

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Кечур Дмитро Ігорович

УДК 678.02/.09

ДИСЕРТАЦІЯ

**Основи технологій одержання полілактидних композитів та виробів
з них 3Д друком**

161 Хімічні технології та інженерія
16 Хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


_____ Кечур Д.І.

Науковий керівник Левицький Володимир Євстахович доктор технічних наук,
професор

Львів — 2025

АНОТАЦІЯ

Кечур Д. І. Основи технологій одержання полілактидних композитів і виробів з них 3Д друком. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія. – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2025.

Дисертаційну роботу присвячено розробленню основ технологій одержання нових полілактидних композитів, які відзначаються підвищеною технологічною сумісністю компонентів і експлуатаційними властивостями, а також виготовлення філаменту для використання в FDM 3Д друці.

Інтенсивний розвиток адитивних технологій, зокрема FDM 3Д друку, зумовлює потребу в нових композиційних матеріалах із підвищеними властивостями. Полілактид вирізняється екологічністю, достатньо низькою температурою плавлення, малою усадкою та високою міжшаровою адгезією, проте його крихкість, низька теплостійкість і обмежені фізико-механічні характеристики потребують модифікування. Перспективним є введення натуральних компонентів, таких як крохмаль для підвищення характеристик композитів. Окрім створення композитних філаментів для усунення недоліків 3Д друку доцільно застосовувати комбінований підхід із заповненням внутрішньої структури 3Д друкованої матриці термореактивними смолами, що підвищує фізико-механічні властивості та розширює сфери застосування.

У **першому** розділі розглянуто сучасний стан наукових досліджень, присвячених технологічним і фізико-хімічним особливостям одержання полілактидних композитів та виробів з них 3Д друком. Проведено аналіз основних сучасних технологій 3Д друку, що використовуються для перероблення полілактидних матеріалів, а саме метод пошарового наплавлення, селективне лазерне спікання та стереолітографія. Окрема увага приділена методам, властивостям і галузям застосування полілактидних композитів та матеріалів на їх основі для 3Д друку. Розглянуто використання широкого діапазону наповнювачів, що використовуються для одержання полілактидних композитів, зокрема

дрібнодисперсні наповнювачі, такі як кальцію карбонат, тальк, наноглина та інші. Окрім цього, розглянуто дослідження морфології та використання крохмальвмісних матеріалів та їх застосування в FDM 3Д друці.

У другому розділі наведено характеристику використовуваних матеріалів, Описано методики досліджень, що застосовувалися для визначення технологічних, фізико-механічних, теплофізичних, термічних та морфологічних характеристик. Зазначено обладнання та умови проведення експериментів, зокрема сканувальної електронної мікроскопа, спектрофотометра інфрачервоної спектроскопії, рентгеноструктурного аналізатора, а також дериватографа.

У третьому розділі проведено дослідження особливостей одержання і модифікування, а також технологічних властивостей матеріалів на основі полілактиду і крохмалю. На підставі досліджень реологічних характеристик пластифікованих крохмальвмісних полілактидних композитів з кальцієм матеріалів встановлено, що введення наповнювачів і ЕСО сприяє значному підвищенню показника текучості розплаву з 16 г/10хв до 50-60 г/10хв. Відзначено, що введення ЕСО зменшує ефективну в'язкість композитів. З підвищенням напружень зсуву за швидкостей зсуву більших за 50 с⁻¹ спостерігається аномалія в'язкості. Введення крохмалю знижує індекс течії незалежно від температури, а також енергію активацію в'язкої течії.

Проведено дослідження впливу природи модифікатора і його концентрації на сорбційні властивості полілактиду. Показано, що введення крохмалю сприяє прискоренню водопоглинання композитів, особливо протягом перших 50 год перебування у водному середовищі. У полілактидних системах, модифікованих ЕСО та карбонатом кальцію, коефіцієнт дифузії води знижується завдяки гідрофобній природі пластифікатора. У цей же час, введення гідрофільного крохмалю суттєво збільшує коефіцієнт дифузії. Окрім цього відзначено раціональні параметри сушіння полілактидних композитів та їх компонентів.

Дослідження закономірностей впливу температури на технологічні властивості дозволило визначити температурні інтервали переходів крохмальвмісних полілактидних матеріалів. На підставі диференційного

термічного аналізу встановлено що введення ЕСО знижує температуру топлення і температуру деструкції модифікованих композитів.

Використовуючи отримані дані розроблено принципову технологічну схему виготовлення філаменту для FDM 3Д друку на основі модифікованих полілактидних матеріалів. Обґрунтовано норми технологічного режиму

У четвертому розділі проведено дослідження морфології та експлуатаційних характеристик полілактидних крохмальовмісних композитів та 3Д виробів на їх основі. За допомогою інструментальних методів досліджень, таких як СЕМ, ІЧ-спектроскопія, встановлено морфологічні особливості розроблених полілактидних композитів, а саме відзначений компатибілізуючий вплив ЕСО з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій у системі. Результати рентгеноструктурного аналізу вказують на те, що введення ЕСО і кальцію карбонату в ПЛА матрицю зменшує ступінь кристалічності.

На підставі досліджень фізико-механічних та пружно-деформаційних властивостей розроблених композитів, зокрема для високонаповнених композитів встановлено збільшення коефіцієнту структури до 50-55%, а також поверхневої твердості на 15-30%, підвищення модуля деформації до 46%, рівноважного модуля пружності до 15%, та умовно-миттєвого модуля пружності до 14%, теплостійкості за Віка до 130 °С, що вказує на вплив компонентів на формування щільнішої флуктуаційної сітки. Встановлено вплив модифікаторів та процесу переробки композитів 3Д друком на зміну фізико-механічних, пружно-пластичних та теплофізичних властивостей 3Д друківаних виробів. Відзначено зменшення модуля деформації та модуля пружності для 3Д виробів, що пов'язане з особливостями процесу FDM друку. Теплостійкість за Віка для 3Д виробів на основі високонаповненого композиту залишалася на рівні 100°С. Також встановлено вплив умов FDM 3Д друку на властивості друківаних полілактидних виробів.

У п'ятому розділі досліджено властивості заливочних компаундів на основі термореактивних зв'язних та крохмалю. Обґрунтовано вибір епоксидної та поліуретанової смол як основу для виготовлення заливочних компаундів для

одержання комбінованих 3Д полілактидних композитів, а також крохмалю як модифікатора та ЕСО як пластифікатора. На підставі досліджень фізико-механічних та пружно-деформаційних властивостей, відзначено збільшення твердості на 14-18%, модуля деформації на 22-28%, а також коефіцієнта структури на 26-42% для модифікованих епоксидних компаундів після додаткової термомеханічної обробки, що свідчить про більш щільне і впорядковане формування флуктуаційної сітки та глибшому проходженню процесів структурування під впливом температури. На підставі досліджень фізико-механічних та теплофізичних властивостей заливочних компаундів на основі поліуретанової смоли відзначено зменшення модуля пружності, модуля деформації, коефіцієнта структури, твердості визначеної за різними методами вимірювань та теплостійкості за Віка з додаванням модифікаторів.

У шостому розділі досліджено властивості комбінованих термопластично-реактопластичних матеріалів на основі 3Д ПЛА матриць та крохмальовмісних терморектопластичних зв'язних та технологічні особливості їх одержання. Для аналізу поведінки матеріалів в динамічних умовах обґрунтовано метод, який базується на аналізі пружної і пластичної деформаційних складових матеріалу під дією навантаження, за допомогою якого розраховано міцнісні характеристики, зокрема твердість, модуль пружності, індекс пластичності для різних площин 3Д друкованих виробів. Відзначено збільшення твердості з використанням модифікованого епоксидного заповнювача з додатковою термічною обробкою для всіх вимірюваних площин. Модифікування епоксидної смоли як крохмалем, так і епоксидованою соєвою оливою сприяє підвищенню як міцності під час згинання та ударної в'язкості. Введення ЕСО в композит забезпечує збільшення гнучкості макромолекул, що дозволяє йому більш ефективніше поглинати та розсіювати енергію під час деформації. Термообробка протягом 2-х годин за 80°C сприяє підвищенню міцності під час згинання та розтягування виробів з модифікованим епоксидним заповнювачем.

Розроблено принципову технологічну схему процесу одержання комбінованих термопластично-терморективних 3Д друкованих ПЛА виробів з модифікова-

ним термореактивним заповнювачем, обґрунтовано норми технологічного режиму стадій формування комбінованих виробів. Наведено раціональні параметри 3Д друку для виготовлення друкованих полілактидних матриць.

Ключові слова: полімер, полілактид, 3Д друк, екструзія, крохмаль, епоксид, полімерні композити, біодеградабельні полімери, композити, суміші, температура склування, механічні властивості, термічні властивості, теплостійкість, модифікація полімерів.

ANNOTATION

Kechur D. I. Fundamentals of technologies for the fabrication of polylactide composites and their products by 3D printing. - Qualifying scientific work on the rights of a manuscript.

The PhD thesis for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 161 - Chemical Technology and Engineering - Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2025.

The PhD thesis is devoted to the development of the fundamentals of technologies for the fabrication of new polylactide composites, that are characterized by increased technological compatibility of components and operational properties, as well as the manufacture of filament for use in FDM 3D printing.

The intensive development of additive manufacturing technologies, particularly FDM 3D printing, has created a demand for new composite materials with enhanced properties. Polylactide is known for its environmental friendliness, relatively low melting point, minimal shrinkage, and high interlayer adhesion; however, its brittleness, low heat resistance and limited physical and mechanical properties necessitate modification. The incorporation of natural components, such as starch, shows promise for improving the performance of these composites. In addition to the development of composite filaments to overcome the disadvantages of 3D printing, a combined approach-filling the internal structure of the 3D-printed matrix with thermosetting resins is recommended. This strategy enhances the physical and mechanical properties of the material and broadens its potential applications.

Chapter 1 examines the current state of scientific research on the technological and physicochemical aspects of producing polylactide composites and fabrication of products made from these composites using 3D printing. The primary modern 3D printing technologies employed for processing polylactide materials—namely fused deposition modeling (FDM), selective laser sintering (SLS), and stereolithography (SLA)—are analyzed. Particular attention is given to the methods, properties, and applications of polylactide composites and polylactide-based materials used in 3D

printing. The utilization of a wide range of fillers for the production of polylactide composites, including finely dispersed fillers such as calcium carbonate, talc, nanoclay, and others, is reviewed. Additionally, studies on the morphology and application of starch-containing materials in FDM 3D printing are discussed.

Chapter 2 outlines the characteristics of the materials employed and the research methods applied to determine their technological, physical, mechanical, thermophysical, thermal, and morphological properties. The experimental equipment and conditions are also described, including the use of a scanning electron microscope, an infrared spectrophotometer, an X-ray diffraction analyzer, and a derivatograph.

Chapter 3 investigates the processes of fabrication and modification, as well as the technological properties of materials based on polylactide and starch. Rheological studies of plasticized starch-containing polylactide composites with calcium-based fillers revealed that the incorporation of fillers and epoxidized soybean oil (ESO) significantly increases the melt flow rate from 16 g/10 min to 50-60 g/10 min. It was also established that the addition of ESO reduces the effective viscosity of the composites. At shear rates exceeding 50 s, a viscosity anomaly was observed. Furthermore, the introduction of starch decreases the flow index independently of temperature and lowers the activation energy of viscous flow.

The influence of the type of modifier and its concentration on the sorption properties of polylactide was investigated. It was demonstrated that the incorporation of starch accelerates water absorption in the composites, particularly during the first 50 hours of exposure to an aqueous medium. In polylactide systems modified with epoxidized soybean oil (ESO) and calcium carbonate, the water diffusion coefficient decreases due to the hydrophobic nature of the plasticizer. Conversely, the addition of hydrophilic starch significantly increases the diffusion coefficient. Furthermore, optimal drying parameters for polylactide composites and their components were established.

The study of the effects of temperature on technological properties allowed for the determination of the temperature intervals corresponding to phase transitions in starch-containing polylactide materials. Differential thermal analysis revealed that the

incorporation of ESO lowers both the melting point and the decomposition temperature of the modified composites.

Based on the obtained data, a basic technological scheme for the production of filament for FDM 3D printing using modified polylactide materials was developed. The parameters of the technological process were substantiated.

Chapter 4 examines the morphology and performance characteristics of polylactide-starch composites and 3D-printed products derived from them. Instrumental research methods, including scanning electron microscopy (SEM) and infrared (IR) spectroscopy, were used to determine the morphological features of the developed polylactide composites. In particular, the compatibilizing effect of ESO, associated with the redistribution of intermolecular interactions within the system, was observed. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that the incorporation of ESO and calcium carbonate into the PLA matrix decreases the degree of crystallinity.

Based on studies of the physical, mechanical, and elastic-deformation properties of the developed composites, particularly the highly filled ones, an increase in the structural coefficient up to 50-55%, as well as a 15-30% increase in surface hardness, a 46% increase in the deformation modulus, a 15% increase in the equilibrium elastic modulus, a 14% increase in the conditional instantaneous elastic modulus, and an improvement in Vicat softening point up to 130 °C were observed. These changes indicate the influence of the components on the formation of a denser fluctuation network. The effects of the modifiers and the 3D printing process on changes in the physical, mechanical, elastic-plastic, and thermal properties of the 3D-printed products were also determined. A decrease in both the deformation modulus and elastic modulus in the printed products was noted, which is attributed to the specific features of the FDM printing process. The Vicat softening point of the 3D- printed products based on the highly filled composite remained at approximately 100 °C. Additionally, the influence of FDM 3D printing conditions on the properties of printed polylactide products was established.

Chapter 5 investigates the properties of casting compounds based on thermosetting binders and starch. The selection of epoxy and polyurethane resins as the

base materials for producing casting compounds used to obtain combined 3D polylactide composites, along with starch as a modifier and epoxidized soybean oil (ESO) as a plasticizer, is substantiated.

Based on studies of the physical, mechanical, and elastic-deformation properties, increases in hardness by 14-18%, strain modulus by 22-28%, and structural coefficient by 26-42% were observed for the modified epoxy compounds after additional thermomechanical treatment. These improvements indicate the formation of a denser and more ordered fluctuation network, as well as a more advanced progression of structuring processes under the influence of temperature. For polyurethane resin-based casting compounds, studies of the physical, mechanical, and thermophysical properties revealed a decrease in the elastic modulus, deformation modulus, structural coefficient, surface hardness (determined by various measurement methods), and Vicat softening point with the incorporation of modifiers.

Chapter 6 investigates the properties of combined thermoplastic-thermosetting materials based on 3D-printed PLA matrices and starch-containing thermosetting binders, as well as the technological features of their production. In order to analyze the behavior of the materials under dynamic loading conditions, a method based on the analysis of the elastic and plastic deformation components was developed. This approach allowed for the calculation of strength characteristics, including hardness, elastic modulus, and plasticity index, across different planes of the 3D-printed products.

An increase in hardness was observed for all measured planes when using a modified epoxy filler subjected to additional heat treatment. The modification of the epoxy resin with both starch and epoxidized soybean oil (ESO) contributed to improvements in both flexural and impact strength. The incorporation of ESO into the composite increased macromolecular flexibility, enhancing the material's ability to absorb and dissipate energy during deformation. Heat treatment at 80 °C for 2 hours further increased the flexural and tensile strength of products containing the modified epoxy filler.

A basic technological scheme for the production of combined thermoplastic-thermosetting 3D printed PLA products with a modified thermosetting filler was

developed. The technological parameters for each stage of combined product formation were substantiated. Additionally, optimal 3D printing parameters for the fabrication of polylactide matrices were established.

Keywords: polymer, polylactide, 3D printing, extrusion, starch, epoxy, polymer composites, biodegradable polymers, composites, blends, glass transition temperature, mechanical properties, thermal properties, heat resistance, polymer modification.

**Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у
виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах
даних (Scopus та Web of Science)**

1. Masiuk A. S., Levytskyi V. Y., Kulish B.I., Kechur D. I., Humenetskyi T. V., Bilyi L. M. Physicomechanical and Thermophysical Characteristics of Starch-Containing Polyactide Materials for 3D Printing. Material Science. - 2023. Vol. 58, - P. 554–559. doi.org/10.1007/s11003-023-00698-y. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень фізико-механічних властивостей розроблених матеріалів, участь в обговоренні результатів.*

Статті у наукових фахових виданнях України

2. Levytskyi V. Y., Masyuk A. S., Katruk D. S., Boyko M. V., **Kechur D. I.** Technological features of obtaining polylactide extrusion products. Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2021. – Vol. 4, № 2. – P. 179–187. doi.org/10.23939/ctas2021.02.179 *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень реологічних та теплофізичних властивостей розроблених полілактидних матеріалів, участь в обговоренні результатів.*

3. Масюк А. С., Левицький В. Є., **Кечур Д. І.**, Куліш Б. І., Катрук Д. С. Вплив кальцію карбонату на експлуатаційні властивості полілактидних композитів. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2022. – Том 5, № 1. – С. 180–185. doi.org/10.23939/ctas2022.01.180 *Особистий внесок здобувача: одержання полілактидних композитів, проведення досліджень експлуатаційних властивостей розроблених матеріалів, участь в обговоренні результатів*

4. Левицький В. Є., Масюк А. С., **Кечур Д. І.**, Куліш Б. І., Тараненко. Б. П. Особливості переробки полілактидних композитів з використанням в 3D друці. Огляд. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2022. – Том. 5, № 1. – С. 147–159. doi.org/10.23939/ctas2022.01.147 *Особистий внесок здобувача: опрацювання науково-технічної літератури щодо використання полілактидних композитів в 3Д друці.*

5. **Кечур Д. І.**, Масюк А. С., Левицький В. Є., Кисіль Д. Б., Чопик Н. В. Технологічні особливості одержання крохмальвмісних полілактидних матеріалів для 3D друку. Хімія, технологія речовин та їх застосування – 2023. – Том. 6, № 2. – С. 150–154. doi.org/10.23939/ctas2023.02.150. *Особистий внесок здобувача: виготовлення та підготовка зразків, проведення досліджень пружно-деформаційних властивостей розроблених матеріалів, участь в обговоренні результатів.*

6. Katruk D. S., Masyuk A. S., Krasinskyi V. V., Laruk Y., Levytskyi V. Y., **Kechur D. I.** The influence of various nature additions on the properties of epoxy resin EPOSIR F740. Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2024. – Vol. 7, № 2. – P. 206–212. doi.org/10.23939/ctas2024.02.206
Особистий внесок здобувача: формування зразків для випробувань, проведення дослідження експлуатаційних властивостей розроблених матеріалів, участь в обговоренні результатів.

7. **Кечур Д. І.**, Масюк А. С., Катрук Д. С., Куліш-Пеленська Б. І., Левицький В. Є. Особливості структури і властивостей композитів на основі полілактидних 3Д матриць і поліуретану. Хімія, технологія речовин та їх застосування. –2024. –Том.7,№2. – С. 213-218 doi.org/10.23939/ctas2024.02.213
Особистий внесок здобувача: розроблення 3Д друкованих матриць та комбінованих композитів на їх основі заповнених поліуретановою смолою, проведення дослідження фізико-механічних та теплофізичних властивостей розроблених композитів, участь в обговоренні результатів.

Розділ монографії

8. A. Masyuk, B. Kulish, K. Kysil, V. Levytskyi, D. Katruk, **D. Kechur.** Features of technology, morphology and properties of heat-resistant polylactide composites. Technological and design aspects of the processing of composites and nanocomposites. Vol.4: Collective Monograph – Kosice: Technical University of Kosice, 2021. – P. 259-279. *Особистий внесок здобувача: проведення дослідження теплофізичних властивостей полілактидних матеріалів, участь в обговоренні результатів.*

Тези доповідей та матеріали конференцій

9. **Кечур Д. І.**, Куліш Б. І. , Сержко Є., Масюк А. С., Левицький В. Є. Крохмальвмісні полілактидні матеріали для 3D друку. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції, 16–20 травня 2022 р. м. Львів : 2022. – С. 324. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні досліджень і обробці результатів.*

10. **Kechur D. I.**, Kulish B. I., Masyuk A. S., Levytskyi V. Y. Polymer silicate fillers as modifiers of the properties of thermoplastic and thermoset materials. XV Українська конференція з високомолекулярних сполук з міжнародною участю : матеріали конференції (25–27 жовтня 2022 року). – 2022. – С. 132–133. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні досліджень і обробці результатів.*

11. **Кечур Д. І.,** Масюк А. С., Левицький Б. В. Одержання та використання в 3Д друці полілактидних композитів наповнених крохмалем та тальком. Modern achievements in food, organic and polymer chemistry : book of abstract of the international scientific conference, dedicated to the brighth memory of professor Stanislav Voronov, Lviv, October 24–26, 2023. – 2023. – С. 58. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні досліджень і обробці результатів.*

12. **Кечур Д. І.,** Катрук Д. С., Масюк А. С.. Особливості одержання 3д виробів на основі полілактиду та смол різної природи. XII Міжнародна науково-практична конференція “Modern problems of science, education and society”, 5-7.02.2024, Київ, Україна. - С. 215-218 *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні досліджень і обробці результатів.*

13. Masyuk A., Kulish B., **Kechur D.,** Levytskyi V. Polylactide composites with calciumcontaining fillers. Nanomaterials: applications & properties : book of abstracts of the 2024 IEEE 14th International conference, Riga, Latvia, September 8–13, 2024. – 2024. – Р. 11. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні досліджень і обробці результатів.*

14. **Кечур Д. І.,** Кисіль Д. Б., Левицький Б. В., Масюк А. С. Комбіновані композити на основі полілактидних FDM 3Д матриць . Перспективні полімерні матеріали та технології : збірник тез доповідей міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 24–26 вересня 2024 р. – 2024. – С. 39–40. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні досліджень і обробці результатів.*

15. **Кечур Д. І.,** Масюк А. С., Левицький В. Є. Методи одержання і властивості полілактидних крохмальвмісних композитів. Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 20–24 травня 2024 р. – 2024. – С. 195–196. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні досліджень і обробці результатів.*

Патент на корисну модель

16. Спосіб одержання модифікованого полілактидного матеріалу для 3Д-друку: пат. UA158730 Україна, МПК C08L67/04, B33Y70/00, C08L3/02 / Левицький В. Є., Масюк А. С., Катрук Д. С., Кечур Д. І. ; заявл. 14.08.2024 ; опубл. 12.03.2025. Бюл. 11. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1845706/> *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні досліджень і оформленні їх результатів.*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ	19
ВСТУП	21
Розділ 1. Технологічні і фізико-хімічні засади одержання полілактидних композитів та виробів 3Д друку з них: морфологія, властивості та використання	28
1.1. Технології 3Д друку як сучасні методи перероблення полілактидних матеріалів	29
1.2. Методи одержання, властивості та галузі використання полілактидних композитів та матеріалів для 3Д друку на їх основі	34
1.3. Крохмальвмісні матеріали для FDM 3Д друку, їх морфологія та властивості	45
Розділ 2. Об'єкти та методи експериментів	54
2.1. Вихідні речовини та їх властивості	54
2.2. Методики експериментів	58
2.2.1. Методика одержання крохмальвмісного полілактидного матеріалу	58
2.2.2. Методика одержання 3Д друкованих виробів на основі полілактидних композитів	59
2.2.3. Методика одержання модифікованих епоксидних компаундів	60
2.2.4. Методика одержання модифікованих поліуретанових компаундів	60
2.2.5. Методика одержання комбінованих епоксидних та поліуретанових композитів	60
2.2.6. Методика проведення реологічних досліджень	61
2.2.7. Методика визначення показника текучості розтопу	62
2.2.8. Методика визначення фізико-механічних показників	63
2.2.9. Методика визначення поверхневої твердості	64
2.2.10. Методика визначення твердості за Брінелем	64
2.2.11. Методика визначення твердості за Шором D	65

2.2.12. Методика визначення властивостей матеріалу за допомогою побудови кривої навантаження-деформація	65
2.2.13. Методика дослідження пружно-деформаційних властивостей	65
2.2.14. Методика визначення теплостійкості матеріалу за Віка	66
2.2.15. Методика проведення термомеханічного аналізу	66
2.2.16. Методика визначення ударної в'язкості за Шарпі без надрізу	66
2.2.17. Методика проведення сканувальної електронної мікроскопії	67
2.2.18. Методика проведення термічного аналізу	67
2.2.19. Методика визначення водопоглинання	67
2.2.20. Методика проведення ІЧ-спектроскопічних досліджень	68
2.2.21. Методика проведення рентгеноструктурного дослідження	69
Розділ 3. Особливості одержання і модифікування та технологічні властивості матеріалів на основі полілактиду і крохмалю	70
3.1. Реологічні характеристики крохмальвмісних полілактидних матеріалів	72
3.2. Вплив природи модифікатора і його концентрації на сорбційні властивості полілактиду	82
3.3. Закономірності впливу температури на технологічні властивості крохмальвмісних полілактидних матеріалів	89
3.4. Розроблення принципової технологічної схеми одержання філаменту для FDM 3Д друку на основі модифікованих полілактидних матеріалів	96
Розділ 4. Морфологія та експлуатаційні характеристики полілактидних крохмальвмісних матеріалів та 3д виробів на їх основі	102
4.1. Морфологічні особливості полілактидних крохмальвмісних матеріалів	102
4.2. Фізико-механічні та пружно-деформаційні властивості полілактидних крохмальвмісних композитів	108
4.3. Вплив модифікаторів на властивості 3Д друкованих виробів на основі полілактидних композитів	114
4.3.1. Вплив модифікаторів на пружно-деформаційні та фізико-механічні	115

властивості полілактидно крохмальних 3Д друкованих виробів	
4.3.2. Вплив наповнювачів на теплофізичні властивості полілактидно крохмальних 3Д друкованих виробів	119
4.4. Вплив умов FDM 3Д друку на властивості друкованих ПЛА виробів	123
Розділ 5. Властивості заливочних компаундів на основі термореактивних зв'язних та крохмалю	131
5.1. Фізико-механічні і деформаційні властивості заливочних компаундів на основі епоксидних смол	131
5.2. Фізико-механічні і теплофізичні властивості заливочних компаундів на основі поліуретанових смол	138
5.2.1. Фізико-механічні властивості заливочних компаундів на основі поліуретанових крохмальовмісних композитів	138
5.2.2. Теплофізичні властивості заливочних компаундів на основі поліуретанових крохмальовмісних композитів	142
Розділ 6. Властивості комбінованих термопластично-реактопластичних матеріалів на основі 3Д ПЛА матриць та крохмальовмісних термореактопластичних зв'язних та технологічні особливості їх одержання	146
6.1. Фізико-механічні і деформаційні властивості комбінованих матеріалів на основі 3Д ПЛА матриць та модифікованих термореактивних смол	147
6.1.1. Дослідження властивостей комбінованих епоксидних композитів побудовою кривої навантаження-деформація	147
6.1.2. Дослідження ударної в'язкості комбінованих композитів з модифікованим епоксидним та поліуретановим заповнювачем	161
6.1.3. Дослідження твердості за Брінеллем ПЛА 3Д друкованих матриць з епоксидним та поліуретановим заповнювачем	163
6.1.4. Особливості впливу модифікованого епоксидного та поліуретанового заповнення ПЛА 3Д друкованих матриць на міцність під час згинання та розтягування	166
6.2. Принципова схема розроблення основ технології одержання	168

комбінованих 3Д полілактидних виробів з модифікованими
термореактивним заповнювачем

ВИСНОВКИ 174

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 177

ДОДАТКИ 202

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

ПЛА – полілактид

ЕСО – епоксидовано соєва олива

FDM (Fused deposition modeling) – метод пошарового наплавлення

ПУ – поліуретанова смола

ПТР – показник текучості розтопу

СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія

ДТА – диференціальний термічний аналіз

ДТГ – термогравіметричний аналіз

ТО – термоборобка

SLA (Stereolithography) - стереолітографія

SLS (Selektiv laser sintering) – селективне лазерне спікання

ПЕПА – поліетиленполіамін

ВНТ – вуглецеві нанотрубки

ТПУ – термопластичний поліуретан

ОГ – оксид графену

ПЕГ – поліетиленгліколь

ЦНК – целюлозні нанокристали

ЦНВ - целюлозні нановолокна

БВНТ- багатошарові вуглецеві нанотрубки

ГНП - графенові нанопластинки

АБС – акрилонітрилбутадієнстиролу

ТПК – термопластичного крохмалю

МАС – малеїнового ангідриду стирола

МБС – метилметакрилат бутадієнстиролу

ПБАТ – полібутиленадипат-ко-терефталат

ПКЛ – полікапролактону

НВ – твердість за Брінеллем

E_a - енергія активації в'язкої течії, кДж/моль
 E_d - модуль деформації, МПа
 $E_{ув}$ - вівноважний модуль пружності, ГПа
 E_o - умовно-миттєвий модуль пружності, ГПа
 $E_{ве}$ - шраниця вискоеластичності, ГПа
 E_o - умовно-миттєвий модуль пружності, ГПа
 $K_{ст}$ – коефіцієнт структури
 $K_{пл}$ – коефіцієнт пластичності
 h_p - пружна деформація, мм
 h_c - висота контакту, мм
 E_r - зведений модуль, МПа
 H – твердість, ГПа
 Ψ – індекс пластичності
 E – модуль пружності, МПа
 W_e - відновлена енергія пружної деформації, кДж
 W_p - розсіяна енергія деформацій, кДж
 a – ударна вязкість кДж/м²
 $\sigma_{зг}$ - міцність під час згинання, Мпа
 σ_p - міцність під час розтягу, Мпа
 $\varepsilon_{вр}$ - відносне видовження, %

Вступ

Актуальність роботи. Завдяки широкому впровадженню адитивних технологій, зокрема 3Д друку методом пошарового наплавлення (FDM), як ефективного методу переробки полімерних матеріалів, зокрема завдяки можливості виготовлення виробів зі складною геометрією, підвищується попит на нові композиційні матеріали з оптимізованими технологічними та експлуатаційними властивостями. Серед ключових переваг 3Д друку — гнучкість у виборі матеріалів, скорочення термінів виготовлення, зниження витрат та можливість персоналізації виробів. У зв'язку з цим, актуальним є вдосконалення полімерної сировини для забезпечення високої якості друку, необхідних експлуатаційних характеристик виробів та їх стабільності під час тривалого конкретного використання.

Особливу увагу, привертають модифіковані матеріали на основі полілактиду (ПЛА) — одного з найбільш популярних термопластичних полімерів у FDM друці завдяки низькій температурі плавлення, незначній усадці, підвищеній адгезії між шарами та екологічності. Проте, обмежені фізико-механічні властивості ПЛА, його крихкість і чутливість до вологи та температури обумовлюють потребу в його цілеспрямованому модифікуванні.

Перспективним напрямом є використання натуральних, доступних і біосумісних модифікаторів, серед яких крохмаль вирізняється особливою привабливістю. Завдяки своїй дешевизні, відновлюваності та біодеградабельності, крохмаль здатен покращувати жорсткість та модифікувати структуру ПЛА-композитів, регулювати біодеградабельність та здатність полілактиду до гідролізу.

Одним із обмежень традиційного 3Д друку термопластичних матеріалів є наявність пористості, слабкий зв'язок між шарами та обмежені механічні характеристики готових виробів. Тому перспективним вбачається підхід до створення комбінованих композитів, що поєднують 3Д друковану полімерну матрицю з заповненням внутрішньої структури термореактивними смолами. Такий підхід дозволяє цілеспрямовано підвищити фізико-механічні характеристики. Заповнення каркасу термореактивними смолами зменшує

кількість дефектів у структурі, забезпечує ефективне перенесення навантажень і покращує зв'язок між шарами полімерної матриці. Такий гібридний підхід до виготовлення виробів відкриває нові можливості для використання адитивних технологій у конструкційній, медичній, транспортній та інших сферах.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка» за науковим напрямом «Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення і переробки, полімерних (нано)композитів; розроблення технологій одержання виробів зі спеціальними властивостями». Робота виконувалась у рамках тем прикладного наукового дослідження “Основи технологій біосумісних термопластичних композитів із регульованою біодеградабельністю та виробів з них” (№: 0122U000953) та прикладного наукового дослідження молодих вчених “Високоадгезивні полімер-композитні покриття для захисту військової і цивільної техніки та конструкцій” (№ 0124U000827).

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є розроблення основ технологій одержання модифікованих полілактидних композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками і виробів з них виготовлених FDM 3Д друком.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- дослідження впливу природи і вмісту модифікаторів на технологічні, фізико-механічні, деформаційні, теплофізичні властивості розроблених полілактидних композитів
- встановлення зв'язку між морфологією та експлуатаційними характеристиками полілактидних композитів;
- розроблення основ технології виготовлення полілактидних крохмальвмісних композитів;
- визначення впливу параметрів 3Д друку на експлуатаційні характеристики виробів;

- визначення впливу модифікаторів на фізико-механічні та деформаційні властивості епоксидної та поліуретанової смоли.

- розроблення принципової схеми та основ технологій одержання комбінованих термопластично-реактопластичних матеріалів на основі 3Д ПЛА матриць та крохмальвмісних термореактопластичних зв'язних;

Об'єктом дослідження є технологічні та фізико-хімічні закономірності одержання модифікованих полілактидних композитів та FDM 3Д друків на їх основі.

Предметом дослідження є розроблення модифікованих полілактидних композитів та FDM 3Д друків на їхній основі.

Методологія дослідження. Для експериментальних досліджень використовували сучасні методи досліджень. Для визначення впливу модифікаторів на структуру композиту використовувалися сканувальна електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, ІЧ-спектроскопія. Крім цього використовували методи термомеханічного аналізу, а також фізико-механічні та теплофізичні дослідження. Для формування філаменту використовували екструдер «Cellier», для виготовлення друків використовували FDM 3Д принтер Prusa i3.

Наукова новизна полягає у розробленні ефективних технологій модифікування полілактидних матеріалів, технологій виготовлення філаменту на їх основі та наступним його використанням для FDM 3Д друку на підставі встановленого впливу компонентного складу, температурно часових параметрів на морфологію та властивості розроблених матеріалів і виробів.

Обґрунтовано використання крохмалю та епоксидованої соєвої оливи (ЕСО) як технологічно сумісних модифікаторів полілактидних матеріалів під час фізичного суміщення у набряклому та в'язкотекучому стані. На підставі фізико-хімічних досліджень виявлено доцільність попереднього суміщення крохмалю з ЕСО з подальшим фізичним модифікуванням ними полілактиду за вмісту компонентів: крохмаль - до 25% мас., ЕСО - до 15% мас.

Виявлено, що розроблені полілактидні композити відзначаються покращеними технологічними властивостями. Відзначено збільшення ПТР до 50-60 г/10хв завдяки пластифікувальному впливу ЕСО за вмісту 10-15% мас, зменшення в'язкості розтопу, а також зниження енергії активації течії завдяки впливу крохмалю, що сприяє підвищенню технологічності під час переробки у в'язкотекучому стані екструзією та FDM друком.

Встановлено, що використання як модифікаторів полілактидних матеріалів гідрофільного крохмалю та гідрофобної ЕСО забезпечує стабільні у часі надмолекулярні структурні утворення полілактиду і крохмалю внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій у досліджуваній системі за безпосередньої участі молекул ЕСО та стабільні фізико-хімічні і експлуатаційні характеристики цих матеріалів і виробів на їх основі під час тривалого використання.

Встановлено направлений вплив крохмалю, ЕСО та кальцію карбонату на морфологію, фізико-механічні та теплофізичні властивості полілактидних матеріалів, що зумовлено фізичними взаємодіями молекул ЕСО з компонентами в системі та підвищеною технологічною сумісністю компонентів.

Поєднання у розроблених виробах термопластичної полілактидної та термореактивної епоксидної або поліуретанової складової дає можливість сформувати унікальну гібридну структуру, що об'єднує високі фізико-механічні та теплофізичні характеристики, властиві термореактивним матеріалам та технологічністю під час переробки термопластичною складовою, а також переваги 3Д друку.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені фізико-хімічні і технологічні засади одержання модифікованих полілактид-крохмальних композитів та філаментів на їхній основі для використання в FDM 3Д друці; розроблений тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії полілактидного крохмальвмісного композиту з кальцієм карбонатом і ЕСО. На підставі виявленого впливу крохмалю і ЕСО на закономірності модифікування і властивості полілактидних матеріалів

обґрунтовано умови та раціональні технологічні параметри процесу виготовлення полілактидних крохмальовмісних матеріалів.

Сумісний аналіз результатів термомеханічних та дериватографічних досліджень дав можливість обґрунтувати температурні діапазони фізичних станів та технологічні параметри процесів одержання розроблених композитів у в'язкотекучому стані екструзією, FDM 3Д друком, заповнення модифікованої полілактидної матриці термореактивним зв'язним.

Модифіковані крохмалем та ЕСО полілактидні композити з гідрофобізованим кальцію карбонатом відзначаються підвищеними поверхневою твердістю до $\approx 15\%$, границею високоеластичності до 35% , коефіцієнтом структури до $50-55\%$, а також теплостійкістю на $\approx 70^\circ\text{C}$. Обґрунтовано використання полілактонних крохмальовмісних композитів як філаментів для FDM 3Д друку для виготовлення виробів конкретного призначення.

Розроблено основи технологій одержання комбінованих 3Д друкованих полілактидних виробів з термореактивним модифікованим заповнювачем, розроблена принципова технологічна схема виробництва та обґрунтовані технологічні параметри, зокрема процесу заповнення ПЛА матриці термореактивним епоксидним та поліуретановим зв'язним та умови їх структурування.

Одержані комбіновані композити на основі модифікованої ПЛА матриці та термореактивного заповнювача відзначаються зменшеною масою порівняно з суцільно наповненими 3Д виробами на $10-15\%$, покращеними фізико-механічними властивостями, зокрема підвищеною твердістю ($15-30\%$), міцністю під час згинання та розтягування залежно від природи термореактивного зв'язного і кількості модифікатора у заповнювачі, площини прикладеного навантаження, особливостей патерна (структури заповнення) та щільності заповнення.

Для встановлення впливу фізико-хімічних і технологічних чинників на міцнісні, пружнопластичні властивості запропоновано метод, який ґрунтується на

аналізі закономірностей процесу навантаження-деформація з врахуванням пружної деформації поверхні після зняття навантаження.

Виявлені особливості модифікування поліуретанових і епоксидних матриць функційноактивними полімерами і наповнювачами а також особливості переробки полімерних матеріалів та композитів 3Д друком впроваджено в лекційних та лабораторних заняттях для дисциплін «Технології перероблення пластичних мас і композитів» для студентів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія та «Дослідження і моделювання протезно-ортезних систем» для студентів спеціальності 163 Біомедична інженерія кафедри хімічної технології переробки пластмас. Результати досліджень з встановленого взаємозв'язку технологічних параметрів модифікування полімерних реакційноздатних систем з їхньою морфологією використовувалися під час виконання бакалаврських та магістерських робіт студентами спеціальності 161 Хімічна технологія та інженерія, які навчаються за освітніми програмами «Хімічні технології переробки полімерних і композиційних матеріалів» та «Хімічні технології високомолекулярних сполук». Промисловими випробуваннями підтверджено технологічність полілактидного крохмальвмісного композиту і виготовлено партію філаменту на його основі (акт промислових випробувань на ТОВ «Репласт» від 04.02.2025)

Особистий внесок здобувача полягає в пошуку, огляді та аналізі науково-технічної літератури за темою дисертації, опрацюванні методик досліджень, проведення експериментів. У співпраці з науковим керівником визначено завдання дослідження, обґрунтовано методичні підходи та визначено загальний план побудови досліджень, проведено аналіз та інтерпретацію наукових результатів, сформовано остаточні висновки та проведено підготовку наукових публікацій та доповідей.

Апробація матеріалів дисертації. Результати досліджень дисертації обговорювалися та демонструвалися на українських та міжнародних конференціях; зокрема, XI Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2022); XV

Українській конференції з високомолекулярних сполук з міжнародною участю (Київ, 2022); Міжнародній науковій конференції Modern achievements in food, organic and polymer chemistry (Львів, 2023); XII Міжнародній науково-практичній конференції “Modern problems of science, education and society” (Київ, 2024); 14th International conference, Nanomaterials: applications & properties (Рига, 2024); Міжнародній науково-технічній конференції «Перспективні полімерні матеріали та технології» (Львів, 2024); XII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2024).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 16 наукових робіт, з них 6 статей у фахових виданнях України, 1 стаття у виданні, яке включено до наукометричних баз (SCOPUS), 1 патент України на корисну модель, 1 розділ в колективній монографії, 7 тез доповідей.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків та списку використаної літератури. Матеріали дисертації викладені на 219 сторінках друкованого тексту, містять 68 рисунків, 29 таблиць, 183 посилань на роботи вітчизняних та зарубіжних авторів на сторінках, а також 3 додатки.

Розділ 1. Технологічні і фізико-хімічні особливості одержання полілактидних композитів та виробів 3Д друк, морфологія, властивості та використання

Технології адитивного виробництва, зокрема 3Д друк, стрімко розвиваються та мають суттєвий вплив на різні галузі промисловості й медицини. На відміну від традиційних методів виробництва, що передбачають видалення матеріалу для створення кінцевого продукту, 3Д друк створює об'єкти пошаровим додаванням матеріалу безпосередньо з цифрових моделей. Цей підхід дозволяє досягати високої точності та реалізовувати складні геометричні форми, які були б важкодоступними або неможливими за допомогою традиційних технологій. Однією з головних переваг 3Д друку є можливість створення об'єктів будь-якої форми. Швидке створення прототипів дає змогу оперативно перевіряти та вдосконалювати конструкції, що значно скорочує час на розробку нових продуктів. Економічна ефективність 3Д друку полягає у зменшенні витрат на виробництво дрібносерійної продукції та можливості виготовлення індивідуальних виробів без значного збільшення вартості [1].

Для 3Д друку широко застосовуються матеріали на основі відновлюваної сировини. Серед таких полімерних матеріалів полілактид (ПЛА) є одним із найпоширеніших. Він синтезується з молочної кислоти, яку отримують ферментацією цукрів таких як, крохмаль або меляса. ПЛА відзначається необхідним комплексом характеристик, зокрема біодеградабельністю та біосумісністю, механічними та теплофізичними властивостями, здатністю легко оброблятися. Завдяки своїм властивостям ПЛА застосовується в пакувальній, автомобільній, текстильній промисловості, а також набув широкого поширення в медичній галузі, зокрема для виготовлення протезів, імплантатів та інших медичних пристроїв [2].

1.1. Технології 3Д друку як сучасні методи переробки полілактидних матеріалів

Серед технологій 3Д друку, найбільш поширеними вважаються методи пошарового наплавлення, фотополімеризація у ванні з рідким фотополімером та селективне лазерне спікання [3].

3Д друк методом пошарового наплавлення (Fused Deposition Modeling, FDM) є найпоширенішим процесом адитивного виробництва, в якому неперервний потік матеріалу, як правило, термопластичного полімеру, проштовхується через нагріте сопло за постійного тиску. Цей матеріал наноситься шар за шаром відповідно до попередньо заданого контуру для виготовлення 3Д деталей [4].

Процес FDM зазвичай складається з трьох основних етапів: екструзія розплавленого матеріалу, осадження шарів матеріалу та затвердіння шарів через охолодження. Термопластичні полімерні стренги подаються через наконечник сопла головки принтера, де вони нагріваються вище точки плавлення. Потім матеріал екструдується через наконечник сопла на робочу поверхню, утворюючи тонкі шари матеріалу. Процес друку часто починається із зовнішнього шару, після чого шар за шаром поступово створюються внутрішні структури, заповнюючи внутрішній простір екструдованим полімером [5].

Хоча ПЛА вважається найпоширенішим полімером для FDM 3Д друку, йому властивий ряд недоліків. По-перше, ПЛА зазнає змін об'єму та залишкових напружень через кристалічність, що потенційно впливає на точність розмірів. По-друге, механічна міцність і теплостійкість ПЛА відносно обмежена порівняно з полімерами, такими як акрилонітрилбутадієнстирол (ABS), полікарбонат (PC) і поліамід (PA), через його структуру лінійного молекулярного ланцюга. Незважаючи на ці проблеми, ПЛА має кілька явних переваг перед іншими полімерними матеріалами. По-перше, його розкладання на H_2O та CO_2 , усуває забруднення навколишнього середовища після експлуатації виробів на його основі. По-друге, ПЛА є біосумісним, що робить його придатним для медичних

застосувань, таких як шовні матеріали, препарати з уповільненим вивільненням, а також матеріали для тканинної інженерії. Також ПЛА зберігає свою пластичність і міцність протягом тривалих періодів, що сприяє довговічності та надійності [6].

Міжфазна взаємодія між компонентами має вирішальну роль у загальних механічних характеристиках надрукованих на 3Д принтерах деталей, що часто призводить до недостатнього рівня властивостей та анізотропії. Тому покращення адгезії між шарами необхідно для підвищення механічних властивостей для 3Д друкованих ПЛА виробів [7-9]. Причиною слабкої адгезії між поверхнями та обмеженими механічними властивостями, є нездатність екструдованого полімера підтримувати недостатньо високу температуру поблизу сопла. Під час 3Д друку температура екструдованого філаменту ПЛА швидко знижується до точки плавлення або нижче через вплив навколишнього середовища та обмеження сопел. Внаслідок цього молекулярні ланцюги ПЛА на межі розділу не дифундують повністю, що призводить до неповного злиття між сусідніми шарами матеріалу. Це може призвести до утворення пустот або отворів, що погіршить міцність об'єктів [10-11].

Контроль швидкості охолодження під час процесу формування виробу є важливим для досягнення оптимального міжфазного з'єднання [12]. Повільне охолодження може призвести до неупорядкованих плавлених шарів ПЛА, зниженою здатністю виробів до формування, якістю поверхні та значної деформації форми деталей. У свою чергу, швидке охолодження може призвести до швидкого затвердіння плавлених філаментів ПЛА, поганої дифузії молекулярних ланцюгів ПЛА на межі розділу, що призводить до обмежених механічних властивостей полілактидних виробів [13].

Досягнення оптимальної швидкості охолодження для розплавлених ниток під час FDM друку є важливим для покращення якості поверхні. Вирішенням цієї проблеми вважається обробка нагрітим повітрям друкованого виробу, підвищуючи температуру робочого середовища та знижуючи швидкість охолодження. Виявлено, що підтримання температури повітря на рівні 65°C сприяє збільшенню міцності під час розтягування на 65% для деталей ПЛА порівняно з звичайним

методом 3Д друку. Однак, турбулентний потік, створюваний гарячим повітрям, може порушити розташування плавленого філаменту ПЛА, пошкодивши зовнішній вигляд поверхні деталей ПЛА або навіть перешкоджаючи процесу формування виробів [12].

Інший підхід передбачає синхронне та локалізоване лазерне нагрівання поблизу сопла для підвищення температури поверхонь вище критичної T_g , тим самим покращуючи взаємну дифузію молекулярних ланцюгів ПЛА та зв'язок між шарами матеріалу. Контрольоване регулювання температури забезпечує стабільність процесу друку [14].

ПЛА, будучи напівкристалічним полімером, перебуває в трьох станах під час процесу плавлення — склоподібному, вискоеластичному та в'язкотекучому відповідно. Фізичний стан молекул ПЛА під час FDM друку визначає дифузію між поверхнею та міцністю зв'язку. Ключовими параметрами, що контролюють стан макромолекул ПЛА, є температура сопла та температура локального друку. Регулюючи локальну температуру друку за допомогою зовнішніх джерел нагріву, таких як лазери та інфрачервоні промені, можна покращити загальні механічні властивості 3Д друкованих полілактидних виробів [15, 16].

Ще однією технологією 3Д друку є фотополімеризація, що використовує фотополімерну смолу, яка зберігається в ємності та піддається впливу видимого або ультрафіолетового світла. Під дією лазера проводиться реакція полімеризації, що утворює полімерні ланцюги, внаслідок чого відбувається затвердіння смоли і формування об'єктів. Фотополімерна суміш зазвичай містить мономер, олігомери та фотоініціатори, причому останні вивільняють реакційноздатні речовини під час дії світла, каталізуючи утворення ланцюга серед мономерів та олігомерів [17]. Точність виробництва визначається діаметром лазерного променя в точці затвердіння [18].

Стереолітографія (SLA) вимагає, щоб матеріали з фотозатверджуваними частинами пройшли структурування. Типові смоли SLA базуються на низькомолекулярних поліакрилатних або епоксидних матеріалах, які утворюють склоподібні ділянки під час полімеризації і структурування, та мають широкий

діапазон механічних властивостей, що робить їх придатними не лише для прототипів, але й для створення функціональних частин [19].

ПЛА також застосовується у стереолітографії, особливо в тканинній інженерії, однак для цього необхідна додаткова хімічне модифікування. Один із підходів передбачає формування структур ПЛА за допомогою фотоініційованої радикальної полімеризації полілактидних олігомерів із кінцевими ненасиченими групами, такими як метакрилат, фумарат або акрилат [20-22]. Однак досягнення сумісності з SLA вимагає зниження в'язкості смоли, як правило, нижче 5 Па·с. Реакційноздатні розріджувачі, такі як метилметакрилат і N-вініл-2-піролідон, використовувалися для зниження в'язкості, хоча це призводило до утворення значної кількості нерозкладеного матеріалу [23]. Для вирішення цієї проблеми запропоновані неактивні розчинники, такі як етиллактат [24].

На рівні з використанням рідкого матеріалу застосовується технологія, яка за допомогою сфокусованого джерела енергії, наприклад лазерного або електронного променя, вибірково сплавляє частинки порошку для створення 3D виробів. Однією з помітних переваг цієї технології є здатність виготовляти навісні геометричні структури без використання опорних конструкцій (супортів). Це пояснюється тим, що сипучі частинки порошку всередині платформи використовуються як опора, забезпечуючи цілісність надрукованих об'єктів в процесі друку. Найбільш поширеним методом є селективне лазерне спікання (Selective laser sintering, SLS), що використовує термопластичні полімери, частинки порошку, що поверхнево спікаються лазером [25,26].

Хоча SLS забезпечує значну гнучкість конструкції, помітним недоліком методу є обмежений вибір матеріалів, зокрема полімерів. Значні зусилля досліджень спрямовані на визначення найважливіших властивостей матеріалу для лазерного спікання, що ускладнюється через складність процесу друку [27-30].

Розглянуто кілька досліджень застосування ПЛА та селективного лазерного спікання (SLS) у медичному контексті, зокрема в тканинній інженерії. Тканинна інженерія включає в себе імплантацію біосумісного та біорозкладаного пористого каркаса, який діє як тимчасовий шаблон для клітинного прикріплення, росту та

формування тканини. Однак, проблемою є обмежена доступність порошкоподібного ПЛА в достатніх кількостях. Як правило, порошки виробляються в невеликих кількостях за допомогою осадження з розчину полімеру, що робить його непрактичним для великомасштабного застосування [31].

Ще однією перешкодою для спікання ПЛА в тканинній інженерії є вплив високих температур в процесі друку. Цей термічний вплив може призвести до деградації полімеру, викликаючи зміни молекулярної маси та механічних властивостей. Крім того, у тканинній інженерії біоактивні білки що можуть не витримати високих температур, створюваних лазером. Щоб вирішити ці проблеми, був розроблений модифікований підхід лазерного спікання, відомий як поверхнево-селективне лазерне спікання. Ця техніка передбачає дві основні модифікації. По-перше, він використовує діодний лазер з довжиною хвилі 0,97 мкм замість звичайного CO₂-лазера. Це ближнє інфрачервоне лазерне випромінювання не поглинається ПЛА, що знижує ризик деградації полімеру. По-друге, додається невелика кількість (менше 0,1 мас.%) біосумісних мікрочастинок вуглецю, які рівномірно розподіляються на поверхні полімерних частинок. Це модифікування допомагає посилити поглинання лазерної енергії, полегшуючи процес спікання, мінімізуючи термічне пошкодження полімеру та біоактивних компонентів [32].

У конструкційних застосуваннях лазерне спікання ПЛА не набуло широкого застосування, головним чином через відсутність порошків з достатньою сипкістю. Відомо, що ПЛА важко подрібнювати навіть у кріогенному середовищі, що призводить до незадовільних характеристик сипкості через недостатню сферичність. Крім того, схильність ПЛА до холодної кристалізації створює проблеми під час нагрівання до температури шару, що призводить до липкості порошку та ускладненого осадження шару. Хоча холодну кристалізацію можна зменшити відпалом порошку, це вимагає додаткової стадії обробки перед подачею порошку в спікальну машину [33].

Отже завдяки своїм перевагам і можливостям використання без необхідності додаткових модифікувань полілактид є найпоширенішим матеріалом для FDM 3Д друку.

1.2. Методи одержання, властивості та галузі використання композитів ПЛА різної природи

Для покращення властивостей та усунення обмежень створюють полілактидні композити. Це передбачає включення додаткових матеріалів з можливістю регулювання функцій, недоступних чистому полілактиду, зокрема оптичних, теплових та електричних. Композитні матеріали зазвичай складаються з матриці та армуючого агента. Для зміцнення ПЛА використовуються різні матеріали, включаючи мікро- або наночастинки неорганічного, вуглецевого та органічного походження, а також короткі або довгі безперервні волокна та металеві частинки [34-36].

Виробництво композитів ПЛА охоплює кілька технологій, кожна з яких має свої переваги та застосування.

Змішування компонентів у в'язкотекучому стані за допомогою такого обладнання, як внутрішні змішувачі, одно- чи двошнекові екструдери. Умови обробки, зокрема напруження зсуву, температури та час змішування, підбираються на основі типу обладнання, природи дисперсної фази, складу суміші та бажаних властивостей продукту. Перевагами такого методу є можливість регулювати характеристики матеріалу та придатність для великомасштабного промислового виробництва. Через формування матеріалу у вигляді філаменту одношнекова і двошнекова екструзія особливо сприятлива для створення ПЛА композитів для 3Д друку [37].

Ще однією технологією є створення композитів з використанням розчинників, що застосовуються на ранніх стадіях досліджень або в невеликих лабораторних умовах. Найбільш придатні для біомедичних застосувань через низьку кількість залучених активних фармацевтичних інгредієнтів. Варто

відзначити, що ця технологія дозволяє створювати композити ПЛА з іншими властивостями порівняно з тими, що обробляються в розплавленому стані. Наприклад, плівки, виготовлені за допомогою термопресування, демонструють кращу термічну стабільність і вищу міцність під час розтягування порівняно з плівками, виготовленими осадженням з розчину, які, як правило, є більш пластичними [38].

Інші методи, що використовуються у виготовленні композитів ПЛА, включають полімеризацію лактиду на дисперсних фазах для кращої сумісності та продуктивності [39], фізичне змішування ПЛА з природними або синтетичними волокнами [40,41], використання пультрузії [42], зміцнення волокнами, коекструзія для створення шаруватих ПЛА композитів, гаряче пресування [43]. Ці методи пропонують різні підходи до виготовлення ПЛА композитів з різними типами матриці, природою дисперсної фази та характеристиками.

Зі збільшенням вмісту наповнювачів композити ПЛА часто виявляють низьку ударну в'язкість [44]. Для деяких застосувань ці композити можуть не мати необхідної міцності, ударної в'язкості та пластичності для обробки, що може призвести до руйнування під час формування. Пластифікатори зазвичай використовуються не тільки для підвищення гнучкості та пластичності полімерів, але також для покращення дисперсії в наповнених системах і технологічності.

Ідеальний пластифікатор для ПЛА повинен бути переважно біологічно розкладним, достатньо нелетким і мати відносно низьку молекулярну масу, щоб суттєво понизити температуру склування (T_g) і підтримувати відповідні механічні властивості, а саме зменшення модуля Юнга та підвищення пластичності та ударостійкості [45,46]. Незважаючи на те, що лактид вважається одним із найкращих пластифікаторів для ПЛА, його недоліком є швидка міграція до поверхні полімеру, особливо у ПЛА з високим вмістом лактиду. Серед досліджених комерційних або синтезованих системи пластифікаторів, відзначають олігомери молочної кислоти, часткові етери жирних кислот, етери гліцерину, цитрати, олігоетери цитратів, дикарбонові етери, пластифікатори з високою

молекулярною масою, такі як поліетиленгліколь і поліпропіленгліколь, а також полімерні адипати [47-50].

Досліджено змішування ПЛА з різними наповнювачами, зокрема з природними волокнами, а також мікронаповнювачами, такими як тальк, вуглецеві наповнювачі, гідроксиапатит, неорганічні карбонати та сульфати, а також нанонаповнювачі, а саме нанокристали целюлози, похідні графіту, вуглецеві нанотрубки (ВНТ), наночастинки металів, кремнезем та інші наночастинки.

Важливо підкреслити зростаючий інтерес до використання матеріалів з відновлюваних джерел енергії, що спонукає компанії інвестувати в розробку нових продуктів, зокрема з використанням природних волокон як сировини. Серед переваг таких матеріалів відзначають нижчу вартість порівняно з синтетичними волокнами, низьку щільність, високу питому міцність і жорсткість, різноманітні властивості та доступність [51,52].

Механічні характеристики композитів залежать від різних чинників, таких як тип полімерної матриці, природа та характеристики природних волокон (наприклад, тип, метод екстракції, обробка поверхні), масова частка волокон в композиції, міжфазна міцність, виробничий процес, дисперсія волокон, орієнтація і сумісність. Однак, гідрофільна природа волокон створює проблему, особливо через поглинання вологи, що може призвести до деградації та вплинути на обробку[51]. Через чутливість до температури, напружень зсуву та гідролізу, гранули полілактиду вимагають ретельного сушіння, щоб уникнути деградації, з максимально допустимим вмістом води вмістом 0,025% під час обробки за високих температур. Крім того, термічна деградація природних волокон обмежує температуру змішування до 200 °C. Попередня обробка поверхні є необхідною для підвищення гідрофобності поверхні природних волокон та зменшення водопоглинання [53]. Серед способів модифікування поверхні досліджено хімічну обробку, включаючи модифікування лугами, силанами, акрилами, перманганатами, пероксидами, ізоціанатами, титанатами і цирконатами, а також використання сполучних агентів, таких як малеїновий ангідрид [52].

Для оцінки придатності біополімерів, у тому числі ПЛА, зміцнених природними волокнами для застосування в автомобільній промисловості, розроблено композити, що містять до 30% мас. льону, і порівнювалися з композитами поліпропілен–льон [54]. Композити ПЛА–льон показали механічні властивості, дуже близькі до властивостей поліестерних композитів зі скловолокна, що є перспективним для структурного застосування в біокомпозитах.

Виявлено, що через крихку природу ПЛА, ефективним є додавання до 15% мас. тріацетату гліцерину як пластифікатора до композитів ПЛА та ПЛА–льон для покращення ударних властивостей. Встановлено, що додавання 30 і 40 %мас. льону збільшило міцність під час розтягування 50%, порівняно з композитами РР–льон. Додавання пластифікатора негативно вплинуло на механічні та ударні властивості, що вказує на необхідність подальшого покращення міжфазної адгезії між ПЛА та льоном [55].

Ще одним природним волокном, що досліджували для зміцнення ПЛА є кенаф [56]. Виявлено, що використання силанового зв'язуючого агента має значні переваги для покращення властивостей композиту ПЛА–кенаф, включаючи підвищення температури теплового відхилення, зменшення набухання у воді та покращення механічних характеристик порівняно з чистим ПЛА. Встановлено, що додавання незначної кількості кенафу (10%) підвищує температуру теплового відхилення до 140 °С порівняно з 57 °С для чистого ПЛА. Однак, звернена увага про доцільність виготовлення композитів ПЛА–кенаф з вмістом (1–5%) [57]. Додавання кенафу з волокнами діаметром 70–100 мкм і довжиною 1 мм збільшує модуль пружності та термічні властивості, підвищує швидкість кристалізації та характеризується високою адгезією волокон з полімерною матрицею[58].

У дослідженні [59] порівнювали механічні властивості композитів на основі ПЛА та поліпропілену, армованими 30% природними волокнами (абака, штучна целюлоза та скловолокно). Завдяки вищому початковому модулю всі композити на основі ПЛА продемонстрували кращу жорсткість порівняно з ПП. Зміцнюючий ефект целюлози та скловолокна пояснювали їх будовою та характеристиками.

Як наповнювачі для зміцнення ПЛА також використовували вуглецеві волокна через їх чудову міцність під час розтягування, низьку щільність, термічну та хімічну стабільність, тепло- та електропровідність. Композити ПЛА–вуглецеві волокна застосовуються в біомедичному секторі, а також у спеціальних інженерних використаннях [60].

Досліджено вплив деревного волокна на властивості полілактидних матеріалів. Алкенілбурштиновий ангідрид використовували у поєднанні з карбонатом кальцію, аналізуючи його вплив на властивості матеріалу. Виявлено, що до 20 мас.% ПЛА можна замінити алкенілбурштиновим ангідридом, зберігаючи властивості матеріалу. Додавання карбонату кальцію, покращило адгезію між деревними волокнами та полілактидною матрицею [61].

Досліджені механічні та термічні властивості полілактидних композитів модифікованими природними волокнами, а саме бамбуком, кокосом і деревним волокном. Для приготування цих композитів використовувалися процеси лиття, в результаті яких спостерігалось покращення як механічних, так і термічних властивостей. Серед протестованих волокон композити ПЛА/кокосове волокно продемонстрували найкращу довговічність і теплові характеристики. Запропоновано практичний метод інтеграції природних волокон у промисловість ПЛА[62].

Додавання тальку до ПЛА підвищує ступінь кристалічності, жорсткість і теплостійкість, покращує стабільність розмірів і бар'єрні властивості, а також скорочує час формування та витрати на виробництво[63]. Численні дослідження підкреслюють ефективність композитів ПЛА-тальк [64,65].

Композитні матеріали ПЛА-гідроксиапатит користуються великим попитом, особливо в біомедичних цілях, оскільки вони поєднують остеопровідність і здатність гідроксиапатиту з'єднувати кістки [66]. Досліджено змішування ПЛА з 15% мас. гідроксиапатитом за допомогою екструдера для отримання композитних стренг для 3Д друку для виготовлення каркасів з пористістю 30 об.%, що нагадують трабекулярну структуру кістки. Механічні випробування на стиснення

та триточкове згинання показали, що композит ПЛА-гідроксиапатит здатний витримувати тиск до 10 МПа без деформації або втрати механічної цілісності[67].

З використанням 3Д друку розроблено пористі гідрогелеві каркаси з композиту ПЛА-хітозан-гідроксиапатит для підвищення міцності синтетичної кісткової тканини при стиску. Великі пори в надрукованій на 3Д принтері каркасній структурі сприяли формуванню композитного гідрогелю, що сприяло збільшенню остеогенезу стовбурових клітин людини протягом трьох тижнів [68].

Досліджувалося виготовлення композитів, що містять ПЛА, термопластичний поліуретан (ТПУ) і оксид графену (ОГ) для конструювання каркасів в тканинній інженерії [69]. Композитні матеріали ПЛА-ТПУ-ОГ, виготовлені за допомогою методу на основі розчинника та подальшої екструзії у в'язкотекучому стані, продемонстрували покращену еластичність і міцність. Додавання оксиду графену підвищило термічну стабільність, кристалічність і механічні властивості, що призвело до збільшення модуля пружності при стиску на 167% і модуля пружності під час розтягування на 75,5% після 3Д друку [70].

У фармацевтичній сфері надруковані на 3Д принтері полілактидні композити використовувалися для виробництва таблеток зі спеціальними профілями вивільнення ліків. Фармацевтичні багатокомпонентні композитні таблетки ПЛА-полівініловий спирт створені за допомогою 3Д друку з різною товщиною наповнювача використовувалися для досягнення різного часу затримки вивільнення ліків [71].

Розроблені на 3Д принтері порошкові композити ПЛА-лігніну з покращеною сумісністю, завдяки додаванню касторової оливи, використовували для виготовлення пов'язок на рани. Ці пов'язки показали високу міцність під час розтягування, підвищену змочуваність і підвищені антиоксидантні властивості [72].

Вивчалися електромагнітні, морфологічні і механічні властивості 3Д друкованих композитів, виготовлених з ПЛА і порошку карбонілового заліза. Композитні матеріали показали кращу міцність під час розтягування та відносно видовження порівняно з матеріалами, виготовленими іншими методами [73]. Крім

того, використання стренг ПЛА із SiC покриттям з наступним мікрохвильовим нагріванням підвищило механічні характеристики полілактидних композитів. Пов'язано це з повторним плавленням на межі розподілу фаз та покращеним зв'язуванням, що призвело до збільшення міцності під час розриву, модуля пружності порівняно з чистим ПЛА [74].

3Д друківані ПЛА композити також використовують для виготовлення датчиків у різних сферах, зокрема в таких як робототехніка, біомедичні пристрої та аналітичні інструменти. Розроблені гігроморфні біокомпозитні датчики з використанням матеріалів ПЛА-полігідроксіалканоату, зміцнених деревним волокном і надрукованих на 3Д принтері, що функціонували як самокрутні пристрої, що реагували на градієнти вологи, імітуючи природні приводи, що використовують гігроеластичність натуральних волокон. Механічні властивості пристроїв змінювалися залежно від напрямку друку (0° або 90°) через анізотропію шарів, причому відмінності в механічних властивостях корелювали з шириною друку. Модуль Юнга друківаних виробі був нижчим порівняно зі стисненими зразками, що пояснюється відносно високопористою мікроструктурою надрукованих біокомпозитів, що також призвело до пошкодження механізмів, водопоглинання та набрякання [75].

Поряд з технологією 3Д друку варто відзначити 4Д друк. Ця технологія характерна тим, що виготовлені вироби змінюють певні властивості залежно від впливу на них різних факторів. Наприклад, 4Д друківані біомедичні каркаси можуть розтягуватися з часом після імплантації в тіло, зменшуючи хірургічні розрізи та сприяючи одужанню пацієнтів [76]. Ця технологія поєднує 3Д друк із матеріалами, які реагують на такі подразники, як тепло, світло або електричний струм, що призводить до зміни форми 3Д об'єктів з часом.

Надруковані на 4Д принтері ПЛА-термохромні пігментні композити використовувалися для створення об'єктів з подвійною чутливістю форми й кольору. Проаналізовано вплив параметрів процесу на 4Д деформацію та властивості зміни кольору. Виявлено, що умови стимулювання, швидкість

деформації та перехід кольору можна одночасно контролювати оптимізацією різних параметрів процесу [77].

Розроблено 4Д друковані композити ПЛА-поліетиленгліколь (ПЕГ), для досягнення ефекту пам'яті форми. ПЕГ був доданий до матриці ПЛА як пластифікатор, змінюючи рух в полімерних ланцюгах та поведінку пам'яті форми. Після сушіння комерційних гранул ПЛА і змішування їх з 10% до 30% ПЕГ були отримані композитні нитки ПЛА-ПЕГ з наступним використанням для 3Д друку. Після процесу друку отриманий 4Д виріб продемонстрував локалізоване термічне відновлення на основі вмісту ПЕГ у композиті [78].

Наночастинки також активно використовуються для створення композитів полілактиду, що дозволяє значно покращити їхні механічні та термічні властивості. Використання таких композитів у технології 3Д друку відкриває нові можливості для виготовлення високоякісних і функціональних виробів з покращеними характеристиками. Наночастинки мають тривимірні розміри менше 100 нм. Серед наночастинок які додають до матриці ПЛА варто відзначити целюлозу, металеві та вуглецеві наночастинки [79].

Добавки на основі целюлози відіграють значну роль у покращенні матеріалів на основі ПЛА завдяки здатності до біологічного розкладання. Зокрема, целюлозні нанокристали (ЦНК) вирізняються міцністю, малою вагою, прозорістю та біосумісністю [80]. Включення целюлози покращує механічні властивості однак висока кристалічність і гідрофобність ЦНК створює проблеми під час змішування з полілактидом [81,82].

Присутність нанокристалів целюлози з кристалічністю в діапазоні від 54% до 88% слугує зародковим агентом у матриці ПЛА, підвищуючи кристалічність і впливаючи на механічні властивості [81]. Встановлено, що 1 мас.% ЦНК в ПЛА демонструє підвищену кристалізацію та модуль пружності порівняно з звичайним ПЛА. Зберігаючи при цьому здатність для 3Д друку.

Досліджено також інші форми целюлози, такі як кристалічні целюлозні нановолокна (ЦНВ), модифіковані (3-меркаптопропіл) триметоксисиланом. Таке модифікування покращує сумісність ЦНВ з ПЛА, значно підвищуючи відносно

видовження, однак це трохи зменшує міцність під час розтягування, одночасно підвищуючи жорсткість [83,84].

Досліджено вплив розчинників на дисперсію з ЦНК як у аморфних, так і в напівкристалічних зразках ПЛА. Визначена оптимальна система розчинників, диметилсульфоксид/тетрагідрофуран, яка може розчиняти ПЛА та ефективно розподіляти ЦНК. Проте, спостерігається зниження комплексної в'язкості через наявність залишкового розчинника у нанокompозитній матриці [85].

Включення металевих добавок до нанокompозитів ПЛА може покращити як механічні властивості, так і антибактеріальну здатність. Досліджено введення срібних нанодротів в ПЛА змішуванням у в'язкотекучому стані з метою покращення антибактеріальних властивостей. Нанодрооти, вирівнюючись однорідно під час обробки, розпалися на більш дрібні частинки через силу зсуву та теплову енергію від 3Д друку. Термогравіметричний аналіз показав, що срібні нанодрооти впливають на поведінку деградації матриці ПЛА, підвищуючи температуру деградації та кристалічність, але знижуючи температуру склування. Ці нанокompозити виявляли антибактеріальну дію проти різних патогенів, причому срібні нанодрооти ефективно пригнічували ріст бактерій [86]. Подібним чином додавання наночастинок срібла до ПЛА сприяє підвищенню антимікробних властивостей проти різних штамів бактерій [87].

Введення алюмінію в нанокompозити ПЛА для застосування в теплообмінниках з повітряним охолодженням та подальшим лазерним поліруванням покращило якість поверхні та механічні властивості матеріалу [88]. Подібним чином інтеграція мідних волокон у ПЛА та використання лазерного полірування зменшили шорсткість поверхні та покращили температуру склування, модуль Юнга, модуль пружності, модуль в'язкості та границю міцності [89].

Включення деревини, у нанокompозити ПЛА дозволяє створити повністю біорозкладну композицію. Для додавання антибактеріальних властивостей використовують мікрометричні мідно-цинкові (mCu-Zn) сплави. Обробка деревного наповнювача перекисом водню в лужних умовах з наступним

додаванням mCu-Zn підвищує механічні властивості та надає глянцевість і антибактеріальні властивості нанокompозитам полілактидним деревним композитам [90].

Додавання магнію до матриць ПЛА покращує механічні властивості, зберігаючи здатність до біологічного розкладання. Однорідний розподіл магнію досягається більш ефективно за допомогою додавання вітаміну Е. Виготовлений філамент ПЛА/Mg/вітамін Е використовували для створення 3Д друком гвинтів хірургічних імплантів [91].

Також досліджували введення магнію у матриці ПЛА у формі наноструктур MgO, які сприяють покращенню дисперсії та механічних характеристик. Включення MgO регулює процес деградації *in vivo*, стимулюючи проліферацію кісткових клітин через позитивний вплив продуктів деградації йонів Mg^{2+} на остеогенез. Додаткове модифікування MgO за допомогою стеаринової кислоти забезпечує підвищення міцності та в'язкості нанокompозиту ПЛА без значного виникнення кавітації [93,94].

Для підвищення сумісності магнію з матрицею ПЛА, поверхню наночастинок Mg було модифіковано за допомогою адсорбційних диспергаторів, таких як поліетиленімін і бромід цетилтриметиламонію. Ці диспергатори, додані у водну суспензію, сприяють йонним взаємодіям між наночастинками ПЛА та Mg, що сприяє підвищенню дисперсійності в матриці полімеру. Додавання поверхнево-функціоналізованих наночастинок Mg сприяють підвищенню модуля Юнга та міцності порівняно з чистим полілактидом. Це модифікування покращує екструзію та здатність до 3Д друку, сприяючи сумісності між магнієм і ПЛА, а також зменшуючи забивання сопла принтера [94].

Перспективними вважаються добавки на основі вуглецю, а саме вуглецеві нанотрубки (ВНТ), багат шарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) і графенові нанопластинки (ГНП), що використовуються для підвищення тепло/електропровідності та механічних властивостей полілактидного матеріалу для застосування в 3Д друці [95]. Дослідження показують, що нанокompозити

ПЛА/вуглець біологічно розкладаються на безпечні побічні продукти за стандартних умов розкладання [96-98].

Включення ВНТ до ПЛА впливає як на механічні, так і на електропровідні властивості, однак в великих кількостях може перешкоджати процесу друку [99]. Виявлено, що додавання незначної кількості (до 6 % мас.) ВНТ може значно збільшити міцність під час розтягування (на 64%), міцність під час згинання (на 29%), а також впливати на питомий електричний опір. Оптимальна електропровідність нанокомпозитів ПЛА/ВНТ досягається за допомогою зміни параметрів друку [100].

Детально досліджено включення в багат шарових вуглецевих нанотрубок і графенових нанопластинок змішуванням у вязкотекучому стані та у розчині. Збільшення вмісту ГНП призвело до агрегації в обох типах зразків, через адсорбцію БВНТ на поверхні ВНП. Однак агрегації не спостерігалось в змішаних у розплаві нанокомпозитах, що містять 1,5 мас.% ГНП і 4,5 мас.% БВНТ. Спостерігалось збільшення в'язкості нанокомпозиту з 6 мас.% порівняно з чистим ПЛА. Встановлено [101], що для досягнення електропровідності полілактидні композити мають містити 1,5–3 мас.% БВНТ і 3–6 мас.% ВНП. Полімери, змішані в в'язкотекучому стані, продемонстрували чудові реологічні властивості, вищу електропровідність, сильніше електромагнітне екранування та легшу обробку порівняно зі композитами що змішувалися у розчині [102].

Теплопровідність у полімерних нанокомпозитах лінійно збільшується зі збільшенням вмісту наповнювача разом зі збільшенням коефіцієнта теплопровідності, що залежить від таких факторів, як температура нагрівання, кристалічність полімеру та орієнтація макромолекул [103].

Досліджували також модифікацію БВНТ і графену за допомогою кисневого плазмового травлення. Включення модифікованих частинок в ПЛА знижує механічні властивості, але покращує адгезію. Незважаючи на те, що наночастинки оксиду графену та оксиду БВНТ зменшують відносне видовження та міцність під час розтягування порівняно з чистим ПЛА, механічні характеристики вважають

прийнятними для застосування нанокомпозиту для створення кісткових імплантатів методом пошарового наплавлення[104].

Існує також велика кількість інших наповнювачів, що використовується для включення в полілактидну матрицю зокрема для покращення 3Д друку методом пошарового наплавлення. Серед таких добавок кальцію карбонат, наноглина, діоксид кремнію, інші полімери, зокрема крохмаль та біорозкладні порошки.

Динамічний механічний аналіз після додавання наноглини до ПЛА виявив помітне збільшення модуля пружності за 35 °С для наноглиняних ПЛА композитів. Наноглина також діє як зародкутворювач, підвищуючи термічну стабільність. Надруковані зразки демонструють переважно аморфні характеристики. Підвищення температури друку підвищує прозорість нанокомпозитів ПЛА/глина, але також призводить до збільшеної крихкості друкованих деталей [105].

Включення кремнезему, покращує термостатичні властивості полімерів. Спостерігається підвищення міцності під час розриву, межі текучості та пластичності, зберігаючи здатність до біологічного розкладання [106].

1.3. Крохмальвмісні композити для FDM 3Д друку, їх морфологія та властивості

Крохмаль вважається найпоширенішим полісахаридним резервним матеріалом у фотосинтетичних тканинах та різних органах зберігання рослин, включаючи насіння, бульби, коріння та плоди. У природі крохмаль зустрічається у вигляді нерозчинних у воді гранул і складається переважно з двох основних полісахаридів, а саме амілози та амілопектину, а також другорядних компонентів, таких як ліпіди та білки [107].

Важливо відзначити, що крохмаль, отриманий з різних ботанічних джерел, піддається різним механізмам біосинтезу, що призводить до різниці в молекулярній структурі, характеристиках і властивостях. Крім того, ці крохмалі мають відмінності за формою, розміром, складом та іншими макроскопічними

характеристиками крохмальних гранул. Ця різноманітність у складі та структурі крохмалю надає цьому складному вуглеводу різноманітних якостей, що впливають на його функціональні властивості та застосування в різних біологічних і промислових галузях. [108]

Більшість застосувань крохмалю передбачають попередню обробку, що призводить до порушення молекулярної структури гранул крохмалю. Це, як правило, включає піддавання суспензії крохмалю у воді температурам, що перевищують поріг, відомий як температура желатинізації. Желювання, процес, на який впливає присутність інших розчинених речовин, починається з набухання та викликає незворотні зміни властивостей крохмалю [109].

Гідрофільні властивості крохмалю можуть бути використані для підвищення швидкості деструкції деяких гідрофобних полімерів, що деградують. Крохмаль повністю біологічно розкладається в широкому спектрі середовищ. Він піддається гідролізу до глюкози під дією мікроорганізмів або ферментів, а потім метаболізується до вуглекислого газу і води [110]. Важливо, що вуглекислий газ, який виділяється, підлягає утилізації рослинами в процесі фотосинтезу, сприяючи циклічній регенерації крохмалю. Незважаючи на здатність до біологічного розкладання, крохмаль у нативній формі має недоліки в технологічності, стабільності розмірів і механічних властивостях, що унеможлиблює його пряме використання [111,112].

Крохмалевмісні філаменти набувають все більшої популярності як стійкі біологічні матеріали для 3Д друку. Щоб конкурувати з іншими полімерами, філаменти на основі крохмалю повинні вирішувати такі проблеми, як нижча механічна міцність, знижена точність друку та недостатня адгезія між шарами. Ретельний вибір температури екструзії має вирішальне значення, оскільки вона впливає на желювання та ретроградацію крохмалю, що безпосередньо впливає на якість друку. Хоча модифікація крохмалю демонструє потенціал для покращення властивостей 3Д друку, сучасні дослідження здебільшого зосереджуються на харчових продуктах [113,114]. У непродовольчих сферах, де високотемпературна

обробка і механічна міцність мають пріоритет, використовуються композиції термопластичного крохмалю та інших полімерних матеріалів.

Використання сировини на основі крохмалю в технології 3Д друку привертає значну увагу. Сучасні проблеми в технології друку охоплюють такі питання, як не стабільність реології суміші інгредієнтів, структурна точність і стабільність форми. Ці недоліки ускладнюються обмеженнями з точки зору вартості, часу та масштабованості, що контрастує з традиційними методами переробки харчових продуктів, такими як сушіння. Оптимізація параметрів 3Д друку та модифікування крохмалю для покращення реологічних властивостей вихідного матеріалу має потенціал для отримання функціональніших та стабільніших кінцевих продуктів. З цією метою було проведено дослідження окиснення крохмалю маніоки для підвищення точності 3Д друку гелів. Зокрема, крохмаль маніоки, підданий окисненню озоном протягом щонайменше 30 хвилин, продемонстрував покращену якість друку порівняно з нативним крохмалем маніоки, зокрема за температури желювання 65°C [115].

ТПК, або термопластичний крохмаль - це матеріал, отриманий руйнуванням структури крохмальних гранул за допомогою обробки з низьким вмістом води, термічних і механічних зусиль та присутності нелетких пластифікаторів [116]. Окрім здатності до біологічного розкладання, термопластичному крохмалю властива гнучкість, що робить його придатним для різних процесів термопластифікації на стандартному обладнанні, яке використовується у виробництві синтетичних полімерів, включаючи лиття під тиском, екструзійне видувне формування та екструзію. Однак, ТПК стикається з такими проблемами, як ретроградація та низькі механічні властивості, особливо у вологому або сухому середовищі [118,119]. Притаманна матеріалу крихкість, зумовлена відносно низькою температурою склування (T_g) та обмеженою релаксацією молекулярних ланцюгів крохмалю, посилюється міграцією пластифікаторів у навколишнє середовище з плином часу [119-122].

Для одержання ТПК використовують такі пластифікатори, як гліцерин, вода, сечовина, формаїд, етиленбісформаїд, сорбіт, лимонна кислота та амінокислоти

. Серед них вода демонструє вищу ефективність як пластифікатор порівняно з гліцерином. Однак найбільш поширеним вважається гліцерин, що пояснюється його високою температурою кипіння, широкою доступністю та економічною ефективністю[123]. Склад ТПК зазвичай містить від 50 до 90% крохмалю і від 10 до 50% пластифікатора. Розробка ТПК може бути точно регульована на основі механічних і термічних умов процесу термопластифікації [124,125].

У сучасних наукових дослідженнях переважає тенденція, коли дослідники використовують саме термопластичний крохмаль на противагу нативному крохмалю під час створенні композитів з подальшим акцентом на його застосуванні у сфері 3Д друку. Ця помітна перевага ґрунтується на тому, що термопластичний крохмаль краще піддається обробці, спрощуючи процес виготовлення композитів. Крім того, термічні властивості, притаманні термопластичному крохмалю, сприяють підвищенню адаптивності матеріалу покращуючи здатність до 3Д друку.

Відомо про поєднання термопластичного крохмалю (ТПК) і акрилонітрилбутадієнстиролу (АБС) з використанням малеїнового ангідриду стиролу (МАС) як компатибілізатора, метилметакрилат бутадієнстиролу (МБС) як модифікатора впливу, та пігментів TiO_2 і вуглецю. Дослідження проводили з використанням 30% ТПК і 70% АБС. Композити ТПК/АБС спочатку не відповідали вимогам для 3Д друку, але впровадження МАС покращило термостійкість, текучість та механічні характеристики. Додавання МБС підвищило ударну в'язкість матеріалу, а TiO_2 забезпечило вдосконалення полімерного матеріалу для 3Д друку. Введення вуглецю ще більше підвищило термостійкість композиту. ТПК/АБС з вуглецем має кращі фізичні властивості, включаючи межу текучості, модуль пружності, ударну в'язкість, межу міцності під час розтягування та згинання, порівняно з ТПК/АБС з TiO_2 . Вуглець також демонструє кращу термічну стабільність і знижує рівень летких органічних речовин у порівнянні з комерційним АБС[126].

Досліджено включення ТПК в 3Д друковані полілактидні композити з додаванням деревних волокон і виявлено зміни в динаміці водопоглинання.

Збільшення здатності до поглинання води за допомогою ТПК стає каталізатором процесу гідролізу. Цей процес, особливо помітний під час випробувань на біодеградабельність, і призводить до значного зменшення щільності та погіршення механічних властивостей. Крихкість, що виникає внаслідок цього, яка проявляється у зменшенні модуля пружності, підкреслює вплив ТПК на структурну цілісність композитів. Введення ТПК не тільки впливає на фізичні властивості, але й посилює процес гетерогенної деградації за рахунок підвищення концентрації кінцевих груп карбонових кислот. Отже, додавання ТПК і деревини сприяє покращенню гетерогенної деградації 3Д друківаних композитів деревина-ПЛА-ТПК [127].

Комплексна оцінка поширюється і на термічні властивості цих композитів. Спостережувана двоетапна втрата маси під час термічної деструкції, що характеризується чіткими температурними діапазонами, підкреслює складність реакції композиту нагріванням. Термічна стабільність зменшується зі збільшенням вмісту ТПК. Морфологічне дослідження виявило як деревний наповнювач, так і частинки ТПК, з обмеженим зв'язком у вихідному волокні, що вказує на несумісну суміш деревини та ПЛА. Результати ІЧ-Фур'є показують посилення поверхневих хімічних змін зі збільшенням вмісту ТПК. Температура початку термічної деструкції поступово знижується зі збільшенням вмісту крохмалю, що впливає на загальний ступінь термічної деструкції та температурний інтервал [128].

Досліджено додавання полібутиленадипат-ко-терефталат (ПБАТ) до композиції ПЛА та термопластичного крохмалю. Цей біорозкладний кополіестер демонструє хорошу міцність, а також гнучкість що є результатом як високої молекулярної маси так і розгалуженої молекулярної структури. Це дослідження унікальне тим, що фокусується на підготовці нитки на основі ТПК для FDM 3Д друку з фіксованим вмістом ТПК 50 % мас. [129]. Під час переробки розплав у композитах ТПК/ПЛА/ПБАТ спостерігається термічна деструкція через розрив полімерних ланцюгів під впливом тепла і вологи, що зменшує молекулярну масу і змінює реологічні властивості. Введення подовжувача ланцюга (ПЛ) підвищує

молекулярну масу полімерів і діє як компатибілізатор. Порівняно з чистим ПЛА, композити ТПК/ПЛА/ПБАТ/ПЛ мають знижені T_c і T_m через міграцію пластифікатора, що полегшує рух молекулярних ланцюгів. Додавання ПЛ може зміщувати температурні переходи завдяки реакціям епоксидних груп з ПЛА і ПБАТ, що збільшує молекулярну масу і підвищує T_{cc} і T_m . Також спостерігається покращення механічних властивостей композиту [129].

У іншому дослідженні представлено комплексний аналіз біофіламенту, призначеного для FDM 3Д друку. Дослідження показало, що додавання до 40% ТПК до ПЛА сприяє підвищенню гідрофільності, сприйнятливості до гідролітичної деградації та компостування. Епоксидована соєва олива використовувалася як реактивний модифікатор. За допомогою філаменту було створено анатомічні моделі і складні пористі структури. Значення показника ПТР змінювалися від 11 г/10 хв для 180 °С до 47 г/10 хв для 200 °С, демонструючи більш нерівномірну тенденцію порівняно з комерційним аналогом. Підвищена швидкість текучості може свідчити про низьку молекулярну масу або часткову деградацію полімеру, що потенційно може вплинути на якість друку.

Вимірювання кута змочування виявило значні зміни значень залежно від напрямку розташування зразка на вимірювальному столі та кута нахилу растра зразка. Зміна кута нахилу растра до 90° суттєво підвищила гідрофобність обох зразків. Додавання ТПК збільшило сприйнятливості до розпаду в умовах компостування через полегшене проникнення вологи і наявності глюкози, що утворюється внаслідок розпаду ТПК, що діє як поживне середовище для мікроорганізмів [130].

Дослідження суміші 50% кукурудзяного крохмалю та 50% ацетату целюлози, за допомогою методу пошарового наплавлення (FDM), проводили для різних температур сопла принтера та з різними швидкостями потоку матеріалу. Вивчення зображень скануючої електронної мікроскопії показало, що зниження температури, пов'язане зі зменшенням швидкості потоку, призводить до зменшення міжшарової адгезії. І навпаки, підвищені температури призводили до деградації матеріалу і утворення помітних пор у мікроструктурі зразка. Зразки

оброблені за 230 °C зі швидкістю потоку 2.43 мм/с продемонстрували оптимальні властивості, що характеризуються зниженою пористістю, підвищеною міжшаровою адгезією і відмінними механічними характеристиками [131].

Композити на основі крохмалю також використовуються в тканинній інженерії. Прикладом цього є створення композиту на основі різних видів крохмалю, а саме кукурудзяного, картопляного і маніюки та гідроксиапатиту для створення каркасів для кісток методом 3Д друку. Дослідження показало залежність вмісту амілози в крохмалі з механічними властивостями композиту. Найкращі результати досягалися з використанням кукурудзяного крохмалю, що порівняно з іншими зразками має найбільший вміст амілози, який відіграє ключову роль у впливі на фізико-хімічні та функціональні характеристики крохмалю, включаючи такі аспекти, як здатність до набухання та розчинність. Регулюючи вміст амілози створюється можливість до адаптації специфічних властивостей крохмалю, тим самим підвищуючи його придатність для структурного застосування [132].

Дослідження впливу термопластичного крохмалю та порошку залишків астрагалу на біодеградацію та фізико механічні властивості композитів з полілактидом виявило, що збільшення вмісту наповнювачів призводило до зменшення міцності і створювало біокомпозицію термічно нестабільнішу. Занурення у воду на 7 днів викликало зміну маси в усіх зразках через розчинення ТПК і поглинання води. Швидкість зміни маси змінювалася залежно від вмісту наповнювачів, демонструючи тонкий взаємозв'язок між цими двома компонентами. Для кожного зразка спостерігалось зміна забарвлення поверхні, відшарування компонентів і поява мікроотворів. Поверхні зразків стали помітно шорсткішими, зі збільшенням кількості тріщин і отворів. Після довготривалої витримки зразків в ґрунті спостерігалось значне зменшення маси, зниження модуля пружності, міцності а також збільшення термічної стабільності і зменшення кристалічності [133].

Слід відзначити дослідження філаментів на основі крохмалю та полікапролактону(ПКЛ), що використовувалися для низькотемпературного 3Д

друку методом пошарового наплавлення. Температура друку встановлювалася на рівні 90°C. Включення крохмалю підвищило температуру плавлення і швидкість затвердіння композитів ПКЛ/крохмаль. Крім того, крохмаль відіграв ключову роль у підвищенні температури кристалізації, ступеня кристалічності та швидкості кристалізації композитів. Збільшення вмісту крохмалю не вплинуло на механічні властивості ПКЛ. Використовуючи нижчу температуру друку, яку забезпечує композит, до матриці ПКЛ/крохмалю були введені різноманітні біологічно активні компоненти, такі як четвертинний амоній, полігексаметиленбігуанідин, нано-гідроксиапатит створюючи антибактеріальні і біосумісні матеріали, тим самим наділивши об'єкти, що створені за допомогою FDM додатковими функціональними можливостями [134].

Дослідження матеріалів на основі крохмалю як стійкого та біорозкладного компонента в галузі адитивного виробництва відкриває перспективні напрями для одержання екологічно чистих матеріалів, що здатні замінити аналоги на нафтовій основі. Оскільки технологія продовжує розвиватися, подальші дослідження з оптимізації крохмальних філаментів, параметрів друку та методів пост-обробки є вкрай необхідними.

Отже, виявлено, що метод пошарового наплавлення є найбільш поширеною технологією адитивного виробництва через можливість використовувати велику кількість матеріалів, а також можливість оптимізувати процеси побудови деталей та експлуатаційних властивостей виробів зміною параметрів друку[5,6]. Серед матеріалів, що використовуються в FDM 3Д друці, велику увагу приділено полілактиду. Такий інтерес зумовлений тим, що він одержується з відновлювальних ресурсів, є біодеградабельним та біосумісним, а також має високі технологічні властивості, що робить його перспективним матеріалом для широкого спектру застосувань. Вироби з ПЛА відзначаються високими механічними властивостями та точністю розмірів. Поряд з позитивними характеристиками ПЛА має недоліки, зокрема недостатня здатність до біодеградації, низька теплостійкість, висока крихкість, низька хімічна стійкість. [36]

Для вирішення цих недоліків полілактид поєднують з наповнювачами різної природи для утворення матеріалів з покращеними фізико-хімічними, механічними та теплофізичними характеристиками. Встановлено, що крохмаль у поєднанні з іншими полімерними матеріалами широко використовується в 3Д друці. Додавання крохмалю як наповнювача до полілактиду покращує його механічні та фізико-хімічні властивості, пришвидшує біодеградабельність[107]. Крохмаль, завдяки своїй природній біорозкладності та дешевизні, є перспективним наповнювачем, який також може впливати на реологічні властивості суміші, зменшуючи в'язкість розплаву та покращуючи властивості композитного матеріалу.

Таким чином створення полілактидних крохмальовмісних композитів а також використання їх в 3Д друці є перспективним підходом для використання екологічно чистих та високоефективних матеріалів, придатних для застосувань в багатьох галузях.

На основі проведеного аналізу підтверджено актуальність 3Д друку. Відзначено ефективність використання полілактиду в FDM 3Д друці. Розглянуто ефективність створення модифікованого матеріалу для зменшення властивих полілактиду обмежень та розширення діапазону потенційних застосувань.

Розділ 2. Об'єкти та методики експериментів

2.1. Вихідні речовини та їх властивості

1. Полілактид

Для досліджень використовували екструзійний полілактид Ingeo 2500H NatureWorks LLC, США характеристики якого наведені в таблиці.2.1.

Таблиця 2.1

Властивості полілактиду Ingeo 2500H[135]

№ з/п	Показник	Значення	Стандарт ASTM
1	Густина, г/см ³	1,24	D792
2	ПТР, г/10хв	8	D1238
3	Відносна в'язкість	4	D52225
4	Колір	прозорий	-
5	Пікова температура плавлення кристалів, °C	165-180	-
6	Межа міцності під час розтягування. МПа	64	D638
7	Відносне видовження, %	3,6	D638
8	Міцність під час згинання, МПа	113	D790
9	Модуль згину, МПа	3640	D790
10	Лінійна усадка, %	0,3-0,4	-
11	Температура теплової деформації, °C	54	-

2. Органічний наповнювач

Для досліджень використовували картопляний крохмаль екстра сорту виробника ПБП «ВИМАЛ» Чернігів, Україна характеристики якого наведені в табл. 2.2

Таблиця 2.2

Властивості картопляного крохмалю

№ з/п	Показник	Значення
1	Зовнішній вигляд	Однорідний порошок
2	Колір	Білий з блиском
	Густина, г/см ³	1,5-1,63
3	Масова частка вологи, %	18
4	Кислотність, см ³	60
5	Масова частка золи, нерозчинної у HCl, %	0,01

3. Неорганічний дрібнодисперсний наповнювач

Використовували неорганічний наповнювач кальцію карбонат ММС-2, ТЗОВ “Сфера Сім”, основні характеристики якого наведені в табл.2.3.

Таблиця 2.3

Характеристики кальцію карбонату

№ з/п	Показник	Значення
1	Колір	Однорідний білий порошок
2	Густина, г/см ³	≤ 0,25
3	Коефіцієнт відбиття, %	85
4	Марганець (Mn), %	≤ 0,01
5	Показник заломлення, n_D	1,59
6	Пісок, %	≤ 0,02
7	Волога, %	≤ 0,5
8	Оксиди заліза та алюмінію (Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃), %	≤ 0,2
9	Кальцій та магній вуглекислий у перерахунку на кальцій вуглекислий (CaCO ₃), %	≥ 98,0

4. Пластифікатор

Для дослідження використовували епоксидовану соєву оливу (ЕСО) CAS 8013-07-8 (Туреччина), що широко використовується як пластифікатор та стабілізатор в полімерних композитах. Характеристика ЕСО наведена в табл.2.4.

Таблиця 2.4

Характеристика епоксидованої соєвої оливи

№ з/п	Показник	Значення
1	Колір (Pt-Co)	≤ 180
2	Густина (20°C)	0,99
3	Вміст епоксидних груп, %	≥ 6
4	Кислотне число, (мг КОН/г)	$\leq 0,5$
5	Йодне число, г/100г	$\leq 5\%$
7	Температура спалаху, °C	≥ 280

5. Епоксидна смола

У дослідженнях застосовували епоксидну смолу марки ЕД-20 (ДСТУ 10587-87), яка є поширеним компонентом для полімерних композитів, зокрема для використання в захисних покриттях, герметиках, шпаклівках, та інших застосуваннях. Основні характеристики ЕД-20 наведені в табл.2.5 [136]

Таблиця 2.5

Характеристика епоксидної смоли ЕД-20

№ з/п	Показник	Значення
1	Зовнішній вигляд	В'язка прозора
2	Молекулярна маса	390-430
3	Густина	1,07
4	Вміст епоксидних груп, %	20,0-22,5
5	Вміст гідроксильних груп, %	1,8
6	Динамічна в'язкість, (25°C) Па с	12-25
7	Час гелеутворення, год не менше	4

6. Затверджувач для епоксидної смоли

Для отвердження епоксидної смоли обраний отвердник низькомолекулярний поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-01-33069). За кімнатної температури смола ЕД-20 у поєднанні з ПЕПА в кількості потребує 24 годин для отвердіння. Для досягнення повної механічної та хімічної стабільності процес затвердіння триває протягом тривалого періоду від 7 до 28 днів. Для прискорення процесу затвердіння матеріал можна піддати термічній обробці. Основні характеристики поліетиленполіаміну наведені в табл.2.6.

Таблиця 2.6

Характеристику поліетиленполіаміну

№ з/п	Показник	Значення
1	Молекулярна маса	215-258
2	Вміст азоту, % (N)	19,5-22,0
3	В'язкість, Па с	0,9
4	Густина, г/см ³	1,05

7. Поліуретанова смола

Для виготовлення комбінованих композитів використовували поліуретанову смолу марки Axson F180 - (Axson Technologies, Франція), що складається з двох текучих компонентів, поліол (білого кольору) та ізоціанат (жовтого кольору). Змішування компонентів відбувалося в пропорції 1:1. Основні характеристики наведено в табл. 2.7.

Властивості поліуретанової смоли марки Axson F180

№	Характеристики	Значення
1	Колір	білий
2	В'язкість, 25 °С, мПа·с	80
3	Густина, 25 °С, г/см ³	1,08
4	Лінійна усадка, мм/м	3
5	Температура склування, °С	97
6	Час затвердіння, 25 °С, 10 мм товщиною, хв	45

2.2. Методики проведення експериментів**2.2.1. Методика одержання крохмальвмісного полілактидного матеріалу**

Процес утворення полілактидних композитів відбувався в декілька стадій. На першій стадії проводилося змішування компонентів при кімнатній температурі. Процес змішування проводився протягом 5-10 хв на кожному етапі. На початку відбувалося змішування ПЛА гранул з ЕСО, після чого утворену суміш поєднувалася з кальцієм карбонатом. У крохмалевмісних композитах основну частину пластифікатора попередньо змішували з висушеним крохмалем. Для досягнення оптимальної сумісності з наповнювачами частина пластифікатора також поєднувалася з гранулами полілактиду. Далі оброблені пластифікатором полілактидні гранули вводять у підготовлену суміш крохмалю та пластифікатора, забезпечуючи рівномірний розподіл. На завершальному етапі в композит додають карбонат кальцію, завершуючи процес змішування. На наступній стадії відбувалося змішування суміші в одношнековому екструдері при підвищених температурах. На виході з екструдера полілактидний композит формувався у вигляді філаменту і намотувався на котушку (рис.2.1).



Рис. 2.1. Полілактидний композитний філамент

2.2.2. Методика одержання 3Д друкованих виробів на основі полілактидних композитів

3Д друковані вироби отримували методом FDM за допомогою 3Д принтера Prusa i3. Слайсинг цифрової моделі відбувався за допомогою програмного забезпечення PrusaSlicer. Параметри 3Д друку наведені в табл. 2.8.

Таблиця 2.8

Параметри 3Д друку

Параметри друку	Значення
Висота шару, мм	0,1
Кількість периметрів	1
Щільність заповнення, %	100
Швидкість друку, мм/с	60
Температура друку, °C	220
Ширина екструзії, мм	0,4

2.2.3. Методика одержання модифікованих епоксидних компаундів

Полімерні компаунди на основі епоксидних смол формували додаванням до епоксидної смоли крохмалю та ЕСО в кількості 10% мас. з наступним ретельним перемішуванням протягом 5 хв. Наступним етапом до суміші додавали твердник ПЕПА в кількості 14% мас. Та перемішували протягом 5-10хв. Одержаний компаунд піддавали дегазації у вакуумі, після чого заливали у спеціально підготовлені форми. Тверднення зразків відбувалося протягом 24 годин за 293 К. Після отверднення зразки додатково піддавали термічній обробці протягом 2-х годин за 353К.

2.2.4. Методика одержання модифікованих поліуретанових компаундів

Полімерні композити на основі поліуретану були утворені шляхом включення крохмалю та ЕСО до поліольного компоненту в кількості 10 % мас. Суміш ретельно перемішували протягом 5 хв до утворення однорідної консистенції. Наступним є введення ізоціанату вводили в суміш у співвідношенні 1:1 відносно поліолу з наступним додатковим періодом змішування протягом 3-5 хв для досягнення однорідності. Отриману композицію піддали вакуумній дегазації, щоб усунути захоплене повітря і леткі продукти реакції та забезпечити структуру без дефектів. Дегазовану суміш відливали в попередньо підготовлені форми і давали їй затвердіти в контрольованих умовах при 293 К протягом 24 годин

2.2.5. Методика одержання комбінованих епоксидних та поліуретанових композитів

Основою для розробки гібридних композитів була полілактидна матриця, виготовлена за допомогою технології FDM 3Д друку. Зміни внутрішньої структури матриці досягалися шляхом регулювання щільності та шаблону заповнення. Після цього епоксидні або поліуретанові компаунди виготовлені відповідно до попередніх пунктів заливали в полілактидну матрицю як форму. Дегазація компаундів відбувалася після заливання у ПЛА матрицю. Для

композитів на основі модифікованої епоксидної смоли застосовувалася додаткова термічна обробка при 353 К протягом 2 годин. Параметри 3Д друку для виготовлення друкованої ПЛА матриці наведені в табл.

Таблиця 2.9

Параметри 3Д друку полілактидної матриці

Параметри друку	Значення	Одиниці вимірювання
Висота шару	0,1	мм
Кількість периметрів	1	-
Щільність заповнення	50	%
Шаблон заповнення	Трикутники	-
Швидкість друку	50	мм/с
Температура друку	220	°C
Ширина екструзії	0,4	мм
Верхній суцільний шар	немає	-
Нижній суцільний шар	0,3	мм

2.2.6. Методика проведення реологічних досліджень

Реологічні дослідження визначали за допомогою ротаційного віскозиметра “Rheomat-30” у діапазоні швидкостей зсуву 5-450 с⁻¹ із застосуванням коаксіально-циліндричної системи відповідно до ISO 3219[137].

Криві течії досліджували в широкому діапазоні температур і навантажень. Температуру експерименту контролювали з точністю ±1 К. Об’ємний потік матеріалу в капілярі обчислювався за формулою (2.1):

$$Q = \frac{S\pi d^2}{4t} \quad (2.1)$$

де S – переміщення поршня; d – діаметр поршня; t – час переміщення

Ефективну швидкість зсуву визначали за наступною формулою(2.2)

$$\gamma = \frac{tQ}{\pi r^3} \quad (2.2)$$

де r – радіус капіляру.

Напруження зсуву обчислювали як (2.3)

$$\tau = \frac{\Delta P r}{2L} = \frac{9.81 \cdot 4rP}{\pi d^2 2L} \quad (2.3)$$

Де ΔP – перепад тиску в капілярі, P – маса вантажу, L – довжина капіляру.

Ефективна в'язкість (2.4)

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.4)$$

Для визначення констант використовували наступне реологічне рівняння (2.5)

$$\tau = m_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.5)$$

Де τ – напруження зсуву, η – в'язкість розтопу Па с, $\dot{\gamma}$ – швидкість зсуву, с^{-1} , n – індекс течії, E – енергія активації течії, Дж/моль, m_0 – константа матеріалу, Па с^n .

Енергія активації розраховувалася за формулою (2.6)

$$E_a = 2,303 \cdot R \cdot \lg\left(\frac{\eta_{T2} - \eta_{T1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}\right) \quad (2.6)$$

Де η_{T1}, η_{T2} в'язкість за температур T_1, T_2 відповідно.

Значення індексу течії n , обчислювали на основі графічної інтерпретації залежності $\lg \tau$ від $\lg \dot{\gamma}$ для двох діапазонів швидкостей зсуву: $5\text{-}50\text{с}^{-1}$ і $50\text{-}450\text{с}^{-1}$.

2.2.7. Методика визначення показника текучості розтопу

Показник течії розтопу (ПТР) полілактидних композитних матеріалів вимірювали відповідно до ISO 1133-1:2011 за допомогою капілярного віскозиметрів «ВІРТ-А». Випробування проводили з навантаженням 100 Н і стандартним капіляром діаметром $2,095 \pm 0,005$ мм. Перед випробуванням екструзійну камеру попередньо нагрівали до температури 448 К протягом 15 хвилин[138].

ПТР розраховували за формулою (2.7):

$$ПТР = 600 \cdot \frac{m}{t}, \quad (2.7)$$

де m – маса екструдату, г; t – час витікання екструдату, с.

2.2.8. Методика визначення фізико-механічних показників

Фізико-механічні характеристики полілактидних композитів, зокрема міцність під час розтягування та відносне видовження під час розривання визначали згідно ISO 527-1, із застосуванням розривної машини TIRA Test 2200 [139].

Випробування проводили розтягуванням зразків лопаткоподібної форми зі сталою швидкістю деформації. Перед тестуванням на зразки наносили маркери відповідно до методичних рекомендацій. Товщину та ширину кожного зразка вимірювали у трьох точках: по центру та на відстані 5 мм від міток, після чого розраховували середнє арифметичне для визначення площі поперечного перерізу. Під час випробувань фіксували навантаження та видовження у момент руйнування. Міцність під час розтягування (σ_p) та відносне видовження при максимальному навантаженні (ε_{op}) обчислювали за встановленими формулами (2.8 і 2.9).

$$\sigma_p = \frac{F_p}{A_0} \quad (2.8)$$

де F_p – навантаження за якого зразок зруйнувався, Н; A_0 – початкова площа поперечного перерізу зразка, мм².

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.9)$$

де ΔL - зміна довжини зразка в момент досягнення максимального навантаження, мм; L_0 – вихідна довжина зразка, мм.

Міцність під час згинання та деформація визначалася згідно ДСТУ EN ISO 178:2019. Досліджуваний зразок використовувався у вигляді пластини з наступними розмірами: довжина, l : 80 ± 2 , ширина, b : $10,0 \pm 0,2$, товщина, h $4,0 \pm 0,2$. Для визначення міцності на згин зразки у вигляді брусків розміщують по центру опор. Відстань між опорами встановлюється відповідно до стандарту. Навантаження здійснюється поршнем машини по центру зразка з'ємним наконечником напівкруглої форми діаметром 10 мм. Після руйнування зразка на шкалі приладу фіксується прикладене навантаження [140].

Напруження під час згинання σ_f , МПа вираховують за формулою (2.10):

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (2.10)$$

де F – прикладене навантаження, Н; L – відстань між опорами, мм; b – ширина зразка, мм; h – товщина зразка, мм.

2.2.9. Методика визначення поверхневої твердості

Визначення поверхневої твердості здійснювали методом конічної точки текучості за допомогою консистомету Хеплера, застосовуючи сталый конічний індентор з кутом загострення при вершині $58^{\circ} 08'$ під навантаженням 5,0 кг. Тривалість випробування становила 60с.

Значення поверхневої твердості F (Н/м²) обчислювали відповідно до формули (2.11):

$$F = \frac{4G}{\pi S^2} \quad (2.11)$$

де G – навантаження, Н; S – глибина проникнення, мм.

2.2.10. Методика визначення твердості за Брінелем

Визначення твердості за Брінелем (HB) проводили відповідно до ISO 6506 використовуючи твердомір КМ-02. Метод полягає у вдавлюванні сферичного сталого індентора відомого діаметра у досліджуваний зразок при навантаженні 100 кг. Тривалість дослідження становила 30с. Твердість матеріалу характеризується заглибленням з поверхнею кульового сегменту, який одержується під впливом навантаження [141] (2.12):

$$HB = \frac{P}{\pi D \cdot h} \quad (2.12)$$

де: P – навантаження, Н; D – діаметр кульки, $D = 5$ мм; h – глибина вминання, мм.

2.2.11. Методика визначення твердості за Шором D

Твердість за Шором визначалася за допомогою дурометра HT-6510D типу D за ISO 868 вдавлюванням сталевого конічного індентора в досліджуваний матеріал. Значення твердості визначалися з показів цифрового дисплею. Товщина зразка становить не менше 3мм[142].

2.2.12. Методика визначення властивостей матеріалу за допомогою побудови кривої навантаження-деформація

Побудова кривої "навантаження-деформація" здійснювалася на консистометрі Хеплера поступовим збільшенням навантаження на зразок і побудови кривої навантаження. Максимальне прикладене навантаження становило 300 Н. Для проведення дослідження використовувався конічний індентор. Після досягнення максимального значення навантаження пристрій поступово розвантажували, для побудови кривої розвантаження. Глибина вдавлювання індентора реєструвалася за допомогою відкаліброваної шкали, встановленої на приладі.

2.2.13. Методика дослідження пружно-деформаційних властивостей

Дослідження деформаційних властивостей матеріалу визначено згідно модульно-деформаційного методу. Цей метод полягає у вдавлюванні конусного сталевого індентора в зразок під певним навантаженням. Цей метод дає можливість оцінити пружні, високоеластичні та пластичні властивості матеріалу. Під час проведення випробувань початкове прикладене навантаження дорівнювало 120 Н, а залишкове навантаження 30 Н. Мінімальна товщина зразка становить 5мм. Глибину проникнення індентора реєстрували з інтервалами 1 с, 5 с і 1, 3, 12 і 15 хвилин після прикладання навантаження, а також через 1 і 3 с після зняття основного навантаження.

Коефіцієнт структури визначали за формулою (2.13):

$$K = \frac{\Delta_1^3}{\Delta_{15}^3 - \Delta_1^2 \cdot \Delta_{15}} \quad (2.13)$$

де, Δ_1 , Δ_{15} – глибина занурення індентора на 1 і 15 хв дослідження відповідно.

2.2.14. Методика визначення теплостійкості матеріалу за Віка

Теплостійкість полілактидних матеріалів оцінювали відповідно до ISO 306 на консистометрі Хеплера. Для визначень досліджуваний зразок циліндричної форми товщиною 5мм встановлювали у приладі таким чином, щоб гостра частина індентора знаходилася в центрі зразка. Показник теплостійкості за Віка визначалася значенням температури за якої індентор вдавлювався в досліджуваний зразок на глибину 1мм[143].

2.2.15. Методика проведення термомеханічного аналізу

Термомеханічний аналіз здійснювали за допомогою консистометру Хеплера. Методика передбачала визначення деформації зразка циліндричної форми (товщина 4 мм) під час контрольованого підвищення температури при навантаженні 5 кг прикладеному до штока площею 23,7 мм². Початкова температура становила 293 К, а вимірювання деформації проводили з інтервалом 0,5 °С. Швидкість нагріву становила ≈ 2 °С/хв.

Деформовність зразків ε розраховували за формулою (2.14):

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{h} \cdot 100\% = \frac{l - l_0}{h} \cdot 100\%, \quad (2.14)$$

де l_0 – покази індикатора за відсутності навантаження; l – покази індикатора після 10 с витримки під навантаженням; h – початкова висота зразка, мм.

2.2.16. Методика визначення ударної в'язкості за Шарпі без надрізу

Визначення ударної в'язкості полілактидних матеріалів здійснювали відповідно до стандарту ISO 179-1:2023. Методика полягає у навантаженні зразка,

розташованого на двох опорах, ударом маятника, при цьому лінія удару проходить через центр зразка. Роботу копра, необхідну для руйнування зразка, розраховували як різницю між його початковою та кінцевою потенційними енергіями. Розміри зразків складали 120x15x10 мм, відстань між опорами — 40 мм, а кут замаху маятника становив 90°[144].

Значення ударної в'язкості зразків визначали за формулою:

$$a = \frac{A}{b \cdot s} \quad (2.15)$$

де, A – енергія удару, що витрачається на руйнування зразка без надрізу, Дж;
 b – ширина зразка, мм; s – товщина зразка, мм.

2.2.17. Методика проведення сканувальної електронної мікроскопії

Дослідження мікроструктури полілактидних матеріалів проводили методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) із використанням растрового електронного мікроаналізатора РЕММА-102-02. Зразки попередньо покривали тонким шаром міді. Сканування здійснювали електронним пучком діаметром кілька нанометрів та енергією електронів 0,2-40 кВ. Кратність збільшення змінювалася в межах 10- 300000, роздільна здатність апарата становить близько 5,0 нм.

2.2.18. Методика проведення термічного аналізу

Термічні властивості зразків досліджували за допомогою дериватографа Q-1500D (система <<F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey>>) з комп'ютеризованою фіксацією масових втрат і теплових ефектів. Випробування здійснювали в динамічному режимі за контрольованої швидкості нагрівання 5°C/хв в атмосфері повітря. Маса кожного зразка становила 200 мг. Як еталон використовували оксид алюмінію.

2.2.19. Методика визначення водопоглинання

Визначення водопоглинання полілактидних матеріалів здійснювали відповідно до ISO 62:2008. Зміни маси контролювали шляхом періодичного

вилучення зразків із водного середовища та зважування на аналітичних вагах із точністю 1 мг[145]. Відсоткове збільшення маси у будь-який момент часу t , (W_t), обумовлене поглинанням вологи, обчислювали за рівнянням:

$$W_t = \frac{M_b - M_c}{M_c} \cdot 100\% \quad (2.16)$$

де M_c і M_b – початкова маса зразка і маса зразка після перебування у воді відповідно.

Максимальне значення водопоглинання W_m визначали як середнє арифметичне декількох послідовних вимірювань, які не показали помітних змін значень водопоглинання.

Збільшення маси внаслідок водопоглинання може бути виражене через два параметри: коефіцієнт дифузії D і максимальне водопоглинання W_m , використовуючи наступне рівняння (2.17):

$$\frac{W_t}{W_m} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left[- \left(\frac{Dt}{h^2} \right) \pi^2 \right] \quad (2.17)$$

де h - товщина зразків.

Коефіцієнт дифузії D визначали з рівняння(2.18):

$$D = \frac{\pi h^2 (W_2 - W_1)^2}{16 M_m^2 \left(t_2^{\frac{1}{2}} - t_1^{\frac{1}{2}} \right)^2} \quad (2.18)$$

де $\frac{(W_2 - W_1)^2}{\left(t_2^{\frac{1}{2}} - t_1^{\frac{1}{2}} \right)^2}$ – це синус кута α з графіку залежності W_t від $t^{1/2}$.

Енергії активації дифузії води (E_a) для композитів на основі ПЛА визначали за допомогою рівняння Арреніуса (4), побудовою графічної залежності $\ln D$ від $1/T$ (2.19):

$$\ln D = \frac{-E_a}{RT} + \ln D_0 \quad (2.19)$$

де D - коефіцієнт дифузії зразка; D_0 - початковий коефіцієнт дифузії; E_a - енергія активації дифузії води; R – газова стала і T - температура.

2.2.20. Методика проведення ІЧ-спектроскопічних досліджень

ІЧ-спектроскопічний аналіз полілактидних композитів здійснювали за допомогою спектрофотометра «Spectrum Two» (PerkinElmer, UK) з діамантовою

приставкою UATR (порушене повне внутрішнє відбиття). Випробування проводили зі спектральною роздільною здатністю $0,4 \text{ см}^{-1}$ у діапазоні $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ з кількістю сканувань - 32. Обробку та інтерпретацію спектрів виконували із застосуванням перетворення Фур'є.

2.2.21. Методика проведення рентгеноструктурного дослідження

Рентгеноструктурний аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра AERIS Research (Malvern PANalytical), оснащеного приставкою для дослідження зразків при температурах до 500°C в атмосфері повітря, модулем для аналізу тонких плівок та програмним забезпеченням HighScore Plus. Програма забезпечувала якісний і кількісний аналіз з можливістю уточнення структурних параметрів за методом Рітвельда та обробки даних для тонких плівок.

Розділ 3. Особливості одержання і модифікування та технологічні властивості матеріалів на основі полілактиду і крохмалю

Основною метою модифікування полімерних матеріалів є покращення їх властивостей, зокрема механічної міцності, термічної стабільності та специфічних функціональних характеристик. Для ПЛА найбільш поширеним методом модифікування є змішування з пластифікаторами, наповнювачами або іншими полімерами. З огляду на відносно високу вартість ПЛА, змішування матеріалів є поширеним підходом, оскільки дозволяє використовувати більш доступні матеріали, що потенційно знижує загальну вартість виробів на основі ПЛА. Для покращення здатності ПЛА до біологічного розкладу важливим є вибір екологічно чистих компонентів.

У даній роботі для одержання ПЛА композитів обрано комбінацію наповнювачів, виходячи з їхнього потенціалу для покращення характеристик матеріалу зі збереженням екологічності.

Крохмаль був обраний як біорозкладаний органічний наповнювач завдяки його високій доступності, низькій вартості та технологічній сумісності з ПЛА [107,108,130]. Як один із найпоширеніших матеріалів біомаси в природі, крохмаль отримують з різних рослинних тканин, включаючи коріння, стебла, фрукти та основні культури, такі як рис, кукурудза, пшениця, тапіока та картопля [146]. Екстрагований і очищений мокрим подрібненням, просіюванням та сушінням, крохмаль доступний у своїй нативній формі або у вигляді модифікованого за допомогою хімічної або фізико-хімічної обробки крохмалю [147].

Окрім зниження вартості готового матеріалу крохмаль покращує здатність ПЛА композитів до біологічного розкладу, одночасно сприяючи досягненню необхідних механічних і функціональних характеристик. Відновлювальність у поєднанні з доступністю в усьому світі позиціонує крохмаль як альтернативу наповнювачам на основі неорганічних речовин або синтезованих, таким як скловолокно, крейда, тальк тощо [148].

У цей же час, серед неорганічних наповнювачів, які використовуються для одержання полілактидних композиційних матеріалів, кальцію карбонат(CaCO_3) був обраний через його широку доступність, низьку вартість, біоінертність та екологічність. Дрібнодисперсний кальцію карбонат, може бути отриманий з такої природної сировини як вапняк, мармур і крейда, відомий своєю здатністю підвищувати механічну жорсткість, термічну стійкість і технологічність у полімерних композитах, що робить його використання перспективним для одержання матеріалів на основі ПЛА. Окрім своїх структурних переваг, цей матеріал характеризується гідрофільністю та можливістю додаткового оброблення гідрофобними агентами, що може впливати на міжфазну адгезію, і відповідно, технологічну сумісність між ПЛА і наповнювачем. Завдяки додатковій обробці досягається кращий розподіл кальцію карбонату в матриці ПЛА, а також підвищується однорідність і механічні властивості композиту [149,150].

Серед широкого кола пластифікаторів різної природи, підвищений інтерес викликає епоксидована соєва олива (ЕСО), отримана хімічним окислення соєвої оливи, що належить до широкої групи рослинних олій, відомих своїми екологічністю та відновлюваним джерелом походження, зокрема з соєвих бобів, соняшника, ріпака тощо [151]. Як природний пластифікатор ЕСО особливо цінується за свою унікальну молекулярну структуру, яка характеризується порівняно високою молекулярною масою, реакційноздатними оксирановими кільцями та довгими вуглецевими ланцюгами. ЕСО комерційно доступний і широко використовується як термостабілізатор та пластифікатор у полімерних системах, зокрема таких як полівінілхлорид. Ці властивості роблять ЕСО перспективним пластифікатором, стабілізатором і компатибілізатором для крохмальовмісних полілактидних композитів, усуваючи притаманну їм крихкість, одночасно підвищуючи гнучкість, міцність і стійкість до ударів[152,153].

Окрім своїх функціональних переваг, ЕСО є одночасно біодеградабельною, біосумісною та нетоксичною, що робить її вибір, як пластифікатора, екологічно і економічно доцільним. Ці властивості не тільки зменшують негативний вплив композитів на основі ПЛА на навколишнє середовище, але й розширюють їх

застосування в біорозкладаних і біосумісних виробах, зокрема, в пакувальній і медичній галузях[151].

Обрані комбінації наповнювачів спрямовані на досягнення оптимального балансу необхідних технологічних, фізико-механічних властивостей, економічної ефективності та екологічності. Для оцінки впливу різних наповнювачів на властивості матеріалів на основі ПЛА були розроблені композити з різним вмістом крохмалю, кальцію карбонату та ЕСО. Склад розроблених композитів наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Склад крохмаль-полілактидних композитів

№	Позначення	Вміст компонентів, % мас			
		ПЛА	Крохмаль	ЕСО	Крейда
1	I	100	-	-	-
2	II	94	-	1	5
3	III	85	-	10	5
4	IV	75	10	10	5
5	V	65	15	10	10
6	VI	45	25	15	15

3.1. Реологічні характеристики крохмальвмісних полілактидних матеріалів

Розуміння технологічних властивостей розроблених ПЛА композитів має важливе значення для оцінки необхідних умов їх перероблення у вироби, зокрема 3Д друком. Реологічні властивості, такі як показник текучості розплаву, залежність в'язкості розплаву від температури і швидкості зсуву та енергія активації в'язкої течії, відіграють значну роль у цьому контексті. ПТР безпосередньо впливає на вибір параметрів перероблення матеріалу 3Д друком [154].

Аналіз реологічних кривих дає змогу зрозуміти в'язкість і зсувну поведінку розплавів композитів за різних умов, що важливо для прогнозування поведінки матеріалу під час екструзії, лиття під тиском та 3Д друку. Ці властивості допомагають визначити оптимальну температуру сопла 3Д принтера та робочої поверхні, ступінь охолодження та швидкість процесу 3Д друку, забезпечуючи вищу точність, якість поверхні та механічну цілісність кінцевого виробу. Таким чином, ретельна оцінка реологічних характеристик необхідна для адаптації складів композиту для ефективного і продуктивного процесу 3Д друку готових виробів із розроблених матеріалів.

Основними факторами, що визначають можливість переробки полімерних композитів, є їх технологічні характеристики, які також впливають на вибір ефективного способу обробки та параметри виробничого процесу. Під час підбору методу формування та налаштування технологічних режимів враховують в'язкісні властивості, зокрема показник текучості розтопу, вологовміст, ступінь усадки [155].

Для виготовлення 3Д друкованих виробів із полімерів та композитів на їх основі технологічні властивості також будуть залежати від компонентного складу матеріалів, природи компонентів та їх технологічної сумісності.

Показник течії розплаву визначає швидкість потоку матеріалу під час термічної обробки і впливає на здатність композитних матеріалів перероблятися FDM 3Д друком. Крім того, значення ПТР дозволяє опосередковано визначати міжшарове зчеплення в друкованих виробах. Оптимальна швидкість потоку сприяє покращеному зв'язку між послідовно нанесеними шарами, тим самим підвищуючи структурну цілісність і механічну міцність кінцевого виробу. Погане зчеплення між шарами 3Д друкованого виробу може призвести до утворення слабких місць і потенційних точок руйнування всередині виробу, тим самим зменшуючи його довговічність[156].

Також, вибір оптимального режиму потоку мінімізує ризик забивання сопла принтера, забезпечуючи стабільну швидкість друку. У цей же час, занадто висока текучість може мати негативний ефект на якість кінцевого виробу,

впливаючи на структурну цілісність, технологічну усадку і точність розмірів надрукованого виробу. На ПТР впливають різні фактори, включаючи температуру розплаву, реологічні властивості матеріалу та склад композиту. На рис. 3.1 зображено вплив додатків на показник текучості розплаву розроблених полілактидних композитів.

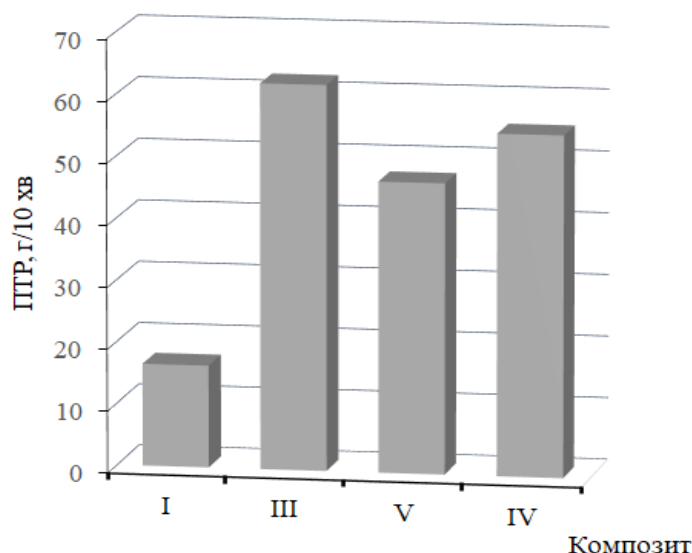


Рис. 3.1. Вплив наповнювачів на показник текучості розтопу полілактидних композитів, г/10хв. Склад композиту, % мас.

I - ПЛА -100; III - ПЛА -85, ЕСО -10, крейда - 5;

V- ПЛА -85, ЕСО -10, крейда - 5, крохмаль -15;

VI - ПЛА -45, ЕСО -15, крейда – 15, крохмаль - 25.

Немодифікований ПЛА характеризується доволі низькими значеннями ПТР. Введення 10% пластифікатора та 5% кальцію карбонату сприяє значному збільшенню швидкості течії розплаву порівняно з вихідним ПЛА. Таке збільшення можна пояснити пластифікуючим ефектом ЕСО, що зменшує в'язкість ПЛА матриці і підвищує текучість матеріалу. Однак додавання 10% крохмалю в композит V істотно зменшує ПТР. Частинки крохмалю збільшують в'язкість композитного розплаву, оскільки крохмаль є полімером з високою молекулярною масою і розгалуженою структурою. Додавання до матриці ПЛА крохмалю обмежує рухливість ланцюгів ПЛА, що призводить до формування більш в'язкого

композитного матеріалу. Крім того, молекулярна структура крохмалю відрізняється від структури ПЛА, що може призводити до недостатньої їх технологічної і термодинамічної сумісності, і як наслідок до формування ізольованих агломератів або кластерів частинок крохмалю, які перешкоджають рівномірному потоку розплаву композиту.

Для матеріалу із максимальним вмістом наповнювачів і пластифікатора відзначено показники ПТР в діапазоні 53-55 г/10 хв. Ці результати вказують на те, що зміна вмісту наповнювачів і пластифікатора дозволяє регулювати ПТР для досягнення бажаних характеристик розтопу матеріалу, для використання в FDM 3Д друці.

Встановлено, що за високих значень ПТР композитні матеріали можна використовувати для FDM 3Д друку за нижчих температур порівняно з чистим ПЛА. Такі характеристики дозволяють розширити діапазон вибору геометрії виробів і зменшити витрату енергії. Очевидно, що збільшення ПТР може також бути наслідком часткової деградації ПЛА під час одержання філаментів методом екструзії.

Для визначення технологічності, а також оцінки взаємодії між полілактидом і наповнювачами та взаємозв'язки між структурою та властивостями в розроблених модифікованих полілактидних композитів досліджено реологічні властивості за допомогою побудови реологічних кривих у в'язкотекучому стані за різних температур.

Одними з найважливіших властивостей полімерних матеріалів, які значною мірою визначають особливості їх перероблення у вироби є реологічні характеристики. У цей же час, дослідження таких реологічних властивостей, як енергія активації в'язкої течії та індекс течії дозволяють прогнозувати і морфологічні особливості та закономірності фізико-хімічних взаємодій між компонентами системи композиційних матеріалів, що, в свою чергу, впливатиме і на експлуатаційні властивості виробів на їх основі.

Реологічні властивості необхідні для вибору технологічних параметрів переробки модифікованих матеріалів, зокрема і 3Д друком. Тому важливо

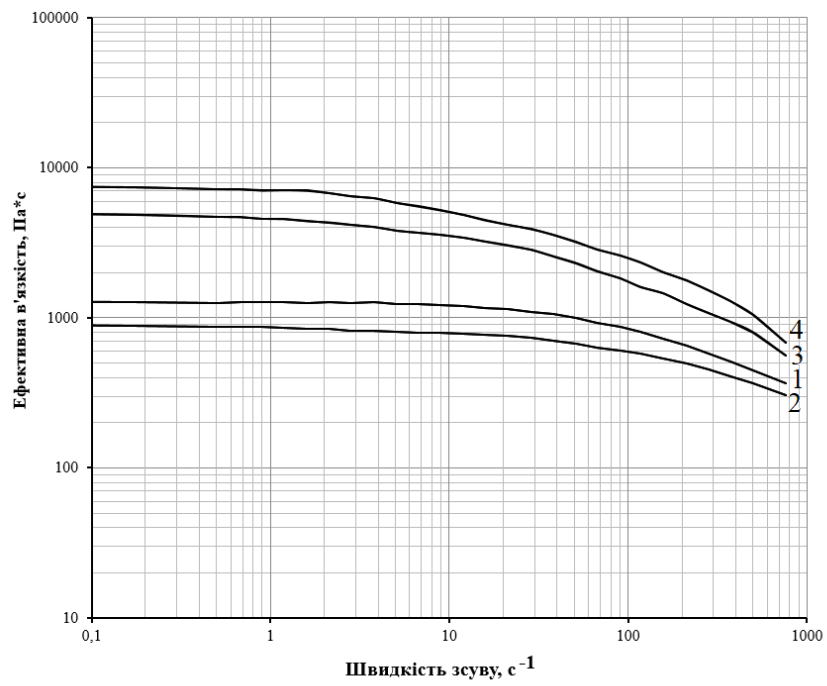
визначити ці характеристики для досліджуваних матеріалів, оскільки певні співвідношення компонентів будуть по-різному впливати на реологічні властивості композиту в цілому та умови їх переробки.

Реологічні властивості полілактидних матеріалів з різним вмістом компонентів було охарактеризовано методом капілярної віскозиметрії з врахуванням входових ефектів та представлено у вигляді кривих течії розтопів. Дослідження проводились за температур 463 та 493 К, що відповідають температурному інтервалу перероблення полілактиду 3Д друком.

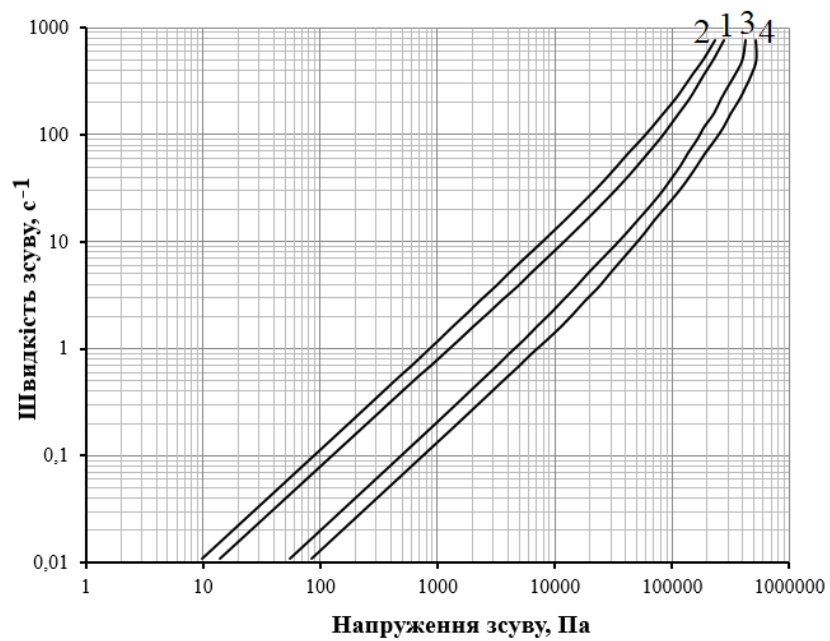
Криві течії розтопів матеріалів на основі полілактиду за температури 493 К наведені на рис 3.2.

На підставі дослідження реологічних властивостей ПЛА встановлено, що у досліджуваному інтервалі швидкостей зсуву значення його ефективної в'язкості не є сталим, і дещо зменшуються за високих швидкостях зсуву. Це свідчить про виникнення аномалії в'язкості при зростанні швидкості зсуву. Після введення ЕСО ефективна в'язкість ПЛА зменшується і за однакових напруженнях зсуву зростає градієнт швидкості. Очевидно в даних системах, ЕСО працює як пластифікатор зменшуючи взаємодію макромолекул ПЛА між собою полегшуючи їх рух в напрямку течії. Слід відзначити, що аномалія в'язкості проявляється в більшій мірі за швидкостей зсуву більших за 50 c^{-1} . Зростання текучості розтопів ПЛА та зменшення їх ефективної в'язкості спостерігається в усій досліджуваній області температур.

Найбільш ймовірно, що функційні групи ЕСО здатні до формування водневих зв'язків між цими групами та сегментами макромолекул полілактиду, що призводить до руйнування упорядкованої флуктуаційної сітки, характерної для розтопу ПЛА.



а



б

Рис. 3.2. Ефективна в'язкість (а) та криві течії (б) полілактидних композитів за 493 К. Склад композитів, % мас.:

- 1 – вихідний ПЛА -100; 2 – ПЛА -85, ЕСО -10, крейда 5;
- 3 - ПЛА -75, ЕСО -10, крейда 5, крохмаль 10;
- 4 - ПЛА -45, ЕСО -15, крейда 15, крохмаль 25.

На рис. 3.3 зображено залежність в'язкості розтопу модифікованого ПЛА від напруження зсуву за температури 493 К.

Відомо [157], що нативний крохмаль може перебувати у вигляді мікрогранул, що можуть орієнтуватися або деформуватися в напрямку потоку, особливо за високих значень швидкостей зсуву, що проявляється для досліджуваних систем за значень 100 c^{-1} . Водночас, більш вираженим цей ефект спостерігається за нижчих температур. Крохмаль та ПЛА не повністю технологічні сумісні через свою гідрофобно/гідрофільну природу, через що у досліджуваних системах, очевидно, можуть утворюватися окремі фази і за високих напруженнях зсуву межі фаз можуть деформуватися.

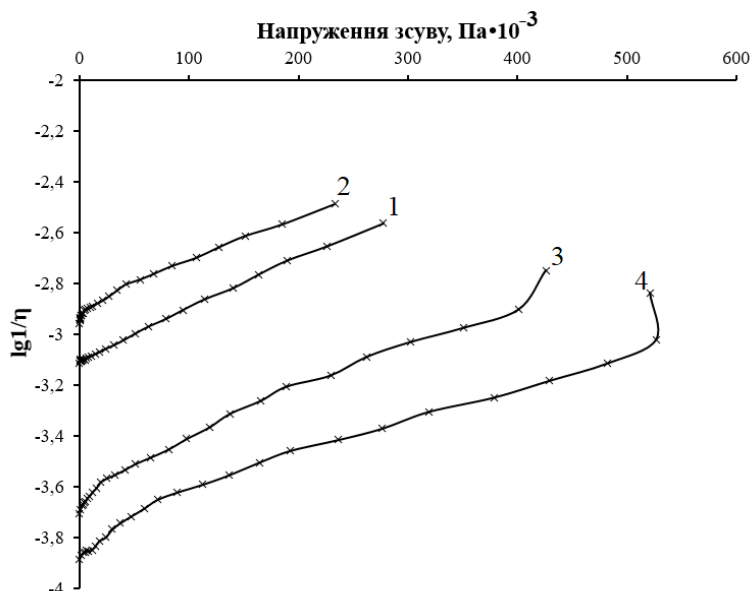


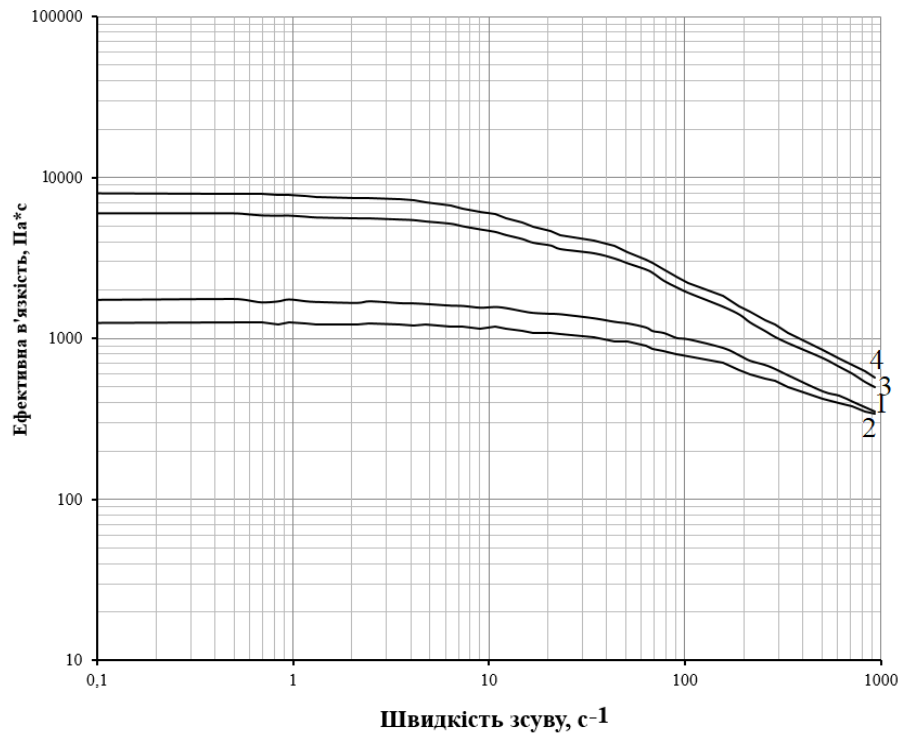
Рис.3.3. Залежність в'язкості розтопу модифікованого ПЛА від напруження зсуву за 493 К. Склад композитів, % мас.:

1 – вихідний ПЛА -100; 2 – ПЛА -85, ЕСО -10, крейда -5;

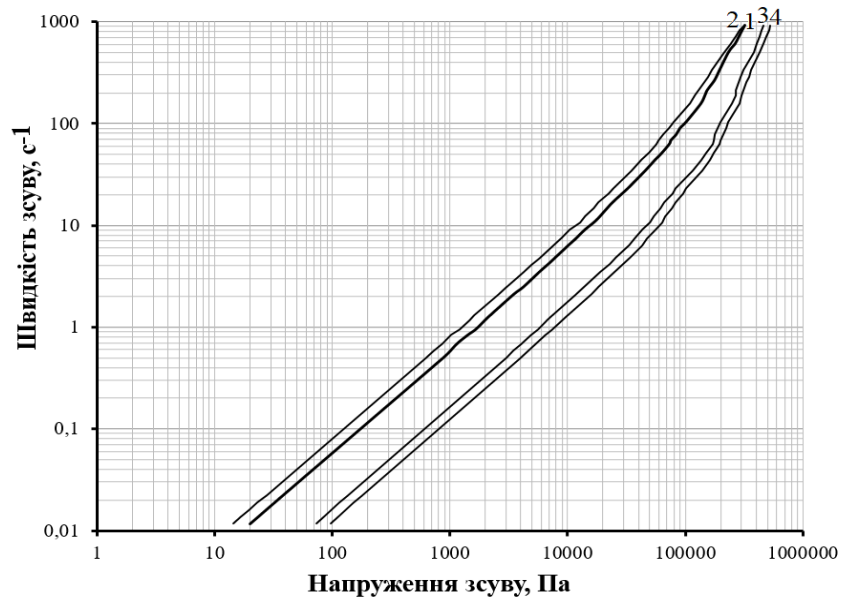
3 - ПЛА -75, ЕСО -10, крейда -5, крохмаль -10;

4 - ПЛА -45, ЕСО -15, крейда -15, крохмаль -25.

На рис. 3.4 наведено криві течії полілактидних композитів за 463 К.



а



б

Рис. 3.4. Ефективна в'язкість (а) та криві течії (б) полілактидних композитів за 463 К.

Склад композитів, % мас.: 1 – вихідний ПЛА -100;
 2 – ПЛА -85, ЕСО -10, крейда -5; 3 - ПЛА -75, ЕСО -10, крейда -5, крохмаль -10;
 4 - ПЛА - 45, ЕСО -15, крейда -15, крохмаль-25.

Вплив інертного наповнювача - крейди на досліджувані системи проявляється в зростанні в'язкості через збільшення опору руху полімерних ланцюгів, водночас частинки крейди створюють перешкоди для течії, підвищуючи ефективну в'язкість, особливо за високих концентрацій. У цей же час, за високих значень швидкостей зсуву крейда може у деякій мірі руйнувати флуктуаційну полімерну сітку.

На рис.3.5 зображено залежність в'язкості розтопу модифікованого ПЛА від напруження зсуву за 463 К.

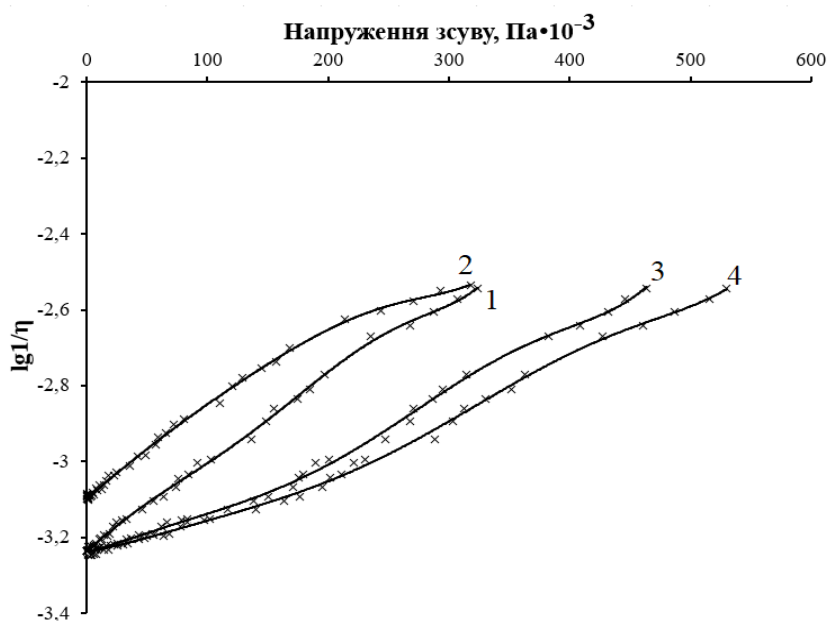


Рис. 3.5. Залежність в'язкості розтопу модифікованого ПЛА від напруження зсуву за 463 К. Склад композитів, % мас.:

1 – вихідний ПЛА -100; 2 – ПЛА -85, ЕСО -10, крейда -5;

3 - ПЛА -75, ЕСО -10, крейда -5, крохмаль -10;

4 - ПЛА -45, ЕСО -15, крейда -15, крохмаль -25.

За результатами реологічних досліджень розраховані значення індексу течії та енергії активації. Результати наведені в табл. 3.2. Під час переробки полімерів енергія активації визначає, наскільки в'язкість розплаву полімеру чутлива до змін температури. Він визначається як енергетичний бар'єр, подолання

якого є необхідною умовою перебігу реакцій або фізових переходів. Чим більша енергія активації, тим більше змінюється швидкість процесу за тої самої зміни температури. Величина індексу течії n дозволяє оцінити ступінь розвитку аномалії в'язкості досліджуваних сумішей.

Таблиця 3.2

Вплив температури та компонентного складу на значення індексу течії n та уявну енергію активації в'язкої течії E_a ПЛА матеріалів

Склад композиту	Індекс течії n за 493 К	Індекс течії n за 463 К	Енергія активації в'язкої течії, кДж/моль
I	0,89	0,87	16,9
II	0,90	0,89	24,1
IV	0,79	0,78	16,6
VI	0,77	0,77	7,6

У досліджуваному діапазоні напружень зсуву невеликі значення енергії активації можуть свідчити про зменшення міжмолекулярних бар'єрів через деформацію структури рідини. Значення індексу течії не залежать від температури. Введення CaCO_3 і ЕСО підвищує енергію активації, роблячи полімер більш чутливим до температурних коливань, ймовірно, завдяки взаємодії між компонентами всередині матриці. Додавання крохмалю має протилежний ефект, зменшуючи енергію активації та індекс течії незалежно від температури; це свідчить про те, що крохмаль регулює структуру композиту та послаблює дію інших добавок. Збільшення вмісту добавок призводить до ще більшого зменшення енергії активації, що вказує на те, що більша кількість наповнювачів і пластифікатора створює стабільнішу внутрішню структуру, що призводить до змін в'язкості, на яку менше впливають коливання температури.

Дослідження модифікованих ПЛА композитів підкреслює вплив пластифікаторів і наповнювачів на реологічні властивості. ЕСО покращує течію

розплаву, зменшуючи макромолекулярні взаємодії, тоді як крохмаль збільшує в'язкість, обмежуючи рухливість ланцюга ПЛА.

На підставі досліджень капілярної віскозиметрії встановлено зниження в'язкості з додаванням ЕСО через водневі зв'язки, порушуючи міжмолекулярні взаємодії. Ці результати підтверджують, що регулювання співвідношення пластифікатора та наповнювача дозволяє впливати на реологічні властивості для оптимізації продуктивності 3Д друку.

3.2. Вплив природи модифікатора і його концентрації на сорбційні властивості полілактиду

Функціональні властивості залежно від природи крохмалю для конкретних застосувань, а, отже, його якість визначаються головним чином фізико-хімічними властивостями. До них належать його здатність до водопоглинання, температура желювання, здатність до набрякання, розчинність та ретроградація. Крохмаль потребує сушіння в умовах, які не матимуть негативного впливу на ці властивості, оскільки це може призвести до погіршення його здатності до перероблення. Для підбору оптимальних параметрів сушіння і розуміння кінетики цього процесу, а також фізико-хімічних змін, проведено аналіз процесу сушіння зразків нативного картопляного крохмалю за температури 353 К. Кінетику сушіння картопляного крохмалю зображено на рис. 3.6.

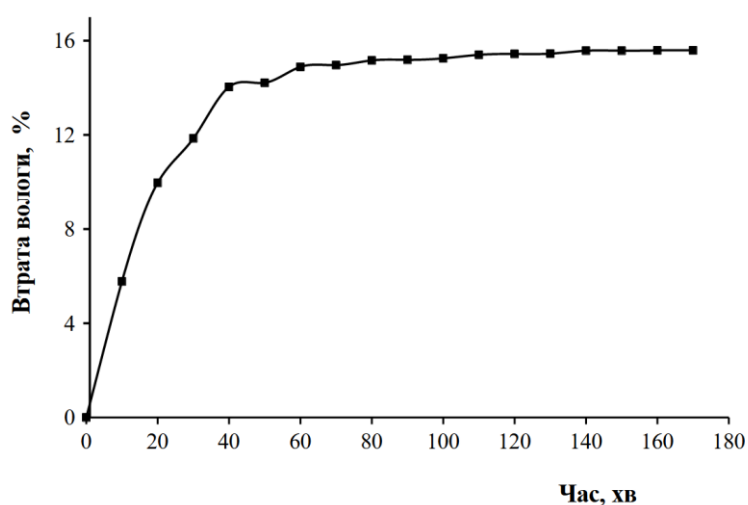


Рис. 3.6. Кінетика сушіння картопляного крохмалю

На рисунку (3.6) зображено закономірність втрати вологи вихідним крохмалем з часом в процесі сушіння. На першій стадії спостерігається інтенсивне зменшення вмісту вологи ($\approx 13\%$ мас.) впродовж перших 40 хвилин. Після закінчення початкової фази сушіння крохмалю сповільнюється, ймовірно, через те, що вміст адсорбованої вологи наближається до точки рівноваги. Приблизно через 40-60 хвилин процес втрати вологи виходить на плато і досягає рівноважного вмісту вологи.

Окрім сушіння крохмалю велике значення має також процес сушіння полілактидних гранул. Згідно попередніх досліджень, присутність навіть невеликої кількості вологи в матеріалі призводить до процесу гідролізу макромолекул ПЛА у розплаві, зменшуючи його молекулярну масу, що у свою чергу погіршує його експлуатаційні властивості. Тому, рекомендовано ретельно висушувати ПЛА безпосередньо перед переробленням. Встановлено, що присутність води також може впливати на в'язкість розплаву та швидкість кристалізації, що ускладнює переробку ПЛА в якісний кінцевий продукт. Кристалізація полілактиду полегшує висушування, оскільки некристалізований ПЛА злипається за температури склування 333 К, коли аморфна частина гранул розм'якшується. Згідно рекомендації виробника [135] ПЛА необхідно висушувати до рівня вологи 0,025% і підтримувати на цьому рівні, щоб мінімізувати гідроліз під час перероблення. Цей крок необхідний для контролю втрати відносної в'язкості розплаву, яка має бути менше 0,1. Частково кристалічний ПЛА слід сушити за 338–363 К. Вищі температури сушіння можуть призвести до розм'якшення полімеру у сушарці, а за нижчих температур суттєво зростає час сушіння. Після сушіння полілактидні гранули не повинні піддаватися впливу атмосферних умов. У зв'язку з цим, запропоновано зберігати їх в герметично закритій ємності до наступного використання. Криві сушіння для частково кристалічного гранульованого ПЛА показані на рис.3.7.

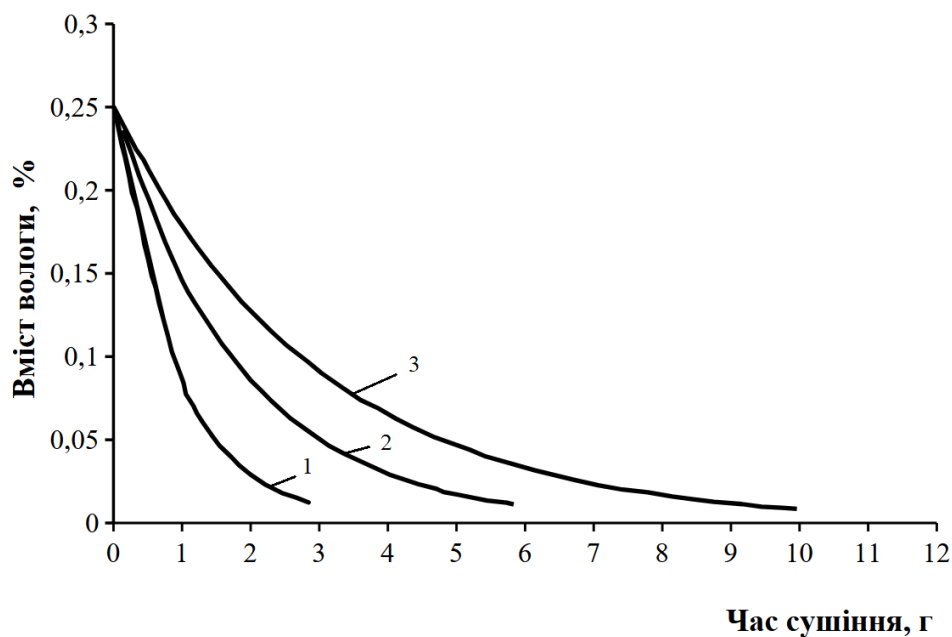


Рис.3.7. Криві сушіння для вихідного полілактиду за різних температур
1 – 373 К; 2 – 353 К; 3 – 333 К.

Для встановлення впливу вмісту наповнювачів – крохмалю та карбонату кальцію на закономірності водопоглинання були проведені дослідження із встановлення впливу середовища на вміст води в отриманих полілактидних матеріалів. Дослідження проводилися за температур 276 К та 293 К водного середовища. Результати кінетичних залежностей водопоглинання полілактиду залежно від вмісту додатків наведені на рис. 3.8.

Водопоглинання полілактидних матеріалів відбувається поетапно. На першому етапі, протягом перших 50 годин перебування у водному середовищі, спостерігається висока швидкість поглинання води, після чого процес поступово уповільнюється, досягаючи рівноважного стану. Варто зазначити, що введення крохмалю до складу полілактиду сприяє прискоренню водопоглинання на початковій стадії, що, ймовірно, зумовлено послабленням полімерної структури та формуванням перехідних адсорбційних шарів на поверхні частинок наповнювача [158].

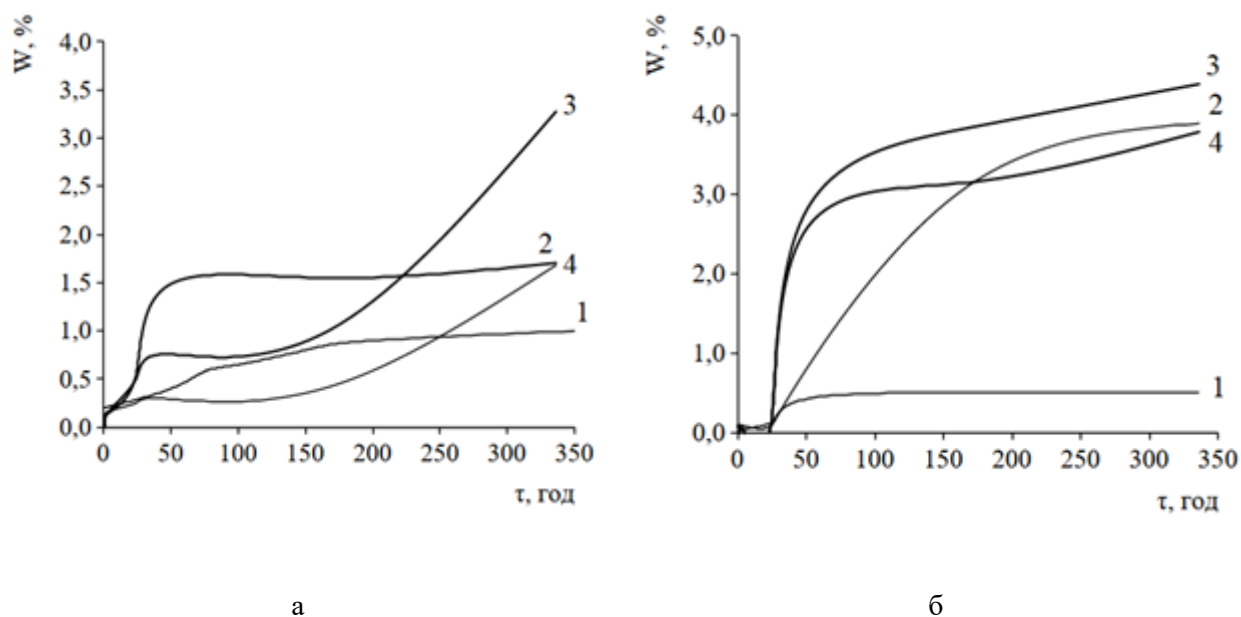


Рис. 3.8. Залежність водопоглинання полілактидних матеріалів від часу.

Вміст композитів, % мас:

1 – ПЛА - 100; 2 – ПЛА – 94, ЕСО – 1, крейда – 5;

3 – ПЛА – 75, ЕСО – 10, крейда – 5, крохмаль – 10 ;

4 – ПЛА – 65, ЕСО – 12, крейда – 3, крохмаль – 20.

Температура водного середовища: а – 276 К, б – 293 К.

На початковому етапі ступінь набрякання гідрофобних полімерів прямо пропорційний вмісту добавок у їхньому складі. Крім того, підвищення температури води сприяє швидшому досягненню рівноважного рівня водопоглинання. Однак, за тривалого перебування полілактидного матеріалу у водному середовищі відзначається незначне збільшення поглинання води, що пояснюється її пластифікуючим впливом, який зумовлює підвищення гнучкості та полегшення орієнтації макромолекул ПЛА.

Водночас для більшості гідрофільних полімерів при їх тривалому контакті з водою на кінетичних кривих водопоглинання формується максимум, що відображає процес переходу полімеру в рідку фазу [159].

Встановлено вплив температури водного середовища та компонентного складу на значення рівноважного водопоглинання (табл.3.3).

Таблиця 3.3

Рівноважне водопоглинання композитів на основі ПЛА за різних температур

Склад композитів, % мас.				Рівноважне водопоглинання, W_m , %	
ПЛА	ЕСО	Крейда	Крохмаль	276 К	293 К
100	-	-	-	0,87	0,91
94	1	5	-	1,68	3,94
70	10	10	10	3,36	4,42
65	12	3	20	1,70	3,82

На основі проведених досліджень встановлено, що максимальне водопоглинання полілактидних матеріалів залишається низьким (в межах 3,3–4,4 % мас.). Інтенсивність поглинання води полілактидними зразками була вищою на початкових етапах досліджень, але поступово зменшувалася до досягнення насичення матеріалу, що відповідає класичному механізму дифузії.

Температурний чинник також суттєво впливає на водопоглинання полілактидних матеріалів. Із підвищенням температури спостерігається збільшення швидкості дифузії води через матеріал, що пояснюється зростанням рухливості макромолекул полілактиду. Це сприяє утворенню міжмолекулярних «пустот», які забезпечують шляхи для проникнення молекул води. Унаслідок збільшення кількості та розмірів таких «пустот» відзначається підвищення максимального рівня водопоглинання полілактидних матеріалів.

Згідно отриманих результатів можна зробити припущення, що формування перехідних адсорбційних шарів на межі взаємодії крохмаль-полілактид, що обумовлено виникненням водневих зв'язків. Ці зв'язки сприяють дифузійним процесам переносу води в полілактидний композит.

На основі експериментальних даних кінетики водопоглинання були визначені коефіцієнти дифузії води в розроблених полілактидних матеріалах, залежно від температури та концентрації крохмалю (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Коефіцієнт дифузії води в матеріалах на основі ПЛА за різних температур

Склад композитів, % мас.				Коефіцієнт дифузії, D , (10^{-12}), m^2/s		Енергія активації, E_a кДж/моль
ПЛА	ЕСО	Крейда	Крохмаль	276 К	293 К	
100	-	-	-	2,45	3,01	6,3
94	1	5	-	1,43	1,63	10,2
70	10	10	10	3,52	3,78	3,1
65	12	3	20	3,40	3,61	3,5

Масоперенесення води в непористих полімерних матеріалах, які характеризуються відсутністю пористості з точки зору кінетичних і сорбційних властивостей, має дві ключові особливості. Перша особливість полягає в тому, що дифузія молекул води в матеріалі, що включає аморфну і кристалічну фази з різними дифузійними характеристиками, відбувається переважно через аморфну частину полімеру. Водночас вплив дифузійної провідності кристалітів можна знехтувати. Ще однією особливістю є те, що молекули води проникають через динамічні «порожнини» у полімерній матриці, які утворюються і зникають у результаті теплового руху сегментів макромолекул. Цей процес є статистично детермінованим і залежить від законів ймовірності. На дифузію суттєво впливає природа добавок до полімеру [160,161].

Відзначено значне зниження коефіцієнта дифузії у полілактиді після введення ЕСО та кальцію карбонату. Молекули ЕСО, завдяки своїй гідрофобності, частково перешкоджають проникненню води.

У цей же час, додавання крохмалю, який має гідрофільні властивості, значно збільшує коефіцієнт дифузії води. Ймовірно, молекули крохмалю виступають центрами адсорбції, полегшуючи проникнення води у глиб полімеру. У розроблених композитах можливе формування перехідних адсорбційних шарів типу крохмаль-ПЛА, які сприяють переміщенню молекул води на межі розділу фаз.

Крім того, встановлено, що коефіцієнт дифузії зростає зі збільшенням температури водного середовища, незалежно від складу добавок.

На основі експериментальних результатів було розраховано енергію активації процесу дифузійного водопоглинання ПЛА (табл. 3.3). Виявлено, що додавання крохмалю знижує енергію активації процесу водопоглинання. Подібна тенденція зумовлена, насамперед, послабленням структурної цілісності ПЛА під впливом органічного наповнювача та гідрофільними характеристиками крохмалю. Водночас, збільшення значень E_a для композиту з ЕСО та кальцію карбонатом свідчить про необхідність додаткових енергетичних затрат для молекул води з метою дифузії в полімерну матрицю, що зумовлено бар'єрним ефектом частинок карбонату кальцію, гідрофобністю молекул ЕСО та наявністю кристалічних областей ПЛА.

Для підтвердження отриманих результатів проведено дослідження кінетики сушіння отриманих композитів за 353 К (рис.3.9).

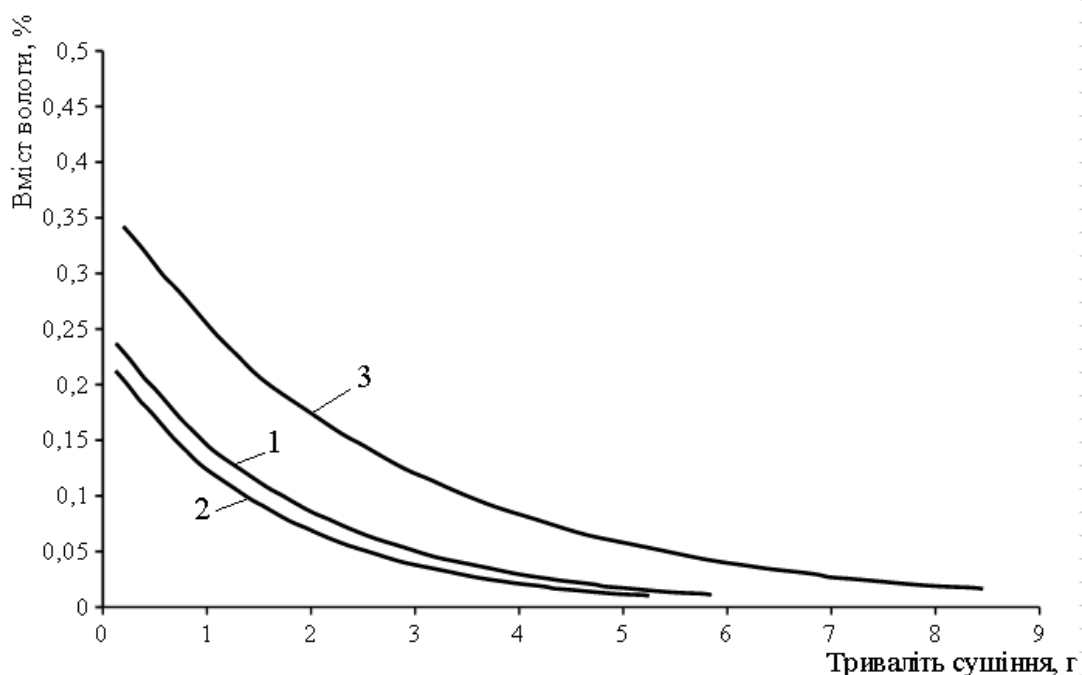


Рис.3.9. Кінетика сушіння полілактидних композитів.

Склад композитів %, мас.:

1 – ПЛА - 100 К; 2 – ПЛА – 94, ЕСО – 1, крейда - 5;

3 – ПЛА – 94, ЕСО – 12, крейда - 3, крохмаль - 20.

Встановлено, що додавання навіть невеликої кількості ЕСО знижує вміст вологи композиту і прискорює процес сушіння. У цей же час, крохмаль призводить до суттєвого підвищення вмісту вологи, що в насамперед пояснюється його гідрофільний природою.

Отримані результати підкреслюють вплив ЕСО та крохмалю на водопоглинання розроблених композитів. Крім того відзначено раціональні параметри сушіння крохмалю та полілактиду для подальшого формування композитів.

3.3. Закономірності впливу температури на технологічні властивості крохмальвмісних полілактидних матеріалів

Визначення впливу температури та вмісту наповнювачів полілактидних композитів на температурні переходи і діапазони фізичних станів оцінювали за допомогою термомеханічних кривих. Вони характеризують деформацію полімеру, що відбувається з часом за різних температур за певних статичних навантажень. Аналіз кривої дозволяє визначити температурні інтервали переходів фізичних станів полімерів для оптимального вибору параметрів експлуатації [162].

Результати термомеханічних досліджень полілактидних крохмальвмісних композитів наведені на рис. 3.10.

На підставі експериментальних даних було виявлено чіткі термомеханічні переходи досліджуваних композитів. Встановлено що зі збільшенням вмісту пластифікатора ЕСО до 10% мас., наповнювачів крейди до 5% і крохмалю до 10% мас. відбуваються незначні зміни в характері термомеханічних залежностей. Композит II характеризується більш раннім початком деформації порівняно з чистим ПЛА. Чітко виражена область плато між 253 К і 453 К, яка вказує на досягнення вискоеластичного стану, де матеріал зберігає структурну цілісність, та піддається значним зворотнім деформаціям

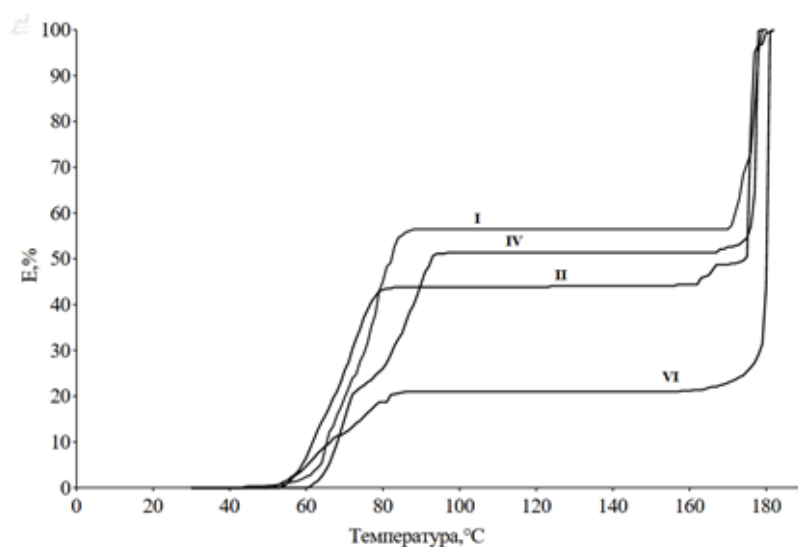


Рис. 3.10. Термомеханічні криві крохмаль-полілактидних композитів.

Склад композитів, % мас.:

I - ПЛА -100; II - ПЛА -85, ЕСО -1, крейда - 5;

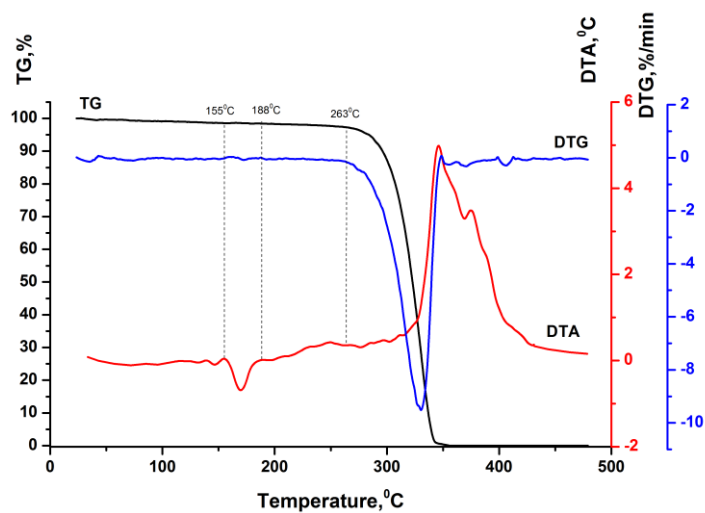
IV- ПЛА -75, ЕСО -10, крейда - 5, крохмаль - 10;

VI - ПЛА -45, ЕСО -15, крейда – 15, крохмаль - 25.

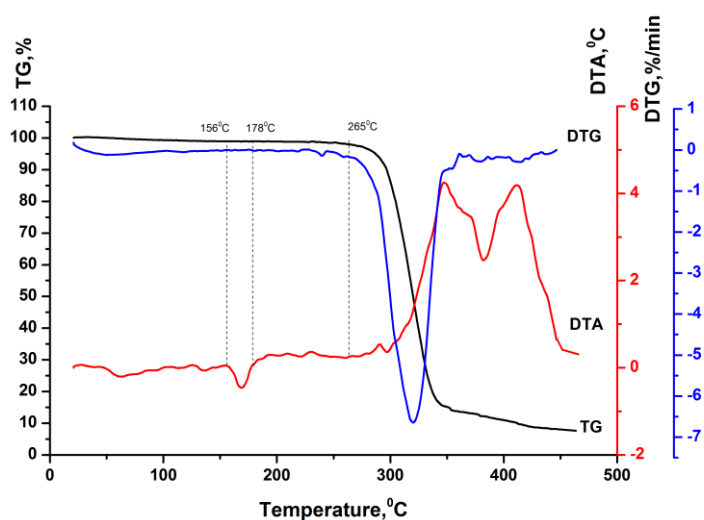
. Така залежність вказує на здатність матеріалу витримувати помірні теплові навантаження без істотних змін у його механічних властивостях. За температури вище 453 К відбувається перехід зразка II у в'язкотекучий стан.

З подальшим збільшенням вмісту пластифікатора та кальцію карбонату до 15% і крохмалю до 25% деформація в діапазоні температур від 333 К до 453 К суттєво зменшується. Очевидно, така мінімальна деформація за помірних теплових навантажень спричинена формуванням щільної флуктуаційної сітки за участю полілактидних і крохмальних макромолекул та дрібнодисперсним кальцію карбонату. Можливість регулювання властивостей матеріалу вмістом пластифікатора і наповнювачів дозволяє вдосконалити полілактидні композити і адаптувати їх до конкретних конкретних вимог, зокрема в 3Д друці.

Для підтвердження особливостей впливу модифікаторів на термічну стійкість крохмаль-полілактидних композитів були проведені термогравіметричний та диференціальний термічний аналіз (рис. 3.11).

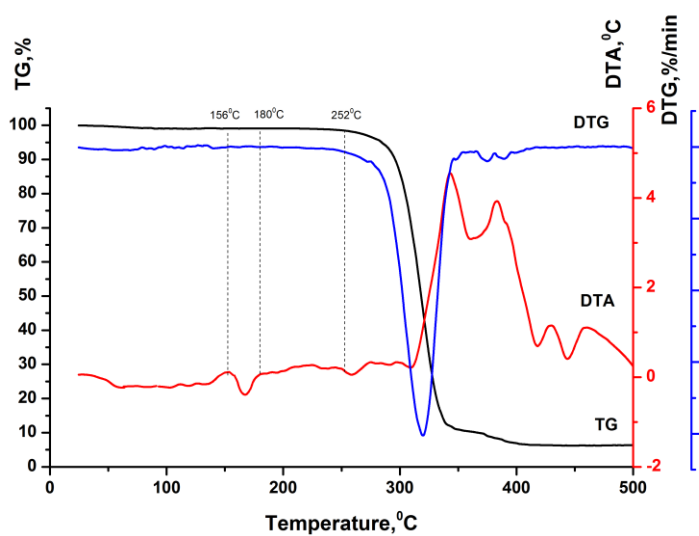


1



2

Рис. 3.11.



3

Термогравіметричний і
диференціальний термічний
аналіз полілактидних
композитів.

Склад композиту, % мас.

1 - ПЛА -100; 2 - ПЛА -85,

ЕСО - 10, крейда - 5;

3 - ПЛА - 45, ЕСО - 15,

крейда – 15, крохмаль - 25.

Виявлено, що стадія I втрати маси до 155 °С для всіх зразків, яка супроводжується неглибоким ендотермічним ефектом на кривій ДТА відповідає виділенню летких компонентів та води з крохмалю. Відзначається також, що в області даних температур відбувається процес розм'якшення полімеру з неглибоким ендотермічним ефектом на кривій ДТА. Втрата маси складає до 1,5%.

Поява ендотермічного ефекту в області температур 155-188° С на кривих ДТА для всіх композитів, яка не супроводжується втратою маси зразків, очевидно, відповідає процесу плавлення полімеру. У цей же час, для композиту на основі полілактиду модифікованого ЕСО (зразок 2) даний ефект проявляється в області 156-176 °С, що, очевидно, пов'язано із пластифікуючим ефектом епоксидованої соєвої оливи, і збільшенням молекулярної та сегментальної рухливості макромолекул ПЛА.

Слід відзначити, що додавання крохмалю до полілактиду призводить до зміщення верхньої температурної точки плавлення до температури 180° С (рис. 3.12)

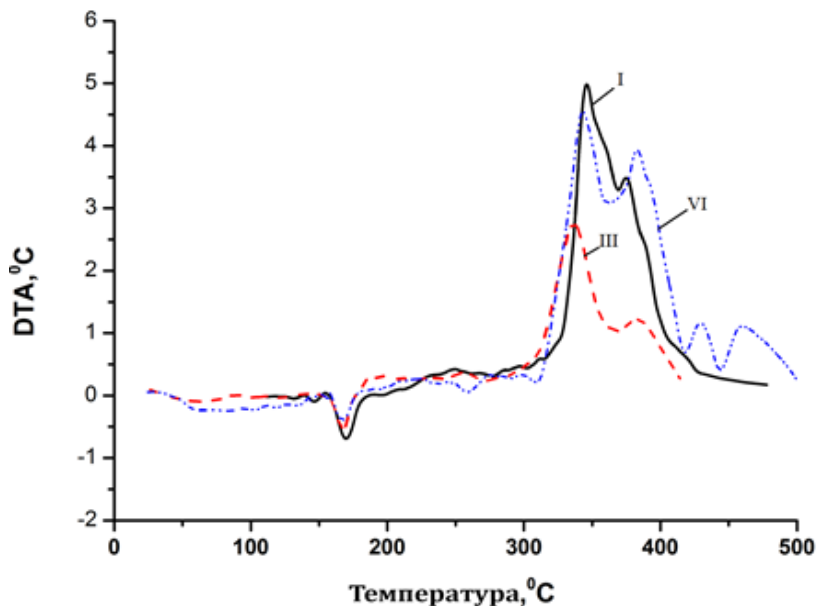


Рис. 3.12. Криві ДТА для полілактидних композитів.

Склад композиту, % мас.

I - ПЛА -100; III - ПЛА -85, ЕСО -10, крейда - 5;

VI - ПЛА -45, ЕСО -15, крейда – 15, крохмаль - 25.

Із зменшенням вмісту полілактиду в розроблених композитах величина теплового ефекту плавлення, закономірно, зменшується. Водночас вміст в композитах ЕСО призводить до зменшення термічної стійкості композитів, зокрема глибокі деструктивні процеси починають розвиватися вже за температури 242°C (рис. 3.13).

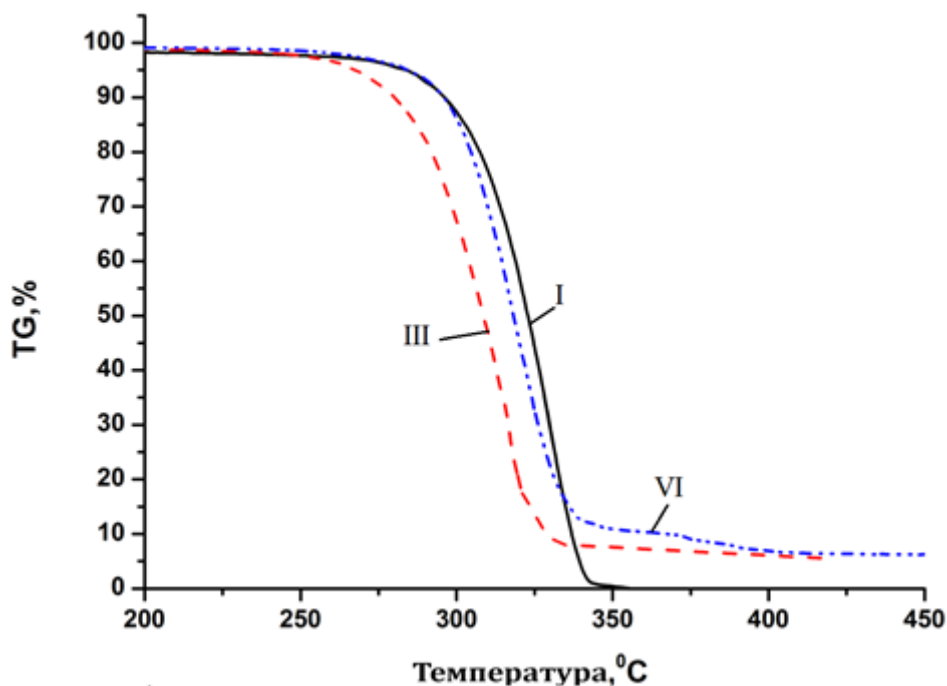


Рис.3.13. Криві ДТГ для полілактидних композитів.

Склад композиту, % мас.

I - ПЛА -100; III - ПЛА -85, ЕСО -10, крейда - 5;

VI - ПЛА -45, ЕСО -15, крейда – 15, крохмаль - 25.

Водночас, крохмаль в полілактидних композитах сприяє зростанню термічної стійкості та зміщенню інтервалу інтенсивної втрати маси зразків в область вищих температур, що, очевидно, пов'язано із утворенням проміжних продуктів під час взаємодії компонентів системи за підвищених температур. Інтенсивна втрата маси композиту IV за температури 252° С. Відзначається також, що екстремум кривої ДТГ для зразків із крохмалем знаходиться в діапазоні 300-320° С відповідно (рис 3.14).

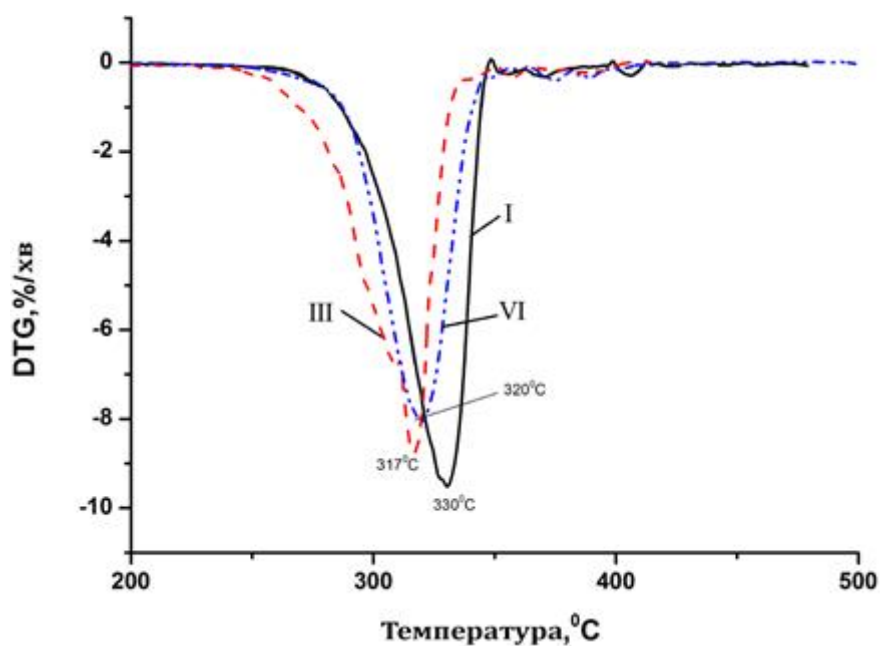


Рис. 3.14. Криві відносної втрати маси для полілактидних композитів.

Склад композиту, % мас.

I - ПЛА -100; III - ПЛА -85, ЕСО -10, крейда - 5;

VI - ПЛА -45, ЕСО -15, крейда – 15, крохмаль - 25.

Незначна втрата маси вихідного полілактиду (1,15%) в області температур 186-263 на III стадії термолізу, яка також супроводжується відхиленням каналу ДТА, відповідає проходженню початкових деструктивних процесів. Для модифікованих матеріалів III стадія термолізу композитів теж характеризується незначною втратою маси до 1,1% із екзотермічним ефектом порівняно з вихідним полілактидом, що зумовлено розкриттям оксациклопропанових циклів епоксидованої соєвої оливи. Це, очевидно, також буде сприяти проходженню фізико-хімічних міжмолекулярних взаємодій в досліджуваних системах. Інтенсивна втрата маси вихідного полілактиду в області температур 263-450 °C, яка відповідно супроводжується стрімким екзотермічним ефектом на кривій ДТА, відповідає проходженню глибоких деструктивних процесів із виділенням первинних продуктів деструкції - мономерного лактиду, оксиду вуглецю та діоксид вуглецю, легких вуглеводнів - метану, етану та інші та їх доокисненням. Для композитів на основі ПЛА, процес деструкції на глибокій стадії термолізу відбувається подібно: крохмаль та ЕСО деструктують з

виділенням декстринів, мальтози і глюкози, які окиснюються до летких сполук, води та вуглекислого газу.

Таким чином, результати вказують на те, що включення крохмалю та кальцію карбонату позитивно впливає на теплові властивості розроблених полілактиду композитів. Також, введення ЕСО ефективно покращує сумісність між наповнювачами та полімерною матрицею. За допомогою термомеханічного аналізу визначено виражену високоеластичну область в діапазоні 343–453 К, тоді як ДТА вказує на те, що початок процесів деградації відбувається вище 513 К. Ці результати підтверджують, що розроблені композити придатні для переробки такими технологіями, як лиття під тиском, екструзією, термоформуванням і FDM 3Д друком.

3.4. Розроблення принципової технологічної схеми одержання філаменту для FDM 3Д друку на основі модифікованих полілактидних матеріалів

На підставі проведених досліджень запропоновано технологічні особливості одержання полілактидних композитів. На першій стадії відбувається підготовка сировини, що включає висушування дрібнодисперсних компонентів, а саме полілактидних гранул, картопляного крохмалю та кальцію карбонату. Процес здійснюється з використанням сушарок марки VS-25SC за 453K протягом 4-х годин для ПЛА та 2-х годин для дрібнодисперсних наповнювачів.

Наступна стадія включає послідовне змішування компонентів з пластифікатором. Наявність пластифікатора є важливою оскільки несумісність з ПЛА і схильність крохмальних гранул підвищувати крихкість перешкоджають створенню композиційного філаменту придатного для 3Д друку. В даному дослідженні епоксидована соєва олива використовується не тільки як пластифікатор, але також діє як компатибілізатор, підвищуючи загальну сумісність між ПЛА і крохмалем.

У ході досліджень виявлено, що оптимальним є змішування частини пластифікатора з полілактидними гранулами для кращої сумісності з наповнювачами. Паралельно цьому крохмаль перемішують з пластифікатором до отримання однорідної композиції. На наступному етапі полілактидні гранули, оброблені ЕСО, змішуються з попередньо одержаною сумішшю крохмалю та ЕСО. На останньому етапі, кальцій карбонат додається до комбінованого матеріалу, завершуючи процес змішування.

Принципова технологічна схема одержання гранул композиції на основі полілактиду наповненого кальцію карбонатом та крохмалем наведена на рис. 3.15.

Полілактид подається з бункера 1 в сушильну камеру 4, для сушіння до досягнення вмісту води 0,025%. З сушильної камери матеріал подається в зону завантаження двошнекового екструдера за допомогою шнекового дозатора 9, що забезпечує постійний і контрольований потік матеріалу.

Поряд з цим, крохмаль і кальцію карбонат окремо подаються з бункерів 2 і 3 відповідно в сушильні шафи 6 і 7. Після висушування ці наповнювачі вводять у змішувач 12, який оснащений зрушувачем, щоб запобігти агломерації частинок крохмалю, забезпечуючи однорідну суміш. Після змішування наповнювачів до суміші додається епоксидована соєва олива. ЕСО подається з бункера 5, проходячи через фільтр 8 для видалення домішок. Комплексна суміш ПЛА і добавок подається в зону завантаження двошнекового екструдера КТЕ-65В 15.

На підставі досліджень встановлено раціональний температурний режим роботи екструдера, а саме 463 К в зоні завантаження, 473 К в зоні пластифікації, 483 К в зоні дозування і 483 К на адаптері. У процесі екструзії підтримка належної температури в різних зонах матеріального циліндра є важливою для обробки полілактиду. Досліджено, що після підвищення температури ПЛА втрачає необхідну в'язкість, що ускладнює формування філаменту з необхідними властивостями. З іншого боку, зниження температури в циліндрі матеріалу збільшує навантаження на привід екструдера, викликаючи локальний перегрів через тертя між неплавким полімером, шнеком і стінками циліндра. Крім того, зниження температури в екструзійній головці може спричинити передчасний перехід ПЛА у вискоеластичний стан усередині головки, що призведе до прилипання матеріалу на дорн. Це прилипання значно збільшує тиск усередині головки та порушує стабільну подачу розплавленого матеріалу. Запропонований температурний режим забезпечує необхідну в'язкість композиції, стабільний потік розплаву і дозволяє сформувати філамент з необхідними характеристиками для наступної обробки 3Д друком.

Екструдер оснащений електродвигуном, редуктором, нагрівачами та зоною дегазації, які відіграють важливу роль у процесі екструзії. Встановлено, що швидкість обертів шнека має підтримуватися на рівні 10 об/хв для забезпечення оптимального змішування розплаву. Нижчі швидкості обертання шнека можуть спричинити термічну деградацію матеріалу. Вищі значення, у свою чергу можуть призвести до зниження в'язкості, що перешкоджає здатності філаменту підтримувати постійний діаметр під час екструзії, а також через недостатню

швидкість охолодження може спричинити деформацію і погіршення властивостей стренги.

У екструдері матеріали ретельно перемішуються, плавляться, пластифікуються і утворюється однорідний розплав. Отриманий філамент виходить з екструдера через екструзійну головку, яка підтримується за температури 493 К. На виході філамент проходить через датчик контролю діаметра 16, який забезпечує постійну товщину філаменту, що становить 1,75 мм. Потім філамент направляється в охолоджуючу ванну 17 через натяжний ролик. В охолоджувальній ванні вода рухається протитоком відносно руху філаменту по замкнутому контуру через блок охолодження. Температура води 353 К. Ванна оснащена валками, на поверхні яких є канавки, призначені для запобігання злипання філаменту. Перевагами такого охолодження є ефективніший контроль температури, рівномірне охолодження, завдяки чому досягається більш гладка поверхня філаменту.

Після процесу охолодження філамент транспортується до намотувального пристрою, швидкість обертів якого становить 10 об/хв і формування котушки філаменту. Перед використанням на FDM 3Д принтері котушки необхідно додатково висушити в сушильній шафі за 353 К протягом 7-8 годин.

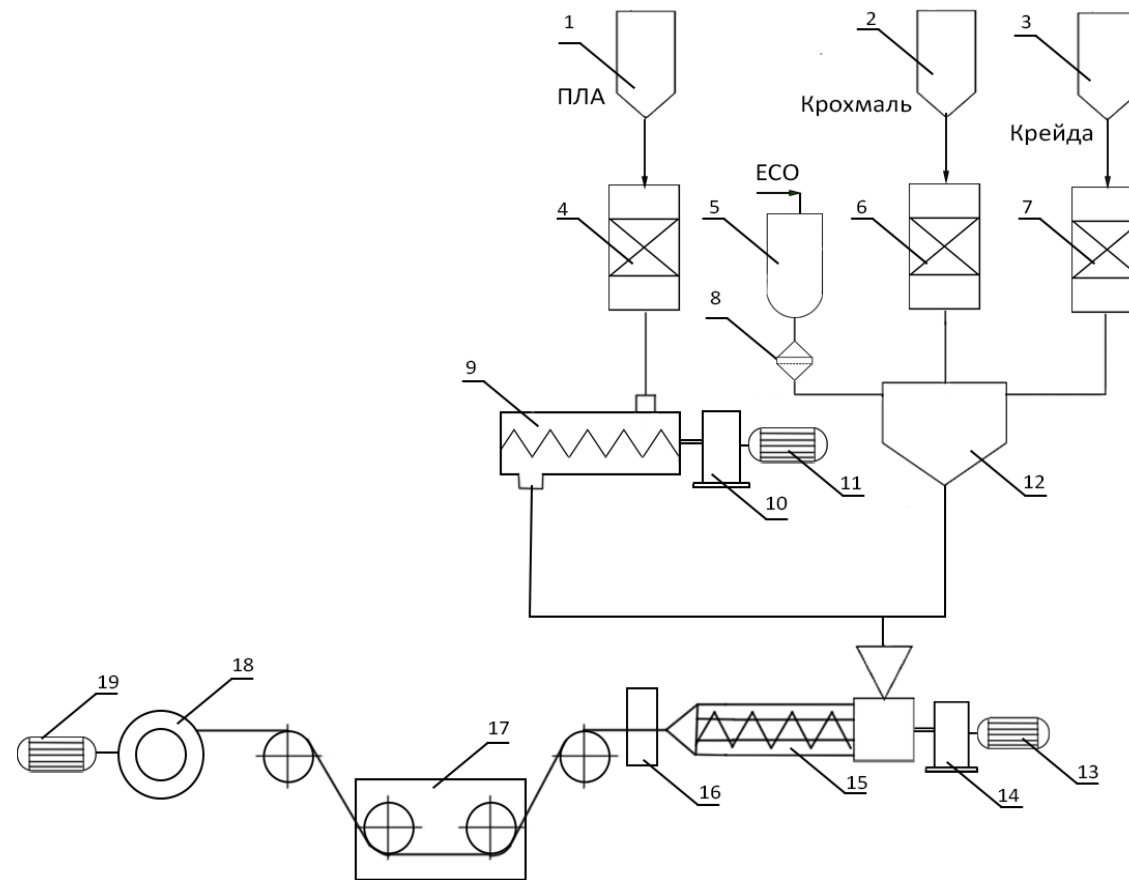


Рис. 3.15. Принципова технологічна схема одержання філаменту полілактидного композиту з водним охолодженням.
 1,2,3,4 – бункер 4,6,7 — сушильна шафа; 8 — фільтр; 9 - шнековий дозатор;
 10,14 - редуктор; 11,13- двигун; 12 - змішувач; 15 — двошнековий екструдер;
 16 - датчик контролю діаметра; 17 - охолоджуюча ванна; 18 — пристрій намотування. 19- привід пристрою намотування

Для проведення процесу за розробленою принциповою технологічною схемою встановлено норми технологічного режиму, які наведені в табл. 3.5

Таблиця 3.5

Норми технологічного режиму

Найменування операції	Тривалість, год.	Температура, К	Тиск, МПа
Сушіння крохмалю	6	333-343	0,01
Сушіння кальцію карбонату	6	333-343	0,01
Сушіння полілактиду	8	353	0,1
Змішування компонентів	0,5	293-298	0,1
Екструзія суміші	0,5	423-453	10
Сушіння філаменту	8	353	0,01

Для виготовлення полілактидного композиту розроблено тимчасовий технологічний регламент (додаток 3).

На спосіб виготовлення полілактидного композиту для використання в 3Д друці отримано патент на корисну модель (UA158730).

Дана схема дає можливість одержати крохмаль-полілактидні композити з різним вмістом наповнювачів та пластифікатора для подальшого використання в FDM 3Д друці.

Отже, на підставі дослідження технологічних властивостей встановлено вплив модифікаторів на реологічні, сорбційні та термічні характеристики розроблених полілактидних композитів. Оцінка реологічних властивостей, зокрема ПТР та кривих течії, показали, що підвищення вмісту наповнювачів та ЕСО значно підвищує текучість розплаву, головним чином завдяки більшому вмісту пластифікатора та перерозподілу взаємодії між компонентами системи. Примітно, що ЕСО ефективно посилює потік, одночасно зменшуючи як в'язкість, так і енергію активації, необхідну для ініціювання потоку.

Аналіз водопоглинання вказує на те, що введення ЕСО та кальцію карбонату в ПЛА значно зменшує швидкість дифузії води завдяки міжфазним

взаємодіям компонентів та гідрофобності пластифікатора. У цей же час, крохмаль помітно підвищує поглинання води через формування адсорбційних ділянок та створення сприятливих умов для руху молекул води на межі розділу полімер-крохмаль.

За допомогою термомеханічного дослідження встановлено температурні переходи композитів, зокрема підтверджено можливість переробки композитів 3Д друком. Для композиту з найбільшим вмістом наповнювачів відзначено менші значення деформації, а також вища температура переходу у в'язкотекучий стан.

Термічний аналіз, включаючи ТГА і ДТА, підтверджує підвищення термостабільності композитів, про що свідчить зсув первинної фази розкладання в бік вищих температур через взаємодію між компонентами системи.

На основі цих комплексних аналізів було розроблено принципову технологічну схему для виробництва філаменту для FDM 3Д друку на основі досліджуваних полілактидних композитів.

Розділ 4. Морфологія та експлуатаційні характеристики крохмаль-полілактидних композитів та 3Д виробів на їх основі

Встановлені технологічні закономірності одержання модифікованих крохмаль-полілактидних композитів дають можливості ціленаправленого регулювання властивостей та структури одержаних матеріалів.

Для встановлення впливу наповнювачів та ЕСО на морфологію та експлуатаційні властивості досліджено міцнісні, деформаційні та теплофізичні властивості розроблених композитів. За допомогою FDM технології виготовлено 3Д друковані вироби на основі розроблених композитів. Досліджено фізико-механічні та теплофізичні властивості друкованих виробів. Крім цього визначено раціональні параметри FDM 3Д друку для створення виробів.

4.1. Морфологічні особливості полілактидних крохмальвмісних матеріалів

Для встановлення можливих змін у надмолекулярній структурі полілактиду, а також встановлення характеру міжмолекулярних взаємодій між функційними групами компонентів системи були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження рис.4.1.а також наведені довжини хвиль поглинань зв'язків полілактидних композитів в табл.4.1

Таблиця 4.1

Характерні довжини хвиль поглинань зв'язків полілактидних композитів

№	Довжина хвилі поглинання, см ⁻¹			
	Тип коливань зв'язку			
	$\nu_{as.v}$ -C=O	ν_{def} -C=C-	$\nu_{as.v}$ -C-O-C-	ν_{def} C-H
1	1746	1043	1180,1128,1081	1452, 1382
2	1750	1039	1181,1130,1084	1450, 1384
3	1748	1042	1180,1128,1080	1454, 1383

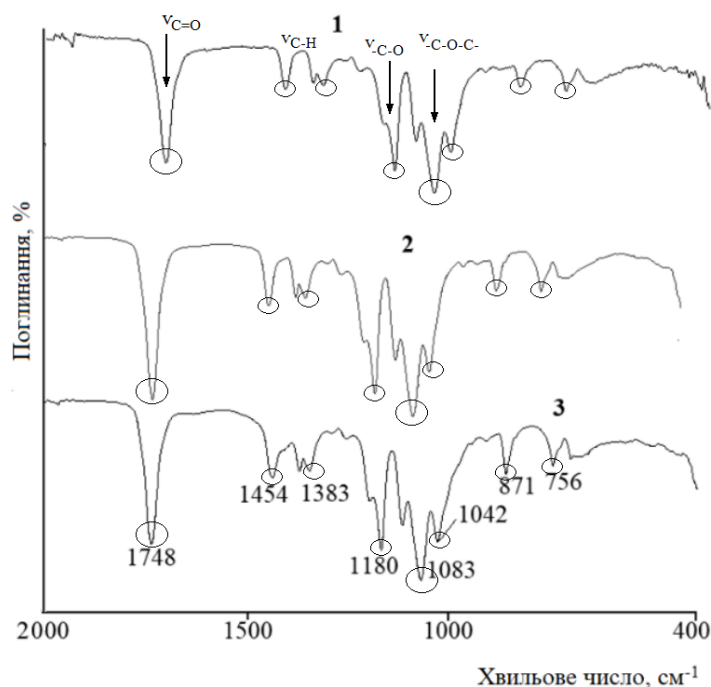


Рис. 4.1. ІЧ-спектри полілактиду та композитів на його основі.

Склад композитів, % мас:

1 – ПЛА -100; 2 – ПЛА – 85, ЕСО – 10, крейда – 5;

3 – ПЛА -75, ЕСО – 10, крейда – 5, крохмаль – 10.

Для полілактиду, незалежно від типу його застосування та рівня кристалічності [160], типовими є інтенсивні смуги поглинання в області 1000–1200 cm^{-1} . Їх поява обумовлена валентними симетричними та асиметричними коливаннями етерної групи $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$. У всіх досліджених зразках також зафіксовано поглинання, що відповідає симетричним та асиметричним валентним коливанням зв'язків $\text{C}-\text{H}$ у метиленових групах, які локалізуються в діапазонах 1340–1400 cm^{-1} та 1440–1470 cm^{-1} відповідно. Виражена смуга поглинання в області 1730–1780 cm^{-1} асоціюється з валентними коливаннями карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$, характерної для полілактиду.

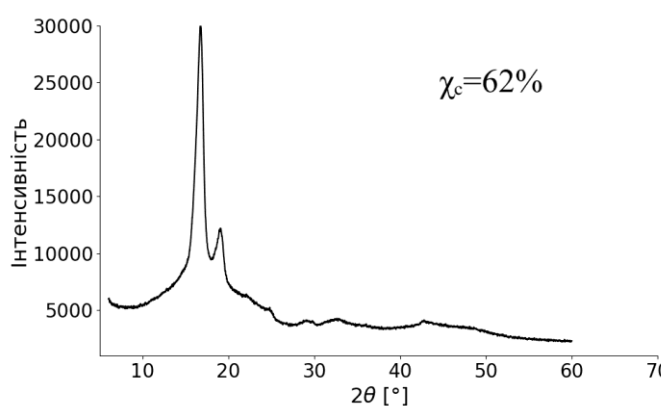
У композитах із додаванням крохмалю інтенсивні смуги в межах 1200–700 cm^{-1} , ймовірно, зумовлені валентними коливаннями груп $\text{C}-\text{OH}$, а також етерних зв'язків $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, присутніх як у глюкопіранозних циклах, так і в міжкільцевих з'єднаннях. У цій же області спостерігаються і деформаційні коливання груп $-\text{CH}_2$ та $-\text{CH}_3$, поряд з коливаннями $\text{C}-\text{C}$ та $\text{C}-\text{O}$ зв'язків. Важливо враховувати, що

спектральні прояви гідроксильних груп залежать від їх розташування у структурі крохмалю, тобто від того, з яким атомом вуглецю вони пов'язані, а також від наявності внутрішньо- чи міжмолекулярних водневих зв'язків[161].

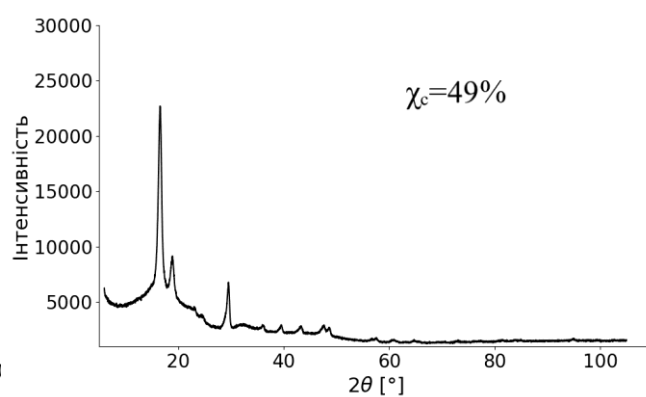
Для полілактидних матеріалів, наповнених крохмалем і модифікованих епоксидованою соєвою оливою, фіксуються незначні зміни інтенсивності характерних смуг поглинання, а також їхнє зміщення відносно спектра чистого полілактиду. Це може свідчити про міжмолекулярну взаємодію в системі, зокрема формування водневих зв'язків і часткові зміни в надмолекулярних утвореннях полілактиду під впливом доданих компонентів. У той же час, введення дисперсного кальцію карбонату істотно не впливає на форму та положення основних спектральних смуг полілактиду.

На основі отриманих спектроскопічних даних можна припустити утворення перехідних адсорбційних шарів на межі фаз крохмаль–полілактид. Таке явище може сприяти полегшеному проникненню води в структуру полілактидного композиту.

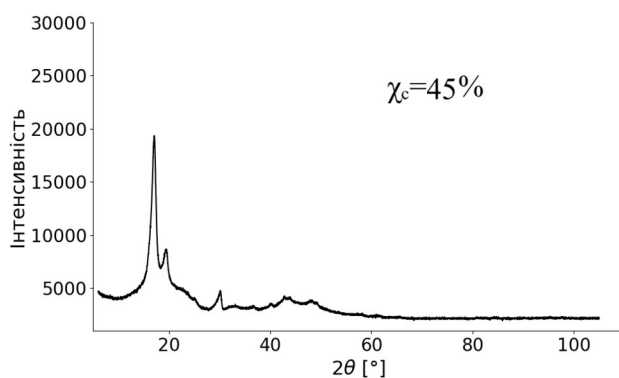
Для вивчення надмолекулярної структури та кількісного визначення ступеня кристалічності полілактидних композитів використовували рентгеноструктурний аналіз. Оскільки ПЛА є частково кристалічним полімером, важливо врахувати зміни ступеня кристалічності під час теплоінтенсивних процесів, таких як 3Д друк. Дифрактограми крохмаль-полілактидних композитів зображені на рис. 4.2.



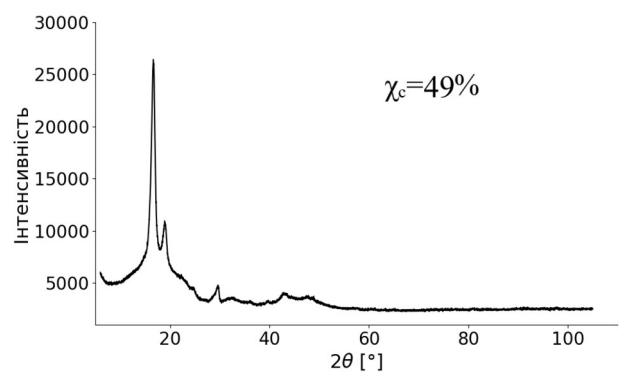
ПЛА 100%



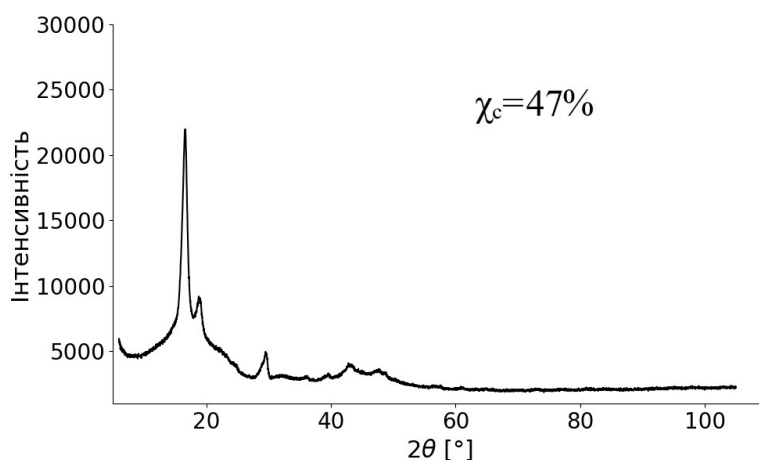
ПЛА 94%; ECO 1%; CaCO₃ 5%



ЛА 85%: ЕСО 10%; CaCO_3 5%



ЛА 75%: ЕСО 10%; CaCO_3 5%:
крохмаль 10%



ПЛА 45%: ЕСО 15%; CaCO_3 15%: крохмаль 25%

Рис. 4.2. Дифрактограма полілактиних композитів.

Дифрактограма немодифікованого ПЛА характеризується чіткими кристалічними піками, за $2\theta = 17-18^\circ$, що відповідають площинам 200/110 типового орторомбічного кристалу. Ці піки вказують на частково кристалічну природу ПЛА, з його впорядкованими полімерними ланцюгами, що утворюють області кристалічності всередині аморфної матриці. Різкість і інтенсивність цих піків відображають ступінь кристалічності матеріалу, що безпосередньо впливає на його механічні властивості, такі як жорсткість і міцність. Наявність широких областей між піками також свідчить про певний рівень аморфного вмісту в структурі ПЛА, що сприяє її загальній гнучкості та пластичності.

Дифрактограма ПЛА, модифікованого 1% мас. ЕСО і 5% мас. кальцію карбонатом, характеризується гострими піками $2\theta = 16^\circ$. Це вказує на наявність

кристалічних областей у композиті ПЛА, припускаючи, що кристалічність матриці ПЛА зберігається або трохи посилюється додаванням кальцію карбонату. Наповнювач, діючи як зародкоутворювач, сприяє загальній кристалічній структурі матеріалу.

Присутність ЕСО істотно не змінює надмолекулярну структуру, вказуючи на те, що він діє більше як пластифікатор або модифікатор міцності, а не як компонент, що впливає на кристалічність ПЛА матриці.

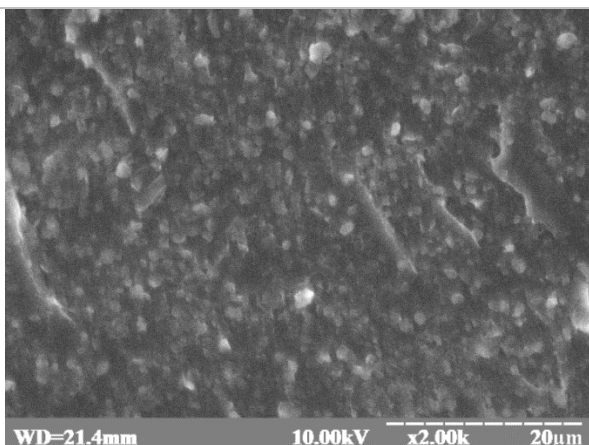
Додавання до композиту 10% мас. крохмалю, характеризується помітним розширенням та невеликим зниженням інтенсивності первинного піку для $2\theta = 16^\circ$. У цей же час, другий пік при $2\theta = 18^\circ$ характеризується підвищеною інтенсивністю порівняно з попередніми композитами.

Для композиту з найбільшим вмістом компонентів спостерігається найбільш значне розширення і помітне зниження інтенсивності піку. Великий вміст ЕСО (15% мас.), кальцію карбонату (15% мас.) і крохмалю (25% мас.) створює значні аморфні області, що значно знижує загальну кристалічність. Міжфазна взаємодія між полімерною матрицею, ЕСО, кальцію карбонатом та крохмалем, ймовірно, більш виражена, що призводить до різкого зниження кристалічності.

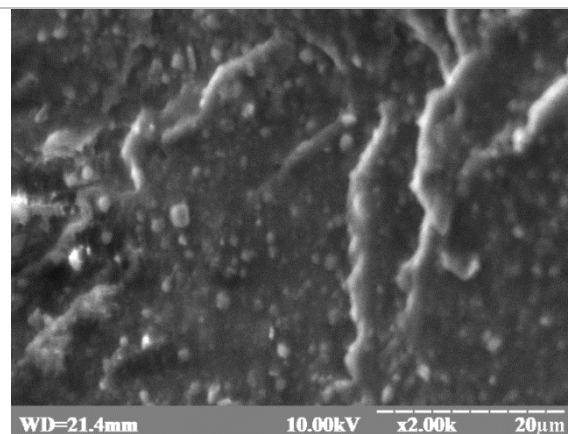
З точки зору ідентифікації фаз, усі композити мають піки, що відповідають кристалічним фазам кальцію карбонату, особливо в діапазоні $2\theta = 29-30^\circ$. Однак із збільшенням вмісту ЕСО та крохмалю ці піки стають менш виразними.

Загалом, додавання крохмалю в композит характеризується збільшенням інтенсивності другого піку для $2\theta = 18^\circ$, що свідчить про специфічні структурні зміни в кристалічних областях композиту.

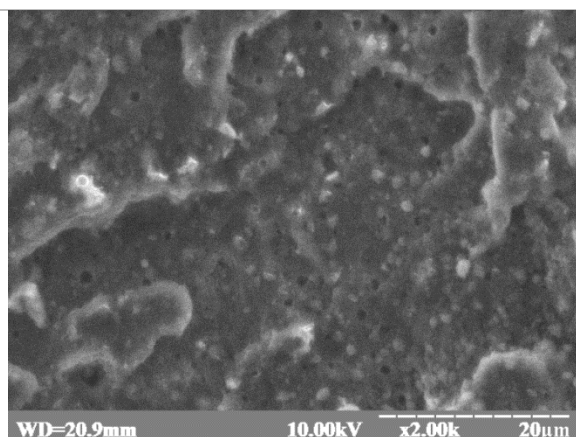
Морфологія композиту значною мірою залежить від сумісності компонентів. За допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) був проведений аналіз для дослідження морфологічних характеристик ПЛА композитів із різним складом, підкреслюючи вплив наповнювачів і пластифікаторів на структуру матеріалу. На рис. 4.3 зображено СЕМ фотографії полілактидних композитів з збільшенням $\times 2000$.



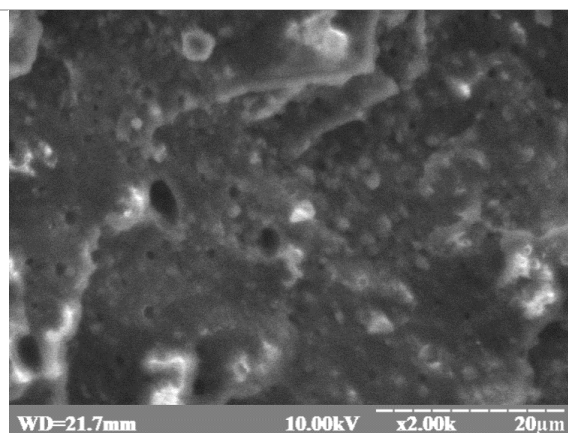
Чистий ПЛА



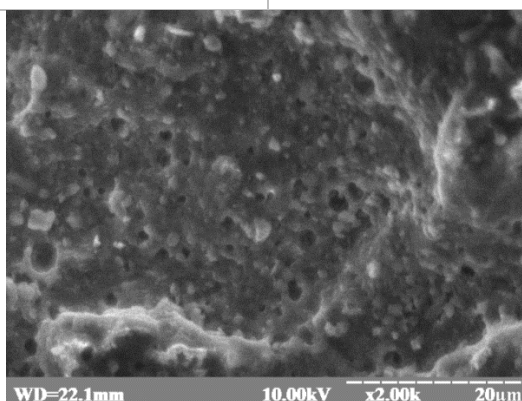
ПЛА 94%: ECO 1%; CaCO₃ 5%



ПЛА 85%: ECO 10%; CaCO₃ 5%



ПЛА 75%: ECO 10%; CaCO₃ 5%:
крохмаль 10%



ПЛА 45%: ECO 15%; CaCO₃ 15%: крохмаль 25%

Рис. 4.3. СЕМ фотографії сколу крохмаль-полілактидного композиту зі збільшенням x2000

Для композиту з вмістом ЕСО 1%мас. і CaCO_3 5%мас. на СЕМ зображеннях спостерігаються дисперговані частинки CaCO_3 в матриці ПЛА, їх розподіл є рівномірний.

Зі збільшенням вмісту ЕСО до 10% мас., надмолекулярні утворення композитів стають одноріднішими, очевидно завдяки компатибілізуючому впливу ЕСО.

СЕМ зображення композиту, що містить 15% мас. ЕСО, 15% мас. CaCO_3 і 25% мас. крохмалю, мають більш складну морфологію. І крохмаль, і ЕСО видно на поверхні ПЛА, поряд із скупченнями наповнювачів, розсіяних по всій матриці. Чіткий поділ фаз між ПЛА і наповнювачами підкреслює недостатню технологічну сумісність в цій багатокомпонентній системі.

4.2. Фізико-механічні та деформаційні властивості полілактидних крохмальвмісних композитів

Експлуатаційні характеристики розроблених матеріалів, зокрема їхні фізико-механічні та теплофізичні властивості, мають вирішальне значення для визначення потенційних застосувань та умов експлуатації отриманих виробів. Особливу увагу приділено аналізу їх пружно-деформаційної поведінки, твердості за різними методами вимірювання та теплостійкості. Для оцінки впливу крохмалю та ЕСО на структуру розроблених композитів проаналізовано структурний коефіцієнт, що характеризує тривимірну просторову сітку всередині матеріалу і охоплює як хімічні, так і фізичні взаємодії. Крім того, він дає уявлення про міжфазові та міжмолекулярні взаємодії між компонентами системи. Розрахункові значення структурного коефіцієнта для розроблених композитів наведено на рис. 4.5.

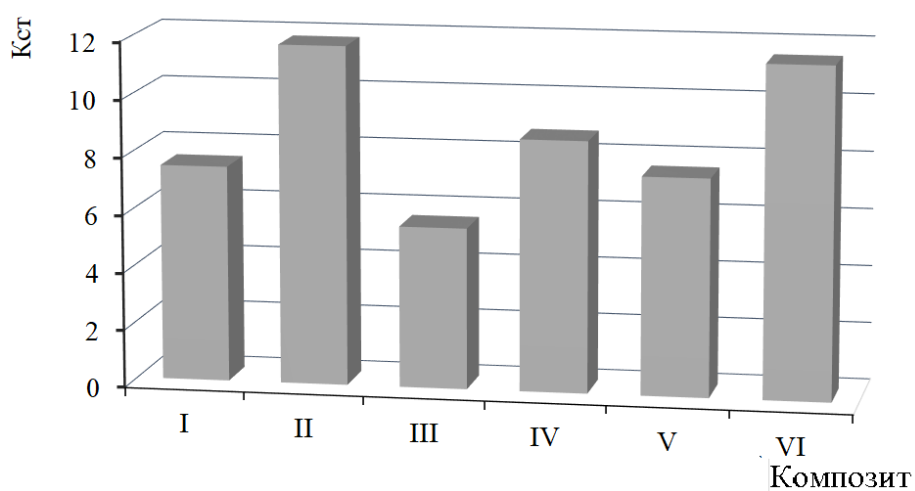


Рис.4.5. Коефіцієнт структури розроблених полілактидних композитів

Встановлено, що з введенням наповнювачів і пластифікатора спостерігається загальне збільшення коефіцієнта структури (окрім композиту III) порівняно з немодифікованим ПЛА. Така закономірність вказує на зміцнення структури композиту внаслідок формування додаткових фізичних зв'язків. Зменшення коефіцієнту структури зі збільшенням вмісту ЕСО з 1% мас. до 10 % мас., ймовірно, спричинене руйнуванням вузлів флуктуаційної сітки ПЛА через зростання пластифікуючого ефекту.

Окрім коефіцієнта структури, доцільним є також визначення пружних, пластичних і деформаційних характеристик розроблених полілактидних композитів, оскільки це дає можливість зрозуміти зміну властивостей матеріалів під дією навантаження і визначити вибір галузі застосування виробів на їх основі.

Результати дослідження пружно-деформаційних характеристик наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2.

Пружно-деформаційні властивості полілактидного крохмальвмісного
філаменту

№ з/п	Характеристика	Номер композитів					
		I	II	III	IV	V	VI
1	Модуль деформації E_d , ГПа	1,88	2,61	1,44	1,72	2,51	2,76
2	Рівноважний модуль пружності $E_{ув}$, ГПа	6,79	6,36	2,85	5,00	6,87	7,79
3	Умовно-миттєвий модуль пружності E_o , ГПа	7,31	7,96	3,03	6,40	8,93	8,29
4	Границя високоеластичності $E_{вс}$, ГПа	95,00	31,60	46,63	23,03	29,87	129,17
5	Коефіцієнт пластичної вязкості $n \cdot 10^5$	3,50	4,96	3,01	2,85	5,26	5,97
6	Коефіцієнт високоеластичної вязкості $n \cdot 10^5$	170,05	56,57	83,46	41,22	53,47	231,22

Встановлено, що додавання 1% мас. ЕСО і 5% мас. кальцію карбонату до полілактидної матриці сприяє підвищенню модуля деформації для одержаного композиту. Це збільшення, очевидно, свідчить про зниження здатності матеріалу деформуватися в умовах значних статичних навантажень. Водночас рівноважний модуль пружності, показник, що відображає зміни міжатомних відстаней у макромолекулярних ланцюгах і деформації валентних кутів під дією навантаження[163], суттєвого підвищується з введенням інертного наповнювача - CaCO_3 . Це явище, ймовірно, пояснюється зменшенням рухливості сегментів макромолекул ПЛА внаслідок зменшення вільного об'єму системи і міжфазних взаємодій з дрібнодисперсним наповнювачем. Для композиту III з суттєвим збільшенням вмісту ЕСО спостерігається зниження модуля деформації, оскільки його пластифікуюча дія перешкоджає кристалізаційним процесам і збільшує вільний об'єм у структурі матеріалу. Модуль деформації для композиту IV, яка

містить крохмаль, значно зменшується, що вказує на підвищену здатність матеріалу до деформації.

Композит VI, що відзначається найбільшим вмістом всіх наповнювачів та ЕСО, характеризується найбільшими значеннями як модуля деформації, так і рівноважного модуля пружності. Відзначимо, що послідовне зниження модуля пружності, який кількісно визначає зміни в макромолекулярних конформаціях і перебудовах просторової сітки композиту, спостерігається для всіх композитів, крім V та VI, відносно немодифікованого ПЛА. Ця тенденція свідчить про помітне підвищення еластичності матеріалу. Також композит VI має найвищу границю високоеластичності, що свідчить про підвищену жорсткість такого матеріалу. Підтвердженням отриманих результатів свідчить також аналіз впливу наповнювачів на зміну пружної, високоеластичної та пластичної складової композитного матеріалу(рис.4.6).

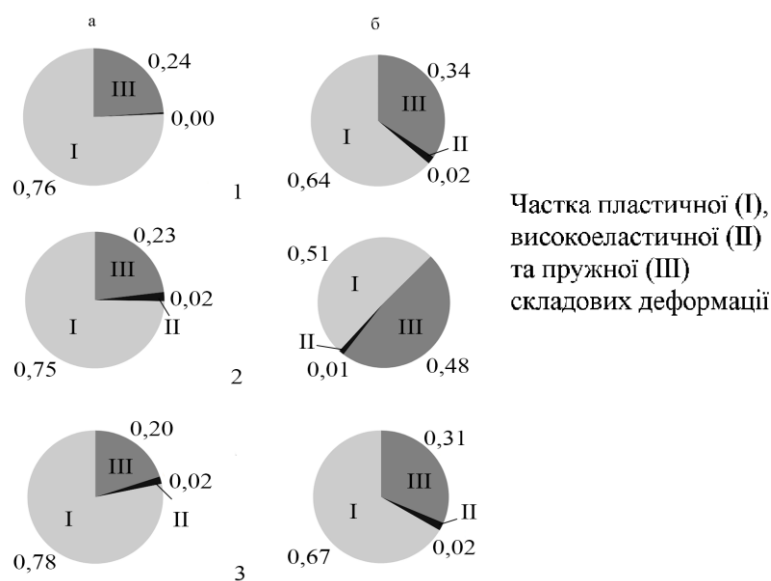


Рис. 4.6. Пружна, високоеластична та пластична деформаційної складова матеріалу полілактидних крохмальвмісних композитів.

Композити, % мас.: 1 – ПЛА – 100; 2 – ПЛА – 94, крейда – 5, ЕСО – 1;

3 – ПЛА – 75 , крейда – 5, ЕСО – 10, крохмаль – 10;

4 – ПЛА – 45, крейда – 15, ЕСО – 15, крохмаль – 25.

Виявлено, помітне зменшення частки пластичної деформації, яка пов'язана з незворотними конформаційними змінами надмолекулярної і молекулярної структури матеріалу, яке відзначається для всіх композитів порівняно з чистим ПЛА. У композиті, що містить 10% мас. ЕСО і 5% мас. CaCO_3 , спостерігалось найбільш виражене зниження цієї частки. І навпаки, підвищення частки пружної деформації, що характеризується незначними атомними зміщеннями, змінами міжатомних і міжмолекулярних відстаней і валентних кутів, спостерігалось для всіх досліджених матеріалів, що містять модифікатори. Крім того, було виявлено супутнє збільшення частки високоеластичної деформації, що в основному характеризується конформаційними переходами полімерних макроланцюгів, із збільшенням вмісту крохмалю та ЕСО[164].

Фізико-механічні властивості є важливою складовою експлуатаційних характеристик композитних полімерних матеріалів, що визначають сфери застосування виготовлених матеріалів. Найбільшу увагу приділено твердості полілактидних композитів, що визначає стійкість матеріалу до пластичної деформації.

Твердість є важливим параметром у характеристиці полімерних матеріалів, який служить надійним показником їхніх механічних і фізичних властивостей. Вимірюючи стійкість полімеру до локальної деформації поверхні, перевірка твердості дає цінну інформацію про такі атрибути, як міцність, зносостійкість і здатність витримувати робочі навантаження в різних умовах експлуатації. На практиці жорсткий індентор певної геометрії (наприклад, конічний, сферичний або пірамідальний) вдавлюється в поверхню полімеру під контрольованим навантаженням, і результуюче значення твердості зазвичай розраховується як відношення прикладеного навантаження до проектованої площі контакту між індентором і зразком.

Окрім з'ясування деформаційної поведінки полімерів, випробування на твердість дає можливість оцінити термін експлуатації та довговічність полімерних матеріалів. Параметри, що впливають на твердість полімеру, включають

внутрішню хімічну природу полімеру, наявність і вміст наповнювачів або добавок, морфологія полімеру і температура, за якої проводяться вимірювання.

Для оцінки твердості розроблених композитів використовували різні методи вимірювання. Випробування поверхневої твердості, твердості за Шором D та твердості за модульно-деформаційним розрахунком проводили з використанням конічного індентора. У той час, як для вимірювання твердості за Брінеллем використовується сферичний індентор, що забезпечує інший режим деформації та має більшу площу контакту поверхні.

У табл. 4.3 наведено порівняльний аналіз твердості полілактидних крохмальовмісних композитів визначених за різними методиками.

Незважаючи на невеликі відмінності в абсолютних значеннях, відносні, що спостерігаються для всіх методик визначення твердості, загалом узгоджуються. Наприклад, додавання 1% мас. ЕСО призводить до зниження поверхневої твердості та твердості за Шором, однак твердість отримана модуль-деформаційним аналізом збільшується.

Таблиця 4.3

Твердість полілактидних композитів

Вміст наповнювачів	Композити					
	I	II	III	IV	V	VI
Поверхнева твердість, МПа	254	224	240	247	257	292
Твердість*, МПа	163,6	203,6	137,2	154,6	198,5	211,7
Твердість за Шором D	83,2	78,7	81,5	76,2	76,0	81,0
Твердість за Брінеллем HB100/30/5	***	-	211	188	210	-

* - твердість виміряна за модуль-деформаційним методом

** - зразок руйнувався

Для всіх методик визначення твердості для композиту з найбільшим вмістом наповнювачів та пластифікатора характерні найбільші значення твердості. Це, ймовірно, пов'язано з впорядкованішою і щільнішою надмолекулярною

структурою композиту, а також через позитивний вплив ЕСО на сумісність між наповнювачами і полілактидною матрицею. В цей же час, зниження твердості, що спостерігається під час вимірювання за методом Брінелля, ймовірно, пов'язане з характеристиками цього методу. Зокрема, використання сферичного сталевго індентора, який створює більшу площу контакту та більшу глибину вдавнення, суттєво відрізняється від методів із застосуванням конічних інденторів, які переважно оцінюють поверхневий шар.

На підставі фізико-механічних та деформаційних досліджень можна зробити висновок, що введення наповнювачів значно підвищує властивості композиційного матеріалу. Зокрема, ці добавки сприяють збільшенню твердості, підвищеному структурному коефіцієнту та підвищенню жорсткості матеріалу, одночасно знижуючи схильність матеріалу до деформації. Ці висновки підкреслюють ефективність крохмалю та кальцію карбонату, а також ЕСО як компатибілізатору у зміцненні композитної структури та оптимізації її механічних характеристик, тим самим розширюючи потенційні можливості її застосування в областях, де потрібна підвищена довговічність і жорсткість.

4.3. Вплив модифікаторів на властивості 3Д друкованих виробів на основі полілактидних композитів

На основі отриманих крохмаль-полілактидних композитів за допомогою FDM методу виготовлено 3Д друковані вироби. Оскільки процес виготовлення полімерних композитів 3Д друком проводиться за високих температур, швидкому охолодженню та впливу інших чинників, продуктивність друкованих компонентів залежить не лише від складу композиту, але й від налаштування конкретних параметрів друку. У зв'язку з цим, доцільним є визначення властивостей готових 3Д друкованих виробів. Проведено дослідження впливу наповнювачів, а також параметрів 3Д друку на властивості друкованих виробів. Вміст компонентів полілактидних композитних філаментів, що використовувалися для FDM 3Д друку наведено в табл. 4.4.

Таблиця 4.4.

Склад 3Д друкованих виробів з полілактидних композитів

№	Позначення	Вміст компонентів, % мас.			
		ПЛА	Крохмаль	ЕСО	Крейда
1	I	100	-	-	-
2	II	94	-	1	5
3	III	85	-	10	5
5	IV	75	10	10	5
8	V	45	25	15	15

4.3.1. Вплив модифікаторів на пружно-деформаційні та фізико-механічні властивості полілактидно крохмальних 3Д друкованих виробів

У продовження попереднього дослідження властивостей полілактид-крохмальних композитів оцінено вплив модифікаторів на пружно-деформаційні та фізико-механічні властивості їхніх 3Д друкованих аналогів. У той час як необроблені композити характеризуються значною механічною міцністю процес 3Д друку — вводить додаткові мікроструктурні особливості, які можуть змінити характеристику матеріалу під дією навантажень. У цьому контексті проведено дослідження, впливу модифікаторів та процесу 3Д друку на пружно-деформаційні властивості друкованих виробів, що є важливими для оцінки поведінки виробів в умовах навантаження. Результати наведено в табл. 4.5.

Пружно-деформаційні властивості полілактидно крохмальних 3Д
друкованих виробів

№	Характеристика	Номер композиту			
		I	III	V	VIII
1	Твердість Т, МПа	161,8	116,7	149,6	134,4
2	Модуль деформації E_d , ГПа	1,84	1,13	1,64	1,4
3	Рівноважний модуль пружності $E_{ув}$, ГПа	8,99	3,98	4,59	4,1
4	Умовно-миттєвий модуль пружності E_o , ГПа	9,46	5,16	5,77	4,57
5	Границя високоеластичності $E_{вс}$, ГПа	180,3	16,8	22,4	40,4
6	Коефіцієнт пластичної в'язкості $n \cdot 10^5$	4,646	2,152	3,165	1,637
7	Коефіцієнт високоеластичної в'язкості $n \cdot 10^5$	322,89	30,07	40,23	72,41

Виходячи з визначеного модуля деформації, розроблені 3Д-друковані полілактидні композитні вироби мають виражене пружне відновлення та помітну пружну післядію. Ці матеріали в першу чергу характеризуються явищами релаксації, що виникають внаслідок поступової реорганізації молекулярних структур після зняття навантаження [165].

Також оцінено модулі пружності, які кількісно визначають здатність матеріалу відновлювати свої початкові розміри після деформації. На відміну від пружних деформацій, де зовнішня робота повністю зберігається, а співвідношення напруження-деформація не залежить від часу, полімерні деформації походять від незначних атомних зміщень, що впливають на міжатомні відстані та кути зв'язку. Ненаповнений ПЛА, характеризується найвищими значеннями модуля пружності. Для всіх композиційних 3Д друкованих виробів спостерігаються менші значення модулів пружності. Це, ймовірно, пов'язане з особливістю переробки композитів 3Д друком. Крім того, значне зниження границі високоеластичності для всіх надрукованих зразків порівняно з ненаповненим ПЛА вказує на покращену еластичність матеріалу, що, очевидно, пояснюється пластифікуючим впливом

ЕСО. Крім цього, проведено дослідження коефіцієнта структури та пластичності 3Д друківаних виробів(рис. 4.7)

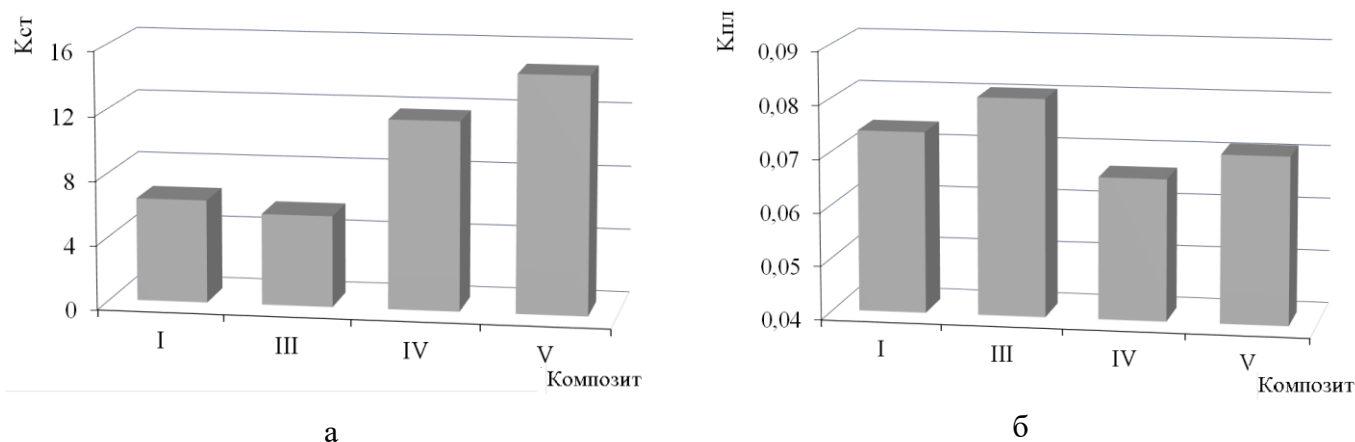


Рис. 4.7. Коефіцієнт структури (а) та пластичності (б) полілактидних крохмальних 3Д друківаних виробів

Згідно результатів, додавання ЕСО та кальцію карбонату зменшує коефіцієнт структури порівняно з чистим ПЛА через пластифікувальну дію ЕСО та руйнування вузлів флуктуаційної сітки ПЛА. У цей же час, додавання до композиту крохмалю та збільшення вмісту ЕСО та кальцію карбонату суттєво збільшує коефіцієнт структури, що вказує на зміцнення структури полімеру завдяки формуванню додаткових фізичних зв'язків. Підвищення коефіцієнта структури для зразків IV та V свідчить, про позитивний вплив доданків, зокрема крохмалю, на розвиток тривимірної просторової структури.

Коефіцієнт пластичності вказує на здатність полімеру до пластичної деформації. Серед досліджуваних матеріалів найвищі значення коефіцієнта пластичності спостерігалися у надруківаних на 3Д зразках без добавок крохмалю, що підкреслює їх здатність до пластичної деформації. В цей же час, введення крохмалю в композит помітно знижує пластичність друківаних виробів.

Визначено вплив наповнювачів та процесу FDM 3Д друку на поверхневу твердість друківаних виробів. Значення поверхневої твердості наведені на рис. 4.8.

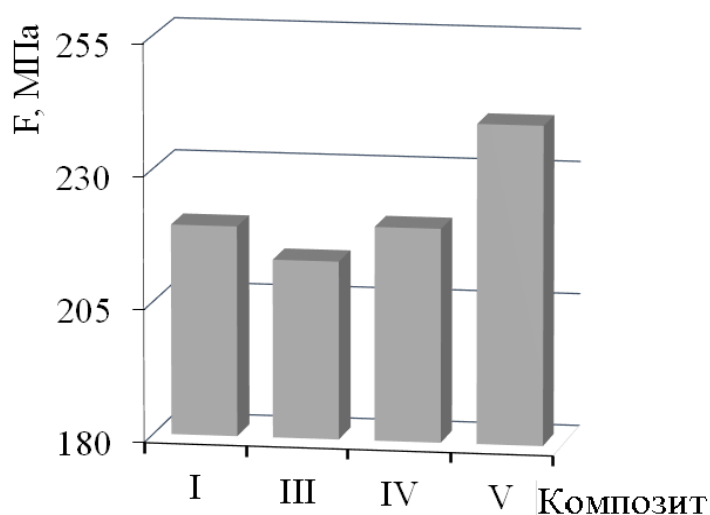


Рис. 4.8 . Вплив пластифікатора та наповнювачів на поверхневу твердість полілактидно крохмальних 3Д друківаних виробів. Склад композитів, % мас.:

I - ПЛА -100; III - ПЛА -85, ЕСО -10, крейда - 5; IV- ПЛА -75, ЕСО -10, крейда - 5, крохмаль -10; V - ПЛА - 45, ЕСО -15, крохмаль - 25, крейда - 15.

Додавання 1% мас. ЕСО та 5% мас. кальцію карбонату призводить до зниження поверхневої твердості друківаних виробів на 3% мас. порівняно з зразком з ненаповненим ПЛА. Таке ж зниження спостерігалось для матеріалу з підвищеним вмістом ЕСО до 10% мас. Ймовірно, ця закономірність викликана зниженням швидкості кристалізації та утворенням менш щільної полімерної матриці внаслідок пластифікуючого ефекту ЕСО полімерної фази, що призводить до зниження твердості. Подальше збільшення вмісту ЕСО та наповнювачів суттєво зменшує поверхневу твердість. Найменше значення спостерігається для зразка з вмістом ЕСО 10% мас., крохмалю 20% мас. і кальцію карбонату 3% мас. і становить 175 МПа. Цікавим є різке збільшення поверхневої твердості для зразка V з максимальним вмістом ЕСО та наповнювачів.

Отже, на підставі досліджень виявлено позитивний вплив крохмалю на значення поверхневої твердості. Однак, порівняно з твердістю філамента ці значення залишаються нижчими, ймовірно, через властиві обмеження та характеристики процесу 3Д друку. Крім того, ці композити характеризуються більш вираженою пружною деформацією, що відображає їх здатність тимчасово

протистояти деформації під дією напружень, формуючи щільнішу структурну просторову сітку.

4.3.2. Вплив наповнювачів на теплофізичні властивості полілактидно крохмальних 3Д друківаних виробів

Під час дослідження термомеханічних кривих полілактидних композитів створених FDM 3Д друком слід враховувати, що процес друку вводить додаткові фактори, що можуть впливати на кінцеві термомеханічні властивості надрукованих виробів, такі як пошаровість побудови моделі, швидкість охолодження, температура друку. Тому оцінено необхідність порівняння початкових термомеханічних кривих філаменту з кривими виробів, отриманими для надрукованих виробів.

На рис.4.9. зображені термомеханічні криві полілактидних крохмальвмісних композитів виготовлених FDM 3Д друком.

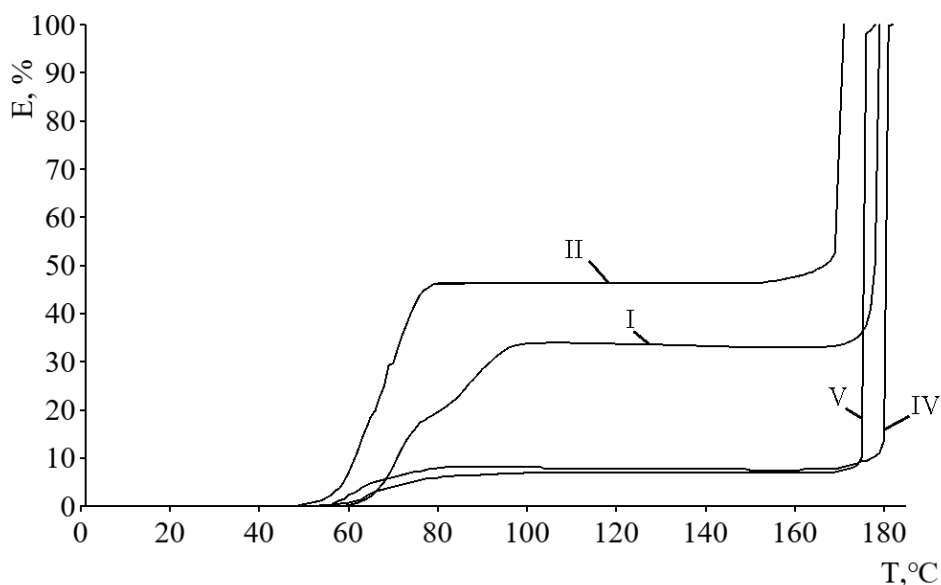


Рис. 4.9. Термомеханічні криві 3Д полілактидних виробів:

Склад композитів, % мас.:

I - ПЛА -100; II - ПЛА -85, ЕСО -1, крейда - 5; IV- ПЛА -75, ЕСО -10, крейда - 5, крохмаль -10; V - ПЛА - 45, ЕСО -15, крохмаль - 25, крейда - 15.

Термомеханічний аналіз використовувався для дослідження впливу ЕСО, кальцію карбонату та крохмалю на термічні властивості 3Д друківаних полілактидних композитів. Для чистого ПЛА значення температури склування становить 65°C , за якою слідує виражене високоеластичне плато до 176°C , для якого спостерігалася 30% деформація зразка. Матеріал переходить у в'язкотекучий стан за температури текучості 178°C .

Введення ЕСО та кальцію карбонату знизило T_g , а початок високоеластичної області змістився до 80°C . Температура текучості знизилася до 169°C . З введенням крохмалю змінилися термомеханічні профілі кривих на характерні для полімерів з жорстким ланцюгом, що характеризуються помітно меншою пружною деформацією. Температура текучості для них становила 180°C .

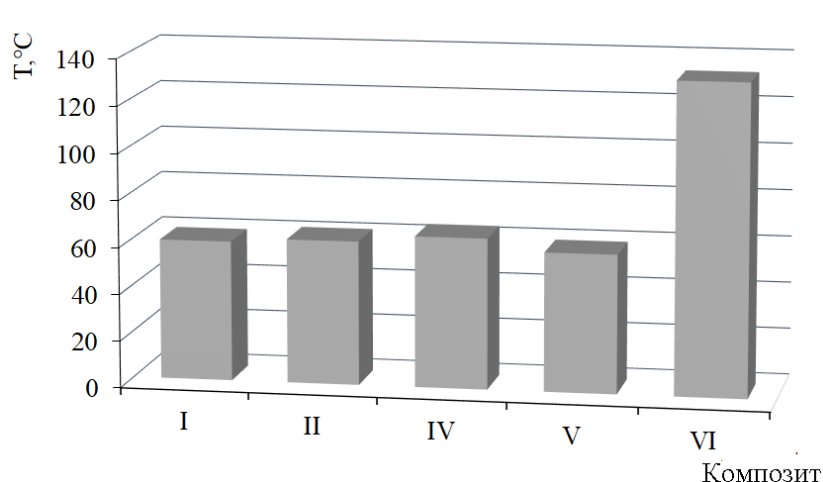
Додавання ЕСО, кальцію карбонату та крохмалю значно впливає на термомеханічну поведінку композитів ПЛА. Спостережувані зниження T_g і температури потоку свідчать про зниження рухливості полімерного ланцюга. Варіації у високоеластичному плато, що характеризується його довжиною та деформацією, відображають відмінності в гнучкості полімерного ланцюга та щільності структурування всередині композитів. Менша деформація зразків IV і V підтверджує їх класифікацію як полімерів з жорстким ланцюгом, що вказує на обмежений рух полімерного ланцюга.

Відмінності, що спостерігаються в термомеханічній поведінці між філаментом та 3Д друківаними зразками, виникають також через особливості процесу 3Д друку. Екструзія, охолодження та пошарове формування можуть викликати залишкові напруження, мікроструктурні варіації та зміну кристалічності порівняно з вихідним філаментом, що, як наслідок, впливає на теплову реакцію матеріалу.

Крім того, розподіл наповнювачів і пластифікаторів у 3Д друківаному виробі може відрізнятися від однорідного стану, що притаманний філаменту і у свою чергу призводить до локальних змін властивостей. Ця неоднорідність може впливати на деформаційну поведінку матеріалу під дією теплового навантаження.

Варто відзначити, що пошарова структура 3Д друкованих виробів створює анізотропію, коли властивості матеріалу змінюються залежно від напрямку навантаження. Ця анізотропія може бути виражена в термомеханічному аналізі, тому зразки побудовані в вертикальній орієнтації можуть мати вищу температуру склування та ступінь деформації завдяки щільнішій мікроструктурі порівняно з зразками виготовленими в горизонтальній орієнтації.

Теплофізичні властивості є важливими в оцінці ефективності та придатності композитних матеріалів для конкретних застосувань. Полілактид має достатньо низьку термостійкість (60°C), що обмежує його широке застосування. Щоб вирішити цю проблему, доповнюючи термомеханічний аналіз (розділ 3) було проведено дослідження для визначення теплостійкості за методом Віка для розроблених композитів. Значення теплостійкості за Віка наведені на рис. 4.10.



Склад композитів, % мас.:
 I - I - ПЛА -100; II - ПЛА - 94, ЕСО -1, крейда - 5; IV- ПЛА -75, ЕСО -10, крейда - 5, крохмаль -10; V - ПЛА - 65, ЕСО -10, крохмаль -15, крейда – 10; VI - ПЛА - 45, ЕСО -15, крохмаль -25, крейда – 15.

Рис. 4.10. Значення теплостійкості за Віка ПЛА композитів

Аналіз показує, що вміст крохмалю та пластифікатора в першу чергу впливає на теплостійкість, тоді як кальцію карбонат має більш негативний вплив. Максимальна теплостійкість $133,3^{\circ}\text{C}$ відзначена для матеріалу, що містить 15% мас. ЕСО і кальцію карбонату та 25% мас. крохмалю.

Крім цього, для кращого розуміння впливу 3Д друку на теплофізичні властивості виготовлених виробів проведено дослідження теплостійкості за Віка. Результати відображені на рис. 4.11.

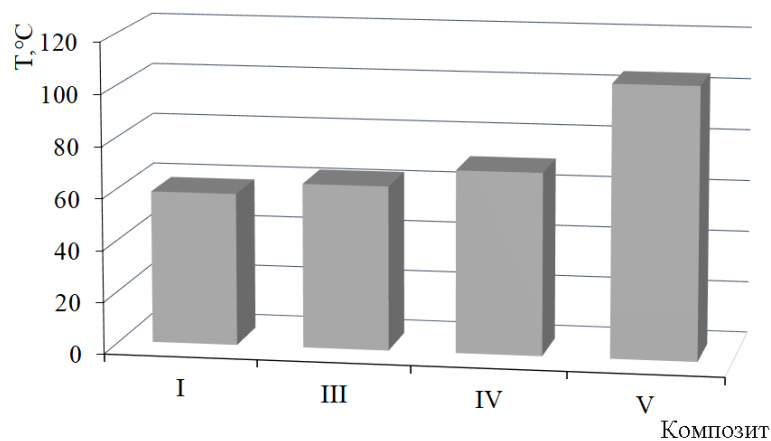


Рис.4.11. Значення теплостійкості за Віка 3Д друкованих полілактидних композитів, вміст пластифікатора. Склад композитів, % мас.:

I - ПЛА -100; III - ПЛА -85, ЕСО -10, крейда - 5; IV- ПЛА -75, ЕСО -10, крейда - 5, крохмаль -10; V - ПЛА - 45, ЕСО -15, крохмаль - 25, крейда - 15.

3Д друковані зразки немодифікованого полілактиду мають теплостійкість за Віка $\approx 63,3^{\circ}\text{C}$. Додавання ЕСО та CaCO_3 до ПЛА матриці практично не вплинуло на зміну теплостійкості за Віка. Більш виражений ефект спостерігався після введення 10% мас. крохмалю, з підвищенням теплостійкості до $\approx 70^{\circ}\text{C}$ [162].

Найбільш істотне підвищення спостерігалось в композиті, що містить по 15% мас. ЕСО і CaCO_3 і 25% мас. крохмалю з теплостійкістю за Віка у $105,4^{\circ}\text{C}$. Ці висновки в сукупності підкреслюють позитивну кореляцію між вмістом наповнювача та пластифікатора та термічною стабільністю ПЛА композитів. Спостережуване підвищення теплостійкості за Віка можна пояснити декількома факторами, включаючи покращену міжфазну адгезію між наповнювачем і полімерною матрицею, обмежену рухливість полімерного ланцюга.

Варто також відзначити, що для зразків виготовлених методом 3Д друку спостерігаються менші значення теплостійкості за Віка. Очевидно таке відхилення спричинене процесом FDM друку, а саме низькою щільністю поверхневих шарів, на яке впливають такі чинники, як наявність порожнин для друкованих зразків, швидкість охолодження та теплові градієнти, а також зміною надмолекулярної структури матеріалу під час FDM друку.

Теплові градієнти всередині 3Д друкованого виробу під час процесу друку можуть викликати теплове розширення та звуження. Ці внутрішні напруження можуть послабити матеріал. Під впливом тепла під час випробування теплостійкості за Віка ці ділянки можуть бути більш схильними до деформації, що призводить до зниження вимірних значень.

4.4. Вплив умов FDM 3Д друку на властивості друкованих ПЛА виробів

Застосування методу пошарового наплавлення значною мірою залежить від точного вибору та оптимізації параметрів друку. Як ключовий фактор у процесі адитивного виробництва, ретельний вибір цих параметрів забезпечує якість, ефективність і функціональність надрукованих виробів.

Вплив умов визначався з врахуванням таких параметрів, як температура екструзії, орієнтація моделі на робочій поверхні, товщина шару, швидкість друку, малюнок та щільність заповнення. Серед експлуатаційних характеристик, які визначають придатність виробу для різних застосувань відзначено точність розмірів, шорсткість поверхні, механічні властивості та час побудови моделі. Для дослідження використовували зразки у формі лопатки з розмірами 170x20x4мм.

Орієнтація друку FDM 3Д друку визначає, як деталь розташована на платформі відносно осей X, Y та Z і відіграє вирішальну роль у різних аспектах FDM друку, включаючи якість поверхні, геометричну точність, час виготовлення, загальну вартість виробництва та структурні властивості. Виробам, створеним FDM 3Д друком, властиві анізотропні властивості, тобто їх механічні властивості залежать від напрямку друку. Досліджена орієнтація моделі на робочій поверхні 3Д принтера зображена на рис.4.12 [166].

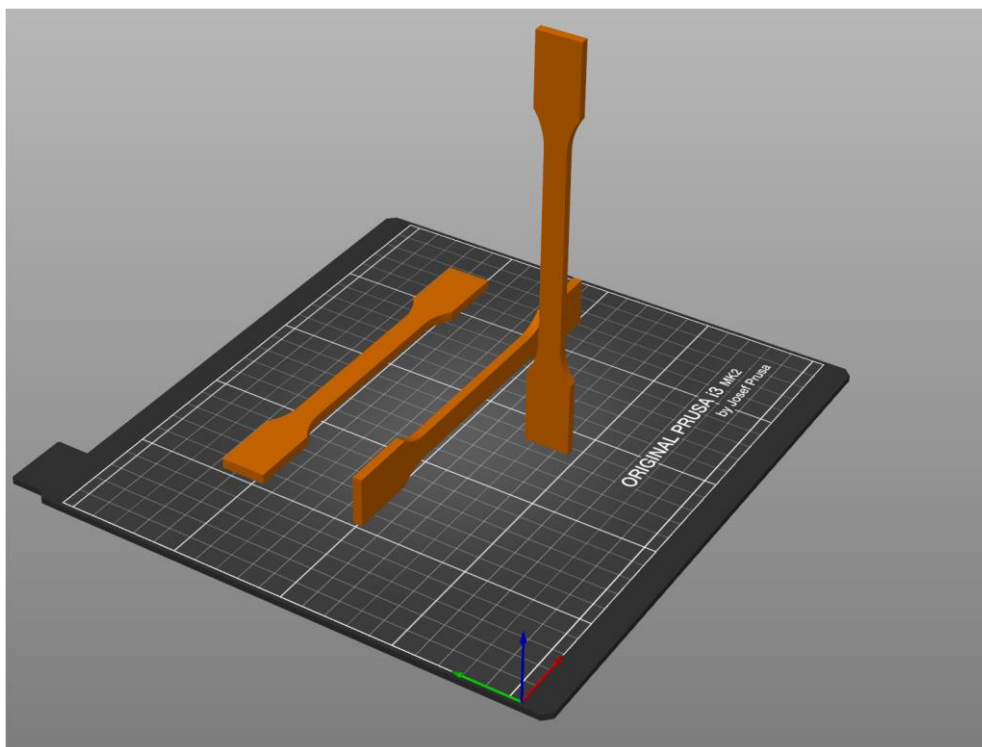


Рис.4.12. Орієнтація 3Д моделі на столі

Для визначення впливу параметрів використовувалися значення наведені в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6.

Параметри FDM 3Д друку

Назва параметру	Використовувані параметри	Одиниці вимірювання
Температура екструзії	190, 210, 230	°C
Товщина шару	0,1, 0,3, 0,5	мм
Швидкість друку	40, 60, 80	мм/с
Орієнтація зразка на робочій поверхні	Звичайна, “на ребрі”, вертикальна	-
Щільність заповнення	20, 50, 70	%
Шаблон заповнення	Трикутники, стільникове	-

Досліджено вплив товщини шару на технологічні та фізико-механічні властивості 3Д друкованих виробів. Встановлено, що збільшення товщини шару

значно скорочує тривалість друку. Більша товщина шару відповідає меншій кількості шарів для досягнення однакової висоти деталей, що прискорює виробничий процес. Цей параметр є ефективним для пришвидшення процесу створення прототипів. Проте таке збільшення швидкості може призвести до компромісів щодо інших властивостей, зокрема обробки поверхні та механічної міцності.

Проведено аналіз впливу товщини шару на якість поверхні. Деталі, надруковані з мінімальною товщиною шару 0,1 мм, показали найкращу обробку поверхні та загальний вигляд виробу. В цей же час, більш товсті шари створювали виражений «ефект пошаровості».

На підставі механічних випробувань встановлено, що товщина шару сильно впливає на властивості під час розтягування (рис. 4.13) 3Д друкованих виробів. Встановлено, що менша товщина шару характеризується більшою міцністю під час розтягування, що пов'язано з покращеною адгезією між шарами. У свою чергу, більша товщина шару покращує міцність на стиск, ймовірно, завдяки підвищеній щільності.

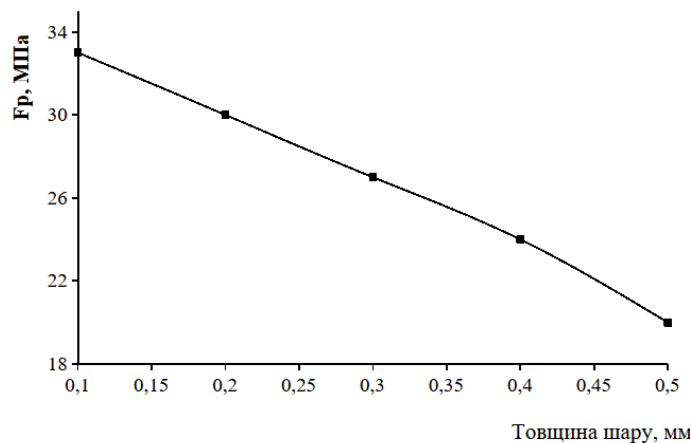


Рис.4.13. Вплив температури товщини на міцність під час розтягування

Встановлено також, що точність розмірів покращується за меншої товщини шару, оскільки менші кроки зменшують вплив теплового розширення та усадки під час друку. Однак було також помічено, що точність розмірів залежить від

взаємодії багатьох факторів, включаючи температуру екструзії, кількість периметрів і структуру заповнення.

Виявлено, що температура екструзії є важливою для забезпечення належного потоку матеріалу в процесі друку. Занадто низька температура призводила до поганого потоку матеріалу та засмічення сопла 3Д принтера. В цей же час, надмірно високі температури спричиняли деградацію матеріалу.

На підставі механічних випробувань встановлено, що температура екструзії значно впливає на міцність під час розтягування, ударну в'язкість і загальну довговічність виробів (рис.4.14). Більш високі температури покращують адгезію між шарами. Найбільша міцність під час розтягування була досягнута за 220°C. Однак температури, що перевищували оптимальний діапазон (>230°C), призводили до термічної деградації матеріалу, внаслідок чого друківані вироби ставали крихкими та характеризувалися пониженою структурною цілісністю.

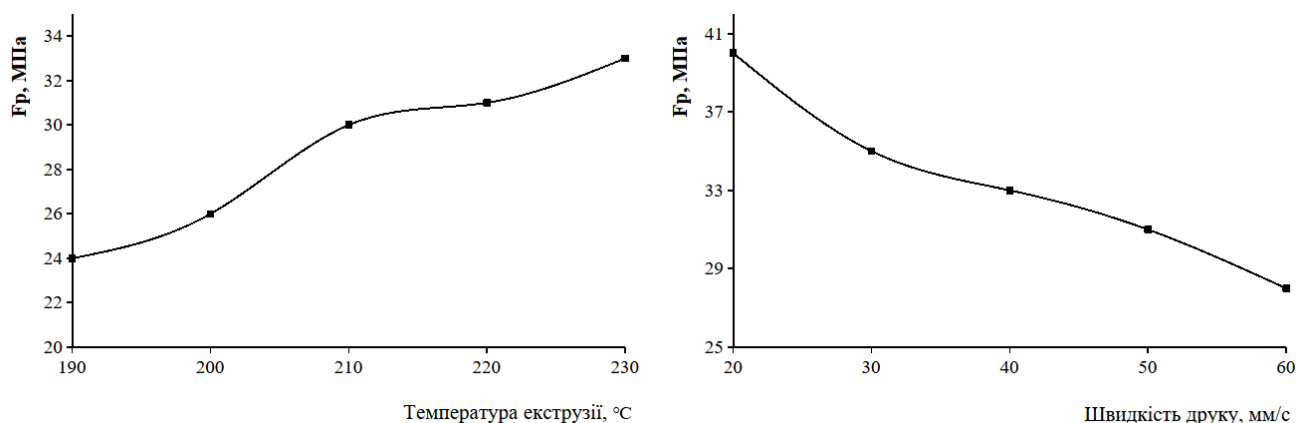


Рис.4.14. Вплив температури екструзії та швидкості друку на міцність під час розтягування

Температура екструзії також впливає на якість поверхні та шорсткість виробів. Встановлено, що більш високі температури покращують потік філаменту, створюючи більш гладкі поверхні та кращу адгезію між шарами. У цей же час, нижчі температури призводять до гіршої якості поверхні виробів через недостатнє плавлення шарів філаменту.

Досліджено вплив температури екструзії на точність розмірів друкованих виробів. Більш високі температури, зокрема 210°C та 220°C, зменшують викривлення та покращують зчеплення шарів, підвищуючи стабільність розмірів. Однак надмірне тепло спричинило розширення матеріалу під час осадження, що призвело до неточностей у розмірах. Крім того, було виявлено, що швидкість охолодження після екструзії впливає на точність. Зокрема, швидке охолодження спричиняє усадку та викривлення. Належне керування температурою в поєднанні з контрольованим охолодженням стало важливим підходом для підтримки точності розмірів.

Під час одержання порожнистих виробів патерн заповнення відіграє важливу роль для досягнення необхідного рівня механічних властивостей надрукованих на 3Д принтері виробів, оскільки він безпосередньо впливає на внутрішню структуру та розподіл точок контакту на одиницю площі. Кількість точок контакту істотно впливає на стійкість матеріалу до зовнішніх навантажень і його здатність поглинати енергію під час навантаження. Серед протестованих патернів трикутний характеризується кращими механічними властивостями порівняно з іншими конфігураціями.

На підставі досліджень впливу патерна заповнення на міцнісні властивості встановлено, що трикутний патерн заповнення продемонстрував найвищу стійкість до ударного навантаження зі значно підвищеними значеннями міцності та жорсткості. Це, ймовірно, пояснюється високою щільністю контактних точок паттерну на одиницю площі, що оптимально розподіляє механічні навантаження та покращує несучу здатність матеріалу. Притаманна трикутній геометрії структурна стабільність дозволяє їй витримувати високі рівні енергії удару та зберігати механічну цілісність[167].

Результати підтверджують, що трикутний патерн заповнення має переваги перед альтернативними моделями, включаючи більший опір проникненню та покращене поглинання енергії. Ці переваги роблять його особливо придатним для застосувань, що вимагають високої міцності та жорсткості, наприклад, для компонентів, що піддаються динамічним або ударним навантаженням. Результати

міцності на розрив і модуль Юнга додатково підкреслюють важливість вибору патерну заповнення для визначення механічних характеристик 3Д друківаних виробів. Порівняльний аналіз шести різних шаблонів заповнення показав, що міцність під час розтягування, відносне видовження, ударна в'язкість та модуль Юнга сильно залежать від вибраного патерну. Переваги трикутного заповнення полягають в його унікальній конструктивній конфігурації. Будучи двовимірною сіткою, що складається із з'єднаних між собою трикутників, цей патерн забезпечує однорідний розподіл напружень по всьому друкованому виробу. Ця характеристика робить трикутний патерн особливо ефективним під час дії вертикальних сил. Його геометрична стабільність також робить його перспективним вибором для тонких прямокутних деталей, оскільки він мінімізує деформацію та забезпечує рівномірну опору по всій частині.

Незважаючи на покращені механічні властивості, трикутний шаблон заповнення все ж має певні недоліки, зокрема збільшення часу друку. Трикутний шаблон може подовжити тривалість друку до 25% порівняно з простішими конфігураціями, наприклад лінійним шаблоном заповнення. Однак цей додатковий час зменшується ефективністю руху друкувальної голівки, оскільки вона рухається переважно по прямих лініях через деталь, оптимізуючи процес друку, зберігаючи цілісність структури заповнення.

З огляду на дослідження обрано наступні параметри процесу 3Д друку (табл. 4.7)

Параметри FDM 3Д друку

Назва параметру	Параметри	Одиниці вимірювання
Температура екструзії	220	°C
Товщина шару	0,1	мм
Температура робочої поверхні	60	°C
Швидкість друку	50	мм/с
Ширина екструзії	0,4	мм
Щільність заповнення	50	%
Шаблон заповнення	Трикутники	-
Суцільні шари		
а) верхні	0	мм
б) нижні	0,3	

Таким чином, завдяки проведенню морфологічного аналізу та оцінки фізико-механічних, пружно-деформаційних і теплофізичних властивостей як самих композитних матеріалів, так і 3Д друкованих виробів встановлені наступні закономірності. На підставі інструментальних методів досліджень

Результати ІЧ-спектроскопії виявили зміщення в характерних піках і взаємодіях зв'язків, підкреслюючи вплив крохмалю і ЕСО на хімічну структуру композиту. Рентгенографія додатково встановила зміни в кристалічності та пікових інтенсивностях, які відповідали введенню наповнювачів та пластифікатора, зокрема відзначені закономірні зменшення рівня кристалічності з збільшенням вмісту ЕСО та крохмалю.

За допомогою аналізу СЕМ-зображень додатково охарактеризовано вплив наповнювачів на загальну однорідність структури композиту.

Встановлено, що композити з найбільшим вмістом модифікаторів відзначаються найвищими значеннями поверхневої твердості, твердості за Шором D та твердості за модуль-деформаційним розрахунком. Пружно-деформаційні характеристики матеріалів кількісно визначали за допомогою дослідження коефіцієнта структури, модуля деформації, модуля пружності та границі

високоеластичності. Результати вказують позитивний вплив модифікаторів на зміцнення структури композитів, однак в цей же час вищі значення модуля деформації вказують на підвищену здатність матеріалів деформуватися під дією навантаження. Також відзначено підвищені значення теплостійкості за Віка для композитів з більшим вмістом модифікаторів як для композитів виготовлених екструзією так і для 3Д друківаних виробів.

Крім цього, проаналізовано вплив параметрів FDM 3Д друку на характеристики друківаних виробів, та обрано оптимальні параметри для створення друківаних матриць для наступних досліджень.

Розділ 5. Властивості заливочних компаундів на основі термореактивних зв'язних та крохмалю

Покращення властивостей 3Д друкованих виробів може бути ефективно досягнуто завдяки поєднанню із модифікованими термореактивними зв'язними. Цей підхід передбачає використання модифікованих смол, як заливочних компаундів для підвищення фізико-механічних, теплофізичних і технологічних характеристик 3Д друкованих виробів. Для модифікування смол використовують хімічні та фізичні методи. Фізичне модифікування досягається введенням наповнювачів, пластифікаторів і компатибілізаторів для зміни структури та функціональних властивостей смоли.

Завдяки, технологічності модифікування, комплексу експлуатаційних характеристик та техніко-економічним показникам для подальших досліджень вибрано термореактивні епоксидні і поліуретанові олігомери.

5.1. Фізико-механічні і деформаційні властивості модифікованих заливочних компаундів на основі епоксидних смол

Епоксидні смоли широко використовуються в багатьох галузях завдяки своїм відмінним фізичним і хімічним властивостям. Епоксидні смоли утворені за допомогою реакції поетапної полімеризації, що включає два основні компоненти: рідкий преполімерний ланцюг, що містить реакційноздатні епоксидні групи на кожному кінці, і затверджувач.

Отриманий преполімер епоксидної смоли перетворюється в структуровану термореактивну форму за допомогою затверджувача. Затверджувачі, такі як ді- або триаміни, взаємодіють із форполімерними ланцюгами, дозволяючи реакційноздатним епоксидним кільцям зазнавати нуклеофільної атаки аміногруп. Цей процес структурування зв'язує полімерні ланцюги разом, створюючи жорстку та довговічну структуру. Здатність адаптувати фізико-механічні та хімічні

властивості епоксидних смол за допомогою контрольованого структурування робить їх універсальними матеріалами для широкого спектру застосувань [168].

Для покращення характеристик та адаптації для спеціалізованих застосувань, епоксидні смоли часто модифікують різними наповнювачами та пластифікаторами. Епоксидним композитам притаманна висока технологічна сумісність як до органічних, так і до мінеральних наповнювачів, достатня механічна міцність, низька усадка під час затвердіння, високі електроізоляційні властивості, хімічна стійкість та загальна довговічність. Ці властивості дозволяють успішно застосовувати їх у будівництві, хімічному виробництві, машинобудуванні та інших галузях, а також для заповнення 3Д друкованих термопластичних матриць[169,170].

Серед недоліків епоксидних композитів вважаються низька пластичність, високі внутрішні напруження, знижена стійкість клейових з'єднань в агресивних середовищах, низька ударостійкість. Основною проблемою є їх відносно низька теплостійкість і термічна стійкість, що часто обмежує їх використання.

Методи фізико-хімічної модифікації, зокрема ті, які передбачають поєднання епоксидних смол з різними наповнювачами та високомолекулярними сполуками, є як технологічно доцільними, так і економічно вигідними. Однак, на такі модифікації впливають численні фізичні та фізико-хімічні чинники, включаючи сумісність компонентів з різними хімічними та фізичними структурами, характеристиками поверхні та міжмолекулярними взаємодіями. Крім того, значна увага приділяється розробці конструкційних композиційних матеріалів, які містять природні наповнювачі та пластифікатори. Ця тенденція зумовлена великою кількістю та відновлюваністю природних ресурсів, низькою вартістю сировини та високою екологічністю природних компонентів[171,172].

Для модифікування епоксидної смоли обрано крохмаль та ЕСО. Однією з основних переваг крохмалю є його доступність. Крохмаль є поширеним і відновлюваним біополімером, широко доступним за відносно низькою ціною порівняно з синтетичними наповнювачами. Його використання знизить загальні витрати на виробництво композитних матеріалів для великомасштабного

застосування. Крім того, відзначається[173], що крохмаль підвищує твердість композитів на основі епоксидної смоли, сприяючи покращенню механічних властивостей, таких як жорсткість і міцність. Додавання ЕСО як пластифікатора надає додаткові переваги, зокрема у підвищенні гнучкості та пружності композитного матеріалу, а також для кращої сумісності крохмалю з епоксидною матрицею. ЕСО, отриманий з відновлюваних рослинних джерел, є пластифікатором на біологічній основі, який також покращує екологічність композитної системи. Він підвищує гнучкість епоксидної матриці, зменшуючи її крихкість, тим самим підвищуючи стійкість матеріалу до розтріскування та ударів.

Перед поєднанням епоксидних композитів з 3Д друкованою полілактидною основою, проведено дослідження впливу крохмалю та ЕСО на експлуатаційні характеристики модифікованої епоксидної смоли. Основну увагу приділено аналізу фізико-механічних характеристик, зокрема поверхневої твердості та деформаційних властивостей. Епоксидну матрицю, модифіковану крохмалем, а також матрицю, наповнену крохмалю та ЕСО, було виготовлено механічним змішуванням з подальшим затвердінням за допомогою затверджувача ПЕПА. Вміст компонентів становив 10 % мас. для обох композитів. Після затвердіння матеріал додатково піддавали термічній обробці впродовж 2-х годин за 80°C.

Для визначення фізико-механічних властивостей проводилася оцінка поверхневої твердості матеріалу. Важливо відзначити, що структура і властивості поверхневого шару полімеру відрізняються від тих шарів, що знаходяться всередині матеріалу. На цю зміну впливають молекулярна структура полімеру, температура та часові умови під час обробки, а також компонентний склад продукту. Недостатня твердість поверхні може призвести до втрати захисних і естетичних функцій з часом. У цей же час, надмірно твердий поверхневий шар може створити жорстку структуру зі значними внутрішніми напруженнями. Тому найбільш довговічними і надійними є матеріали, в яких досягається оптимальний баланс між твердістю і пружністю, ударостійкістю і міцністю зчеплення.

На рис.5.1 наведено значення поверхневої твердості композитів на основі епоксидних смол залежно від природи і вмісту модифікатора та додаткової термічної обробки.

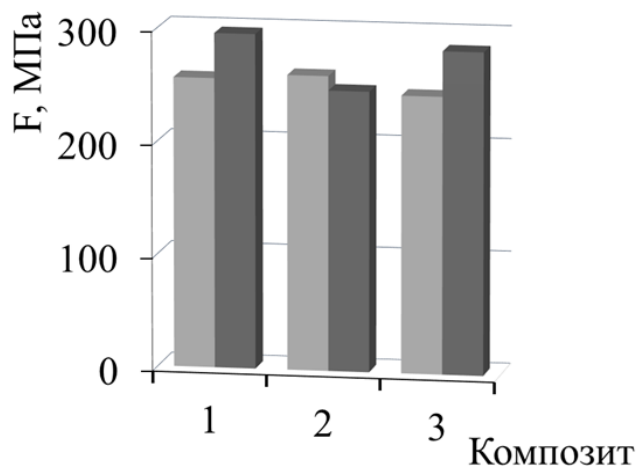


Рис. 5.1. Поверхнева твердість до та після термообробки компаундів на основі епоксидних смол, % мас.: 1 - епоксидна смола -100; 2 - ЕД:крохмаль 90:10; 3 - ЕД:крохмаль:ЕСО 80:10:10.

Значення поверхневої твердості для немодифікованої епоксидної смоли вказує на високу механічну стійкість до зовнішніх сил. Термічна обробка впливає на структурування всередині епоксидної матриці і також підвищує твердість її поверхні. Це вказує на важливість додаткової обробки для підвищення структурної цілісності немодифікованої епоксидної смоли.

Встановлено, що додавання 10% мас. крохмалю майже не впливає на значення поверхневої твердості. Однак, додаткова термічна обробка дещо зменшує її значення. Як уже зазначалося, це може бути пов'язано з частковою деструкцією крохмалю під дією температури. Додавання 10% мас. ЕСО призводить до зменшення твердості, що пояснюється впливом пластифікатора на підвищення гнучкості і міцності матеріалу, але супроводжується зниженням твердості його поверхні. Термічна обробка додатково зміцнює структуру.

Поряд з дослідженням фізико-механічних властивостей, було визначено, зміну деформаційних властивостей матеріалу під дією навантаження. Результати

досліджень пружно-деформаційних властивостей епоксидних компаундів наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1.

Пружно-деформаційні властивості епоксидних компаундів

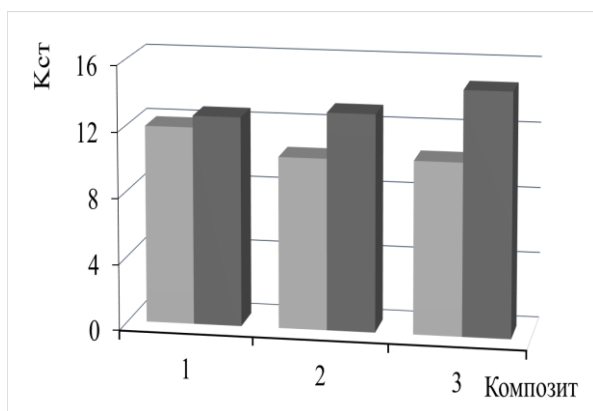
№ з/ п	Характеристика	Склад композитів, % мас.					
		ЕД-20 - 100		ЕД-20 - 90, крохмаль - 10		ЕД-20 - 80 крохмаль - 10, ЕСО - 10	
		Без ТО	Після ТО	Без ТО	Після ТО	Без ТО	Після ТО
1	Твердість Т, МПа	197,2	226,2	187,2	221,24	154	178,5
2	Модуль деформації E_d , ГПа	2,48	3,05	2,3	2,95	1,71	2,14
3	Рівноважний модуль пружності $E_{ув}$, ГПа	9,86	8,42	9,11	5,99	7,90	6,41
4	Границя вискоеластичн ості $E_{вс}$, ГПа	566,3	160,2	107,0	224,5	162,1	107,4

Виявлено, що додавання модифікаторів призводить до зменшення твердості та модуля деформації, що вказує на збільшення здатності матеріалу до деформації під дією статичного навантаження та жорсткості порівняно з вихідною епоксидною смолою. Такий ефект, ймовірно, спричинений зменшенням вузлів атом флуктуаційної сітки, що зумовлено зміною характеру міжфазної взаємодії між частинками крохмалю та епоксидною матрицею. При цьому додавання пластифікатора призводить до більш різкого зниження як модуля деформації, так і модуля пружності, що, ймовірно, зумовлено взаємодією пластифікатора з макромолекулярними сегментами епоксидної матриці. У цей же час, додаткова термічна обробка зменшує деформативність композитів.

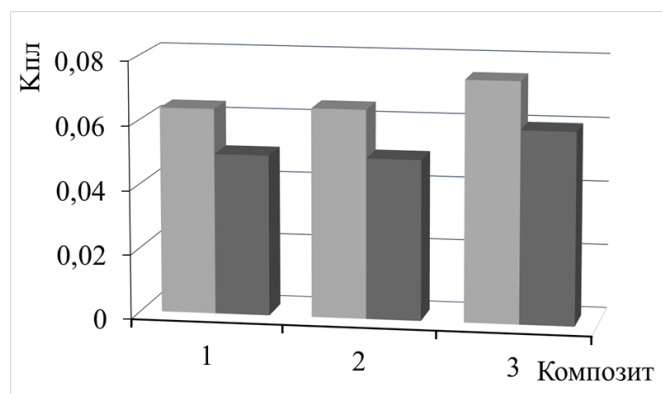
Підвищене значення границі вискоеластичності немодифікованої епоксидної смоли, вказують на переважно крихку поведінку з незначною

пружною деформацією під дією навантажень. У цей же час, впровадження додаткової термічної обробки в поєднанні з додаванням крохмалю та ЕСО помітно підвищує гнучкість композиту. Це покращення можна пояснити декількома синергетичними ефектами: теплова обробка полегшує релаксацію полімерного ланцюга та сприяє більш рівномірній мережі зшивання, тоді як крохмаль і ЕСО діють як ефективні пластифікатори, зменшуючи міжмолекулярні сили та знижуючи температуру склування.

Значення коефіцієнта структури (рис.5.2), який характеризує просторову структуру полімеру, помітно знижуються під час введення до вихідної епоксидної смоли таких добавок, як крохмаль і ЕСО. Це зменшення свідчить про те, що присутність цих добавок порушує процеси структурування всередині епоксидної матриці, що призводить до утворення зменшеної кількості вузлів флуктуаційної сітки. Проте, у термічно оброблених зразках спостерігається зворотна тенденція. Це вказує на те, що термічна обробка сприяє утворенню більш компактної та щільнішої структури всередині епоксидної матриці і сприяє максимальному проходженню процесів структурування.



а



б

Рис.5.2. Коефіцієнт структури (а) та пластичності (б) до та після термообробки компаундів на основі епоксидних смол, % мас :

- 1- ЕД-20 -100, 2 — ЕД-20 - 90, крохмаль -10,
2- 3 - ЕД-20 - 80, крохмаль -10, ЕСО -10

Додавання крохмалю не впливає на зміну коефіцієнта пластичності в той час як ЕСО у взаємодії з крохмалем та епоксидною смолою збільшує пластичність матеріалу. Підтвердженням цього є визначені значення зміни пластичної та пружної часток у виготовленому матеріалі після додавання крохмалю та ЕСО.

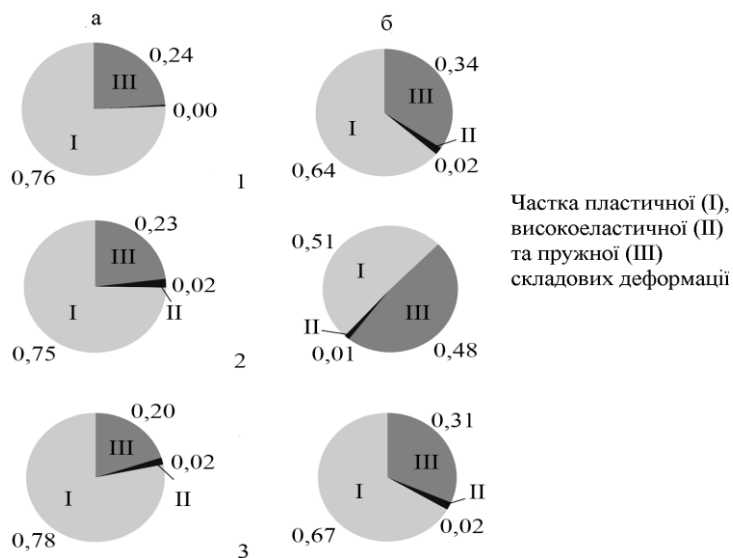


Рис.5.3. Зміни пружної, високоеластичної та пластичної складової до (а) та після (б) термообробки модифікованих епоксидних смол, % мас:

1- ЕД-20 -100, 2 — ЕД-20 - 90, крохмаль -10, 3 - ЕД-20 - 80, крохмаль -10, ЕСО -10

Встановлено, що додаткова термічна обробка зменшує пластичність матеріалу для всіх зразків.

На підставі досліджень епоксидних композитів, модифікованих крохмалем і ЕСО виявлено тенденції щодо їх фізико-механічної поведінки під дією різного навантаження. Модифікування крохмалем та ЕСО впливає на властивості комбінованих епоксидних композитів, зокрема відзначається важливість додаткової термічної обробки для зміцнення матеріалу.

5.2. Фізико-механічні і теплофізичні властивості заливочних компаундів на основі поліуретанових смол

Поліуретанові смоли є одними з найперспективніших термореактивних матеріалів у промисловості, що знаходять широке застосування у різних галузях від будівництва до автомобільної промисловості.

Поліуретанові смоли утворюються в результаті хімічної реакції за участю ді/поліізоціанатів і діолів або поліолів. Поліуретан складається з двох основних компонентів: поліолів та ізоціанатів. Природа цих компонентів істотно визначає кінцеві властивості поліуретанового продукту[174].

Тверді сегменти поліуретану регулюються ізоціанатами та подовжувачами ланцюга. Ізоціанати, як правило, складаються з молекул з коротким ланцюгом, схильні до кристалізації, що сприяє утворенню компактних і щільно упакованих сегментів, які характеризуються своєю твердістю та відсутністю гнучкості[175].

Подібно до аналізу, проведеного на епоксидній смолі, досліджено вплив крохмалю та ЕСО на експлуатаційні властивості поліуретанових композитів. Вміст крохмалю та ЕСО становив 10% мас. Оцінка компаундів була зосереджена на фізико-механічних характеристиках із застосуванням стандартизованих методів тестування на твердість, пружність та пластичність. Крім того, було досліджено вплив модифікаторів на теплофізичні властивості розроблених композитів.

5.2.1. Фізико-механічні властивості заливочних компаундів на основі поліуретанових крохмальвмісних композитів

Оцінку фізико-механічних властивостей модифікованої поліуретанової смоли проводили визначенням твердості за різними методами, зокрема модульно-деформаційним розрахунком, Брінеллем, Шором та за кінчною точкою текучості (табл.5.2).

Таблиця 5.2.

Твердість матеріалів на основі поліуретанової смоли

№ з/п	Твердість матеріалу	Склад композитів, % мас		
		ПУ – 100	ПУ -90 Крохмаль -10	ПУ -80 ЕСО -10 Крохмаль -10
1	Твердість Т за модульно-деформаційним розрахунком, МПа	49,1	35,1	33,4
2	Твердість за Брінелем	94,0	93,0	72,0
3	Поверхнева твердість (конічна точка текучості), МПа	66,1/69,4*	53,8/56,2*	41,2/45,4*
4	Твердість за Шором D, одиниць	59,7	56,8	48,6

*Зразки після термооброблення

Виявлено, що твердість за Шором D, яка характеризує пружні та в'язкопружні властивості полімерного матеріалу за введення модифікаторів зменшується. Очевидно, це свідчить про збільшення здатності розроблених матеріалів до деформування під час прикладання короткочасному навантаженні. При цьому, поверхнева твердість (конічна точка текучості), також використовується для характеристики механічної властивості в'язкопружних матеріалів, таких як полімери та біоматеріали. Конічна точка текучості вказує на ту межу напруження, при якій матеріал переходить від еластичної деформації (повернення до початкової форми після зняття навантаження) до пластичної деформації (незворотна деформація). Тобто після досягнення цієї точки матеріал починає текти, деформуватися без подальшого збільшення напруження. Також за допомогою цього параметру можна охарактеризувати мікроструктурні зміни поверхневих шарів, зокрема початок розриву міжмолекулярних зв'язків або зсуву молекулярних ланцюгів у матеріалі, що призводить до появи постійних деформацій. Виявлено, що введення модифікаторів призводить до зменшення поверхневої твердості поліуретанової смоли, що пов'язано з утворенням

перехідних шарів модифікатор – поліуретанова матриця, які характеризується зменшеною густиною[176].

Крім того проведено дослідження деформаційних властивостей модифікованих поліуретанових матеріалів, що наведені в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Пружно-деформаційні властивості модифікованих поліуретанових матеріалів

№ з/п	Характеристика	Вміст наповнювачів та пластифікатора, % мас.		
		ПУ - 100	ПУ - 90, крохмаль - 10	ПУ -80, крохмаль -10, ЕСО -10.
1	Модуль деформації E_d , МПа	309,68	187,21	173,69
2	Рівноважний модуль пружності $E_{ув}$, ГПа	1,9	1,39	1,02
3	Умовно-миттєвий модуль пружності E_o , ГПа	2,21	1,45	1,08
4	Модуль високоеластичності $E_{ве}$, ГПа	13,31	37,66	18,24

Зменшені значення модуля деформації для модифікованої поліуретанової смоли порівняно з вихідною смолою вказує на підвищену здатність до деформацій модифікованого матеріалу.

Рівноважний модуль пружності ($E_{ув}$) та умовно-миттєвий модуль пружності (E_o), що характеризуються конформаційними змінами в макромолекулах смоли, також відзначаються меншими значеннями в матеріалах, модифікованих крохмалем та ЕСО. Це зменшення пояснюється змінами в морфології матеріалу, що виникають внаслідок взаємодії між компонентами системи[163].

Цікавим є збільшення границі високоеластичності після додавання крохмалю, що вказує на зменшення еластичності матеріалу. У цей же час з додаванням ЕСО високоеластична деформація знижується, ймовірно, внаслідок додаткових міжмолекулярних взаємодій між елементами системи.

Для порівняння впливу модифікаторів на властивості вихідної поліуретанової смоли були досліджені коефіцієнт структури (а) та коефіцієнт пластичності (б) розроблених матеріалів. Отримані дані наведені на рисунку 5.4.

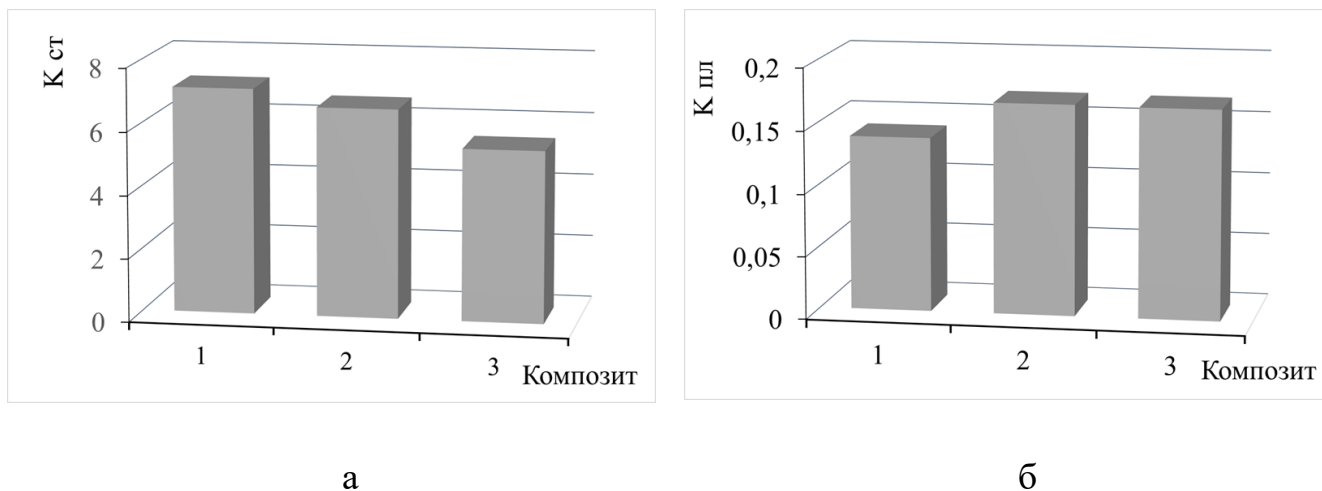


Рис. 5.4. Коефіцієнт структури (а) та пластичності (б) компаундів на основі поліуретанової смоли, % мас.: 1 - ПУ - 100, 2 - ПУ - 90, крохмаль - 10, 3 - ПУ - 80, крохмалю, ЕСО -10.

Для вихідної смоли та матеріалів на її основі значення коефіцієнта структурні зменшуються із введенням додатків. Це скорочення може частково вказувати на зменшення кількості вузлів сітки та розрихлення структури смоли під дією модифікаторів.

Для заповнених ПЛА матриць поліуретаном коефіцієнт пластичності становить 0,13. Це значення вказує на помірний ступінь пластичної деформації, що відображає характерні механічні властивості ПУ, який надає матриці ПЛА гнучкості та еластичності. Відносно високий коефіцієнт пластичності вказує на більшу здатність матеріалу до пластичної деформації, що є більш характерним для поліуретанових матеріалів.

Додавання 10% мас. крохмалю дещо збільшує коефіцієнт пластичності до 0,16, що вказує на знижену здатність до пластичної деформації порівняно з немодифікованою смолою. Подальше включення 10% мас. ЕСО не змінює значення коефіцієнта пластичності.

Це спостереження підтверджується даними, представленими на рис.5.5 , які чітко вказують на те, що додавання крохмалю та ЕСО суттєво не впливає на співвідношення пластичної та пружної деформації.

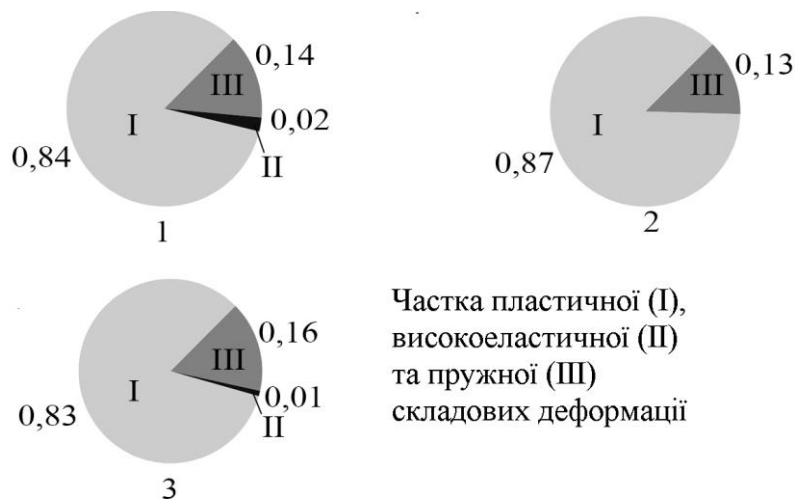


Рис.5.5. Зміна пружної, вискоеластичної та пластичної складової деформації компаундів на основі поліуретанової смоли, % мас.: 1 - ПУ - 100, 2 - ПУ - 90, крохмаль - 10, 3 - ПУ - 80, крохмалю, ЕСО -10.

Отже, додавання крохмалю та ЕСО суттєво впливає на значення твердості модифікованої поліуретанової смоли. Застосування модуль-деформаційного розрахунку визначено значення структурного коефіцієнту, модуля пружності та модуля деформації.

5.2.2. Теплофізичні властивості заливочних компаундів на основі поліуретанових крохмальовмісних композитів

Окрім фізико-механічних властивостей, досліджено також вплив крохмалю та ЕСО на теплофізичні властивості модифікованої поліуретанової смоли. За допомогою термомеханічного аналізу (рис.5.6) проаналізовано вплив наповнювача і пластифікатора на температуру склування та теплові переходи розроблених композитних матеріалів.

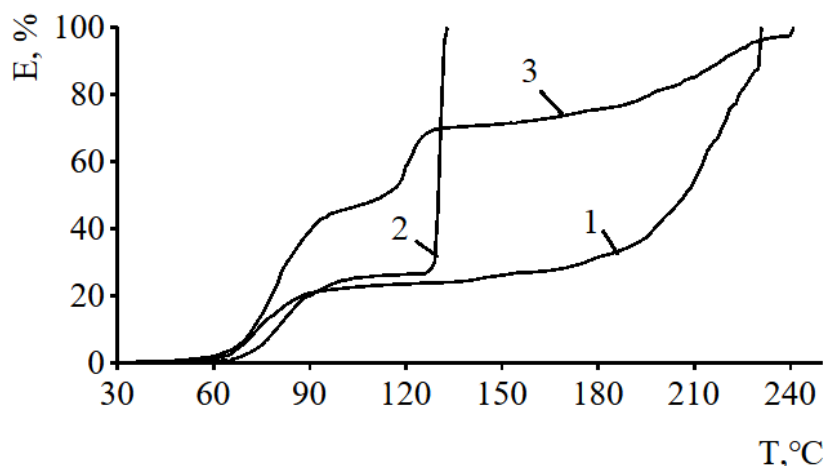


Рис.5.6. Термомеханічні криві компаундів на основі поліуретанової смоли, % мас.: 1 - ПУ - 100, 2 - ПУ - 90, крохмаль - 10, 3 - ПУ - 80, крохмалю, ЕСО -10.

Згідно термомеханічного аналізу температура склування немодифікованої поліуретанової смоли становить близько 60°C, при якій полімерні ланцюги починають характеризуються підвищеною рухливістю. В діапазоні від 60°C до 90°C поліуретан переходить у високоеластичний стан. Вище температури 90°C полімер переходить у виражене високоеластичне плато. Це плато зберігається приблизно до 180°C, після чого матеріал поступово досягає температури плавлення і переходу у в'язкотекучий стан.

При введенні 10% крохмалю в поліуретанову матрицю спостерігається незначне збільшення температури склування (до 70°C). Цей зсув можна пояснити зміцнюючим ефектом частинок крохмалю, який, ймовірно, обмежує молекулярну рухливість і забезпечує додаткову жорсткість матриці. Крім того, модифікований зразок має більш виражене високоеластичне плато в діапазоні температур від 90 °C до 120 °C. Наявність крохмалю підвищує механічну стабільність полімеру, дозволяючи йому зазнавати деформації, одночасно опираючись миттєвому руйнуванню. Однак, за температура, що перевищують 120°C, матеріал втрачає свою структурну цілісність.

Введення 10% мас. ЕСО в поліуретанову матрицю не змінює температуру склування до 60°C, що пояснюється ефектом пластифікації ЕСО. Діючи як

пластифікатор, ЕСО збільшує рухливість полімерних ланцюгів, знижуючи температуру, при якій матеріал переходить із твердого склоподібного стану в більш гнучкий, еластичний. Модифікована ЕСО поліуретанова смола характеризується декількома перегинами вздовж кривої деформації, зокрема в діапазоні від 60 °С до 80 °С і від 90 °С до 120 °С, що свідчить про наявність кількох фаз або взаємодій між крохмалем і ЕСО всередині матриці. Ці перегини, ймовірно, відповідають розділенням фаз або частковій реорганізації полімерних ланцюгів, коли матеріал зазнає теплового розширення, що призводить до локалізованих областей підвищеної гнучкості або жорсткості.

За температур вище 130 °С матеріал входить в область поступового плавлення і розм'якшення приблизно до 230 °С. Це вказує на те, що присутність ЕСО не тільки знижує температуру склування, але й сприяє більш поступовому переходу в текучий стан.

Таким чином, додавання крохмалю та ЕСО до поліуретанової матриці значно змінює її термічну та механічну поведінку. Зокрема це помітно аналізуючи теплостійкість за Віка модифікованої смоли (рис.5.7)

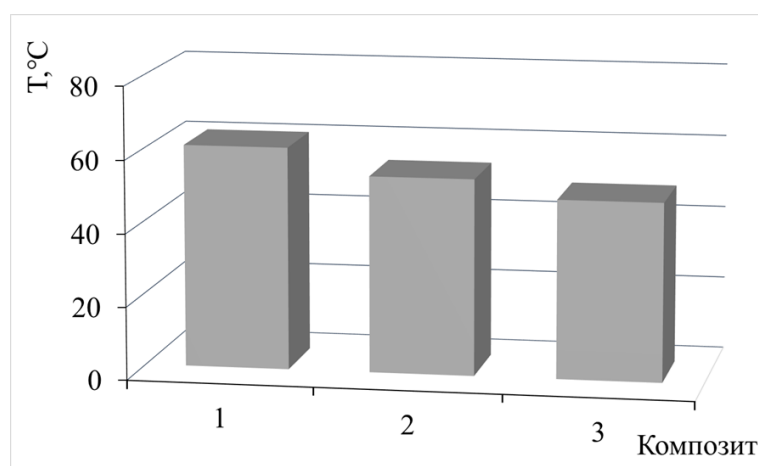


Рис.5.7. Значення теплостійкості за Віка модифікованої поліуретанової смоли, % мас.: 1 - ПУ - 100, 2 - ПУ - 90, крохмаль - 10, 3 - ПУ - 80, крохмалю, ЕСО -10.

Немодифікована поліуретанова смола характеризується найбільшими значеннями теплостійкості за Віка. Додавання крохмалю зменшує теплостійкість за Віка. Це, ймовірно, спричинене поганою міжфазною адгезією та збільшенням

вільного об'єму всередині поліуретанової матриці. Зниження теплостійкості за Віка внаслідок додавання ЕСО до поліуретану та крохмального композиту є насамперед результатом пластифікуючого ефекту ЕСО, який підвищує рухливість полімерного ланцюга та знижує жорсткість матеріалу.

Загалом, дослідження впливу крохмалю та ЕСО на властивості епоксидних і поліуретанових смол виявили значне розуміння поведінки цих матеріалів під час модифікування. Серед досліджуваних систем модифікована епоксидна смола характеризувалася підвищеними фізико-механічними та структурними властивостями, особливо після додаткової термічної обробки. Такі параметри, як поверхнева твердість і коефіцієнт структури, досягли своїх найвищих значень завдяки підвищеному структуруванню всередині матриці смоли. Модифікування епоксидних смол крохмалем і ЕСО у поєднанні з подальшою термічною обробкою має значний потенціал для застосувань, які вимагають міцних матеріалів.

Враховуючи отримані результати, доцільно дослідити вплив модифікованих епоксидних і поліуретанових смол у поєднанні з 3Д друкованими полілактидними матрицями на властивості отриманих композитних виробів. Використання смол для зміцнення структури полілактиду є перспективним методом пост обробки 3Д друку, що дозволяє створити більш легкі компоненти, зменшуючи тривалість друку. Такі вироби можна адаптувати для використання в різних сферах промисловості, зокрема для антивібраційних застосувань, а також виготовлення амортизаторів та ізоляційних компонентів у машинобудуванні та автомобільній галузях.

Розділ 6. Властивості комбінованих термопластично-реактопластичних матеріалів на основі 3Д ПЛА матриць та крохмальвмісних термореактопластичних зв'язних та технологічні особливості їх одержання

Зазвичай різні механічні характеристики 3Д друкованих компонентів виробів є недостатніми для практичних застосувань через притаманні їм недоліки: анізотропію властивостей, пористість і відносно низьку міцність. Щоб усунути ці недоліки запропоновано метод зміцнення 3Д друкованих конструкцій з заповненням їх внутрішньої структури реакційноздатними олігомерами. Таким чином, відформовані внутрішні порожнини всередині друкованих виробів використовуються як форма для заповнення їх заливочними компаундами на основі реакційноздатних зв'язних. Після отвердження, смола з'єднується з друкованим полілактидним каркасом, утворюючи композитну структуру, яка характеризується підвищеною жорсткістю, теплостійкістю і механічною міцністю[170,177].

Запропонований підхід одержання комбінованих ґрунтується на перевагах адитивного виробництва внутрішній структурі 3Д друкованого компоненту як каркасу що утворений з використанням таких параметрів 3Д, як паттерн та щільність заповнення, швидкість друку. Такі комбіновані технології виготовлення мають значний потенціал для застосувань, які вимагають легких, але міцних деталей, включаючи аерокосмічну, автомобільну та будівельну галузі.

Для дослідження комбінованих композитів використовували ступінь заповнення 50% і паттерн – трикутники. Інші технологічні параметри обґрунтовані в розділі 4. На рис. 6.1 зображено загальний вигляд досліджуваного виробу.

Оскільки основною метою заповнення є підвищення структурної цілісності виробів, основну увагу зосереджено на аналізі впливу смоли на їхні фізико-механічні властивості.



Рис.6.1. Заповнений епоксидним заповнювачем досліджуваний зразок

6.1. Фізико-механічні та деформаційні властивості комбінованих матеріалів на основі 3Д ПЛА матриць та модифікованих термореактивних смол

Для оцінки фізико-механічних властивостей зразків було проведено комплексне дослідження, зосереджене на пластичних та пружних характеристиках одержаних виробів. Ці властивості були оцінені за допомогою побудови кривої навантаження-деформації. Крім того, проведені дослідження ударної в'язкості, міцності на згин і розтягування, а також для визначення твердості зразків за Брінеллем.

6.1.1. Дослідження властивостей комбінованих ПЛА композитів побудовою кривої навантаження-деформація

Метод побудови кривої навантаження-деформація є важливим інструментом для дослідження фізико-механічних властивостей полімерних та композиційних матеріалів. Цей метод дає змогу визначити твердість і модуль пружності, які отримують безпосередньо з кривої навантаження-деформація з врахуванням пружної деформації поверхні після зняття навантаження. Порівняно з звичайними

випробовуваннями на твердість, що визначається залишковим відбитком і містить інформацію лише про пластичну післядію матеріалу, крива навантаження-деформація дозволяє розрахувати проектовану площу контакту при максимальному навантаженні, враховуючи високоеластичні та пружні властивості матеріалів. Однак, інтерпретація результатів цього методу є складною через дію напружень під індентором, а на отримані значення твердості впливає кілька факторів, включаючи пружні та пластичні властивості матеріалу, форму індентора та стан поверхні зразка[178].

Механічні властивості полімерних композитів мало залежать від хімічного складу або первинної структури основного ланцюга (такої як молекулярна маса або розгалуженість). Натомість вирішальну роль відіграє мікроструктура та макроструктура зразка. Полімерні композити можуть характеризуватися значними змінами у властивостях і морфології залежно від таких факторів, як метод післяобробки, умов виробництва та умов експлуатації. Переробка полімерів, яка передбачає формування виробів з розплаву, зазвичай призводить до неоднорідних умов затвердіння та кристалізації, і як наслідок до нерівномірної морфології[179].

Отже, порівняння модуля пружності, отриманого за допомогою макроскопічних випробувань, які усереднюють механічну характеристику зразка, з модулем, розрахованим за допомогою інструментальних випробувань на вдавнення, які забезпечують високолокалізоване вимірювання, дійсне, лише якщо полімерний зразок є однорідним. При цьому, реакція матеріалу під час вдавнювання залежить від форми індентора. Для конуса вона поділяється на три режими: пружну, пружно-пластичну і пластичну. У міру проникнення індентора в зразок, середня деформація і середній контактний тиск під індентором буде постійним незалежно від глибини деформації[180].

Схематичне зображення процесу вимірювання за допомогою побудови кривої навантаження-деформація зображено на рис. 6.2.

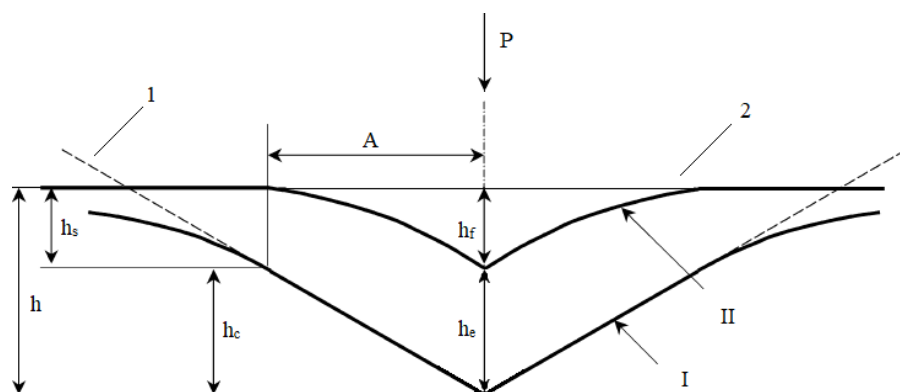


Рис. 6.2. Схематичне зображення процесу навантаження-розвантаження

1 – індентор; 2 — початкова поверхня.

I – навантаження; II - розвантаження

За максимального навантаження $P_{\max}$ індентор занурюється в матеріал на глибину h відносно початкової поверхні. Індентор контактує з матеріалом на відстані h_c уздовж осі індентора. Після зняття навантаження індентор піднімається, і відбувається пружне відновлення форми матеріалу. Важливою величиною є також кінцева глибина проникнення h_f яка залишається постійною після повного виведення індентора з матеріалу. Значення h_e відображає величину пружної деформації матеріалу[181].

На рис. 6.3 зображено загальний вид кривої навантаження-деформація, що містить дані про навантаження та розвантаження для типового в'язкопружно-пластичного матеріалу, зокрема полімерів та композитів на їх основі.

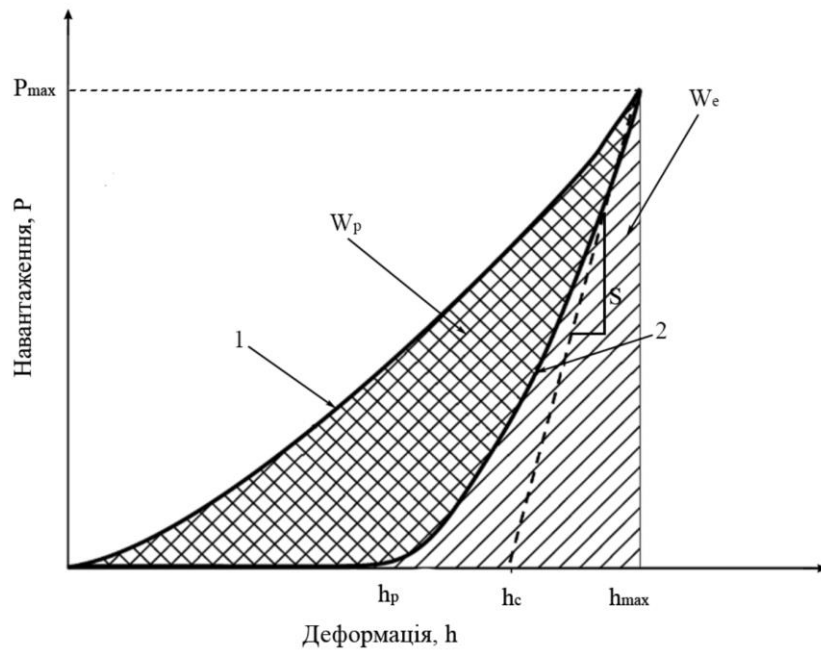


Рис. 6.3. Загальний вигляд кривої навантаження-деформація для вискоеластичного полімерного матеріалу:

1 — навантаження; 2 — розвантаження .

Дані, отримані з кривої розвантаження, надають інформацію щодо пружної, в'язкопружної та пластичної характеристики матеріалу. Значення $h_{\max}$ відображає максимальну деформацію, що відповідає максимальному прикладеному навантаженню $P_{\max}$ під час вдавнення, а h_p є залишковою деформацією після зняття навантаження. h_c — точка перетину дотичної, проведеної з першої частини кривої розвантаження, яка описує ефекти пружної дії. Нахил цієї лінії являє собою оцінену контактну жорсткість, S при максимальному заглибленні, а h_c вважається фактичним значенням заглиблення матеріалу, яке відбувається переважно пластичною деформацією. Значення W_p відповідає площі між кривими навантаження та розвантаження, і визначає енергію використану на пластичну деформацію матеріалу. W_e визначає енергію пружної деформації[178].

Проведено дослідження визначення твердості за допомогою кривих навантаження-деформації для комбінованих ПЛА матеріалів з композитами на основі епоксидних та поліуретанових смол. Дослідження проводилися для трьох площин ПЛА матриці, що також дає змогу оцінити характеристики твердості

матеріалу в залежності від поверхні 3Д друку (рис. 6.4). Відомо, що в процесі 3Д друку одержуються вироби з різною шорсткістю поверхні в залежності від орієнтації друку. Зокрема, площа основи, яка контактує з підкладкою, 3Д друкованих виробів має меншу шорсткість порівняно з іншими площинами, для зовнішньої контурної площини сторони найбільше спостерігається “кроковий ефект” (ефект шаруватості). Визначення відмінностей між твердістю в залежності від площини вимірювання дає можливість оцінити вплив орієнтації 3Д друку на твердість та модуль пружності виробів.

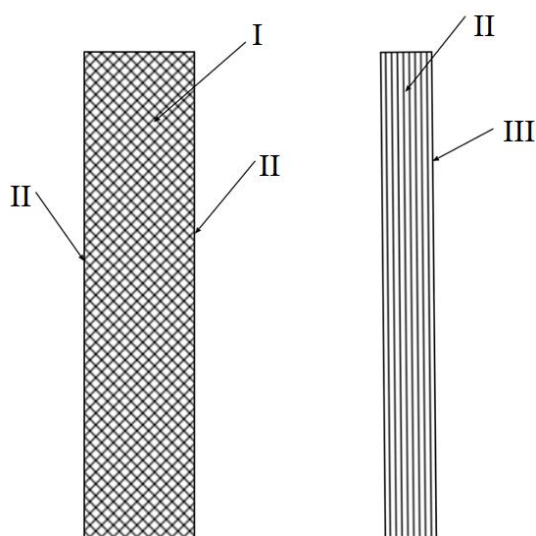


Рис. 6.4. Схематичне зображення площин прикладання навантаження :

I — площа сторони заповнення; II — площа зовнішнього контуру;

III — площа основи

На рис. зображена крива навантаження-деформації для площини зовнішнього контуру II комбінованого ПЛА композиту із заповненням компаундами на основі епоксидних смол без (рис. 6.5, а) та з додатковою термічною обробкою виробів за температури 125°C протягом 2-х годин (рис. 6.5,б).

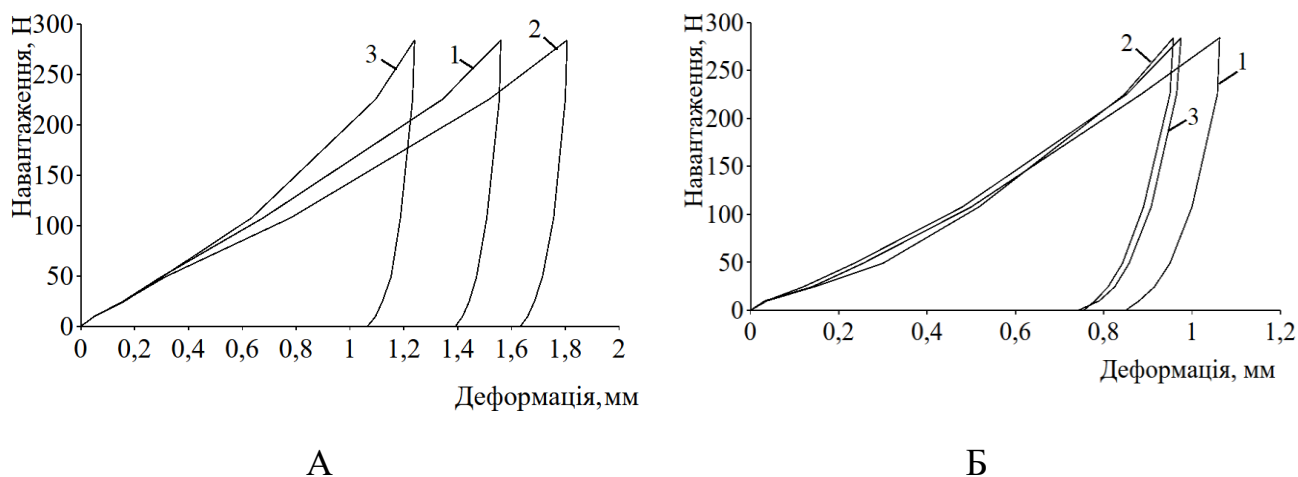


Рис. 6.5. Крива навантаження-деформації для зовнішнього контуру комбінованих композитів епоксидних смол а) без термообробки, б) з термообробкою, склад композитів:

1- епоксидна смола 100 % мас; 2 — ЕД:крохмаль 90:10 % мас.;

3 - ЕД:крохмаль:ЕСО 80:10:10 % мас.

Встановлено, що отримані криві навантаження-деформації характерні для пружно-пластичних матеріалів, які відрізняються нахилом кривої завантаження. Оскільки вимірювання проводилися на площині зовнішнього контуру ПЛА матриці, товщина стінки трикутника якого складає 0,4 мм початкове навантаження до 50 Н прикладалося для вдавлювання індентора безпосередньо в друкований полілактидний матеріал. На отриманих залежностях ця ділянка відзначена однаковим нахилом для зразків заповнених не модифікованою епоксидною смолою та модифікованою. Збільшення навантаження призводить до зміни кута нахилу кривої, значення якого залежить від вмісту модифікатора. Додавання 10% мас. крохмалю до епоксидної смоли суттєво збільшує деформацію порівняно з немодифікованою епоксидною смолою. В цей же час вплив ЕСО спричиняє зворотній ефект. При цьому, нахил кривої розвантаження для всіх зразків подібний і вказує на незначну пружну деформацію.

На рис. 6.5 б зображено вплив термічної обробки заповнених ПЛА матриць на криві навантаження-розвантаження. Виявлено, що додаткова термічна обробка значно зменшує деформацію для всіх зразків. Це пояснюється рядом факторів:

додатковим структуруванням епоксидної смоли під дією температури, фізико-хімічними взаємодіями між матрицею і компонентами заливочного компаунду. При цьому, криві навантаження-деформації для модифікованих зразків показали практично однакові значення деформації, які були нижчими, ніж у немодифікованої епоксидної смоли. Зміна нахилу кривої розвантаження для термооброблених зразків порівняно з не обробленими вказує на збільшення пружної деформації.

Після побудови кривих використовуючи метод Олівера і Фарра[181] можна вирахувати значення твердості та модуля пружності. Твердість визначається як навантаження (P) на кінчик індентора, поділене на прогнозовану площу контакту (A).

$$H = \frac{P}{A} \quad (6.1)$$

Це визначення передбачає, що індентор залишається в повному контакті з поверхнею по всій глибині, що відповідає максимальній деформації $h_{\max}$ на кривій навантаження-деформація. Однак це припущення не враховує той факт, що індентор може викликати не тільки пластичну деформацію, але й також може сприяти пружному прогину поверхні. Коли твердість поверхні розглядається як суто пластична властивість, такі припущення вводять помилку в його оцінці, особливо для полімерів, які виявляють значну в'язкопружну поведінку під час вдавнення. Щоб вирішити цю проблему, крива навантаження-деформації визначає твердість, як загальну здатність матеріалу чинити опір проникненню, а не як чисто пластичну властивість текучості матеріалу. Ця відмінність особливо важлива для полімерів.

Функцію $A=A(h_c)$ називають контактною областю або функцією, яка корелює проектовану площу, що підтримує навантаження під час вдавнення з фактичним контактним переміщенням, h_c . Функція площі змінюється в залежності від геометрій індентора. У випадку ідеального гострого індентора

$$A^{id}(h_c) = ch_c^2 \quad (6.2)$$

де s дорівнює 24,5.

Значення h_c є глибиною вдавлювання при максимальному навантаженні, і визначається за формулою

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (6.3)$$

де h_{max} - максимальна деформація, ε – геометрична константа, що залежить від форми індентора, S – контактна жорсткість при початковому розвантаженні, що визначається як нахил початкової ділянки кривої розвантаження.

Для будь-якої геометрії індентора виявлено, що при максимальній глибині проникнення, зв'язок між жорсткістю і зведеним модулем пружності, який враховує те, що пружна деформація відбувається, як в досліджуваному зразку так і в інденторі та визначається за формулою

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (6.4)$$

Ще одним важливим параметром полімерних систем є індекс пластичності, який характеризує відносну пластичність та пружність матеріалу під дією впливу напружень і деформації. Значення індексу пластичності залежить від енергії пластичної деформації матеріалу при навантаженні і визначається за формулою

$$\psi = \frac{W_p}{W_e + W_p} \quad (6.5)$$

Розраховані значення твердості, деформації та зведеного модуля пружності для ПЛА матриць заповнених композитами епоксидної та поліуретанової смоли для всіх площин наведені в табл. 6.1.

Таблиця 6.1.

Значення параметрів кривої навантаження-деформації для заповнених комбінованих ПЛА матриць композитами епоксидної та поліуретанової смол

№	Параметр	Заповнення комбінованих ПЛА матриць, вміст композитів, % мас.					
		Епоксидна смола 100	ЕД: крохмаль 90:10	ЕД: крохмаль: ЕСО 80:10:10	ПУ 100	ПУ: крохмаль 90:10	ПУ: крохмаль: ЕСО 80:10:10
1	Максимальна деформація, h_{max} мм	0,96* 1,56** 1,25***	0,93 1,81 1,45	1,12 1,24 1,16	2,01 1,71 1,66	1,66 1,51 1,90	2,14 1,78 1,77
2	Пружна деформація, h_p мм	0,72 1,39 1,05	0,74 1,63 1,25	0,92 1,07 0,95	1,80 1,50 1,45	1,51 1,30 1,69	1,97 1,57 1,59
3	Висота контакту, h_c мм	0,89 1,51 1,21	0,86 1,76 1,40	1,07 1,19 1,11	1,96 1,66 1,61	1,61 1,44 1,86	2,07 1,71 1,72
4	Площа контакту, A , мм ²	19,44 56,14 35,42	18,16 75,95 48,21	28,22 34,90 30,15	94,40 67,80 63,70	63,70 50,80 84,40	105,30 71,60 72,70
5	Зведений модуль, E_r МПа	591,14 521,53 655,82	611,61 448,42 562,44	735,22 661,36 712,01	402,20 474,50 489,20	489,20 365,30 425,10	254,10 307,60 457,90
6	Твердість, H_a ГПа	14,63 5,06 8,01	15,61 3,74 5,81	10,02 8,14 9,42	3,10 4,10 4,40	4,40 5,50 3,30	2,70 3,90 3,90
7	Індекс пластичності, ψ	0,8 0,93 0,89	0,84 0,94 0,91	0,87 0,91 0,88	0,93 0,91 0,92	0,93 0,89 0,93	0,93 0,92 0,92

* - площа зі сторони заповнення I, ** - площа зовнішнього контуру II, *** - площа основи III

Відзначається значна різниця значень деформації та твердості залежно від досліджуваної площини виробу. Площина заповнення зразків використовувалася для заливання епоксидних та поліуретанових термореактивних олігомерів, тому суттєву роль відіграє місце контакту індентора з поверхнею композиту. Найвищі значення твердості спостерігаються саме для площини заповнення оскільки модифікована епоксидна смола має найбільшу площу контакту з індентором. Очевидно, це пов'язано із суттєвою різницею твердості епоксидної смоли та полілактидного матеріалу друкованого каркасу. Значно вищі значення деформації

для площини зовнішнього контуру вказують на недостатню адгезію між шарами 3Д матриці та можливе розшарування друкованої будови на межі сплаву шарів внаслідок дії прикладеного навантаження. Для площини основи, що характеризується меншою шорсткістю поверхні, відзначено нижчі значення деформації та більшу твердість порівняно з зовнішньою контурною площиною, що свідчить про більш ущільнену структуру внаслідок особливостей побудови моделі 3Д друком.

Оцінено вплив наповнювачів і пластифікаторів на твердість розроблених композиційних матеріалів. Встановлено, що введення крохмалю в композити призвело до помітного збільшення деформації та супутнього зниження твердості як на зовнішньому контурі, так і в основі композитної структури. В цей же час, додавання ЕСО нейтралізувало цей ефект, і відзначається значне підвищення твердості композиту. Ймовірно, це пов'язано з кращою адгезією між ПЛА матрицею, епоксидною смолою та ЕСО. Зокрема для площини зовнішнього контуру та основи можливе утворення перехідного шару ПЛА-ЕСО-епоксидний компаунд внаслідок можливої міграції молекул ЕСО, що у свою чергу додатково зміцнює структуру розробленого виробу.

Високі значення індексу пластичності вказують на переважаючу пластичну деформацію для всіх площин досліджених виробів.

У цей же час поліуретанові системи характеризуються нижчими показниками порівняно з епоксидними. Для всіх площин, крім зовнішнього контуру, додавання крохмалю та ЕСО до поліуретану призвело до помітного збільшення деформації, що супроводжувалося зниженням твердості. Примітно, що сторона наповнення характеризується найнижчими значеннями твердості, що вказує на більш виражений ефект пом'якшення всередині матеріалу.

Очевидно, для даних систем, суттєве значення матиме морфологія комбінованого композиту, яка суттєво залежить від післяобробки, зокрема термовитримки. В табл. 6.2 наведено розрахункові значення параметрів кривої навантаження-деформації для заповнених комбінованих ПЛА матриць композитами епоксидної смоли з додатковою термічною обробкою.

Таблиця 6.2.

Значення параметрів кривої навантаження деформації для термічно
оброблених комбінованих ПЛА композитів

№	Параметр	Заповнення комбінованих ПЛА матриць, вміст композитів, % мас.		
		Епоксидна смола 100	ЕД:крохмаль 90:10	ЕД:крохмаль:ЕСО 80:10:10
1	Максимальна деформація, $h_{\max}$ мм	0,95* 1,06** 1,08***	0,86 0,96 1,15	1,01 0,98 1,09
2	Пружна деформація, h_p мм	0,64 0,85 0,82	0,56 0,76 0,91	0,74 0,74 0,8
3	Висота контакту, h_c , мм	0,85 1,02 0,99	0,74 0,89 1,08	0,91 0,91 1,02
4	Площа контакту, A , мм ²	17,70 25,32 23,8	13,31 19,33 28,41	20,51 20,10 25,60
5	Зведений модуль, E_r МПа	463,11 776,83 399,81	427,22 592,70 488,63	431,56 581,24 514,10
6	Твердість, H_a МПа	15,90 11,20 11,90	21,20 14,70 10,30	13,80 14,10 11,30
7	Індекс пластичності, ψ	0,76 0,88 0,81	0,73 0,84 0,86	0,81 0,85 0,81

* - площа зі сторони заповнення I

** - площа зовнішнього контуру II

*** - площа основи III

Виявлено, що додаткова термічна обробка зразків значно впливає на деформацію та твердість комбінованих матеріалів. Для всіх вимірюваних площин та композитів спостерігається збільшення твердості порівняно з необробленими композитами. Очевидно, це пов'язано з додатковим структуруванням композитів епоксидної смоли. Найбільше помітно збільшення твердості для зовнішньої контурної площини. Це свідчить про ефективність додаткової термічної обробки для підвищення твердості комбінованих 3Д друкованих виробів.

За значними зведеним модулем, був розрхований модуль пружності, що є важливою характеристикою, яка визначає наскільки матеріал стійкий до деформації.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E} \quad (6.6)$$

де ν_i і E_i коефіцієнт Пуассона та модуль пружності індентора відповідно та ν , E коефіцієнт Пуассона та модуль пружності досліджуваного матеріалу.

На рис. 6.6 зображені модулі пружності для ПЛА матриць заповнених епоксидними та поліуретановими компандами з та без додаткової термічної обробки.

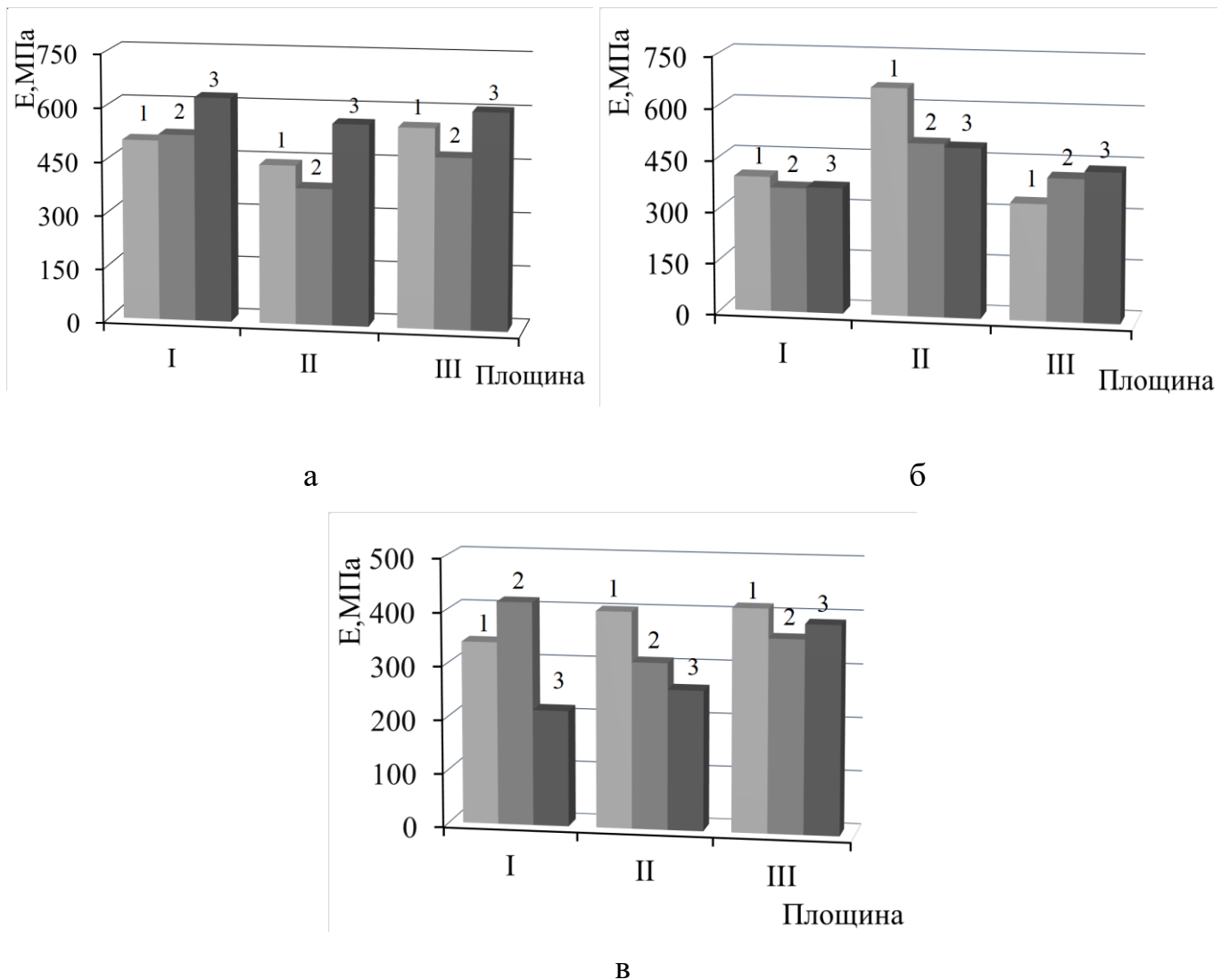


Рис. 6.6. Модуль пружності для ПЛА матриць заповнених епоксидними та поліуретановими композитами

а) ЕД без термообробки, б) ЕД з термообробкою, в) ПУ:

I — площа зі сторони заповнення; II - зовнішня контурна площа;

III - площа основи. Склад композитів, % мас. 1- ЕД 100 (а, б); ПУ 100 (в); 2 — ЕД(а, б)/ПУ(в):крохмаль 90:10; 3 - ЕД (а, б)/ПУ(в):крохмаль:ЕСО 80:10:10

Введення крохмалю до епоксидної смоли призводить до помітного зниження модуля пружності, зокрема в площинах, що відповідають зовнішньому контуру та основі. Однак, після додавання до модифікованої крохмалем епоксидної смоли 10 % мас. ЕСО спостерігалось значне збільшення модуля пружності для усіх площинах вимірювання.

Модуль пружності композитів на основі крохмалю знижується при термічній обробці. Це зменшення пояснюється молекулярною релаксацією та збільшенням вільного об'єму всередині матриці епоксидної смол. Зокрема значення модуля пружності для композитів, що містять лише крохмаль або як крохмаль, так і ЕСО, показує незначні відмінності для усіх площин вимірювання. Комбіновані композити заповнені поліуретановими смолами характеризуються меншими значеннями модуля пружності. Зокрема відзначено негативний вплив ЕСО, що відображається в менших значеннях модуля пружності для площин заповнення та зовнішнього контуру.

Енергія деформації в полімерах, як і в інших матеріалах, тісно пов'язана з процесом виділення енергії під час деформації. При прикладанні зовнішнього механічного навантаження до полімерного матеріалу спостерігається формування розподілу напружень всередині матеріалу. Це призводить до збільшення внутрішньої енергії матеріалу. Зв'язок між напруженням та деформацією в полімерах є нелінійним, і їх деформаційна поведінка може сильно залежати від таких факторів, як температура, швидкість навантаження та однорідність матеріалу. Загальну енергію деформації полімерної системи розглядали як замкнуту енергетичну систему, де енергія зовнішнього навантаження перетворюється на внутрішню енергію, сприяючи загальній деформації матеріалу. Площа під кривою навантаження-деформація в цьому контексті являє собою енергію, необхідну для деформації полімеру, що дає змогу зрозуміти його механічну поведінку та потенціал руйнування під навантаженням[182] і визначається за рівнянням(6.7).

$$W=W_e+W_p \quad (6.7)$$

звідси W_e - відновлена енергія пружної деформації; W_p - розсіяна енергія деформацій. Обчислені значення пружної та пластичної енергії деформації наведені на табл. 6.3.

Таблиця 6.3.

Енергія деформації для ПЛА матриць заповнених епоксидними та поліуретановими композитами

Заповнювач, %мас.	Площина	W, кДж			Втрати, %
		W	W_e	W_p	
Епоксидна смола	I	110,66	21,94	88,72	80,0
	II	203,10	13,61	189,49	93,3
	III	145,91	16,08	129,82	88,9
ЕД:крохмаль =90:10	I	110,72	17,72	93,00	84,0
	II	241,04	13,85	227,19	92,2
	III	170,91	14,70	156,21	91,4
ЕД:крохмаль:ЕСО=80:10:10	I	136,21	17,41	118,80	86,6
	II	147,02	13,92	133,10	90,5
	III	131,43	15,12	116,31	88,5
ПУ	I	177,63	12,89	164,74	92,74
	II	177,33	16,67	160,66	90,60
	III	197,51	15,67	181,84	92,07
ПУ:крохмаль=90:10	I	174,24	12,58	161,66	92,78
	II	161,63	17,49	144,13	89,18
	III	225,30	15,88	209,43	92,95
ПУ:крохмаль:ЕСО=80:10:10	I	240,69	16,16	224,53	93,29
	II	245,90	20,02	225,87	91,86
	III	218,01	16,47	201,54	92,44

Згідно результатів для епоксидних композитів 80-90% енергії деформації, що передається системі розсіюється під впливом навантаження, що відповідає необоротним внутрішнім пошкодженням в матеріалі і пластичною деформацією. У цей же час 10-20% енергії залишається, як енергія пружної деформації, яка є оборотною і двонаправленою та відображає внутрішні властивості матеріалу насамперед модуль пружності та коефіцієнт Пуассона. Для гібридних композитів поліуретанової смоли середня енергія деформації, що розсіюється, збільшується і становить в середньому 90%. Виявлено, що завдяки своїй структурі полімери зазнають як пружних, так і пластичних деформацій, при цьому частина прикладеної роботи розсіюється у вигляді тепла або втрачається у вигляді постійної пластичної деформації. Це розсіювання є ключовим аспектом енергії деформації, оскільки воно відображає необоротний характер процесу[183].

Загалом, найвищі значення твердості спостерігалися у композитів, наповнених епоксидною смолою, які пройшли подальшу термічну обробку. Цей результат підкреслює значну перевагу використання епоксидної смоли як заповнювача, особливо порівняно з суцільними 3Д друкованими ПЛА виробами. Процес термообробки значно покращує механічні властивості композитів, сприяючи підвищенню твердості. На противагу цьому, матриці, наповнені поліуретановою смолою, характеризуються нижчою ефективністю у підвищенні твердості. Незважаючи на те, що поліуретанова смола є поширеним варіантом заповнення, вона виявляється менш ефективною, ніж епоксидна смола, для застосувань, в яких потрібна підвищена твердість.

6.1.2. Дослідження ударної в'язкості комбінованих композитів з модифікованим епоксидним та поліуретановим заповнювачем

Ударна в'язкість полімерів і композитів є параметром, який визначає їх здатність поглинати енергію під час ударних навантажень. Ця властивість є важливою для прогнозування поведінки матеріалу при раптових динамічних навантаженнях, таких як удари або падіння. У випадку розроблених композитів

ударна в'язкість відображає їх опір зародженню та поширенню тріщин під дією динамічних механічних сил. Значення ударної в'язкості наведені на рис. 6.7.

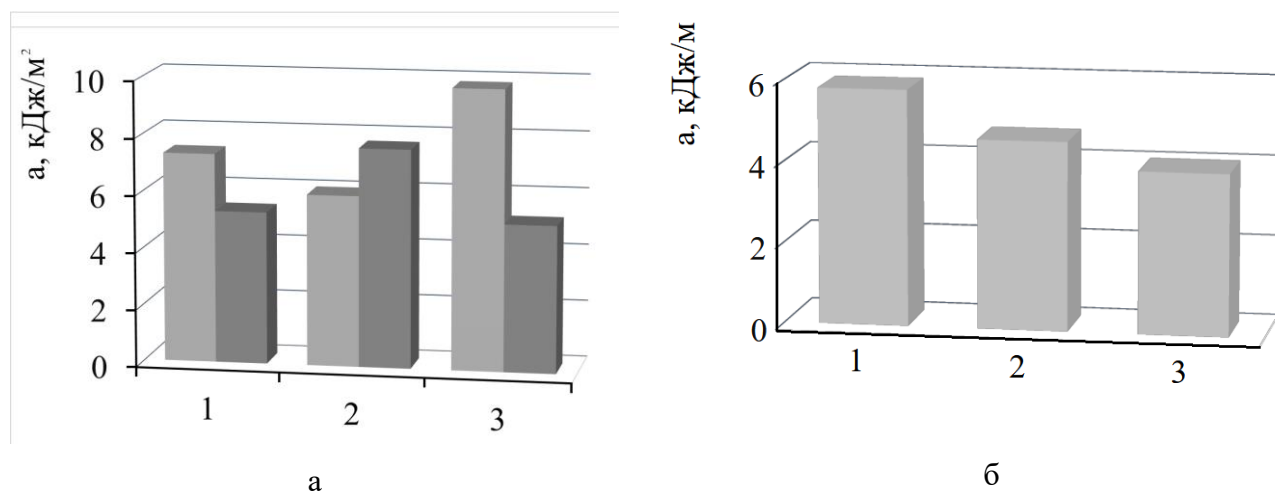


Рис. 6.7. Ударна в'язкість до та після термообробки композитів на основі епоксидних смол (а) та поліуретанової смоли (б): 1- ЕД(а)/ПУ(б) 100 (% мас.); 2 — ЕД(а)/ПУ(б):крохмаль 90:10(% мас); 3 -ЕД(а)/ПУ(б):крохмаль:ЕСО 80:10:10 (% мас).

Висока ударна в'язкість, яка характерна для ПЛА 3Д матриць, заповнених епоксидною смолою, підкреслює їх здатність ефективно поглинати та розсіювати енергію удару, що робить їх менш сприйнятливими до механізмів руйнування за таких умов.

Додавання крохмалю призводить до зниження ударної міцності порівняно з чистою епоксидною смолою. Це свідчить про підвищення крихкості композиту, що можна пояснити зниженою сумісністю компонентів. Крім того, зниження ударної міцності може бути наслідком поганої міжфазної адгезії між крохмалем і епоксидною смолою. Крохмаль, будучи гідрофільним, може мати обмежену адгезію зв'язуватися з більш гідрофобною епоксидною смолою, внаслідок чого тріщини утворюються більш легко та можуть поширюватися під динамічним навантаженням.

Виявлено, що ЕСО покращує ударну міцність композиту. Очевидно, ЕСО діє як пластифікатор, підвищуючи гнучкість матеріалу та збільшуючи його

здатність поглинати та розсіювати енергію під ударними навантаженнями. Додавання ЕСО, ймовірно, нейтралізує крихкість, викликану крохмалем, забезпечуючи більш рівномірний розподіл напружень підвищуючи його міцність.

Встановлено, що ефект від додаткової термічної обробки різний для зразків залежно від їх компонентного складу. Для немодифікованої епоксидної смоли та композиту, що містить як крохмаль, так і ЕСО, термічна обробка призвела до зниження ударної міцності, ймовірно, через підвищення кристалічності ПЛА або змін у полімерній сітці, що зменшило здатність композиту поглинати енергію удару. Однак, у випадку композиту з 10% мас. крохмалю термообробка дала протилежний ефект, підвищуючи ударну міцність. Це можна пояснити покращеним структуруванням та підвищенням адгезії між крохмалем і смолою після нагрівання.

Варіації ударної міцності в різних композиціях з та без термічної обробки вказують на потенціал адаптації складу смоли для досягнення бажаних механічних властивостей готових виробів. Завдяки регулюванню співвідношення таких добавок, як крохмаль і ЕСО, а також додаткової термічної обробки, можна забезпечити ударостійкість композиту відповідно до вимог його застосування.

У цей же час зразки, наповнені вихідною поліуретановою смолою, характеризуються вищою ударною в'язкістю серед досліджуваних поліуретанових композитів, хоча вона все ж залишається нижчою, ніж у композитів на основі епоксидної смоли. Додавання крохмалю та ЕСО ще більше зменшують міцність, ймовірно, через складні взаємодії між компонентами в системі поліуретанова смола — модифікатор — пластифікатор.

6.1.3. Дослідження твердості за Брінеллем ПЛА матриць 3Д друківаних матриць з епоксидним та поліуретановим заповнювачем

Вимірювання твердості за Брінеллем відоме своєю простотою та ефективністю в оцінці механічних властивостей матеріалів. У цьому методі використовується сферичний індентор із загартованої сталі або карбіду

вольфраму, який розподіляє прикладене навантаження на більшу площу контакту порівняно з конічним індентором. Цей підхід мінімізує локалізоване руйнування матеріалу та забезпечує більш точне уявлення об'ємної твердості матеріалу.

Як і у випадку з вимірюванням твердості методом побудови кривої навантаження-деформація вимірювання проводилися для трьох площин досліджуваних зразків. Значення твердості за Брінеллем, які досліджені з використанням сферичного індентора діаметром 5мм, за навантаження 100кг та витримці 30 с наведені на рис. 6.8.

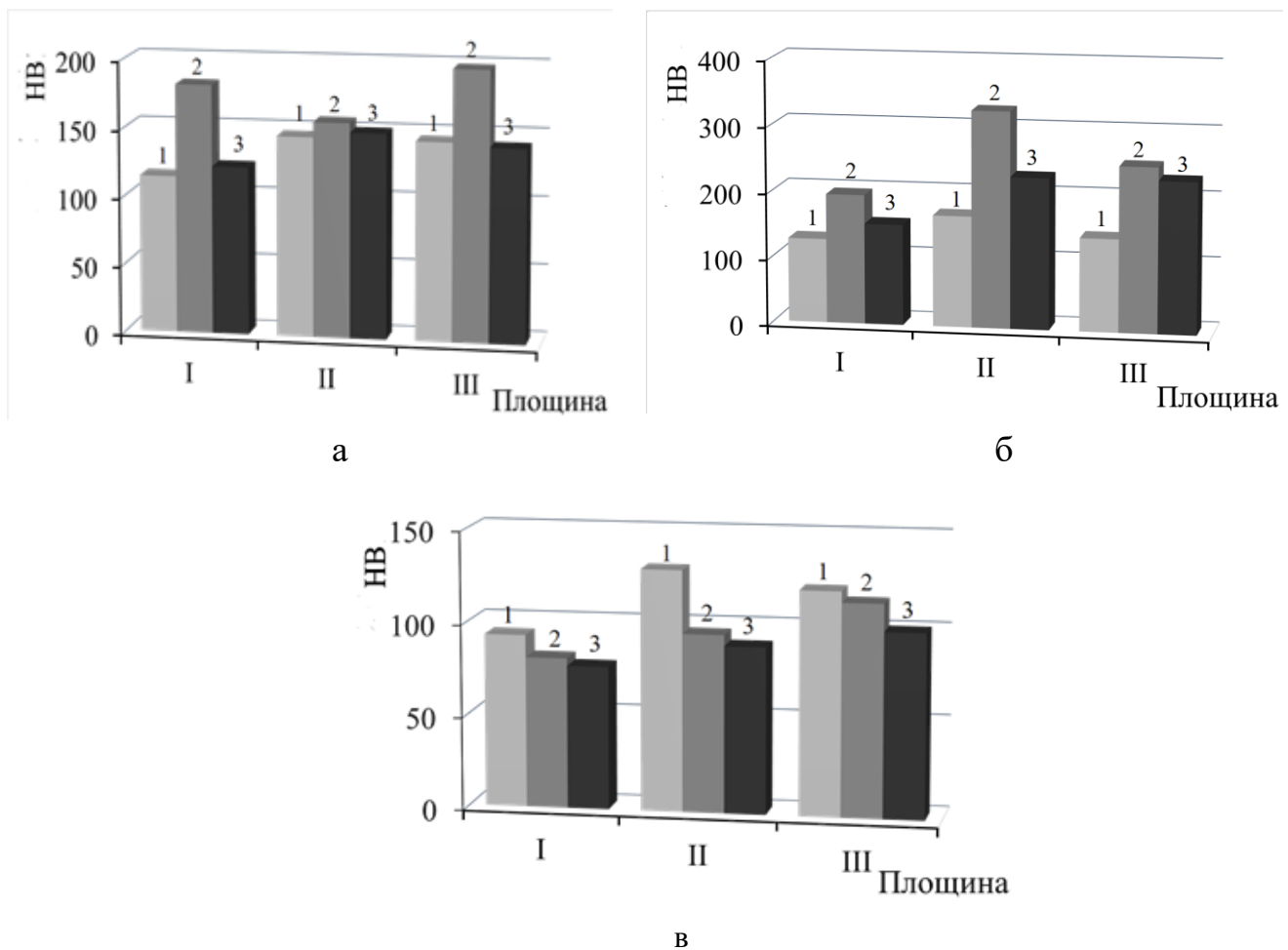


Рис. 6.8. Твердість за Брінеллем до (а) та після (б) термічної обробки для ПЛА матриць заповнених епоксидними та поліуретановими (в) композитами
 I — площа зі сторони заповнення; II - зовнішня контурна площа;
 III - площа основи. Склад композитів, % мас. 1- ЕД 100 (а, б); ПУ 100 (в);
 2 — ЕД(а, б)/ПУ(в):крохмаль 90:10; 3 - ЕД (а, б)/ПУ(в):крохмаль:ЕСО 80:10:10

Для всіх площин вимірювання відзначено схожий ефект впливу модифікування смоли на значення твердості. Додавання крохмалю значно підвищує твердість за Брінеллем. Це пояснюється тим, що частинки крохмалю, ефективніше розподіляють прикладене навантаження та підвищують стійкість матеріалу до вдавнень і деформації. Підвищена твердість свідчить про те, що наявність крохмалю сприяє створенню більш жорсткої та зміцненої структури епоксидної матриці. У той же час додавання ЕСО до модифікованої крохмалем епоксидної смоли призводить до помітного зниження твердості. ЕСО діє як пластифікатор, який порушує щільність полімерних ланцюгів, підвищуючи їх рухливість і гнучкість.

Застосування термічної обробки додатково підвищує твердість за Брінеллем для всіх зразків, незалежно від їх складу. Це посилення, ймовірно, пов'язане з структуруванням всередині полімерної матриці під дією температури. Витримання при температурі сприяє кращій адгезії та зчепленню між смолою та наповнювачами. В результаті матеріал стає менш схильним до деформації під дією навантажень. Крім того, термічна обробка може усунути будь-які залишкові напруження та пустоти в композитній структурі, створюючи більш однорідний матеріал.

Для композитів на основі поліуретанової смоли введення модифікаторів, зокрема крохмалю та ЕСО, призводить до помітного зниження твердості за Брінеллем. Це зниження твердості в першу чергу пояснюється утворенням перехідного шару між поліуретановою матрицею та частинками крохмалю. Присутність крохмалю порушує однорідність полімерної сітки, тим самим послаблюючи композитну структуру та роблячи її більш сприйнятливою до локальної деформації під дією навантажень.

6.1.4. Особливості впливу модифікованого епоксидного та поліуретанового заповнення ПЛА 3Д друківаних матриць на міцність під час згинання та розтягування

Для кращого обґрунтування потенційних сфер застосування розроблених композиційних матеріалів важливо оцінити їхні властивості за різних умов навантаження, зокрема під час згинання та розтягування. Проведено дослідження впливу модифікованої епоксидної та поліуретанової смоли на міцність під час згинання та під час розтягування. Результати наведені в табл. 6.4.

Таблиця 6.4.

Міцність комбінованих композитів під час згинання та розтягування

Тип композиту	Міцність під час згинання σ_z , МПа	Деформація при згині, %	Міцність під час розтягу, σ_p , МПа	Відносне видовження, $\epsilon_{вр}$, %
Суцільний	148,3	18	37	-
ПЛА матриця	64,2	12,9	-	-
Епоксидна смола 100 (% мас.)	71,0/114,2*	20,4/21,1*	16,1/32,1*	7,9/6,4*
ЕД:крохмаль 90:10(% мас.)	81,6/86,3*	20,4/20,2*	16,0/29,4*	6,1/6,4*
ЕД:крохмаль:ЕСО 80:10:10 (% мас.)	85,2/98,5*	18,0/22,8*	11,1/21,8*	5/5,8*
ПУ 100 (% мас.)	25,3	13,7	21,56	4,7
ПУ:крохмаль 90:10 (% мас.)	39,9	13,9	19,7	4,4
ПУ:крохмаль:ЕСО 80:10:10 (% мас.)	53,8	15,1	16,1	4,8

* - зразки після додаткової термічної обробки за 80°C протягом 2-х годин

Найменшим значенням міцності на згин характеризується незаповнена полілактидна матриця. Введення епоксидної смоли сприяє підвищенню міцності на згин, підвищуючи здатність матеріалу протистояти прикладеним зусиллям. Крім того, це модифікування призводить до значного збільшення деформації зразка, що вказує на більшу здатність матеріалу згинатися під навантаженням, тим самим покращуючи його загальну гнучкість і міцність.

Для 3Д друківаних ПЛА матриць, заповнених немодифікованою епоксидною смолою, спостерігається значне збільшення міцності на вигин після додаткової термічної обробки. Підвищені температури під час термічної обробки прискорюють процес затвердіння, сприяючи формуванню більш міцної внутрішньої структури.

Подальше модифікування епоксидної смоли крохмалем та ЕСО збільшує міцність на згин. Це збільшення можна пояснити ефектом зміцнення частинок крохмалю, які сприяють більш жорсткій структурі композиту. Однак після термічної обробки міцність на розтяг знижується з 114 МПа до 86 МПа. Це, ймовірно, пов'язане з частковим розкладанням крохмалю під впливом підвищених температур. Крохмаль, будучи біополімером, схильний до термічної деградації, що може призвести до утворення вільного об'єму або пустот у композиті. Ці пустоти можуть послабити структуру матеріалу та зменшити його загальну міцність.

Наявність ЕСО додатково впливає на механічні властивості матеріалу, діючи як пластифікатор. ЕСО сприяє більшій гнучкості і пластичності композиту, дозволяючи йому поглинати та ефективно розсіювати енергію під час деформації. Підвищені значення деформації, які спостерігаються з додаванням ЕСО, свідчать про те, що матеріал стає більш еластичним.

Додаткова термічна обробка сприяє збільшенню міцності на згин усіх модифікованих зразків, у тому числі з крохмалем та ЕСО. Термічна обробка покращує диспергування фаз ЕСО в епоксидній матриці. Це, у свою чергу, допомагає оптимізувати баланс між гнучкістю та міцністю, створюючи композитний матеріал, який характеризується кращим опором механічним навантаженням. Крім того, дія підвищеної температури покращує адгезію між частинками крохмалю та епоксидною матрицею та сприяє покращенню механічних характеристик.

Подібні закономірності спостерігаються при дослідженні міцності зразків під час розтягування. Після термічної обробки спостерігається збільшення міцності під час розтягування на 200%. В цей же час, додавання крохмалю окремо

не вплинуло на значення міцності під час розтягування. Це свідчить про те, що, хоча крохмаль сприяє покращенню опору деформації при згині зміцненням композиту, він відіграє більш обмежену роль у підвищенні властивостей під час розтягування через його особливості будови.

Додавання крохмалю та ЕСО призводить до зниження міцності при розтягуванні до 11 МПа, з переважаючим впливом на даний показник пластифікуючого ефекту ЕСО. Хоча ЕСО підвищує гнучкість композиту, він також знижує його міцність під час розтягування, руйнуючи жорстку структуру, утворену епоксидною смолою та крохмалем. Відносне видовження при розтягуванні є найнижчим серед усіх зразків, що вказує на те, що додавання ЕСО робить матеріал більш пружним і менш пластичним. Це зниження пластичності можна пояснити ефектом посилення комбінації крохмаль-ЕСО, який обмежує здатність матеріалу деформуватися під навантаженням на розтяг, тоді як розділені фази ЕСО сприяють збільшенню крихкості.

Водночас, композити з поліуретановою смолою характеризуються значно нижчою міцністю під час згинання, ніж епоксидні композити, що збільшується на 100% з включенням модифікаторів. Міцність під час розривання, при цьому, дещо вища ніж в епоксидних системах, з невеликим зниженням після додавання модифікаторів.

6.2. Принципова технологічна схема розроблення основ технологій одержання комбінованих 3Д полілактидних виробів з модифікованим термореактивним заповнювачем

Розроблено основи технологій одержання комбінованих 3Д полілактидних виробів з заливочними компаундами, що містять кілька етапів. На першому етапі відбувається побудова 3Д полілактидних матриць. Цей етап складається з побудови цифрової моделі за допомогою САД програмного забезпечення, “нарізання” моделі на шари за допомогою програмного забезпечення “слайсингу”, встановлення необхідних параметрів та безпосереднє використання експортованого формату .gcode на 3Д принтері.

Наступним етапом є виготовлення заливочних компаундів, що у свою чергу теж складається з декількох етапів, а саме підготовка сировини, сушіння крохмалю, змішування епоксидної смоли з наповнювачами та затверджувачем та витримування в вакуумній камері для дегазації. Після цього відбувається заповнення полілактидної матриці смолою, ще один процес дегазації та витримування до повного отвердіння.

Принципова технологічна схема технології одержання комбінованих 3Д полілактидних виробів з заливочними компаундами наведена на рис.6.9.

На початковому етапі відбувається процес створення 3Д виробу. За допомогою програмного забезпечення PrusaSlicer відбувається розбиття цифрової моделі на шари, а також встановлення параметрів процесу друку. Важливим є встановлення нульового значення для параметру “суцільні верхні шари” оскільки процес заповнення внутрішньої структури заливочними компаундами відбувається саме через відсутність верхнього шару 3Д моделі.

Після встановлення параметрів отриманий файл в форматі .gcode використовується на 3Д принтері 11 для побудови фізичної 3Д моделі.

Приготування заливочних компаундів відбувається наступним чином. Згідно принципової технологічної схеми крохмаль з бункера 3 подається в сушильну шафу 5, в якій висушується протягом 6 годин при 70°C. Змішування компонентів відбувається в 3 етапи. На першому етапі епоксидована соєва олива через фільтр 6 подається в змішувач 7, в якому разом з висушеним крохмалем змішується до утворення однорідної суміші. Після цього утворена суміш подається в змішувач 8 разом з епоксидною смолою. Наступним етапом утворений компаунд подається в вакуумну камеру 9 для дегазації. Цей крок необхідний для того щоб мінімізувати утворення порожнин в полілактидній матриці, що можуть негативно вплинути на міцність кінцевого виробу. Після дегазації відбувається процес заповнення полілактидної матриці заливочним компаундом, за яким слідує ще один процес дегазації. На завершальному етапі необхідно очистити заповнені вироби від надлишкового матеріалу та витримати до повного структурування.

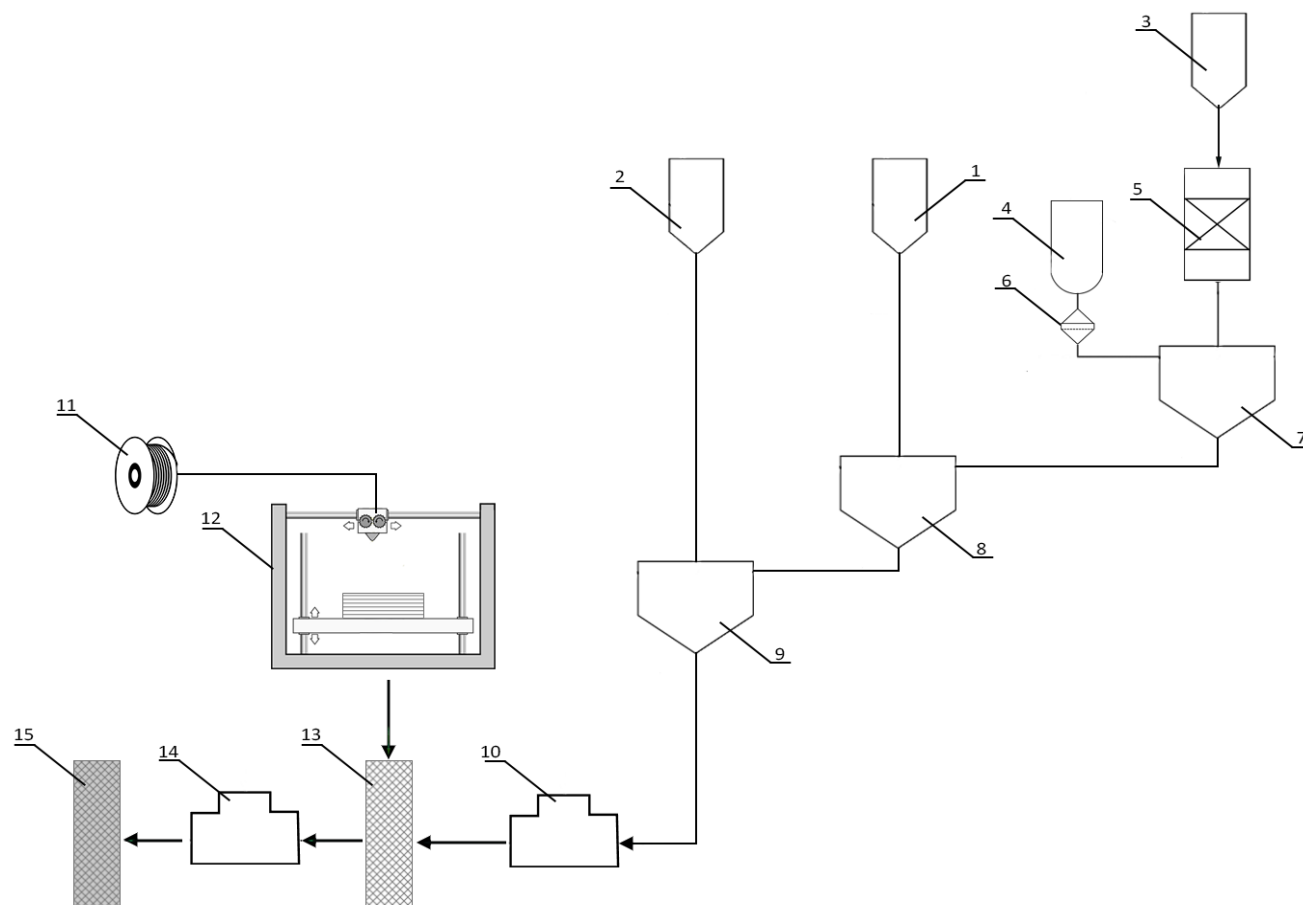


Рис. 6.9. Принципова технологічна схема технології одержання комбінованих 3Д полілактидних виробів з заливочними компаундами . 1,2,3,4 – бункер 5 — сушильна шафа; 6 — фільтр; 7,8,9 - змішувач; 10,14 — вакуумна камера; 11 - філамент; 12 — 3Д принтер; 12 — надрукований виріб; 15 – заповнений виріб

В табл. 6.5, 6.6 наведені норми технологічного режиму проців друку процесів друку полілактидної матриці та виготовлення виробів на їхній основі з заповненням термореактивним модифікованим компаундом.

Таблиця 6.5

Норми технологічного режиму одержання комбінованих полілактидних виробів заповнених термореактивним компаундом

№ з/п	Найменування операції	Тривалість, год	Температура, К	Тиск, МПа
1	Приготування сировини: а) сушіння крохмалю; б) фільтрування ЕСО	6-8	353	0,1
2	Змішування смоли з крохмалем та ЕСО	0,2-0,5	293-298	0,1
3	Змішування компонентів з затверджувачем ПЕПА	0,2-0,5	293-298	0,1
4	Вакуумування	0,5	293-298	0,0003-0,001
5	3Д друк	2-3	493	0,1
6	Вакуумування	0,5	293-298	0,0003-0,001

Як уже зазначалося вибір параметрів FDM 3Д друку першочергово зумовлений областю застосування виробу. В табл. 6.6 наведено рекомендовані параметри процесу 3Д друку, що поєднують у собі високі фізико-механічні властивості, а також високу точність та швидкість виготовлення.

Параметри FDM 3Д друку полілактидної матриці

Назва параметру	Параметри	Одиниці вимірювання
Температура 3Д друку	220	°C
Діаметр сопла	0,4	мм
Висота шару	0,1	мм
Висота першого шару	0,1	
Температура робочої поверхні	60	°C
Швидкість друку	50	мм/с
Ширина екструзії	0,4	мм
Щільність заповнення	50	%
Шаблон заповнення	Трикутники	-
Суцільні шари		
а) верхні	відсутній	
Товщина оболонки	0	мм
б) нижні	1	
Товщина оболонки	0,3	мм
Охолодження	відсутнє	-

Отже, на підставі проведених досліджень розроблено принципову технологічну схему для одержання комбінованих виробів які можуть бути використані для прототипування, швидкі ремонти, а також для створення антивібраційних конструкцій. дозволяє створювати комбіновані вироби з друкованої полілактидної матриці та модифікованим епоксидним заповненням.

Досліджено вплив епоксидних та поліуретанових наповнювачів на фізико-механічні властивості комбінованих полілактидних композитів. Використано методологію оцінки пружно-пластичної поведінки цих композитів, що базується на аналізі реакцій навантаження-деформація з урахуванням пружних характеристик матеріалу. На основі проведених розрахунків було встановлено зміни параметрів матеріалу, зокрема твердості, модуля пружності, індекса

пластичності залежно від типу заповнювача, вмісту модифікаторів та орієнтації прикладеного навантаження. Найбільш виражені підвищення параметрів спостерігалися в композитах, що містять епоксидні наповнювачі з додатковою термічною обробкою, а саме зменшення деформації на 5–7% та збільшення твердості на 15–30%. Крім того, результати вимірювань твердості за Брінеллем, оцінки ударної в'язкості та випробувань під час згинання та розтягування підтверджують ефективність використання технології термореактивного заповнення FDM 3Д друків виробів.

Висновки

1. У дисертаційній роботі представлено вирішення важливої науково-технічної задачі — розроблення основ технологій одержання модифікованих полілактидних композитів, які відзначаються підвищеною технологічною сумісністю компонентів і фізико-механічними, деформаційними й теплофізичними властивостями та одержання філаменту на їх основі для переробки технологією FDM 3Д друком. Розроблено принципову технологічну схему, запропоновано норми технологічного режиму одержання філаменту на основі полілактидних крохмальвмісних композитів.

2. Завдяки встановленим технологічним і фізико-хімічним закономірностям модифікування полілактидних матеріалів крохмалем, ЕСО та кальцію карбонатом встановлено компатибілізуючий вплив ЕСО з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій в системі, ймовірно, з утворенням водневих зв'язків між ПЛА та гідрофільним крохмалем за участі ЕСО, що у деякій мірі підтверджено ІЧ-спектроскопією, СЕМ, рентгеноструктурним аналізом за зміною інтенсивності та зміщення ряду характеристичних смуг компонентів та морфологічними особливостями розроблених матеріалів. Виявлено, що цей вплив у більшій мірі досягається за умови попереднього суміщення модифікаторів між собою, що забезпечує зміни у морфології та технологічність під час одержання і переробки розроблених полілактидних композитів.

3. Встановлено закономірності впливу крохмалю та ЕСО на технологічні властивості полілактидних композитів. Виявлено, що збільшення вмісту наповнювача та, особливо, пластифікатора-компатибілізатора ЕСО сприяє зростанню текучості розтопу до 50-60 г/10хв. Введення ЕСО сприяє зменшенню ефективної в'язкості та збільшенню градієнта швидкості за однакових напружень зсуву, аномалія в'язкості виражено проявляється за швидкості зсуву понад 50 с⁻¹.

4. На підставі термомеханічного та дериватографічного аналізу встановлено фізичні переходи та температурний діапазон переробки у

в'язкотекучому стані розроблених композитів, що знаходиться в інтервалі 433–473 К. Початок процесів термічної деструкції для модифікованих матеріалів спостерігається за температур вище 513 К.

5. Завдяки впливу крохмалю, ЕСО та кальцію карбонату на морфологію модифікованих полілактидних композитів відзначено підвищення фізико-механічних властивостей, зокрема твердості на 15-30%, границі вискоеластичності на 25-30 ГПа, модуля деформації на 40-45%, коефіцієнту структури на 50-55%, а також теплофізичних властивостей (збільшення теплостійкості за Віка на $\approx 70^{\circ}\text{C}$ для композитів з вмістом кальцію карбонату та ЕСО 15% та крохмалю 25%).

6. Встановлено ефективність фізичного модифікування термореактивних епоксидної та поліуретанової смол крохмалем та ЕСО. Модифіковані епоксидні компаунди характеризуються більшими фізико-механічними показниками, особливо після додаткової термічної обробки, впродовж 2-х годин за 80°C . Відзначено зростання коефіцієнта структури модифікованої епоксидного матеріалу на 14–16 % після термообробки, що вказує на формування щільніших утворень під час додаткового структурування та формування флуктуаційної сітки між компонентами.

7. Відзначено вплив епоксидного та поліуретанового заповнювача на фізико-механічні властивості комбінованих полілактидних композитів. Запропоновано адаптований метод визначення пружно-пластичних властивостей комбінованих композитів, що базується на встановленні закономірностей навантаження-деформації з урахуванням пружної реакції матеріалу. На підставі проведеного розрахунку відзначено зміну характеристик матеріалу, зокрема твердості та модуля пружності, залежно від природи заповнювача, складу його модифікаторів та площини прикладання навантаження. Найвищі показники спостерігаються для комбінованих полілактидних композитів з епоксидним заповнювачем з додатковою термічною обробкою, зокрема менші значення деформації на 5-7%, та підвищена твердість на 15-30%. Крім цього, результати

дослідження твердості за Брінеллем, ударної в'язкості та міцності під час згинання і розтягування модифікованих композитів вказують на ефективність використання технології FDM 3Д виробів з подальшим заповненням термореактивним матеріалом.

8. Розроблено основи технології виготовлення комбінованих полілактидних композитів, одержаних поєднанням FDM 3Д ПЛА друкованої матриці з модифікованими термореактивними зв'язниками. Розроблено принципову технологічну схему одержання комбінованих полілактидних виробів термореактивним з заповнювачем, запропоновано раціональні параметри процесу FDM 3Д друку, які забезпечують раціональне використання матеріалу та ефективність виготовлення 3Д виробів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Список використаної літератури

1. Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., & Khorasani, M. (2021). Additive Manufacturing Technologies. In Springer eBooks. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7>
2. Subramaniam, S. R., Samykano, M., Selvamani, S. K., Ngui, W. K., Kadirgama, K., Sudhakar, K., & Idris, M. S. (2019). 3D printing: Overview of PLA progress. AIP Conference Proceedings. <https://doi.org/10.1063/1.5085958>
3. Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T., & Hui, D. (2018). Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. Composites. Part B, Engineering, 143, 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
4. Schouten, M., Wolterink, G., Dijkshoorn, A., Kosmas, D., Stramigioli, S., & Krijnen, G. (2021). A review of Extrusion-Based 3D printing for the fabrication of electro- and biomechanical sensors. IEEE Sensors Journal, 21(11), 12900–12912. <https://doi.org/10.1109/jsen.2020.3042436>
5. Kristiawan, R. B., Imaduddin, F., Ariawan, D., Ubaidillah, N., & Arifin, Z. (2021). A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters. Open Engineering, 11(1), 639–649. <https://doi.org/10.1515/eng-2021-0063>
6. Liu, Z., Wang, Y., Wu, B., Cui, C., Guo, Y., & Yan, C. (2019). A critical review of fused deposition modeling 3D printing technology in manufacturing polylactic acid parts. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology/International Journal, Advanced Manufacturing Technology, 102(9–12), 2877–2889. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03332-x>
7. Cuiffo, M. A., Snyder, J., Elliott, A. M., Romero, N., Kannan, S., & Halada, G. P. (2017). Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure. Applied Sciences, 7(6), 579. <https://doi.org/10.3390/app7060579>

8. Kishore, V., Ajinjeru, C., Nycz, A., Post, B., Lindahl, J., Kunc, V., & Duty, C. (2017). Infrared preheating to improve interlayer strength of big area additive manufacturing (BAAM) components. *Additive Manufacturing*, 14, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.11.008>
9. Lee, C., Kim, S., Kim, H., & Ahn, S. (2007). Measurement of anisotropic compressive strength of rapid prototyping parts. *Journal of Materials Processing Technology*, 187–188, 627–630. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.11.095>
10. Sun, Q., Rizvi, G., Bellehumeur, C., & Gu, P. (2003). Experimental Study of the Cooling Characteristics of Polymer Filaments in FDM and Impact on the Mesostructures and Properties of Prototypes. 2003 International Solid Freeform Fabrication Symposium. <https://doi.org/10.26153/tsw/5566>
11. Sun, Q., Rizvi, G., Bellehumeur, C., & Gu, P. (2008). Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. *Rapid Prototyping Journal*, 14(2), 72–80. <https://doi.org/10.1108/13552540810862028>
12. Partain, S. C. (2007). Fused deposition modeling with localized pre-deposition heating using forced air (pp. 1–99). <https://scholarworks.montana.edu/xmlui/bitstream/1/2016/1/PartainS0507.pdf>
13. Bellehumeur, C., Li, L., Sun, Q., & Gu, P. (2004). Modeling of bond formation between polymer filaments in the fused deposition modeling process. *Journal of Manufacturing Processes*, 6(2), 170–178. [https://doi.org/10.1016/s1526-6125\(04\)70071-7](https://doi.org/10.1016/s1526-6125(04)70071-7)
14. Ravi, A. K., Deshpande, A., & Hsu, K. H. (2016). An in-process laser localized pre-deposition heating approach to inter-layer bond strengthening in extrusion based polymer additive manufacturing. *Journal of Manufacturing Processes*, 24, 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.08.007>
15. Zhao, C., & Yang, G. (2015). Numerical simulation of a new nozzle based on the principle of FDM forming performance. *Earticle*. <https://www.earticle.net/Article/A257102>

16. Behzadnasab, M., & Yousefi, A. A. (2016, November). Effects of 3D printer nozzle head temperature on the physical and mechanical properties of PLA based product. In 12th international seminar on polymer science and technology (pp. 2-5).
17. Vithani, K., Goyanes, A., Jannin, V., Basit, A. W., Gaisford, S., & Boyd, B. J. (2018). An overview of 3D printing technologies for soft materials and potential opportunities for lipid-based drug delivery systems. *Pharmaceutical Research*, 36(1). <https://doi.org/10.1007/s11095-018-2531-1>
- 18.3. J. Wang, A. Goyanes, S. Gaisford, A.W. Basit, Stereolithographic (SLA) 3D printing of oral modified-release dosage forms, *Int. J. Pharm.* 503 (2016) 207–212, <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.03.016>.
19. Mansour, S., Gilbert, M., & Hague, R. (2007). A study of the impact of short-term ageing on the mechanical properties of a stereolithography resin. *Materials Science and Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructures and Processing/Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, 447(1–2), 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.007>
20. Storey, R. F., Warren, S. C., Allison, C. J., Wiggins, J. S., & Puckett, A. (1993). Synthesis of bioabsorbable networks from methacrylate-endcapped polyesters. *Polymer*, 34(20), 4365–4372. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90203-m](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90203-m)
21. Grijpma, D. W., Hou, Q., & Feijen, J. (2005). Preparation of biodegradable networks by photo-crosslinking lactide, ϵ -caprolactone and trimethylene carbonate-based oligomers functionalized with fumaric acid monoethyl ester. *Biomaterials*, 26(16), 2795–2802. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.08.002>
22. Sawhney, A. S., Pathak, C. P., & Hubbell, J. A. (1993). Bioerodible hydrogels based on photopolymerized poly(ethylene glycol)-co-poly(α -hydroxy acid) diacrylate macromers. *Macromolecules*, 26(4), 581–587. <https://doi.org/10.1021/ma00056a005>

- 23.Cooke, M. N., Fisher, J. P., Dean, D., Rimnac, C., & Mikos, A. G. (2002). Use of stereolithography to manufacture critical-sized 3D biodegradable scaffolds for bone ingrowth. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, 64B(2), 65–69. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.10485>
- 24.Melchels, F. P., Feijen, J., & Grijpma, D. W. (2009). A poly(d,l-lactide) resin for the preparation of tissue engineering scaffolds by stereolithography. *Biomaterials*, 30(23–24), 3801–3809. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.03.055>
- 25.Singh, D. D., Mahender, T., & Reddy, A. R. (2021). Powder bed fusion process: A brief review. *Materials Today: Proceedings*, 46, 350–355. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.415>
- 26.Awad, A., Fina, F., Goyanes, A., Gaisford, S., & Basit, A. W. (2021). Advances in powder bed fusion 3D printing in drug delivery and healthcare. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 174, 406–424. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.04.025>
- 27.Verbelen, L., Dadbakhsh, S., Van Den Eynde, M., Kruth, J., Goderis, B., & Van Puyvelde, P. (2016). Characterization of polyamide powders for determination of laser sintering processability. *European Polymer Journal/European Polymer Journal*, 75, 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.12.014>
- 28.Schmid, M., Amado, A., & Wegener, K. (2014). Materials perspective of polymers for additive manufacturing with selective laser sintering. *Journal of Materials Research/Pratt's Guide to Venture Capital Sources*, 29(17), 1824–1832. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.138>
- 29.Shi, Y., Li, Z., Sun, H., Huang, S., & Zeng, F. (2004). Effect of the properties of the polymer materials on the quality of selective laser sintering parts. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part L, Journal of Materials: Design and Applications/Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Proceedings Part L, Journal of Materials: Design and Applications*, 218(3), 247–252. <https://doi.org/10.1177/146442070421800308>

30. Evans, R. S., Bourell, D. L., Beaman, J. J., & Campbell, M. I. (2005). SLS materials development method for rapid manufacturing. 16th Solid Freeform Fabrication Symposium, SFF 2005., 184–196.
31. Zhou, W. Y., Lee, S. H., Wang, M., Cheung, W. L., & Ip, W. Y. (2007). Selective laser sintering of porous tissue engineering scaffolds from poly(l-lactide)/carbonated hydroxyapatite nanocomposite microspheres. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, 19(7), 2535–2540.
<https://doi.org/10.1007/s10856-007-3089-3>
32. Landers, R., Hübner, U., Schmelzeisen, R., & Mülhaupt, R. (2002). Rapid prototyping of scaffolds derived from thermoreversible hydrogels and tailored for applications in tissue engineering. *Biomaterials*, 23(23), 4437–4447.
[https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(02\)00139-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(02)00139-4)
33. Verbelen L (2016) Towards scientifically based screening criteria for polymer laser sintering. PhD thesis, KU Leuven
34. Wickramasinghe, S., Do, T., & Tran, P. (2020). FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments. *Polymers*, 12(7), 1529.
<https://doi.org/10.3390/polym12071529>
35. Lim, L., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33(8), 820–852.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
36. Rasal, R. M., Janorkar, A. V., & Hirt, D. E. (2010). Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 338–356.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>
37. C. Martin, Features—compounding IJIA on twin-screws: what testing reveals, <http://www.ptonline.com/articles/compounding-IJIA-on-twin-screws-what-testing-reveals> (accessed 10 Dec 2015, IJIAstics Technology Magazine) 2014.
38. Rhim, J., Mohanty, A. K., Singh, S. P., & Ng, P. K. W. (2006). Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: Thermocompression

- versus solvent casting. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6), 3736–3742.
<https://doi.org/10.1002/app.23403>
39. Ye, C., Ma, G., Fu, W., & Wu, H. (2015). Effect of fiber treatment on thermal properties and crystallization of sisal fiber reinforced polylactide composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 34(9), 718–730.
<https://doi.org/10.1177/0731684415579090>
 40. Graupner, N., Ziegmann, G., Wilde, F., Beckmann, F., & Müssig, J. (2016). Procedural influences on compression and injection moulded cellulose fibre-reinforced polylactide (PLA) composites: Influence of fibre loading, fibre length, fibre orientation and voids. *Composites. Part a, Applied Science and Manufacturing*, 81, 158–171. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.040>
 41. Li, J., XLLu, N., & Zheng, Y. (2008). Effect of surface modified hydroxyapatite on the tensile property improvement of HA/PLA composite. *Applied Surface Science*, 255(2), 494–497. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.067>
 42. J. Ganster, J. Erdmann, H.P. Fink, Tailored IJIA materials with biobased fibers, *Kunstst. Int.* 101 (2011) 46–49.
 43. Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31(6), 576–602.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>
 44. Murariu, M., Da Silva Ferreira, A., Degée, P., Alexandre, M., & Dubois, P. (2007). Polylactide compositions. Part 1: Effect of filler content and size on mechanical properties of PLA/calcium sulfate composites. *Polymer*, 48(9), 2613–2618. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.067>
 45. Gruber, P. R., Kolstad, J. J., Ryan, C. M., & Inc, C. (1992, October 2). CA2124842C - A melt-stable lactide polymer fabric and process for manufacture thereof - Google Patents. <https://patents.google.com/patent/CA2124842C/en>
 46. Murariu, M., Da Silva Ferreira, A., Alexandre, M., & Dubois, P. (2008). Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with

- low molecular weight ester-like plasticizers and related performances. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(6), 636–646. <https://doi.org/10.1002/pat.1131>
47. Burgos, N., Martino, V. P., & Jiménez, A. (2013). Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polymer Degradation and Stability*, 98(2), 651–658. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.009>
 48. Ruellan, A., Guinault, A., Sollogoub, C., Ducruet, V., & Domenek, S. (2015). Solubility factors as screening tools of biodegradable toughening agents of polylactide. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(48). <https://doi.org/10.1002/app.42476>
 49. Li, F., Tan, L., Zhang, S., & Zhu, B. (2015). Compatibility, steady and dynamic rheological behaviors of polylactide/poly(ethylene glycol) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(4). <https://doi.org/10.1002/app.42919>
 50. Pluta, M., & Piorkowska, E. (2015). Tough crystalline blends of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol. *Polymer Testing*, 46, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.06.014>
 51. Pickering, K., Efendy, M. A., & Le, T. (2016). A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites. Part a, Applied Science and Manufacturing*, 83, 98–112. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>
 52. Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H., & Sain, M. (2013). Progress Report on Natural Fiber reinforced Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(1), 9–26. <https://doi.org/10.1002/mame.201300008>
 53. Oksman, K., Aitomäki, Y., Mathew, A. P., Siqueira, G., Zhou, Q., Butylina, S., Tanpichai, S., Zhou, X., & Hooshmand, S. (2016). Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. *Composites. Part a, Applied Science and Manufacturing*, 83, 2–18. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.041>

54. Bodros, E., Pillin, I., Montrelay, N., & Baley, C. (2007). Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *Composites Science and Technology*, 67(3–4), 462–470. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.08.024>
55. Oksman, K., Skrifvars, M., & Selin, J. (2003). Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, 63(9), 1317–1324. [https://doi.org/10.1016/s0266-3538\(03\)00103-9](https://doi.org/10.1016/s0266-3538(03)00103-9)
56. Lee, B., Kim, H., Lee, S., Kim, H., & Dorgan, J. R. (2009). Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process. *Composites Science and Technology*, 69(15–16), 2573–2579. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.07.015>
57. Ogbomo, S. M., Chapman, K., Webber, C., Bledsoe, R., & D’Souza, N. A. (2009). Benefits of low kenaf loading in biobased composites of poly(L-lactide) and kenaf fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(3), 1294–1301. <https://doi.org/10.1002/app.29519>
58. Nishino, T., Hirao, K., Kotera, M., Nakamae, K., & Inagaki, H. (2003). Kenaf reinforced biodegradable composite. *Composites Science and Technology*, 63(9), 1281–1286. [https://doi.org/10.1016/s0266-3538\(03\)00099-x](https://doi.org/10.1016/s0266-3538(03)00099-x)
59. Jaskiewicz, A., Bledzki, A. K., & Franciszczak, P. (2013). Improving the mechanical performance of PLA composites with natural, man-made cellulose and glass fibers — a comparison to PP counterparts. *Polimery*, 58(6), 435–442. <https://doi.org/10.14314/polimery.2013.435>
60. Huang, X. (2009). Fabrication and properties of carbon fibers. *Materials*, 2(4), 2369–2403. <https://doi.org/10.3390/ma2042369>
61. Ozyhar, T., Baradel, F., & Zoppe, J. (2020). Effect of functional mineral additive on processability and material properties of wood-fiber reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites. *Composites. Part a, Applied Science and Manufacturing*, 132, 105827. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105827>

- 62.Zhang, Q., Shi, L., Nie, J., Wang, H., & Yang, D. (2012). Study on poly(lactic acid)/natural fibers composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S2). <https://doi.org/10.1002/app.36852>
- 63.Harris, A. M., & Lee, E. C. (2007). Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(4), 2246–2255. <https://doi.org/10.1002/app.27261>
- 64.Cotin, S., Calliste, C., Mazon, M., Hantz, S., Duroux, J., Rawlinson, W. D., Ploy, M., & Alain, S. (2015). Comparison of the influence of talc and kaolinite as inorganic fillers on morphology, structure and thermomechanical properties of polylactide based composites. *Applied Clay Science*, 116–117, 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.020>
- 65.Yu, F., Liu, T., Zhao, X., Yu, X., Lu, A., & Wang, J. (2012). Effects of talc on the mechanical and thermal properties of polylactide. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S2). <https://doi.org/10.1002/app.36260>
- 66.Thanh, D. T. M., Trang, P. T. T., Huong, H. T., Nam, P. T., Phuong, N. T., Trang, N. T. T., Hoang, T., Lam, T. D., & Park, J. S. (2015). Fabrication of poly (lactic acid)/hydroxyapatite (PLA/HAp) porous nanocomposite for bone regeneration. *International Journal of Nanotechnology*, 12(5/6/7), 391. <https://doi.org/10.1504/ijnt.2015.067897>
- 67.Niaza, K. V., Senatov, F. S., Kaloshkin, S. D., Maksimkin, A. V., & Chukov, D. I. (2016). 3D-printed scaffolds based on PLA/HA nanocomposites for trabecular bone reconstruction. *Journal of Physics. Conference Series*, 741, 012068. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/741/1/012068>
- 68.Rogina, A., Pribolšan, L., Hanžek, A., Gómez-Estrada, L., Ferrer, G. G., Marijanović, I., Ivanković, M., & Ivanković, H. (2016). Macroporous poly(lactic acid) construct supporting the osteoinductive porous chitosan-based hydrogel for bone tissue engineering. *Polymer*, 98, 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.06.030>

69. Batakliiev, T., Georgiev, V., Ivanov, E., Kotsilkova, R., Di Maio, R., Silvestre, C., & Cimmino, S. (2018). Nanoindentation analysis of 3D printed poly(lactic acid)-based composites reinforced with graphene and multiwall carbon nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(13). <https://doi.org/10.1002/app.47260>
70. Chen, Q., Mangadlao, J. D., Wallat, J., De Leon, A., Pokorski, J. K., & Advincula, R. C. (2017). 3D Printing Biocompatible Polyurethane/Poly(lactic acid)/Graphene Oxide Nanocomposites: Anisotropic Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(4), 4015–4023. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11793>
71. Tagami, T., Nagata, N., Hayashi, N., Ogawa, E., Fukushige, K., Sakai, N., & Ozeki, T. (2018). Defined drug release from 3D-printed composite tablets consisting of drug-loaded polyvinylalcohol and a water-soluble or water-insoluble polymer filler. *International Journal of Pharmaceutics*, 543(1–2), 361–367. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.03.057>
72. Domínguez-Robles, J., Martin, N. K., Fong, M. L., Stewart, S. A., Irwin, N. J., Rial-Hermida, M. I., Donnelly, R. F., & Larrañeta, E. (2019). Antioxidant PLA composites containing lignin for 3D printing applications: a potential material for healthcare applications. *Pharmaceutics*, 11(4), 165. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11040165>
73. Guan, X., Xu, X., Kuniyoshi, R., Zhou, H., & Zhu, Y. (2018). Electromagnetic and mechanical properties of carbonyl iron powders-PLA composites fabricated by fused deposition modeling. *Materials Research Express*, 5(11), 115303. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadce4>
74. Wang, Y., Liu, Z., Gu, H., Cui, C., & Hao, J. (2019). Improved mechanical properties of 3D-printed SiC/PLA composite parts by microwave heating. *Journal of Materials Research/Pratt's Guide to*

- Venture Capital Sources, 34(20), 3412–3419.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2019.296>
75. Duigou, A. L., Castro, M., Bevan, R., & Martin, N. (2016). 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality. *Materials & Design*, 96, 106–114.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.018>
76. Chen, X., Chen, G., Wang, G., Zhu, P., & Gao, C. (2019b). Recent progress on 3D-Printed polylactic acid and its applications in bone repair. *Advanced Engineering Materials*, 22(4).
<https://doi.org/10.1002/adem.201901065>
77. Wang, J., Wang, Z., Song, Z., Ren, L., Liu, Q., & Ren, L. (2019). Biomimetic Shape–Color Double-Responsive 4D Printing. *Advanced Materials Technologies*, 4(9). <https://doi.org/10.1002/admt.201900293>
78. Sun, Y., Wan, Y., Nam, R., Chu, M., & Naguib, H. E. (2019). 4D-printed hybrids with localized shape memory behaviour: Implementation in a functionally graded structure. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55298-1>
79. Raquez, J., Habibi, Y., Murariu, M., & Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10–11), 1504–1542. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>
80. Qian, S., Sheng, K., Yu, K., Xu, L., & Lopez, C. a. F. (2018). Improved properties of PLA biocomposites toughened with bamboo cellulose nanowhiskers through silane modification. *Journal of Materials Science*, 53(15), 10920–10932. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2377-2>
81. Clarkson, C. M., Azrak, S. M. E. A., Schueneman, G. T., Snyder, J. F., & Youngblood, J. P. (2020). Crystallization kinetics and morphology of small concentrations of cellulose nanofibrils (CNFs) and cellulose nanocrystals (CNCs) melt-compounded into poly(lactic acid) (PLA)

- with plasticizer. *Polymer*, 187, 122101.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122101>
- 82.Frone, A. N., Batalu, D., Chiulan, I., Oprea, M., Gabor, A. R., Nicolae, C., Raditoiu, V., Trusca, R., & Panaitescu, D. M. (2019). Morpho-Structural, thermal and mechanical properties of PLA/PHB/Cellulose biodegradable nanocomposites obtained by compression molding, extrusion, and 3D printing. *Nanomaterials*, 10(1), 51.
<https://doi.org/10.3390/nano10010051>
- 83.Long, H., Wu, Z., Dong, Q., Shen, Y., Zhou, W., Luo, Y., Zhang, C., & Dong, X. (2018). Mechanical and thermal properties of bamboo fiber reinforced polypropylene/polylactic acid composites for 3D printing. *SPE Transactions/Polymer Engineering and Science*, 59(s2).
<https://doi.org/10.1002/pen.25043>
- 84.Qian, S., Zhang, H., & Sheng, K. (2016). Cellulose Nanowhiskers from Moso Bamboo Residues: Extraction and Characterization. *Biore-sources*, 12(1). <https://doi.org/10.15376/biores.12.1.419-433>
- 85.Mohammadi, M., Bruel, C., Heuzey, M., & Carreau, P. J. (2020). CNC dispersion in PLA and PBAT using two solvents: morphological and rheological properties. *Cellulose*, 27(17), 9877–9892.
<https://doi.org/10.1007/s10570-020-03460-8>
- 86.Bayraktar, I., Doganay, D., Coskun, S., Kaynak, C., Akca, G., & Unalan, H. E. (2019). 3D printed antibacterial silver nanowire/polylactide nanocomposites. *Composites. Part B, Engineering*, 172, 671–678.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.059>
- 87.Podstawczyk, D., Skrzypczak, D., Połomska, X., Stargała, A., Witek-Krowiak, A., Guiseppi-Elie, A., & Galewski, Z. (2020). Preparation of antimicrobial 3D printing filament: In situ thermal formation of silver nanoparticles during the material extrusion. *Polymer Composites*, 41(11), 4692–4705. <https://doi.org/10.1002/pc.25743>

- 88.Chen, L., Zhang, X., Wang, Y., & Osswald, T. A. (2019). Laser polishing of Cu/PLA composite parts fabricated by fused deposition modeling: Analysis of surface finish and mechanical properties. *Polymer Composites*, 41(4), 1356–1368. <https://doi.org/10.1002/pc.25459>
- 89.Chen, L., & Zhang, X. (2019). Modification the surface quality and mechanical properties by laser polishing of Al/PLA part manufactured by fused deposition modeling. *Applied Surface Science*, 492, 765–775. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.252>
- 90.Yang, F., Zeng, J., Long, H., Xiao, J., Luo, Y., Gu, J., Zhou, W., Wei, Y., & Dong, X. (2020). Micrometer Copper-Zinc Alloy Particles-Reinforced Wood Plastic Composites with High Gloss and Antibacterial Properties for 3D Printing. *Polymers*, 12(3), 621. <https://doi.org/10.3390/polym12030621>
- 91.Antoniac, I., Popescu, D., Zapciu, A., Antoniac, A., Miculescu, F., & Moldovan, H. (2019). Magnesium filled Polylactic Acid (PLA) material for filament based 3D printing. *Materials*, 12(5), 719. <https://doi.org/10.3390/ma12050719>
- 92.Liang, H., Zhao, Y., Yang, J., Li, X., Yang, X., Sasikumar, Y., Zhou, Z., & Chen, M. (2019). Fabrication, Crystalline Behavior, Mechanical Property and In-Vivo Degradation of Poly(l-lactide) (PLLA)–Magnesium Oxide Whiskers (MgO) Nano Composites Prepared by In-Situ Polymerization. *Polymers*, 11(7), 1123. <https://doi.org/10.3390/polym11071123>
- 93.Zhao, Y., Liu, B., Yang, J., Jia, J., You, C., & Chen, M. (2016). Effects of modifying agents on surface modifications of magnesium oxide whiskers. *Applied Surface Science*, 388, 370–375. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.148>
- 94.Ferrández-Montero, A., Lieblisch, M., Benavente, R., González-Carrasco, J., & Ferrari, B. (2020). Study of the matrix-filler interface in

- PLA/Mg composites manufactured by Material Extrusion using a colloidal feedstock. *Additive Manufacturing*, 33, 101142. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101142>
95. Pentek, A., Nyitrai, M., Schiffer, A., Abraham, H., Bene, M., Molnar, E., Told, R., & Maroti, P. (2020). The effect of printing parameters on electrical conductivity and mechanical properties of PLA and ABS based carbon composites in additive manufacturing of upper limb prosthetics. *Crystals*, 10(5), 398. <https://doi.org/10.3390/cryst10050398>
 96. Kotsilkov, S., Ivanov, E., & Vitanov, N. K. (2018). Release of Graphene and Carbon Nanotubes from Biodegradable Poly(Lactic Acid) Films during Degradation and Combustion: Risk Associated with the End-of-Life of Nanocomposite Food Packaging Materials. *Materials*, 11(12), 2346. <https://doi.org/10.3390/ma11122346>
 97. Velichkova, H., Petrova, I., Kotsilkov, S., Ivanov, E., Vitanov, N. K., & Kotsilkova, R. (2017). Influence of polymer swelling and dissolution into food simulants on the release of graphene nanoplates and carbon nanotubes from poly(lactic) acid and polypropylene composite films. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(44). <https://doi.org/10.1002/app.45469>
 98. Velichkova, H., Kotsilkov, S., Ivanov, E., Kotsilkova, R., Gyoshev, S., Stoimenov, N., & Vitanov, N. K. (2017). Release of carbon nanoparticles of different size and shape from nanocomposite poly(lactic) acid film into food simulants. *Food Additives & Contaminants. Part a. Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 34(6), 1072–1085. <https://doi.org/10.1080/19440049.2017.1310396>
 99. Elsawy, M. A., Kim, K., Park, J., & Deep, A. (2017). Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 79, 1346–1352. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>

100. Yang, L., Li, S., Zhou, X., Liu, J., Li, Y., Yang, M., Yuan, Q., & Zhang, W. (2019). Effects of carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electrical properties of PLA/CNT printed parts in the FDM process. *Synthetic Metals*, 253, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.05.008>
101. Spinelli, G., Lamberti, P., Tucci, V., Kotsilkova, R., Tabakova, S., Ivanova, R., Angelova, P., Angelov, V., Ivanov, E., Di Maio, R., Silvestre, C., Meisak, D., Paddubskaya, A., & Kuzhir, P. (2018). Morphological, Rheological and Electromagnetic Properties of Nanocarbon/Poly(lactic) Acid for 3D Printing: Solution Blending vs. Melt Mixing. *Materials*, 11(11), 2256. <https://doi.org/10.3390/ma11112256>
102. Spinelli, G., Lamberti, P., Tucci, V., Kotsilkova, R., Ivanov, E., Menseidov, D., Naddeo, C., Romano, V., Guadagno, L., Adami, R., Meisak, D., Bychanok, D., & Kuzhir, P. (2019). Nanocarbon/Poly(Lactic) acid for 3D printing: Effect of fillers content on electromagnetic and thermal properties. *Materials*, 12(15), 2369. <https://doi.org/10.3390/ma12152369>
103. Ivanov, E., Kotsilkova, R., Xia, H., Chen, Y., Donato, R. K., Donato, K., Godoy, A. P., Di Maio, R., Silvestre, C., Cimmino, S., & Angelov, V. (2019). PLA/Graphene/MWCNT Composites with Improved Electrical and Thermal Properties Suitable for FDM 3D Printing Applications. *Applied Sciences*, 9(6), 1209. <https://doi.org/10.3390/app9061209>
104. Silva, E., De Vasconcellos, L. M. R., Rodrigues, B. V., Santos, D. M. D., Campana-Filho, S. P., Marciano, F. R., Webster, T. J., & Lobo, A. O. (2017). PDLA honeycomb-like scaffolds with a high loading of superhydrophilic graphene/multi-walled carbon nanotubes promote osteoblast in vitro functions and guided in vivo bone regeneration. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials*,

105. Coppola, B., Cappetti, N., Di Maio, L., Scarfato, P., & Incarnato, L. (2018). 3D Printing of PLA/clay Nanocomposites: Influence of Printing Temperature on Printed Samples Properties. *Materials*, 11(10), 1947. <https://doi.org/10.3390/ma11101947>
106. Ahmed, W., Siraj, S., & Al-Marzouqi, A. H. (2020). 3D printing PLA waste to produce ceramic based particulate reinforced composite using abundant Silica-Sand: Mechanical Properties Characterization. *Polymers*, 12(11), 2579. <https://doi.org/10.3390/polym12112579>
107. Wang, S., Li, C., Copeland, L., Niu, Q., & Wang, S. (2015). Starch Retrogradation: A Comprehensive review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14(5), 568–585. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143>
108. Avérous, L., & Halley, P. J. (2009). Biocomposites based on plasticized starch. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 3(3), 329–343. <https://doi.org/10.1002/bbb.135>
109. Souza, R. C. R., & Andrade, C. T. (2002). Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch. *Advances in Polymer Technology*, 21(1), 17–24. <https://doi.org/10.1002/adv.10007>
110. Primarini, D., & Ohta, Y. (2000). Some Enzyme Properties of Raw Starch Digesting Amylases from *Streptomyces* sp. No. 4. *Stärke/Starch*, 52(1), 28–32. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-379x\(200001\)52:1](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-379x(200001)52:1)
111. Lu, D. R., Xiao, C. M., & Xu, S. J. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, 3(6), 366–375. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.46>
112. Choi, E., Kim, C., & Park, J. (1999). Synthesis and characterization of Starch-G-Polycaprolactone copolymer. *Macromolecules*, 32(22), 7402–7408. <https://doi.org/10.1021/ma981453f>

113. Bugarin-Castillo, Y., Rando, P., Clabaux, M., Moulin, G., & Ramaioli, M. (2023). 3D printing to modulate the texture of starch-based food. *Journal of Food Engineering*, 350, 111499. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2023.111499>
114. Zheng, L., Yu, Y., Tong, Z., Zou, Q., Han, S., & Jiang, H. (2019). The characteristics of starch gels molded by 3D printing. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(7). <https://doi.org/10.1111/jfpp.13993>
115. Maniglia, B., Lima, D., Matta, M., Junior, Le-Bail, P., Le-Bail, A., & Augusto, P. E. (2019). Hydrogels based on ozonated cassava starch: Effect of ozone processing and gelatinization conditions on enhancing 3D-printing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 138, 1087–1097. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.124>
116. Bastioli, C. (2001). Global status of the production of biobased packaging materials. *Stärke/Starch*, 53(8), 351. [https://doi.org/10.1002/1521-379x\(200108\)53:8](https://doi.org/10.1002/1521-379x(200108)53:8)
117. Ma, Xiaofei & Yu, J.. (2004). Studies on the properties of formamide plasticized-thermoplastic starch. *Acta Polymerica Sinica*. 240-245.
118. Huang, M., Yu, J., & Ma, X. (2004). Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45(20), 7017–7023. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.07.068>
119. Zhang, Y., Rempel, C., & Liu, Q. (2014). Thermoplastic Starch Processing and Characteristics—A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54(10), 1353–1370. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.636156>
120. Curvelo, A. (2001). Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, 45(2), 183–188. [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(00\)00314-3](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(00)00314-3)
121. Van Soest, J., Benes, K., De Wit, D., & Vliegthart, J. (1996). The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. *Polymer*, 37(16), 3543–3552. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00165-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00165-6)

122. De Graaf, R. A., Karman, A. P., & Janssen, L. P. B. M. (2003). Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing. *Stärke/Starch*, 55(2), 80–86. <https://doi.org/10.1002/star.200390020>
123. Kaseem, M., Hamad, K., & Deri, F. (2012). Thermoplastic starch blends: A review of recent works. *Polymer Science*, 54(2), 165–176. <https://doi.org/10.1134/s0965545x1202006x>
124. Nafchi, A. M., Moradpour, M., Saeidi, M., & Alias, A. K. (2013). Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Stärke/Starch*, 65(1–2), 61–72. <https://doi.org/10.1002/star.201200201>
125. Van Soest, J. J. G., & Borger, D. B. (1997). Structure and properties of compression-molded thermoplastic starch materials from normal and high-amylose maize starches. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(4), 631–644. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19970425\)64:4](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19970425)64:4)
126. Kuo, C., Liu, L., Teng, W., Chang, H., Chien, F., Liao, S., Kuo, W., & Chen, C. (2016). Preparation of starch/acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS) biomass alloys and their feasible evaluation for 3D printing applications. *Composites. Part B, Engineering*, 86, 36–39. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.10.005>
127. Lee, D., Sun, Y., Youe, W., Gwon, J., Cheng, H. N., & Wu, Q. (2021). 3D-printed wood-poly(lactic acid)-thermoplastic starch composites: Performance features in relation to biodegradation treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(36). <https://doi.org/10.1002/app.50914>
128. Sun, Y., Lee, D., Wang, Y., Li, S., Ying, J., Liu, X., Xu, G., Gwon, J., & Wu, Q. (2020). Thermal decomposition behavior of 3D printing filaments made of wood-filled poly(lactic acid)/starch blend. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(9). <https://doi.org/10.1002/app.49944>
129. Ju, Q., Tang, Z., Shi, H., Zhu, Y., Shen, Y., & Wang, T. (2022). Thermoplastic starch based blends as a highly renewable filament for fused

- deposition modeling 3D printing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 219, 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.07.232>
130. Haryńska, A., Janik, H., Sienkiewicz, M., Mikolaszek, B., & Kucińska-Lipka, J. (2021). PLA–Potato Thermoplastic Starch filament as a sustainable alternative to the conventional PLA filament: processing, characterization, and FFF 3D printing. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(20), 6923–6938. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09413>
 131. Paggi, R. A., Salmoria, G. V., Ghizoni, G. B., De Medeiros Back, H., & De Mello Gindri, I. (2018). Structure and mechanical properties of 3D-printed cellulose tablets by fused deposition modeling. *the International Journal of Advanced Manufacturing Technology/International Journal, Advanced Manufacturing Technology*, 100(9–12), 2767–2774. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2830-z>
 132. Koski, C., & Bose, S. (2019). Effects of amylose content on the mechanical properties of starch-hydroxyapatite 3D printed bone scaffolds. *Additive Manufacturing*, 30, 100817. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100817>
 133. Ni, Z., Shi, J., Li, M., Lei, W., & Yu, W. (2023). FDM 3D Printing and Soil-Burial-Degradation Behaviors of Residue of Astragalus Particles/Thermoplastic Starch/Poly(lactic acid) Biocomposites. *Polymers*, 15(10), 2382. <https://doi.org/10.3390/polym15102382>
 134. Zhao, Y., Yang, J., Ding, X., Ding, X., Duan, S., & Xu, F. (2020). Polycaprolactone/polysaccharide functional composites for low-temperature fused deposition modelling. *Bioactive Materials*, 5(2), 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.02.006>
 135. NatureWorks LLC. Ingeo™ Biopolymer 2500HP Technical Data Sheet
 136. ДСТУ 2093-92 Смоли епоксидно-діанові не затверджені. Технічні умови
 137. ДСТУ EN ISO 3219-1:2022 Реологія

138. ДСТУ EN ISO 1133-1:2022 Пластмаси. Визначення швидкості масової течії розплаву (MFR) і об'ємної швидкості течії розплаву (MVR) термопластів.
139. ДСТУ EN ISO 527-1:2022 Пластмаси. Визначення властивостей під час розтягування.
140. ДСТУ EN ISO 178:2019 Пластмаси. Визначення властивостей під час згинання
141. ДСТУ ISO 2039-1:2015 Пластмаси. Визначення твердості. Частина 1. Метод вдавлювання кульки
142. ДСТУ EN ISO 868:2017 Пластмаси та ебоніт. Визначення твердості вдавнення за допомогою твердоміра (твердість за Шором)
143. ISO 306:2022Plastics — Thermoplastic materials — Determination of Vicat softening temperature (VST)
144. ISO 179-1:2023Plastics — Determination of Charpy impact propertiesPart 1: Non-instrumented impact test
145. ISO 62:2008Plastics — Determination of water absorption
146. Ratnayake, W. S., & Jackson, D. S. (2008). Chapter 5 Starch gelatinization. *Advances in Food and Nutrition Research*, 221–268. [https://doi.org/10.1016/s1043-4526\(08\)00405-1](https://doi.org/10.1016/s1043-4526(08)00405-1)
147. Rashwan, A. K., Younis, H. A., Abdelshafy, A. M., Osman, A. I., Eletmany, M. R., Hafouda, M. A., & Chen, W. (2024). Plant starch extraction, modification, and green applications: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 22(5), 2483–2530. <https://doi.org/10.1007/s10311-024-01753-z>
148. Yu, X., Chen, L., Jin, Z., & Jiao, A. (2021). Research progress of starch-based biodegradable materials: a review. *Journal of Materials Science*, 56(19), 11187–11208. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06063-1>
149. Piekarska, K., Piorkowska, E., & Bojda, J. (2017). The influence of matrix crystallinity, filler grain size and modification on properties of PLA/calcium

- carbonate composites. *Polymer Testing*, 62, 203–209.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.06.025>
150. Kumar, V., Dev, A., & Gupta, A. (2013). Studies of poly(lactic acid) based calcium carbonate nanocomposites. *Composites Part B Engineering*, 56, 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.021>
 151. Tan, S. G., & Chow, W. S. (2010). Biobased epoxidized Vegetable Oils and its greener epoxy blends: a review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49(15), 1581–1590. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.512338>
 152. Dutta, N., Bhadra, B., Gogoi, G., & Maji, T. K. (2021). Development of polyvinyl chloride/waste rice husk ash/modified montmorillonite nanocomposite using epoxidized soybean oil as green additive substituting synthetic plasticizer and compatibiliser. *Cleaner Materials*, 2, 100033. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2021.100033>
 153. Hosney, H., Nadiem, B., Ashour, I., Mustafa, I., & El-Shibiny, A. (2018). Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(20). <https://doi.org/10.1002/app.46270>
 154. Wu, M. Y. T., Mak, S. L., Tang, W. F., Li, C. H., & Chan, T. W. (2022). A review on melt flow Index Characteristics of Polylactide (PLA) for recycle use in 3-D printing. *Journal of Testing and Evaluation*, 50(4), 2260–2267. <https://doi.org/10.1520/jte20210314>
 155. Масюк А.С., Хром'як У.В., Вашук К.І., Левицький В.Є., Бойко М.В. Вплив металовмісного полімер-силікатного наповнювача на технологічні властивості полікапроаміду. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2018. . Vol. 1. № 1. С. 133-138.
 156. Wang, S., Capoen, L., D'hooge, D. R., & Cardon, L. (2017). Can the melt flow index be used to predict the success of fused deposition modelling of commercial poly(lactic acid) filaments into 3D printed materials? *Plastics Rubber and Composites Macromolecular Engineering*, 47(1), 9–16. <https://doi.org/10.1080/14658011.2017.1397308>

157. N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S., & Gill, B. S. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81(2), 219–231. [https://doi.org/10.1016/s0308-8146\(02\)00416-8](https://doi.org/10.1016/s0308-8146(02)00416-8)
158. Катрук ДС, Левицький ВС, Масюк АС, Куліш БІ, Мельник ЮЯ. Особливості структурування в модифікованих поліестерних композитах. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2020; (5): 18-23. DOI: 10.32434/0321-4095-2020-132-5-18-23
159. Moll V, Beć K, Grabska J, Huck CW. Investigation of water interaction with polymer matrices by near-infrared (NIR) spectroscopy. *Molecules*. 2022; (18): 5882. DOI: 10.3390/molecules27185882.
160. Levytskyi V, Katruk D, Masyuk A, Kysil K, Bratychak M, Chopyk N. Resistance of polylactide materials to water mediums of the various natures. *Chemistry&Chemical Technology*. 2021; (2): 191-197. DOI: 10.23939/chcht15.02.191
161. Д. С. Катрук, В. Є. Левицький, А. С. Масюк, Б. І. Куліш-Пеленська, Х. В. Кисіль, Ю. В. Ларук. Вплив водних середовищ на стійкість модифікованих полілактидних матеріалів. *Питання хімії та хімічної технології*. - 2025. - № 1. - С. 4-12.
162. Масюк А. С., Левицький В. Є., Кечур Д. І., Куліш Б. І., Катрук Д. С.. Вплив кальцію карбонату на експлуатаційні властивості полілактидних композитів. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2022. – Том 5, № 1. – С. 180–185. doi.org/10.23939/ctas2022.01.180
163. Катрук, Д. С. (2018). Основи технологій одержання композитів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних. http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/41076/1/avt_Katruk_D.S..pdf
164. Моравський В.С.(2009) Розроблення основ технології модифікації пінополістирольних відходів для переробки у в'язкотекучому стані
165. Kechur, D. I., Masyuk, A. S., Levytskyi, V. Y., Kysil, D. B., & Chopyk, N. V. (2023). Technological features of obtaining starch-containing polylactide

- materials for 3d printing. *Chemistry Technology and Application of Substances*, 6(2), 150–154. <https://doi.org/10.23939/ctas2023.02.150>
166. Dey, A., & Yodo, N. (2019). A systematic survey of FDM process parameter optimization and their influence on part characteristics. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 3(3), 64. <https://doi.org/10.3390/jmmp3030064>
 167. Tandon, S., Kacker, R., & Sudhakar, K. (2021). Experimental investigation on tensile properties of the polymer and composite specimens printed in a Triangular pattern. *Journal of Manufacturing Processes*, 68, 706–715. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.05.074>
 168. 1 Jin, F., Li, X., & Park, S. (2015). Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>
 169. Saba, N., Jawaid, M., Alothman, O. Y., Paridah, M., & Hassan, A. (2015). Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 35(6), 447–470. <https://doi.org/10.1177/0731684415618459>
 170. Belter, J. T., & Dollar, A. M. (2015). Strengthening of 3D printed fused deposition manufactured parts using the fill compositing technique. *PLoS ONE*, 10(4), e0122915. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0122915>
 171. Rachid Hsissou, Atiqah Bekhta, Mohammed Khudhair, Mohamed Berradi, Naoual El-Aouni, & Ahmed Elharf. (2019). REVIEW ON EPOXY POLYMERS COMPOSITES WITH IMPROVED PROPERTIES. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 54, 6, 1128–1136.
 172. Wang, Y., Li, H., Wang, X., Lei, H., & Huo, J. (2016). Chemical modification of starch with epoxy resin to enhance the interfacial adhesion of epoxy-based glass fiber composites. *RSC Advances*, 6(87), 84187–84193. <https://doi.org/10.1039/c6ra18347f>

173. Xiong, Z., Ma, S., Fan, L., Tang, Z., Zhang, R., Na, H., & Zhu, J. (2014). Surface hydrophobic modification of starch with bio-based epoxy resins to fabricate high-performance polylactide composite materials. *Composites Science and Technology*, 94, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.01.007>
174. Atiqah, A., Mastura, M., Ali, B., Jawaid, M., & Sapuan, S. (2016). A Review on Polyurethane and its Polymer Composites. *Current Organic Synthesis*, 14(2), 233–248. <https://doi.org/10.2174/1570179413666160831124749>
175. Gang Huang, Tianhong Yang, Zhaoyi He, Le Yu, Haixin Xiao (2022) Polyurethane as a modifier for road asphalt: A literature review. *Construction and Building Materials*, 356, 129058. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129058>.
176. Кечур Д. І., Масюк А. С., Катрук Д. С., Куліш-Пеленська* Б. І., Левицький В. Є. Особливості структури і властивостей композитів на основі полілактидних 3Д матриць і поліуретану. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. –2024. –Том.7,№2. –С. 213–218. <https://doi.org/10.23939/ctas2024.02.213>
177. Ligon, S.C., Liska, R., Stampfl, J., Gurr, M., Mülhaupt, R. (2017) Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. *Chem. Rev*, 117, 10212. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>
178. Lei, M., Xu, B., Pei, Y., Lu, H., & Fu, Y. Q. (2015). Micro-mechanics of nanostructured carbon/shape memory polymer hybrid thin film. *Soft Matter*, 12(1), 106–114. <https://doi.org/10.1039/c5sm01269d>
179. Broitman, E. (2016). Indentation Hardness Measurements at macro-, micro-, and nanoscale: A Critical Overview. *Tribology Letters*, 65(1). <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0805-5>
180. Díez-Pascual, A. M., Gómez-Fatou, M. A., Ania, F., & Flores, A. (2014). Nanoindentation in polymer nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 67, 1–94. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.002>

181. Oliver, W., & Pharr, G. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research/Pratt's Guide to Venture Capital Sources*, 7(6), 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/jmr.1992.1564>
182. Zhang, M., Meng, Q., & Liu, S. (2017). Energy Evolution Characteristics and Distribution Laws of Rock Materials under Triaxial Cyclic Loading and Unloading Compression. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017, 1–16. <https://doi.org/10.1155/2017/5471571>
183. Yadav, R P & Gupta, Sachin & Sarwade, D.V. & Mishra, Kamendra. (2021). Evaluation of Dissipated Energy in Rock Mass under In-Situ Plate Load Test.

ДОДАТКИ

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор

Національного університету
«Львівська політехніка»



Олег ДАВИДЧАК

12 2024 р.

**про впровадження результатів дисертаційної роботи Кечура Дмитра
Ігоровича «Основи технологій одержання полілактидних композитів та
виробів з них 3Д друком» у навчальний процес**

Комісія науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій НУ «Львівська політехніка» у складі: проф. Атаманюка В.М., доц. Ларук М.М., проф. Гринишина О.Б., проф. Дзіняка Б.О. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Кечура Д. І. “Основи технологій одержання полілактидних композитів та виробів з них 3Д друком” використовуються та впроваджені в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки пластмас у теоретичні і лабораторні заняття, а саме:

– встановлені закономірності модифікування поліуретанових і епоксидних матриць функційноактивними полімерами і наповнювачами та особливості 3Д друку використовуються у лабораторних та лекційних заняттях із дисциплін: «Технології перероблення пластичних мас і композитів» для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” та «Дослідження і моделювання протезно-ортезних систем» для студентів спеціальності 163 Біомедична інженерія;

– результати досліджень з виявлення взаємозв’язку технологічних параметрів модифікування полімерних реакційноздатних систем з їхньою морфологією використовуються під час виконання бакалаврських та магістерських кваліфікаційних робіт студентами спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», які навчаються за освітніми програмами «Хімічні технології переробки полімерних і композиційних матеріалів» та «Хімічні технології високомолекулярних сполук».

Голова науково-методичної
ради ІХХТ, проф.

Володимир АТАМАНЮК

Члени комісії: доц.

Марта ЛАРУК

проф.

Олег ГРИНИШИН

проф.

Богдан ДЗІНЯК



Replast
plastic products



www.replast-ltd.com

info@replast-ltd.com



81100, м.Пустомити
вул. Гайдамацька, 16



+38 097 94 56 650

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «Репласт»

Балдіна Х.Р.

«4» лютого 2025 р.

АКТ

випробувань крохмальвмісного полілактидного композиту

Ми, що нижче підписалися: від ТОВ «Репласт» – директор Балдіна Х.Р., від Національного університету «Львівська політехніка» – зав. кафедри ХТПП, д.т.н., проф. Левицький В.Є., докторант кафедри ХТПП, к.т.н. Масюк А.С., аспірант кафедри ХТПП Кечур Д.І. склали даний акт про те, що на дільниці виготовлення філаменту ТОВ «Репласт» у період з 01.02.2025 р. до 04.02.2025 р. було виготовлено партію філаменту для FDM 3D друку на екструзійній лінії Novoma Makina A.Ş. (Туреччина) з використанням стаціонарної головки з розробленого термопластичного крохмальвмісного полілактидного композиту (склад композиту % мас: ПЛА - 75; Крохмаль - 10; епоксидована соєва олива - 10; крейда -5), який був отриманий на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка» під час виконання дисертаційних досліджень «Основи технології одержання полілактидних композитів та виробів з них 3Д друком».

Філамент діаметром 1,75 мм має підвищену технологічність, теплостійкість, необхідну біодеградабельність під час експлуатації та призначений для FDM 3D друку виробів різного призначення, моделювання і прототипування.

Технологічні параметри процесу екструзії філаменту для формування виробів з даних матеріалів відпрацьовані експериментально на кафедрі ХТПП і конкретизовані для вказаного філаменту у співпраці з працівниками підприємства (додаток – табл.1).

Випробуваннями встановлено:

Технологія формування філаменту не ускладнена в умовах виробництва і може бути здійснена без додаткових змін виробничого процесу та модернізації виробничого обладнання. Філамент відзначаються необхідними фізико-механічними показниками, якісною поверхнею без дефектів, технологічними властивостями та легко забарвлюються.

Постановили:

Рекомендувати розробку до впровадження.

Директор ТОВ «Репласт»

Зав. кафедри ХТПП, д.т.н., проф.

Докторант кафедри ХТПП, к.т.н.

Аспірант кафедри ХТПП

Балдіна Х.Р.

Левицький В.Є.

Масюк А.С.

Кечур Д.І.



Додаєк до акту

випробувань крохмальовмісного полілактидного композиту,

виготовленого в умовах кафедри хімічної технології переробки пластмас НУ "Львівська політехніка"

Таблиця 1

Технологічна карта виготовлення філаменту 1,75 мм для FDM 3Д друку

Найменування операції		Найменування операції		Назва обладнання		Екструзійна лінія		Novoma Makina A.Ş. (Туреччина)		Метод виготовлення	
1	1	Екструзія		Екструзія							
Матеріал											
Найменування, зміст у зуміші				колір	текучість, г/10 хв (21(°C /2,16кг)	вологість, %	усадка, %	Фото продукту			
Крохмальовмісний полілактидний композит				Зелений RAL 6017	32	0,06-0,07	0,3-0,4				
Температура по зонах матеріального циліндра екструдера, °C											
4		3		2		1					
190		180		170		160					
Оберти шнеку, об/хв		13		Сила струму, А		16					
Температура води, °C		16		Протажка, м/хв		8,3					
Температура розплаву		183		Тиск, бар		33					
Температура фільт-ери, °C		185		Дозування барвника, % мєс		1,5					



НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”



“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор з наукової роботи

проф. 

Іван ДЕМИДОВ

ТИМЧАСОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ

на одержання експериментальної партії полілактидного крохмальвмісного
композиту з кальцій карбонатом та епоксидованою соєвою оливою
масою 100 кг

Підп. і дата	
Ім. № дубл.	
Зам. Ім. №	
Підп. і дата	
Ім. № ориг.	

“РОЗРОБЛЕНО”

Докторант кафедри ХТПП



Андрій МАСЮК

Аспірант кафедри ХТПП



Дмитро КЕЧУР

Термін дії регламенту до 31.12.2024 р.

ЗМІСТ

	Стор.
1. Характеристика продукції яка виготовляється та вихідні продукти	3
2. Матеріальний баланс процесу	5
3. Опис технологічного процесу	6
4. Норми технологічного режиму	8
5. Можливі неполадки та способи їх усунення	9
6. Загальні положення роботи лінії за нормальних умов	9
7. Аналітичний контроль процесу	10
8. Основні правила безпеки при проведенні технологічного процесу	11
9. Правила аварійної зупинки процесу	12
10. Відходи, стічні води та викиди в атмосферу	12

Інв. № ор.	Підп. і дата					Тимчасовий технологічний регламент на одержання експериментальної партії полілактидного крохмальномісного композиту з кальцій карбонатом і епоксидованою соєвою оливою масою 100кг	Літ	Лист	Листів
	Інв. № дубл.								
	Зам. Інв. №								
	Підп. і дата								
	Зм	Арк	№ докум	Підп	Дата				
	Розробив	Масюк							
		Кечур							
	Перевірив	Левицький							
	Н.контр.	Мельник							
	Затвер.								

1. Характеристика продукції яка виготовляється та вихідні продукти

Продукт являє собою полімерний композиційний матеріал з полілактиду та наповнювачами крохмалем та кальцію карбонатом, а також епоксидованою соєвою оливою як пластифікатором та компатибілізатором. Може використовуватися для подальшого виготовлення виробів методами литтям під тиском а також адитивним виробництвом методом пошарового наплавлення.

Склад вихідної сировини наведений в таблиці 1.1.

Вихідні компоненти повинні відповідати вимогам наведеним в табл. 1.2

Таблиця 1.1

Склад вихідної сировини для створення полілактидного крохмальмісного композиту з кальцію карбонатом і ECO.

	Назва сировини	Нормативний документ	Вміст в композиції, мас. ч.
1	Полілактид (ПЛА)	ISO 5425:2023	85
2	Картопляний крохмаль	ДСТУ 4286:2004	5
3	Епоксидована соєва олива (ECO)	CAS 8013-07-8	5
4	Кальцію карбонат	ASTM D1199-86(2020)	5

Підп. і дата	
Інв. № дубл.	
Зам. Інв. №	
Підп. і дата	
Інв. № ор.	

Характеристика вихідної сировини

№	Найменування сировини	Номер стандарту	Показники по ISO, або ДСТУ	Показники обов'язкової перевірки	Примітки методи досліджень
1	Полілактид (ПЛА)	Nature Works Biopolymer 2500HP	Зовнішній вигляд – прозорі гранули Відносна вязкість — 4 D ізомер — 0.5%	Зовнішній вигляд Масова частка вологи Показник текучості розплаву	Nature Works Biopolymer 2500HP
2	Картопляний крохмаль	ДСТУ 4286:2004	Зовнішній вигляд — однорідний порошок, білий із злегка жовтуватим або сіруватим відтінком Масова частка вологи — 18% Масова частка золи — 0.35 Величина pH <7.5	Зовнішній вигляд Масова частка вологи	ДСТУ 4286:2004

Підп. і дата	
Інс. № дубл.	
Зам. Інс. №	
Підп. і дата	
Інс. № ор.	

продовж. таблиці 1.2

3	Епоксидова на соєва олива (ЕСО)	CAS 8013- 07-8	Зовнішній вигляд — в'язка жовтувата рідина Густина — 0.997г/мл Розчинність — нерозчинна у воді Молекулярна маса — 975 Значення епоксиди - >6% Значення йоду - <5%	Зовнішній вигляд	CAS 8013-07- 8
4	Карбонат кальцію	ASTM D1199- 86(2020)	Зовнішній вигляд — однорідний білий порошок	Зовнішній вигляд Дисперснiс ть	ASTM D 1199- 86(2020)

2. Матеріальний баланс процесу

Таблиця 2.1.

Коефіцієнти технологічних втрат на стадіях технологічного процесу

№	Стадія процесу	Коеф. технологічних втрат
1	Підготовка сировини а) сушіння полілактиду. б) сушіння кортопляного крохмалю в) сушіння кальцію карбонату	0,05 0,16

Підп. і дата	
Інс. № дубл.	
Зам. Інс. №	
Підп. і дата	
Інс. № ор.	

						Лист
						5
Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата		

2	Змішування полілактиду, картопляного крохмалю, кальцій карбонату та ЕСО.	0,1
3	Екструзія матеріалу	0,2
4	Подрібнення	0,01
5	Пакування	0,01

Таблиця 2.2.

Норми витрати сировини на 100 кг продукту (з урахуванням втрат)

№	Назва сировини	Нормативний документ	Витрата, кг
1	Полілактид (ПЛА)	Nature Works Biopolymer 2500HP	120,2
2	Картопляний крохмаль	ДСТУ 4286:2004	7,8
3	Епоксидована соєва олива (ЕСО)	CAS 8013-07-8	6,7
4	Кальцій карбонат	ASTM D1199-86(2020)	6,7

3. Опис технологічного процесу

Процес одержання полілактидного крохмальмісного композиту з тальком і ЕСО складається з наступних етапів.

1. Підготовка сировини .

а) сушіння полілактиду, картопляного крохмалю та кальцію карбонату

2. Змішування полілактиду, картопляного крохмалю, кальцію карбонату та ЕСО.

Підп. і дата Інв. № дубл. Зам. Інв. № Підп. і дата Інв. № ор.						Лист
						6
	Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата	

Полілактид, попередньо висушений до кінцевої вологості 0,05 %, за допомогою пневмотранспорту направляється в бункер 1. З бункера ПЛА, де він ще раз просушується та відділяється полімерний пил, направляється в бункер 2, з якого шнековим дозатором 3 матеріал транспортується до завантажувальної зони двошнекового екструдера.

Паралельно цьому кальцій карбонат та крохмаль завантажуються в змішувач 9, який оснащений зрушувачем для запобігання агломерації частинок крохмалю. Після змішування наповнювачів в змішувач додається ЕСО. Потім суміш додатків та ПДА подається в завантажувальну зону двошнекового екструдера 10 марки КТЕ-65В. Температурний режим: зона завантаження 190 °С, зона пластикації 200 °С, зона дозування 210 °С, адаптер 210°С. Екструдер оснащений електродвигуном, редуктором і нагрівачами, а також зоною дегазації. В екструдері проходить ретельне змішування, плавлення, пластикація і формування розплаву. З екструдера через екструзійну головку 11 виходять стренги, температура на головці 220 °С. Стренги через натяжний валок потрапляють на охолодження в охолоджувальну ванну 12. В охолоджувальній ванні вода рухається протитоком відносно руху стренг по замкненому контурі через охолоджувальну установку (чілер), вода на вході 15-20 °С. У ванній знаходяться валки, які на своїй поверхні мають канавки для запобігання злипанню стренг. Потім стренги через валок проходять вентилятор 13, при цьому збивається лишня волога і осушується поверхня стренг. Після чого стренги попадають на гранулятор 14, де проходить грануляція полілактидної композиції. Діаметр гранул залежить від типу встановленого сита в грануляторі. Після гранулятора готові гранули таруються в мішки і відправляються на склад.

Інв. № ор.	Підп. і дата	Зам. Інв. №	Інв. № дубл.	Підп. і дата						Лист
										8
					Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата	

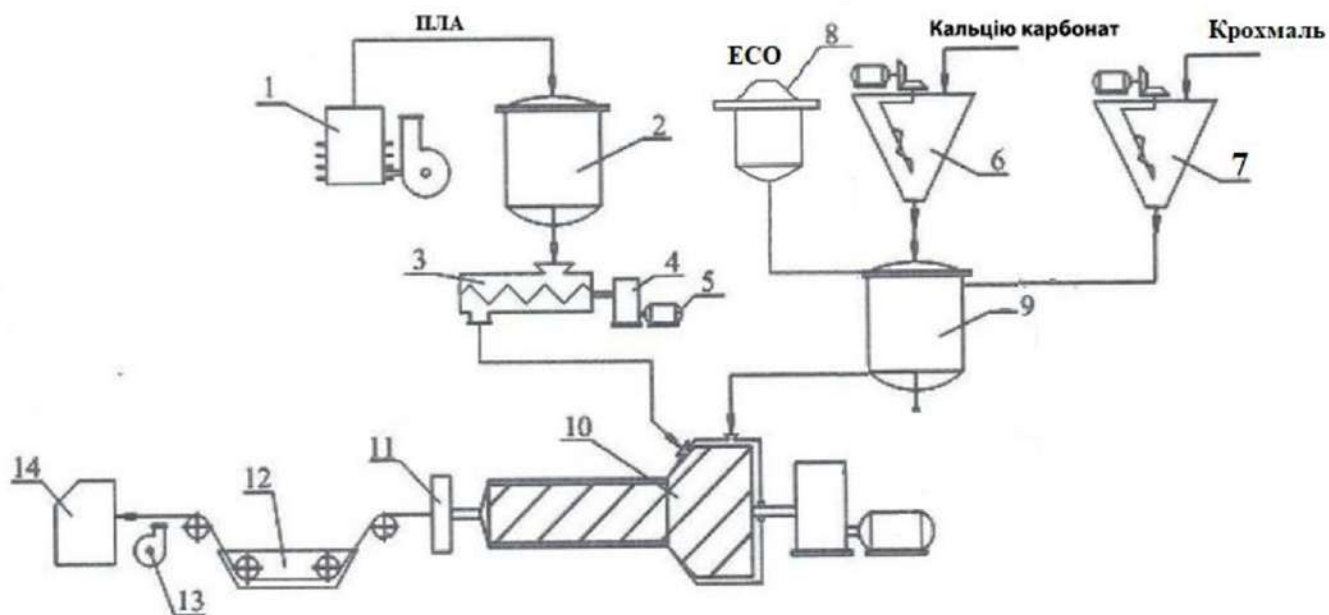


Рис. 1 Принципова технологічна схема одержання гранул полілактидного композиту з водним охолодженням. 1, 2, 6, 7, 8 - бункер; 3- шнековий дозатор; 4 - редуктор; 5 двигун; 9 змішувач; 10 - двошнековий екструдер; 11 - екструзійна головка (фільєра); 12 - охолоджуюча ванна; 13 - вентилятор; 14 - гранулятор.

4. Норми технологічного режиму

Таблиця 4.1

Найменування операції	Тривалість, год.	Температура, °C	Тиск, МПа
Сушіння крохмалю	6	60-70	0,01
Сушіння кальцію карбонату	6	60-70	0,01
Сушіння полілактиду	8	80	0,1
Змішування компонентів	0,5	20-25	0,1
Екструзія суміші	0,5	150-180	10
Подрібнення	6	20-30	0,1

Підп. і дата	
Інв. № дубл.	
Зам. Інв. №	
Підп. і дата	
Інв. № ор.	

Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата
----	------	----------	-------	------

Лист
9

5. Можливі неполадки та способи усунення

Таблиця 5.1.

№	Описання неполадок	Можливі причини	Дії персоналу і способи усунення неполадок
1	Зупинка шнека змішувача	Поломка електродвигуна	Зупинити подачу сировини Усунути несправність
2	Зменшена в'язкість композиції	Занадто висока швидкість шнека Висока температура у змішувачі Недостатнє охолодження	Відрегулювати швидкість шнека Зменшити температури на зонах екструдера Відрегулювати охолодження
3	Налипання осаду на мішалку та стінки змішувача	Неоптимальна швидкість обертів мішалки	Відрегулювати оберти мішалки

6. Загальні положення роботи лінії за нормальних умов

Необхідно контролювати наявність сировини і її відповідність вимогам технічних умов, справність апаратів і електрообладнання.

Усі, хто працюють на виробництві полілактидних крохмальовмісних композитів мають бути забезпечені спеціальним одягом згідно з ДСТУ EN ISO 13688:2016, захисними окулярами згідно з ДСТУ EN 166:2017, засобами захисту рук згідно з ДСТУ EN 421:2017.

Підп. і дата	
Інв. № дубл.	
Зам. Інв. №	
Підп. і дата	
Інв. № ор.	

Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата		Лист
						10

Контроль повітря робочої зони необхідно здійснювати згідно з ДСТУ-Н Б А.3.2-1:2007.

Приміщення, освітлення, устаткування і технологічні операції під час виробництва мають відповідати ДБН В.2.5-28:2018, ДСТУ ГОСТ 12.2.061:2009.

Щоб уникнути електротравм, слід передбачити надійне заземлення електроустановок та ізолювання електропроводок і керуватися вимогами, ДСТУ EN 50110-1:2014 «Експлуатація електроустановок».

У виробничому приміщенні, де виробляється полілактидний крохмальвмісний композит, має бути передбачена припливно-витяжна вентиляція точно за кратністю повітрообміну згідно з ДБН В.2.5-67:2013.

Приміщення має відповідати вимогам пожежної безпеки згідно з ДСТУ 2272:2006

7. Аналітичний контроль процесу

№	Найменування стадії процесу	Контрольовані параметри	Частота контролю	Норми або технологічні показники	Методи випробування та засоби контролю
1	Полілактид (ПЛА)	1. Зовнішній вигляд 2. Масова частка вологи 3. Показник текучості розплаву	Кожна партія Кожна партія Кожна партія	Прозорі гранули Не більше 0,025% 8	Візуально Nature Works Biopolymer 2500HP ASTM D1238

Підп. і дата	
Інв. № дубл.	
Зам. Інв. №	
Підп. і дата	
Інв. № ор.	

2	Картопляний крохмаль	1. Зовнішній вигляд 2. <i>Масова частка вологи</i>	Кожна партія Кожна партія	Однорідний порошок, білий із злегка жовтуватим або сіруватим відтінком <i>Масова частка вологи — 18%</i>	Візуально ДСТУ 4286:2004
3	Епоксидована соєва олива (ЕСО)	1. Зовнішній вигляд	Кожна партія	В'язка жовтувата рідина	Візуально
4	Кальцій карбонат	1. Зовнішній вигляд 2. Дисперсність	Кожна партія Кожна партія	Однорідний білий порошок	Візуально ASTM D1199-86(2020)
5	Сушіння	Вміст вологи	Кожна партія	Не більше 0,25%	гравіметрично
6	Пакування	Маса	Кожна партія	10 кг	Ваги типу РН-10Ц134

8. ОСНОВНІ ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ВВЕДЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Допуск робітників до роботи дозволяється після проведення інструктажу, навчання на робочому місці і здачі екзаменів, згідно НПАОП 0.00-4.12-05

Виробничий процес отримання порошку полілактидного крохмальмісного композиту з тальком і ЕСО, згідно протипожежним нормам - НАПБ Б.03.002-2007 , відноситься до категорії Г, за санітарними нормами - ДСП 173-96 , до групи III-б. За класифікацією ПУЕ - до класу П-1.

Причиною аварій, пожеж, нещасних випадків може бути порушення правил експлуатації обладнання, порушення технологічного режиму і правил ТБ.

Для попередження таких випадків необхідно притримуватись наступного:

1. Строго витримувати норми технологічного режиму;
2. Експлуатувати обладнання згідно правил його експлуатації;
3. Строго слідкувати за справністю заземлення електрообладнання;
4. Працювати у відповідному спецодязі (халат, черевики).

Для гасіння пожежі застосовуються вуглекислотні вогнегасники, пісок, покривала.

Готовий продукт не вибухонебезпечний, не токсичний.

Правила безпечної роботи з вогне- і вибухонебезпечними речовинами, з їдкими і шкідливими речовинами, а також заходи безпеки при митті хімічного посуду наведені в додатка

9. ПРАВИЛА АВАРІЙНОЇ ЗУПИНКИ ПРОЦЕСУ

Аварійна зупинка проводиться при припиненні подачі на виробництво електроенергії, у випадку загорання або стихійного лиха. Для аварійної зупинки процесу потрібно відключити все електрообладнання, і прийняти заходи до усунення несправності або ліквідації пожежі.

Підп. і дата	покривала.																					
Підп. і дата	Готовий продукт не вибухонебезпечний, не токсичний .																					
Підп. і дата	Правила безпечної роботи з вогне- і вибухонебезпечними речовинами, з їдкими і шкідливими речовинами, а також заходи безпеки при митті хімічного посуду наведені в додатка																					
Інв. № дубл.																						
Зам. Інв. №																						
Підп. і дата																						
Інв. № ор.																						
9. ПРАВИЛА АВАРІЙНОЇ ЗУПИНКИ ПРОЦЕСУ																						
Аварійна зупинка проводиться при припиненні подачі на виробництво електроенергії, у випадку загорання або стихійного лиха. Для аварійної зупинки процесу потрібно відключити все електрообладнання, і прийняти заходи до усунення несправності або ліквідації пожежі.																						
<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Зм</td><td>Арк.</td><td>№ докум.</td><td>Підп.</td><td>Дата</td></tr></table>															Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата	<table><tr><td>Лист</td></tr><tr><td>13</td></tr></table>	Лист	13
Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата																		
Лист																						
13																						

Для запобігання аварії в результаті порушення технологічного процесу необхідно чітко притримуватися норм положень по техніці безпеки і виробничій санітарії, чітко виконувати інструкції по обслуговуванню апаратури, не допускати порушення встановленого технологічного режиму, слідкувати за станом обладнання і своєчасно усувати дефекти.

10. ВІДХОДИ, СТІЧНІ ВОДИ І ВИКИДИ В АТМОСФЕРУ

Стічні води у виробництві гранульованих полілактидних матеріалів на лінії з двошнековим екструдером відсутні, оскільки вода яка використовується для охолодження обладнання і стренг працює в закритому циклі.

Тверді відходи. В цеху з виробництва гранульованих полілактидних матеріалів відходи у вигляді бракованих стренг складають в спеціально відведеному для них місці. Після цього їх подрібнюють на дробарці і віддають на вторинну переробку змішуючи з вихідними компонентами у співвідношенні, яке забезпечує отримання якісного грануляту.

Газові і пилові викиди. Під час перероблення полілактиду можливе виділення таких речовин: мономеру - лактидної кислоти, парів води, оксиду вуглецю. Також можливе запилення дрібнодисперсними частинками наповнювачів: крейди, крохмалю.

Підп. і дата Інв. № дубл. Зам. Інв. № Підп. і дата Інв. № ор.						Лист 14
	Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата	