

В. В. Таланюк¹
А. О. Шадрін¹
М. В. Юрженко¹
О. П. Масючок¹

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЗВАРЮВАННЯ ВИРОБІВ З БІОРОЗКЛАДНИХ ПЛАСТИКІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЛАКТИДУ (ПЛА)

¹Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ

Поновлювані ресурси можуть замінити нафтові полімери на біополімери за допомогою інноваційних технологій. Зростає актуальність розробки нових продуктів на основі біо- та інших інноваційних технологій, які можуть зменшити широко поширену залежність від викопного палива і водночас сприяти посиленню національної безпеки, охорони навколишнього середовища та економіки. Біорозкладні полімери виготовлені з біо-джерела для поліпшення механічних властивостей шляхом додавання частинок арматури або волокон в полімерних матрицях, оптимізуючи їх для інженерних додатків. Вони відрізняються від інших пластиків можливістю розкладання мікроорганізмами шляхом хімічного або фізичного впливу. Саме ця властивість нових матеріалів дозволяє вирішувати проблему відходів. Сьогодні розробка біополімерів ведеться за двома основними напрямками:

– виробництво біорозкладних полієфірів на основі гідроксикарбінових кислот, біорозкладних промислових полімерів;

– виробництво пластичних мас на основі відтворюваних природних компонентів.

Проектування і вибір матеріалів мають бути реалізовані з урахуванням кінцевого етапу їх циклу життя. Тобто шляхом зазначення способу розпаду, рециркулювання або утилізації. Частина біоподібних пластмас можуть підлягати біодеградації, тобто розпаду протягом короткого часу. Застосування біодеградованих матеріалів — це вирішення проблем утилізації відходів швидко й екологічно. Збільшення асортименту пластмасових виробів та винаходження нових композицій для виготовлення пластмас зумовлює нагромадження великої кількості відходів як у формі вжитих виробів, так і у вигляді технологічних відходів чи упаковок. Велика кількість відходів з пластмас, а також їх різноманітність, утруднюють їх повторне використання у вигляді сировини чи матеріалів. Тому виробники пластмас, які створюють або можуть створювати відходи, повинні забезпечувати:

– запобігання утворення відходів або обмеження їх кількості та негативної дії на середовище в процесі виробництва виробів, під час та після завершення їх використання;

– відновлення згідно з принципами охорони середовища, якщо не вдалося запобігти утворенню відходів;

– знешкодження відходів згідно з принципами охорони середовища, утворенню яких не вдалося запобігти або не вдалося їх переробити.

Полілактид (ПЛА) — прозорий безбарвний термопластичний полімер. Його основна перевага — можливість переробки всіма способами, застосовуваними для переробки термопластів.

З листів полілактиду можна формувати тарілки, підноси, отримувати плівку, волокно, упаковку для харчових продуктів тощо. Але широке його застосування стримується низькою продуктивністю технологічних ліній і високою вартістю продукту. ПЛА також має значні переваги, такі як: екологічно чистий характер, перспективні термомеханічні властивості, досконала біосумісність і здатність до розпаду. Ці переваги дають можливість широкого застосування, особливо в галузі біомедицини, в упакованні продуктів харчування та напоїв. Випробування на розтягування показали найбільшу відносну міцність стикових зварних швів зразків з ПЛА на рівні 75...80 % від основного матеріалу. Дослідження поверхонь руйнування свідчить, що матеріал досить пружний, в результаті розриву утворює видовжені пластинчасті структури. Загалом, ПЛА можна вважати полімерним матеріалом, що добре зварюється нагрітим інструментом.

Ключові слова: біорозкладні полімери, полілактид, пластичні маси, стикове зварювання, видовжений грат.

Вступ

Природні полімери, або біополімери створені у 1940-х роках. Генрі Форд використовував ці біополімери в конструкції автомобілів. Але з відкриттям нафтохімічних полімерів, їх низька вартість зумовила заміну натуральних матеріалів. Сьогодні існує інша проблема. Екологічний тиск обмежує використання синтетичних або нафто-хімічних продуктів, водночас економічні фактори чинять спротив цій тенденції. Цей факт підтверджують екологічно безпечні дослідження матеріалів і виробів, властивості яких відповідають екологічним та економічним вимогам [1]. Використання біополімерів не обмежується харчовою промисловістю, дослідження показують, що ці полімери можуть відіграти важливу роль в інших галузях. Очікується побачити використання біополімерів в упаковці, медицині, будівництві, майже в кожній сфері життя — так само, як синтетичні пластмаси сьогодні [2].

Поновлювані ресурси можуть замінити нафтові полімери на біополімери за допомогою інноваційних технологій. Зростає актуальність для розробки нових продуктів на основі біо- та інших інноваційних технологій, які можуть зменшити залежність від викопного палива і водночас сприяти посиленню національної безпеки, охорони навколишнього середовища та економіки.

Біорозкладні полімери створені з біоджерел для поліпшення механічних властивостей шляхом додавання частинок арматури або волокон в полімерних матрицях оптимізуючи їх для інженерних додатків [3]. Біополімери: білки, нуклеїнові кислоти і полісахариди, а також мішані біополімери: глікопротеїди, ліпопротеїди, гліколіпіди. Вони відрізняються від інших пластиків можливістю розкладання мікроорганізмами шляхом хімічного або фізичного впливу. Саме ця властивість нових матеріалів дозволяє вирішувати проблему відходів [4]. На сьогодні розробка біополімерів ведеться за двома основними напрямками:

- виробництво біорозкладних полієфірів на основі гідроксикарбінових кислот, біорозкладних промислових полімерів;

- виробництво пластичних мас на основі відтворюваних природних компонентів.

Поліокіалкоаноати — це полієфіри 3-оксикарбонових кислот бактеріального походження. Бактерії, здатні до синтезу цих полімерів, використовують як енергетичний резерв, подібно до того, як тварини використовують жири. Завдяки низькій унікальним властивостям: здатності до біорозкладання, біологічній інертності, сумісності з тканинами ссавців і фізико-механічними властивостями, відкриті широкі перспективи для використання цих бактеріальних полімерів в медицині і фармацевтиці [5].

Одним з найперспективніших біопластиків для застосування в упаковці вважається полілактид — продукт конденсації молочної кислоти. Його отримують як синтетичним способом, так і ферментативним бродінням декстрази цукру або мальтози суслу, зерна і картоплі, які є поновлюваною сировиною біологічного походження [6].

Полілактид (ПЛА) — прозорий безбарвний термопластичний полімер. Його основна перевага — можливість переробки всіма способами, застосовуваними для переробки термопластів.

З листів полілактиду можна формувати тарілки, підноси, отримувати плівку, волокно, упаковку для харчових продуктів, імплантанти для медицини. Але широке його застосування стримується низькою продуктивністю технологічних ліній і високою вартістю одержуваного продукту [7]. ПЛА — це термопластичний альфатичний полієфір, біорозкладний, отриманий з поновлюваних джерел за допомогою процесу ферментації з використанням цукру з кукурудзи. Полімеризований з розкриттям кільця або шляхом поліконденсації молочної кислоти — це є один з найважливіших біологічно сумісних і біорозкладних полімерів. Його використовують в текстильній та автомобільній промисловостях і медицині. ПЛА є хорошим матеріалом для виробництва одноразової упаковки, завдяки механічним властивостям і технологічності [8].

ПЛА також має значні переваги, такі як: екологічно безпечний, перспективні термомеханічні властивості, досконала біосумісність і розкладаність [8]. Ці переваги забезпечують широкий спектр застосування, особливо в галузі біомедицини, пакування продуктів харчування та напоїв [9].

Метою роботи є розроблення способу формування зварних швів у біополімерах типу ПЛА, з'ясування закономірностей їх зварюваності, а також дослідження їх механічних властивостей.

Результати дослідження

Зразки з ПЛА виготовлені за допомогою 3D друку, а саме моделюванням методом пошарового наплавлення. Отримані зразки мали вигляд лопаток з поперечним перерізом найменшої їх частини 8 мм^2 . Режимні параметри процесу 3D друку вказані в таблиці. Як витратний матеріал використано ПЛА-пластик у вигляді філаменту для FDM 3D друку компанії MonoFilament. Після очищення, торцювання та перевірки збігу зразки зварювали нагрітим інструментом встик на експериментальній установці (рис. 1).

Температура плавлення ПЛА визначається на рівні $170 \dots 180 \text{ }^\circ\text{C}$, тому температуру нагрівального елемента встановлювали в межах $210 \dots 220 \text{ }^\circ\text{C}$, робочий тиск осадження — $0,08 \text{ МПа}$. Під час зварювання здійснено прогрівання торців до температури $175 \text{ }^\circ\text{C}$. Час прогрівання змінювали в межах $40 \dots 90$ секунд для визначання оптимальних умов формування зварного шва. Подальше оплавлення проводили за температури $210 \text{ }^\circ\text{C}$, осадку під тиском $0,075 \text{ МПа}$ та охолодження у затискачах установки до температури $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Зварюваність зразків з ПЛА досліджували на експериментальній установці для зварювання нагрітим інструментом встик плоских полімерних деталей (див. рис. 1). Досліджувані зразки фіксували у затискачах та рівномірно прогрівали торці нагрівачем. Як нагрівальний інструмент використана тонка пластинка або сітка з нержавіючої сталі, що нагрівалась пропусканням електричного струму з напругою 220 В та силою струму 22 А . Полімерний матеріал ПЛА має високі пружні властивості та значну в'язкість розплаву. Під час зварювання зразків з ПЛА нагрітим інструментом встик формується вузький видовжений грат складної геометричної форми (рис. 2). Зі збільшенням часу прогріву зразків також збільшуються розміри валиків грату.

Параметри 3D друку

Температура екструдера, $^\circ\text{C}$	200
Температура платформи (стола), $^\circ\text{C}$	50
Товщина шарів, мм	0,14
Товщина першого шару, мм	0,21
Швидкість друку, мм/с	80
Швидкість переміщення, мм/с	110
Заповнення зразка, %	100
Форма заповнення	Лінія

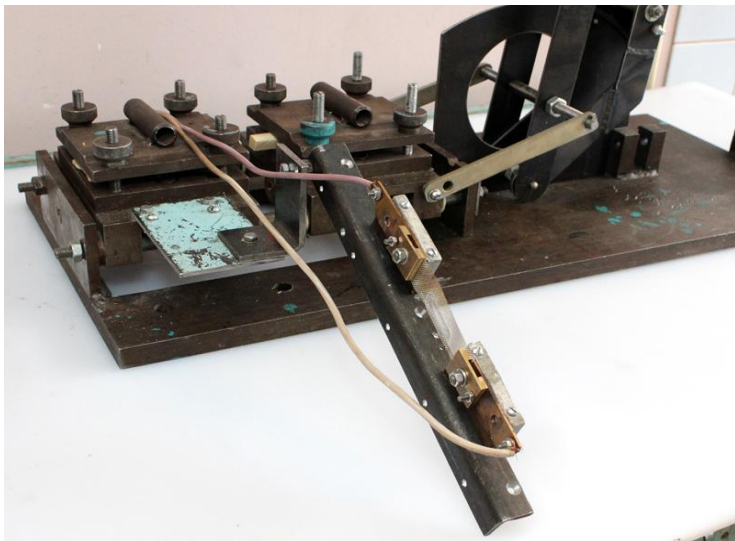


Рис. 1. Експериментальна установка для стикового зварювання нагрітим інструментом плоских зразків.

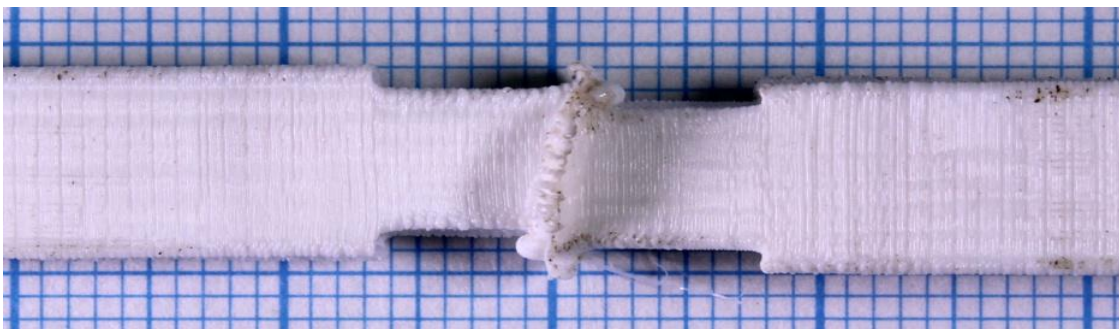


Рис. 2. Стиковий зварний шов зразків з ПЛА

Формування стикових зварних з'єднань зразків з ПЛА відбувалось в процесі прогрівання стику тривалістю 65 секунд. Під час випробувань на розтяг таких з'єднань руйнувалась навколошовна зона (рис. 3).

Випробування на розтяг показали найбільшу відносну міцність стикових зварних швів зразків з ПЛА на рівні $75 \dots 80 \%$ від міцності основного матеріалу. Вивчення поверхонь руйнування (рис. 4) свідчить, що матеріал досить пружний, у разі розірвання утворює видовжені пластинчасті струк-

тури. Загалом, ПЛА можна вважати полімерним матеріалом, що добре зварюється нагрітим інструментом.

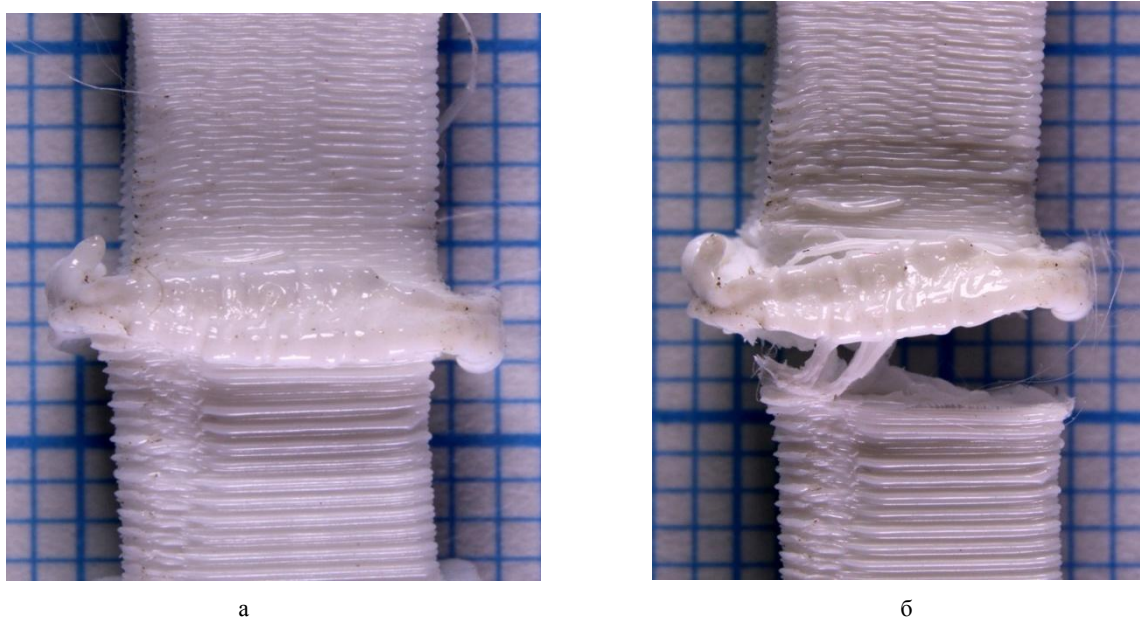


Рис. 3. Стиковий зварний шов зразків з ПЛА: а — до; б — після механічного випробувань на розтяг



Рис. 4. Поверхня руйнування зварного шва зразків з ПЛА

ПЛА — комерційний полілактид типу 2002D виробництва компанії Nature-Works®, США. Основні характеристики ПЛА: показник текучості розплаву (ПТР) 5...7 г/10 хв, густина — 1,24 г/см³, вміст D-мерів — нижче 3,5 %, молекулярна маса $M_w = 208000$.

Під час випробування на розривній машині FP-10 шви руйнуються по основному матеріалу поблизу зони термічного впливу за навантаження 11 кг. На поверхнях руйнування видно пластичний характер матеріалу, руйнування відбувається з відокремлення окремих фрагментів та шарів матеріалу зразків. Зварюваність та властивості зварних з'єднань досліджу-

вали на прямокутних зразках з такими механічними властивостями:

- межа міцності на розтяг — 48 МПа; – відносне видовження при розриві — 30 %;
- модуль пружності на вигин — 1460 МПа; – ударна пружність за Шарпі (23 °С) — 110 кДж/м².

Зовнішній вигляд зварних з'єднань відповідав таким вимогам:

- валики зварного шва симетрично й рівномірно розподілені по периметру зварених зразків;
- валики були одного кольору з основним матеріалом і не мали тріщин, пор і сторонніх включень.

Висновки

Отже, враховуючи значну екологічну шкоду, спричинену використанням звичайних полімерів, доцільно замінити їх на біополімери, адже їх властивості не мають істотних відмінностей. Також у пакуванні доцільнішим є використання саме біорозкладних матеріалів, які мають менший негативний вплив на довкілля. Основні хімічні сполуки, на основі яких створюються біорозкладні пластики — це крохмаль, полімолочна кислота, полігідроксіалканоати, целюлоза та лігнін. У роботі досліджено особливості зварювання одного з найживаніших біорозкладних полімерів — полілактиду.

Первинною сировиною для промислового виробництва ПЛА слугують відновлювані природні ресурси, наприклад кукурудза або цукрова тростина.

Формування стикових зварних з'єднань зразків з ПЛА відбувалось в процесі прогрівання протягом 65 секунд. Зі зменшенням часу прогрівання, зварне з'єднання стає нерівномірним, що знижує якість зварного шва а зі збільшенням часу прогрівання зразків — збільшуються розміри валиків грату. В процесі випробувань на розтяг такі з'єднання руйнувались по навколошовній зоні. Випробування на розтяг та розрив показали найбільшу відносну міцність стикових зварних швів зразків з ПЛА на рівні 75...80 % від міцності основного матеріалу. Таким чином, полімерний матеріал ПЛА, має хороші пружні властивості та демонструє гарну зварюваність за допомогою нагрітого інструмента.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] D. Fernandez, E. Rodriguez, M. Bassas, and M. Vinas, "Agro-industrial oily wastes as substrates for PHA production by the new strain *Pseudomonas aeruginosa* NCIB 40045: Effect of culture conditions," *Biochem*, 159-167, 2005.
- [2] C. Gao, Y. Zhai, Y. Ding, and Q. Wu, *Application of sweet sorghum for biodiesel production by heterotrophic microalga *Chlorella protothecoides**, 2010, pp. 756-761.
- [3] M. Brosda, P. Nguyen, A. Olowinsky, and A. Gillner, "Laserwelding of biopolymers," *Procedia CIRP*, vol. 74, pp. 48-552, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.08.116>.
- [4] H. Tiyyagura, I. Tamilse, P. Snehashis, and K. Mantravadi, 9-Surface modification of Magnesium and its alloy as orthopedic biomaterials with biopolymers., *Fundamental Biomaterials: Metals Woodhead Publishing Series in Biomaterials*, 2018, pp. 197-210. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102205-4.00009-X>.
- [5] W. Guiga, S. Galland, E. Peyrol, P. Degraeve, A. Carnet-Pantiez, and Sebti I. Inno, *Food Sci. and Emerg. Technol.* 10, 2009, pp. 48-56.
- [6] N. Amanat, N. L. James, and D. R. McKenzie, "Welding methods for joining thermoplastic polymers for the hermetic enclosure of medical devices," *Medical Engineering and physics*, pp. 600- 699, 2010. <https://doi.org/10.1021/ie9707432>.
- [7] Karla Enid Lebron, *Interfacial healing and transport phenomena modeling of biopolymers*, Iowa State University, 2017. 284.
- [8] WSW Harun, MSIN Kamariah, N. Muhamad, SAC Ghani, F. Ahmad, and Z. Mohamed, *A review of powder additive manufacturing processes for metallic biomaterials*. Powder Technol, 2018, pp. 51.
- [9] R. Melnikova, A. Ehrmann, and K. Finsterbusch, "3D printing of textile-based structures by Fused Deposition Modelling (FDM) with different polymer materials," in *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, Aug., 2014, pp. 184-197.

Рекомендована кафедрою галузевого машинобудування ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 03.02.2020

Таланюк Вікторія Віталіївна — аспірант 80 відділу, e-mail: vika-toritalanuk@ukr.net ;
Шадрін Андрій Олександрович — канд. техн. наук, старший науковий співробітник 80 відділу, e-mail: shdrin60@gmail.com ;
Юрженко Максим Володимирович — д-р техн. наук, завідувач 80 відділу, e-mail: 4ewip@ukr.net ;
Масючок Ольга Павлівна — молодший науковий співробітник 80 відділу, e-mail: omasiuchok@gmail.com
 Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ

V. V. Talanyuk¹
A. O. Shadrin¹
M. V. Iurzhenko¹
O. P. Masiuchok¹

Technological Features of Welding of Biodapled Plastic Based on Polylactide (PLA)

¹E. O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, Kyiv

Renewable resources can replace petroleum polymers with biopolymers throughout innovative technologies. The importance of developing new products based on bio and other innovative technologies is increasing, which can reduce the widespread dependence on fossil fuels and at the same time contribute to the enhancement of national security, the environment and the economy. Biodegradable polymers were made from a bio-source to improve mechanical properties by adding reinforcement of particles or fibers in polymer matrices, optimizing them for engineering applications.

Different from other plastics the possibility of decomposition by microorganisms, chemical or physical action. It is the property of new materials that solves the problem of waste. Currently, the development of biopolymers is under two main directions:

- production of biodegradable polyesters based on hydroxycarboxylic acids, biodegradable industrial polymers;
- production of plastics on the basis of reproducing natural components.

The design and selection of materials should be implemented taking into account the final stage of their life cycle. Thus indicating the method of decomposition, recycling or disposal. Part of bio-derived plastics may be biodegradable, decays in a short time. The use of biodegraded materials is the solution to the problems of waste, quickly and environmentally disposal. Increasing the range of plastic products and the invention of new compositions for the manufacture of plastics causes the accumulation of a large amount of waste, both in the form of used products and in the form of technological waste or packaging. The large amount of plastic waste, as well as its diversity makes it difficult to reuse it in the form of raw materials or materials.

- to prevent the generation of waste or to limit their amount and negative impact on the environment during the production of products during and after their use;
- ensure recovery in accordance with the principles of environmental protection, if waste generation has not been prevented;

– ensure that waste is disposed of in accordance with environmental protection principles which have not been prevented or recovered. Polylactide (PLA) is a transparent colorless thermoplastic polymer. Its main advantage is the possibility of recycling by all methods used for thermoplastic processing.

It is possible to form plates, trays, receive a film, fiber, packaging for foodstuffs, implants for medicine from the sheets of polylactide. But its widespread use is constrained by the low productivity of the production lines and the high cost of the product. PLA also has significant advantages such as environmentally friendly nature, promising thermomechanical properties, perfect biocompatibility and degradability.

These benefits allow a wide range of applications, especially in the fields of biomedicine, food and beverage packaging. Tensile tests showed the highest relative strength of butt welds of the PLA samples at 75-80% of the base material. The study of the fracture surfaces shows that the material is sufficiently elastic and forms elongated plate structures upon fracture. In conclusion, the PLA can be considered a polymer material, which is well welded with a heated tool.

Keywords: biodegradable polymers, polylactide, butt welding, elongated lattice.

Talanyuk Victoriya V. — Post-Graduate Student of the 80th Department, e-mail: vika-toritalanuk@ukr.net ;

Shadrin Andriy O. — Cand. Sc. (Eng.) Senior Research Fellow of the 80th Department, e-mail: shdrin60@gmail.com ;

Iurzhenko Maksym V. — Dr Sc. (Eng.), Head of the 80th Department, e-mail: 4ewip@ukr.net ;

Masiuchok Olha P. — Junior Researcher of the 80th Department, e-mail: omasiuchok@gmail.com

В. В. Таланюк¹
А. А. Шадрин¹
М. В. Юрженко¹
О. П. Масючок¹

Технологические особенности сварки биоразлагаемых пластиков на основе полилактида (ПЛА)

¹Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Возобновляемые ресурсы могут заменить нефтяные полимеры на биополимеры с помощью инновационных технологий. Возрастает актуальность для разработки новых продуктов на основе био- и других инновационных технологий, которые могут уменьшить широко распространенную зависимость от ископаемого топлива и в то же время способствовать повышению национальной безопасности, охраны окружающей среды и экономики. Биоразлагаемые полимеры изготовлены из биоисточников для улучшения механических свойств путем добавления частиц арматуры или волокон в полимерных матрицах, оптимизируя их для инженерных исследований. Они отличаются от других пластиков возможностью разложения микроорганизмами путем химического или физического воздействия. Именно это свойство новых материалов позволяет решать проблему отходов. В настоящее время разработка биополимеров ведется по двум основным направлениям:

- производство биоразлагаемых полиэфиров на основе гидроксикарбиновых кислот, биоразлагаемых промышленных полимеров;
- производство пластических масс на основе воспроизводящих природных компонентов.

Проектирование и выбор материалов должны быть реализованы с учетом конечного этапа их цикла жизни. То есть путем указания способа распада, рециклирования или утилизации. Часть биопроизводных пластмасс могут подлежать биодеградации, т.е. распаду в течение короткого времени. Применение биодеградированных материалов — это решение проблем утилизации отходов быстро и экологично. Увеличение ассортимента пластмассовых изделий и изобретения новых композиций для изготовления пластмасс приводит к накоплению большого количества отходов как в форме принятых изделий, так и в виде технологических отходов или упаковок. Большое количество отходов из пластмасс, а также их разнообразие, затрудняет их повторное использование в виде сырья или материалов. Поэтому производители пластмасс, которые создают или могут создавать отходы, должны действовать так, чтобы:

- предотвращать образование отходов или ограничивать их количество и негативное воздействие на окружающую среду при производстве изделий, во время и после завершения их использования;
- обеспечивать возобновление, в соответствии с принципами охраны окружающей среды, если не удалось предотвратить образование отходов;
- обеспечивать обезвреживание отходов, в соответствии с принципами охраны окружающей среды, образование которых не удалось предотвратить или не удалось их переработать.

Полилактид (ПЛА) — прозрачный бесцветный термопластичный полимер. Его основное преимущество — возможность переработки всеми способами, применяемыми для переработки термопластов. Из листов полилактида можно формировать тарелки, подносы, получать пленку, волокно, упаковку для пищевых продуктов, имплантатов для медицины. Но его широкое применение сдерживается низкой производительностью технологических линий и высокой стоимостью получаемого продукта. ПЛА также имеет значительные преимущества, такие как экологически чистый характер, перспективные термомеханические свойства, совершенная биосовместимость и разложению. Эти преимущества позволяют его широко применять, особенно в области биомедицины, упаковки продуктов питания и напитков. Испытания на растяжение показали наибольшую относительную прочность стыковых сварных швов образцов с ПЛА на уровне 75...80 % от прочности основного материала. Изучение поверхностей разрушения свидетельствует, что материал достаточно упругий, при растяжении образует удлиненные пластинчатые структуры. В общем, ПЛА можно считать полимерным материалом, который хорошо сваривается нагретым инструментом.

Ключевые слова: биоразлагаемые полимеры, полилактид, пластические массы, стыковая сварка, удлиненные решетки.

Таланюк Виктория Витальевна — аспирант 80 отдела, e-mail: vika-toritalanuk@ukr.net ;

Шадрин Андрей Александрович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник 80 отдела, e-mail: shdrin60@gmail.com ;

Юрженко Максим Владимирович — д-р техн. наук, заведующий 80 отделом, e-mail: 4ewip@ukr.net ;

Масючок Ольга Павловна — младший научный сотрудник 80 отдела, e-mail: omasiuchok@gmail.com