

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D07502 - Стандартизация и сертификация (по отраслям)»

БЕРГАЛИЕВА САЛТАНАТ АМАНГЕЛЬДИНОВНА

СТАНДАРТИЗАЦИЯ ПЕРЕРАБОТАННЫХ ПЛАСТИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Общая характеристика работы

В диссертационной работе представлены результаты по улучшению качества и стандартизации переработанного полилактида для аддитивного производства.

Актуальность темы

На сегодняшний день накопление пластиковых отходов является огромной угрозой загрязнения окружающей среды. Для борьбы с пластиковыми отходами, т.е. долгоразлагающимися полимерами на нефтяной основе, помимо общепринятых методов переработки пластиковых отходов создаются альтернативные биоразлагаемые полимеры. Одним из наиболее популярных биоразлагаемых полимеров является полилактид $(C_3H_4O_2)_n$. Его прочность при растяжении сравнима с прочностью полиэтилентерефталата, а также у полилактида относительно низкая температура плавления. Благодаря своим свойствам данный полимер получил широкое применение в области производства пищевой упаковки и для производства хирургических нитей. К тому же полилактид признан одним из самых популярных полимеров в аддитивном производстве на основе экструзии материалов (3D-печати).

Аддитивное производство, в промышленной революции Индустрия 4.0, является перспективным направлением изготовления изделий из-за скорости перенастройки производства, что проблематично в традиционной пластиковой промышленности. Возможность расположить аддитивное производство ближе к потребителю является важным преимуществом данной технологии в быстроразвивающемся современном мире. Благодаря легкости в использовании и относительно недорогой цене 3D-принтеров аддитивное производство на основе экструзии материалов подходит для небольших производств и домашнего применения.

Однако, несмотря на положительные качества аддитивного производства, необходимо учитывать, что в результате настройки 3D-печати и прототипирования образуется полимерный мусор, в том числе из полилактида. Для предотвращения накопления полилактидных отходов в окружающей среде от 3D-печати этот мусор должен быть помещен в компостные установки, т.к.

быстрое биоразложение полилактида можно достичь только в определенных условиях компостирования. Построение компостов экономически оправдано только для промышленных отходов в больших объемах и невыгодно для мелкосерийных производств. На сегодняшний день рыночная цена полилактида выше цены на полимеры на нефтяной основе. Таким образом, с целью предотвращения накопления полилактидного мусора в окружающей среде и ресурсосбережения исследуются разные методы переработки полилактидного мусора от 3D-печати.

Результаты исследований по оценке жизненного цикла полилактида доказали, что механическая переработка является наиболее экологичными методом переработки полилактида. Однако, при механической переработке полилактидных отходов прочность при растяжении полученных изделий становится ниже, чем у первичного полимера. Принимая во внимание тот факт, что в процессе 3D-печати изделий из вторичного полилактида встречаются проблемы межслойной адгезии слоев готовых изделий и засорение сопла 3D-принтера, необходимо улучшить показатели качества и обеспечить пригодность вторичного полимера для печати, т.е. создать материал с улучшенными свойствами на основе переработанного полилактида.

Для устойчивого развития и обеспечения конкурентоспособности, качества и безопасности материала применяют стандартизацию, посредством которой устанавливаются единые требования к объекту стандартизации. Таким образом, улучшение полимера на основе переработанного полилактидного мусора для аддитивного производства и стандартизация его показателей качества является актуальной задачей.

На основе вышеизложенного, диссертационная работа посвящена улучшению показателей качества полилактидного мусора для использования его в аддитивном производстве на основе экструзии материалов со стандартизацией полученных свойств.

Связь темы диссертации с планом научных работ

Диссертационная работа была выполнена в рамках проекта «Повышение ресурсоэффективности и устойчивости за счет внедрения методологий аддитивного производства для технического обслуживания объектов химической промышленности». Финансирование: Технологический фонд кампуса. Участвующие организации: Университет Кадиса и Indorama Ventures Química SL. Период с 1 января 2020 года по 31 июня 2021 года. Предоставленная сумма: 6058,48€. Координатор: Давид Салес Лерида.

Целью диссертационной работы является опережающая стандартизация теплофизических свойств филаментов и гранул для 3D печати, полученных на основе полилактидных отходов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

- изучить стандартизированный ускоренный гидротермический процесс старения 3D-напечатанных полилактидных образцов с целью дальнейшей переработки;

- проверить качество полилактидных нитей, переработанных из реальных отходов 3D печати с добавлением чистого полилактида;

- улучшить качество гранул для 3D печати, изготовленных из переработанного полилактида, за счет добавления чистого полилактида и наночастиц диоксида титана;

- разработать стандарт организации для нанокомпозитов на основе чистого и переработанного полилактида с наночастицами TiO_2 для аддитивного производства на основе экструзии материалов.

Объектом исследования являются полилактидные отходы от 3D-печати.

Предметом исследования является стандартизация переработанного полилактида с улучшенными теплофизическими свойствами.

Методы исследования

При решении задач, необходимых для достижения поставленных целей, использовались следующие методы:

Для изучения динамики термического и гидротермического старения 3D-напечатанных полилактидных образцов использовалась методика контролируемого ускоренного лабораторного старения.

С целью изготовления нитей для печати образцов плавленными нитями для испытаний полилактидный мусор подвергался шинкованию, просеиванию и экструзии в одношнековом экструдере.

Нанокомпозиты были изготовлены в двухшнековом экструдере, а печать образцов из полученных нанокомпозитов производилась плавленными гранулами.

Характеристика свойств полученных образцов оценивалась посредством сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрическим анализом и определения механических свойств.

Для стандартизации переработанного полилактида были применены методы унификации, параметрической, комплексной и опережающей стандартизации, а также упорядочение объектов стандартизации.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые

1. Посредством ускоренного лабораторного старения экспериментально определена динамика изменений термо-механических показателей качества 3D-напечатанных полилактидных образцов.

2. Изготовлены образцы из полилактидного мусора, а также с добавлением первичного полилактида в процентном соотношении 25-75, 50-50, 75-25, соответственно, и проверено их качество.

3. Изготовлены нанокompозиты на основе первичного и вторичного полилактида с добавлением наночастиц диоксида титана и проверено их качество.

4. Стандартизированы и задокументированы процентное соотношение и показатели качества улучшенного материала на основе переработанного полилактида в стандарте организации.

Положения, выносимые на защиту

1. Стандартизированный процесс ускоренного гидротермического старения в Ст АО 002-2023 «Полилактид для аддитивного производства. Испытание на ускоренное гидротермическое старение» 3D напечатанных полилактидных образцов при температуре 50 °С и влажности 70 % в течение 1344 часов ведет к снижению прочности при растяжении на 33 %.

2. Увеличение процентного содержания вторичного полилактида с 0 до 75 % в смеси с чистым полилактидом ведет к улучшению качества 3D напечатанных плавленными нитями образцов, т.к. прочность при растяжении увеличивается с 44.20 ± 2.18 МПа до 52.61 ± 2.28 МПа.

3. Добавление 18 % чистого полимера и 7 % наночастиц диоксида титана к вторичному полилактиду ведет к улучшению качества свойств прочности при растяжении полученных образцов до прочности стандартного образца и к оптимальной текучести при 3D печати плавленными гранулами.

4. Стандарт организации Ст АО 001-2023 «Нанокompозиты на основе полилактида и его отходов с наночастицами диоксида титана для аддитивного производства. Технические условия» устанавливает процентное содержание чистого и переработанного полилактида и наночастиц диоксида титана в пропорциях 25/75/0, 22/75/3, 18/75/7 для последующей сертификации.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты ускоренного термического и гидротермического старений позволяют понять динамику изменения размерных, термических и механических свойств полилактидных образцов с течением времени. Эти теоретические знания необходимы для понимания срока, в течение которого 3D-напечатанные полилактидные изделия сохраняют оптимальное качество.

Полученный нанокompозит на основе переработанного полилактида с добавлением первичного полимера и наночастиц диоксида титана является доказательством возможности механической переработки полилактидного мусора для аддитивного производства на основе экструзии материалов с показателями качества, соответствующими стандартному образцу.

В ходе выполнения диссертационной работы были разработаны два стандарта организации. Первый стандарт Ст АО 002-2023 «Полилактид для аддитивного производства. Испытание на ускоренное гидротермическое старение» регламентирует процесс ускоренного гидротермического старения полилактида для выявления динамики его старения. Во втором стандарте «Нанокompозиты на основе полилактида и его отходов с наночастицами

диоксида титана для аддитивного производства. Технические условия» задокументированы термические и механические показатели качества нанокompозитов на основе переработанного полилактида с добавлением первичного полимера и наночастиц диоксида титана. При соблюдении требований второго стандарта можно гарантировать качество изделий, полученных из данного нанокompозита посредством аддитивного производства на основе экструзии материалов. Эти два стандарта были утверждены директором АО «Усть-Каменогоский машиностроительный завод промышленной арматуры». В будущем АО «Усть-Каменогоский машиностроительный завод промышленной арматуры» планирует использовать второй стандарт организации для сертификации нанокompозитов на основе чистого и переработанного полилактида с добавлением наночастиц диоксида титана, что повысит ее конкурентоспособность.

Практическая значимость полученных результатов подтверждается публикациями в международных рецензируемых изданиях и участием в регулярных международных конференциях.

Личный вклад автора заключается в том, что весь объем диссертационной работы, выбор метода исследования, решения задач, проведение исследований термомеханических свойств полилактидных образцов для аддитивных технологий, и разработка нормативно-технической документации выполнена автором самостоятельно. Постановка задач и обсуждение результатов проводились совместно с научными руководителями.

Достоверность и обоснованность полученных результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах дальнего зарубежья с высоким импакт-фактором и в изданиях, рекомендованных КОКСНВО МНВО РК для публикации основных результатов научной деятельности, в трудах международных научных конференции ближнего и дальнего зарубежья.

Апробация диссертационной работы и публикации

Основные результаты по теме диссертационной работы опубликованы в 7 научных печатных работах, в том числе в 3 статьях научных изданий, входящих в международные информационные ресурсы Web of Science (Clarivate Analytics, США) и Scopus (Elsevier, Нидерланды), в 1 статье в научных изданиях, рекомендованных КОКСНВО МНВО РК для получения ученой степени доктора философии (PhD), 3 работ в виде тезисов на международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести разделов, заключения, списка использованных источников и содержит четыре приложений. Работа изложена на 115 страницах машинописного текста, иллюстрируется 36 рисунками, 17 таблиц, список использованных источников содержит 162 наименований.