

## Технология получения филамента для 3D печати из вторичного полиэтилентерефталата Technology for obtaining a filament for 3D printing from recycled polyethylene terephthalate

*В.В. ВЛАСОВ<sup>1</sup>, А.Н. ИСАЕВ<sup>1</sup>, Т.А. ШАЛЫГИНА<sup>2</sup>, С.Ю. ВОРОНИНА<sup>2</sup>*

*V.V. VLASOV<sup>1</sup>, A.N. ISAEV<sup>1</sup>, T.A. SHALYGINA<sup>2</sup>, S.YU. VORONINA<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», Ярославль, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», Красноярск, Россия

<sup>1</sup> Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia

<sup>2</sup> Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

vlasovvv@ystu.ru

Исследована возможность получения филамента для 3D печати из пластиковых бутылок на основе полиэтилентерефталата. Предложена предварительная термообработка материала, позволяющая получить порошок с минимальными энергозатратами на диспергирование. Определен температурный режим переработки материала на экструзионной линии на базе одношнекового экструдера с последующим охлаждением расплава перед намоткой на катушки. Сделаны сравнительные прочностные испытания тестовых образцов на основе полученного материала и коммерческого PETG.

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталат (ПЭТ), экструзия, термообработка, филамент, 3D печать

The possibility of obtaining a filament for 3D printing from plastic bottles based on polyethylene terephthalate is investigated. A preliminary heat treatment of the material is proposed, which allows obtaining a powder material with minimal energy consumption for dispersion. The temperature regime of material processing on an extrusion line based on a single-screw extruder with subsequent cooling of the melt before winding on coils is determined. Comparative strength tests of test samples based on the obtained material and commercial PETG were made.

**Keywords:** polyethylene terephthalate (PET), extrusion, heat treatment, filament, 3D printing

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-48-50

Аддитивные технологии являются одним из наиболее динамично развивающихся направлений прототипирования и изготовления мелкосерийных узлов и деталей из полимерных композиционных материалов (ПКМ). Благодаря своей простоте, доступности и возможности быстрого прототипирования, наибольшей популярностью пользуются 3D принтеры, работающие по FDM (FFF) технологии, заключающейся в послойной выкладке расплава полимера по сечениям изделия [1–3]. Однако у данной технологии есть и недостатки. Одним из главных является анизотропия прочностных свойств получаемых изделий в зависимости от направления и температуры печати [4, 5]. Второй, не менее важной проблемой является высокая стоимость материалов для 3D-печати по технологии FDM (FFF). Как правило, стоимость филамента превышает стоимость сырья в 4 и более раз. В связи с этим одной из важнейших задач является поиск дешевого сырья для изготовления филамента, обладающего высокой температуростойкостью, прочностью и пригодностью для печати методом FDM (FFF).

Одним из возможных вариантов решения указанных проблем является применение вторичных материалов для изготовления филамента, используемого в 3D печати. Наиболее распространенным, в том числе и в виде отхода, и имеющим высокие физико-механические показатели, является полиэтилентерефталат (ПЭТ) [6–9]. На основании вышеизложенного, целью настоящей работы является разработка технологии и подбор оптимальных параметров переработки вторичного ПЭТ в филамент для 3D печати.

Можно выделить две группы факторов, оказывающих влияние на физико-механические свойства филамента из полимерных материалов: рецептурные и технологические. В связи с тем, что исходный материал для исследований – пластиковые ПЭТ бутылки – использовались «как есть», влияние рецептурных факторов в данной работе не исследовалось. Из технологических факторов основными являются технология получения филамента и режимы печати на 3D принтере.

Рассматриваемая в работе технология получения филамента представляет из себя классическую схему процесса переработки вторичного пластика, однако имеет свои особенности (рис. 1).



**Рис. 1. Технологическая схема процесса получения филамента из вторичного ПЭТ.**

Использованная ПЭТ тара (бутылки) очищалась от бумажных и пластиковых этикеток, крышек и стопорных колец, а затем направлялась в термошкаф. Как показали дополнительно проведенные исследования, оптимальным режимом термообработки прозрачной или слабо окрашенной ПЭТ тары является выдержка при температуре 230°C в течение 20 минут. После извлечения и охлаждения при комнатной температуре материал кристаллизуется и становится хрупким, что дает возможность его малоэнергозатратного измельчения на лобом, обеспечивающем деформацию, технологическом оборудовании. В данном случае диспергирование проходило в две стадии: сначала бутылки разрушались до мелких фрагментов методом прессования в емкости, после чего доводилась до состояния порошка в лабораторном высокоскоростном измельчителе ударного типа со скоростью вращения ротора 36000 об/мин. Как показали эксперименты, достаточно 15–20 секунд работы измельчителя для достижения фракции 0,1–0,5 мм с изначальной 30 мм и более (рис. 2).

Полученный ПЭТ порошок является весьма перспективным продуктом для дальнейших разработок и модификаций, однако обладает высокой гигроскопичностью. Поэтому полученный материал рекомендуется упаковывать в герметичные емкости с силикагелем

или направлять на технологический процесс. В данной работе полученный порошок сразу перерабатывался на экструзионной линии.



Рис. 2. Характер измельчения материала.

Выбор оптимальных температурных режимов работы экструзионной линии Welber XJ25 осуществлялся на основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов термообработанного ПЭТ, полученных с использованием калориметра DSC25 производства TAInstruments (США) (рис. 3). Нагрев образцов осуществлялся со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в температурном диапазоне от 20 до  $300^{\circ}\text{C}$ , охлаждение –  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в диапазоне от  $300$  до  $-10^{\circ}\text{C}$ .

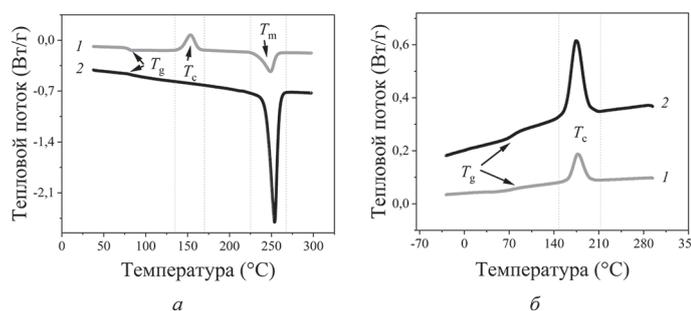


Рис. 3. Кривые ДСК при нагреве (а) и охлаждении (б) исходного (1) и термообработанного (2) ПЭТ.

По результатам, представленным на рис. 3, образец исходного ПЭТ характеризуется как аморфный, так и кристаллической фазы, с температурой стеклования  $T_g = 79^{\circ}\text{C}$ , температурой кристаллизации  $T_c = 154^{\circ}\text{C}$  и температурой плавления  $T_m = 249^{\circ}\text{C}$ . На кривой ДСК образца ПЭТ, прошедшего термообработку, отсутствует пик кристаллизации, но сохраняется переход в высокоэластическое состояние аморфной фазы при  $T_g = 82^{\circ}\text{C}$  и плавление кристаллической фазы при  $T_m = 254^{\circ}\text{C}$ , образовавшейся при термообработке и плавном охлаждении образца. По результатам ДСК анализа была выбрана температура зоны пластикации экструдера  $T_3 = 270^{\circ}\text{C}$ , учитывая температуру плавления ( $T_m$ ) и температуру окончания фазового перехода.

На основании полученных данных и дальнейшей оптимизации температур по зонам экструдера для получения стабильного и проплавленного экструдата были подобраны следующие температуры переработки порошка на основе вторичного ПЭТ (таблица 1).

Таблица 1. Температурный режим экструдера по зонам нагрева.

Зона 1	Зона 2	Зона 3	Фильера	Ванна охлаждения 1	Ванна охлаждения 2
$255^{\circ}\text{C}$	$270^{\circ}\text{C}$	$255^{\circ}\text{C}$	$230^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$	$30^{\circ}\text{C}$

Особое внимание уделялось процессу охлаждения полученного филамента. В данном исследовании критериями качества являлись стабильность геометрии, диаметра ( $1,75 \pm 0,07$  мм) и отсутствие хрупкости. Как показала практика, наилучшие результаты дает охлаждение потока расплава из фильеры экструдера в ванне со стоячей водой температурой не выше  $27^{\circ}\text{C}$  (оптимально  $20...23^{\circ}\text{C}$ ). В случае превышения температуры охлаждающей воды материал становится ломким при наматывании на катушку. Кроме того, подача охлаждающей воды в ванну вызывает зигзагообразные деформации остывающего филамента, что делает невозможным его дальнейшее использование. Проблема решилась установкой в первую ванну металлического змеевика охлаждения от chillera, что обеспечило точный контроль температуры и абсолютно ровный по геометрическим параметрам филамент. В свою очередь, температура воды во второй ванне охлаждения поддерживалась на уровне  $30^{\circ}\text{C}$ .

После ванн охлаждения перед лазерным датчиком калибра объязателен обдув филамента для исключения погрешностей измерения вследствие наличия остаточной жидкости на поверхности. После намотки филамента на катушки рекомендуется его дополнительная просушка в термошкафу или бункерной сушилке для полимеров. В данной работе материал просушивался в бункерной сушилке при температуре  $60^{\circ}\text{C}$  в течение трёх часов.

Для исследования пригодности для печати полученного материала на 3D принтере Artillery Genius печатались стандартные образцы тип 1 ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012). Настройки печати:

- диаметр сопла – 0,4 мм;
- толщина слоя – 0,2 мм;
- толщина стенки – 0 мм;
- толщина верхних/нижних слоев – 0 мм;
- плотность заполнения – 100%;
- тип заполнения – линии;
- направление линий заполнения –  $0^{\circ}$ ;
- температура печати –  $260^{\circ}\text{C}$ ;
- температура стола –  $70^{\circ}\text{C}$ ;
- ретракт – да;
- поднятие оси Z при ретракте – да.

Первая партия филамента показала неудовлетворительный результат, вызванный частым засорением сопла остатками содержимого исходного сырья – минеральными солями, оставшимися на дне и стенках бутылок. Проблема засора практически полностью решилась предварительной мойкой ПЭТ тары перед переработкой.

Как показали результаты ДСК анализа (рис. 3) и практика, получение качественных тестовых образцов для физико-механических испытаний возможно только при температуре печати не ниже  $255...260^{\circ}\text{C}$ . На основании теоретических и экспериментальных данных была выбрана температура печати в  $260^{\circ}\text{C}$ , что является пределом для большинства моделей бытовых 3D принтеров. Температурная оптимизация режима печати не проводилась.

Тестовые образцы печатались при скорости печати 30, 50, 70 и  $100$  мм/с в продольном направлении печати слоев. Интересным оказалось наличие закристаллизованных (непрозрачных) участков в областях крепления лопатки в зажимы (рис. 5а и 5б) на скоростях печати 30 и, в меньшей степени, 50 мм/с. Эти зоны находятся на достаточном расстоянии от рабочего участка и не оказали влияния на характер разрушения образца (все разрушились в области рабочего участка). Как показали данные с тепловизора FLIR (рис. 5в), это является причиной недостаточного теплоотвода в локальных областях – для получения аморфной (прозрачной) структуры ПЭТ ему требуется достаточно резкое охлаждение [10].

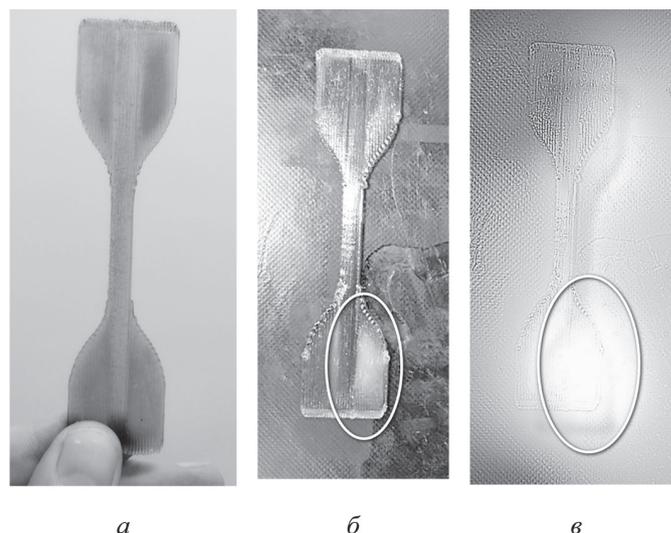


Рис. 4. Фото тестового образца из филамента на основе ПЭТ, напечатанного при скорости 30 мм/с (а), на печатном столе (б), снимок с тепловизора (в).

Испытания на прочность при одноосном растяжении проводились на разрывной машине ИТС 8220-1,0 при скорости движения захвата  $10$  мм/мин в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) по аналогии с работой [11]. Результаты прочностных испытаний представлены на рис. 5.

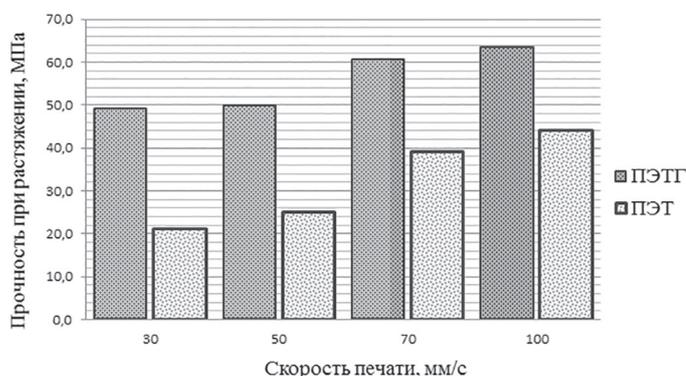


Рис. 5. Сравнение результатов прочностных испытаний образцов на основе вторичного ПЭТ и коммерческого ПЭТГ (PETG).

Прочность образцов, полученных из филамента на основе вторичного ПЭТ, ожидаемо оказалась ниже прочности коммерческого пластика ПЭТГ (PETG), особенно при низких скоростях печати. Однако нужно учитывать, что по результатам исследований [11] максимальная прочность образцов, напечатанных из пластика ПЭТГ (PETG), достигается при температуре 220°C, что существенно ниже температуры печати образцов на основе вторичного ПЭТ (260°C).

#### Выводы

В результате проведенного исследования была предложена технология изготовления филамента для 3D печати из вторичного ПЭТ пластика, показавшая свою эффективность. Полученный материал уступает по прочностным свойствам коммерческому пластику ПЭТГ (PETG), однако имеет явное преимущество по себестоимости и доступности исходного сырья. Основная проблема материала – высокая склонность к кристаллизации при определенных температурных режимах, что делает изделие из этого материала хрупким. Кроме этого, для предотвращения забивки сопел 3D принтеров обязательным является наличие фильтра расплава на экструдере. На данный момент ведется подбор модификаторов для вторичного ПЭТ с целью улучшения потребительских свойств и доработка технологии получения продукта, способного вызвать интерес у специалистов, занимающихся 3D печатью инженерными пластиками, желающих получить сравнительно недорогой и технологичный материал.

#### Благодарности

Работа выполнена в ходе реализации проекта «Разработка составов и технологий изготовления инновационных термопластичных материалов с целевыми свойствами» за счет гранта из областного бюджета организациям Ярославской области на осуществление инновационных проектов (соглашение о предоставлении гранта 16/04 - 2019).

ДСК анализ и интерпретации результатов были выполнены сотрудниками научной лаборатории «Интеллектуальные материалы и структуры», поддерживаемой проектом «Разработка многофункциональных интеллектуальных материалов и структур на основе модифицированных полимерных композиционных материалов, способных функционировать в экстремальных условиях» (Номер темы FEFE-2020-0015)

#### Литература

1. Каблов В.Ф., Синьков А.В. Аддитивные технологии в производстве полимерных изделий: учеб. пособие / ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2018. – 107 с.
2. Лопатина Ю.А. Применение 3D-печати методом FDM при ремонте машин и оборудования // Технический сервис машин. 2019. №3. С. 40–45.
3. Жуков А.В., Никифоров А.А., Яковишин А.С. Пластмассы для аддитивных технологий (обзор) // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2021. №4 (91). С. 57–70.
4. Власов В.В., Трутнев П.А. Исследование анизотропии свойств тестовых образцов на основе PETG, полученных методом 3D печати // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. 2021. С. 46–46.
5. Шмельёв А.В., Ивченко В.И., Талалуев А.В. Экспериментальное и расчетное определение механических характеристик образцов АБС-пластика при растяжении, изготовленных методом 3D-печати // Инженерный журнал: наука и инновации. 2021. №4 (112). С. 2.
6. Беданов А.Ю. и др. Основные направления переработки и использования вторичного полиэтилентерефталата // Пластические массы. 2007. №4. С. 48–52.
7. Веселова Е.В., Андреева Т.И. Вторичный полиэтилентерефталат и материалы на его основе // Пластические массы. 2013. №11. С. 31–36.
8. Журавлев А.Б., Адилов Р.И., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А. Пути утилизации бытовых отходов полиэтилентерефталата // Пластические массы. 2005. №3. С. 47–53.
9. Петов Н.А. Применение вторичного полиэтилентерефталата // Полимерные материалы. 2010. №4–5. С. 74–78.
10. Табаев Б.В., Хлесткин Р.Н., Масленников Е.И. Особенности кристаллизации аморфного полиэтилентерефталата в твердой фазе в условиях механических деформаций // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. №4. С. 29–31.
11. Vlasov V.V., Trutnev P.A. Strength Characteristics of 3D-Printed PETG-Based Products Optimization // Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2021. Т. 899. С. 512–517.