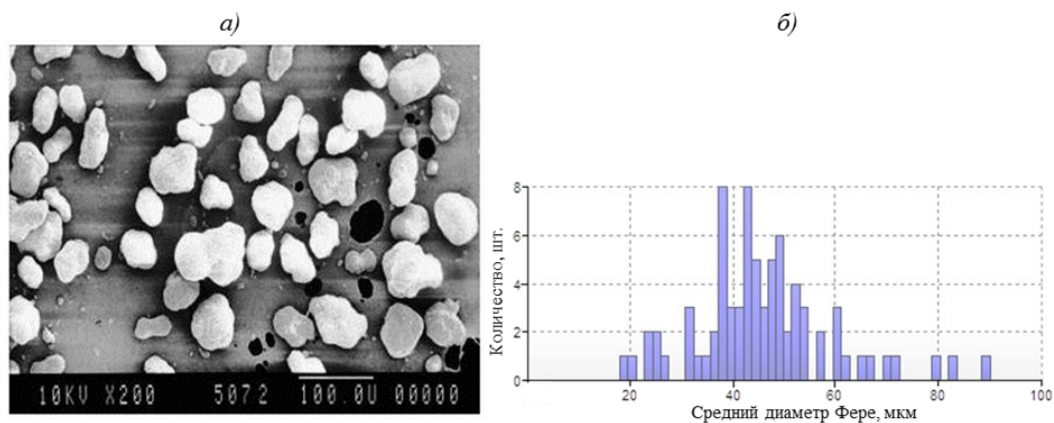


Рис. 7. Структура (а) и распределение по диаметру Фере (среднее значение 46 мкм) частиц (б) порошка марки PA 2200 фирмы EOS

Таблица 2

Структурно-геометрические характеристики экспериментальных образцов термопластичных порошковых композиций на основе полиамидов ПА-12Л и Rilsamid PA12

Состав композиции	Средний диаметр агрегатов частиц, мкм	Коэффициент округлости агрегатов частиц	Кажущаяся плотность, г/см ³
Rilsamid PA12	94,7	1,11	0,28
ПА-12Л	98,4	1,12	0,33
ПА-12Л (ускоренное охлаждение)	102,5	1,18	0,16
ПА-12Л+20% Al ₂ O ₃	89,8	1,14	0,33
ПА-12Л+0,1% Аэросила	75,1	1,12	0,26
ПА-12Л+1% Аэросила	71,4	1,11	0,29
ПА-12Л+0,1% CeO ₂	68,1	1,12	0,32
ПА-12Л+1% CeO ₂	98,5	1,14	0,30
ПА-12Л+0,1% TiO ₂	70,1	1,23	0,28
ПА-12Л+1% TiO ₂	90	1,17	0,30
PA 2200 (EOS)	46	1,13	0,43

Таблица 3

**Показатель текучести расплава (ПТР) экспериментальных образцов
термопластичных порошковых композиций на основе полиамидов
ПА-12Л и Rilsamid PA12**

Состав композиции	ПТР, г/10 мин (при 210°C; P=21,6 Н)
Rilsamid PA12	32,7
ПА-12Л	33,2
ПА-12Л (ускоренное охлаждение)	23,2
ПА-12Л+20% Al ₂ O ₃	19,4
ПА-12Л+0,1% Аэросила	27,7
ПА-12Л+1% Аэросила	27,9
ПА-12Л+0,1% CeO ₂	32,4
ПА-12Л+1% CeO ₂	27,8
ПА-12Л+0,1% TiO ₂	27,6
ПА-12Л+1% TiO ₂	27,2
РА 2200 (EOS)	13,9

ПА-12Л, подвергаясь быстрому охлаждению в процессе кристаллизации, имеет большой разброс по размерам частиц (вплоть до 250 мкм) и, как следствие, низкую насыпную плотность 0,16 г/см³ (табл. 2). В то же время остальные композиции имеют более мелкие частицы и в 2 раза большую насыпную плотность 0,26–0,33 г/см³.

Проведены исследования показателя текучести расплава (ПТР) экспериментальных образцов термопластичных порошковых композиций на основе полиамидов ПА-12Л и Rilsamid PA12. Результаты исследований представлены в табл. 3.

По результатам исследований установлено, что введение минеральных наполнителей приводит к снижению показателя текучести расплава. Наиболее значительное снижение ПТР наблюдается в случае с композицией ПА-12Л+20% Al₂O₃ и составляет 19,4 г/10 мин. При этом вязкость базового материала для СЛС (РА 2200), оцененная по характеристике ПТР, существенно выше (ПТР ниже), чем вязкость композиций на основе ПА-12Л и Rilsamid PA12.

Заключения

Использование метода кристаллизации полидодекалактама марки Rilsamid PA12 из растворов в полярных апротонных растворителях позволяет получать полимерные порошки с фазовыми переходами (плавлением и кристаллизацией), сопоставимыми с переходами базового материала для СЛС марки РА 2200 фирмы EOS. Порошки, полученные из полиамида ПА-12Л, имеют более высокие температуры плавления и кристаллизации, при этом разница в температурах плавления и кристаллизации сохраняется на уровне 26–30°C и сопоставима с аналогичной характеристикой для материала марки РА 2200. Фракционный состав порошковой композиции и морфология частиц существенно зависят от температурного режима осаждения, природы и количества кристаллообразующих наполнителей. Полученные экспериментальные композиции имеют средний диаметр агрегатов 70–100 мкм, при коэффициенте округлости в диапазоне 1,1–1,2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. *Материалы и химические технологии для авиационной техники* // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Каблов Е.Н. *Авиакосмическое материаловедение* // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
4. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. матер. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
5. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Влияние модифицирующих добавок на пожаробезопасные свойства и технологичность поликарбоната // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №6. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2016).
6. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н., Румянцева Т.В. Пожаробезопасные литые термопласты и термоэластопласты // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №11. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2016).

7. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесевые термоэластопласты со специальными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 25–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-25-29.
8. Барботько С.Л. Пожаробезопасность авиационных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 431–439.
9. Huang S.H., Liu P., Mokasdar A., Hou L. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2013. Vol. 67. P. 1191–1203. DOI: 10.1007/s00170-012-4558-5.
10. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. Vol. 83. P. 389–405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2.
11. Novakova-Marcincinova L., Kuric I. Basic and Advanced Materials for Fused Deposition Modeling Rapid Prototyping Technology // *Manuf. and Ind. Eng.* 2012. Vol. 11 (1). P. 24–27.
12. Hill N., Hagh M. Deposition direction-dependent failure criteria for fused deposition modeling polycarbonate // *Rapid Prototyping Journal*. 2014. Vol. 20/3. P. 221–227. DOI: 10.1108/RPJ-04-2013-0039.
13. Goodridge R.D., Tuck C.J., Hague R.J.M. Laser sintering of polyamides and other polymers // *Progress in Materials Science*. 2012. Vol. 57. P. 229–267. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.04.001.
14. Kruth J.-P., Levy G., Klocke F., Childs T.H.C. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing // *Annals of the CIRP*. 2007. Vol. 56/2. P. 730–759. DOI: 10.1016/j.cirp.2007.10.004.
15. Process for the manufacture of polyamide 12 powder with a high melting point: pat. CA 2498712 C; publ. 15.06.10.
16. Use of a polyamide 12 for selective laser sintering: pat. EP 0911142 B1; publ. 03.08.05.
17. Method of selective laser sintering with improved materials: pat. US 7794647 B1; publ. 14.08.06.
18. Rocío Seltzera, Federico Martín de la Escalera, Javier Segurado. Effect of water conditioning on the fracture behavior of PA12 composites processed by selective laser sintering // *Materials Science and Engineering A*. 2011. Vol. 528. P. 6927–6933. DOI: 10.1016/j.msea.2011.05.045.
19. Schmid M., Amado A., Wegener K. Polymer Powders for Selective Laser Sintering (SLS) // 30th International Conference of the Polymer Processing Society, Cleveland, Ohio. 2014. DOI: 10.3929/ethz-a-010336188.
20. Shi Y., Li Z., Sun H., Huang S., Zeng F. Effect of the properties of the polymer materials on the quality of selective laser sintering parts // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. 2004. Vol. 218. No. 3. P. 247–252. DOI: 10.1177/146442070421800308.
21. Dietmar Drummer, Dominik Rietzel, Florian Kühnlein. Development of a characterization approach for the sintering behavior of new thermoplastics for selective laser sintering // *Physics Procedia*. 2010. No. 5. P. 533–542. DOI: 10.1016/j.phpro.2010.08.081.
22. Sewell N.T., Felstead M. et al. A study of the degradation of Duraform PA due to cyclic processing // *VRAP*. Leiria, Portugal. 2007. October, 17–22. P. 299–300.
23. Krassimir Dotchev, Wan Yusoff. Recycling of polyamide 12 based powders in the laser sintering process // *Rapid Prototyping Journal*. 2009. Vol. 15. P. 192–203. DOI: 10.1108/13552540910960299.