

УДК 678.743.2

САВЧЕНКО Б. М., СОВА Н. В., ДЕБЕЛИЙ. Б. С.,
ІСКАНДАРОВ Р. Ш., СЛЕПЦОВ О. О., ПОЛЩУК Т. А.
Київський національний університет технологій та дизайну

АДИТИВНЕ ФОРМУВАННЯ ЕЛАСТИЧНИХ ВИРОБІВ З ПВХ ПЛАСТИЗОЛЮ

Мета. Розробка та відпрацювання технології адитивного формування еластичних та м'яких виробів.

Методика. Міцність при розриві та відносне видовження при розриві для всіх досліджуваних зразків визначали за ISO 527, густина зразків - за PN-EN ISO 1183-1, показник текучості розплаву – за ISO 1133:2005, твердість за Шором А – за ISO 868.

Результати. Створена технологія адитивного формування м'яких та еластичних виробів з рідкого витратного матеріалу. Вихідною сировиною для формування об'єктів виступає рідка композиція ПВХ, що здатна перетворюватись з рідкого стану пластизолу у еластичний пластикат. Створена технологія дозволяє створювати вироби складної геометричної форми з твердістю за шкалою Шор А від 5 до 90 од. Розроблена технологія дозволяє створювати вироби з композитних матеріалів та пін на основі ПВХ та може бути реалізована на устаткуванні для технології FFF. Склад композиції дозволяє регулювати твердість та еластичність отримуваних виробів у широких межах, додавання пігментів та барвників дозволяє отримувати вироби, різної кольорової гами. Розроблена технологія володіє більшою високою швидкістю формування, ніж технологія FFF. Можливою сферою застосування створеної технології є виготовлення ущільнень, звукоізолюючих матеріалів, поглиначів ударів та вібрацій, елементів дизайну та одягу, взуття. Експериментально підтверджено можливість адитивного формування ПВХ пластизолу на тканинну підкладку.

Наукова новизна. Досліджено особливості формування та властивості виробів, отриманих методом адитивного формування рідкого ПВХ пластизолу. Формування виробу відбувається через процес одночасного перетворення пластизолу у розплавлений пластикат в екструдері.

Практична значимість. Розроблено метод адитивного формування виробів з рідкого пластизолу, що дозволяє отримувати вироби з низькою твердістю та високою еластичністю. Розроблена технологія дозволяє формувати вироби з композиційних матеріалів та пін з модернізацією доступного устаткування.

Ключові слова: ПВХ, пластизоль, пластикат, адитивне формування, м'які та еластичні вироби.

Вступ. Адитивне виробництво – клас перспективних технологій виробництва одиничних та дрібносерійних деталей складної форми з тривимірної комп'ютерної моделі шляхом послідовного пошарового нанесення матеріалу. На противагу так існуючим процесам виробництва з видаленням зайвого матеріалу (обробка), адитивні технології дозволяють виготовляти деталь або виріб без втрат матеріалу безпосередньо з комп'ютерної 3D-моделі, віртуально нарізаній на тонкі шари [1].

Розрізняють наступні види адитивних технологій: CJP (Color Jet Printing) — технологія повнокольорового 3D-друку шляхом склеювання спеціального порошку на основі гіпсу; MJP (Multi Jet Printing) — багатшарове моделювання за допомогою фотополімеру або воску; SLA/DLP (Stereolithography Apparatus/Digital Light Processing) — стереолітографія, заснована на пошаровому затвердженні рідкого матеріалу під дією випромінювання лазера; SLS (Selective Laser Sintering) — селективне лазерне спікання під променем лазера частинок порошкоподібного матеріалу до утворення фізичного об'єкта за заданою CAD-моделлю; SLM/DMP (Selective Laser Melting/Direct Metal Printing) — селективне лазерне плавлення металевого порошку [2].

В загальному випадку процес адитивного виробництва складається з трьох основних етапів: а) побудова моделі; б) розбиття моделі на шари та створення машинного коду (слайсінг); с) здійснення адитивного формування з матеріалу та машинного коду.

Найбільш поширеним методом адитивного формування є формування методом наплавлення нитки (FFF- Fused filament fabrication) - об'єкт формується шляхом пошарового укладання розплавленого струменя з матеріалу. Робочий матеріал подається в екструдер, який видавлює на платформу тонку нитку розплавленого матеріалу, формуючи таким чином поточний шар виробу. Далі платформа опускається на товщину одного шару, щоб можна було нанести наступний шар [3-5].

Матеріал для ФФФ адитивного формування представляє собою мононитку (філамент) діаметром 1.75, 2.85 або 3.0 мм. Подача мононитки в екструдер здійснюється за допомогою роликкового механізму подачі, котрий керується кроковим двигуном. Поєднання екструдера маленького розміру та системи подачі з кроковим двигуном дозволяє реалізувати високоточне регулювання подачі матеріалу через сопло екструдера [6].

FFF - найпоширеніший та найдоступніший метод адитивного виробництва на сьогоднішній день. Однак цей метод має певні обмеження, зокрема, є обмеження щодо отримання еластичних та м'яких виробів з твердістю менше 90-80 одиниць за Шором А, оскільки мононитка з такою твердістю може та проковзувати на механізмі подачі та в екструдері що приводить до зупинок процесу адитивного формування [7]. Таким чином, розробка технології адитивного формування, що дозволить створювати еластичні та м'які вироби з твердістю за Шор А менше 80-90од. є актуальною та доцільною задачею [8].

М'які та еластичні вироби одержані адитивним формування можуть бути потенційно застосовані у різних сферах, зокрема: виготовлення ущільнень, декоративних елементів, поглиначів шуму та вібрацій, взуття та одягу.

Постановка завдання. Метою роботи була розробка та відпрацювання технології адитивного формування еластичних та м'яких виробів.

Результати дослідження. В ННЛ «Перспективних полімерних матеріалів» кафедри ПЕТПХВ вперше розроблено новий метод адитивного формування м'яких та еластичних виробів з рідкого пластизолу полівінілхлориду. Суть створеної технології полягає в тому, що формування виробу відбувається шляхом перетворення рідкого пластизолу в розплав пластикату при швидкому (шоковому) нагріванні [9-10] в екструдері проточного типу, що за конструкцією подібній до використаного в технології FFF. Подача рідкого пластизолу здійснюється високоточним дозуючим насосом, котрий керується кроковим двигуном або сервоприводом.

Для реалізації процесу вдається повністю використовувати систему подачі та позиціонування FFF процесу, а також програмне забезпечення для слайсінгу.

На рис. 1 подано принципову технологічну схему процесу адитивного формування та зображення пілотної установки, виконаної на основі стандартного FFF принтера.

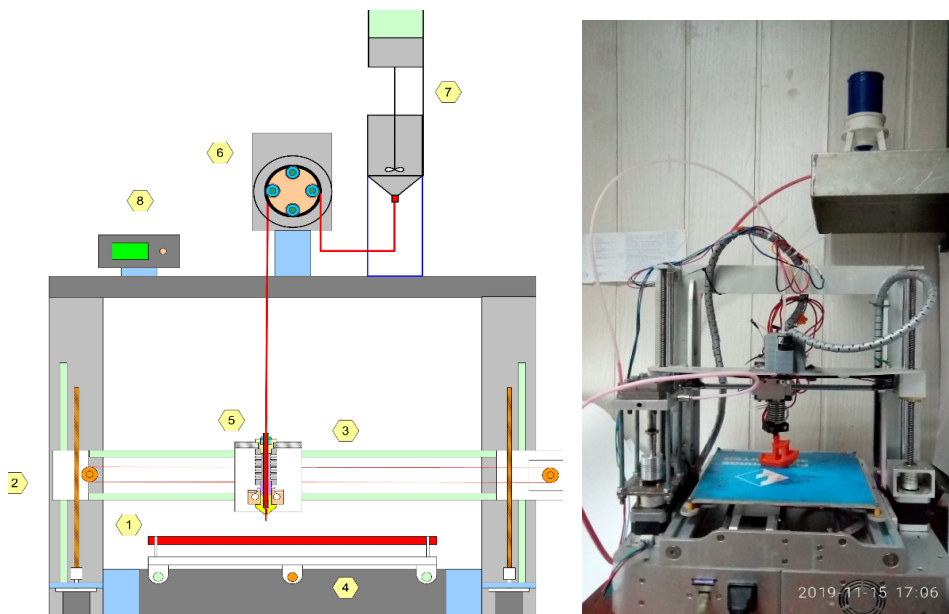


Рис.1. Схема технологічного процесу адитивного формування м'яких та еластичних виробів з ПВХ пластизолу : 1 – платформа для побудови об'єкту; 2, 3, 4- система переміщення за координатами Z,X,Y; 5- екструдер; 6- насос система подачі; 7- ємність з мішалкою для пластизолу; 8- система керування

Пластизол для формування змішується попередньо за допомогою верхньопривідного змішувача. З ємності 7 через трубку пластизол потрапляє в шестеренчастий насос з кроковим електродвигуном, який під'єднаний до системи керування 3D принтера, для створення гідравлічного тиску та дозування подачі до екструдера 3D принтера. В екструдері проточного типу при температурах від 165 до 250°C пластизол желюється та пластикується, перетворюючись у розплав пластикату без фізичної зміни фаз. Даний процес проходить оминаючи твердий стан та зберігаючи гідравлічний тиск створений пристроєм подачі. З сопла екструдера на стіл 3D принтера видавлюється пластифікований та пластикований розплав ПВХ. Охолодження розплаву пластикату здійснюється стандартною системою обдування. Стіл 3D принтера вкривається адгезивною полікарбонатною плівкою з акриловим покриттям. Використовується нагрівання столу в температурному діапазоні 40 – 100°C. У якості покриття для столу 3D принтера протестовано застосування синтетичних та натуральних тканин, паперу та інших гнучких та жорстких матеріалів.

Також при змішуванні в пластизол можна додавати попередньо змішанні пігменти (що дає дуже велику палітру доступних кольорів), спінювачі та композитні наповнювачі. Типова рецептура композиції наведена в табл. 1.

Таблиця 1

Типовий рецептурний склад композиції для адитивного формування

№ п/п	Назва компоненту	Вміст, мас.ч.
1	ПВХ емульсійний ПВХ-Е85	100
2	Пластифікатор полімерний	50-100
3	Пластифікатор складно-ефірний	50-125
4	Стабілізатор барій-цинковий	3-5
5	Стабілізатор олово-органічний	2-5
6	Пігмент червоний 5/3	0.2

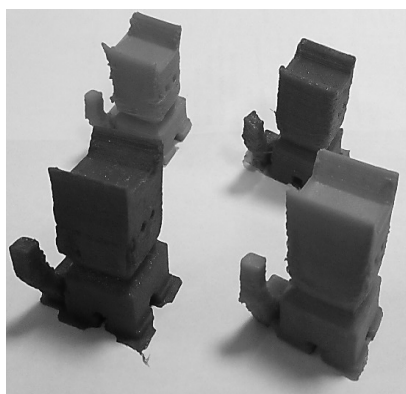
Загальний вигляд готових виробів, отриманих адитивним формуванням з ПВХ композицій наведено на (рис.2). З наведених фотографій помітно, що розробленим методом вдається формувати об'єкти зі складною просторовою формою.

Адитивне формування виробів здійснювалось за параметрами наведеними у (табл. 2.) Розбиття на шари (слайсінг) виконувалось у програмі Simplify 3D.

Таблиця 2

Типові параметри для адитивного формування готових виробів

№ п/п	Параметри	Значення
1	Висота шару, мм	0,3
2	Ширина екструзії, мм	0,5-0,6
3	Шаблон заливки	-45/+45
4	Діаметр сопла, мм	0,4
5	Степінь заповнення, %	10-100
6	Кількість шарів верхньої оболонки	2
7	Кількість шарів нижньої оболонки	2
8	Кількість шарів в боковій оболонці	2
9	Температура екструдера, °С	190-220
10	Температура столу, °С	70
11	Швидкість подачі, см ³ /хв	0,1-0,4
12	Зворотна подача	ні
13	Швидкість формування, мм/хв	800-1600
14	Покриття поверхні столу	плівка полікарбонат



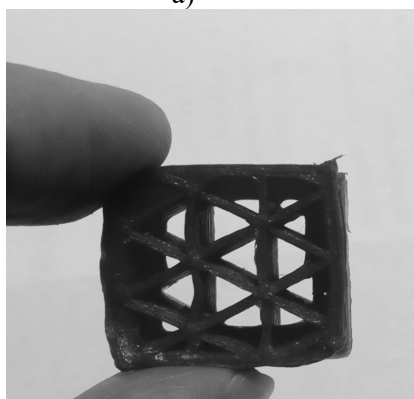
а)



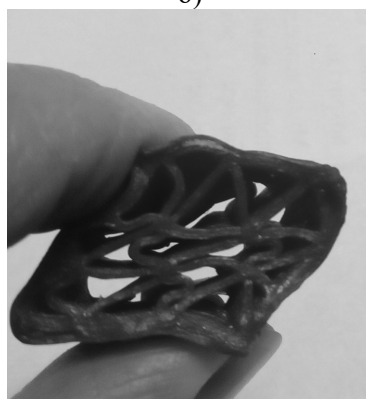
б)



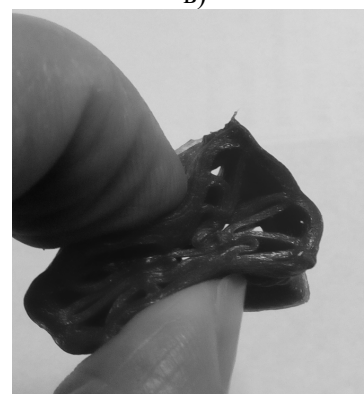
в)



г)



д)



е)

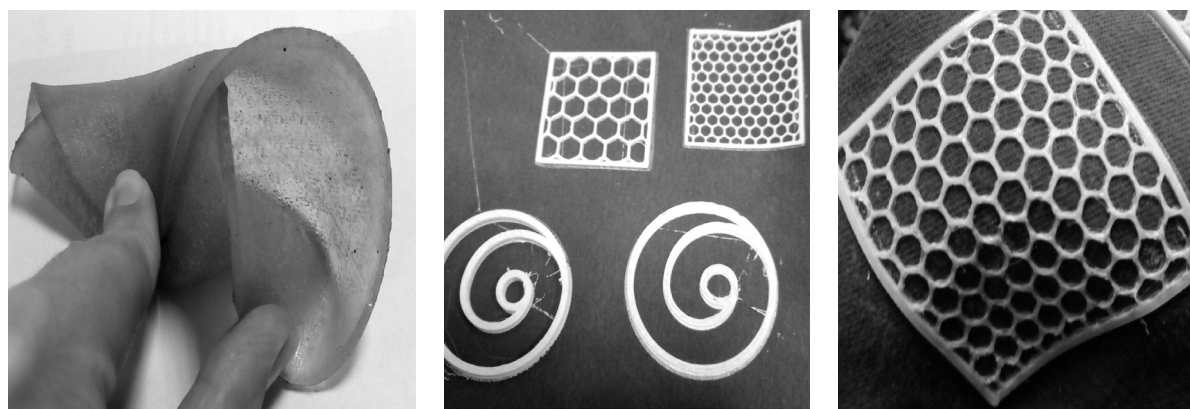


Рис. 2. Фотографії виробів, отриманих адитивним формуванням з ПВХ пластизолу: а, б –прототипи еластичних іграшок; в, – стандартні зразки для випробування; г, д, е – м'які піни з програмованою структурою; е – еластичні килимки; ж, з – адитивне формування на тканині

Показники твердості та еластичності можна змінювати співвідношенням ПВХ і пластифікатору. Також на загальну пружність виробу впливає степінь та структура заповнення (більшість доступних заповнень мають анізотропну будову тому загальні фізико-механічні показники готового виробу теж анізотропні) (табл.3).

Масова частка пластифікатора в композиції прямо впливає на фізико-механічні властивості кінцевого виробу, збільшення масової частки пластифікатора в композиції дозволяє отримувати більш м'які вироби, але при цьому зменшується міцність на розрив, оскільки, частина полімеру в складі композиції замінюється рідким пластифікатором.

Таблиця 3

Властивості сформованих в залежності від складу композиції ПВХ

№ п/п	Властивості	Значення при вмісті пластифікатору, мас. ч.			
		150	175	200	225
1	Міцність при розриві, МПа (паралельно напрямку формування)	4,5	4,0	3,4	2,6
3	Відносне видовження при розриві, %	300	340	390	480
4	Твердість Шор А, од.	50	48	24	19
5	Густина, кг/м ³	1,18	1,16	1,17	1,16
6	ПТР, г/10 хв	50	110	246	420

В залежності від вмісту пластифікатору можна регулювати твердість сформованих виробів у монолітному стані, а шляхом застосування параметру заповнення під час розбиття на шари, можна отримувати вироби з ще більш низьким значенням твердості.

Досліджено залежність міцності при розриві для композиції з вмістом пластифікатору 150 мас. ч. від температури формування. Дані наведені в табл.4.

Таблиця 4

Властивості композиції ПВХ при різних температурах

№ п/п	Температура формування, °С	Значення міцності при розриві, МПа
1	190	4,5
2	200	5,2
3	210	5,6
4	220	5,5

При зростанні температури формування міцність при розриві зростає, але також прискорюються деструктивні процеси, тому раціонально проводити формування при нижчих температурах, оскільки ПВХ є термочутливим пластиком.

В ході проведення досліджень здійснено успішне адитивне формування композицій з наповнювачем - дрібнодисперсним карбонатом кальцію в кількості від 10 до 50 мас. ч., що свідчить про можливість формування даним методом виробів з композиційних матеріалів. Експериментально підтверджено можливість адитивного формування ПВХ пластизолу на тканину.

Можливою сферою застосування створеної технології є виготовлення ущільнень, звукоізолюючих матеріалів, поглиначів ударів та вібрацій та елементів дизайну, одягу та взуття. Дана технологія потребує подальшого дослідження у напрямку створення композитів, полімерних пін, а також модифікації складу пластизолу для досягнення вищих значень фізико-механічних властивостей.

Висновки. Створена технологія дозволяє стабільно формувати м'які та еластичні вироби з твердістю за шкалою Шор А від 5 до 90 од., котрі володіють складною просторовою конфігурацією, з рідких витратних матеріалів (пластизолів). Вироби, які можна одержати за цією технологією, за твердістю та еластичністю значно перевищують ті, які можливо одержати за технологією FFF. Устаткування для здійснення процесу формування може бути одержане шляхом адаптації обладнання для технології FFF. Програмне забезпечення для підготовчих операцій та адитивного формування ідентичне як і для технології FFF. Швидкість адитивного формування ПВХ пластизолу перевищує типові значення для технології FFF на 20-50%.

Література

1. Popescu D., Zapciu A., Amza C. G. FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. *Polymer Testing*. 2018. 69.
2. Gibson, I; Rosen, D W; Stucker, B. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. 2010. Boston, MA: Springer.
3. FDM (Fused Deposition Modeling)". *rpworld.net*. Archived from the original on August 12, 2013.
4. *Comprehensive Materials Processing*. 1st Edition. Editor-in-Chiefs: Saleem Hashmi:

References

1. Popescu D., Zapciu A., Amza C. G. FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. *Polymer Testing*. 2018. 69. [in English]
2. Gibson, I; Rosen, D W; Stucker, B. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. 2010. Boston, MA: Springer. [in English]
3. FDM (Fused Deposition Modeling)". *rpworld.net*. Archived from the original on August 12, 2013. [in English]
4. *Comprehensive Materials Processing*. 1st Edition. Editor-in-Chiefs: Saleem Hashmi: Elsevier.

- Elsevier. 2014. 5634p.
5. Sun Q., Rizvi G.M., Bellehumeur C.T., Gu P. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. Rapid Prototyping Journal. 2008
6. Truby R.L., Lewis J.A. Printing soft matter in three dimensions. Nature. 2016. Vol/540. P.371–78.
7. Volpato, N., Kretschek, D., Foggianto, J. A., Gomez da Silva Cruz, C. M. Experimental analysis of an extrusion system for additive manufacturing based on polymer pellets. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2015. Vol. 81 (9). P.1519–1531.
8. Bellini, A. & Güçeri, S., Mechanical characterization of parts fabricated using fused deposition modeling. Rapid Prototyping Journal, 2003. Vol.9(4). P.252–264.
9. Fenollar O., García L. D., Sánchez L., López J., Balart R. Optimization of the curing conditions of PVC plastisols based on the use of an epoxidized fatty acid ester plasticizer. European Polymer Journal. 2009. Vol.45., P. 2674-2684.
10. Jaoua-Bahloul H., Varieras D., Beyou E. Solar Spectral Properties of PVC Plastisol-Based Films Filled With Various Fillers. Journal of Vinyl and Additive Technology. 2019. Vol. 25. P.188-194.
2014. 5634p. [in English]
5. Sun Q., Rizvi G.M., Bellehumeur C.T., Gu P. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. Rapid Prototyping Journal. 2008/[in English]
6. Truby R.L., Lewis J.A. Printing soft matter in three dimensions. Nature. 2016. Vol/540. P.371–78. [in English]
7. Volpato, N., Kretschek, D., Foggianto, J. A., Gomez da Silva Cruz, C. M. Experimental analysis of an extrusion system for additive manufacturing based on polymer pellets. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2015. Vol. 81 (9). P.1519–1531. [in English]
8. Bellini, A. & Güçeri, S., Mechanical characterization of parts fabricated using fused deposition modeling. Rapid Prototyping Journal, 2003. Vol.9(4). P.252–264. [in English]
9. Fenollar O., García L. D., Sánchez L., López J., Balart R. Optimization of the curing conditions of PVC plastisols based on the use of an epoxidized fatty acid ester plasticizer. European Polymer Journal. 2009. Vol.45., P. 2674-2684. [in English]
10. Jaoua-Bahloul H., Varieras D., Beyou E. Solar Spectral Properties of PVC Plastisol-Based Films Filled With Various Fillers. Journal of Vinyl and Additive Technology. 2019. Vol. 25. P.188-194. [in English]

SOVA NADIYA

ResearcherID: 56685569600
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3550-6135>
Department of Applied Ecology,
technology of polymers and chemical fibers
Kyiv National University of Technologies and Design

ISKANDAROV RUSLAN

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2164-0061>
Department of Applied Ecology, technology of
polymers and chemical fibers
Kyiv National University of Technologies and
Design
SAVCHENKO BOHDAN

ResearcherID: 56685269800

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8636-5734>
Department of Applied Ecology, technology of polymers and chemical fibers
Kyiv National University of Technologies and Design

**АДИТИВНОЕ ФОРМОВАНИЕ ЭЛАСТИЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ С ПВХ ПЛАСТИЗОЛЯ
САВЧЕНКО Б. М., СОВА Н. В., ДЕБЕЛЫЙ Б. С., ИСКАНДАРОВ Р. Ш.,
СЛЕПЦОВ О. О., ПОЛИЩУК Т. А.**

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Разработка и отработка технологии аддитивного формования эластичных и мягких изделий.

Методика. Прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве для всех исследуемых образцов определяли по ISO 527, плотность образцов - по PN-EN ISO 1183-1, показатель текучести расплава - по ISO1133: 2005, твердость по Шору А - по ISO 868.

Результаты. Создана технология аддитивного формования мягких и эластичных изделий из жидкого расходного материала. Исходным сырьем для формирования объектов выступает жидкая композиция ПВХ, способна превращаться из жидкого состояния пластизоля в эластичный пластикат. Созданная технология позволяет создавать изделия сложной геометрической формы с твердостью по шкале Шор от 5 до 90 ед. Разработанная технология позволяет создавать изделия из композитных материалов и пен на основе ПВХ и может быть реализована на оборудовании для технологии FFF. Состав композиции позволяет регулировать жесткость и эластичность получаемых изделий в широких пределах, добавление пигментов и красителей позволяет получать изделия, различной цветовой гаммы. Разработанная технология обладает более высокой скоростью формования, чем технология FFF. Возможной областью применения созданной технологии является изготовление уплотнений, звукоизолирующих материалов, поглотителей ударов и вибраций, элементов дизайна и одежды, обуви. Экспериментально подтверждена возможность аддитивного формования ПВХ пластизоля на тканевую подкладку.

Научная новизна. Исследованы особенности формования и свойства изделий, полученных методом аддитивного формования жидкого ПВХ пластизоля. Формование изделия происходит через процесс одновременного преобразования пластизоля в расплавленный пластикат в экструдере.

Практическая значимость. Разработан метод аддитивного формования изделий из жидкого пластизоля, что позволяет получать изделия с низкой твердостью и высокой эластичностью. Разработанная технология позволяет формировать изделия из композиционных материалов и пен с модернизацией доступного оборудования.

Ключевые слова: ПВХ, пластизоль, пластикат, аддитивное формование, мягкие и эластичные изделия.

THE ADDITIVE MANUFACTURING OF ELASTIC PRODUCTS FROM PVC PLASTISOL

SAVCHENKO B. M., SOVA N. V., DEBELIY B. S., ISKANDAROV R. Sh.,
SLIPTSOV A. A., POLISCHUK T. A.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Development and testing of the technology of additive formation of elastic and soft products.

Methodology. The tensile strength and elongation at break for all the studied samples were determined according to ISO 527, the density of the samples according to PN-EN ISO 1183-1, the melt flow rate according to ISO 1133: 2005, the Shore A hardness according to ISO 868.

Findings. The technology of additive manufacturing of soft and elastic products from liquid consumables has been created. The initial raw material for the formation of objects is the liquid composition of PVC, which can be transformed from the liquid state of plastisol to elastic plastic part or article. The created technology allows to create products of complex geometric shape with a hardness on the Shore scale of 5 to 90 units. The developed technology allows to create products from composite materials and foam based on PVC and can be implemented on equipment for FFF technology. The composition of the plastisol allows to adjust the hardness and elasticity of the products obtained over a wide range, the addition of pigments and dyes allows reach different colors. The developed technology has a higher forming speed rate than the FFF technology. A possible field of application is the manufacture of seals, soundproof materials, shock and vibration absorbers, design elements of clothing and shoes. The possibility of additive manufacturing of PVC plastisol on a fabric has been experimentally confirmed.

Originality. The new features of the addition manufacturing of liquid PVC plastisol and properties of products obtained by the method are investigated. Product formation takes place through the process of simultaneously converting plastisol to molten plastic compound in an extruder.

Practical value. The method of additive manufacturing of products from liquid plastisol is developed, which allows to obtain products with low hardness and high elasticity. The developed technology allows the formation of products from composite materials and foams with the modernization of widely available equipment.

Key words: PVC, plastisol, liquid plastic compound, additive manufacturing, soft and elastic articles.