

Diana Gregor Svetec, Helena Gabrijelčič, Deja Muck, Raša Urbas, Urška Stankovič Elesini, Mirjam Leskovšek in Urška Vrabič Brodnjak

Biokompozitni PLA/bambus filament za 3D-tisk

POVZETEK

Raziskava zajema določitev lastnosti biokompozitnega PLA/bambus filamenta, ki vsebuje 20 % bambusovih vlaken, vključenih v osnovno PLA polimerno matriko, in primerjalno analizo lastnosti ter tiskovne prehodnosti s čistim PLA filamentom. Struktura obeh filamentov je v veliki meri amorfná, z nizko orientacijo strukturnih gradnikov, nehomogena in porozna, pri čemer je površina filamentov hrapava. Poroznost in hrapavost sta posledica pogojev izdelave in dodatkov, kar je še posebej razvidno pri biokompozitnem PLA/bambus filamentu. Le-tega odlikujejo slabše mehanske lastnosti, predvsem nižja natezna trdnost, manjša razteznost in slabša sposobnost absorpcije energije pri raztezanju materiala. V primerjavi s čistim PLA filamentom ima biokompozitni PLA/bambus filament tudi nižjo termično obstojnost. Iz analize tiskovne prehodnosti je razvidno, da je biokompozitni PLA/bambus filament hkrati bolj občutljiv na pogoje v okolici in da je dobra tiskovnost zagotovljena zgolj v ozkem temperaturnem intervalu.

Ključne besede: 3D tisk; filament; biokompozit; PLA; bambus

UVOD

Polilaktid (PLA) je biorazgradljiv alifatski poliestar, pridobljen iz obnovljivih virov (koruzni sladkor, sladkorni trs, krompir). Zaradi svojih mehanskih, termoplastičnih in bioloških (biokompatibilnost in biorazgradljivost) lastnosti ter nastanka nestrupenih produktov pri razgradnji, je svoje mesto dobil v širokem naboru aplikacij, kot npr. embalaži, agroživilskih izdelkih in izdelkih za enkratno uporabo, v medicini (implantati), kirurgiji in farmaciji [1]. PLA ima tako pozitivne kot negativne lastnosti: nizko gostoto (lažji izdelki), zmožnost absorpcije vlage iz atmosfere (zaradi česar lahko pride do degradacije), nizko vnetljivost, visoko krhkost in nizko »žilavost«, visoko obstojnost na UV svetlobo ter končno tudi precej časovno dolgo razgradnjo, ki zavisi od temperature, nečistoč in ostankov katalizatorjev ter oligomerov. Temperatura steklastega (T_g) prehoda PLA je okoli 60–70 °C in temperatura tališča (T_m) med 150 in 170 °C [1], kar je potrebno upoštevati pri njegovi nadaljnji uporabi kot npr. pri 3D tisku, predenju v vlakna ipd. [2, 3]. Da bi se možnosti PLA še razširile, so današnje raziskave usmerjene predvsem v njegovo izboljšanje nekaterih lastnosti. To lahko dosežemo z mešanjem PLA polimera z drugimi biorazgradljivimi nebiološko razgradljivimi smolami in/ali dodajanjem polnil kot so npr. vlakna ali mikro- in nanodelci [4, 5, 6]. Tako kot na drugih področjih uporabe, se biokompozitni PLA materiali uporabljajo tudi pri 3D tisku ter tako omogočajo tisk predmetov z imitacijo lesa, kamna, keramike, kovine ipd. [2, 7, 8]. Pri tem se uporabljajo naravna vlakna, kot so lan, konoplja, juta, bombaž, ipd. kot polnila v biopolimerni matrici. [2, 8–10]. Biokompozit iz PLA in lesne biomase na primer omogoča izdelavo 3D tiskanega izdelka z lastnostmi podobnimi izdelkom iz

lesa, a je lažji in cenejši.

V okviru programa Izkoriščanje potenciala biomase za razvoj naprednih materialov in bio-osnovanih produktov poteka tudi razvoj novih biokompozitnih filamentov za 3D tisk. Izhodišče raziskav je pregled lastnosti komercialno dostopnih biokompozitnih filamentov za 3D tisk, na podlagi katerih bodo določene smernice za razvoj novih biokompozitnih materialov.

MATERIALI IN METODE DE LA

Med komercialno dostopnimi biokompoziti smo v raziskavo vključili biokompozitni filament Bambofill, proizvajalca ColorFabb (v raziskavi imenovan PLA/bambus) in kot referenčni vzorec čisti PLA filament (v raziskavi imenovan PLA), proizvajalca Plastika Trček d.o.o.. 3D filamentni vzorec PLA/bambus vsebuje 20 % bambusovih vlaken vključenih v osnovno PLA polimerno matriko. Oba vzorca 3D filamentov imata premer 2,85 mm.

Za tisk smo uporabili odprtokodni tiskalnik RapMan 3.1 DHNS z dvema ekstrudirnima glavama, ki vključujeta šobe premera 0,5 mm. Tiskalne glave omenjenega tiskalnika omogočajo uporabo filamenta s premerom 3 mm.

Merjenje termičnih obstojnosti vzorcev smo izvedli v temperaturnem območju 30–300 °C, s pomočjo aparata Mettler s centralnim procesorjem FP84HT in talilno mizico Hot stage FP82HT. Hitrost segrevanja je bila 5 °C/min.

Meritve dinamično mehanskih lastnosti so bile opravljene na aparatu Q800 DMA (TA Instruments). Uporabljena je bila metoda merjenja deformacije na dvojni upogib, z merjeno dolžino 35 mm. Meritve so bile izvedene pri frekvenci 1 in 10 Hz v temperaturnem območju od 0–160 °C, z naraščajočo temperaturo 3 °C/min do 160 °C. Določili smo temperature relaksacijskih prehodov, dinamični elastični modul (E'), modul

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, grafiko in oblikovanje, Snežniška 5, 1000 Ljubljana

izgub (E'') ter tan delta ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature in frekvence.

Opravljen je bil slikovna analiza SEM posnetkov izdelanih z uporabo vrstičnega elektronskega mikroskopa JSM-6060 LV (Jeol), pri različnih povečavah (50 \times , 100 \times , 500 \times in 1.000 \times). Analiza je vključevala slikovno obdelavo prečnega prereza in vzdolžnega videza filamentov.

Hitrost zvočnega valovanja pri prehodu skozi filament je bila določena na aparatu Puls Propagation Meter PPM-5R (H.Morgan, Co.). Čas potovanja impulza s frekvenco 160 Hz je bil merjen točkovno na razdalji 10 cm. Hitrost širjenja zvočnega valovanja je bila izračunana iz razmerja razdalje med sprejemnikom in oddajnikom impulzov ter časom potovanja impulza. Med tehnološkimi lastnostmi je bila določena dolžinska masa filamentov, s tehtanjem odrezkov filamentov določene dolžine na tehtnici AE2000 (Mettler). Premer filamentov je bil določen z mikrometrom Mitutoyo, pri pritisku 20 kPa. Gostota filamentov je bila izračunana iz mase določenega volumna materiala. Natezne lastnosti so bile izmerjene na dinamometru Instron 5567 (Instron), po standardu ASTM D2256, ki predpisuje pogoje merjenja za predivne in filamentne preje. Uporabljen je bil modificiran postopek, pri čemer so bile meritve opravljene na odrezkih z vpenjalno dolžino 115 mm.

REZULTATI IN RAZPRAVA

Lastnosti

V preglednici 1 so podane izmerjene vrednosti tehnoloških lastnosti primerjanih filamentov čistega PLA in biokompozita PLA/bambus, njunih gostot in hitrosti zvočnega valovanja pri prehodu skozi filament. Filamenta imata enak premer, a je zaradi nižje gostote, tudi dolžinska masa biokompozitnega PLA/bambus filamenta manjša. Nekoliko višja izmerjena hitrost prehoda zvočnega valovanja skozi biokompozitni PLA/bambus filament pomeni, da je urejenost strukturnih gradnikov v tem filamentu večja kot pri čistem PLA filamentu.

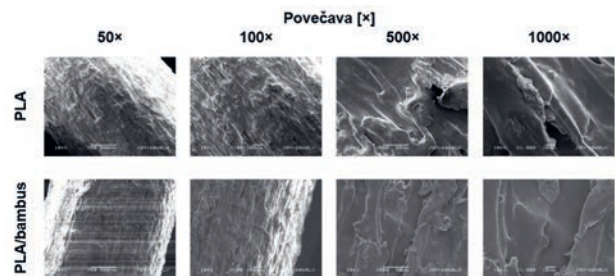
Preglednica 1: Izmerjene tehnološke in strukturne lastnosti PLA in PLA/bambus filamentov

Vzorec	Premer [mm]	Gostota [g/cm ³]	Dolžinska masa [ktex]	Hitrost zvočnega valovanja [km/s]
PLA	2,82	1,26	7,87	1,768
PLA/bambus	2,83	1,05	6,58	1,782

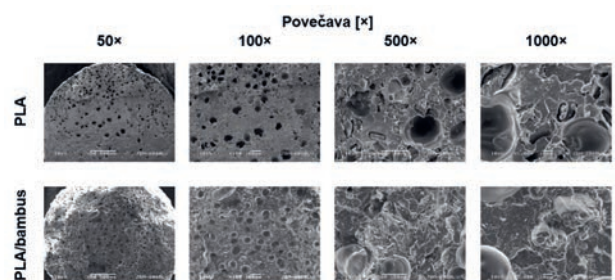
Na podlagi slikovne analize vzdolžnega videza obeh primerjanih filamentov smo ugotovili, da je površina obeh primerjanih filamentov nehomogena in strukturirana (slika 1). Hrapava površina je lahko posledica različnih dodatkov ali pa same faze kristalizacije polimera, pri biokompozitnem PLA/bambus filamentu pa dodatno še zaradi vključenih bambusovih vlaken ali njihovih delcev. Na posameznih mestih so vidni skupki, pri večji povečavi pa je bilo mogoče opaziti tudi prisotnost manjših delcev.

Pri obeh filamentih je v prerezu bilo mogoče opaziti pore, ki potrjujejo poroznost materiala. Te odprtine so večje in globlje pri

čistem PLA filamentu, kar bi lahko pripisali postopku izdelave. Pri biokompozitnem PLA/bambus filamentu so te odprtine bolj plitke in po videzu pričajo o nastanku zračnih mehurčkov med samim postopkom izdelave filamenta, vidni pa so tudi drobni delci in primesi, ki izvirajo iz bambusovih vlaken (slika 2).



Slika 1: Vzdolžni izgled PLA in PLA/bambus filamentov



Slika 2: Prečni prerez PLA in PLA/bambus filamentov

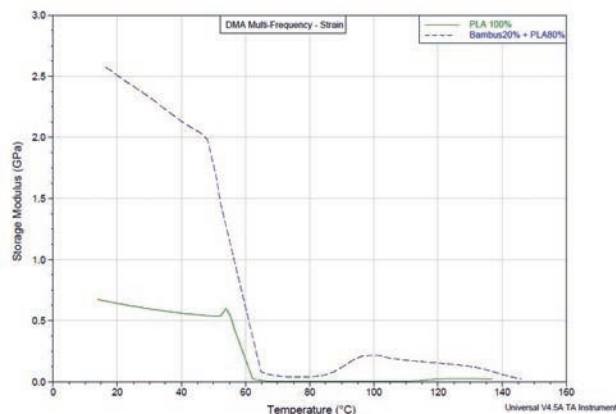
Pri analizi termične obstojnosti, s katero lahko optično zasledujemo krčenje filameta med segrevanjem in fazne prehode v termoplastičnih materialih, smo ugotovili določene razlike med filamentoma. V primeru čistega PLA filameta so bile prve spremembe (premiki filameta) vidne že pri 147 °C, pri 172 °C pa se je filament popolnoma stalil. Pri biokompozitnem PLA/bambus filamentu so bile termične lastnosti nekoliko slabše. Večje spremembe, kot so intenzivnejše premikanje filameta in sprememba barve, so bile opazne že pri 142 °C, temperatura tališča pa je bila pri 153 °C.

Iz rezultatov v preglednici 2 je razvidno, da je temperaturni interval relaksacijskega prehoda za PLA filament ozek, kar nakazuje na amorfnost strukture filameta. Z dodatkom bambusa se interval relaksacijskega prehoda poveča, medtem ko se temperatura relaksacijskega prehoda zniža. Razširitev relaksacijskega intervala običajno kaže na povečanje deleža kristalinih oz. bolj urejenih področij.

Preglednica 2: Temperatura (T_p) in temperaturni interval (T_i) relaksacijskega prehoda PLA in PLA/bambus filamentov

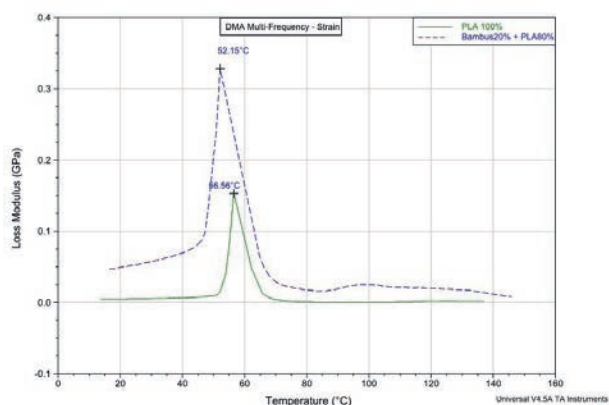
Vzorec	T_p [°C]	T_i [°C]
PLA	59,53	56,53–62,26 (5,73)
PLA/bambus	58,50	53,73 – 65,16 (11,43)

Iz krivulj, prikazanih na sliki 3, je razvidno, da je bil dinamični modul elastičnosti čistega PLA filameta nizek ($E' = 0,6$ GPa), kar nakazuje na visoko voljnost materiala ter nizko elastičnost. Pri biokompozitnem PLA/bambus filamentu so bile vrednosti dinamičnega elastičnega modula precej višje ($E' = 2,4$ GPa). Iz navedenega lahko sklepamo, da je biokompozitni PLA/bambus filament z dodanimi vlakni prožnejši, a manj voljen.



Slika 3: Krivulji dinamičnega elastičnega modula (E') (ang. Storage Modulus) PLA in PLA/bambus filamentov v odvisnosti od temperature

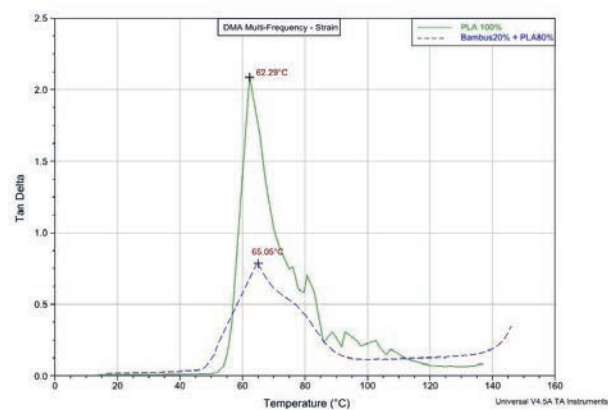
Ko z vzbujanjem segmenti postanejo giblivi sprostitjo ali razsipajo toplotno energijo. V območju relaksacijskega prehoda, ima modul izgub E'' v maksimumu najvišje sipanje toplotne energije na enoto deformacije. Pri obeh filamentih je vrh toplotnih izgub izrazit, pri čemer je toplotni vrh čistega PLA ($T = 56,56\text{ °C}$) dosežen pri višji temperaturi, kot v primeru biokompozitnega (PLA/bambus) filamenta ($T = 52,15\text{ °C}$). Na sliki 4 je prikazana krivulja modula mehanskih izgub E'' (loss modulus) v odvisnosti od temperature



Slika 4: Krivulji modula mehanskih izgub (E'') (ang. Loss modulus) PLA in PLA/bambus filamentov v odvisnosti od temperature

Krivulji dušenja ($\tan \delta$) ponazarjata notranje trenje in dušenje zaradi mikro Brownovega gibanja molekul in nihanja, drsenja večjih segmentov molekul. Iz krivulj je razvidno, da so vrednosti $\tan \delta$ v primeru čistega PLA filamenta višje, kot v primeru PLA/bambus biokompozita, iz česar lahko sklepamo, da je pri prvem vzorcu prisotno intenzivnejše nihanje segmentov na račun večje amorfnosti strukture, z večjo sposobnostjo dušenja.

Rezultati meritev natezних lastnosti zbrani v preglednici 3 so pokazali, da ima čisti PLA filament višjo trdnost, raztezek in energijo pri maksimalni sili. Visok raztezek pri pretrgu in nizek elastični modul sta posledica porozne strukture, ki poveča deformabilnost materiala in zniža upor materiala na delovanje sile. Biokompozitni PLA/bambus filament ima nižjo trdnost, modul elastičnosti, je manj raztezen in ima manjšo sposobnost absorpcije energije pri raztezanju materiala.



Slika 5: Krivulji dušenja ($\tan \delta$) PLA in PLA/bambus filamentov v odvisnosti od temperature

Preglednica 3: Natezne lastnosti PLA in PLA/bambus filamentov

Vzorec	Natezna trdnost [MPa]	Raztezek pri max. sili [%]	Raztezek pri pretrgu [%]	Elastični modul [GPa]	Energija pri max. sili [J]
PLA	56,46	5,91	12,46	1,446	1,186
STDEV	0,84	0,53	3,09	0,093	0,072
PLA / bambus	26,75	5,78	7,93	0,787	0,622
STDEV	1,03	0,14	3,33	0,043	0,022

TISKOVNA PREHODNOST

Pri 3D tisku z biokompoziti se lahko v primerjavi s čistimi termoplasti pojavlja več problemov, a je raziskav glede tiskarske prehodnosti biokompozitov še zelo malo. Najpogosteje uporabljeni sistem za dovajanje materiala v obliki termoplastičnega filamenta, pri tehnologiji ekstrudiranja materialov, je sistem potisnih valjev. Raziskave tovrstnih sistemov so pokazale, da je potrebna sila za potisk materiala odvisna od modula elastičnosti filamenta, in bolj ko je material krhek, težje ga je potiskati skozi šobo. To pomeni, da je pri uporabi na primer čistega PLA in biokompozitnih filamentov z vključenimi delci, ki imajo npr. visoko abrazivnost, potrebno sistem doziranja predilni glavni precej bolj nadzorovati. Idealno bi bilo, da se material po ekstrudiranju ne bi deformiral. Sila gravitacije in površinska napetost materiala vplivata na obliko ekstrudiranega filamenta ter na spremembo debeline sloja, ki je odvisna predvsem od hitrosti procesa ohlajanja in sušenja. Pri ohlajevanju in sušenju se deponirani material v slojih pogosto krči, lahko pa postane celo porozen. Proces ohlajevanja je lahko zelo nelinearen, zaradi česar lahko na tiskanem predmetu prihaja do nastanka t. i. zračnih žepov. Če je ta nelinearnost velika, se lahko v slojih nanese material tudi ukrivi. Negativni učinek se lahko zmanjša, če se zagotovi čim manjša temperaturna razlika med komoro in zunanjo atmosfero. Pri tisku so končne lastnosti natisnjene predmeta odvisne tudi od orientacije modela v procesu tiska, poroznosti osnovnega filamenta, ki se povečuje s premerom filamenta in higroskopičnosti biokompozitnih materialov.

Spreminjanje pogojev tiska, z namenom izboljšanja tiskarske prehodnosti, je razvidno iz preglednice 4. Po specifikaciji filameta je predlagana temperatura za tisk v območju od 190 do 220 °C. Najboljšo prehodnost smo dobili, v primeru tiska pri 200 °C in s hitrostjo tiska prve osnovne podporne plasti (Raft plast 1) 60 RPM, pri hitrosti tisku druge osnovne podporne plasti (raft plast 2) 30 RPM ter pri hitrosti tiska preskušanca 40 RPM (model plast 1, model plast 2).

Preglednica 4: Prilaganje parametrov tiska (hitrosti in temperature) za doseg optimalne tiskarske prehodnosti

	Hitrost [RPM] in temperatura tiska [°C]				
	Raft plast 1	Raft plast 2	Model plast 1	Model plast 2	Opomba
1.	60 RPM, 200°C	30 RPM, 200°C	45 RPM, 200°C	30 RPM, 210°C	uspešno
2.	60 RPM, 210°C	30 RPM, 210°C	30 RPM, 210°C	30 RPM, 210°C	ustavil pri modelu
3.	60 RPM, 200°C	30 RPM, 200°C	40 RPM, 200°C	40 RPM, 200°C	uspešno
4.	60 RPM, 200°C	30 RPM, 200°C	45 RPM, 200°C	45 RPM, 200°C	ustavil pri modelu
5.	60 RPM, 200°C	30 RPM, 200°C	40 RPM, 200°C	40 RPM, 200°C	uspešno
6.	60 RPM, 190°C	30 RPM, 190°C	40 RPM, 190°C	40 RPM, 190°C	neuspešno
7.	60 RPM, 230°C	30 RPM, 230°C	40 RPM, 230°C	40 RPM, 230°C	neuspešno

ZAKLJUČEK

Na trgu je že nekaj ponudnikov PLA/naravno vlakno biokompozitnih filamentov za 3D tisk, vendar so njihove lastnosti in tiskarska prehodnost malo raziskani. Na podlagi opravljenih meritev, analize in rezultatov raziskave lastnosti in tiskovne prehodnosti čistega PLA in bikompozitnega PLA/bambus filameta smo prišli do zaključka, da ima dodatek bambusovih vlaken v osnovno PLA matriko močan vpliv. Ugotovljeno je bilo, da imata oba primerjana filameta hrapavo in nehomogeno strukturo, katera ni v celoti odvisna od dodatkov bambusa temveč od samega postopka izdelave. Iz meritev je bilo lahko zaključiti, da ima čisti PLA filament višjo trdnost in raztezek od bikompozitnega PLA/bambus filameta. Čeprav dodatek bambusa zmanjša voljnost filameta, se začetna prožnost materiala ohranja, kar omogoča relativno dobro tiskovno prehodnost pri ustrezni hitrosti tiska in temperaturi.

ZAHVALA

Raziskava je potekala v okviru projekta CEL.KROG Zavrnjeni potenciali biomase. Program »Izkoriščanje potenciala biomase za razvoj naprednih materialov in bio-osnovanih produktov« je umeščen v prednostno področje S4, Mreže za prehod v krožno gospodarstvo in je delno financiran iz sredstev strukturnih skladov EU v Sloveniji.

REFERENCE

- [1] Gupta, B.; Revagade, N.; Hilborn, J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science* 2007, 32, 455–482.
- [2] Gurunathan, T.; Mohanty, S.; Nayak, S.K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites: Part A* 2015, 77, 1–25.
- [3] Castro-Aguirre, F.; Iñiguez-Franco, H.; Samsudin, X.; Fang, R.A. Poly(lactic acid) – Mass production, processing, industrial applications and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2016, 107, 333–366.
- [4] Poh, P.S.P.; Chhaya, M.P.; Wunner, F.M.; De-Juan-Pardo, E.M.; Schilling, A.F.; Schantz, J-T.; van Griensven, M.; Hutmacher, D.W. Polylactides in additive biomanufacturing. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2016, 107, 228–246.
- [5] Honglin, L.; Guangyao, X.; Chunying, M.; Peng, C.; Fanglian, Y.; Yong, Z.; Chuanyin, Z.; Yizao, W. Mechanical and thermo-mechanical behaviors of sizing treated corn fiber/poly lactide composites. *Polymer Testing* 2014, 39, 45–52.
- [6] Atsuhiro, I.; Masaya, N.; Hiroyuki, Y. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Composites Science and Technology* 2008, 68, 2103–2106.
- [7] Canavaro, V.; Rangél, V.; Alves, J.L. Coffee Powder Reused as a Composite Material. *Engineering4Society – Raising awareness for the societal role of engineering (Proceedings)* 2016, 63–67.
- [8] Nampoothiri, K.M.; Rajendran N.N.; John, R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Biore-source Technology* 2010, 101, 8493–8501.
- [9] Faruka, O.; Bledzki, A.K.; Fink, H.P.; Sain, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science* 2012, 37, 1552–1596.
- [10] Pickering, K.L.; Aruan Efendy, M.G.; Le, T.M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites: Part A* 2016, 83, 98–112.