

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.8>

УДК 678.742.4

ЯЩУК Є. С., СОВА Н. В., СЛЄПЦОВ О. О.,
ФЕДОРІВ Т. Р., ОСАУЛЕНКО С. І.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

ПОВТОРНА ПЕРЕРОБКА СПВПОЛІМЕРУ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ В ПРОЦЕСІ АДИТИВНОГО ВИРОБНИЦТВА

Мета дослідження. Дослідження властивостей співполімеру ПЕТ, переробленого методом адитивного виробництва.

Методи дослідження. Визначали основні фізико-механічні властивості дослідних зразків – міцність та відносне видовження при розриві за ISO 527-2:2012, модуль пружності при згині – BS EN ISO 178:2003, густину за ISO 1183-1:2019. Визначення показника текучості розплаву композитів проводили згідно ISO 1133-1:2011 на капілярному віскозиметрі постійного тиску при температурі $(250 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ та масі вантажу 2,16 кг.

Результати. Відходи співполімеру поліетилентерефталату, що утворюються під час адитивного виробництва, характеризуються високою однорідністю та не містять домішок інших матеріалів, що позитивно впливає на механічні властивості вторинної сировини. Вибір температури екструзії під час налаштування параметрів адитивного виробництва визначається значенням показника текучості розплаву полімерного матеріалу. Попереднє висушування мононитки полімеру забезпечує отримання більш монолітного виробу при умові підвищення температури екструзії, порівняно з кондиціонованою монониткою. Тип заповнення при адитивному виробництві суттєво впливає на кінцеві механічні властивості готового виробу. Заповнення 90° дозволяє отримувати вироби з максимально високими значеннями механічних характеристик, що зумовлено реалізацією ефекту орієнтаційного витягування розплаву полімеру та впорядкування його надмолекулярної структури.

Наукова новизна. Встановлено, що максимальні значення механічних характеристик у дослідному зразку з PET-G досягаються при типі заповнення 90° при попередньому висушуванні мононитки, що зумовлено ефектом орієнтаційного витягування при адитивному виробництві зразка.

Практична значимість. Встановлено можливість повторної переробки відходів адитивного виробництва співполімеру поліетилентерефталату у готові вироби без суттєвого зниження їх механічних характеристик.

Ключові слова: співполімер поліетилентерефталату; адитивне виробництво; технологічні параметри; мононитка; тип заповнення; орієнтаційне витягування.

Вступ. Адитивне виробництво сучасний і прогресивний метод переробки полімерів [1]. За останні 5–7 років адитивне виробництво еволюціонувало від прототипування до дрібносерійного виробництва і активно розвивається [2]. Як і в будь-якого методу виробництва в адитивному виробництві утворюються відходи у вигляді бракованих виробів, елементів підтримок, залишків монониток та пробні зразки при налаштуванні параметрів процесу. До відходів належать також вироби, що частково або повністю втратили свої споживчі властивості, наприклад при прототипуванні. Таким чином, питання переробки цих відходів є актуальною задачею в розвитку адитивних технологій. На відміну від промислових відходів полімерних матеріалів інших технологій полімерної галузі, полімерні відходи адитивного виробництва не забруднені іншими домішками, як правило, сортовані за типом пластику і можуть піддаватись повторному переробленню шляхом подрібнення. Подрібнення відходів адитивного виробництва дозволяє отримати вторинну сировину з високою насипною щільністю і гарною сипучістю, яку далі можна використати для виготовлення монониток для адитивного виробництва або в інших технологіях переробки полімерних матеріалів.

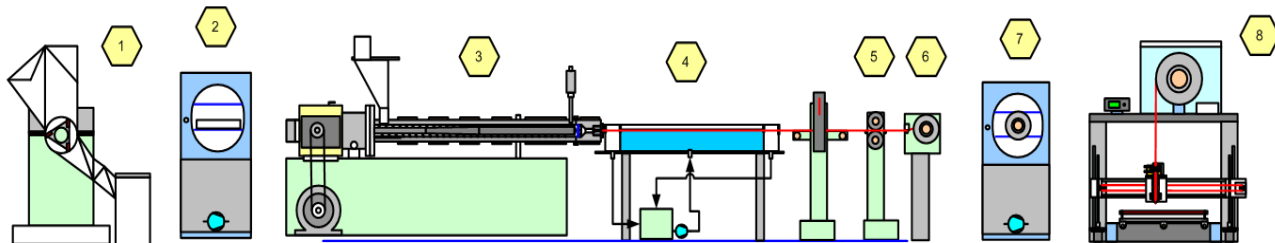
Глікольмодифікований співполімер поліетилентерефталату (PET-G) є одним з поширених матеріалів в адитивному виробництві. Завдяки низькій усадці, високим фізико-

механічним властивостям та простоті формування виробів полімерний матеріал широко застосовується для виготовлення деталей як для побутового так і технічного призначення [3–5].

Дослідження можливості вторинної переробки полімерного матеріалу після адитивного виробництва на прикладі поширеного PET-G та її вплив на властивості отриманих виробів є актуальною задачею в напрямку вирішення питання переробки відходів адитивного виробництва.

Постановка завдання. Метою даної роботи було дослідження властивостей співполімеру ПЕТ, переробленого методом адитивного виробництва.

Методологія досліджень. В роботі було використано первинний глікольмодифікований співполімер поліетилентерефталату (PET-G) марки Skygreen KN100, вторинний PET-G, який отримували шляхом подрібнення бракованих виробів з PET-G після адитивного виробництва, а також суміш первинного та вторинного PET-G у співвідношенні 50/50. З усіх видів полімерних матеріалів отримували мононитку діаметром 1,75 мм за технологічною схемою наведеною на рис. 1.



Умовні позначення: 1 – подрібнювач для відходів PET-G; 2 – висушувач PET-G; 3 – екструдер для гомогенізації розплаву полімеру; 4 – ванна для охолодження мононитки; 5 – тягучий пристрій; 6 – намотування мононитки; 7 – висушувач отриманої мононитки; 8 – пристрій для адитивного формування виробів

Рис. 1. Схема лабораторної установки для отримання мононитки, придатної для адитивного виробництва

Попередньо полімерний матеріал піддавали висушуванню у повітряній термошафі при 50°C протягом 8 год. Далі полімер піддавали пластикації на одношнековому екструдері з діаметром шнеку 25 мм, співвідношенням $L/D = 28$. Температури на зонах екструдеру 260–270–260–265°C. Продуктивність – 2,5 кг/год. Для формування мононитки використовувалась фільтра діаметром 2,5 мм. Швидкість приймання мононитки складала 21 м/хв. Температура води у ванні охолодження – 70°C.

З первинної сировини отримана мононитка з коливанням товщини в межах ± 30 мкм. З вторинної сировини – подрібнених відходів адитивного виробництва, було отримано мононитку з вищою різновтовщинністю – ± 80 –100 мкм, що є негативним фактором при налаштуванні параметрів адитивного виробництва. Тому дану мононитку подрібнили і ще раз сформували мононитку вже з гранульованої сировини. В цьому випадку вдалось отримати мононитку з різновтовщинністю в межах ± 30 мкм. Також було отримано мононитку з суміші первинного та вторинного PET-G у співвідношенні 50/50. Товщину мононитки визначали методом прямого вимірювання ручним мікрометром MITUTOYO серія 103.

З отриманих монониток PET-G методом адитивного виробництва за технологією пошарового нанесення розплаву полімеру було виготовленні стандартні зразки для випробування на розтяг [6], згин [7] та удар [8]. Також визначали густину матеріалу [9] у вигляді мононитки та адитивно сформованих зразків, і показник текучості розплаву [10] мононитки у кондиціонованому та висушеному станах. Для отримання дослідних зразків методом адитивного виробництва використовували 3Д принтер типу PrusaI3.

Результати досліджень. Адитивне виробництво стандартних зразків здійснювали з мононитки, попередньо кондиціонованої протягом 5 днів при вологості RH = 60% та температурі 20°C та з мононитки, попередньо висушеної в повітряній термошафі при 60°C протягом 8 год. Технологічні параметри адитивного виробництва наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Технологічні параметри адитивного виробництва дослідних зразків

№ п/п	Назва технологічного параметру		Значення		
			Первинний PET-G	Вторинний PET-G	Суміш 50/50 PET-G
1	Температура екструзії, °C		260	250	
2	Температура екструзії першого шару, °C		265	255	
3	Коефіцієнт екструзії		1,05		
4	Швидкість подачі матеріалу, мм/хв		3800		
5	Ретракт, мм		1,00		
6	Наявність охолодження виробу		без охолодження		
7	Температура столу, °C		60		
8	Діаметр сопла, мм		0,40		
9	Ширина екструзії, мм		0,45		
10	Висота шару, мм		0,20		
11	Тип заповнення	-45° 45°	+	+	+
		90°	+	+	+
		0°	+	+	+
12	Попередня обробка мононитки	кондиціонування при T=20°C, RH=60%	+	+	+
		висушування при 60°C в термошафі	+	+	+
13	Кількість шарів оболонки зразка	верх	1	1	1
		низ	1	1	1
		периметр	1	1	1

Коефіцієнт екструзії величиною 1,05 для обраної моделі 3Д принтеру забезпечує отримання максимальної монолітності дослідного зразка. Ширина екструзії, товщина шару та коефіцієнт екструзії підібрані дослідним шляхом для даного типу принтеру для забезпечення максимальної монолітності виробу. Параметром відгуку була вага виробу.

Властивості мононитки, що застосовувалась для адитивного виробництва дослідних зразків наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості мононитки

№ п/п	Властивості	Первинний PET-G	Вторинний PET-G	Суміш 50/50 PET-G
1	Міцність при розриві, МПа	45	49	47
2	Відносне видовження при розриві, %	11	8	9
3	Модуль пружності при розтязі, МПа	916	126	423
4	Густина, кг/м ³	1273	1285	1270
5	ПТР, г/10 хв, */**	10/12	16/24	12/14

* для висушеного зразка; ** для кондиціонованого зразка.

Показник текучості вторинного PET-G в два рази вищий за показник текучості первинного матеріалу. Цей параметр було враховано при виборі температури екструзії при адитивному виробництві і для вторинного PET-G використовували на 10°C нижчу температуру друку, що дозволило зменшити енерговитрати та забезпечити отримання якісної поверхні зразків. Також текучість пластику залежить від вологості матеріалу, і знижується при висушуванні мононитки.

Вторинний PET-G володіє невисокою жорсткістю, але не поступається первинному матеріалу за міцністю при розриві, що зумовлено високою однорідністю відходів адитивного виробництва та відсутністю домішок інших матеріалів.

Фізико-механічні властивості адитивно сформованих зразків з кондиціонованої мононитки представлені в табл. 3.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості адитивно сформованих дослідних зразків з кондиціонованої мононитки

№ п/п	Властивості	Первинний PET-G			Вторинний PET-G			Суміш 50/50 PET-G		
		0°	-45° 45°	90°	0°	-45° 45°	90°	0°	-45° 45°	90°
1	Міцність при розриві, МПа	25	21	36	32	45	39	23	27	30
2	Відносне видовження при розриві, %	4	5	6	5	6	6	4	5	5
3	Модуль пружності при розтязі, МПа	1033	554	557	192	430	1130	100	867	448
4	Модуль пружності при згині, МПа	1702	1763	1727	1743	1815	1762	1526	1605	1545
5	Ударна в'язкість, кДж/м ²	58	36	143	34	42	48	104	121	139
6	Густина, кг/м ³	1189	1181	1154	1244	1248	1251	1181	1126	1146

У випадку адитивного формування зразків з типом заповнення 0°, на механічні властивості готового виробу в основному впливає міжшарова адгезія полімерного матеріалу і значення міцності при розриві та модулю пружності найнижчі порівняно з іншими типами заповнення (рис. 2).

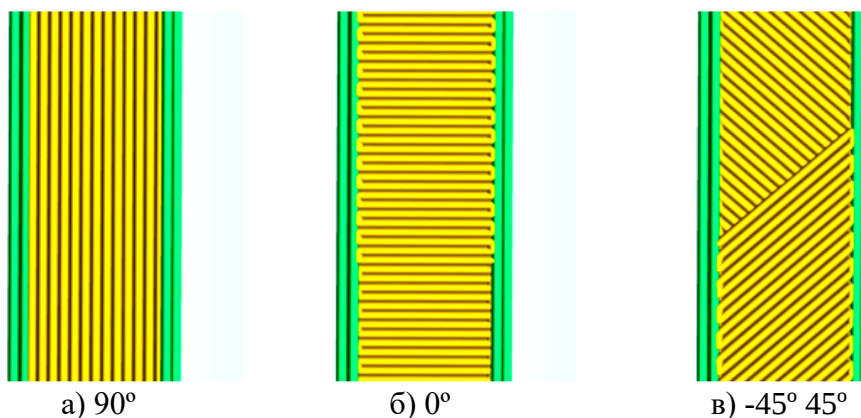


Рис. 2. Типи заповнення дослідних зразків при адитивному виробництві

Також значний вплив на механічні властивості адитивно сформованих зразків має густина, оскільки цей параметр вказує на рівень дефектності внутрішньої структури виробу.

Чим менша відмінність значень густини адитивно сформованого зразка та густини мононитки, тим більш монолітним є виріб і містить менше дефектів, що виступають осередками послаблення у готовому виробі. Для первинного матеріалу значення густини адитивно сформованого зразка на 8% нижче за значення густини для мононитки, а для вторинного – лише на 2,5%, що ймовірно пов'язано з різними значеннями текучості для цих матеріалів.

Найвищого значення жорсткості адитивно сформованих зразків вдалось досягти при типі заповнення -45° 45°, про що свідчить величина модуля пружності при згині.

Вторинний PET-G володіє механічними властивостями на рівні первинного PET-G, що вказує на можливість повторного перероблення відходів PET-G з адитивного виробництва без погіршення їх механічних характеристик.

Змішування вторинного та первинного PET-G у співвідношенні 50/50 дозволяє отримувати вироби з високими механічними характеристиками, економлячи первинну сировину.

Попереднє висушування мононитки перед адитивним виробництвом дозволяє отримати зразки, що володіють міцністю при розриві, вищою, ніж вихідна мононитка у випадку первинного PET-G (табл. 4). Для вторинного PET-G та суміші 50/50 значення міцності при розриві дещо нижчі порівняно з вихідною монониткою. Значення відносного видовження при розриві для адитивно сформованих зразків, нижчі, ніж для мононитки, що пов'язано з ефектом орієнтаційного витягування полімерного матеріалу під час формування виробу.

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості адитивно сформованих дослідних зразків
з висушеної мононитки

№ п/п	Властивості	Первинний PET-G		Вторинний PET-G		Суміш 50/50 PET-G	
		-45° 45°	90°	-45° 45°	90°	-45° 45°	90°
1	Міцність при розриві, МПа	46	46	37	44	32	42
2	Відносне видовження при розриві, %	7	7	6	7	6	6
3	Модуль пружності при розтязі, МПа	1631	1346	980	1117	872	864
4	Модуль пружності при згині, МПа	1808	1787	1890	1868	1650	1616
5	Ударна в'язкість, кДж/м ²	н/л	122	н/л	110	н/л	89
6	Густина, кг/м ³	1261	1251	1218	1262	1213	1193

Якщо порівнювати властивості адитивно сформованих зразків в залежності від типу заповнення, то при заповненні 90° вдається отримати максимальне значення міцності при розриві в наслідок орієнтаційного витягування розплаву полімеру, при заповненні -45° 45° – найвищі значення модуля пружності при згині.

Таким чином, технологія адитивного виробництва дозволяє отримувати вторинну полімерну сировину з порівняно хорошими механічними характеристиками, яка може повторно застосовуватись для адитивного виробництва готових виробів.

Попереднє висушування мононитки перед адитивним виробництвом забезпечує отримання максимальних значень механічних властивостей готових виробів, зокрема знижує їх крихкість та покращує стійкість до ударних навантажень. Налаштування правильного типу заповнення та температури адитивного виробництва дозволяє досягти максимально високої якості адитивно сформованих виробів.

У порівнянні з відходами пакування відходи адитивного виробництва мають високу чистоту та однорідність і можуть бути успішно використані для повторного виробництва витратних матеріалів для адитивного виробництва. Повторна переробка PET-G призводить до збільшення ПТР та зумовлює незначне зниження механічних властивостей – міцність та відносне видовження при розриві. Вироби, виготовлені з застосуванням вторинного PET-G повністю придатні для адитивного виробництва деталей з функціональними властивостями.

Попереднє висушування витратного матеріалу для адитивного виробництва дозволяє одержувати вироби з високими механічними характеристиками, що особливо актуально у випадку застосування вторинного матеріалу.

Висновки. Вторинний PET-G, отриманий з відходів адитивного виробництва, володіє задовільними фізико-механічними характеристиками, які не суттєво поступаються значенням для первинного матеріалу, що зумовлено високою однорідністю відходів адитивного виробництва та мінімальними деструктивними процесами під час їх перероблення. Механічні властивості адитивно сформованих виробів з PET-G, як первинного так і вторинного, в значній мірі визначаються налаштуванням параметрів адитивного виробництва. Попереднє висушування мононитки та тип заповнення 90° і -45° 45° дозволяють отримати готові вироби з високими значеннями механічних характеристик.

References

1. Jiménez, M., Romero, L., Domínguez, I. A., del Mar Espinosa, M., Domínguez, M. (2019). Additive Manufacturing Technologies: An Overview about 3D Printing Methods and Future Prospects. *Complexity*, Vol. 2019, Article ID 9656938. <https://doi.org/10.1155/2019/9656938>.
2. Di Angelo, L., Di Stefano, P., Guardiani, E. (2020). Search for the Optimal Build Direction in Additive Manufacturing Technologies: A Review. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 4(3): 71. <https://doi.org/10.3390/jmmp4030071>.
3. Özen, A., Auhl, D., Völlmecke, C., Kiendl, J., Abali, B. E. (2021). Optimization of Manufacturing Parameters and Tensile Specimen Geometry for Fused Deposition Modeling (FDM) 3D-Printed PETG. *Materials*, 14(10): 2556. <https://doi.org/10.3390/ma14102556>.
4. Hsueh, M.-H., Lai, C.-J., Wang, S.-H., Zeng, Y.-S., Hsieh, C.-H., Pan, C.-Y., Huang, W.-C. (2021). Effect of Printing Parameters on the Thermal and Mechanical Properties of 3D-Printed PLA and PETG, Using Fused Deposition Modeling. *Polymers*, 13(11): 1758. <https://doi.org/10.3390/polym13111758>.
5. Iskandarov, R. Sh., Sova, N. V., Pushkarov, D. V., Debelyi, B. S., Savchenko, B. M. (2019). Vplyv oriientatsiinoho vytyahuvannia na vlastyvoli sumishei poliefiriv PETH/PET [The influence of orientational drawing on the properties of PETG/PET polyester blends]. *Visnyk KNUTD. Seriya Tekhnichni nauky = Bulletin of KNUTD. Series Technical sciences*, 5: 132–140 [in Ukrainian].

Література

1. Jiménez M., Romero L., Domínguez I. A., del Mar Espinosa M., Domínguez M. Additive Manufacturing Technologies: An Overview about 3D Printing Methods and Future Prospects. *Complexity*. 2019. Vol. 2019. Article ID 9656938. <https://doi.org/10.1155/2019/9656938>.
2. Di Angelo L., Di Stefano P., Guardiani E. Search for the Optimal Build Direction in Additive Manufacturing Technologies: A Review. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2020. 4(3):71. <https://doi.org/10.3390/jmmp4030071>.
3. Özen A., Auhl D., Völlmecke C., Kiendl J., Abali B. E. Optimization of Manufacturing Parameters and Tensile Specimen Geometry for Fused Deposition Modeling (FDM) 3D-Printed PETG. *Materials*. 2021. 14(10):2556. <https://doi.org/10.3390/ma14102556>.
4. Hsueh M.-H., Lai C.-J., Wang S.-H., Zeng Y.-S., Hsieh C.-H., Pan C.-Y., Huang W.-C. Effect of Printing Parameters on the Thermal and Mechanical Properties of 3D-Printed PLA and PETG, Using Fused Deposition Modeling. *Polymers*. 2021. 13(11):1758. <https://doi.org/10.3390/polym13111758>.
5. Іскандаров Р. Ш., Сова Н. В., Пушкар'ов Д. В., Дебелий Б. С., Савченко Б. М. Вплив орієнтаційного витягування на властивості сумішей поліефірів ПЕТГ/ПЕТ. *Вісник КНУТД. Серія Технічні науки*. 2019. № 5. С. 132–140.

6. ISO 527-2:2012. Plastics – Determination of tensile properties – Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. 2012. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/56046.html>.
7. BS EN ISO 178:2003 Plastics – Determination of flexural properties. 2003. URL: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/cd9a85e8-9f41-466a-962b-a46b200646c3/en-iso-178-2003>.
8. ISO 179-1:2010. Plastics – Determination of Charpy impact properties – Part 1: Non-instrumented impact test. 2010. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/44852.html>.
9. ISO 1183-1:2019. Plastics – Methods for determining the density of non-cellular plastics – Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method. 2019. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/74990.html>.
10. ISO 1133-1:2011 Plastics – Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics – Part 1: Standard method. 2011. URL: <https://www.iso.org/standard/44273.html>.

6. ISO 527-2:2012. Plastics – Determination of tensile properties – Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. 2012. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/56046.html>.
7. BS EN ISO 178:2003 Plastics – Determination of flexural properties. 2003. URL: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/cd9a85e8-9f41-466a-962b-a46b200646c3/en-iso-178-2003>.
8. ISO 179-1:2010. Plastics – Determination of Charpy impact properties – Part 1: Non-instrumented impact test. 2010. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/44852.html>.
9. ISO 1183-1:2019. Plastics – Methods for determining the density of non-cellular plastics – Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method. 2019. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/74990.html>.
10. ISO 1133-1:2011 Plastics – Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics – Part 1: Standard method. 2011. URL: <https://www.iso.org/standard/44273.html>.

YASHCHUK YELYZAVETA

Student, Department of Applied Ecology,
Technology
of Polymers and Chemical Fibers,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
E-mail: djanc@ukr.net

SLIEPTSOV ALEKSANDR

Candidate of Technical Sciences, Assistant of the
Department of Applied Ecology, technology of
polymers and chemical fibers, Kyiv National
University of Technologies and Design, Ukraine
Scopus Author ID: 57189215952
E-mail: djanc@ukr.net

SOVA NADIYA

Doctor of Technical Sciences,
Associate Professor, Associate Professor of the Department of
Applied Ecology, technology of polymers and chemical fibers,
Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine
Scopus Author ID: 56685569600
<https://orcid.org/0000-0003-3550-6135>
E-mail: djanc@ukr.net

FEDORIV TARAS

Postgraduate student,
Department of Applied Ecology, Technology
of Polymers and Chemical Fibers,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
E-mail: djanc@ukr.net

OSAULENKO SERHII

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine
E-mail: djanc@ukr.net

YASHCHUK E. C., SOVA N. V., SLIEPTSOV A. A., FEDORIV T. R., OSAULENKO S. I.

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

**REPROCESSING OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE GLYCOL COPOLYMER
IN THE ADDITIVE MANUFACTURING PROCESS**

Purpose. Study of the properties of PET copolymer during close loop recycling by the additive manufacturing.

Methodology. The main physical and mechanical properties of the test samples were determined – strength and relative elongation at break according to ISO 527-2:2012, modulus of elasticity during bending

– BS EN ISO 178:2003, density according to ISO 1183-1:2019. The determination of the melt flow index of the composites was carried out in accordance with ISO 1133-1:2011 on a capillary viscometer of constant pressure at a temperature of $(250 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ and a cargo weight of 2.16 kg.

Findings. Polyethylene terephthalate copolymer waste produced during additive manufacturing is characterized by high uniformity and does not contain impurities of other materials, which positively affects the mechanical properties of secondary raw materials. The choice of extrusion temperature during the setting of additive manufacturing parameters is determined by the value of the melt flow rate of the polymer material. Preliminary drying of the polymer monofilament provides a more monolithic product under the condition of increased extrusion temperature, compared to the conditioned monofilament. The type of filling during additive manufacturing significantly affects the final mechanical properties of the finished product. Filling 90° allows you to obtain products with the highest mechanical characteristics, which is due to the realization of the effect of orientational stretching of the polymer melt and ordering of its supramolecular structure.

Originality. It was established that the maximum values of mechanical characteristics in the test sample with PET-G are achieved with the type of filling of 90° during the preliminary drying of the monofilament, which is due to the effect of orientational drawing during the additive production of the sample.

Practical value. The possibility of reprocessing waste from the additive production of polyethylene terephthalate copolymer into finished products without a significant decrease in their mechanical characteristics has been established.

Keywords: polyethylene terephthalate copolymer; additive manufacturing; technological parameters; monofilament; filling type; orientation drawing.