

Mogućnosti izrade filamenata za 3D tisak od PLA i PCL biorazgradivih polimernih materijala

Pofek, Viktor

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts / Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:216:756700>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-11**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET**

VIKTOR POFEK

**MOGUĆNOSTI IZRADE FILAMENATA
ZA 3D TISAK OD PLA I PCL
BIORAZGRADIVIH POLIMERNIH
MATERIJALA**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2023



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

VIKTOR POFEK

**MOGUĆNOSTI IZRADE FILAMENATA
ZA 3D TISAK OD PLA I PCL
BIORAZGRADIVIH POLIMERNIH
MATERIJALA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Sanja Mahović Poljaček

Student:
Viktor Pofek

Zagreb, 2023.

Rješenje o odobrenju teme diplomskog rada

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno služeći se vlastitim znanjem stečenim na Grafičkom fakultetu, uz pomoć navedene literature.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Mahović Poljaček na pomoći, savjetima, utrošenom vremenu i trudu te ustupljenoj literaturi. Također i svojem neposrednom voditelju Dini Priselcu mag.ing.techn.graph. na njegovom trudu pri pomoći s eksperimentalnim dijelom diplomskog rada.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. 3D Tisak.....	2
2.1.1 Vrste 3D tiska	3
2.2 Materijali za 3D tisak.....	8
2.2.1 Filamenti	9
2.2.2 Kompatibilizacija polimernih mješavina	12
2.3 Priprema filamenata ekstrudiranjem.....	14
2.3.1 Pužni (vijčani) ekstruder.....	15
2.3.2 Klipni ekstruder	17
2.4 Metode ispitivanja kvalitete filamenata.....	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
3.1 Materijali.....	21
3.1.1 PLA	21
3.1.2 PCL	23
3.1.3 Punilo na bazi prirodnih vlakana	24
3.2 Priprema materijala i izrada filamenata.....	26
3.3 Metode karakterizacije	28
3.3.1 Određivanje promjera filamenata.....	28
3.3.2 Test vlačnog ispitivanja	29
3.3.3 FTIR Analiza	30
3.3.4 Mikroskopska analiza.....	31
4. REZULTATI I RASPRAVA	33
4.1 Mehanička svojstva	33
4.2 FTIR analiza.....	37
4.3 SEM snimke	40
5. ZAKLJUČAK	43
6. POPIS SLIKA	44
7. POPIS TABLICA.....	46
8. POPIS KRATICA	47
9. LITERATURA.....	49

SAŽETAK

Posljednjih godina u svijetu sve više raste ekološka osviještenost i zbog toga mnoge industrije, pa tako i grafička, uvode u određene segmente proizvodnje biorazgradive materijale. Ipak, nije jednostavno zamijeniti određeni materijal biorazgradivim koji će u potpunosti imati svojstva koja odgovaraju postojećem materijalu. Nove tehnologije, poput 3D tiska nude izradu objekata i proizvoda sa širokom paletom materijala i filamenata koji u nekim slučajevima mogu odgovarati svojim svojstvima. Ipak, u nekim slučajevima, kada se želi koristiti materijal s točno odgovarajućim svojstvima a komercijalno dostupni materijali nisu odgovarajući, potrebno je posebno proizvesti materijal i prilagoditi njegova svojstva, u mjeri u kojoj je to moguće, potrebama..

Cilj ovog diplomskog rada je izraditi nestandardne biorazgradive filamente za 3D tisak. U radu će biti korišteni biorazgradivi materijali PLA (polilaktidna kiselina) i PCL (polikaprolakton). PLA jedan je od najraširenijih biorazgradivih polimera. Često se primjenjuje i u medicini te se sve više koristi u proizvodnji ekološki prihvatljivih ambalažnih materijala. PCL je biorazgradivi polimer sintetičkog porijekla. Razgradiv je u prirodi od strane bakterija i gljivica. Kombinacijom PLA i PCL u različitim udjelima moguće je izraditi filament odgovarajućih svojstava. Obzirom da su PLA i PCL nemješljivi polimeri, u ovom su radu u PLA/PLC mješavine dodavana punila na bazi prirodnih vlaknaca koje će imati ulogu kompatibilizacije korištenih materijala.

Uzorci materijala će biti pripremljeni u obliku filamenata za 3D tisak.

KLJUČNE RIJEČI: Biorazgradivi polimerni materijali, 3D-tisak, filament za 3D-tisak.

SUMMARY

In recent years, environmental awareness has been growing more and more in the world, and because of this, many industries, including the graphic industry, are introducing biodegradable polymer materials into certain segments of production. However, it is not easy to replace the existing material with a biodegradable one that will fully have the properties corresponding to the existing material. New technologies, such as 3D printing, offer the creation of objects and products with a wide range of materials and filaments, which in some cases can match their properties. However, in some cases, when one wants to use a material with exactly the right properties for the right purpose, commercially available materials are not suitable.

The goal of this thesis is to create non-standard biodegradable filaments for 3D printing. Biodegradable materials PLA (polylactic acid) and PCL (polycaprolactone) will be used in the work. PLA is one of the most widely used biodegradable polymers. It is often used in medicine and is a growing polymer in the production of environmentally friendly packaging materials. PCL is a biodegradable polymer of synthetic origin. It is degradable in nature by bacteria and fungi. By combining PLA and PCL in different proportions, it is possible to produce a filament with suitable properties. Considering that PLA and PCL are immiscible polymers, a certain proportion of filler based on natural fibers will be mixed into the mixture, which will play the role of compatibilizing the materials used.

Material samples will be prepared in the form of filaments for 3D printing.

KEYWORDS: Biodegradable polymer materials, 3D-printing, filaments for 3D-printing

1. UVOD

Polimerni materijali, koji su danas većinom korišteni u industriji su sintetski polimeri izrađeni na osnovi petrokemikalija, otporni na okolišne uvjete. Iz tog se razloga, uz tradicionalne polimerne materijale, znanost o materijalima sve više bavi istraživanjima o mogućnosti korištenja biorazgradivih materijala koji bi u određenoj mjeri zamijenili materijale proizvedene od sirovina dobivenih iz nafte i prirodnoga plina.

Vjerojatno ne možemo ni zamisliti da naš život bude bez plastičnih materijala jer su korišteni u svim granama industrije i ljudske svakodnevnice. Upravo takva, široka primjena plastike i ostalih polimernih materijala, te njihovo neadekvatno zbrinjavanje dovela je do činjenice da predstavljaju veliku opasnost za životinjski i biljni svijet. Svijest o potrebi za sustavnim smanjenjem korištenja teško razgradivih plastičnih materijala i eventualne njihove ponovne uporabe postoji već dugi niz godina, kao i potreba za razvojem zamjenskih, biorazgradivih plastičnih materijala svakim danom sve više raste. U okviru grafičke industrije poseban naglasak se stavlja na razvoju biorazgradivih ambalažnih materijala i primjeni biorazgradivih materijala koji bi bili namijenjeni jednokratnoj uporabi. Pojavom aditivnih tehnologija, te njihovom primjenom u različitim industrijama razvijena je ideja o primjeni biorazgradivih materijala koji će zamijeniti dostupne materijale koji se koriste za izradu filamenata.

Cilj ovog diplomskog rada je izraditi biorazgradive filamente za 3D tisak građene od PLA i PCL polimera, uz dodatak prirodnih vlakana.

Hipoteze:

1. Kombinacijom odgovarajućeg udjela komponenti PLA i PCL moguće je pripremiti materijal optimalnih svojstava za izradu filamenata.
2. Dodatak prirodnih vlakana utječe na formiranje filamenata ujednačenog radijusa.
3. Promjena temperature ekstruzije značajno utječe na formiranje filamenata.
4. Primjenom odgovarajućih udjela PLA/PCL i prirodnih vlakana moguće je dobiti funkcionalni filament za primjenu u 3D tisku.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. 3D Tisak

3D (trodimenzionalni) tisak, poznat kao aditivna proizvodnja, predstavlja izuzetan tehnološki napredak koji je transformirao način na koji razmišljamo o proizvodnji i dizajnu. Postoje različite tehnike trodimenzionalnog ispisa no gotovo sve funkcioniraju na principu formiranja trodimenzionalnih objekata slojevitim nanošenjem materijala, bez potrebe za tradicionalnim obrascima rezanja ili oblikovanja. Danas se ponajviše koriste u proizvodnji prototipova i različitih tehničkih elemenata (*Rapid Prototyping*). Proces ispisa započinje digitalnim modelom objekta, obično kreiranim pomoću programa za računalno potpomognuto projektiranje (CAD, *Computer-Aided Design*). Nakon što je model kreiran, koristi se odgovarajuća aplikacija koja dijeli izrađeni model na više dvodimenzionalnih slojeva. Ovisno o informaciji iz računala 3D pisac ispisa izrađeni model slojevito, formirajući pritom oblik i zapunu modela do završetka formiranja 3D objekta. [1]



Slika 1. 3D tisak

[\(https://www.tonerpartner.hr/clanci/kako-funkcionira-stolni-3d-pisac-osnovne-tehnologije-3d-ispisa-25290hr39018/\)](https://www.tonerpartner.hr/clanci/kako-funkcionira-stolni-3d-pisac-osnovne-tehnologije-3d-ispisa-25290hr39018/)

Postoji više tehnologija 3D tiska koje se koriste u industriji, uključujući stereolitografiju (SLA, *Stereolithography*), selektivno lasersko sinteriranje (SLS, *Selective Laser Sintering*) i taloženje taljenog materijala (FDM, *Fused Deposition Modeling*). Iako svaka od ovih tehnologija ima svoje jedinstvene prednosti i primjene, sve se oslanjaju

na osnovni princip slojevitog nanošenja materijala za izradu konačnog objekta. Na primjer, SLA koristi tekuće smole koje stvrdnjavaju polimerizacijom izlaganjem smole ultraljubičastom (UV) zračenju, dok FDM koristi termoplastične filamente koji se tale i nanose sloj po sloj formirajući pritom 3D objekt.

3D tisak je inovativna tehnologija koja pruža brojne mogućnosti u različitim sektorima industrije. Njegova sposobnost transformacije digitalnih modela u fizičke objekte čini ga ključnim alatom za budućnost proizvodnje, posebno kada je riječ o korištenju biorazgradivih materijala. [1]

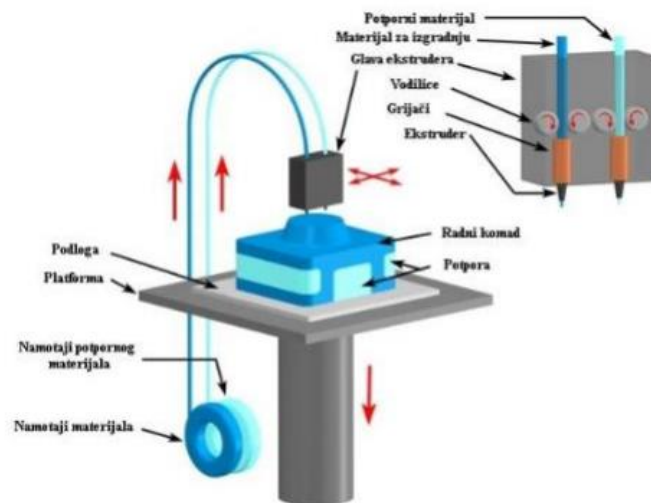
U kontekstu biorazgradivih polimernih materijala, kao što su PLA i PLC, 3D tisak pruža značajne mogućnosti. Ovi materijali su ekološki prihvatljivi i mogu se koristiti za izradu raznih proizvoda, od igračaka do industrijskih komponenata. S obzirom na njihovu biorazgradivost, PLA i PLC filamenti postaju sve popularniji u industriji 3D tiska, pružajući održiva rješenja za suvremene proizvodne izazove.

2.1.1 Vrste 3D tiska

Tehnologija 3D tiska danas ima široku primjenu. Koristi se u arhitekturi, medicini i protetici, produkt dizajnu, industrijskom dizajnu, te u raznim drugim područjima. Proces od ideje do realizacije 3D objekta je složen, uključuje mnoge faktore koji utječu na kvalitetu ispisa a ovise o modelu 3D objekta, korištenom materijalu i parametrima ispisa. 3D tisak pruža brojne prednosti u odnosu na tradicionalne metode proizvodnje, uključujući veću preciznost, smanjenje otpada i mogućnost izrade složenih geometrija koje su inače teško dostižne.

Postoji nekoliko različitih vrsta 3D tiska, a svaka od njih koristi različite materijale i tehnike kako bi postigla željeni rezultat. Prema ISO/ASTM 52900 normi dostupno je ukupno sedam kategorija od kojih svakoj pripada po nekoliko tehnika. Sve navedene tehnike su aditivne, odnosno temelje se na principu dodavanja sloj po sloj a razlikuju se primarno po načinu nanošenja slojeva. Iz tog su razloga određeni materijali pogodni samo za pojedine tehnike 3D tiska. U nastavku su navedene neke od najpopularnijih vrsta 3D tiska:

1. FDM (*Fused Deposition Modeling*) je tehnika koristi termoplastični filament koji se zagrijava do točke taljenja i zatim ekstrudira otopljeni materijal kroz mlaznicu kako bi se formirao 3D objekt (slika 2). FDM je jedna od najčešće korištenih tehnika zbog svoje pristupačnosti i jednostavne mogućnosti izrade 3D objekata. Ova tehnologija se temelji na ekstruziji materijala u obliku niti, poznate kao filament. Filament se tijekom ispisa zagrijava pomoću grijača do točke taljenja te se istiskuje kroz mlaznicu na radnu površinu koja također može biti zagrijana. Tijekom i nakon ispisa, materijal se hladi i stvrdnjava, slojevito, ovisno o modelu ispisa, kako bi se stvorila konačna cjelina, odnosno 3D objekt. Iako je ova tehnologija široko rasprostranjena zbog svoje pristupačne cijene, ponekad je potrebno dodatno doraditi gotove objekte zbog njihove niže rezolucije i preciznosti izrade.



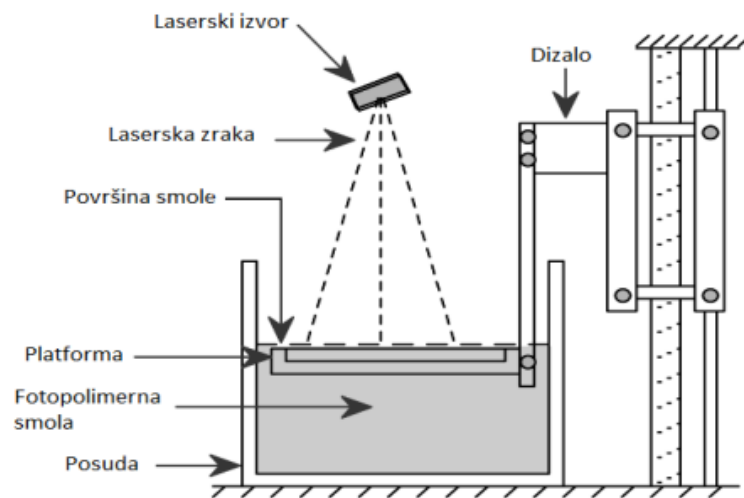
Slika 2. Princip FDM tehnologije

(<https://repositorij.etfos.hr/islandora/object/etfos%3A1346/datastream/PDF/view>, Strišković Antun

(Završni rad, 2017)

2. SLA (*Stereolithography*) tehnologija koristi fotoosjetljivi polimer u obliku tekuće smole koji uslijed djelovanja ultraljubičastog zračenja polimerizira i omogućava formiranje čvrstog 3D objekta. Bazira se na kreiranju trodimenzionalnih objekata u kupki tekuće fotopolimerne smole. UV laser, na temelju informacije iz računala, osvjetljava sloj po sloj tekućeg materijala, koji djelovanjem UV zračenja polimerizira i pritom formira čvrsti 3D objekt. Nakon izrade, 3D objekt se uklanja iz posude s tekućim fotopolimerom, te se ispiranjem

čisti i suši (slika 3). 3D pisari koji koriste ovu tehnologiju najčešće se sastoje od četiri osnovna dijela: računala koje obrađuje podatke i kreira slojeve, kontrolnog računala čija je svrha upravljanjem procesa ispisa, posude s tekućim fotopolimerom u kojoj se formira 3D objekt i lasera. Laseri korišteni u stereolitografiji emitiraju valnu duljinu u ultraljubičastom spektru (349, 351 i 355 nm). Ova metoda je poznata po visokoj razlučivosti i sposobnosti izrade 3D objekata koji sadrže vrlo sitne oblike. Nedostatak tehnologije je definiran u materijalu koji se koristi za formiranje objekta, fotopolimerna smola, koja s vremenom može apsorbirati vodu, što može rezultirati iskrivljavanjem 3D objekta. Materijali koji se koriste u SLA tehnologiji moraju biti fotoosjetljivi, što ograničava njihov izbor jer nisu pogodni za toplinska ispitivanja, te testove stabilnosti. Ovom tehnologijom moguće je kreirati modele velikih dimenzija, no dodatni nedostatak ove tehnologije je veliki trošak, budući laseri koji se koriste imaju relativno visoku cijenu. Stereolitografija je vrlo precizna metoda, a često se koristi u farmaceutskoj industriji jer se mogu koristiti i biokompatibilni materijali.



Slika 3. Shematski prikaz SLA tehnologije

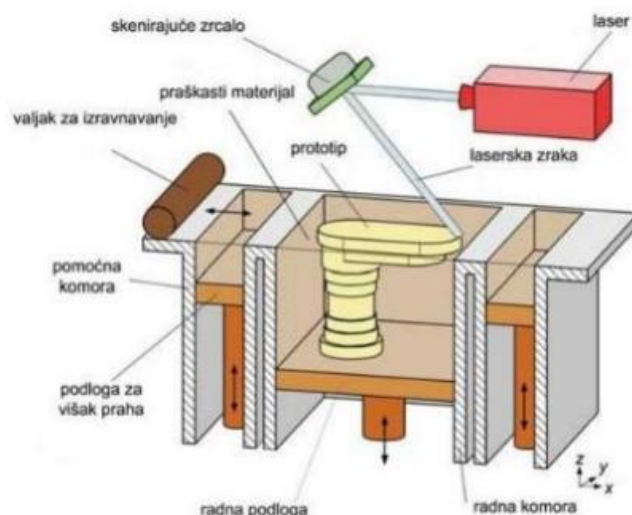
(<https://repositorij.etfos.hr/islandora/object/etfos%3A1346/datastream/PDF/view>, Strišković Antun (Završni rad, 2017))

DLP (*Digital Light Processing*) tehnika 3D tiska koja pripada skupini tehnologija kao i SLA jer koristi tekuću smolu koja se stvrdnjava pomoću svjetlosti, ali umjesto

ultraljubičaste svjetlosti koristi se digitalni svjetlosni projektor. DLP tehnologija funkcionira tako da izvor svjetla, obično visokoenergetska žarulju ili laserski izvor, koji stvara svjetlosni snop. 2D ili 3D model objekta koji se želi stvoriti ili projicirati pretvara se u digitalne podatke. Digitalni Microrreflektori (DMD, *Digital Micromirror Device*) čip sadrži tisuće mikrorreflektora koji su poredani u rešetku. Svaki mikrorreflektor predstavlja jedan piksel. U skladu s digitalnim podacima, mikrorreflektori se nagnju prema svjetlu (uključeno) ili se od njega odmiču (isključeno), stvarajući sliku piksela po pikselu na ekranu ili radnoj površini. Svjetlosni snop koji prolazi kroz mikrorreflektore fokusira se na ekranu ili radnoj površini. Ovisno o nagibu mikrorreflektora, svjetlo će se reflektirati ili ne, stvarajući sliku.

Prednosti DLP tehnologije u 3D tisku uključuju brzinu i visoku preciznost, što je čini popularnom opcijom za izradu prototipova i funkcionalnih dijelova. Također, DLP može koristiti različite materijale, uključujući smole koje se stvrdnjavaju UV svjetlom, što omogućava širok spektar primjena u različitim industrijama.

3. SLS (*Selective Laser Sintering*) tehnika koristi prah kao osnovni materijal za formiranje 3D objekta i laser, koji omogućava formiranje 3D objekta (slika 4). Ova tehnika je idealna za izradu različitih elemenata s kompleksnim geometrijama.



Slika 4. Selektivno lasersko sinteriranje (SLS)

(<https://repositorij.etfos.hr/islandora/object/etfos%3A1346/datastream/PDF/view>, Strišković Antun

(Završni rad, 2017)

Osnovni materijal koji se koristi u SLS tehnici je u obliku finog praha, obično metalnog ili termoplastičnog materijala, koji je potrebno ravnomjerno raspršiti po radnoj površini. Zatim se koristi snažan laserski snop koji selektivno osvjetljava i sinterira (spaja) odabrane dijelove praška prema trodimenzionalnom modelu koji se želi formirati. Nakon svakog sloja, radna površina se spušta, a proces se ponavlja sve dok se ne stvori cijeli objekt.

4. Otiskivanje veziva na materijale (BJT, *Binder Jetting*) je tehnika koja koristi prah i vezivno sredstvo koje se prskanjem nanosi na prah kako bi se formirao objekt. Ovaj proizvodni proces bazira se na spajanju praškastih čestica kroz primjenu vezivnog materijala, koji se nanosi sloj po sloj putem *ink-jet* mlaznice. Tijekom procesa ispisa slojevi praška i veziva se međusobno isprepliću sve dok se ne formira konačna konstrukcija 3D objekta. U ovom procesu se mogu primijeniti različiti materijali kao što su kompoziti sa metalnom matricom, nikal ili poliuretan visoke čvrstoće.
5. Direktno istiskivanje (MJ, *Material Jetting*) je metoda slična *ink-jet* ispisu, gdje se kapljice materijala nanose na površinu kako bi se formirao objekt. Materijal može biti plastika, metal, keramika ili čak biološki materijali, ovisno o primjeni. Slično kao kod drugih tehnika aditivne proizvodnje, objekt se stvara sloj po sloj. *Ink-jet* ispisne glave precizno nanose materijal na radnu površinu, stvarajući konture i oblik objekta. Nakon nanošenja svakog sloja, materijal se obično stvrdnjava ili fiksira. To se može postići pomoću različitih metoda, uključujući izlaganje UV svjetlu, zagrijavanje ili kemijsku reakciju, što ovisi o vrsti materijala koji se koristi. Ova tehnika omogućava upotrebu različitih materijala, uključujući termoplastiku, metale, keramiku, gumu i biološke materijale. MJ 3D tisak ima široki spektar primjene, uključujući proizvodnju prototipa, medicinske implantate, elektroniku i slično.
6. Izrada 3D objekta laminiranjem (LOM, *Laminated Object Manufacturing*), razvijena od strane tvrtke *Helisys Inc.* i jedna je od najbržih metoda izrade 3D objekata srednjih i većih dimenzija. Kod te tehnologije slojevi materijala poput papira, plastike ili metalnih lamina se uzastopno slažu sloj po sloj na radnu površinu a 3D objekt se dobiva lijepljenjem, ultrazvučnim zavarivanjem ili lemljenjem. Konačni oblik objekta postiže se laserskim rezanjem ili CNC strojnom

obradom. Mogućnost formiranja finih detalja ovisi o korištenom materijalu. Područje primjene ove vrste 3D tiska može se naći kod izrade kalupa za lijevanje pa sve do automobilske industrije. Prednosti ove tehnologije su različite, od jednostavne izrade, cijene uređaja i materijala do jednostavnog održavanja. Nedostatkom se smatra mali izbor materijala, te velika količina otpada i ograničena primjena.

Osim navedenih, dostupne su i druge tehnologije 3D tiska koje se koriste u različitim industrijama i za različite primjene. Važno je napomenuti da svaki princip 3D tiska ima svoje prednosti i nedostatke a odabir odgovarajuće tehnologije ključan je za postizanje željenih rezultata. [1]

2.2 Materijali za 3D tisak

Obzirom na dostupnost velikog broja tehnologija koje se danas koriste u 3D tisku dostupni su i različiti materijali koji ovise o procesu formiranja 3D objekta te o željenim mehaničkim, kemijskim, fizikalnim i drugim svojstvima izrađenog 3D objekta. Obzirom da izbor materijala primarno ovisi o principu rada 3D pisaa dostupni su materijali u čvrstom i tekućem agregacijskom stanju te različiti praškasti materijali. Trenutno najpoznatiji i najkorišteniji materijali u brzom izradi 3D objekata su plastični materijali.

1. Fotopolimerni materijali se koriste u postupcima tiska kao što su SLA (stereolitografija) ili DLP (*Digital Light Processing*). Takvi materijali funkcioniraju po principu polimerizacije, odnosno, kada su izloženi UV zračenju ti materijali polimeriziraju i otvrdnjavaju formirajući pritom 3D objekte.
2. Kompozitni materijali su kombinacije termoplastičnih polimera s dodacima poput ugljičnih vlakana, staklenih vlakana ili čak metala, što rezultira poboljšanim mehaničkim svojstvima i drugim karakteristikama.
3. Metali poput titana, čelika ili čak plemenitih metala se koriste u naprednim tehnologijama kao što je selektivno lasersko taljenje (SLM) ili vezivno jetkanje za 3D tisak.

4. Keramika se koristi kao materijal u tehnikama 3D tiska koje su još uvijek u razvoju, a postoji rastući interes za korištenje keramičkih materijala zbog njihove toplinske otpornosti, čvrstoće i estetskih svojstava.

5. Bio-tinte su materijali koji se koriste za proizvodnju projektiranog/umjetnog živog tkiva pomoću 3D tiska. Većinom se sastoje od ćelija koje se koriste, ali se često koriste u kombinaciji s dodatnim materijalima koji obavijaju ćelije. Kombinacija stanica i obično biopolimernih gelova definira se kao bio-tinta. Za odgovarajuću primjenu bio-tinte trebaju ispunjavati određene karakteristike, uključujući reološka, mehanička, biofunktionalna i biokompatibilna svojstva, između ostalih. Korištenje bio-tinte omogućuje visoku reproducibilnost i preciznu kontrolu ispisa. Danas se takav princip otiskivanja smatra jednim od najnaprednijih alata za tkivni inženjering i regenerativnu medicinu. Poput termoplasta koji se često koriste u tradicionalnom 3D ispisu, bio-tinte se mogu ekstrudirati kroz ispisne mlaznice ili igle u filamente koji mogu zadržati stabilnost oblika nakon ispisa.

Zaključno, izbor materijala za 3D tisak ovisi o specifičnoj primjeni, tehnikama ispisa i željenim karakteristikama konačnog proizvoda. S obzirom na brzi razvoj aditivnih tehnologija, asortiman dostupnih materijala neprestano se širi, pružajući inženjerima i dizajnerima sve veću fleksibilnost u realizaciji svojih ideja (Gibson i dr., 2010).

2.2.1 Filamenti

Filamenti za 3D tisak predstavljaju osnovne materijale koji se koriste u aditivnoj proizvodnji a omogućavaju izradu 3D objekata po principu nanošenja materijala sloj po sloj (slika 5).



Slika 5. Filamenti (<https://www.ludami.hr/paganism>)

Izbor odgovarajućeg filamenata za određenu aplikaciju ključan je jer svaki materijal nudi jedinstvena svojstva koja utječu na mehaničke, termičke i estetske karakteristike konačnog proizvoda. [2] Kao sirovine za 3D pisač koji radi na principu FDM tehnologije koriste se termoplastični filamenti. Osnovna karakteristika takvih materijala je da prilikom zagrijavanja omekšavaju (tale se) što omogućava njihovo tečenje kroz mlaznicu 3D pisača. Formirani objekt se pritom hladi i očvršćuje, bez promjene u kemijskim svojstvima, što znači da se može ponovno taliti i tako koristiti više puta.

Danas se najčešće koriste sljedeći materijali za izradu filamenata: akrilonitril butadien stiren (ABS), poli(etilen-tereftalat) (PET), termoplastični poliuretan (TPU), poliamid (PA), polikarbonat (PC), poli(metil-metakrilat) (PMMA), polistiren (PS), polietilen (PE) i drugi.

1. ABS (akrilonitril butadien stiren): Ovaj termopolimer je izuzetno čvrst i robustan. Često se koristi u industriji igračkaka (npr. LEGO kocke) i automobilske industrije. Otporan je na visoke temperature i može se postprocesirati glačanjem acetonom za glatku površinu.
2. PETG (polietilen tereftalat glikol): Modifikacija PET-a koja je otpornija na UV svjetlost i pruža veću žilavost. Lako se tiska i često se koristi za ambalažu ili medicinske uređaje.
3. TPU (termoplastični poliuretan): Fleksibilan materijal koji kombinira svojstva gume i plastike. Koristi se za tiskanje fleksibilnih objekata poput brtvi, obuće ili zaštitnih presvlaka.
4. Nylon (poliamid): Poznat po svojoj izdržljivosti i otpornosti na habanje. Nylon filamenti su idealni za alate, zupčanike i druge inženjerske komponente.
5. PC (polikarbonat): Otporan na visoke temperature i udarce, ovaj materijal je idealan za industrijske aplikacije kao što su dijelovi za automobilske svjetiljke ili zaštitne vizire.

U posljednjem desetljeću, s rastom svijesti o očuvanju okoliša, biorazgradivi polimerni materijali poput PLA (polilaktidna kiselina) i PCL (polikaprolakton) postali su sve popularniji u industriji 3D tiska.

PLA je biopolimer koji se dobiva iz obnovljivih izvora poput kukuruza ili šećerne trske. Karakterizira ga visoka čvrstoća i krutost, te je kompatibilan s većinom 3D printera koji

koriste ekstruzijsku tehnologiju tiska. Za razliku od ABS-a, PLA je biorazgradiv materijal i smatra se ekološki prihvatljivim. Zbog svoje netoksičnosti, PLA je pogodan za različite primjene, uključujući prehrambenu industriju i medicinu.

PCL je poliester koji se koristi u medicinskim aplikacijama zbog svoje biorazgradivosti. Ima nižu temperaturu topljenja u usporedbi s PLA-om, što može smanjiti operativne troškove 3D tiska. Nakon vijeka trajanja, PCL se može kompostirati, što ga čini održivim izborom za 3D tisak.

Biorazgradivi filamenti poput PLA-a i PCL-a predstavljaju održive alternativne materijale u odnosu na tradicionalne teško razgradive polimerne materijale. Njihova upotreba u 3D tisku ne samo da smanjuje negativan utjecaj na okoliš, već i potiče inovacije u različitim sektorima, od medicine do proizvodnje potrošačkih dobara [3] Prednost korištenja biorazgradivih polimera kao što su PLA i PLC leži u njihovoj sposobnosti razgradnje u prirodnom okruženju bez stvaranja trajnog otpada. Osim ekoloških prednosti, ovi polimeri su često kompatibilni s biomedicinskim aplikacijama zbog svoje biokompatibilnosti. Međutim, postoji nekoliko izazova prilikom korištenja ovih polimera. PLA, na primjer, može biti krhkiji od drugih materijala poput ABS-a, dok PCL može zahtijevati primjenu i punila kako bi se postigla željena mehanička svojstva za određene aplikacije. [4]

Osim PLA i PCL, dostupni su još neki biorazgradivi materijali poput PBS-a (poli(butilen-sukcinat), alifatskog polimera koji ima slična svojstva polipropilenu i polietilenu a postaje biorazgradiv u prisutnosti mikroorganizama. Koristi se u izradi poljoprivrednih proizvoda i vrećica za kupovinu. Dostupni su i materijali od lignina, biopolimera kojeg je moguće naći u vlaknastom dijelu biljaka, a dobiva se kao nusproizvod drvene industrije, kao i materijali od derivata celuloze koji se dobivaju iz biljaka ili poljoprivrednog otpada. Neki od problema koji se javljaju uslijed izrade filamenata građenih od biorazgradivih polimera su loša mehanička svojstva, komplicirano postizanje odgovarajućih oblika kao i nepovoljna adhezija slojeva. Iz tog se razloga često materijali za izradu polimera kombiniraju kako bi se na taj način dobili biorazgradivi kompoziti koji bi, uslijed usklađivanja svojstava, mogli imati unaprijeđena svojstva i konkurirati sintetskim polimerima.

2.2.2 Kompatibilizacija polimernih mješavina

Polimerne mješavine, poznate i kao polimerne legure, kombinacija su dviju ili više polimernih smola u istoj smjesi. Takve mješavine omogućuju inženjerima i znanstvenicima da kombiniraju najbolje karakteristike svakog pojedinog polimera i stvaraju nove materijale s poboljšanim svojstvima. Međutim, većina polimera je međusobno nespojiva na molekulskoj razini, što može dovesti do slabih graničnih površina unutar mješavine, što negativno utječe na konačna svojstva materijala. Upravo tu ulogu igra kompatibilizacija – proces koji se koristi za poboljšanje kompatibilnosti između različitih polimera u mješavini. Budući da je samo mali broj polimera kompatibilan i stoga potpuno mješljiv, često je u polimernu matricu potrebno dodati punila (kompatibilizatore) kako bi se postigla barem djelomična mješljivost. Zadatak punila je poboljšati mehanička svojstva polimernih mješavina smanjenjem međupovršinske napetosti čestica polimera, olakšavanjem disperzije lanaca, stabiliziranjem morfologije u odnosu na teške uvjete obrade taline i povećanjem adhezije između dviju faza.

1. Potreba za kompatibilizacijom

Kada se dva nespojiva polimera kombiniraju, često formiraju dvofazni sustav s lošom adhezijom na granici između dviju faza. To može rezultirati smanjenjem mehaničkih svojstava, kao što su čvrstoća i žilavost, te pogoršanjem obradivosti i izgleda gotovog proizvoda. Kompatibilizacija je stoga ključna kako bi se poboljšala disperzija i adhezija između polimernih faza.

2. Metode kompatibilizacije

Postoje različite metode kompatibilizacije, a neke od najčešćih uključuju:

- Dodavanje kompatibilizatora: Ovi su materijali često kopolimeri koji sadrže funkcionalne skupine kompatibilne s oba polimera u mješavini. Djeluju kao "mostovi" između dviju faza, poboljšavajući adheziju između njih.

- **Reaktivna ekstruzija:** Ova metoda uključuje kombiniranje polimernih mješavina s reaktivnim aditivima tijekom ekstruzijskog procesa, što rezultira kemijskim reakcijama koje mogu formirati kompatibilizirajuće kopolimere direktno u mješavini.
- **Ultrazvučna obrada:** Korištenje ultrazvučne energije može pomoći u dispergiranju jedne faze unutar druge, stvarajući finije i stabilnije disperzije.

3. Prednosti kompatibilizacije

Kompatibilizacija može donijeti niz prednosti:

- **Poboljšane mehaničke karakteristike:** Povećana adhezija između polimernih faza često dovodi do bolje čvrstoće, žilavosti i otpornosti na pucanje.
- **Bolja termalna stabilnost:** Kompatibilizirane mješavine mogu pokazivati poboljšanu toplinsku stabilnost u usporedbi s nekompatibiliziranim mješavinama.
- **Poboljšana obradivost:** Kompatibilizacija može rezultirati boljom distribucijom faza, što može olakšati obradu i formiranje konačnog proizvoda.

Kompatibilizacija polimernih mješavina ključna je za optimizaciju svojstava i funkcionalnosti polimernih legura. Kroz razne metode, moguće je premostiti razlike između nespojivih polimera i stvoriti materijale s poželjnim karakteristikama za širok spektar primjena [5]

Pri izradi filamenata za 3D tisak, često je potrebno kombinirati različite materijale kako bi se postigle željene karakteristike krajnjeg proizvoda. Proces miješanja polimera, dodataka i punila ključan je korak koji utječe na konačna svojstva i kvalitetu filamenata. Postoje neki ciljevi koji se pokušavaju postići pri miješanju a to su : homogenizacija koja je postizanje uniformne raspodjele svih sastojaka unutar matrice. Ako se koriste punila, onda je to disperzija punila, važno je postići njihovu dobru disperziju kako bi se izbjeglo stvaranje aglomerata i postiglo bolje mehaničko ponašanje.

Kada se miješaju dva ili više polimera, važno je osigurati njihovu međusobnu kompatibilnost kako bi se postigle željene karakteristike kompozita.

Postoje i neke metode miješanja, a to su: miješanje u taljenju, suho miješanje, razrjeđivanje otopinom. Miješanje u taljenju je najčešće korištena metoda za pripremu polimernih mješavina, u kojoj se sastojci kombiniraju i miješaju u topljenom stanju. Kod suhog miješanja sastojci se miješaju u čvrstom stanju. Ova metoda je često korisna

u preliminarnim fazama pripreme ili kada je miješanje u taljenju nepraktično. Dok kod razrjeđivanja otopinom sastojci se prvo otope u pogodnom otapalu, a zatim se miješaju. Nakon miješanja, otapalo se isparava.

Uređaji za miješanje su pužni ekstruderi, mlinovi i mikseri.

Pužni ekstruderi su idealni za miješanje zbog njihove sposobnosti da kombiniraju materijale uz visoki stupanj umješavanja. Mlinovi i mikseri se koriste za suho miješanje ili predmiješanje sastojaka prije miješanja u taljenju.

4. Faktori koji utječu na kvalitetu mješavine su: reološka svojstva polimera, kompatibilnost sastojaka, parametri procesa.

Kod reoloških svojstva polimera viskoznost i topljivost polimera mogu utjecati na kvalitetu mješavine. Kada se govori o kompatibilnost sastojaka, ako sastojci nisu međusobno kompatibilni, mogu se koristiti kompatibilizatori kako bi se poboljšala njihova interakcija. Kada govorimo o parametrima procesa ključni faktori koji mogu utjecati na rezultate su: temperatura miješanja, brzina miješanja i trajanje procesa.

Priprema mješavina esencijalni je korak u proizvodnji filamenata za 3D tisak. S obzirom na raznolikost materijala i potrebnu funkcionalnost filamenata, važno je pažljivo razmotriti sve aspekte miješanja kako bi se postigle optimalne karakteristike krajnjeg proizvoda. [6]

2.3 Priprema filamenata ekstrudiranjem

Ekstrudiranje je ključni proces u proizvodnji filamenata za 3D tisak. Ovaj proces transformira polimerni materijal iz peletastog ili praškastog oblika u kontinuirane niti ili filamente koji se zatim mogu koristiti u 3D pisačima. S obzirom na rastuću popularnost aditivnih tehnologija proizvodnje, pravilno razumijevanje ekstruzijskih tehnika postalo je od presudnog značaja za industriju 3D tiska.

Ekstrudiranje je kontinuirani proces koji uključuje prisilno prolazak polimernog materijala kroz posebno dizajniranu mlaznicu, pomoću ekstrudera. U osnovi, ekstruder sastoji se od vijka koji se okreće unutar cilindra. Kada polimer ulazi u ekstruder, podvrgava se toplini i mehaničkom smicanju, što rezultira njegovim taljenjem.

Ključni parametri u ekstruzijskom procesu su: temperatura, brzina vijka i dizajn mlaznice.

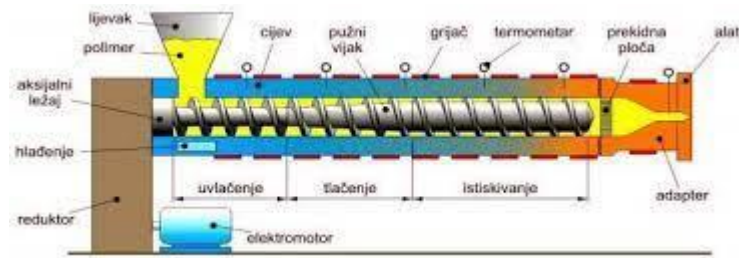
Točna temperatura ekstrudiranja ovisi o vrsti polimera koji se koristi. Važno je osigurati da temperatura ostane unutar optimalnog raspona kako bi se osigurala pravilna viskoznost i smanjio rizik od termičke degradacije. Brzina na kojoj se vijak ekstrudera okreće može utjecati na stopu proizvodnje filamenata i kvalitetu konačnog proizvoda. Dizajn mlaznice može se mijenjati kako bi se postigla željena debljina i oblik filamenata.

Nakon što je filament ekstrudiran, često je potrebno poduzeti dodatne korake kako bi se osigurala njegova kvaliteta i konzistentnost. U nekim se slučajevima filamenti hlade odmah nakon ekstruzije kako bi se postigla željena čvrstoća i kako bi zadržali svoj oblik. Ponekad se filamenti povlače ili istežu kako bi se postigle specifične mehaničke karakteristike. Mjerenje promjera i provjera kvalitete su ključni koraci kako bi se osigurala konzistentnost i zadovoljile specifikacije za 3D tisak.

Ekstrudiranje igra kritičnu ulogu u proizvodnji filamenata za 3D tisak. Kako bi se osigurao visokokvalitetni filament, važno je pažljivo kontrolirati sve aspekte ekstruzijskog procesa, od temperature i dizajna mlaznice do post-ekstruzijskih tretmana. Pomoću ovih tehnika, proizvođači su u stanju stvoriti filamente koji zadovoljavaju specifične potrebe aditivne proizvodnje. [7]

2.3.1 Pužni (vijčani) ekstruder

Pužni ekstruder, često nazivan i vijčani ekstruder, ključni je alat u procesu ekstrudiranja, pretvarajući polimerne granule ili prašak u kontinuirani polimerni profil. Razumijevanje rada i dizajna pužnog ekstrudera nužno je za postizanje učinkovitosti i kvalitete u proizvodnji filamenata.



Slika 6. Pužni (vijčani) ekstruder

(<https://repozitorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos%3A1198/datastream/PDF/view>, Horvat Andrea)

1. Osnovni princip rada

Pužni ekstruder sastoji se od vijka koji se okreće unutar cilindrične cijevi. Kako se vijak okreće, polimerni materijal se transportira kroz ekstruder, podvrgava se toplini i pritisku, čime se topi i homogenizira. Konačni taljeni polimer potom izlazi kroz mlaznicu u obliku kontinuiranog profila.

2. Ključni dijelovi pužnog ekstrudera

- Ulažni dio (*feed zone*): Ovaj dio ekstrudera gdje polimerne granule ulaze u sustav. Granule se guraju prema naprijed pomoću vijka.
- Kompresijska zona: Kako se granule kreću naprijed, postupno se tale zbog kombinacije mehaničkog smicanja i topline od grijalica postavljenih oko ekstruderskog cilindra.
- Zona umješavanja: U ovom segmentu, taljeni polimer je potpuno topao i homogeniziran. Ovdje se često koriste posebni segmenti vijka kako bi se osigurala potpuna mješavina.

Na tržištu su dostupni ekstruderi s različitom arhitekturom vijaka za ekstruziju. Najčešći tip ekstrudera ima jednostruki vijak koristi se za većinu standardnih aplikacija ekstrudiranja. Karakterizira ga jedan centralni vijak koji transportira i topi polimer. Ekstruderi s vostrukim vijkom imaju dva vijka koji se okreću zajedno, često se koriste za zahtjevnije aplikacije, kao što je mješanje različitih polimernih materijala ili dodavanje aditiva.

3. Kontrola procesa

Temperatura, brzina okretanja vijka, i pritisak su ključni parametri koje je potrebno kontrolirati tijekom ekstruzijskog procesa. Nepravilna kontrola ovih parametara može rezultirati nedosljednostima u kvaliteti proizvedenog filamenata.

Zaključno, pužni ekstruder predstavlja srce ekstruzijskog procesa. Kroz razumijevanje njegovih ključnih komponenata i parametara, proizvođači mogu optimizirati proizvodnju polimernih filamenata, osiguravajući njihovu konzistentnost i kvalitetu. [8]

2.3.2 Klipni ekstruder

Dok je pužni (vijčani) ekstruder široko priznat i često korišten u industriji, klipni ekstruder predstavlja alternativnu metodu ekstruzije koja ima svoje specifične prednosti i primjene. Ova vrsta ekstrudera koristi klip za guranje polimernog materijala kroz mlaznicu, a ne rotirajući vijak.

1. Osnovni princip rada

Klipni ekstruder funkcionira slično klipnoj pumpi. Polimerni materijal se puni u komoru, a zatim se klip mehanički gura kako bi izbacio materijal kroz mlaznicu pod visokim pritiskom. Materijal prolazi kroz zagrijanu komoru gdje se topi prije izlaska kroz mlaznicu.

2. Ključne značajke i prednosti

- **Precizno doziranje:** Klipni ekstruderi često se koriste u aplikacijama koje zahtijevaju precizno doziranje, kao što je proizvodnja medicinskih uređaja ili preciznih komponenata.
- **Visoki tlak:** Ovi ekstruderi mogu raditi pri većim tlakovima, što je korisno za viskozne materijale ili one koji zahtijevaju visoke tlakove kako bi se osigurala pravilna ekstruzija.
- **Jednostavnost:** Bez rotirajućeg vijka, klipni ekstruderi često su jednostavniji za održavanje i mogu biti dugotrajniji.

3. Ograničenja i izazovi

- Kontinuirana proizvodnja: Za razliku od pužnih ekstrudera koji mogu kontinuirano proizvoditi materijal, klipni ekstruderi rade s prekidima, što može ograničiti stopu proizvodnje.
- Temperaturna kontrola: Brza promjena između punjenja i ekstruzije može stvoriti izazove u održavanju konstantne temperature materijala.

4. Tipične primjene

Osim aditivne proizvodnje, klipni ekstruderi često se koriste u industriji za injekcijsko prešanje i druge procese koji zahtijevaju precizno doziranje i visoke tlakove.

Ukratko, dok pužni ekstruderi dominiraju tržištem zbog njihove sposobnosti kontinuirane proizvodnje, klipni ekstruderi nude specifične prednosti koje ih čine idealnima za određene aplikacije. Razumijevanje njihovih ključnih karakteristika i prednosti omogućuje inženjerima i proizvođačima da odaberu najbolju tehnologiju za svoje potrebe. [8]

2.4 Metode ispitivanja kvalitete filamenata

Kvaliteta filamenata ključna je za postizanje optimalnih rezultata u 3D ispisu. Nepouzdana ili nekonzistentni filament može dovesti do loše kvalitete ispisa, često uzrokujući nepravilnosti, deformacije, pukotine ili neka druga oštećenja. Zbog toga je važno koristiti precizne metode za ocjenjivanje kvalitete filamenata. Filamentni dobiveni metodom taljenja u ekstruderu moraju po svojoj kvaliteti odgovarati komercijalno dostupnim filamentima. Stoga se po pripremu podliježu raznim metodama karakterizacije kako bi se utvrdila njihova kvaliteta. [9]

Pri samoj izradi filamenata, moguća je izravna kontrola i analiza samog procesa ekstruzije kako bi se utvrdila razina kvalitete izrađenog filameta. Pri tome se najčešće provjerava površina i izgled filameta, njegova vanjska struktura, glatkoća i nepravilnosti ili puknuća u strukturi, mjesta na kojima se pojavljuju mjehurići zraka zbog neujednačene izmiješanosti, boja i slično. Korištenjem mjernog uređaja određuje se promjer dobivenih filamenata koji ovisi o promjeru mlaznice na ekstruderu.

Konstantan promjer filameta ključan je za pravilan protok materijala tijekom 3D

ispisivanja. Pomoću preciznih instrumenata, poput mikrometra ili laserskih mjernih uređaja, moguće je točno mjeriti promjer filameta. Također je važno provjeriti ovalnost (ili odstupanje od savršenog kružnog presjeka) kako bi se osiguralo da filament neće uzrokovati probleme prilikom ekstruzije.

Fizikalnu karakterizaciju filamenata moguće je provesti različitim instrumentalnim tehnikama. Morfološka struktura dobivenih filamenata najčešće se određuje mikroskopski, korištenjem pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM, *Scanning Electron Microscope*). Optičkim mikroskopom se također može provjeriti površinska kvaliteta filameta kako bi se identificirale nepravilnosti, pukotine ili bilo koje druge površinske nesavršenosti koje mogu utjecati na kvalitetu ispisa.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) se koristi za detektiranje faznih prijelaza u materijalu mjereći razliku toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja kontroliranoj atmosferi i temperaturi. Pomoću DSC metode moguće je odrediti termalna svojstva filamenata, uključujući točke taljenja i kristalizacije što su ključni parametri za razumijevanje kako će se filament ponašati na različitim temperaturama tijekom ispisa. Termogravimetrijska analiza (TGA, *Thermogravimetric Analysis*) je također metoda kojom se određuju termalna svojstva materijala. Tom metodom se određuje gubitak mase na način da se masa materijala prati kao funkcija temperature ili vremena dok se uzorak podvrgava kontroliranoj temperaturi i atmosferi.

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD, *X-ray Diffraction Analysis*) i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) su metode koje određuju kemijska svojstva materijala a koriste se za utvrđivanje amorfne prirode polimera te provjeru potencijalnih molekularnih interakcija između polimera i ostalih komponenata.

Ispitivanja reoloških svojstava pomažu u utvrđivanju indeksa tečenja taline (MFR, *Melt Flow Rate*) koji je mjera za lakoću protoka rastaljenog materijala. Najčešće se koristi za kontrolu kvalitete termoplastičnih materijala u industriji plastike. Visoki MFR označava da filament može lako teći s manjim otporom, dok niski MFR ukazuje na viskoziji materijal.

Dinamičko mehaničke analize materijala (DMA, *Dynamic Mechanical Analysis*) tehnika je koja se koristi za karakterizaciju svojstava materijala u funkciji temperature,

vremena, frekvencije, stresa ili kombinacije parametara. DMA se koristi za određivanje parametara poput vlačne čvrstoće, Youngovog modula elastičnosti te izduženja pri lomu iz dobivenih krivulja naprežanja i deformacije. Youngov modul elastičnosti se koristi za određivanje elastičnih svojstava materijala. Koristi se za određivanje sposobnosti materijala da podnese promjene u duljini kad se na njega djeluje silom vlačnog naprežanja. Vlačna čvrstoća određuje naprežanje materijala pri djelovanju maksimalne sile. Ova metoda testira čvrstoću filamena podvrgavajući ga sili istežanja dok ne pukne. Određivanje parametra izduženja pri lomu pokazuje koliko je izduženje promatranog materijala pri kojem dolazi do njegovog pucaanja (loma). Navedene metode omogućavaju analizu mehaničkih svojstava filamenata a njihovo provođenje i analiza osiguravaju optimalna svojstva materijala izrađenog u obliku filamena.

U nekim slučajevima je potrebno odrediti i uspješnost ugradnje djelatne tvari u polimer. U tu svrhu se koristi UV/Vis spektrofotometrija i testovi brzine oslobađanja djelatne tvari što je izuzetno korisno u slučaju formiranja i proizvodnje filamenata.

Moguće je također testirati i citotoksičnost proizvedenih filamenata kako bi se utvrdila mogućnost oslobađanja toksičnih derivata uslijed izlaganja polimera visokim temperaturama za vrijeme ekstrudiranja i prilikom ispisa.

Mjerenja toplinskih, reoloških, kemijskih i mehaničkih svojstava pomažu u razumijevanju u proizvodnji filamenata i njihovog ponašanja prilikom 3D ispisa. Metode ispitivanja kvalitete filamenata su ključne kako bi proizvođači i korisnici mogli biti sigurni u njihove performanse. Kroz razumijevanje i primjenu ovih metoda, moguće je osigurati da filament zadovoljava visoke standarde potrebne za uspješnu i konzistentnu proizvodnju. [10]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Prema planu istraživanja, u prvom koraku su pripravljene smjese materijala, koje će sadržavati različite udjele PLA i PCL u rasponu od 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 do 0/100 udjela PLA/PCL (slika 7).

Osim tih mješavina, pripravljene su i mješavine u koje su dodavana punila od prirodnih vlaknaca. Uloga punila je poboljšanje mješljivosti i kompatibilizacija PLA i PCL polimera. Iz pripremljenih materijala bit će izrađeni filamenti za 3D tiskanje metodom ekstruzije.



Slika 7. Granule PLA i PCL

Kako na formiranje filamenata za 3D tiskanje utječe svojstvo materijala i temperatura taljenja u radu će se izraditi filamenti ekstruzijom pod različitim temperaturama. Na izrađenim uzorcima provest će se mjerenje radijusa filamenata radi analize utjecaja različitih udjela materijala i temperatura na formiranje filamenata. Provest će se i vizualna analiza dobivenih filamenata.

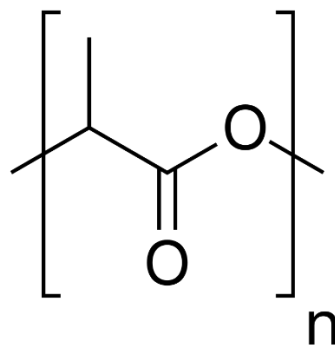
3.1 Materijali

3.1.1 PLA

Polilaktidna kiselina pripada skupini najpopularnijih bioplastika na svijetu, a u kontekstu 3D tiska PLA se široko koristi, pogotovo za početničke materijale, zbog svoje

jednostavnosti za obradu i ekoloških prednosti. Otkrivena je u 19. stoljeću kada ju je kemičar Théophile-Jules Pelouze kondenzirao kroz proces destilacije vode. Pripada skupini termoplastičnih poliestera. Može se dobiti od mliječne kiseline koja se dobiva fermentacijom poljoprivrednih kultura poput kukuruzni škrob ili šećerna trska. Temperatura taljenja PLA je $T_m = 170\text{ }^\circ\text{C}$, dok je temperatura staklastog prijelaza $T_g = 50\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$ [19]. Vrlo je nestabilna nakon prelaska temperature taljenja jer povišenjem temperature započinje njena nagla termalna degradacija. Topiva je u kloriranim otapalima, benzenu, tetrahidrofuranu i dioksanu.

PLA je rastući polimer u proizvodnji ekološki prihvatljivih ambalažnih materijala. Također se koristi u medicini gdje se čak koristi za izgradnju vijaka koji se ugrađuju u zglobove, koljena, ruke te za izradu šipki za ligamente. U 2012. godini proizvedeno je oko 180 tisuća tona PLA, a do 2020. godine masa proizvedenog PLA je narasla do milijun tona u jednoj godini.



Slika 8. Strukturna formula PLA

(https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid)

PLA je poznat po svojoj krutosti i dobroj čvrstoći na istezanje, ali je manje otporan na udarce u usporedbi s nekim drugim materijalima kao što je ABS. Ima nisku temperaturu taljenja, obično između $180\text{ }^\circ\text{C}$ i $220\text{ }^\circ\text{C}$, što ga čini idealnim za većinu 3D pisača na tržištu. Jedna od najistaknutijih prednosti PLA-a je njegova biorazgradivost. Za razliku od mnogih tradicionalnih plastika, PLA se može kompostirati pod određenim uvjetima, što znači da ima manji ekološki utjecaj. Međutim, važno je napomenuti da PLA neće brzo razgraditi u kućnom kompostu ili na otvorenom, ali će se razgraditi u industrijskim kompostnim postrojenjima. Vrijeme biorazgradnje polilaktidne kiseline u komercijalnim postrojenjima za kompostiranje je od 3 do 6 mjeseci.

Zbog svoje jednostavnosti za obradu i niskih temperatura taljenja, PLA je idealan za početnike u 3D tiskanju. Također, zbog svoje biorazgradivosti, često se koristi u ekološki osviještenim projektima ili tamo gdje je razgradnja materijala poželjna.

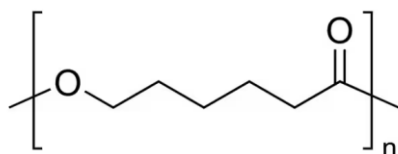
Iako PLA nudi mnoge prednosti, nije idealan za sve primjene. Njegova manja otpornost na toplinu znači da se može deformirati na višim temperaturama, što ga čini neprikladnim za upotrebu u aplikacijama koje zahtijevaju visoku toplinsku stabilnost. Osim toga, PLA može biti lomljiviji od nekih drugih materijala, pa se mora koristiti s oprezom u primjenama koje zahtijevaju visoku otpornost na udarce.

Ukratko, PLA je postao temeljni materijal u svijetu 3D tiskanja zbog svoje pristupačnosti, ekoloških prednosti i jednostavnosti obrade. Iako možda nije idealan za sve primjene, njegova svestranost i prijateljski odnos prema okolišu čine ga dragocjenim alatom u arsenalu svakog entuzijasta 3D tiskanja. [11]

U ovom radu je korišten PLA InegoTM 3251D (*Nature works LLC*).

3.1.2 PCL

Polikaprolakton je biorazgradivi polimer sintetičkog porijekla. Manje je poznat u široj javnosti u usporedbi s PLA, ali ga karakteriziraju specifična svojstva koja ga čine atraktivnim za određene primjene, posebno u medicini i biomedicini. PCL je linearni alifatski poliester (slika 9). Proizvodi se iz monomera kaprolaktona putem prstena otvarajuće polimerizacije uz katalizatore. Hidrofoban je i polukristalan polimer. Kristalnost mu se smanjuje povećanjem molekularne mase. Ima nisko talište, $T_m = 50-60$ °C, a temperatura staklastog prijelaza mu je pri $T_g = -60$ °C [20]. Lako je topljiv pri sobnoj temperaturi u kloroformu, diklormetanu, ugljikovu tetrakloridu, benzenu, toluenu, cikloheksanonu, 2-nitropropanu, a loše se otapa u acetonu, 2-butanonu, etil acetatu, dimetilformaldehidu, acetonitrilu. U potpunosti je netopljiv u alkoholu, eteru, dietil eteru i petroleju. Žilav je i pogodan za miješanje s drugim polimerima kako bi im se povećala otpornost na pucanje. Zbog svojih svojstava ima veliki potencijal za korištenje u medicinske svrhe gdje se najviše istražuje u području stvaranja umjetnih tkiva.



Slika 9. Strukturna formula PCL

(<https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/440744>)

Jedna od najznačajnijih značajki PCL-a je njegova biorazgradivost. Kada je izložen vodi i mikroorganizmima, polako se razgrađuje. Biorazgradivost ga čini idealnim za biomedicinske primjene, uključujući tkivni inženjering, izradu privremenih implantata i kontrolirano oslobađanje lijekova. Nije razgradiv unutar ljudskog ili životinjskog organizma radi nedostatka određenih enzima. Čistom PCL-u su potrebne dvije do četiri godine da bi se u potpunosti razgradio, ovisno o molekularnoj masi polimera.

Zbog svoje niske temperature taljenja, PCL je pogodan za 3D tisak na uređajima s nižom temperaturom ekstruzije. Unatoč svojim prednostima, PCL ima neka ograničenja. Njegova meka i fleksibilna svojstva mogu biti neprikladna za aplikacije koje zahtijevaju veću čvrstoću ili krutost. Osim toga, njegova spora brzina razgradnje može biti izazovna za neke primjene gdje je brza razgradnja poželjna. [12]

U ovom radu su korištene granule PLC-a (PLC Capa 6800, Perstorp).

3.1.3 Punilo na bazi prirodnih vlakana

S obzirom na povećanu ekološku svijest posljednjih desetljeća i sve veću popularnost kružnog gospodarstva, različiti oblici poljoprivrednog otpada počeli su se koristiti u pripremi polimernih smjesa kao kompatibilizatori ili punila. Odabir ispravnog agro-otpada kao kompatibilizatora vrlo je složen proces da bi se mogao postići odgovarajući stupanj kompatibilizacije. U svijetu polimernih kompozita, prirodna vlakna sve su zastupljenija kao ekološki prihvatljiva i održiva alternativa sintetičkim vlaknima. Kada se koriste kao punila, prirodna vlakna mogu poboljšati svojstva polimernih matrica i dodati vrijednost kroz povećanu biorazgradivost, smanjeni ekološki otisak i druge korisne karakteristike.

Istraživanja su pokazala da je dodatkom odgovarajućeg kompatibilizatora moguće dobiti polimernu smjesu s poboljšanim mehaničkim svojstvima [21,22,23]. Postoje različita istraživanja u području 3D ispisa filamenata s dodatkom agro-otpada kao kompatibilizatora ili punila. Često su pri tome korišteni polimerni materijali na bazi PLA i PCL.

Prirodna vlakna mogu se dobiti iz različitih biljnih izvora. Najčešći izvori dolaze iz konoplje, lana, jute, kokosova vlakna, komine voća, škroba, slobodni šećeri i polisaharidi, pšenična slama, drvo i slično.

Prednosti korištenja prirodnih vlakanaca su njihova ekološka prihvatljivost. Prirodna vlakna su obnovljivi resurs, a njihova proizvodnja i prerada često zahtijevaju manje energije u usporedbi s sintetičkim vlaknima. U kombinaciji s biorazgradivim polimerima, kompoziti s prirodnim vlaknima često su potpuno biorazgradivi. U nekim slučajevima, prirodna vlakna mogu biti ekonomičnija opcija u odnosu na sintetička vlakna.

Najčešći izazovi u korištenju prirodnih vlakanaca su svakako stabilnost njihovih svojstava. Prirodna vlakna mogu pokazivati određena odstupanja u svojstvima ovisno o izvoru, uvjetima uzgoja i metodi ekstrakcije. Interakcija između prirodnih vlakanaca i polimera može biti izazovna, što može zahtijevati korištenje kompatibilizatora ili modificiranje površine vlakana. Mnoga prirodna vlakna imaju tendenciju apsorpcije vode, što može negativno utjecati na svojstva kompozita.

U kontekstu 3D tiska, kompoziti na bazi prirodnih vlakanaca mogu pružiti jedinstvena svojstva, kao što su poboljšana čvrstoća, smanjena masa i estetske karakteristike. Ovi materijali često se koriste za izradu proizvoda s "prirodnim" izgledom i ugođajem, kao što su dekorativni predmeti, potrošački proizvodi i ekološki osviješteni dizajnerski predmeti.

Korištenje prirodnih vlakanaca kao punila u polimernim kompozitima pruža ekološki prihvatljivu alternativu tradicionalnim materijalima, a ujedno donosi i brojne prednosti u kontekstu mehaničkih i estetskih svojstava. U svijetu 3D tiska, potencijal ovih materijala tek se počinje prepoznavati i iskorištavati. [13]

U ovom radu su u mješavinu PLA/PCL dodane usitnjene grančice sušene rajčice (slika 10). Stabljike rajčice osušene su na suncu i mljevene u fini prah pomoću miksera, model TSM6A011W (BSH Home Appliances Ltd). U mješavine je dodano ukupno 2% punila.



Slika 10. Stabljike rajčice i prah sušene stabljike

3.2 Priprema materijala i izrada filamenata

U ovom istraživanju filamenti su izrađeni procesom ekstrudiranja . Tablica 1. prikazuje korištene materijale i njihove udjele u izradi filamenata. PLA označava polilaktidnu kiselinu, PCL polikaprolakton a PU punilo od praha sušene stabljike rajčice.

Temperature taljenja su prilagođene korištenom materijalu i temperaturi taljenja te su varirane kako bi se dobio vizualno prihvatljiv filament. U tablici su navedeni i mjerenja su provedena na optimalno izrađenim filamentima.

Tablica 1. Sastav izrađenih filamenata

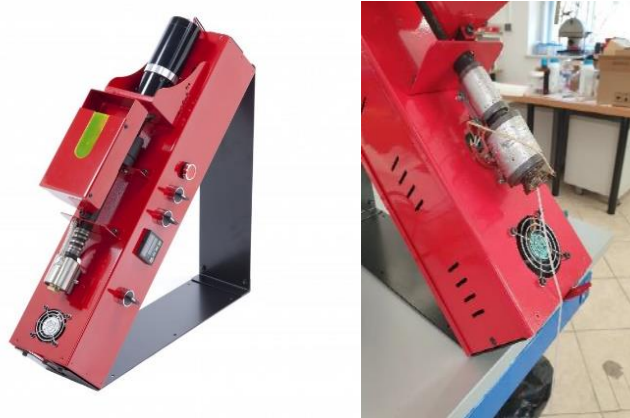
Uzorak	PLA/PCL/PU (%)	Temperatura (°C)
1	100/0/0	190
2	0/100/0	120
3	90/10/0	190
4	70/30/0	190
5	50/50/0	185
6	30/70/0	185
7	90/10/0	185
8	100/0/2	190
9	90/10/2	190
10	70/30/2	190
11	50/50/2	185
12	30/70/2	185
13	10/90/2	185
14	0/100/2	120

Na slici 11. prikazani su izdvojeni primjeri izrađenih filamenata.



Slika 11. Primjeri izrađenih filamenata

Za ekstruziju je korišten ekstruder Noztek Pro (*Noztek Extrusion systems*), promjera mlaznice 1,75mm (slika 12). Ekstrudiranje taljenjem je središnji proces u proizvodnji filamenata za 3D tisak a njegova uspješnost izravno utječe na kvalitetu i svojstva izrađenog 3D objekta. [14]



Slika 12. Ekstruder Noztek Pro

<https://shop14130.benefactoryvt.org/category?name=noztek%20pro>

Rad s ekstruderom započinje zagrijavanjem uređaja na odgovarajuću temperaturu te postupnim doziranjem polimera. Pužni mehanizam usmjerava polimer unutar grijača gdje se polimer tali i umješava te u obliku taline izlazi prema izlaznoj mlaznici.

Visinu temperature je moguće podešavati kako bi se optimizirao proces taljenja i miješanja. Brzina rotacije puža također može utjecati na brzinu proizvodnje i kvalitetu izrađene mješavine. Senzori temperature, tlaka i brzine omogućuju nadzor i kontrolu procesa u stvarnom vremenu. [15]

3.3 Metode karakterizacije

3.3.1 Određivanje promjera filamenata

Promjer filamenata za 3D tisk ključan je parametar koji izravno utječe na mogućnost i kvalitetu ispisa, preciznost i svojstva izrađenog 3D objekta. Točan i dosljedan promjer filamenata osigurava nam jednoliku distribuciju materijala tijekom ispisa, precizno doziranje materijala kroz mlaznicu, te minimalne oscilacije u protoku materijala, što dovodi do bolje rezolucije i završne obrade. Pogreške i odstupanja u promjeru filamenata mogu rezultirati problemima kao što su začepljenje mlaznica, nejednoliko nanošenje materijala i strukturalne nesavršenosti u konačnom objektu.

U ovom radu je za mjerenje promjera filamenata korišten digitalni mikrometar Tesa, (Micromaster RSIP) (slika 13).



Slika 13. Mikrometar

<https://www.hroberts-di.com/micrometers-c11/tesa-06030010-micromaster-electronic-micrometers-with-digital-display-0-30mm-0-1-2-p936>

Standardi industrije obično definiraju dopuštene varijacije u promjeru filamenata. Na primjer, za filament promjera 1,75 mm, često se dopušta odstupanje u iznosu od $\pm 0,05$

mm. Poznavanje i pridržavanje standarda ključno je za proizvodnju filamenata koji su kompatibilni s većinom 3D pisača.

3.3.2 Test vlačnog ispitivanja

Test vlačnog ispitivanja je standardna metoda koja se koristi za određivanje mehaničkih svojstava materijala, posebno njihove čvrstoće na zatezanje, modula elastičnosti i izduženja pri lomu. Ovaj test je od ključne važnosti za polimerne filamente kako bi se procijenila njihova sposobnost podnošenja opterećenja tijekom i nakon procesa 3D tiska.

U testu vlačnog ispitivanja, uzorak materijala se proteže na stroju za ispitivanje dok se ne slomi. Tijekom tog procesa mjeri se opterećenje i deformacija uzorka kako bi se dobili podaci o njegovim mehaničkim svojstvima. Parametri mjerenja su: prekidna čvrstoća, modul elastičnosti i izduženje pri lomu.

Prekidna čvrstoća je maksimalno opterećenje koje uzorak može podnijeti prije loma, obično izraženo kao sila po jedinici poprečnog presjeka (npr. MPa). Modul elastičnosti (ili Youngov modul) je mjera krutosti materijala, određena je nagibom inicijalne linearne regije krivulje opterećenje - deformacija. Izduženje pri lomu je postotak odstupanja od početne dužine uzorka kojim se uzorak produžio prije loma.

Provođenje vlačnog ispitivanja pruža ključne informacije o mehaničkim svojstvima polimernih filamenata. Razumijevanje i interpretacija ovih podataka omogućuju inženjerima i dizajnerima da donose informirane odluke prilikom odabira materijala za 3D tisak. [16]

Ispitivanje vlačnog istezanja je proveden prema standardu ASTM D2256 na kitalici Instron 5567 (Instron) (slika 14). Prosječna brzina testiranja je bila 50mm/min, a rezultati su analizirani pomoću programa *Instron Bluehill*.



Slika 14. Uređaj Instron 5567

(https://www.researchgate.net/figure/Universal-Testing-Machine-Instron-5567_fig1_346137654)

3.3.3 FTIR Analiza

Fourierova transformacija infracrvene spektroskopije (FTIR) je analitička metoda koja se koristi za identifikaciju organskih, polimernih i, u nekim slučajevima, anorganskih materijala. Ova tehnika pruža detaljni "otisak prsta" molekularne strukture i kemijskog sastava uzorka, što je posebno korisno u kontekstu polimernih materijala kao što su filamenti za 3D tisak.

FTIR se koristi za dobivanje infracrvenog spektra apsorpcije ili emisije krutine, tekućine ili plina. FTIR analiza korištena u ovom radu se temelji na mjerenju odaziva apsorpcije infracrvenog zračenja u određenim valnim duljinama. Kada molekule apsorbiraju IR zračenje, vibriraju na specifičnim frekvencijama koje su karakteristične za njihove kemijske veze i funkcionalne skupine. Rezultat je spektar koji prikazuje intenzitet apsorpcije u odnosu na valnu duljinu ili broj valova. [17]

Identifikacija specifičnih vrhova u FTIR spektru omogućuje određivanje prisutnih kemijskih veza i funkcionalnih skupina. Na primjer:

- OH skupina: Oko 3400 cm^{-1}
- C=O veza (karbonilna skupina): Oko 1650 cm^{-1}
- C-H veze: Oko 2900 cm^{-1}

FTIR analiza se koristi za identifikaciju polimernog materijala u filamentima, detekciju eventualnih nečistoća ili aditiva u materijalu, te praćenje promjena u kemijskoj strukturi

materijala nakon obrade ili tiskanja. U kontekstu 3D tiska ova metoda je korisna za kontrolu kvalitete, istraživanje i razvoj novih materijala te razumijevanje interakcija između komponenata u složenim mješavinama. [18]

Prednosti FTIR-a su brza analiza rezultata i mogućnost identifikacije širokog spektra kemijskih skupina. Postoje i određena ograničenja koja se očituju u smanjenom razlikovanju izomera sličnih molekula i niska osjetljivost prema nekim funkcionalnim skupinama ili komponentama male koncentracije.

U ovom radu je korišten uređaj Spectrum GXI FT-IR spektrometar (Perkin elmer). Svi spektri su snimani u području od $4000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ s rezolucijom 4 cm^{-1} na 64 snimke.



Slika 15. FTIR uređaj

<https://www.tudublin.ie/research/discover-our-research/research-institutes-centres-and-groups/focas/facilities/spectroscopy/perkin-elmer-spectrum-gx-ft-ir-microscope>

3.3.4 Mikroskopska analiza

Mikroskopska analiza je ključna metoda karakterizacije koja omogućuje vizualizaciju površinskih i unutarnjih struktura uzorka na mikro i nano razini. U kontekstu 3D tiskanih materijala, mikroskopija pruža uvid u morfologiju, distribuciju punila, pore i defekte, što je presudno za razumijevanje njihovih svojstava i mogućnosti ispisa.

U radu je korištena skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) koja pomoću snopa elektrona vizualizira površinsku morfologiju uzorka s visokom rezolucijom.

Mikroskopska analiza često zahtijeva specifičnu pripremu uzorka kako bi se osigurala kvalitetna slika i interpretacija. Uzorci za ovo istraživanje su premazani vodljivim slojem (zlatom) kako bi se spriječilo nakupljanje naboja.

Za morfološku analizu filamenata i analizu poprečnog presjeka korišten je JSM-6060 LV (Jeol) uređaj (slika 16).



Slika 16. Uređaj JSM-6060 LV (Jeol)

<https://speciation.net/Database/Instruments/JEOL/JSM6060LV-;i46>

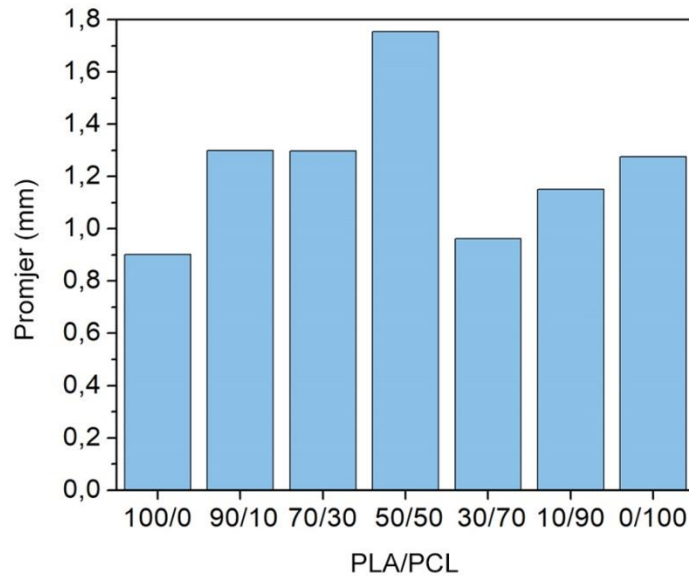
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Mehanička svojstva

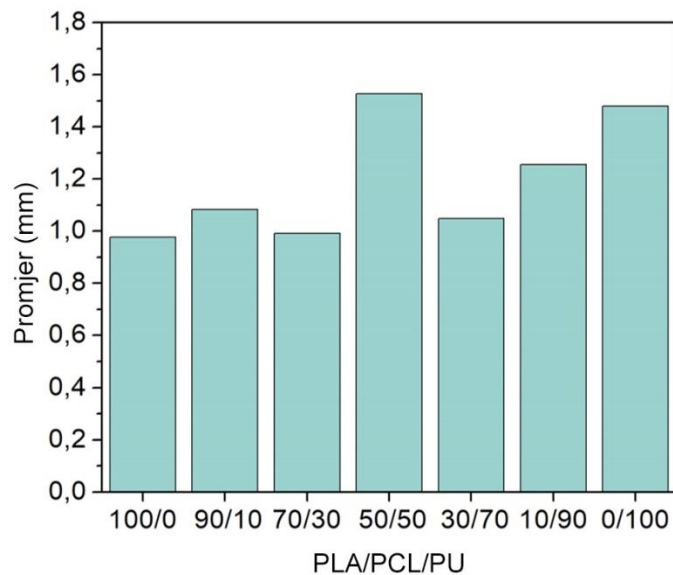
Na izrađenim filamentima su provedena su mehanička ispitivanja kako bi se utvrdio utjecaj koncentracije PLA i PCL te dodatka punila na promjene u promjerima filamenata te utjecaj različitih komponenti na vlačna svojstva filamenata.

Rezultati mjerenja promjera filamenata prikazani su na slici 17. Promjene u promjerima filamenata mogu se pojaviti zbog samog procesa ekstruzije zbog neravnomjernog miješanja polimera i njihove kompatibilnosti.

Vidljivo je da se kod uzoraka koji ne sadrže punila promjer filameta povećava s porastom PCL-a u smjesi i do 50%. Nakon toga dolazi do naglog smanjenja promjera za uzorak koji sadrži 70% PCL, a zatim ponovno raste za uzorke koji sadrže 90 i 100% PCL. S druge strane, kod uzoraka s dodatkom punila vidljivo je da dolazi do smanjenja promjera kod uzoraka koji sadrže 50% i više PLA, a kod uzorka čija se matrica sastoji od većeg udjela PCL-a dodavanje punila uzrokuje povećanje promjera niti. Sve u svemu, može se reći da su filamentni proizvedeni dodavanjem punila pokazali veću konzistenciju u promjeru tijekom proizvodnje, bez obzira na sadržaj PLA/PCL. Može se zaključiti da je promjer konzistentniji kada su dodana punila u usporedbi s filamentima bez punila, što je važna značajka za 3D tisk. Odstupanje u promjeru može dovesti do nedosljednosti i tehničkih problema tijekom ispisa.



a)



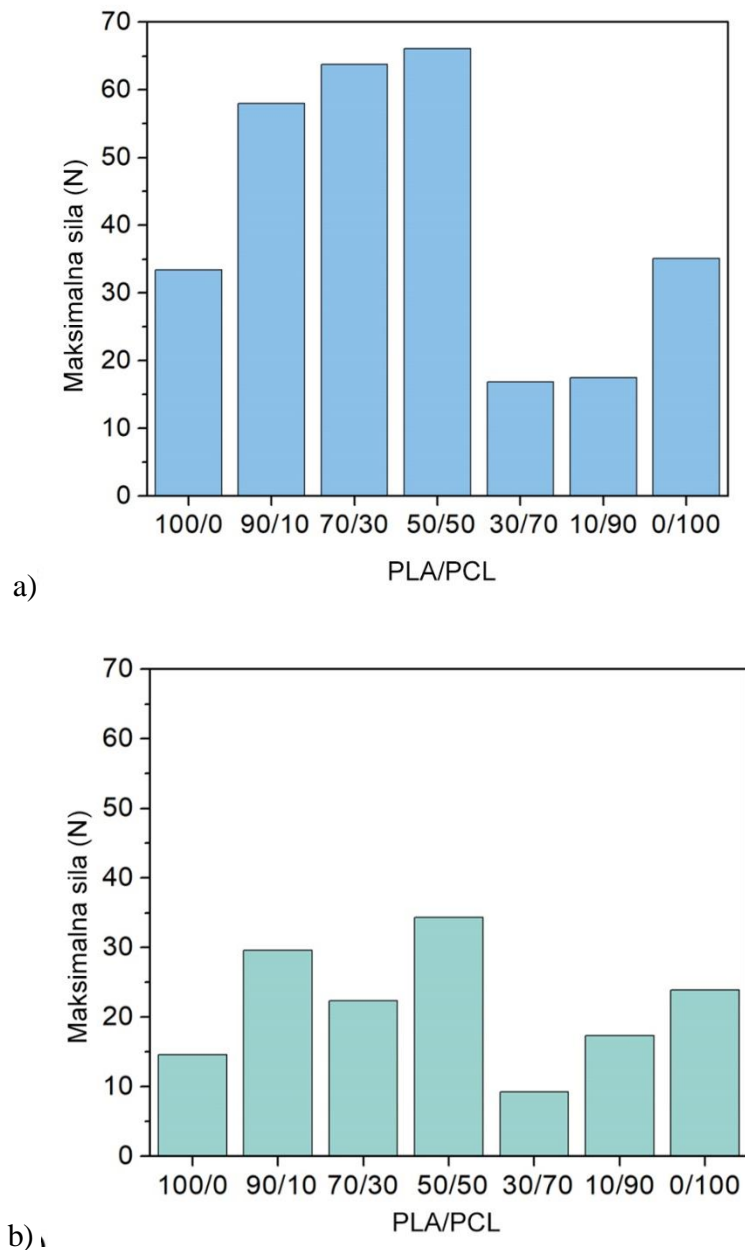
b)

Slika 17. Promjeri dobivenih filamenata:

(a) PLA/PCL i (b) PLA/PCL/punilo

Rezultati vlačnog ispitivanja na uzorcima bez dodatka punila i s punila prikazani su na slici 18. Rezultati maksimalne sile detektirani su na uzorcima bez dodatka punila (slika 18a). Vidljivo je da dolazi do povećanja maksimalne sile kako se smanjuje udio PLA u smjesi. Nakon što udio PLA u smjesi padne ispod 50%, dolazi do naglog pada maksimalne vrijednosti sile, koja se zatim ponovno povećava za uzorak koji se sastoji samo od čistog PCL-a. Ovi rezultati ukazuju na sinergijski učinak PCL-a na PLA u mješavinama gdje PLA čini matricu. Slični rezultati u kojima PCL poboljšava mehanička svojstva PLA matrice dobiveni su i u istraživanjima drugih autora [24–25]. S

druge strane, u svim uzorcima s dodatkom punila uočeno je smanjenje maksimalne vrijednosti sile.

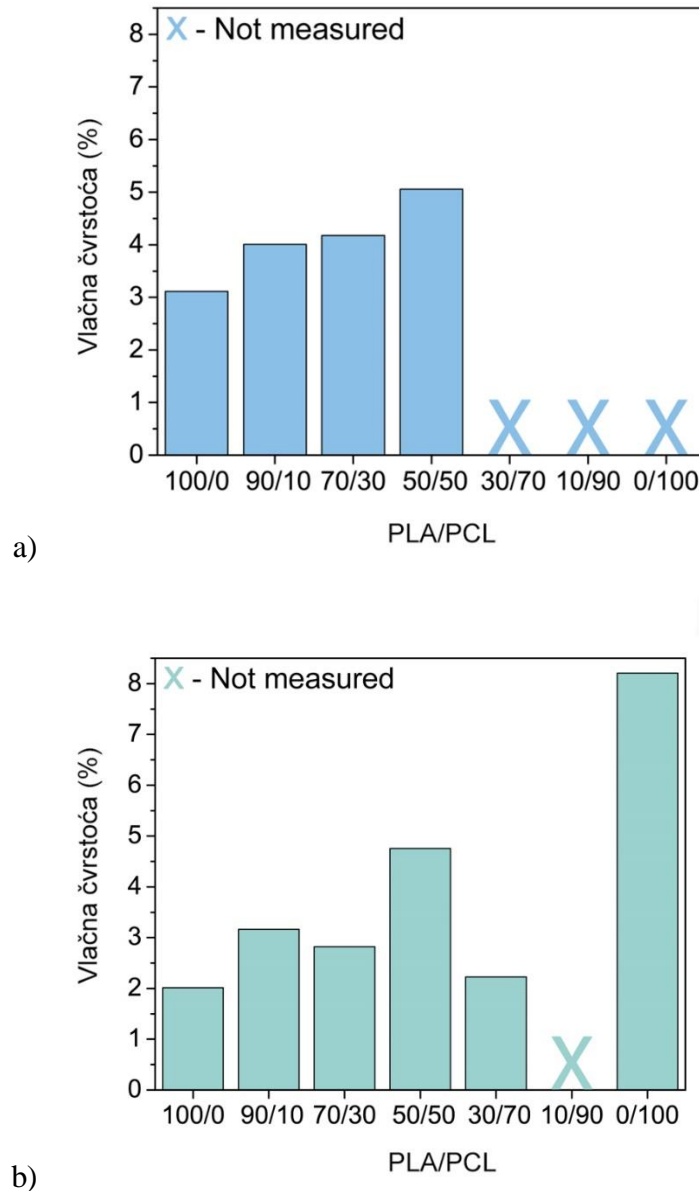


Slika 18. Rezultati maksimalne vlačne sile:

(a) PLA/PCL i (b) PLA/PCL/punilo

Rezultati vlačne deformacije pri maksimalnoj sili izmjereni na uzorcima bez dodatka punila i s dodatkom punila prikazani su na (slici 19.) Mjesta na dijagramu označena sa "X" predstavljaju uzorke za koje je mjerenje doseglo 200% te je zbog ograničenja samog mjernog uređaja mjerenje prekinuto. Može se vidjeti da povećanje sadržaja PCL-a u uzorcima bez punila rezultira povećanim vlačnim naprežanjem pri maksimalnoj sili.

Takav rezultat je očekivan s obzirom na svojstva samog PCL-a, kao što su fleksibilnost i duktilnost. Rezultati vlačne deformacije pri maksimalnoj sili slijede rezultate maksimalne sile, stoga je također moguće uočiti pad vrijednosti koji se dogodio dodatkom punila, posebno kod uzorka PLA/PCL/PU 30/70/2.



Slika 19. Rezultati vlačne čvrstoće:
(a) PLA/PCL i (b) PLA/PCL/punilo

Nekoliko je razloga koji bi mogli biti uzrok pogoršanja mehaničkih svojstava ovih smjesa s dodatkom punila. Jedan od mogućih uzroka smanjenja vlačne deformacije može biti nekompatibilnost između punila i PLA i PCL polimera. Biljna vlakna sastoje

se od hemiceluloze, pektina i lignina koji su hidrofilni, dok su polimerne komponente uglavnom hidrofobne. U konačnici, takva razlika u svojstvima smanjuje međupovršinsku adheziju između vlakana i matrice i potiče lako uklanjanje, pucanje i lomljenje polimernih mješavina [26-27]. Drugi uzrok smanjenja istezanja može biti učinak pojačanja koji se javlja kada se dodaju vlakna, jer vlakna poboljšavaju mehaničku čvrstoću i krutost, čime se smanjuje duktilnost i istezanje [28-29]. Kruta vlakna sprječavaju pokretljivost polimernih lanaca i time otežavaju deformaciju i istezanje mješavine [30].

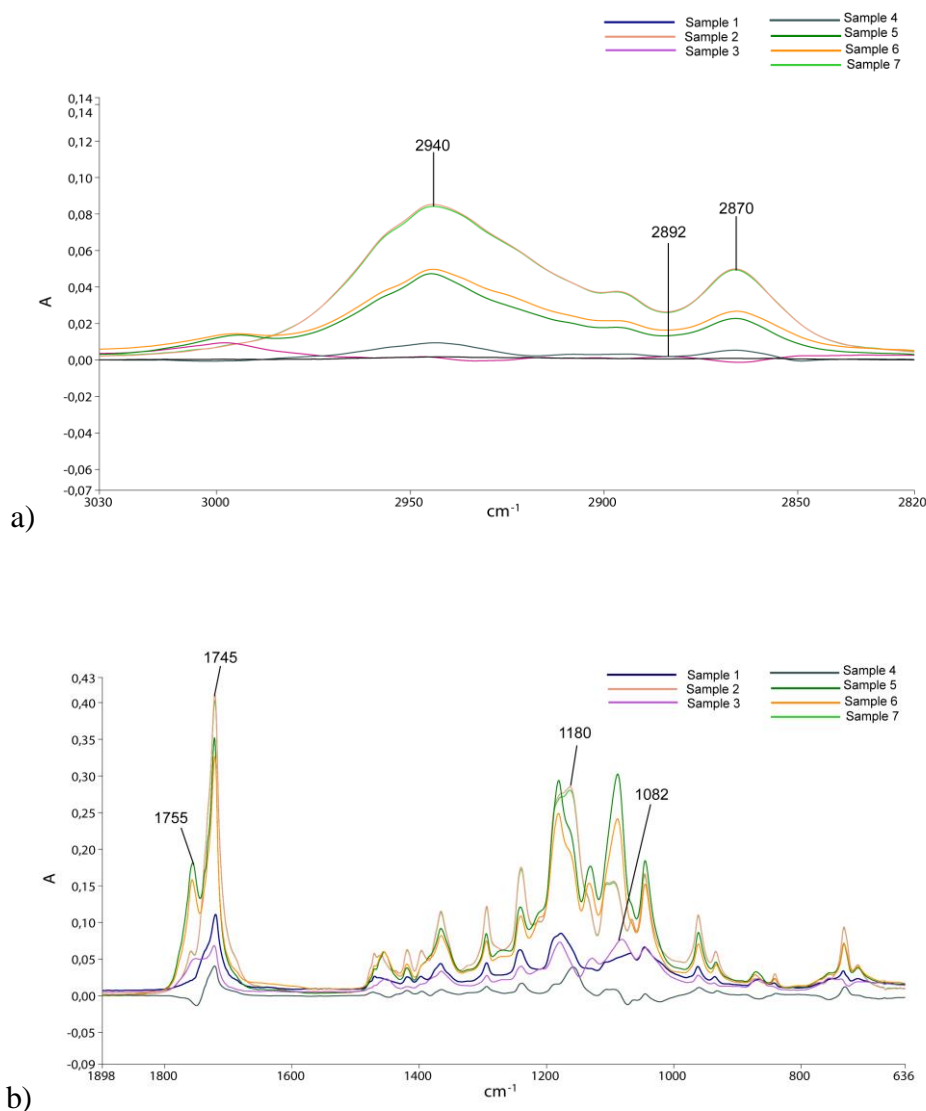
Orijentacija vlakana također igra važnu ulogu u podešavanju svojstava polimernih mješavina. Tijekom miješanja vlakna se mogu poravnati u određenom smjeru što može dovesti do stvaranja anizotropnih mehaničkih svojstava karakterističnih za prirodna vlakna [28], što rezultira smanjenim istezanjem u smjeru okomitom na raspored vlakana. Takvo poravnanje može predstavljati veću koncentraciju naprezanja, što onda omogućuje smanjenje vlačne deformacije [30].

U konačnici, sadržaj punila također igra važnu ulogu u određivanju mehaničkih svojstava. Prevelik udio vlakana u smjesi može dovesti do ograničenog kretanja polimernih lanaca i tako utjecati na smanjenje istezanja. Ovo je svojstvo specifično za mješavine termoplastičnih polimera s dodatkom prirodnih vlakana [31-32].

4.2 FTIR analiza

Slike 20a i 20b prikazuju FTIR spektre uzoraka PLA i PCL bez punila. ATR-FTIR spektri filamenata u rasponu valnog broja 3000–600 cm^{-1} pokazali su tipične vrhove apsorpcije. Čisti, PCL pokazao je različite apsorpcijske vrpce u svom FTIR spektru, s karakterističnim vrhovima na 1745 cm^{-1} za C=O vibraciju istezanja, 2940 cm^{-1} i 2870 cm^{-1} za CH₂ vibraciju rastezanja. Nasuprot tome, čisti PLA spektar pokazao je apsorpcijske trake na 2892 cm^{-1} za C=O vibracije istezanja, za CH₃ istezanje i simetrične C–O–C trake istezanja u rasponu 1079–1181 cm^{-1} . Uz to, simetrični vrhovi savijanja za PLA identificirani su između 1390 i 1400 [33]. U FTIR spektrima PCL-PLA filamenata, primarne apsorpcijske trake pokazale su blagi pomak prema višim valnim brojevima na 1755 cm^{-1} i nižoj apsorpciji. Nadalje, čini se da se stvaranje

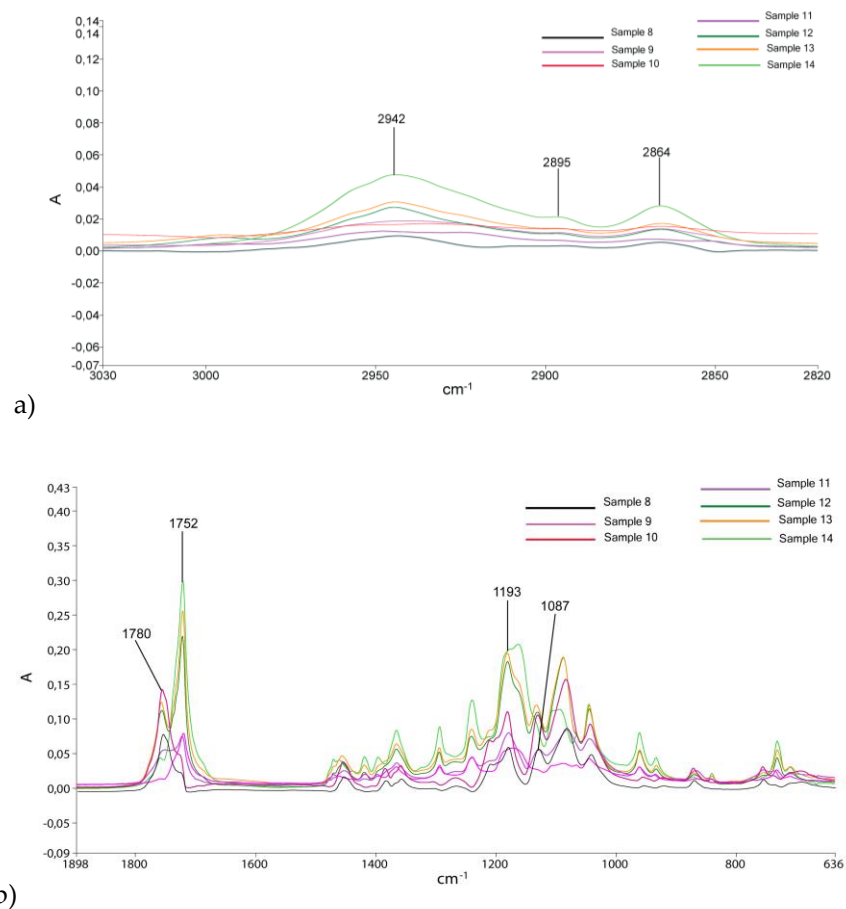
lančanih grana između PCL i PLA polimera možda preklapa s C–O–C vrpcom PLA u rasponu od 800–1000 cm^{-1} .



Slika 20. ATR FTIR spektri PLA/PCL filamenata pri valnim brojevima između:
 (a) 3030 i 2820 cm^{-1} i (b) 1898 i 636 cm^{-1}

Dodavanje PCL-a dovelo je do smanjenja intenziteta C–O, C=O i CH_3 vrpce u mješavinama PLA/PCL u usporedbi s čistim PLA. Točnije, vrpca unutar raspona od 1670–1760 cm^{-1} pokazala je smanjeni intenzitet nakon dodavanja PCL-a. Ovo opažanje može se pripisati interakciji između C=O skupine u PLA i –OH skupine u PCL-u kroz vodikovu vezu kao što je potvrđeno u objavljenim radovima Sundara i sur. i Solechan et. al. [34-35].

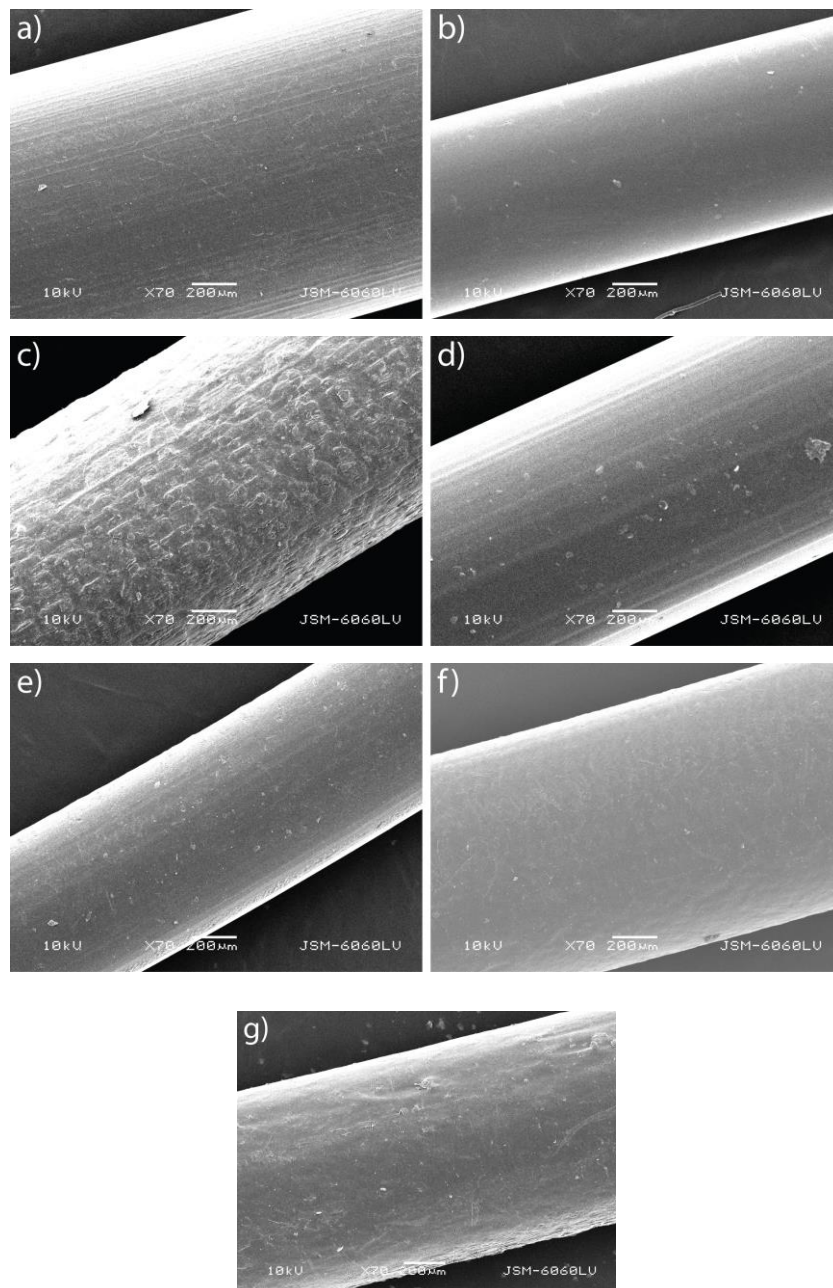
Slike 21a i 21b prikazuju FTIR spektre uzoraka PLA i PCL s dodatkom punila. U FTIR spektrima PCL-PLA filamenata s dodanim punilom, primarne trake apsorpcije pokazale su blagi pomak prema višim valnim brojevima i nižoj apsorpciji, kao kod filamenata bez dodanog punila. Kako se sadržaj punila u svakom kompozitnom filamentu povećavao, trake širine su se pomicala prema višim vrijednostima u usporedbi s čistim PLA i PCL. Za čisti PCL, na primjer, vrpca se pomaknula na 2942 cm^{-1} s 0,5 manjom apsorbancijom kada je dodano 2% punila. Isti trend uočen je kod svih analiziranih uzoraka.



Slika 21. ATR FTIR spektri filamenata PLA/PCL/punilo na valnim brojevima između:
(a) 3030 i 2820 cm^{-1} i (b) 1898 i 636 cm^{-1}

4.3 SEM snimke

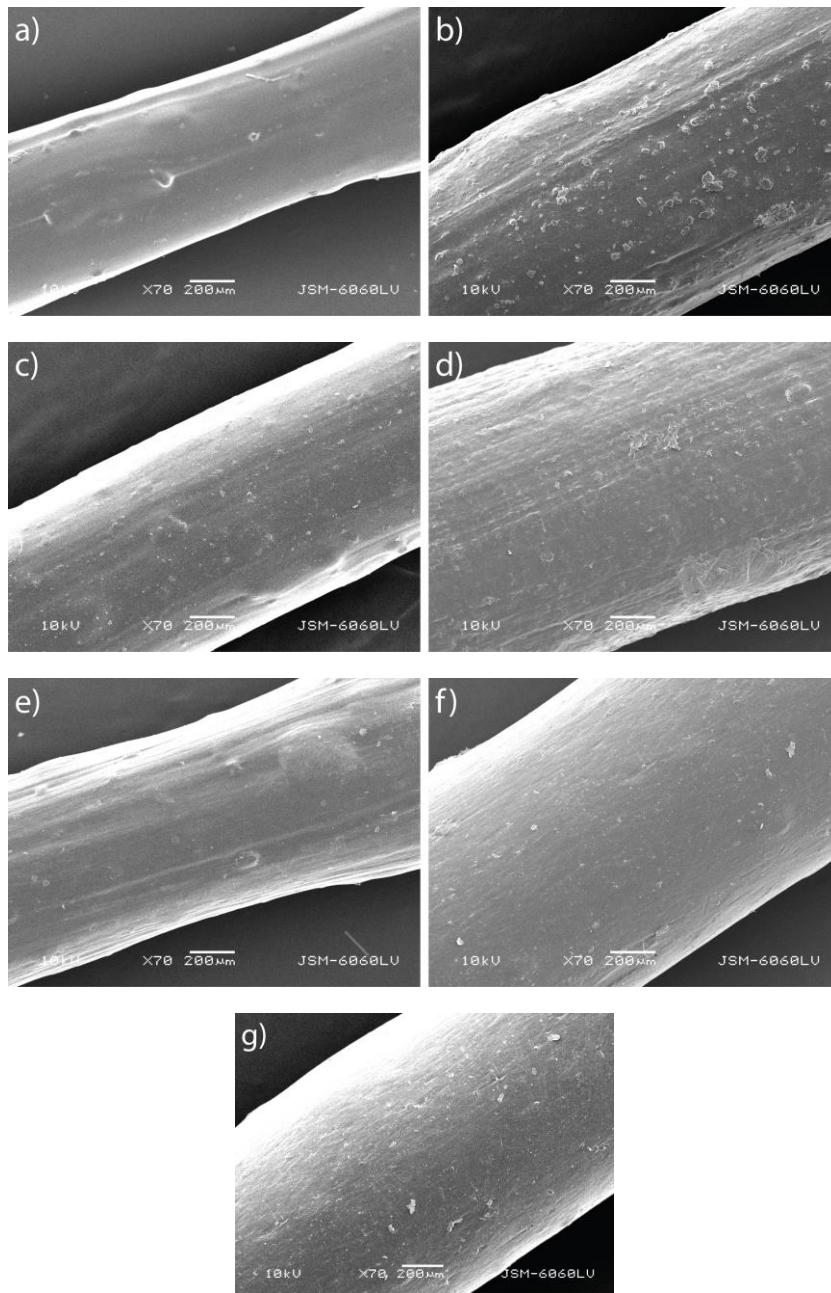
Slike 22 i 23 prikazuju SEM snimke površina izabranih uzoraka. Uzorci prikazani na slici 22 prikazuju uzorke bez dodatka punila. Slike pokazuju da je površina filamenata ujednačena, struktura pravilna i nema vidljivih nepravilnosti. Samo uzorak PLA/PCL 70/30 pokazuje djelomično neravnomjernu površinsku strukturu (Slika 22c), što bi moglo biti posljedica neravnomjernog procesa miješanja.



Slika 22. SEM snimke PLA/PCL uzoraka:

(a) 100/0; (b) 90/10; (c) 70/30; (d) 50/50; (e) 30/70; (f) 10/90; (g) 0/100 (pov. 70x)

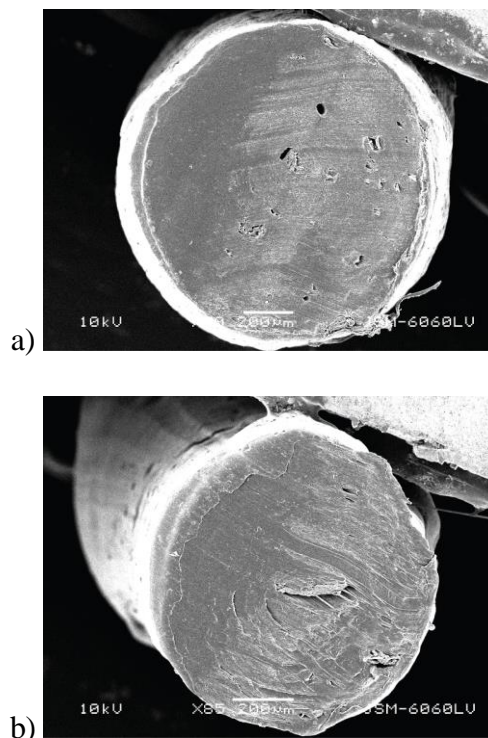
Snimke prikazane na slici 23. predstavljaju uzorke s dodatkom punila. Površina ovih uzoraka je relativno neravna, vidljive su određene nepravilnosti, posebno kod PLA/PCL/punilo 90/10/2 uzorka.



Slika 23. SEM snimke PLA/PCL/punilo uzoraka:

(a) 100/0/2; (b) 90/10/2; (c) 70/30/2; (d) 50/50/2; (e) 30/70/2; (f) 10/90/2; (g) 0/100/2 (pov. 70x)

Na slici 24. su prikazane SEM snimke poprečnih presjeka površina za uzorke PLA/PCL/punilo 50/50/2 i PLA/PCL/ punilo 30/70/2. Iako su površinske strukture uzoraka PLA/PCL/AW 50/50/2 (Slika 24c) i PLA/PCL/punilo 30/70/2 (Slika 24d) relativno ujednačene, s malim vidljivim nepravilnostima, šupljine su vidljive na oba presjeci. To mogu biti područja na kojima su se nakupili veće količine čestica punila, ali nisu ujednačeni zbog lošeg prijanjanja. Također, gotovo ravna površina poprečnog presjeka na uzorku s 50% PCL mogla bi biti posljedica veće krtosti ovog uzorka nego što je to slučaj s uzorkom s 70% PCL.



Slika 24. SEM snimke površine poprečnog presjeka: (a) PLA/PCL/punilo 50/50/2; (b) PLA/PCL/punilo 30/70/2.

5. ZAKLJUČAK

U ovom istraživanju ispitana je mogućnost korištenja punila iz agro-otpada (sušene stabljike rajčice) u proizvodnji filamenata za 3D tisk. Na izrađenim filamentima određena su mehanička svojstva materijala kao što su maksimalna sila, vlačna deformacija pri maksimalnoj sili i promjer filameta. Kemijska i morfološka svojstva ispitana su FTIR i SEM analizom.

Rezultati su pokazali da u uzorcima koji sadrže od 10 do 50% PCL-a, dodavanje punila dovodi do smanjenja promjera, dok u uzorcima koji sadrže 70% ili više PCL-a u smjesi, dodavanje punila dovodi do povećanja promjera niti. Zaključeno je da filament proizvedeni dodavanjem stabljika rajčice pokazuju veću konzistenciju u promjeru tijekom proizvodnje, bez obzira na sadržaj PLA/PCL. Rezultati mehaničke analize ukazuju na smanjenje maksimalne sile i vlačne deformacije pri maksimalnoj sili u uzorcima s dodatkom punila. Mogući razlozi za slabija mehanička svojstva mogu biti nekompatibilnost između PLA/PCL matrice i punila, učinak ojačanja uzrokovan vlaknima, orijentacija vlakana i sadržaj vlakana u mješavini. Iz rezultata SEM analize vidljivo je da kod većine uzoraka površina ostaje glatka, veće nepravilnosti uočene su samo kod dva uzorka, kod PLA/PCL 70/30 i PLA/PCL/PU 90/10/2. SEM mikrofografije poprečnog presjeka ukazuju na moguće slabo prijanjanje između polimerne matrice i vlakana.

Na temelju provedenih istraživanja potvrđene su hipoteze da je kombinacijom odgovarajućeg udjela komponenti PLA i PCL moguće je pripremiti materijal optimalnih svojstava za izradu filamenata te da dodatak prirodnih vlakanaca utječe na formiranje filamenata ujednačenog radijusa. Potvrđeno je da promjena temperature ekstruzije značajno utječe na formiranje filamenata. Nije potvrđena pretpostavka da primjenom odgovarajućih udjela PLA/PCL i prirodnih vlakanaca je moguće dobiti funkcionalni filament za primjenu u 3D tisku. Kako bi se dobio bolji uvid u svojstva dobivenih mješavina filamenata potrebno bi bilo provesti daljnja istraživanja, poput npr. analize parametara adhezije te provesti detaljnu SEM-EDS analizu kako bi se dobio bolji uvid u proces umiješavanja i položaj punila u PLA/PCL filamentima.

6. POPIS SLIKA

Slika 1. 3D Tisak <https://www.tonerpartner.hr/clanci/kako-funkcionira-stolni-3d-pisac-osnovne-tehnologije-3d-ispisa-25290hr39018/>

Slika 2. Princip FDM tehnologije,
<https://repozitorij.etfos.hr/islandora/object/etfos%3A1346/datastream/PDF/view> ,
Strišković Antun (Završni rad, 2017)

Slika 3. Shematski prikaz SLA tehnologije,
<https://repozitorij.etfos.hr/islandora/object/etfos%3A1346/datastream/PDF/view>,
Strišković Antun (Završni rad, 2017)

Slika 4. Selektivno lasersko sinteriranje (SLS),
<https://repozitorij.etfos.hr/islandora/object/etfos%3A1346/datastream/PDF/view> ,
Strišković Antun (Završni rad, 2017)

Slika 5. Filamenti <https://www.ludami.hr/paganism>

Slika 6. Pužni (vijčani) ekstruder,
<https://repozitorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos%3A1198/datastream/PDF/view> Horvat
Andrea

Slika 7. Granule PLA i PCL, https://www.schem.net/pla-resin_c18

Slika 8. Strukturna formula PLA, https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid

Slika 9. Strukturna formula PCL,
<https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/440744>

Slika 10. Stabljike rajčice i prah sušene stabljike

Slika 11. Primjeri izrađenih filamenata

Slika 12. Ekstruder Noztek Pro (Noztek Extrusion systems),
<https://shop14130.benefactoryvt.org/category?name=noztek%20pro>

Slika 13. Mikrometar, <https://www.hroberts-di.com/micrometers-c11/tesa-06030010-micromaster-electronic-micrometers-with-digital-display-0-30mm-0-1-2-p936>

Slika 14. Uređaj Instron 5567, https://www.researchgate.net/figure/Universal-Testing-Machine-Instron-5567_fig1_346137654

Slika 15. FTIR uređaj, <https://www.tudublin.ie/research/discover-our-research/research-institutes-centres-and-groups/focas/facilities/spectroscopy/perkin-elmer-spectrum-gx-ft-ir-microscope>

Slika 16. Uređaj JSM-6060 LV (Jeol),
<https://speciation.net/Database/Instruments/JEOL/JSM6060LV-;i46>

Slika 17. Promjeri dobivenih filamenata: (a) PLA/PCL i (b) PLA/PCL/punilo

Slika 18. Rezultati maksimalne vlačne sile: (a) PLA/PCL i (b) PLA/PCL/punilo

Slika 19. Rezultati vlačne čvrstoće: (a) PLA/PCL i (b) PLA/PCL/punilo

Slika 20. ATR FTIR spektri PLA/PCL filamenata pri valnim brojevima između:

(a) 3030 i 2820 cm^{-1} i (b) 1898 i 636 cm^{-1}

Slika 21. ATR FTIR spektri filamenata PLA/PCL/punilo na valnim brojevima

između: (a) 3030 i 2820 cm^{-1} i (b) 1898 i 636 cm^{-1}

Slika 22. SEM snimke PLA/PCL uzoraka:

(a) 100/0; (b) 90/10; (c) 70/30; (d) 50/50; (e) 30/70; (f) 10/90; (g) 0/100 (pov. 70x)

Slika 23. SEM snimke PLA/PCL/punilo uzoraka:

(a) 100/0/2; (b) 90/10/2; (c) 70/30/2; (d) 50/50/2; (e) 30/70/2; (f) 10/90/2; (g) 0/100/2
(pov. 70x)

Slika 24. SEM snimke površine poprečnog presjeka: (a) PLA/PCL/punilo 50/50/2; (b) PLA/PCL/punilo 30/70/2.

7. POPIS TABLICA

Tablica 1. Sastav izrađenih filamenata

8. POPIS KRATICA

Kratica 1. PLA (polylactic acid)

Kratica 2. PCL (polycaprolactone)

Kratica 3. 3D (trodimenzionalni tisak)

Kratica 4. CAD (*Computer-Aided Design*)

Kratica 5. SLA (stereolitografiju , *Stereolithography*)

Kratica 6. SLS (selektivno lasersko sinteriranje, *Selective Laser Sintering*)

Kratica 7. FDM (taloženje taljenog materijala, *Fused Deposition Modeling*).

Kratica 8. DLP (*Digital Light Processing*)

Kratica 9. DMD (Digitalni Microrreflektori, *Digital Micromirror Device*)

Kratica 10. BJT (Otiskivanje veziva na materijale, *Binder Jetting*)

Kratica 11. MJ (Direktno istiskivanje, *Material Jetting*)

Kratica 12. LOM (Izrada 3D objekta laminiranjem, *Laminated Object Manufacturing*)

Kratica 13. ABS (akrilonitril butadien stiren)

Kratica 14. PET (polietilen-tereftalat)

Kratica 15. TPU (termoplastični poliuretan)

Kratica 16. PA (poliamid)

Kratica 18. PC (polikarbonat)

Kratica 19. PMM (polimetil-metakrilat)

Kratica 20. PS (polistiren)

Kratica 21. PE (polietilen)

Kratica 22. PETG (polietilen tereftalat glikol)

Kratica 23. Nylon (poliamid)

Kratica 24. DSC (Diferencijalna pretražna kalorimetrija, *Differential Scanning Calorimetry*)

Kratica 25. TGA (Termogravimetrijska analiza , *Thermogravimetric Analysis*)

Kratica 26. XRD (Rendgenska difrakcijska analiza, *X-ray Diffraction Analysis*)

Kratica 27. FTIR (Fourierova transformacija, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)

Kratica 28. MFR (indeksa tečenja taline, *Melt Flow Rate*)

Kratica 29. DMA (Dinamičko mehaničke analize materijala, *Dynamic Mechanical Analysis*)

Kratica 30. SEM (elektronski mikroskop, *Scanning Electron Microscope*).

9. LITERATURA

- [1] Christopher Barnatt (2014), 3D Printing: Second Edition, ExplainingTheFuture.com.
- [2] Ligon, S. C., Liska, R., Stampfl, J., Gurr, M., & Mülhaupt, R., (2017)., Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing .
- [3] Mildred S. Dresselhaus, Gene Dresselhaus, Ko Sugihara, Ian L. Spain & Harris A. Goldberg, (1988), Intercalation of Graphite Fibers and Filaments, 1988 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, CC-BY.
- [4] Shady Farah, Daniel G. Anderson, Robert Langer, (2016), Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications, Elsevier B.V.
- [5] Leszek A. Utracki, (2002), Compatibilization of Polymer Blends, Canadian Society for Chemical Engineering.
- [6] Tim A. Osswald and Juan P. Hernández-Ortiz, (2006.), Polymer Processing Modeling and Simulation, Carl Hanser Verlag, Munich.
- [7] Zehev Tadmor , Costa G. Gogos, (2006), Principles of Polymer Processing, A John Wiley & Sons, Inc., Publication.
- [8] Donald G. Baird, Dimitris I. Collias ,(2014). Polymer Processing: Principles and Design, Kindle edition.
- [9] Monika Leskovar, (2022), Filamenti za 3d-tisak farmaceutskih oblika, DIPLOMSKI RAD, Sveučilište u Zagrebu, FKIT.
- [10] Nicholas P. Cheremisinoff (1996-01-23), Handbook of Applied Polymer Processing Technology (Plastics Engineering).
- [11] David E. Henton, Patrick Gruber, Jim Lunt, and Jed Randall, (2005), Polylactic Acid Technology
- [12] (Woodruff, M. A., & Hutmacher, D. W. (2010), The Return of a Forgotten Polymer: Polycaprolactone in the 21st Century, Progress in Polymer Science, 35, 1217-1256.

- [13] Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.P. and Sain, M. (2012), *Biocomposites Reinforced with Natural Fibers: 2000-2010*. *Progress in Polymer Science*, 37, 1552-1596.
- [14] Rauwendaal, C. (2014) *Polymer Extrusion*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, Munich.
- [15] Chris Rauwendaal, (2019.), *Understanding Extrusion*, . Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, Munich.
- [16] Erica Lawrence *ASTM D638: The Definitive Guide To Plastic Tensile Testing*
- [17] Gottfried W. Ehrenstein,, (2001.). *Polymeric Materials*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.
- [18] Brian C. Smith, (2011.), *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Boca Raton
- [19] Banerjee, R.; Ray, S.S. An Overview of the Recent Advances in Polylactide-based Sustainable Nanocomposites. *Polym Eng Sci* 2021, 61, 617–649, doi:10.1002/pen.25623.
- [20] Chang, R.; Rohindra, D.; Lata, R.; Kuboyama, K.; Ougizawa, T. Development of Poly(ϵ -Caprolactone)/Pine Resin Blends: Study of Thermal, Mechanical, and Antimicrobial Properties. *Polym Eng Sci* 2019, 59, E32–E41, doi:10.1002/pen.24950.
- [21] Rigail-Cedeño, A.; Lazo, M.; Gaona, J.; Delgado, J.; Tapia-Bastidas, C. V.; Rivas, A.L.; Adrián, E.; Perugachi, R. Processability and Physical Properties of Compatibilized Recycled HDPE/Rice Husk Biocomposites. *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 2022, 6, 67, doi:10.3390/jmmp6040067.
- [22] Ghosh, A. Performance Modifying Techniques for Recycled Thermoplastics. *Resour Conserv Recycl* 2021, 175, 105887, doi:10.1016/j.resconrec.2021.105887.
- [23] Chen, R.S.; Ahmad, S.; Gan, S. Characterization of Rice Husk-Incorporated Recycled Thermoplastic Blend Composites. *Bioresources* 2016, 11, 8470–8482, doi:10.1016/j.resconrec.2021.105887.
- [24] Abduo, J.; Lyons, K.; Bennamoun, M. Trends in Computer-Aided Manufacturing in Prosthodontics: A Review of the Available Streams. *Int J Dent* 2014, 2014, 1–15, doi:10.1155/2014/783948.

- [25] Fahmy, M.D.; Jazayeri, H.E.; Razavi, M.; Masri, R.; Tayebi, L. Three-Dimensional Bioprinting Materials with Potential Application in Preprosthetic Surgery. *Journal of Prosthodontics* 2016, 25, 310–318, doi:10.1111/jopr.12431.
- [26] Ostafinska, A.; Fortelny, I.; Nevoralova, M.; Hodan, J.; Kredatusova, J.; Slouf, M. Synergistic Effects in Mechanical Properties of PLA/PCL Blends with Optimized Composition, Processing, and Morphology. *RSC Adv* 2015, 5, 98971–98982, doi:10.1039/C5RA21178F.
- [27] Parameswaranpillai, J.; Gopi, J.A.; Radoor, S.; C. D., M.D.; Krishnasamy, S.; Deshmukh, K.; Hameed, N.; Salim, N. V.; Sienkiewicz, N. Turning Waste Plant Fibers into Advanced Plant Fiber Reinforced Polymer Composites: A Comprehensive Review. *Composites Part C: Open Access* 2023, 10, 100333, doi:10.1016/j.jcomc.2022.100333.
- [28] Parameswaranpillai, J.; Gopi, J.A.; Radoor, S.; C. D., M.D.; Krishnasamy, S.; Deshmukh, K.; Hameed, N.; Salim, N. V.; Sienkiewicz, N. Turning Waste Plant Fibers into Advanced Plant Fiber Reinforced Polymer Composites: A Comprehensive Review. *Composites Part C: Open Access* 2023, 10, 100333, doi:10.1016/j.jcomc.2022.100333.
- [29] Sivakumar Babu, G.L.; Vasudevan, A.K. Strength and Stiffness Response of Coir Fiber-Reinforced Tropical Soil. *Journal of Materials in Civil Engineering* 2008, 20, 571–577, doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2008)20:9(571).
- [30] Sangeetha, V.H.; Deka, H.; Varghese, T.O.; Nayak, S.K. State of the Art and Future Prospectives of Poly(Lactic Acid) Based Blends and Composites. *Polym Compos* 2018, 39, 81–101, doi:10.1002/pc.23906.
- [31] Taib, R.M.; Ramarad, S.; Mohd Ishak, Z.A.; Todo, M. Properties of Kenaf Fiber/Polylactic Acid Biocomposites Plasticized with Polyethylene Glycol. *Polym Compos* 2009, NA-NA, doi:10.1002/pc.20908.
- [32] Mathew, A.P.; Oksman, K.; Sain, M. Mechanical Properties of Biodegradable Composites from Poly Lactic Acid (PLA) and Microcrystalline Cellulose (MCC). *J Appl Polym Sci* 2005, 97, 2014–2025, doi:10.1002/app.21779.
- [33] Elahinia, M.H.; Hashemi, M.; Tabesh, M.; Bhaduri, S.B. Manufacturing and Processing of NiTi Implants: A Review. *Prog Mater Sci* 2012, 57, 911–946, doi:10.1016/j.pmatsci.2011.11.001.

[34] Ventola, C.L. Medical Applications for 3D Printing: Current and Projected Uses. *P T* 2014, 39, 704–711.

[35] Ho, C.M.B.; Ng, S.H.; Yoon, Y.-J. A Review on 3D Printed Bioimplants. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 2015, 16, 1035–1046, doi:10.1007/s12541-015-0134-x.