

## РАЗРАБОТКА «ЧЕРНИЛ» ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ЭКСТРУЗИОННЫХ МЕТОДОВ 3D-ПЕЧАТИ ВЯЗКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

А.А. Абрамов, М.К. Окишева, П.Ю. Цыганков, Н.В. Меньшутина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ул. Героев Панфиловцев, 20, Москва, Российская Федерация, 125480

E-mail: abramovandrey516@gmail.com, okisheva.m.k@muctr.ru, pavel.yur.tsygankov@gmail.com, chemcom@muctr.ru

*3D-печать является универсальным подходом к получению изделий заданной геометрии. Особый интерес представляют экструзионные методы 3D-печать «чернилами» на основе вязких материалов. Использование таких «чернил» позволяет реализовать процесс печати при низких температурах, варьировать их состав и получать изделия с заданной высокопористой структурой. Напечатанные с использованием вязких материалов изделия перспективны для медицины, фармацевтики и химической промышленности. В данной работе представлены этапы получения «чернил» на основе биополимера альгината натрия, проведены их комплексные реологические исследования и реализованы два метода 3D-печати вязкими материалами: прямая гелевая печать и печать с использованием гетерофазной системы. Разработаны два состава «чернил»: на основе чистого альгината натрия и на основе частично сшитого. Вязкость «чернил» на основе альгината натрия лежит в диапазоне от 0,8 до 118,6 Па·с для концентраций полимера 2-9 масс.%. Наиболее выраженными тиксотропными свойствами обладают материалы с концентрацией альгината натрия 2 масс.%. Показано, что чернила на основе альгината натрия могут быть использованы для реализации 3D-печати с использованием гетерофазной системы. В данном случае система выступает в качестве поддерживающего объема, препятствующего растеканию напечатанного изделия и позволяющего формировать 3х мерную структуру. Вязкость «чернил» на основе частично сшитого альгината натрия (2 масс.%) при концентрации хлорида кальция от 0,05 до 0,3 масс.% лежит в диапазоне от 1,8 до 1032,4 Па·с. Добавление сшивающего агента позволяет увеличить вязкость «чернил» и реализовать прямую гелевую 3D-печать без использования гетерофазной системы. Все полученные «чернила» характеризуются псевдопластичным типом течения – уменьшением вязкости с увеличением скорости сдвига.*

**Ключевые слова:** 3D-печать, альгинат натрия, реологические свойства, прямая гелевая печать, гетерофазная система

## DEVELOPMENT OF "INK" FOR EXTRUSION METHODS OF 3D PRINTING WITH VISCOUS MATERIALS

A.A. Abramov, M.K. Okisheva, P.Y. Tsygankov, N.V. Menshutina

The Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Mendeleev University of Chemical Technology or Russia, Geroev Panfilovtsev str., 20, Moscow, Russian Federation, 125047

E-mail: abramovandrey516@gmail.com, pavel.yur.tsygankov@gmail.com, okisheva.m.k@muctr.ru, chemcom@muctr.ru

*3D printing represents a versatile approach for fabricating products with desired geometries. Of particular interest are extrusion methods of 3D printing that utilize "inks" consisting of viscous materials. The utilization of such "inks" enables the printing process to be carried out at low temperatures, allows for compositional variations, and facilitates the production of products with highly porous structures. Products printed using viscous materials hold great promise in the*

*fields of medicine, pharmaceuticals, and the chemical industry. This paper outlines the stages involved in developing "inks" based on the biopolymer sodium alginate. Complex rheological studies were conducted on these "inks," and two methods of 3D printing with viscous materials were implemented: direct gel printing and printing using a heterophasic system. Two compositions of "inks" were formulated, one based on pure sodium alginate and the other based on partially crosslinked sodium alginate. The viscosity of the sodium alginate-based "ink" ranged from 0.8 to 118.6 Pa·s for polymer concentrations of 2-9 wt.%. Materials with a sodium alginate concentration of 2 wt.% exhibited the most pronounced thixotropic properties. It was demonstrated that sodium alginate-based "ink" can be effectively employed for 3D printing using a heterophasic system, where the system serves as a supportive volume, preventing the printed product from spreading and enabling the formation of a 3D structure. In the case of partially crosslinked sodium alginate-based "ink" (2 wt.%), the addition of a crosslinking agent resulted in a viscosity range of 1.8 to 1032.4 Pa·s for calcium chloride concentrations ranging from 0.05 to 0.3 wt.%. This crosslinking agent allowed for an increase in viscosity, facilitating direct gel 3D printing without the need for a heterophasic system. All the developed "inks" exhibited a pseudoplastic flow behavior, characterized by a decrease in viscosity with an increase in shear rate.*

**Key words:** 3D printing, sodium alginate, rheological properties, direct ink writing, heterophase system

**Для цитирования:**

Абрамов А.А., Окишева М.К., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. Разработка «чернил» для реализации экструзионных методов 3D-печати вязкими материалами. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 2. С. 74–82. DOI: 10.6060/RCJ.2022672.9.

**For citation:**

Abramov A.A., Okisheva M.K., Tsygankov P.Y., Menshutina N.V. Development of "ink" for extrusion methods of 3D printing with viscous materials. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 2. P. 74–82. DOI: 10.6060/RCJ.2022672.9.

## ВВЕДЕНИЕ

Аддитивное производство (3D-печать) представляет собой процесс изготовления изделий путем послойного формирования [1]. Одним из наиболее перспективных направлений исследований в области аддитивного производства является разработка 3D-печати вязкими «чернилами». Данный подход позволяет изготавливать изделия со сложной геометрией из вязких материалов, что открывает возможности для получения объектов с индивидуальными свойствами для медицины, фармацевтики и химической промышленности [2, 3].

Среди широкого разнообразия методов трехмерной печати вязкими материалами можно выделить экструзионные – методы печати, основанные на продавливании «чернил», в процессе которого происходит послойное формирование изделия [4, 5]. В настоящее время существует две технологии экструзионной печати вязкими материалами: прямая гелевая печать и 3D-печать с использованием гетерофазной системы. Прямая гелевая печать основана на экструзии «чернил» на поверхность рабочей области 3D-принтера. В свою очередь, 3D-печать с использованием гетерофазной системы основана на послойном формировании объекта в системе, состоящей из микрочастиц,

окруженных жидкой средой [6]. Гетерофазная система обеспечивает структурную поддержку изделия во время процесса 3D-печати [7].

Несмотря на преимущества, прямая гелевая печать имеет некоторые ограничения. Одной из основных проблем является необходимость подбора состава «чернил» с соответствующими реологическими свойствами. Вязкость, псевдопластичное поведение, тиксотропные свойства и предел текучести «чернил» необходимо тщательно контролировать, чтобы обеспечить беспрепятственную экструзию материала во время печати и поддержку трехмерной геометрии изделия после печати [8]. Кроме того, поскольку формирование изделия происходит в воздушной среде, прямая гелевая печать не позволяет получать изделия с нависающими частями, полыми структурами и разветвленной геометрией. Без соответствующей поддержки происходит деформация и последующее разрушение изделий в процессе печати [7]. Данные недостатки ограничивают области применения прямой гелевой печати.

3D-печать с использованием гетерофазной системы имеет следующие преимущества по сравнению с прямой гелевой печатью: сниженные требования к реологическим свойствам «чернил» [9, 10] и возможность получения изделий без ограничений

по геометрии [7, 11]. Данные преимущества обеспечиваются поддержкой изделия в процессе послойного формирования. Таким образом, 3D-печать с использованием гетерофазной системы является универсальным подходом к получению изделий со сложной геометрией из вязких материалов.

Наибольший интерес в качестве материала для реализации технологии прямой гелевой печати и 3D-печати с использованием гетерофазной системы представляет альгинат натрия. Добавление альгината натрия в растворы, содержащие низкие концентрации двух- или трехвалентных катионов металлов приводит к химическому гелеобразованию биополимера [12]. Таким образом, важным преимуществом использования растворов альгината натрия в качестве материала для реализации 3D-печати является возможность варьирования вязкостных характеристик путем изменения концентраций как самого природного полимера, так и сшивающих агентов.

Исследование реологических особенностей «чернил» на основе альгината натрия является необходимым для достижения требуемой точности конечного изделия, полученного с использованием процесса 3D-печати. В свою очередь не зависимо от используемой технологии экструзионных методов трехмерной печати составы «чернил» должны обладать псевдопластичным поведением для осуществления процесса экструзии и тиксотропными свойствами для формирования изделия [13, 14].

В данной работе представлено сравнение реологических особенностей «чернил» на основе альгината натрия для реализации экструзионных методов 3D-печати вязкими материалами: прямой гелевой печати и печати с использованием гетерофазной системы.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс получения «чернил» для реализации 3D-печати вязкими материалами включал: растворение заданного количества (2-9 масс.%) альгината натрия (CAS 9005-38-3, Sigma-Aldrich, США) в дистиллированной воде с использованием ротор-статорного гомогенизатора при 9000 об/мин в течение 5 мин; центрифугирование полученного раствора для образования гомогенной системы. Для повышения вязкости «чернил» были получены материалы на основе частично сшитого альгината натрия, методика получения которых включала: растворение заданного количества (0,05 - 0,30 масс.%) хлорида кальция (РусХим, Россия) в дистиллированной воде с использованием ротор-статорного гомогенизатора при 3000 об/мин в течение 2 мин;

растворение заданного количества (2 масс.%) альгината натрия в растворе хлорида кальция при 9000 об/мин в течение 5 мин; центрифугирование полученного раствора для образования гомогенной системы.

Комплексные реологические исследования полученных материалов проводились с использованием ротационного реометра AntonPaar SmartPave 102e (Австрия). Измерения были выполнены с помощью измерительного узла плоскость-конус с диаметром 50 мм при температуре 25 °С. Определение значения динамической вязкости «чернил» проводилось при постоянной минимальной скорости сдвига, равной 0,01 с<sup>-1</sup>. Для определения типа течения материалов проводилось испытание при постоянном увеличении скорости сдвига от 0,01 с<sup>-1</sup> до 100 с<sup>-1</sup>. Исследование тиксотропных свойств «чернил» проводилось при увеличении скорости сдвига от 0,01 с<sup>-1</sup> до 100 с<sup>-1</sup> и дальнейшем снижении скорости сдвига до начального значения.

Методика получения гетерофазной системы представлена в работе [15]. Желатин растворялся в растворе хлорида кальция при температуре 50 °С с последующим гелеобразованием при температуре 4 °С и диспергированием в растворе хлорида кальция при 9000 об/мин в течение 90 с. Полученный раствор подвергался многократному центрифугированию для удаления растворенного желатина. Полученные в результате многократной отмывки микрочастицы желатина использовались в качестве гетерофазной системы для реализации 3D-печати.

Процесс печати для сравнения двух технологий проводился с использованием разработанной установки, представленной в работе [16]. Параметры процесса печати: толщина слоя 0,6 мм, скорость движения сопла экструдера 6 мм/с, скорость движения поршня экструдера 0,01 мм/с, температура печати 20 °С.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены схемы реализации экструзионных методов 3D-печати вязкими материалами: прямая гелевая печать (рис. 1(а)) и печать с использованием гетерофазной системы (рис. 1(б)).

Технология прямой гелевой печати основана на экструзии вязких «чернил» через сопло экструдера в воздушную среду. Материалом для осуществления процесса прямой гелевой печати являются гидрогели на основе различных полимеров, которые могут экструдироваться с помощью пневматического давления [17], поршневого воздействия или шнека [18]. После нанесения на рабочую

платформу происходит отверждение «чернил» за счёт различных физико-химических процессов (золь-гель переход, полимеризация, химическое сшивание или ферментативная реакция) [14]. Особое внимание при реализации технологии прямой гелевой печати уделяется подбору состава «чернил» и их реологическим свойствам. Для обеспечения заданного качества конечного изделия и непрерывного потока материала во время процесса печати исследуются вязкоупругие свойства «чернил», в том числе псевдопластичное поведение, предел текучести, тиксотропные свойства [19].

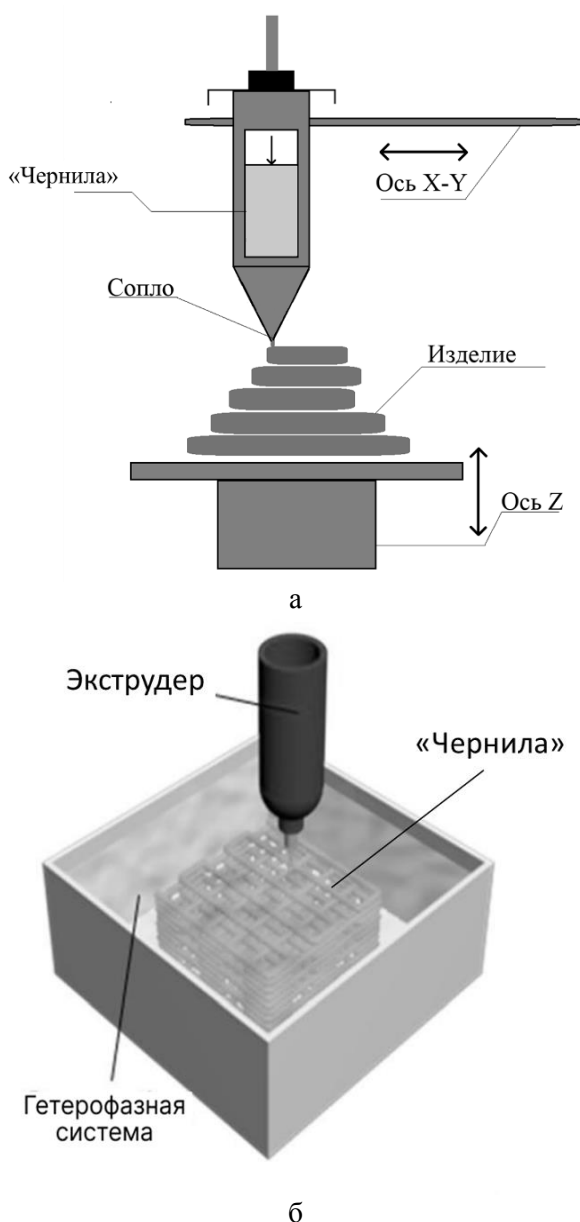


Рис. 1. Схема реализации процесса 3D-печати с использованием технологии прямой гелевой печати (а); Схема реализации процесса 3D-печати с использованием гетерофазной системы (б)

Основным отличием технологии 3D-печати с использованием гетерофазной системы от технологии прямой гелевой печати является наличие на рабочей платформе 3D-принтера объема, заполненного гетерофазной системой [20]. Формирование изделия происходит за счёт экструзии «чернил» непосредственно в гетерофазную систему, выполняющую поддерживающую функцию (рис. 2(б)).

Гетерофазная система образована микрочастицами, диспергированными в жидкой среде. Использование гетерофазной системы в качестве поддерживающей среды возможно благодаря псевдопластичному поведению и тиксотропным свойствам системы [21]. Данные реологические свойства обеспечивают беспрепятственное движение сопла экструдера и поддержку изделия в процессе 3D-печати. При этом состав гетерофазной системы может включать компоненты, обеспечивающие сшивку экструдированных «чернил» [11]. Таким образом, технология 3D-печати с использованием гетерофазной системы позволяет расширить спектр используемых материалов для экструзионной печати, включая «чернила» с низкой вязкостью.

С целью реализации рассмотренных экструзионных методов 3D-печати вязкими материалами были проведены исследования реологических свойств «чернил». В качестве полимера для приготовления «чернил» был выбран альгинат натрия.

#### *Исследование свойств «чернил» на основе альгината натрия*

Для исследования влияния концентрации альгината натрия на реологические свойства «чернил» исследовался диапазон от 2 до 9 масс.%. Растворы с концентрацией альгината натрия меньше 2 масс.% характеризуются низким значением вязкости, что затрудняет возможность их использования в процессе 3D-печати. У растворов с содержанием альгината натрия выше 9 масс.% наблюдается явление «срыва течения». Данное явление проявляется резким уменьшением значения вязкости с увеличением скорости сдвига при постоянном значении напряжения сдвига. Это объясняется разрывом адгезионных и когезионных связей.

По результатам исследования была выявлена зависимость вязкости «чернил» от концентрации альгината натрия, представленная в табл. 1.

Вязкость раствора альгината натрия определяется концентрацией полимера в растворе. Рост концентрации альгината натрия приводит к увеличению вязкости раствора, что обусловлено увеличением запутанных полимерных цепей. Однако авторами работы [22] было установлено, что вязкость «чернил» менее 1000 Па·с является недостаточной

для реализации технологии прямой гелевой печати. Наблюдается растекание напечатанного объема. При этом, использование растворов с вязкостью менее 1000 Па·с в качестве «чернил» возможно при реализации 3D-печати с использованием гетерофазной системы.

**Таблица 1**

**Зависимость вязкости «чернил» от концентрации альгината натрия**

Концентрация альгината натрия, масс. %	Вязкость, Па·с
2	0,8
3	1,8
4	5,7
5	8,1
6	24,6
7	44,8
8	67,1
9	118,6

Далее были проведены исследования тиксотропных свойств растворов альгината натрия. У материала, обладающего тиксотропными свойствами, при воздействии внешней нагрузки наблюдается уменьшение вязкости за счет разрушения структуры, а после снятия нагрузки происходит увеличение вязкости за счет частичного или полного восстановления. При реализации процесса трехмерной печати «чернила» подвержены сдвиговым напряжениям. Тиксотропные свойства являются одним из определяющих фактором при выборе «чернил» для реализации процесса 3D-печати.

Для исследования тиксотропных свойств были построены графики зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига (при увеличении и последующем уменьшении скорости сдвига) и определена площадь петли гистерезиса для каждого из исследуемых растворов. Площадь петли гистерезиса является количественной оценкой тиксотропных свойств – чем меньше площадь петли гистерезиса, тем лучше происходит восстановление структуры после снятия сдвиговых напряжений. Полученные данные представлены в табл. 2.

Из полученных результатов следует, что тиксотропные свойства лучше выражены у раствора с концентрацией 2 масс.%. Таким образом, данный материал использовался для получения «чернил» на основе частично сшитого альгината натрия и для реализации процесса 3D-печати с использованием гетерофазной системы.

*Исследование свойств «чернил» на основе частично сшитого альгината натрия*

С целью увеличения вязкости «чернил» была рассмотрена модификация состава путем ча-

стичной сшивки альгината натрия (концентрация 2 масс.%) с использованием низких концентраций хлорида кальция.

Для определения влияния концентрации сшивающего агента на реологических свойств «чернил» исследовались следующие концентрации хлорида кальция: 0 масс.%; 0,05 масс.%; 0,10 масс.%; 0,15 масс.%; 0,20 масс.%; 0,25 масс.%; 0,30 масс.%. По результатам исследования была определена вязкость «чернил» на основе частично сшитого альгината натрия (табл. 3).

**Таблица 2**

**Зависимость площади петли гистерезиса тиксотропии от концентрации альгината натрия**

Концентрация альгината натрия, масс. %	Площадь петли гистерезиса
2	9,5
3	133,7
4	176,5
5	487,3
6	2631,9
7	14868,1
8	20154,9
9	38606,3

**Таблица 3**

**Зависимость вязкости материалов на основе альгината натрия (2 масс.%) от концентрации хлорида кальция**

Концентрация хлорида кальция, масс. %	Вязкость, Па·с
0	0,8
0,05	1,8
0,10	69,6
0,15	850,4
0,20	1032,4
0,25	852,9
0,30	386,9

Повышение концентрации сшивающего агента приводит к формированию более вязкой системы. Раствор с концентрацией хлорида кальция 0,2 масс.% характеризуется наибольшей вязкостью. Дальнейшее увеличение концентрации хлорида кальция приводит к разделению фаз и образованием микрочастиц геля, что в свою очередь приводит к уменьшению вязкости.

Для количественной оценки тиксотропных свойств были получены кривые тиксотропии для каждого исследуемого состава «чернил» на основе частично сшитого альгината натрия. Зависимость площади петли гистерезиса тиксотропии от концентрации сшивающего агента представлена в табл. 4.

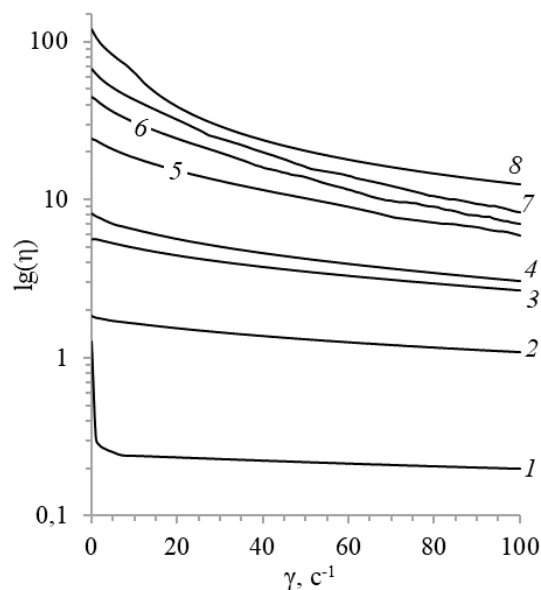
Таблица 4

Зависимость площади петли гистерезиса тиксотропии материалов на основе альгината натрия (концентрация 2 масс.%) от концентрации хлорида кальция

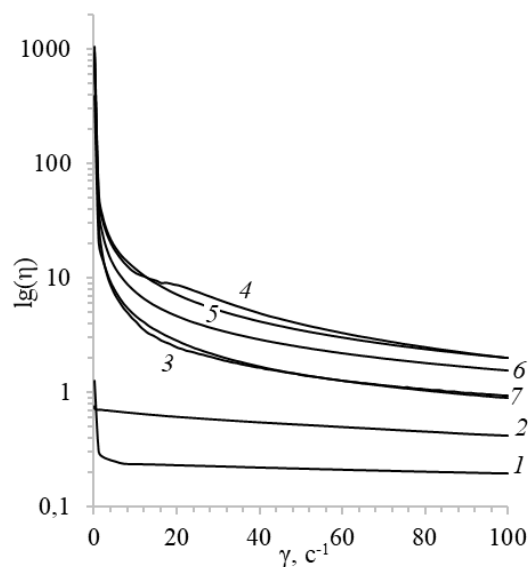
Концентрация хлорида кальция, масс.%	Площадь петли гистерезиса
0	9,5
0,05	89,9
0,10	410,3
0,15	4167,6
0,20	2374,2
0,25	610,4
0,30	325,1

Растворы с концентрацией хлорида кальция 0; 0,05; 0,10 масс.% характеризуются небольшим значением площади петли гистерезиса, что демонстрирует высокую способность к восстановлению вязкости. Однако вязкость данных материалов не позволяет производить послойное формирование трехмерного объекта в процессе прямой гелевой печати. Раствор с концентрацией хлорида кальция 0,15 масс.% характеризуется худшими тиксотропными свойствами среди исследуемых материалов, что также исключает возможность использования данного материала для реализации прямой гелевой печати. Материал на основе частично сшитого альгината натрия с содержанием 0,20 масс.% сшивающего агента характеризуется невысокой способностью к восстановлению, но в то же время при реализации трехмерной печати данный материал будет обеспечивать как беспрепятственный процесс экструзии раствора на рабочую область 3D-принтера, так и формирование трехмерного объекта без растекания материала. Как отмечалось выше при концентрации хлорида кальция 0,25 и 0,3 масс.% наблюдается разделение фаз, что не позволяет использовать данные материалы в качестве «чернил». Таким образом, материал на основе 2 масс.% альгината натрия с добавлением 0,2 масс.% хлорида кальция был выбран в качестве «чернил» для реализации прямой гелевой печати.

Одним из факторов, определяющих возможность использования растворов для получения изделий с помощью аддитивных технологий, является тип течения. Для реализации процесса трехмерной печати исходный материал должен характеризоваться псевдопластичным типом течения. На рис. 2 представлены зависимости вязкости от скорости сдвига для «чернил» на основе чистого и частично сшитого альгината натрия.



а



б

Рис. 2. (а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для «чернил» на основе чистого альгината натрия с концентрацией полимера: 1) 2 масс.%, 2) 3 масс.%, 3) 4 масс.%, 4) 5 масс.%, 5) 6 масс.%, 6) 7 масс.%, 7) 8 масс.%, 8) 9 масс.%; (б) Зависимость вязкости от скорости сдвига для «чернил» на основе частично сшитого альгината натрия (2 масс.%) с концентрацией хлорида кальция: 1) 0 масс.%, 2) 0,05 масс.%, 3) 0,10 масс.%, 4) 0,15 масс.%, 5) 0,20 масс.%, 6) 0,25 масс.%, 7) 0,25 масс.%, 8) 0,30 масс.%

Все исследуемые «чернила» на основе альгината натрия характеризуются уменьшением вязкости с ростом скорости сдвига (рис. 2(а)), что характерно для материалов с псевдопластичным типом течения. Это свойство определяется наличием длинных полимерных цепей и жесткостью гидратированных молекул. При низких скоростях сдвига

молекулы случайно ориентированы в объеме раствора, но при ее увеличении молекулы начинают ориентироваться параллельно относительно друг друга. Таким образом, при увеличении скорости сдвига вязкость уменьшается. Материалы на основе частично сшитого альгината натрия также демонстрируют уменьшение вязкости под действием сдвиговых напряжений (рис. 2(б)).

### РЕАЛИЗАЦИЯ ЭКСТРУЗИОННЫХ МЕТОДОВ 3D-ПЕЧАТИ ВЯЗКИМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННЫХ СОСТАВОВ

С целью исследования влияния технологии экструзионного метода 3D-печати и «чернил» на основе альгината натрия на реализацию процесса трехмерной печати были получены изделия сложной геометрии.

С использованием специализированного программного обеспечения RepetierHost была произведена подготовка управляющих команд для реализации процесса трехмерной печати. В качестве тестовой модели в системах автоматизированного проектирования была построена модель с размерами 20×20×3мм. Для оценки точности печати было задано заполнение внутренней структуры в виде сетки с плотностью 18% (рис. 3).

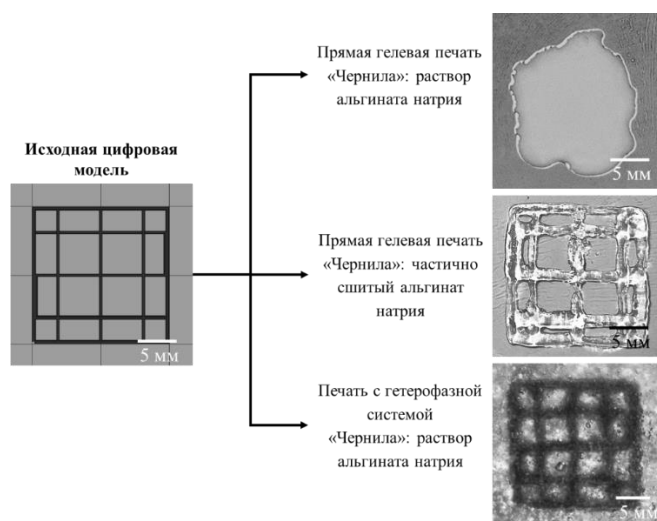


Рис. 3. Результат процесса 3D-печати с использованием двух технологий экструзионного метода и «чернил» на основе чистого или частично сшитого альгината натрия

При реализации технологии прямой гелевой печати с использованием «чернил» на основе 2 масс.% альгината натрия было установлено, что вязкость данного раствора является недостаточной для обеспечения послойного формирования трехмерного объекта. Использование в процессе прямой гелевой печати материалов на основе чистого

альгината натрия, обладающих большей вязкостью, не является возможным, поскольку тиксотропные свойства таких материалов не обеспечивают восстановление вязкости материала после снятия напряжений. Это приводит к расслоению трехмерного объекта в процессе послойного нанесения.

Таким образом, возможны следующие варианты реализации экструзионной 3D-печати вязкими материалами на основе альгината натрия. Первый вариант заключается в добавлении в состав «чернил» 0,2 масс.% хлорида кальция, что приводит к образованию частично сшитой структуры. Данный подход позволяет получать объекты сложной геометрии путем реализации технологии прямой гелевой печати. Однако, такой подход имеет недостатки, главный из которых заключается в необходимости подбора состава «чернил», обеспечивающего необходимую точность печати.

Второй вариант заключается в изменении технологии 3D-печати без изменения состава «чернил». В данном случае получение изделия сложной геометрии из «чернил» на основе 2 масс.% альгината натрия обеспечивается использованием гетерофазной системы. В данной работе в качестве гетерофазной системы использовались микрочастицы желатина в растворе хлорида кальция низкой концентрации. Такой состав гетерофазной системы позволяет осуществлять шивку «чернил» непосредственно в процессе послойного формирования объекта, а также позволяет получать изделия сложной геометрии за счет высокой вязкости гетерофазной системы, которая обеспечивает поддержку трехмерной структуры. Таким образом, 3D-печать с использованием гетерофазной системы позволяет упростить разработку состава «чернил» за счет снижения требования к реологическим свойствам, что делает данную технологию универсальной и расширяет области ее применения.

### ВЫВОДЫ

Для реализации реализации экструзионных методов 3D-печати вязкими материалами разработаны составы «чернил» на основе чистого и частично сшитого альгината натрия.

На основании проведенных комплексных реологических исследований растворов альгината натрия различной концентрации было установлено, что растворы альгината натрия не зависимо от концентрации обладают псевдопластичным поведением. Для всех анализируемых растворов были количественно определены тиксотропные

свойства и значения динамической вязкости. На основании полученных результатов установлено, что наилучшими тиксотропными свойствами обладает раствор с концентрацией 2 масс.%. Данный раствор характеризуется вязкостью 0,8 Па·с. Для получения «чернил» на основе частично сшитого альгината натрия использовались низкие концентрации сшивающего агента для достижения требуемых реологических характеристик. Реологические исследования частично сшитых растворов альгината натрия демонстрируют, что для реализации технологии прямой гелевой печати наиболее подходящим является раствор с концентрацией сшивающего агента 0,20 масс.%. Данный состав характеризуется псевдопластичным поведением, динамической вязкостью 1032,4 Па·с, наличием тиксотропных свойств. Это позволяет реализовывать процесс послойного нанесения материала на рабочую область 3D-принтера без растекания.

Реализованы две технологии экструзионного метода 3D-печати с использованием разработанных «чернил» на основе чистого и частично сшитого альгината натрия. Показано, что использование «чернил» с концентрацией альгината натрия 2 масс.% не позволяет получать изделия

сложной геометрии путем реализации прямой гелевой печати. Однако использование данного состава «чернил» в процессе 3D-печати с применением гетерофазной системы позволяет получать изделия без растекания и разрушения, что обуславливается наличием поддерживающей среды в процессе послойного формирования. С целью получения изделия сложной геометрии путем реализации технологии прямой гелевой печати была рассмотрена модификация состава «чернил», которая заключалась в добавлении низких концентраций сшивающего агента. Так, при использовании «чернил» на основе 2 масс.% альгината натрия и 0,2 масс.% хлорида кальция в процессе прямой гелевой печати было получено изделие сложной геометрии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ\_2022\_006.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Abdulhameed O., Al-Ahmari A., Ameen W., Mian S.H. Adv. Mech. Eng. 2019. V. 11. N 2. DOI: 10.1177/1687814018822880.
2. Kantaros A. Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. N 23. P. 14621. DOI: 10.3390/IJMS232314621.
3. Shahzad A., Lazoglu I. Compos. Part B Eng. 2021. V. 225. P. 109-149. DOI: 10.1016/J.COMPOSITESB.2021.109249.
4. Kirchmajer D.M., Gorkin R., In Het Panhuis M. J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. N 20. P. 4105–4117. DOI: 10.1039/C5TB00393H.
5. Zulfikri Taning A., Lee S., Somalu M.R., Muchtar A., Brandon N.P., Bapat S., Giehl C., Kohsakowski S., Paxton N., Smolan W., Böck T., Melchels F., Groll J., Jungst T. Biofabrication. 2017. V. 9. N 4. P. 44-78. DOI: 10.1088/1758-5090/AA8DD8.
6. Shiwarski D.J., Hudson A.R., Tashman J.W., Feinberg A.W. APL Bioeng. 2021. V. 5. N 1. P. 10904. DOI: 10.1063/5.0032777.
7. Hinton T.J., Jallerat Q., Palchesko R.N., Park J.H., Grodzicki M.S., Shue H.J., Ramadan M.H., Hudson A.R., Feinberg A.W. Sci. Adv. 2015. V. 1. N 9. P. 75-94. DOI: 10.1126/SCIADV.1500758.
8. del-Mazo-Barbara L., Ginebra M.P. J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. N 16. P. 18–33. DOI: 10.1016/J.JEURCERAM-SOC.2021.08.031.
9. Aronsson C., Jury M., Naeimipour S., Borojoni F.R., Christoffersson J., Lifwergren P., Mandenius C.F., Selegård R., Aili D. Biofabrication. 2020. V. 12. N 3. P. 035031. DOI: 10.1088/1758-5090/AB9490.

## REFERENCES

1. Abdulhameed O., Al-Ahmari A., Ameen W., Mian S.H. Adv. Mech. Eng. 2019. V. 11. N 2. DOI: 10.1177/1687814018822880.
2. Kantaros A. Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. N 23. P. 14621. DOI: 10.3390/IJMS232314621.
3. Shahzad A., Lazoglu I. Compos. Part B Eng. 2021. V. 225. P. 109-149. DOI: 10.1016/J.COMPOSITESB.2021.109249.
4. Kirchmajer D.M., Gorkin R., In Het Panhuis M. J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. N 20. P. 4105–4117. DOI: 10.1039/C5TB00393H.
5. Zulfikri Taning A., Lee S., Somalu M.R., Muchtar A., Brandon N.P., Bapat S., Giehl C., Kohsakowski S., Paxton N., Smolan W., Böck T., Melchels F., Groll J., Jungst T. Biofabrication. 2017. V. 9. N 4. P. 44-78. DOI: 10.1088/1758-5090/AA8DD8.
6. Shiwarski D.J., Hudson A.R., Tashman J.W., Feinberg A.W. APL Bioeng. 2021. V. 5. N 1. P. 10904. DOI: 10.1063/5.0032777.
7. Hinton T.J., Jallerat Q., Palchesko R.N., Park J.H., Grodzicki M.S., Shue H.J., Ramadan M.H., Hudson A.R., Feinberg A.W. Sci. Adv. 2015. V. 1. N 9. P. 75-94. DOI: 10.1126/SCIADV.1500758.
8. del-Mazo-Barbara L., Ginebra M.P. J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. N 16. P. 18–33. DOI: 10.1016/J.JEURCERAM-SOC.2021.08.031.
9. Aronsson C., Jury M., Naeimipour S., Borojoni F.R., Christoffersson J., Lifwergren P., Mandenius C.F., Selegård R., Aili D. Biofabrication. 2020. V. 12. N 3. P. 035031. DOI: 10.1088/1758-5090/AB9490.



10. Bordoni M., Karabulut E., Kuzmenko V., Fantini V., Pan-sarasa O., Cereda C., Gatenholm P. *Cells*. 2020. V. 9. N 3. P. 682. DOI: 10.3390/CELLS9030682.
11. Bessler N., Ogiemann D., Buchholz M.B., Santel A., Heidenreich J., Ahmmed R., Zaehres H., Brand-Saberi B. *HardwareX*. 2019. V. 6. DOI: 10.1016/j.ohx.2019.e00069.
12. Ahmad Raus R., Wan Nawawi W.M.F., Nasaruddin R.R. *Asian J. Pharm. Sci.* 2021. V. 16. N 3. P. 280–306. DOI: 10.1016/J.AJPS.2020.10.001.
13. Gao T., Gillispie G.J., Copus J.S., Kumar A.P.R., Seol Y.J., Atala A., Yoo J.J., Lee S.J. *Biofabrication*. 2018. V. 10. N 3. P. 034106. DOI: 10.1088/1758-5090/AACDC7.
14. Jungst T., Smolan W., Schacht K., Scheibel T., Groll J. *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 3. P. 1496–1539. DOI: 10.1021/ACS.CHEMREV.5B00303.
15. Окишева М.К., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю. Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 2. С. 88–90.
16. Цыганков П.Ю., Абрамов А.А., Меньшутина Н.В. Химическая промышленность сегодня. 2020. № 6. С. 52–57.
17. Melhem M.R., Park J., Knapp L., Reinkensmeyer L., Cvetkovic C., Flewellyn J., Lee M.K., Jensen T.W., Bashir R., Kong H., Schook L.B. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2017. V. 3. N 9. P. 1980–1987. DOI: 10.1021/ACSBBIOMATERIALS.6B00176.
18. Koh W.G., Revzin A., Pishko M. V. *Langmuir*. 2002. V. 18. N 7. P. 2459–2462. DOI: 10.1021/LA0115740.
19. Kim M.H., Lee Y.W., Jung W.K., Oh J., Nam S.Y. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2019. V. 98. P. 187–194. DOI: 10.1016/J.JMBBM.2019.06.014.
20. Lindsay C.D., Roth J.G., LeSavage B.L., Heilshorn S.C. *Acta Biomater.* 2019. V. 95. P. 225–235. DOI: 10.1016/J.ACTBIO.2019.05.014.
21. Maloney E., Clark C., Sivakumar H., Yoo K., Aleman J., Rajan S.A.P., Forsythe S., Mazzocchi A., Laxton A.W., Tatter S.B., Strowd R.E., Votanopoulos K.I., Skardal A. *Micromachines*. 2020. V. 11. N 2. P. 208. DOI: 10.3390/MI11020208.
22. Menshutina N., Abramov A., Tsygankov P., Lovskaya D. *Gels*. 2021. V. 7. N 3. P. 92. DOI: 10.3390/GELS7030092.
10. Bordoni M., Karabulut E., Kuzmenko V., Fantini V., Pan-sarasa O., Cereda C., Gatenholm P. *Cells*. 2020. V. 9. N 3. P. 682. DOI: 10.3390/CELLS9030682.
11. Bessler N., Ogiemann D., Buchholz M.B., Santel A., Heidenreich J., Ahmmed R., Zaehres H., Brand-Saberi B. *HardwareX*. 2019. V. 6. DOI: 10.1016/j.ohx.2019.e00069.
12. Ahmad Raus R., Wan Nawawi W.M.F., Nasaruddin R.R. *Asian J. Pharm. Sci.* 2021. V. 16. N 3. P. 280–306. DOI: 10.1016/J.AJPS.2020.10.001.
13. Gao T., Gillispie G.J., Copus J.S., Kumar A.P.R., Seol Y.J., Atala A., Yoo J.J., Lee S.J. *Biofabrication*. 2018. V. 10. N 3. P. 034106. DOI: 10.1088/1758-5090/AACDC7.
14. Jungst T., Smolan W., Schacht K., Scheibel T., Groll J. *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 3. P. 1496–1539. DOI: 10.1021/ACS.CHEMREV.5B00303.
15. Okisheva M.K., Abramov A.A., Tsygankov P.Y. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii*. 2022. V. 36. N 2. P. 88–90 (in Russian).
16. Tsygankov P.Yu., Abramov A.A., Menshutina N.V. *Himicheskaya promyshlennost' segodnya*. 2020. N 6. P. 52–57 (in Russian).
17. Melhem M.R., Park J., Knapp L., Reinkensmeyer L., Cvetkovic C., Flewellyn J., Lee M.K., Jensen T.W., Bashir R., Kong H., Schook L.B. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2017. V. 3. N 9. P. 1980–1987. DOI: 10.1021/ACSBBIOMATERIALS.6B00176.
18. Koh W.G., Revzin A., Pishko M. V. *Langmuir*. 2002. V. 18. N 7. P. 2459–2462. DOI: 10.1021/LA0115740.
19. Kim M.H., Lee Y.W., Jung W.K., Oh J., Nam S.Y. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2019. V. 98. P. 187–194. DOI: 10.1016/J.JMBBM.2019.06.014.
20. Lindsay C.D., Roth J.G., LeSavage B.L., Heilshorn S.C. *Acta Biomater.* 2019. V. 95. P. 225–235. DOI: 10.1016/J.ACTBIO.2019.05.014.
21. Maloney E., Clark C., Sivakumar H., Yoo K., Aleman J., Rajan S.A.P., Forsythe S., Mazzocchi A., Laxton A.W., Tatter S.B., Strowd R.E., Votanopoulos K.I., Skardal A. *Micromachines*. 2020. V. 11. N 2. P. 208. DOI: 10.3390/MI11020208.
22. Menshutina N., Abramov A., Tsygankov P., Lovskaya D. *Gels*. 2021. V. 7. N 3. P. 92. DOI: 10.3390/GELS7030092.

Поступила в редакцию 13.03.23  
Принята к опубликованию 22.05.23

Received 13.03.23  
Accepted 22.05.23