



ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЙ
МЕГАПОЛИС

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ



Инженерный класс

В МОСКОВСКОЙ ШКОЛЕ

ИНЖЕНЕРНО-ХИМИЧЕСКОЕ
НАПРАВЛЕНИЕ И
КУРЧАТОВСКИЕ КЛАССЫ

ПРАКТИЧЕСКИЙ ЭТАП



МОСКВА
2025





ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЙ
МЕГАПОЛИС

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ РАЗРАБОТАНЫ:

Преподавателями РХТУ им. Д. И. Менделеева:

1. О. А. Василенко – доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;
2. Ф. А. Колоколов – доцент кафедры неорганической химии;
3. А. Н. Морозов – доцент кафедры физической химии;
4. А. Д. Шумакова – ассистент кафедры инженерного проектирования технологического оборудования.

В предлагаемом методическом пособии представлены основные разделы химической кинетики (Часть 1. Практикум по физической химии) и основные разделы 3D-моделирования на этапе выбора материалов для реализации технологии послойного наплавления (Часть 2. Технология современного производства), освоение которых поможет учащимся профильных инженерных классов качественно подготовиться к сдаче практической части Конкурса.

В пособии рассматриваются следующие разделы: «Основы химической кинетики», «Выбор материалов для 3D-печати» «Обобщённый план конкурсных материалов для проведения практического этапа Конкурса “Интеллектуальный мегаполис. Потенциал”», «Демонстрационный вариант практического этапа Конкурса», «Рекомендации по выполнению задания», «Критерии оценивания».

В конце пособия представлен список используемой и рекомендуемой литературы для подготовки к практическому этапу Конкурса.

Настоящее методическое пособие рекомендовано, в первую очередь, учителям профильных инженерных химических классов для базовой подготовки учащихся к прохождению практического этапа Конкурса. Пособие будет полезно также и самим учащимся для повторения и закрепления пройденного материала.

Введение

Практический этап Конкурса проводится в дистанционном формате на базе МЦКО. При выполнении работы обеспечивается строгое соблюдение порядка организации и проведения Конкурса. На выполнение заданий практического этапа Конкурса отводится 90 минут.

Задания практического этапа Конкурса разработаны преподавателями РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Индивидуальный вариант участника выдается во время проведения практического этапа Конкурса из базы конкурсных заданий.

Индивидуальный вариант участника включает шесть заданий, базирующихся на содержании элективного курса «Практикум по физической химии» и «Технология современного производства».

Задание считается выполненным, если ответ участника совпал с эталоном. Каждое задание оценивается от 0 до 10 баллов. Максимальный балл за выполнение заданий 60 баллов. Для получения максимального балла на практическом этапе необходимо правильно выполнить все шесть заданий.

При проведении практического этапа в дистанционном формате используется технология прокторинга. Участникам необходимо иметь компьютер (ПК или ноутбук; прохождение диагностики на мобильных устройствах - невозможно) с выходом в Интернет, веб-камерой и микрофоном, а также смартфон (или планшет) со стабильным Интернетом и приложением для считывания QR-кодов. Требуется предварительная настройка оборудования: https://im.mcko.ru/docs/Инструкция_для_участника_конкурса_Интеллектуальный_мегаполис_Потенциал.pdf. Браузер разрешается использовать только для прохождения заданий этапа и процедуры прокторинга, категорически запрещено пользоваться веб-поиском.

Участникам будут предоставлены экспериментальные данные, снятые с установки, представленные в виде таблицы.

Во время экзамена разрешается пользоваться непрограммируемым калькулятором, периодической системой химических элементов Менделеева (таблица Менделеева), таблицей растворимости, при построении графиков – программой Microsoft Excel.

Часть 1. Начальные сведения о химической кинетике

Раздел науки, занимающийся изучением скорости химических реакций, а также факторов, влияющих на неё, называется *химической кинетикой*.

Что же такое скорость химической реакции и какие факторы оказывают на неё влияние? Понятие скорости любого процесса, – будь то линейное движение (линейная скорость), вращение (угловая скорость) или даже скорость чтения, – связано с понятием времени. Скорость в любом случае трактуется как *некоторое изменение* (расстояние, пройденное телом, количество совершённых им оборотов, или количество прочтенных слов), *произошедшее за строго определённый временной интервал*.

В химической кинетике в качестве такого изменения, фиксируемого за единицу времени (секунда, минута, час), используется изменение концентрации веществ, участвующих в химической реакции. При этом не так важно, наблюдаем ли мы за тем, как меняется концентрация какого-либо *исходного* вещества, или фиксируем изменение концентрации одного из *продуктов* реакции. И тогда скорость химической реакции численно равна изменению концентрации какого-либо вещества-участника реакции, произошедшее за данный отрезок времени:

$$\bar{W} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1)$$

Знак « $\pm$ » присутствует в уравнении потому, что численное значение скорости имеет *разный* знак в зависимости от того, изменение концентрации *какого из веществ* мы фиксируем: если это одно из *исходных* веществ (в общем и простейшем случае, любое из них), то в формуле (1) стоит минус. Это сделано лишь для того, чтобы число, выражающее скорость, не получилось отрицательным. Для продуктов в данной формуле, конечно же, стоит плюс.

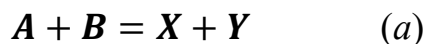
Черта над буквенным обозначением скорости означает, что мы рассчитываем так называемую *среднюю скорость* реакции. Понять, что это такое легко, достаточно применить простую аналогию с линейной скоростью. Предположим, что Вы едете на автомобиле из Москвы в Краснодар (расстояние между ними 1347 км) и прибываете в конечный пункт через 19 часов. Тогда скорость, с которой двигался Ваш автомобиль, будет равна $1346 \text{ (км)} : 19 \text{ (ч)} = 70.9 \text{ км/ч}$. Но ведь в пути Вы замедлялись до скорости, скажем, 40 км/ч , предписанной дорожными знаками, а иногда Ваш автомобиль и вовсе стоял, т.е. имел нулевую скорость. Поэтому скорость 70.9 км/ч – это и есть средняя скорость автомобиля. В этом смысле можно говорить еще об одном виде скорости – *мгновенной* или *моментальной* скорости, т.е. скорости, которую имеет движущийся объект в данный *момент* времени. Она может быть как меньше, так и больше среднего значения скорости. В химической кинетике подобную скорость реакции называют *истинной*, но мы не будем о ней говорить. Следует понимать, что приведённая аналогия справедлива лишь в умеренной степени,

так как реакция не может останавливаться или *временно* замедляться или увеличиваться (без каких-либо внешних воздействий) – скорость реакции, протекающей без изменения условий её протекания (температура, давление, концентрация реагентов, присутствие катализаторов или ингибиторов) в течение её протекания, может лишь уменьшаться или быть постоянной. Первое происходит гораздо чаще.

Из сказанного следует важный вывод: скорость реакции следует рассматривать только *при постоянстве всех внешних параметров её протекания*. Стоит увеличить или уменьшить температуру, и реакция, соответственно, непременно ускорится или замедлится.

Разумеется, существует один параметр, который неизбежно изменяется в ходе реакции – это концентрации участников реакции. Именно этот параметр (наряду с другими, о которых поговорим ниже) определяет скорость реакции.

Представим простейшую реакцию:



Её скорость, в соответствии с (1), можно записать так:

$$\bar{W} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{\Delta C_X}{\Delta t} = \frac{\Delta C_Y}{\Delta t} \quad (2)$$

Существует неперенное условие для того, чтобы реакция (точнее, её так называемый элементарный акт) произошла – частицы **A** и **B** должны столкнуться. Поскольку для приведённой реакции в столкновении участвуют две частицы, то такая реакция называется *бимолекулярной*. Если бы их было три, как в таком процессе: $D + 2E = X + Z$, то такую реакцию следует называть уже тримолекулярной. Реакция разложения вещества: $D = Y + Z$ является *мономолекулярной*. Если же разложение происходит в соответствии с другим уравнением: $2D = Y + Z$, то такая реакция также является бимолекулярной.

Только что мы разобрали такое понятие, как *молекулярность* реакции, которая является важной описательной кинетической (скоростной) характеристикой реакции.

Следует иметь в виду, что молекулярность реакции может принимать лишь три значения: 1, 2 и 3. По понятным соображениям, нулевая молекулярность не имеет никакого смысла, как и дробное её значение, а молекулярность выше трёх – крайне редкое явление. В самом деле, трудно представить себе случайное столкновение сразу четырёх молекул.

Может возникнуть вопрос, а как идут реакции, для которых сумма коэффициентов при исходных веществах превышает три, ведь таких реакций огромное количество? Ответ прост – эти реакции идут не в одну, а в две, три или большее количество элементарных стадий (столкновений), каждая из которых имеет молекулярность 1, 2 или 3. При этом ничто не мешает рассчитать среднюю общую скорость всей реакции по уравнению (1), поскольку оно никак не учитывает количество стадий, их молекулярность и проч., а учитывает

лишь суммарное изменение концентрации, скажем, одного из исходных веществ.

От чего же зависит скорость реакции? Рассмотрим два случая для бимолекулярной реакции (а) (рис. 1).

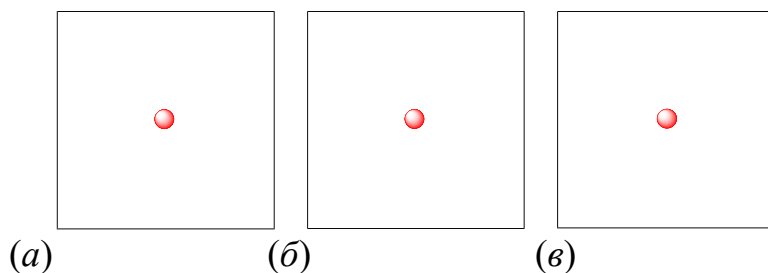


Рис. 1. Влияние концентрации на скорость реакции.

Возьмём некий элементарный объём (ограничен прямоугольником) и разместим в нём по одной молекуле реагентов **A** и **B**.

Случай (а). При столкновении молекул **A** и **B** произойдёт химическая реакция, в результате которой образуется некий продукт (на рисунке не показан). Увеличим количество реагента **A** вдвое (случай (б)). Теперь вероятность столкновения (элементарного акта реакции) увеличилась также вдвое. Двукратное увеличение концентрации реагента **A** во *всём* объёме реакционной смеси, который представляет собой сумму большого количества элементарных объёмов, подобных тому, что представлен на рис. 1(а), приведёт к увеличению количества столкновений *во всём объёме* также вдвое, а это означает, что за единицу времени элементарных актов (акт = столкновение + реакция), станет в два раза больше, т.е. скорость реакции увеличится вдвое.

Теперь увеличим (также вдвое) концентрацию второго реагента **B**. Это в свою очередь приведёт к дополнительному увеличению столкновений и скорости реакции вдвое по сравнению с ситуацией (б), или вчетверо – по сравнению с ситуацией (а). Отсюда становится ясно, что скорость химической реакции пропорциональна концентрации каждого из веществ, участвующих в ней, или, говоря иначе, *скорость реакции должна быть пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*.

$$W = k[A][B] \text{ или } W = kC_A C_B \quad (3)$$

Полученное уравнение является *основным кинетическим уравнением*, а формулировка, приведённая выше – *основным постулатом химической кинетики*, известным также как *закон действующих масс*.

Сразу же отметим, что приведённая запись кинетического уравнения и постулата справедлива лишь для реакции (а), уравнение которой приведено выше. Для других приведённых выше реакций:



уравнения должны быть записаны иначе, а именно:

$$W = k[D][E]^2 \quad \text{и} \quad W = k[D]^2$$

или

$$W = kC_D C_E^2 \quad \text{и} \quad W = kC_D^2 \quad (4), (5)$$

И тогда обобщённая формулировка основного постулата химической кинетики выглядит следующим образом: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях (называемых *частным порядком* реакции по данному веществу). Сумма этих коэффициентов называется *общим порядком реакции*.

$$W = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \cdot \dots \quad \text{или} \quad W = k \sum C_i^{n_i} \quad (6)$$

Не следует думать, что общий порядок реакции и её молекулярность совпадают. Это, конечно, случается, но не так часто, поскольку большинство реакций идут по сложному механизму, включающему несколько стадий, каждая из которых имеет свой общий (и всегда целый) порядок и свою молекулярность, причём последние остаются неизвестными до тех пор, пока сам механизм реакции не изучен подробно; а это не всегда простая задача. Сложный механизм множества реакций приводит к разнообразию частных (а следовательно, общих) порядков, которые могут быть не только целыми, но и дробными, нулевыми и даже отрицательными! Общий порядок реакции также не бывает больше трёх, да и он встречается не так часто.

В каждом из указанных уравнений присутствует коэффициент пропорциональности между скоростью реакции и произведением концентраций. Это константа k , которую называют *константой скорости химической реакции*. Чтобы понять её физический смысл, необходимо представить себе момент реакции (именно момент, мгновение!), когда концентрации всех исходных веществ равны 1 моль/л. Независимо от молекулярности и порядка реакции, подстановка данной концентрации в любое из представленных выше кинетических уравнений (даже для дробных или нулевых порядков) даст простой и одинаковый результат:

$$W = k$$

Таким образом, константа скорости химической реакции есть не что иное, как её скорость при единичной концентрации всех реагирующих (исходных!) веществ. Она не зависит от концентраций веществ в текущий момент времени, не зависит от того, в какой момент времени мы её измеряем, но зависит от природы реагирующих веществ и от температуры проведения реакции. Это очень важная скоростная характеристика любой реакции. Например, если при некоторой температуре она равна, скажем, 10^{-8} мин^{-1} , то реакция идет

крайне медленно, а если константа скорости же принимает значения тысяч, миллионов и даже больше – реакция считается быстрой.

Ещё одной характеристикой, дающей представление о скорости реакции, является так называемое время полупревращения, которое равно тому промежутку времени, за который концентрация реагирующего вещества уменьшается ровно вдвое. Этот параметр, как и константа скорости, также не зависит от концентрации веществ и от момента времени (точнее отрезка времени), на котором мы его экспериментально определяем.

Итак, мы познакомились с тремя важнейшими кинетическими характеристиками реакции: молекулярностью, порядком (частным и общим) и временем полупревращения. Зададимся вопросом, а является ли сама скорость реакции её кинетической характеристикой?

Как ни странно, но нет! Разберёмся, почему.

Исходя из записи постулата химической кинетики и общих соображений ясно, что в процессе протекания реакции её реагенты расходуются, то есть их концентрация постоянно уменьшается, а раз так, то в соответствии с любым из уравнений (3–5) скорость реакции будет постоянно уменьшаться во времени.

Покажем это по-другому. На рис. 2 показана зависимость концентрации одного из исходных веществ (любого из них) от времени протекания реакции. Исходная концентрация в момент времени, соответствующая старту реакции, обозначена как C_0 .

Разберёмся, для начала, почему кривая имеет вид асимптоты? В начале реакции концентрации реагирующих веществ велики, а значит, велика и скорость реакции по постулату кинетики. А скорость – ни что иное, как изменение концентрации реагентов в единицу времени, значит, чем она выше, тем быстрее меняется концентрация веществ. При низких концентрациях реакция замедляется и за тот же промежуток времени изменение концентрации будет меньше.

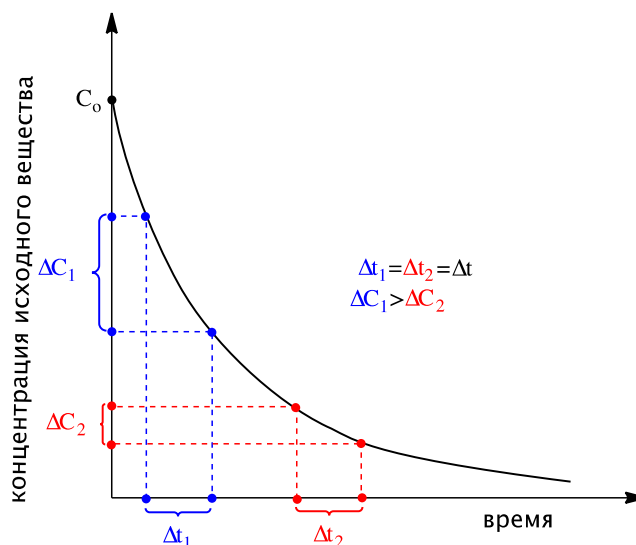


Рис. 2. Зависимость концентрации исходного вещества от времени (первый порядок)

Это же показано на графике. Отрезки времени в начале реакции (обозначены синим цветом) и в её условной середине (красный) одинаковы, как это можно видеть на рисунке. Но изменения концентраций за эти два одинаковых промежутка времени различны. Средние скорости на этих промежутках таковы:

$$\bar{W}_1 = \frac{\Delta C_1}{\Delta t} \quad \bar{W}_2 = \frac{\Delta C_2}{\Delta t} \quad \Delta C_1 > \Delta C_2 \quad \text{тогда} \quad \bar{W}_1 > \bar{W}_2$$

Таким образом, скорость реакции не постоянна в разные моменты времени, а посему не может являться её кинетической характеристикой. В какой-то степени исключение здесь составляют реакции нулевого порядка, о которых мы пока не говорили.

При нулевом порядке скорость реакции может быть записана так:

$$W = kC^0 = k \cdot 1 = k \quad (7)$$

В уравнении отсутствует концентрация, и тогда независимо от того, какое конкретное значение она принимает в данный момент времени, скорость её изменения будет одинакова и равна константе скорости на всём временном промежутке протекания реакции.

Это находит отражение на графике зависимости концентрации исходного вещества от времени (рис. 3).

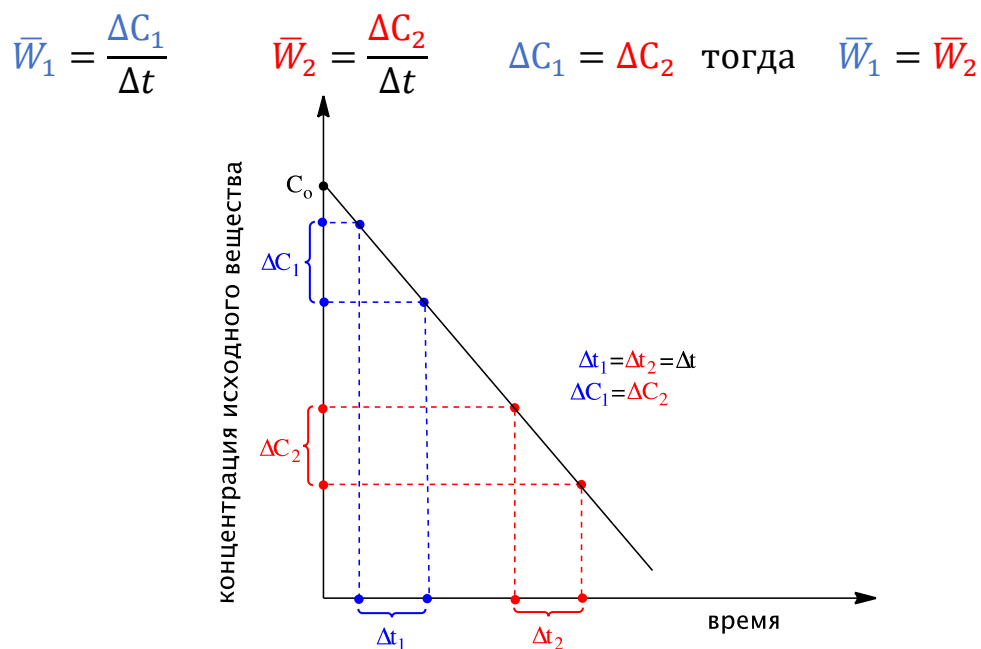
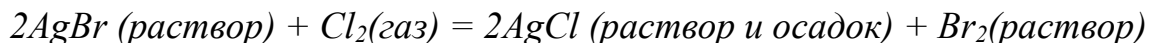


Рис. 3. Зависимость концентрации исходного вещества от времени

Реакции нулевого порядка – относительно редкое явление. В качестве примера такой реакции можно рассмотреть реакцию замещения брома на

хлор, идущую при пропускании газообразного хлора через насыщенный раствор бромида серебра, содержащий также вторую фазу – малорастворимый бромид серебра.



Другой пример – аналогичная реакция гидроксида кальция с CO_2 , идущая при пропускании углекислого газа через насыщенный раствор извести, содержащий в виде осадка вторую фазу – нерастворённый кристаллический гидроксид кальция, находящийся на дне сосуда.



Рассмотрим первую реакцию. Бромид серебра чрезвычайно плохо растворим в воде, но это не имеет значения – в растворе $AgBr$ присутствует в количестве, соответствующем его растворимости при данной температуре, что делает раствор насыщенным по отношению к данному веществу. (Кстати, степень диссоциации бромида серебра в растворе будет близка к 100% именно из-за его малой концентрации – это следствие зависимости степени диссоциации электролита от концентрации; чем меньше концентрация, тем выше степень диссоциации.) Скорость такой реакции запишется в соответствии с (3):

$$W = k[AgBr][Cl_2]$$

При введении первой порции газообразного хлора в раствор бромида серебра часть его расходуется, и тогда концентрация последнего в растворе уменьшится, но лишь на короткий промежуток времени, поскольку в соответствии с принципом Ле-Шателье небольшая порция бромида серебра, находящегося в системе в виде кристаллов, тут же растворится и восполнит убыль концентрации данной соли. Этот процесс повторится при введении следующей порции хлора. Таким образом, при протекании данной реакции концентрация $AgBr$ в растворе будет постоянной! И тогда её можно обозначить некой константой $const$. Тогда уравнение запишется следующим образом:

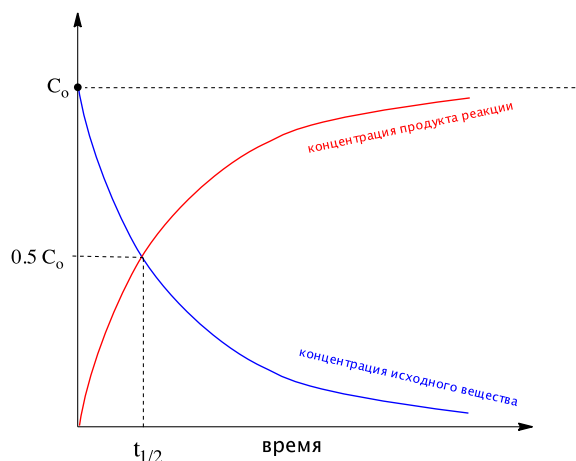
$$W = k \cdot const \cdot [Cl_2] = k' \cdot [Cl_2]$$

Нетрудно заметить, что теперь концентрация бромида серебра (математически «объединённая» с константой скорости) не входит в уравнение, а значит, она никак не влияет на общую скорость данной реакции. А это в свою очередь означает, что частный порядок реакции по бромиду серебра равен нулю.

Более аккуратное рассмотрение этой реакции требует учёта одного важного обстоятельства – увеличение концентрации хлорида серебра в растворе,

непрерывно скажется на растворимости бромида серебра, образующего твёрдую фазу, и несколько снизит её. Однако это не изменит того факта, что при проведении реакции раствор будет оставаться постоянно насыщенным по отношению к *обеим* солям.

Следует отметить, представленные на рис. 2 и рис. 3 зависимости концентрации вещества от времени протекания реакции называются *кинетическими кривыми* и также являются важными кинетическими характеристиками реакции (разумеется, если они актуализованы числовыми значениями времени и концентрациями на осях абсциссы и ординаты). Подобные же кривые можно получить и для продуктов реакции (рис. 4); они также отражают протекание химического процесса и являются его кинетической характеристикой.



Еще одной важной кинетической характеристикой, являются уравнения, описывающие конкретные кинетические кривые для данной реакции. Они называются кинетическими уравнениями и имеют общий вид для каждого порядка реакции. Кинетические уравнения связывают следующие параметры: константу скорости, время и концентрации реагирующих веществ – начальную и текущую.

$$k = \frac{1}{t} \cdot (C_o - C_t) \quad (8)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C_t} \quad (9)$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_o} \right) \quad (10)$$

Уравнения (8), (9) и (10) даны соответственно для реакций нулевого, первого и второго порядков, причём в последнем случае необходимо соблюдение следующего условия: либо уравнение реакции записывается как **2A =**

продукты , либо исходные концентрации веществ в уравнении реакции (*a*) численно равны между собой; также как и текущие их концентрации в любой произвольный момент времени (если исходные концентрации *A* и *B* не одинаковы, то уравнение имеет другой вид.)

Порядок реакции, как общий, так и частный, является формальным параметром и не имеет строгого физического смысла. Однако есть простой способ наглядно объяснить, что это такое и в чём всё же заключается его смысл.

Рассмотрим несколько реакций:



Запишем кинетические уравнения для каждой из реакций и рассмотрим, как изменение концентрации одного из веществ влияет на общую скорость реакции при разных частных порядках по данному веществу.

Реакция (б): $W = k[A]^1$ или $W = k[A]$, что то же самое: порядок этой реакции равен единице. Если увеличить концентрацию *A* в 3 раза, то и скорость увеличится в 3 раза, что легко можно видеть по самому основному кинетическому уравнению.

Реакция (в): $W = k[A]^2$. Порядок этой реакции равен двум. Если концентрацию *A* также увеличить в 3 раза, то скорость увеличится уже в $3^2 = 9$ раз!

Для реакции нулевого порядка уравнение выглядит так:

$$W = k[A]^0 = k * 1 = k$$

Если теперь изменить концентрацию вещества *A* в те же три раза, то со скоростью данной реакции уже ничего не произойдёт – она останется прежней. Вот что означает нулевой порядок.

Таким образом, порядок реакции всё же имеет определённый смысл – он показывает, *насколько существенно изменение концентрации данного исходного вещества оказывает влияние на общую скорость всей реакции.*

Сравнить графические зависимости концентрации исходного вещества (*C₁*) от времени (*t*) для трёх упомянутых случаев можно по рис. 5. Как видно кривые для реакций первого и второго порядков имеют сходную форму, но для первого порядка асимптот имеет более крутой наклон, что обусловлено чисто математически.

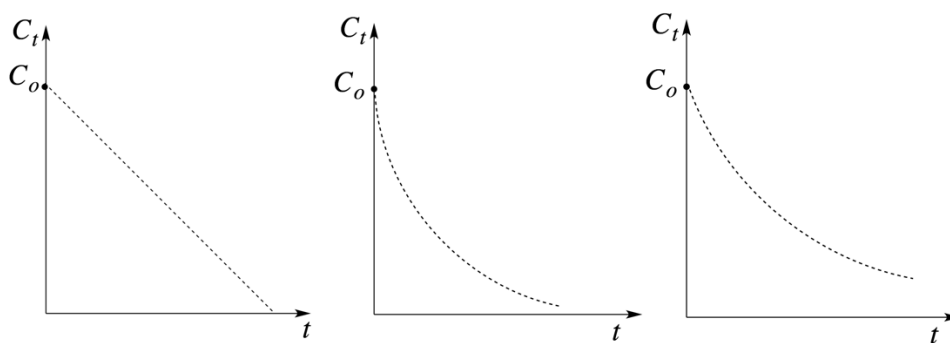
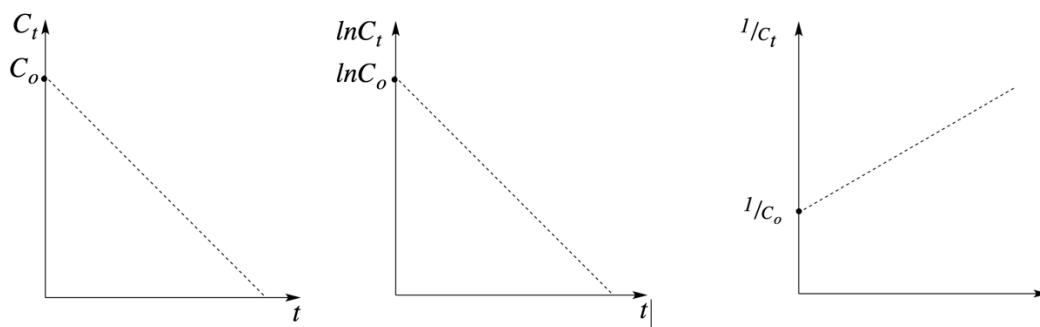


График зависимости концентрации исходного вещества для нулевого порядка – это нисходящая прямая линия. Однако графические зависимости для первого и второго порядков можно также превратить в прямые, если в качестве ординаты взять соответствующую функцию из уравнений (9–10), приведённых выше, то есть на ординате необходимо отложить не концентрацию, а её функцию: $\ln C_t$ для реакции первого порядка, и $1/C_t$ (так называемая *обратная концентрация*) – для второго (рис. 6).



Как уже указывалось, графические зависимости, показанные на рис. 2 и рис. 5, называются кинетическими кривыми. Именно по ним можно определить *истинную (мгновенную) скорость* реакции в любой момент времени, построив касательную к графику (для реакций первого или второго порядка) в точке, соответствующей времени t , и *определив тангенс её наклона к оси времени*.

Графические зависимости, показанные на рис. 6, называются линейными анаморфозами кинетических уравнений и служат в качестве основы экспериментального метода определения порядка реакции, который так и называется – графический метод определения порядка реакции.

Его суть в следующем: необходимо накопить экспериментальный материал, а именно определить концентрацию одного из веществ (того, частный

порядок по которому мы определяем) в разные моменты времени, получив массив данных, представляющих собой пары значений «концентрация–время»: $C(t_1)$, $C(t_2)$, $C(t_3)$, $C(t_4)$, ... Затем следует построить три (или более) графика в координатах, указанных на рис. 6. Тот случай, где точки будут укладываться на прямую, укажет нам на порядок реакции. Скажем, если к прямой наиболее близок график, полученный для зависимости от времени *логарифма концентрации* исходного вещества, то порядок первый!

Другой метод, аналитический, использует те же экспериментальные данные, но в этом случае, необходимо подставить каждую пару таких данных из них (время и соответствующую ему концентрацию) в каждое из кинетических уравнений (8–10), приведённых выше для разных порядков реакции. Формула, которая даёт одинаковые (или почти одинаковые) числовые значения константы, укажет на порядок реакции.

Во всех уравнениях, кроме (1), отсутствует штрих над обозначением скорости. Это означает, что все они даны не для *средней*, а для *мгновенной* скорости, т.е. скорости в данный момент времени. Это не должно вызывать затруднений в понимании, так как во всех указанных уравнениях присутствуют сиюминутные, мгновенные концентрации и само время, а не его интервал.

Часть 2. Виды пластиков для реализации технологии послойного наплавления (Fused deposition modeling - FDM) 3D-печати

С каждым годом 3D-печать становится более популярна и доступна. Выбрать пластик для 3D-принтера очень важно, особенно когда перед Вами стоит цель напечатать функциональную модель с определенными свойствами. При этом важно понимать, сможет ли конкретный принтер работать с выбранным пластиком. Инженерные пластики (из которых печатаются изделия годные к эксплуатации), например, требуют определённых условий для успешной печати, а модели, напечатанные из декоративных пластиков, должны сохранять свою красоту длительное время.

Прежде чем приступить к печати модели (инженерной, функциональной или декоративной) необходимо четко определить её свойства – прочность, состояние поверхности, возможность дальнейшей механической или химической обработки, способность к окрашиванию, токсичность, биоразлагаемость, стойкость к воздействию ультрафиолета и т.д.

Производители постоянно стараются пополнять ассортимент материалов для 3D-печати. Появляется много интересных декоративных пластиков, имитирующих разные материалы – керамику, глину, дерево, металлы.

И, конечно, постоянно обновляется ассортимент инженерных пластиков.

Ниже приведены характеристики наиболее распространённых пластиков для печати на 3D-принтере по технологии FDM.

Имя каждому конкретному пластику дает производитель, при этом не всегда раскрывая его состав, поэтому ниже приведена общепринятая аббревиатура названий пластиков с расшифровкой (в скобках), а также их химические и структурные формулы.

1. PLA (полилактид)

Химическая формула – $[C_3H_4O_2]_n$

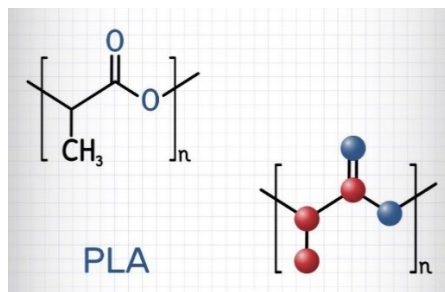


Рис. 7. Структурная формула

PLA – самый популярный нетоксичный, биоразлагаемый и доступный пластик для 3D-принтера. Его изготавливают из натурального сырья (сахарного тростника, кукурузы и т.д.).

Температура¹ экструзии² PLA – 190-220 °С. При печати подогрев стола не обязателен, но, если используется модель принтера с «грелкой» (подогрев рабочего стола) в целях лучшего прилипания, можно разогреть стол до 50-60 °С. PLA очень удобен в работе; необходимо соблюдать единственное требование – обдув модели. В процессе печати ощущается слабый запах жженой карамели.

Плюсы:

- Не дает усадки. Благодаря этому можно легко изготавливать сборные или огромные модели без изменения размеров.
- Нет специфических требований к 3D-принтеру; не нужен подогреваемый стол или закрытый корпус.
- Нетоксичен.
- Можно реализовать разнообразную палитру цветов.

Минусы:

- PLA испытывает трудности с механической обработкой (плохо шлифуется).
- Начинает деформироваться уже при небольшом нагреве (около 50 градусов).

¹ Температурным режимом экструдера (температурой экструзии) называется совокупность установленных значений температур всех зон материального цилиндра 3D-принтера и температур пластика. Такой режим может меняться в зависимости от типа используемого пластика, требуемой производительности экструдера, типа установленного инструмента.

² Экструзия (технологический процесс) — метод и процесс получения изделий из полимерных материалов (резиновых смесей, пластмасс, крахмалсодержащих и белоксодержащих смесей, металлов) путём продавливания расплава материала через формующее отверстие в экструдере.

- По сравнению с другими материалами, PLA очень хрупкий и легко ломается.
- Разрушается под воздействием ультрафиолета (становится более хрупким и выцветает).

PLA отлично подходит для изготовления габаритных или составных моделей, например, декоративных предметов интерьера, макетирования, корпусов для электроники и т.д. (рис.8-9).

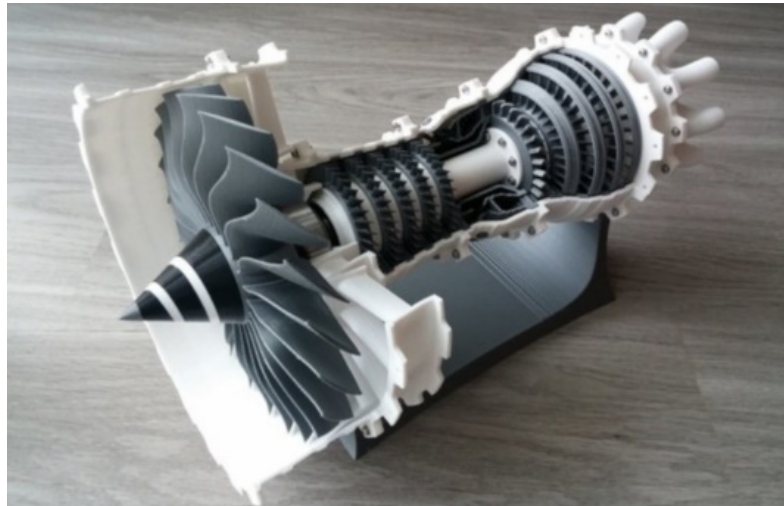


Рис. 8. Макет турбины, напечатанный из PLA

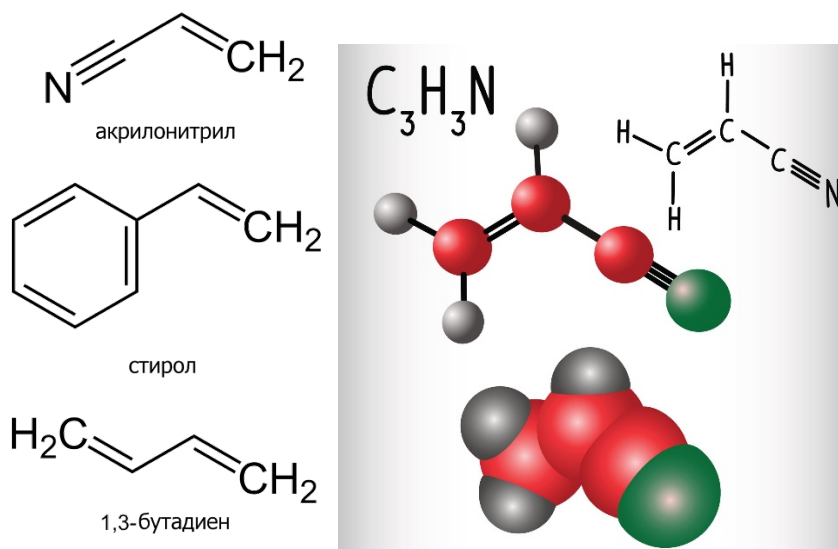


Рис. 9. Декоративные подставки, напечатанные из PLA

2. ABS (акрилонитрилбутадиенстирол)

Химическая формула – $[(C_8H_8)_x \cdot (C_4H_6)_y \cdot (C_3H_3N)_z]_n$

Структурные формулы мономеров ABS и акрилонитрила –



ABS – второй по популярности пластик для 3D-печати, благодаря своим свойствам, доступности и небольшой цене.

Температура экструзии – 220-240 °С. Для печати необходимо наличие подогреваемого стола у принтера (рабочая температура – 80-100°C). К особым требованиям к 3D-принтеру относится наличие закрытой камеры. Требование обусловлено тем, что ABS «не любит» сквозняки, а из-за резкого перепада температур он может «отклеиться» от стола или треснуть по слоям. Кроме того, при печати ABS возникает неприятный запах, поэтому рекомендуется использовать принтер с закрытой камерой и фильтрами или проводить печать в хорошо проветриваемом помещении.

Плюсы:

- Хорошие прочностные характеристики позволяют изготавливать из ABS функциональные прототипы.
- Простая механическая и химическая обработка. ABS легко шкурится и сверлится, а при помощи ацетоновой бани можно добиться идеально гладкой поверхности (рис.10).
- На сегодняшний момент это самый недорогой вид пластика для 3D-печати.
- Большой выбор цветов и оттенков.

Минусы:

- Высокая усадка. Из-за этого может быть проблематично изготовление габаритных изделий.
- Для печати требуется подогреваемый стол и закрытая камера.

- В процессе печати ABS может неприятно пахнуть. Поэтому рекомендуется печатать в проветриваемых помещениях или использовать принтер с закрытой камерой и фильтром.

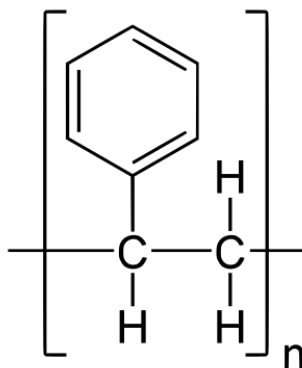


Рис. 10. Фигурка из ABS пластика после химической обработки в ацетоновой бане

ABS можно считать инженерным пластиком. Он подходит для изготовления несложных функциональных изделий.

3. HIPS (ударопрочный полистирол)

Химическая формула $-\text{[CH}_2\text{ CH (C}_6\text{H}_5\text{)]}_n$.



HIPS — изначально задумывался как пластик растворимой поддержки для материалов с высокой температурой печати, например, для ABS или Нейлона.

Температура экструзии HIPS — 230-260 °С. Температура стола — 80-100°С. Желательно наличие закрытой камеры у 3D-принтера.

Плюсы:

- Меньшая усадка чем у ABS.
- Простота механической обработки.

- Матовая поверхность очень выигрышно смотрится на декоративных изделиях.
- Разрешен контакт с пищевыми продуктами (но стоит обязательно уточнить наличие сертификатов у конкретного производителя)

Минусы:

- Для печати нужен принтер с подогреваемым столом и закрытой камерой.
- Более гибкий и менее прочный чем ABS, что препятствует изготовлению функциональных изделий.
- Маленькая палитра цветов.

Чаще всего HIPS используется по назначению для печати на 2х экструдерных принтерах в качестве поддержки для ABS. Он отлично (хоть и не очень быстро) растворяется в лимонеле (рис.11).



Рис. 11. *Использование HIPS в качестве растворимой поддержки*

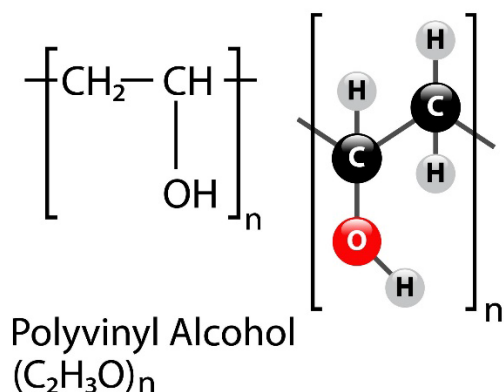
Иногда HIPS используют в качестве самостоятельного материала (рис.12). Изделия из него получаются не очень прочные, но этот пластик любят за лёгкую постобработку. HIPS можно использовать для моделей, которые впоследствии будут контактировать с не горячими пищевыми продуктами.



Рис. 12. *Декоративная ваза из HIPS*

4. PVA (поливиниловый спирт)

Химическая формула – $[C_2H_4O]_n$



PVA – материал, который разрабатывался как водорастворимая поддержка для PLA.

Температура экструзии PVA – 190-210 °C. Подогрев рабочего стола 3D-принтера не требуется. При печати PVA не рекомендуется его перегревать и проводить печать на высоких скоростях.

PVA очень гигроскопичен и растворяется обычной водой, поэтому он используется только в качестве поддержки для PLA или других пластиков, имеющих близкую температуру печати к PVA (рис.13).

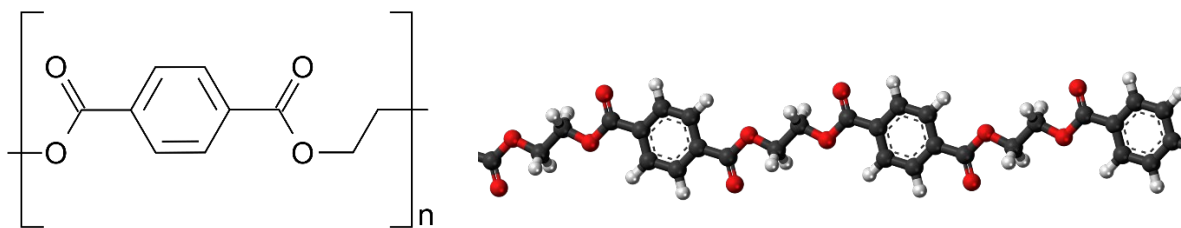


Рис. 13. Растворимая поддержка из PVA

5. PETG (полиэтилентерефталат)

Химическая формула – $(C_{10}H_8O_4)_n$

Структурная формула –



PETG собрал в себе лучшие свойства PLA и ABS. С ним легко работать, у него маленький процент усадки и отличная спекаемость слоев.

Температура экструзии PETG – 220-240 °С. Температура рабочего стола 3D-принтера – 80-100 °С. В процессе печати требуется обдув модели.

- Отличная спекаемость слоев.
- PETG очень прочный и износостойкий материал, хорошо выдерживающий ударные нагрузки.
- Практически отсутствует запах при печати.
- Нетоксичный.
- Маленькая усадка.

Минусы:

- Необходим подогреваемый стол на 3D-принтере и обдув модели в процессе печати.
- PETG очень текучий материал, поэтому могут потребоваться дополнительные настройки ретрактов³.

PETG подходит для печати функциональных моделей. Благодаря небольшой усадке его часто используют для изготовления больших или составных моделей. Благодаря низкой токсичности PETG часто используют для изделий, которые будут контактировать с пищей (рис.14).



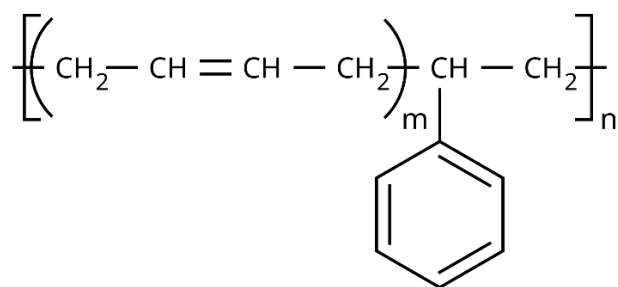
Рис. 14. Формочки для печенья и узорчатая скалка из PETG

6. SBS (стирол бутадиен сополимер)



Структурная формула –

³ Ретракт - процесс обратного втягивания нити в сопло 3D-принтера, а ретракторы – устройства для осуществления этого процесса.



SBS – материал с высокой прозрачностью, прочный и упругостью, но, с низкой токсичностью. Его можно использовать для печати моделей, контактирующих с пищей.

Температура экструзии – 230-260°C. Температура рабочего стола 3D-принтера – 60-100°C. Наличие закрытого корпуса на принтере не является обязательным.

- Небольшая усадка материала в процессе печати.
- Прозрачность. После обработки сольвентом, лимонелом или дихлорметаном можно получить красивые прозрачные изделия с практически гладкой поверхностью.
- Легко подвергается механической или химической обработке.
- Разрешен контакт с продуктами питания.

Минусы:

- Плохая спекаемость слоев. Модели лучше печатать в 1 слой толстым соплом или со 100% заполнением.
- Необходим подогреваемый стол на 3D-принтере.

SBS отлично подходит для полупрозрачных ваз, детских игрушек и емкостей для пищевых продуктов или функциональных вещей, требующих прозрачности (кастомных поворотников на мотоциклы или машины, светильники или прототипы бутылок) (рис.15).

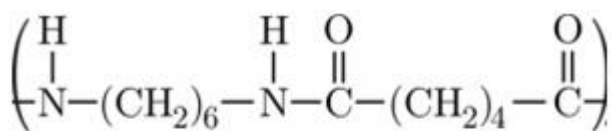


Рис. 15. Макеты бутылок после химической обработки

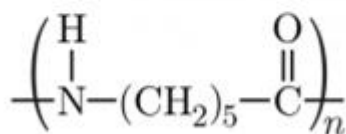
7. Нейлон



Структурные формулы –



Nylon 66



Nylon 6

Нейлон (полиамид) считается самым износостойким материалом из доступных для домашней 3D-печати. Помимо хорошей стойкости к истиранию и прочности он имеет большой коэффициент скольжения.

Температура экструзии нейлона – 240-260°C. Температура рабочего стола 3D-принтера – 80-100 °C. Нейлон очень капризный и гигроскопичный материал, поэтому перед использованием рекомендуется просушить катушку с пластиком. Для печати нужен принтер с подогреваемым столом (рабочая температура – 80-100 °C) и закрытой камерой, без этого будет сложно напечатать что-то крупнее небольшой шестеренки.

- Высокая прочность и износостойкость.
- Высокий коэффициент скольжения.
- Термостойкость, по сравнению с другими пластиками для 3D-печати.
- Высокая стойкость ко многим растворителям.
- Хорошо поддается механической обработки. Отлично шлифуется и сверлится.

Минусы:

- Высокая усадка.
- Для печати необходим принтер с закрытой камерой и подогреваемым столом.
- Предварительно стоит просушить материал от лишней влаги.

Нейлон отлично подходит для изготовления износостойких деталей – шестеренок, функциональных моделей, втулок и т.д. (рис.16).

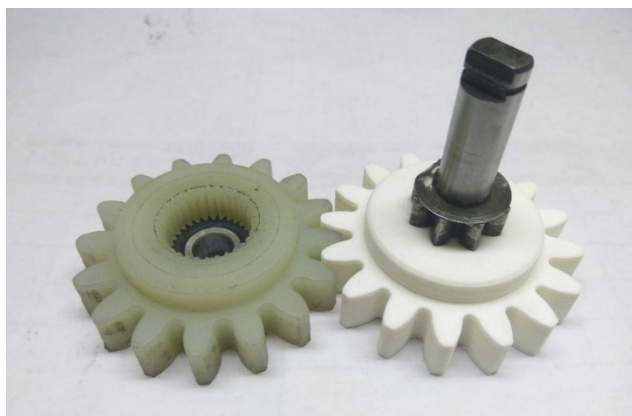
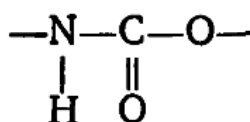


Рис. 16. Шестеренка из нейлона

8. Мягкие пластики

Химическая формула –



FLEX или флекс филамент (TPU, TPE, TPC) – обобщающее название группы пластиков для *FDM* печати, объединенных одним главным определяющим свойством, все они гибкие, растяжимые, резиноподобные, иначе говоря, эластичные, благодаря чему имеют второе общее название – эластомеры.

Чаще всего, FLEX состоит из полиуретана, каучука и миксов из них в разных пропорциях, а также красителей и прочих наполнителей. Полиуретан изобретён более 90 лет назад и давно заслужил себе славу и уважение благодаря своим отличным механическим и химическим свойствам. Его термопластичная версия для печати известна под сокращением TPU (Thermoplastic Polyurethane).

Термопластичный полиуретан (ТПУ) самый гибкий и эластичный филамент для 3D-моделирования.

Полиуретан отличается огромной прочностью, особенно на разрыв и удар, высокой устойчивостью к износу, химической и термической стойкостью и отсутствием токсичности. Благодаря такому набору свойств, он широко используется практически в любой технике, строительстве, машиностроении и даже медицине. Комбинируя состав, химики могут играть свойствами полиуретана, делая его либо очень твердым, либо слишком податливым. Оптимизированный для 3D-печати TPU находится между этими крайностями, но ближе к мягкости. Из него можно напечатать уйму всего полезного в проектах и хозяйстве: зубчатый ремень, упругую подставку под тяжелый предмет, уплотнитель, прокладку, отбойник, небьющуюся посуду, чехол для телефона, даже настоящую подошву для обуви, а то и всю обувь целиком (рис.17).



а



б



в



г

а – ремень; б - кроссовки с гибкой подошвой; в – подошва для обуви; г -ваза

Температуры экструзии FLEX лежат в интервале 200-240 °С (в зависимости от материала). Подогреваемый стол не обязателен. На принтерах с механизмом подачи на печатной голове проблем с печатью обычно не бывает. На если механизм подачи расположен на корпусе, печать очень мягкими пластиками может вызывать трудности. Главная особенность печати FLEX-пластиками – совсем небольшие скорости печати – 20-40мм.

Плюсы:

- Гибкость или резиноподобность (в зависимости от выбранного материала и его жесткости).
- Стойкость к кислотам, щелочам и маслам.
- Отсутствие запаха при печати и эксплуатации.
- Отсутствие токсичности.
- Выдерживает достаточно большой диапазон температур без потери физических свойств. Разные производители гарантируют вилку от -40 до +110 градусов Цельсия.
- Стойкость к ультрафиолетовому излучению, что позволяет применять изделия из него для эксплуатации под открытым небом.

Минусы:

- Сложность печати на некоторых видах принтеров (особенно если механизм подачи расположен на корпусе).
- Нестоек к некоторым органическим растворителям, хлору и к горячему пару.

- Сложная постобработка. Из-за особенности материала его невозможно обработать химически или механически.
- Гигроскопичен, требует тщательной сушки перед печатью и герметичной упаковки при хранении.
- TPU в несколько раз дороже чем PLA, ABS и PETG.

Декоративные пластики

Декоративные пластики – это PLA (полилактид) пластики с различными наполнителями (деревянная или металлическая стружка), или с красителями, подобранными для имитации различных материалов. Поскольку основа пластика это PLA то он очень прост в печати.

Температура экструзии – 200-220 °С (в зависимости от производителя). Подогреваемый стол не обязателен.

Плюсы:

- Почти всеми декоративными пластиками легко печатать.
- Красивый рельеф или цвет поверхности, который сложно получить постобработкой или покраской.

Минусы:

- Некоторые наполнители (например глина) являются абразивами. Для таких пластиков нельзя использовать стандартное латунное сопло. Придется покупать более твердое стальное сопло.

- Некоторые декоративные пластики могут забить маленькое сопло (0,4 и меньше). Для них нужно использовать более «толстое» сопло.

В зависимости от наполнителя получаются разные свойства материала. Пластики, в которых используется только краситель не требуют дополнительной обработки. Материалам с «наполнителями» иногда может потребоваться дополнительная пост обработка.

Пластики с металлическими наполнителями после печати нужно обрабатывать металлической щеткой для того, чтобы на поверхность проступило металлическое содержимое. В этом случае модель будет напоминать металлическую отливку (Рис.18).



Рис. 18. *Изделия из пластиков с металлической пудрой*

Эти пластики часто используются для печати брелоков, декоративных моделей и деталей интерьера (рис.19).



Рис. 19. *Изделия из декоративных пластиков:*

а – из пластика с древесным наполнителем; б -из пластика с медной пылью

Инженерные пластики

К инженерным пластикам относят пластики на основе нейлона с наполнителями, которые улучшают прочностные, теплостойкие и другие характеристики, помогают добиться меньшей усадки материала (например – углеволокно, карбоновые нити или стекловолокно).

Температура экструзии лежит в пределах 240-300 °С (в зависимости от производителя). Поскольку это пластики на основе нейлона, то и требования для печати схожи. Для печати нужен принтер с подогреваемым столом (рабочая температура – 80-100 °С) и закрытой камерой.

Плюсы:

- Твердость и прочность.
- Низкая воспламеняемость или негорючесть.
- Высокая точность, благодаря низкой усадке.

Минусы:

- Для печати нужен 3D-принтер с закрытой камерой и подогреваемым столом.
- Некоторые наполнители могут быстро испортить латунное сопло.

Инженерные пластики – это узкоспециализированные пластики, применяемые под конкретную задачу, в зависимости от наполнителя (например, функциональные детали, не теряющие форму при нагревании, устойчивые ко многим растворителям и т.д.) (рис.20)



Рис. 20. *Функциональный прототип из композита с углеродным волокном*

**Обобщенный план конкурсных материалов для проведения
практического этапа**

№ задания	Выбор задания для решения	Уровень сложности	Уникальные кодификаторы Конкурса	Контролируемые требования к проверяемым умениям	Балл
1.	-	повышенный	Способы выражения состава раствора	Пересчет концентраций при разбавлении с заданной степенью точности	10
2.	-	повышенный	Основные понятия химической кинетики: скорость химической реакции	Математический расчет и запись результата с заданной степенью точности	10
3.	-	повышенный	Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов (закон действующих масс или закон Гульдберга-Вааге)	Графическое представление экспериментальных данных Обработка графиков, извлечение числовых данных из графиков	10
4.	-	повышенный	Порядок реакции по веществу, общий (суммарный) порядок реакции Способы определения порядка реакции	Анализ полученного результата, умение делать вывод	10
5.	-	повышенный	Аддитивные технологии и их возможности: понятия, технологии, методы и материалы, которые применяются в этой области	Принципы классификации полимеров. Характеристика представителей различных классов полимеров с точки зрения общности их практических свойств	10
6.	-	повышенный	Аддитивные технологии и их возможности: понятия, технологии, методы и материалы, которые применяются в этой области	Принципы классификации полимеров. Характеристика представителей различных классов полимеров с точки зрения общности их практических свойств	10
Сумма баллов:					60

Демонстрационный вариант заданий практического этапа Конкурса

Пример состава задания практического этапа Конкурса.

Изучение зависимости скорости химической реакции от концентрации реагентов.

Одной из главных задач химической кинетики, имеющей особенное значение для химического производства, является определение зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ. В общем случае, чем больше концентрации реагирующих веществ, тем больше скорость химической реакции.

В основе химической кинетики лежит основной постулат химической кинетики: Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.

Т. е. для реакции



можно записать

$$V = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m \cdot \dots, \quad (1)$$

где V – скорость реакции,

k – константа скорости химической реакции,

C_A – молярная концентрация вещества А,

C_B – молярная концентрация вещества В,

n – показатель степени (порядок реакции по веществу А),

m – показатель степени (порядок реакции по веществу В),

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется экспериментально и называется кинетическим уравнением химической реакции. Очевидно, что для того, чтобы записать кинетическое уравнение, необходимо экспериментально определить величину константы скорости и показателей степени при концентрациях реагирующих веществ. Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции (в уравнении (1) n или m) есть частный порядок реакции по данному компоненту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции ($n + m$) представляет собой общий порядок реакции. Следует подчеркнуть, что порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и не связан со стехиометрическими коэффициентами при реагентах в уравнении реакции. Стехиометрическое уравнение реакции представляет собой уравнение материального баланса и никоим образом не может определять характера протекания этой реакции во времени.

Порядок реакции, как общий, так и частный, является формальным параметром и не имеет строгого физического смысла. Однако есть простой способ наглядно объяснить, что это такое, и в чём всё же заключается его смысл.

Но прежде поговорим о молекулярности. Молекулярностью реакции называют число частиц (например, молекул), которое участвует так называемом в элементарном акте реакции. Например, в реакции разложения:



молекулярность равна единице, так как элементарным актом является процесс распада одной единственной частицы.

Для реакции:



или:



молекулярность равна двум (в обоих случаях, так как для первой из указанных реакций элементарный акт заключается в столкновении двух одинаковых молекул исходного соединения A). Для простых реакций порядок совпадает с молекулярностью, для сложных – нет.

Запишем кинетические уравнения для каждой из реакций и рассмотрим, как изменение концентрации одного из веществ влияет на общую скорость реакции.

Реакция 1: $V = kC_A$, порядок этой реакции равен 1. Если увеличить концентрацию A в 3 раза, то и скорость увеличится в 3 раза, что легко видеть по самому кинетическому уравнению. График зависимости скорости реакции от концентрации при этом будет иметь вид наклонной прямой (рис. 21)

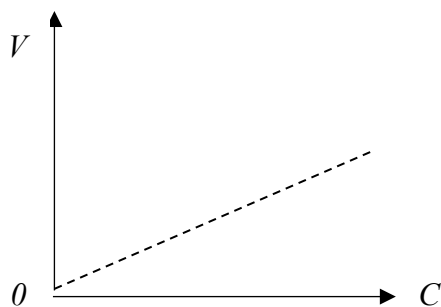


Рис. 21. График зависимости скорости реакции от концентрации для реакции первого порядка

Реакция 2: $V = kC_A^2$. Порядок этой реакции равен 2. Если концентрацию A также в 3 раза, то скорость увеличится уже в $3^2 = 9$ раз! График зависимости скорости реакции от концентрации для реакции второго порядка будет иметь вид параболы (рис. 22)

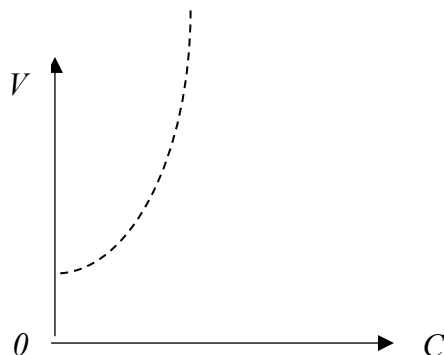


Рис. 22. График зависимости скорости реакции от концентрации для реакции второго порядка

Существуют реакции нулевого порядка. Их химическое уравнение выглядит также, как, например, уравнение 1, но кинетическое уравнение выглядит иначе:

$$V = kC_A^0 = k \cdot 1 = k$$

Если теперь изменить концентрацию вещества А в те же три раза, то со скоростью данной реакции уже ничего не произойдёт – она останется прежней (рис. 23). Вот что означает нулевой порядок.

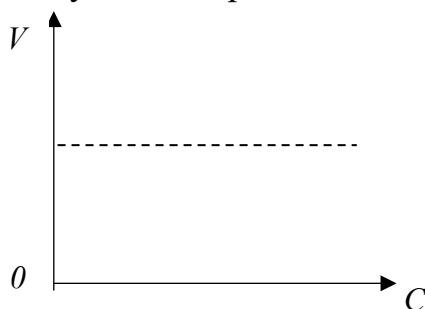


Рис. 23. График зависимости скорости реакции от концентрации для реакции нулевого порядка

Таким образом, порядок реакции всё же имеет определённый смысл – он показывает, насколько существенно изменение концентрации данного исходного вещества оказывает влияние на общую скорость всей реакции.

Описание работы. Изучение скорости реакции тиосульфата натрия с соляной кислотой в зависимости от концентрации кислоты в растворе и определение порядка реакции по катиону водорода.

Признаком протекания реакции является образование твёрдой фазы серы, которое фиксируется по появлению помутнения. Конечно, правильное измерять мгновенные скорости реакции в разные моменты времени, но для упрощения в данной работе мы будем измерять среднюю скорость реакции за время τ от момента смешивания реагентов до первых признаков появления серы.

Данная реакция протекает с образованием элементарной серы, которая частично растворяется в воде, поэтому раствор при протекании реакции остаётся прозрачным до некоторой постоянной предельной концентрации серы C_s

в растворе, после чего избыток серы выпадает в осадок (наблюдается помутнение). В этом случае среднюю скорость реакции можно рассчитывать по формуле

$$V = \frac{C_S}{\tau}$$

Поскольку C_S остается постоянной, то в качестве условной меры скорости можно считать

$$V = \frac{1}{\tau}$$

Последовательность выполнения работы

1. В соответствии с таблицей 1 вам необходимо провести 5 опытов с указанными количествами исходных растворов.

Рассмотрим для примера первый опыт. С помощью пипетки Мора перенесите в первую пробирку 5 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 1 моль/л. С помощью мерных пипеток перенесите во вторую пробирку 1 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/л и 14 мл дистиллированной воды. Затем прилейте содержимое первой пробирки ко второй, закройте пробирку пробкой, один раз переверните ее, придерживая пробку большим пальцем, и после возвращения пробирки в исходное положение начните отсчет времени. В момент помутнения раствора отсчет времени следует остановить и записать полученное время в таблицу 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные изучения скорости реакции тиосульфата натрия с соляной кислотой в зависимости от концентрации кислоты в растворе

№	Исходные объёмы растворов, мл			Исходные концентрации, моль/л		τ , с	$1/\tau$, с ⁻¹
	Na ₂ S ₂ O ₃	кислота	вода	C(S ₂ O ₃ ²⁻)	C(H ⁺)		
1	5	1	14				
2	5	5	10				
3	5	10	5				
4	5	13	2				
5	5	15	0				

2. Таким же образом, необходимо повторить опыт еще четыре раза с указанными в таблице объемами растворов, а полученные данные занести в таблицу 1.

Задание к практической работе

1. Рассчитайте концентрации реагирующих веществ с учетом разбавления с точностью до 0,01 моль/л и занесите их в таблицу.
2. Рассчитайте условные скорости реакций как $1/\tau$, с^{-1} с точностью до 0,01 с^{-1} и занесите данные в таблицу.
3. Постройте на миллиметровке или в программе Excel график зависимости условной скорости реакции $1/\tau$, с^{-1} от рассчитанной вами начальной концентрации катионов водорода $\text{C}(\text{H}^+)$, моль/л.
4. По форме графика оцените порядок реакции. Ответ обоснуйте.

Виды пластиков для 3D-печати. Задание к практической части.

Выбрать пластик для 3D-принтера очень важно, особенно когда перед Вами стоит цель напечатать функциональную модель с определенными свойствами. При этом важно понимать, сможет ли конкретный принтер работать с выбранным пластиком. Инженерные пластики (из которых печатаются изделия годные к эксплуатации), например, требуют определённых условий для успешной печати, а модели, напечатанные из декоративных пластиков, должны сохранять свою красоту длительное время.

Прежде чем приступить к печати модели (инженерной, функциональной или декоративной) необходимо четко определить её свойства – прочность, состояние поверхности, возможность дальнейшей механической или химической обработки, способность к окрашиванию, токсичность, биоразлагаемость, стойкость к воздействию ультрафиолета и т.д.

При выполнении задания 5 необходимо оценить возможность использования того или иного пластика, представленного в таблице 2, исходя из требований к функциональной модели и возможностей материалов.

На первом этапе оцениваются необходимые свойства функциональной модели. Если это шестерёнка, то очевидно, что она должна быть прочной, износостойкой и термостойкой. Исходя из этих требований подбираем возможные варианты и исключаем, те материалы, которые точно не могут обеспечить необходимое качество детали.

На втором этапе оцениваем возможности механической и химической обработки напечатанной модели и исключаем те пластики, которые не обеспечат простоту проведения этих процессов.

На третьем этапе оцениваем негативные последствия печати (например, наличие запаха).

На последнем этапе следует оценить износостойкость материала (одно из основных свойств, которым должна обладать шестерёнка).

При выполнении задания 6 следует учесть рабочие температуры экструзии для пластиков, приведённых в таблице 3. Следует исключить те материалы, у которых верхние и нижние границы экструзии выходят за пределы рабочей температуры экструдера. Поэтому выбор может включать несколько видов пластиков.

Таблица № 2. Свойства основных пластиков для 3D-печати.

Название	Токсичность	Склонность к био-разложению	Усадка	Специфические требования к принтеру	Запах при печати	Простота механической и химической обработки	Наличие деформаций при небольшом нагреве	Прочность	Разрушение под действием УФ	Возможность изготовления габаритных или составных моделей	Способность к окрасиванию
PLA	нет	да	нет	нет	да (приятный)	нет	да	нет	да	да	да
ABS	да	нет	да	да	да (неприятный)	да	нет	да	нет	нет	да
HIPS	нет	нет	да	да	да	да	нет	нет	нет	нет	да (-)
PVA	нет	нет		да	нет		да	нет	нет	нет	
PETG	нет	нет	нет	да	нет	да (химической)	нет	да	нет	да	
SBS	нет	нет	нет	да	нет	да	нет	да	нет	нет	да
Нейлон	нет	нет	да	да	нет	да	нет	да	нет	нет	да
FLEX	нет	нет	нет	да	нет	нет		да	нет	нет	да

Если это шестерёнка, то очевидно, что она должна быть прочной, износостойкой и термостойкой. Исходя из этих требований подбираем возможные варианты и исключаем, те материалы, которые точно не могут обеспечить необходимое качество детали. По этому показателю не проходят следующие пластики - PLA, PVA, SBS, FLEX.

На втором этапе оцениваем возможности механической и химической обработки напечатанной модели и исключаем те пластики, которые не обеспечивают простоту проведения этих процессов. По этому показателю не проходит PETG.

На третьем этапе оцениваем негативные последствия печати (например, наличие запаха). По этому показателю не подходит ABS.

В итоге к финишу подошли два пластика – HIPS и Нейлон, но у пластика HIPS худшие, по сравнению с Нейлоном, показатели по прочности и термостойкости. К тому же у Нейлона самые высокие показатели по износостойкости.

Поэтому шестерёнку будем делать из Нейлона.

Температурным режимом экструдера называется совокупность установленных значений температур всех зон материального цилиндра станка и температур инструмента. Такой режим может меняться в зависимости от типа используемого сырья, требуемой производительности экструдера, типа установленного инструмента.

Температура размягчения описывает температуру, при которой пластик начнет испытывать заметные изменения физических свойств.

Таблица №3

Название	Температура экструзии пластика, °C	Температура размягчения пластика, °C
PLA	190-220	50
ABS	220-240	100-110
HIPS	230-260	96
PVA	190-210	38
PETG	220-240	80
SBS	230-260	80
Нейлон	240-260	120
FLEX	200-240	175-200

Температуры размягчения пластиков в данном случае не играют роли.

Исходя из приведённых в таблице значений температур экструзии для печати полноценной модели на заданном принтере следует использовать пластик FLEX.

Критерии оценивания

Этап	Критерии оценивания	Макс. балл
1. Расчет концентрации реагирующих веществ с учетом разбавления.	За каждую верно рассчитанную концентрацию – 1 балл с учетом требований к степени точности расчета	10
2. Расчет условных скоростей реакции	За каждую верно рассчитанную условную скорость реакции – 2 балла с учетом требований к степени точности расчета	10
3. Построение графика зависимости условной скорости реакций $1/\tau$, с^{-1} от концентрации катионов водорода $[\text{H}^+]$	Правильно выбран масштаб при построении графика – 2 балла Правильно обозначены оси координат – 2 балла. График построен правильно – 6 баллов	10
4. Определение порядка реакции	Порядок реакции определен верно – 5 баллов. Приведено верное обоснование – 5 баллов	10
5. Подбор материала для 3D-печати износостойкой детали.	Правильно подобран материал для 3D-печати износостойкой детали – 3 балла. Правильно указано, относится ли он к разряду инженерных – 3 балла. Приведено правильное обоснование ответа – 4 балла.	10
6. Подбор материала для послойного наплавления на 3D-принтер с рабочей температурой экструдера 200-230 °C	Правильно подобран материал – 5 баллов Приведено верное обоснование – 5 баллов	10

Список используемой и рекомендуемой литературы

1. Я. Гибсон, Д.Розен, Б. Стакер. Технологии аддитивного производства (перевод с английского по ред. д.ф.-м.н., профессора И.В. Шишковского, Техносфера, М.- 2020, 648 С.
2. Аддитивные технологии в производстве изделий аэрокосмической техники под общей редакцией А.Л. Галиновского 2023, 116 С.
3. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. Учебник для ВУЗ-ов.- М.: Химия, 2012, -840с.
4. Конюхов В.Ю., Гребенник А.В., Бондарева Г.М., Левчишин С.Ю. Сборник примеров и задач по физической химии. Химическая термодинамика, растворы, фазовые равновесия. -С.Пб.: Лань, 2022. -172 с.
5. Практикум по физической химии. / Под ред. И.В.Кудряшова. -М.: Высшая школа, 1986.
6. Практикум по физической химии. / Под ред. С.В. Горбачева. -М.: Высшая школа, 1974).