

Изибаев Дмитрий Вадимович, бакалавр
Уфимский университет науки и технологий
Izibaev Dmitry Vadimovich
Ufa University of Science and Technology

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ
РЕЦИКЛИНГА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ В КОНТЕКСТЕ
ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА
TECHNOLOGICAL PRINCIPLES AND PHYSICO-CHEMICAL MECHANISMS
OF THERMOPLASTIC POLYMER RECYCLING IN THE CONTEXT
OF CLOSED-LOOP ADDITIVE MANUFACTURING**

Аннотация. В статье исследуются процессы термической и механической деструкции термопластичных полимеров при их многократной переработке для нужд аддитивного производства. Рассмотрены изменения молекулярно-массового распределения и реологических характеристик, в частности индекса текучести расплава, влияющие на прецизионность 3D-печати. Систематизированы методы химической стабилизации вторичного сырья с использованием антиоксидантов и удлинителей цепей. Проанализированы вопросы влияния микрозагрязнений на износ экструзионного оборудования и требования к сертификации вторичных полимеров для инженерного применения в рамках концепции циркулярной экономики.

Abstract. The article investigates the processes of thermal and mechanical degradation of thermoplastic polymers during their repeated processing for additive manufacturing. Changes in molecular weight distribution and rheological characteristics, in particular the melt flow index, affecting the precision of 3D printing, are considered. Methods of chemical stabilization of recycled materials using antioxidants and chain extenders are systematized. The issues of the influence of micro-contaminants on the wear of extrusion equipment and requirements for the certification of secondary polymers for engineering applications within the framework of the circular economy concept are analyzed.

Ключевые слова: Аддитивное производство, рециклинг полимеров, термодеструкция, индекс текучести расплава, стабилизаторы, удлинители цепей, замкнутый цикл.

Keywords: Additive manufacturing, polymer recycling, thermal degradation, melt flow index, stabilizers, chain extenders, closed loop.

Введение

Развитие технологий аддитивного производства, в частности моделирования методом послойного наплавления (FDM/FFF), привело к значительному росту потребления термопластичных материалов. Повсеместное внедрение 3D-печати в прототипирование и мелкосерийное производство сопровождается накоплением существенных объемов полимерных отходов. В период 2023–2024 гг. стратегическим приоритетом индустрии стал переход к концепции циркулярной экономики (Circular Economy), предполагающей вовлечение вторичных ресурсов в замкнутый цикл производства. Реализация данной концепции требует глубокого понимания физико-химических превращений, происходящих в полимере при каждом цикле экструзии, поскольку деградация макромолекул напрямую коррелирует с потерей механических свойств конечного изделия [1, 2].

Механизмы деструкции полимерных цепей при экструзии

Процесс рециклинга термопластов неизбежно связан с воздействием высоких температур и интенсивных сдвиговых напряжений в шнековом экструдере. Термомеханическая деструкция инициируется гомолитическим разрывом ковалентных связей в главной цепи полимера с образованием свободных радикалов. В присутствии остаточной влаги и кислорода воздуха процессы термоокисления ускоряются, приводя к необратимому



уменьшению среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы. Механическая деструкция, вызванная сдвиговыми напряжениями при вращении шнека, способствует фрагментации наиболее длинных макромолекул, что изменяет кинетику кристаллизации полимера при охлаждении [3]. Итогом данных процессов становится изменение надмолекулярной структуры, выражающееся в повышении хрупкости и снижении ударной вязкости вторичного филамента по сравнению с первичным сырьем [2, 4].

Реологические изменения и точность аддитивного формирования

Ключевым показателем пригодности вторичного полимера для 3D-печати является индекс текучести расплава (MFI). Экспериментальные данные показывают, что после каждого цикла переработки значение MFI возрастает, что свидетельствует о снижении динамической вязкости расплава. В контексте аддитивного производства это явление порождает ряд технологических проблем: избыточная текучесть приводит к нарушению геометрии наплавляемого слоя, возникновению эффекта «наплывов» (oozing) и ухудшению межслойной адгезии. Снижение вязкости затрудняет контроль за подачей материала через сопло, что делает невозможным обеспечение прецизионной точности при печати сложных геометрических структур. Изменение реологического профиля требует перенастройки параметров ретракции и скорости экструзии, что усложняет автоматизацию процессов при использовании смесей первичного и вторичного сырья [4, 5].

Химическая стабилизация и восстановление структуры макромолекул

Для компенсации негативных последствий деструкции при рециклинге применяются методы активной химической стабилизации. Первичные антиоксиданты, чаще всего пространственно затрудненные фенолы, используются для нейтрализации алкильных и пероксидных радикалов, предотвращая развитие цепной реакции термоокисления. Наиболее эффективным инструментом восстановления свойств вторичного сырья выступают удлинители цепей (chain extenders). Эти реакционноспособные добавки содержат функциональные группы, способные вступать в химическое взаимодействие с концевыми группами деградировавших макромолекул. В процессе экструзии удлинители цепей «сшивают» фрагментированные участки, восстанавливая молекулярную массу и вязкость расплава до уровня первичного полимера. Систематическое применение данных присадок позволяет многократно использовать вторичный пластик без существенной потери прочностных характеристик [6].

Влияние примесей и микрозагрязнений на надежность оборудования

Рециклинг полимеров осложняется наличием микрозагрязнений, попадающих в сырье при измельчении и хранении. Классификация загрязнений включает органические остатки, частицы пыли и металлические микропримеси от износа дробильного оборудования. Наличие инородных включений размером более 10–20 мкм критически опасно для сопел 3D-принтеров. Накопление примесей в зоне сужения сопла приводит к возникновению пробок и прерыванию процесса печати, что недопустимо в инженерном производстве. Абразивные загрязнения, такие как микрочастицы металлов или минеральные наполнители, способствуют ускоренному износу внутренних каналов сопла. Эффективная очистка расплава через систему фильтрующих сеток при производстве филамента позволяет частично решить проблему, однако полная дезактивация влияния микропримесей требует строгого соблюдения культуры сбора и сортировки отходов печати [5, 7].

Методология оценки и сертификации вторичных полимеров

Широкое применение вторичных термопластов в ответственных инженерных конструкциях ограничено отсутствием стандартизированных процедур оценки их качества. В последние годы разработаны специализированные гайды, такие как UL 2127, устанавливающие требования к стабильности свойств переработанных пластиков.



Методология сертификации включает обязательное тестирование на сохранение индекса текучести расплава, ударной вязкости и горючести после заданного количества циклов переработки. Оценка долговечности вторичного материала проводится с учетом ускоренного старения, что позволяет прогнозировать ресурс изделий в условиях реальной эксплуатации. Создание цифровых паспортов материала, содержащих данные о термической истории полимера и концентрации введенных стабилизаторов, рассматривается как ключевой этап внедрения рециклинга в высокотехнологичные отрасли [8].

Заключение

Технологическая реализация замкнутого цикла в аддитивном производстве требует интеграции химических и инженерных подходов к переработке полимеров. Физико-химическая деградация макромолекул, выражающаяся в росте индекса текучести расплава и снижении прочности, успешно компенсируется введением комплексных систем стабилизации и удлинителей цепей. Обеспечение высокого качества вторичного филамента невозможно без жесткого контроля микрозагрязнений, влияющих на стабильность экструзии и износ оборудования. Переход к массовому использованию вторичных термопластов в инженерных целях напрямую зависит от внедрения современных методик сертификации, позволяющих гарантировать стабильность функциональных свойств материалов. Дальнейшие исследования будут направлены на создание интеллектуальных систем мониторинга вязкости расплава в реальном времени, что обеспечит адаптивность технологий аддитивного производства к вариативности свойств вторичного полимерного сырья.

Список литературы:

1. Шершнев М. А. Производство изделий из вторичных полимерных материалов. – СПб.: Научные основы и технологии, 2018. – 240 с.
2. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров. – СПб.: Лань, 2014. – 368 с.
3. Najafi N., Heuzey M. C., Carreau P. J., Wood-Adams P. M. Control of thermal degradation of polylactide (PLA) by chain extension // Polymer Degradation and Stability. – 2012. – Vol. 97, № 4. – P. 605–614.
4. Zhao P., Rao C., Gu F. et al. Close-loop recycling of Polylactic Acid used in 3D printing: An experimental investigation // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 197. – P. 1046–1055.
5. Cruz Sanchez F. A., Boudaoud H., Hoppe S., Camargo M. Polymer recycling in an open-source additive manufacturing context: Mechanical issues // Additive Manufacturing. – 2017. – Vol. 17. – P. 87–105.
6. Столяров К. Ю., Копылов А. И. Стабилизация полимеров при повторной переработке: механизмы и добавки // Пластические массы. – 2021. – № 5-6. – С. 42–47.
7. Vidakis N., Petousis M., Maniadi A. et al. Sustainable Additive Manufacturing: Mechanical Response of Polypropylene over Multiple Recycling Cycles // Sustainability. – 2021. – Vol. 13, № 1. – 159.
8. UL 2127. Outline of Investigation for Evaluating Properties of Recycled Plastics. – Northbrook: Underwriters Laboratories, 2023. – 42 p

