

## ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА (НАНО)КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

В. Є. Левицький, А. С. Масюк, Д. І. Кечур, Б. І. Куліш, Б. П. Тараненко

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас  
masyukas@gmail.com

### ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ У 3D ДРУЦІ. ОГЛЯД

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.147>

**Проаналізовано найпоширеніші адитивні методи переробки полілактидних матеріалів. Звернено увагу на особливості методів селективного лазерного спікання, стереолітографії та моделювання методом пошарового наплавлення, а також на переваги і недоліки використання біодеградабельних матеріалів, зокрема полілактидних. Обґрунтовано підходи до розроблення композиційних матеріалів на основі полілактиду із додатками різної природи та їхні технологічні й експлуатаційні характеристики.**

**Ключові слова:** полілактид; 3D друк; адитивне виробництво; біодеградабельні композити.

#### Вступ

Швидкі темпи зростання основних показників розвитку високотехнологічних галузей промисловості та їх перебудова на енергозбережні й екологічно нейтральні технології зумовлюють потребу в створенні нових і вдосконаленні наявних матеріалів та технологій виробництва, які забезпечують вирішення завдань у найкоротші терміни із залученням мінімальних фінансових вкладень та отриманням у результаті якісної продукції із заданими експлуатаційними характеристиками. До технологій, що відповідають вказаним вимогам і найдинамічніше розвиваються останніми роками, належать адитивні технології, або 3D друк.

За допомогою 3D друку можна за короткий час виготовити деталі складної геометричної форми із бажаними характеристиками міцності. Як матеріал у 3D друці використовують кераміку, метали, полімерні матеріали, композити. Все більшого поширення адитивне виробництво набуває в автомобільній і аерокосмічній промисловості, охороні здоров'я, в сільському господарстві тощо.

Водночас у процесах виготовлення виробів 3D друком все поширенішими стають матеріали на основі відновлюваної сировини, зокрема біодеградабельні. Серед таких матеріалів найчастіше використовують полілактид (ПЛА) та матеріали на його основі. ПЛА – біосумісний біодеградабельний

термопластичний полімерний матеріал, який відзначається хорошими міцністю і жорсткістю, достатньо високими теплофізичними властивостями. Однак ПЛА притаманні властивості, які обмежують його застосування в адитивних виробництвах, зокрема підвищена крихкість, низькі хімічна стійкість і стійкість до теплової деформації та міцність під час розривання [1]. Тому виникає потреба в модифікуванні ПЛА наповнювачами, пластифікаторами, компатибілізаторами для надання йому необхідних властивостей для конкретних виробів і застосувань [2–6].

Найпоширенішими технологіями 3D друку є лазерна стереолітографія (Laser Stereolithography, SLA), селективне лазерне спікання (Selective Laser Sintering, SLS), селективне лазерне плавлення (Selective Laser Melting, SLM) та моделювання методом пошарового наплавлення (Fusing Deposition Modeling, FDM).

Мета цієї роботи – проаналізувати адитивні методи виробництва деталей різноманітного призначення щодо особливостей перероблення біодеградабельних полілактидних матеріалів 3D друком за різними технологіями.

#### Особливості перероблення полілактидних матеріалів селективним лазерним спіканням

У цьому методі порошкоподібний матеріал наносять валковим механізмом на платформу.

Лазерний промінь вибірково сканує і спікає шар матеріалу відповідно до заданих характеристик моделі. Процес повторюється до повної побудови фізичної моделі. Не використаний матеріал стає механічною підтримкою для наступних шарів, а також може повторно використовуватись для виготовлення інших виробів. Процес доволі швидкий і дає змогу досягти кращої якості поверхні виробів. Недолік технології – обмежена швидкість спікання, а також можливість усадки або деформації друківаних виробів через нагрівання унаслідок лазерного випромінювання. Для SLS використовують широкий спектр матеріалів, таких як полімери, керамічні порошки, метали, скло [7].

Перероблення ПЛА селективним лазерним спіканням застосовують у медицині, зокрема, в тканинній інженерії, для якої потрібні імпланти із біосумісним і біодеградабельним пористим каркасом, який для клітин є тимчасовим шаблоном для прикріплення, розвитку та подальшого створення тканини.

Як біологічно деградабельний полімер природного походження використовують ПЛА для перероблення цим методом. Однак основна проблема – недостатня кількість промислових порошкоподібних марок полімеру. Часто порошки виробляють у малих кількостях розчинними методами, які неможливо використовувати

у більших масштабах. Другим недоліком лазерного спікання ПЛА для тканинної інженерії є вплив високих температур, що може мати два наслідки. По-перше, тепло, яке створює лазер, може погіршити властивості полімеру, зокрема через зміну молекулярної маси внаслідок деполімеризації. По-друге, у тканинній інженерії, як правило, додаються біоактивні білки. Однак такі біоактивні компоненти часто не витримують тепла, що виділяє лазер. Щоб уникнути цих проблем, введено модифіковану методологію лазерного спікання (поверхнево-селективне лазерне спікання). Ця технологія ґрунтується на двох модифікаціях. Перша модифікація – це використання діодного лазера з довжиною хвилі 0,97 мкм, а не звичайного CO<sub>2</sub> лазера, який зазвичай застосовують для лазерного спікання. Це ближнє інфрачервоне лазерне випромінювання не поглинається полілактидом. Другою модифікацією є додавання невеликої кількості (<0,1 % мас.) біосумісних карбонових мікрочастинок, рівномірно розподілених на поверхні полімерних частинок. Оскільки ці частинки є сильними поглиначами ближнього інфрачервоного лазерного випромінювання, відбувається плавлення лише поверхні полімерних частинок. Отже, біологічно активні молекули, що потрапили в кожен частинку, зберігають свою активність під час етапу оброблення.

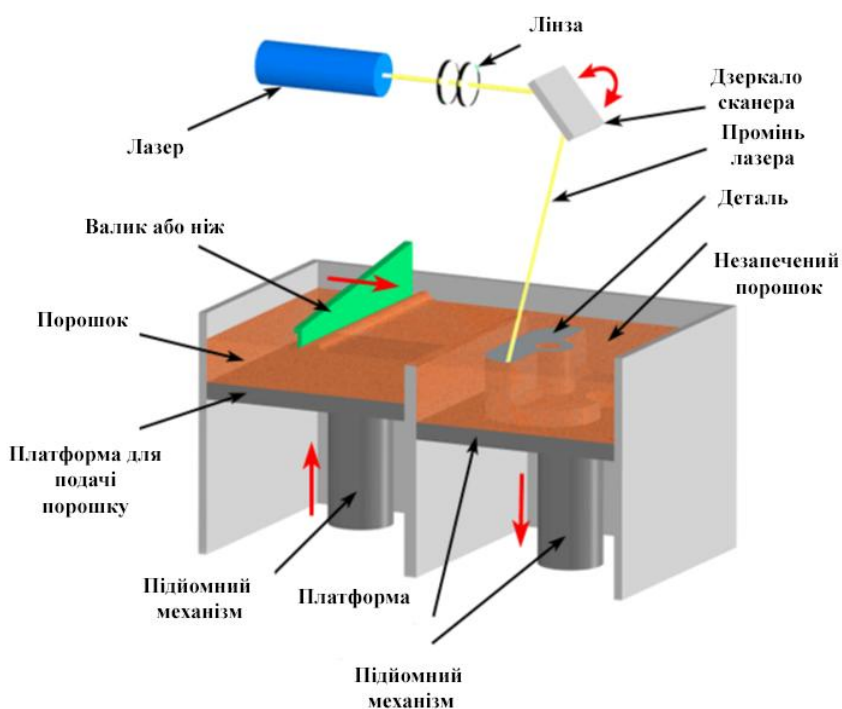


Рис. 1. Схематичне зображення процесу SLS

Підтвердженням концепції цього підходу є включення ферменту рибонуклеази А в частинки ПЛА. Однак, оскільки полімер частково плавиться, необхідно звертати особливу увагу на збереження достатньої біологічної активності за підвищених механічних властивостей отриманого матеріалу. Для конструкційних застосувань лазерне спікання ПЛА широко не використовують. Одна із проблем – відсутність порошків з достатньою сипкістю. Відомо, що ПЛА важко фрезерувати навіть у криогенному середовищі. Це автоматично призводить до відсутності достатньої сферичності порошкоподібних частинок і, отже, до недостатніх реологічних властивостей. Крім того, оскільки ПЛА зазвичай демонструє деяку холодну кристалізацію, нагрівання матеріалу до температури підкладки спричиняє липкість порошку, що унеможливорює нанесення бездефектного шару. Таку холодну кристалізацію можна усунути термообробленням порошку, але це потребує додаткового етапу оброблення перед його подаванням у 3D принтер.

Поряд із чистими ПЛА порошками також використовують композиційні матеріали. Досліджено вплив додавання наноглини до ПЛА на механічні характеристики деталей. Виявлено, що деталі з ПЛА можна виготовляти цим методом і що додавання наноглини підвищує модуль пружності виготовлених деталей. Однак отримані модулі пружності в діапазоні 100–700 МПа, що значно нижче, ніж модулі пружності матеріалів стандартних деталей, відлитих під тиском (близько 3000 МПа).

У SLS технології використовують також композити ПЛА – деревне борошно. Зокрема, відзначається технологічність отриманого матеріалу, встановлено температурні особливості його перероблення, а також фізико-механічні властивості та морфологію. Виявлено, що одержані на основі цієї композиції матеріали характеризуються меншими значеннями фізико-механічних властивостей порівняно із чистим ПЛА (табл. 1).

Таблиця 1

**Фізико-механічні властивості матеріалів полілактид – деревне борошно**

Вміст деревного борошна, % мас.	0	10	20	30	40
Густина матеріалу, г/см <sup>3</sup>	1,11	0,82	0,78	0,56	0,47
Міцність під час розривання, МПа	23,05	11,76	5,73	1,92	0,78
Модуль пружності, МПа	48,03	22,05	11,90	2,88	1,00

### Особливості перероблення полілактидних матеріалів стереолітографією

Стереолітографія – технологія, подібна до SLS. Однак замість порошкового матеріалу використовується матеріал у рідинній формі і процес супроводжується полімеризацією. Для полімеризації зазвичай застосовують ультрафіолетове випромінювання. Процес друку реалізується так: поки платформа занурена в прозорий резервуар із олігомером, лазерний промінь затверджує площу відповідно до заданого шаблону 3D моделі. Далі після формування шару платформа опускається або піднімається по осі Z, і процес повторюється для наступного шару. Основна перевага цієї технології – можливість друкувати вироби великих розмірів, із високою точністю друку, що залежить від розміру лазерного променя. Матеріал, який залишився після друку, можна використовувати повторно.

Недоліки технології – низька швидкість друку, яка залежить від руху лазерного променя, а також обмежена доступність олігомерів для фотополімеризації [8, 9], зокрема біодеградабельних.

Над розробленням біодеградабельних олігомерів для SLA друку багато працювали науковці. Зазвичай такі смоли створені на основі полі(пропіленфумарату), ε-капролактону або D,L-лактиду. Для інженерних тканин, таких як кістка, потрібні міцні та жорсткі біологічно розкладні матеріали. Аморфний полі (D, L-лактид) уже застосовували в пристроях для фіксації кісток у клінічних умовах та в каркасах, придатних для інженерії кісткової тканини. Використання ПЛА в SLA технології відкриває багато можливостей, оскільки можна приготувати різноманітні структури із різними механічними властивостями, можливостями висівання і культивування клітин. Для того, щоб обробляти ПЛА за допомогою SLA, використовують різні хімічні підходи.

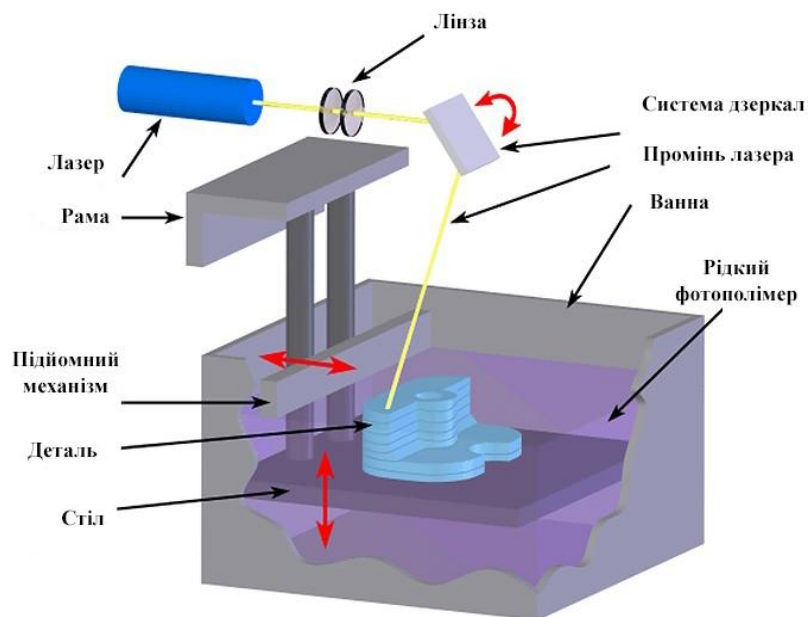
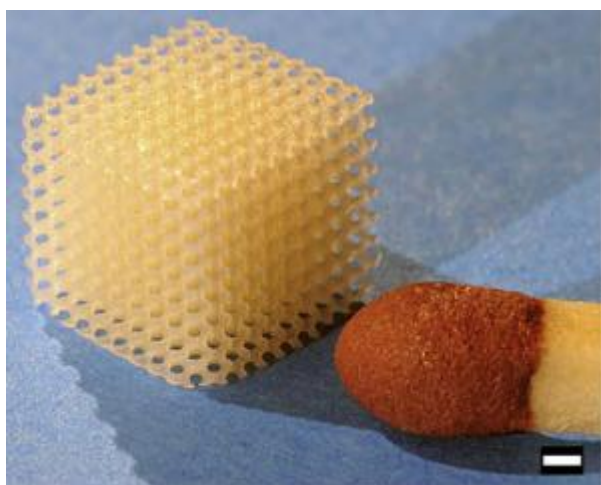


Рис. 2. Схематичне зображення процесу SLA

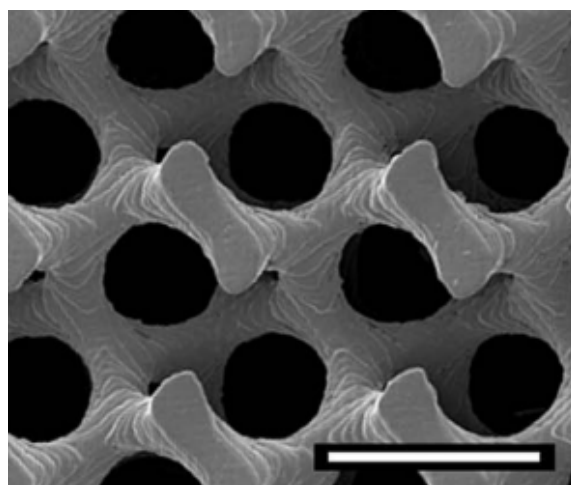
ПЛА структури можуть бути утворені фотоініційованою радикальною полімеризацією полілактидних олігомерів, які функціоналізовані ненасиченою групою, такою як метакрилатна, фумаратна або акрилатна. Однак, щоб зробити такі матеріали здатними до перероблення за допомогою SLA, потрібен розчинник для зниження в'язкості композиції, яка має бути нижчою за 5 Па·с. Часто використовують реакційноздатні розчинники, такі як метилметакрилат і N-вініл-2-піролідон. Проте введення цих розріджувачів призводить до утворення великої

кількості не здатного до біодеградації матеріалу. Цю проблему можна вирішити за допомогою неакційноздатних розріджувачів, таких як етиллактат.

Зокрема, за технологією SLA отримано пористі полілактидні конструкції без використання реактивних розчинників. Синтезували зірчасті полі (D, L-лактидні) олігомери з двома, трьома і шістьма плечами, функціоналізували їх за допомогою метакрилоїлхлориду та зшивали у присутності етиллактату як неактивного розчинника під дією випромінювання.



а



б

Рис. 3. Мережеві каркаси PDLLA із гіроїдною архітектурою, побудовані методом стереолітографії: а – фотографія; б – зображення СЕМ. Масштабна смуга – 500 мкм

Отримані структури були використані для регенерування кісткової тканини.

Поряд із хімічно модифікованими полілактидними смолами в стереолітографії також вико-

ристовують композиційні смоли з неорганічними наповнювачами. Розроблено композиційний матеріал із нанодисперсним гідроксіапатитом та досліджено властивості виробів на його основі (табл. 2).

Таблиця 2

**Фізико-механічні властивості виробів, отриманих методом SLA**

Вміст гідроксіапатиту, % мас	Модуль пружності, МПа	Міцність під час згинання, МПа	Деформація під час розривання, %
0	3100	66,0	3,5
5	4100	45,3	1,3
10	4800	42,0	1,5
20	5100	50,6	1,2

Результати, подані в табл. 2, показують, що додавання 20 мас. % нанодисперсного гідроксіапатиту до смоли PDLLA збільшує модуль пружності під час згинання із 3100 до 5100 МПа. Максимальна міцність на згин і деформація під час розривання зменшуються з 66,0 МПа і 3,5 %, відповідно до 50,6 МПа і 1,2 %. СЕМ дослідження цих матеріалів виявило відкриті частинки гідроксіапатиту на поверхні пор, що дає змогу штучній кістковій тканині взаємодіяти із біологічними клітинами.

**Особливості перероблення полілактидних матеріалів методом пошарового наплавлення**

Завдяки низькій вартості та можливості використання широкого спектра матеріалів FDM вважають найпоширенішою технологією адитивного виробництва. Під час друку полімерні термопластичні матеріали екструдуються за попередньо заданих параметрів через головку принтера і сплавляються на платформу, формуючи шар майбутнього виробу. У цьому процесі сировину використовують у формі нитки (філаменту) з діаметром 1,75 мм або 3 мм, що подається за допомогою сили тертя в екструдер, де розплавляється за заданої температури і наплавається через сопло на робочу поверхню. Під час друку механічну міцність і якість оброблення поверхні друківаних деталей можна контролювати зміною типу (властивостей) полімерних філаментів, а також параметрів друку 3D-принтера [10].

Основні переваги FDM друку: низька ціна принтерів, можливість застосовувати широкий спектр матеріалів, простота в користуванні, постоброблення не потребує великих затрат часу і зусиль, не використовуються токсичні матеріали, можна виготовляти повністю функціональні вироби [11].

Однак цій технології притаманні й деякі недоліки. Основна проблема, яка все ще не вирішена для всіх виробів, виготовлених за технологією FDM, пов'язана зі знизженими механічними властивостями деталей. Причина – утворення мікропор та локальних напружень, що відрізняє FDM від таких технологій, як лиття під тиском та пресування. Для деталей, отриманих за допомогою FDM, характерні також менша точність поверхні та низький опір навантаженню у вертикальному напрямку [10].

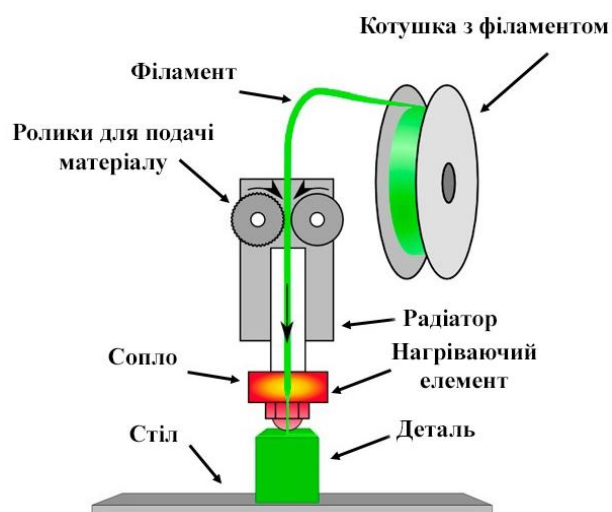


Рис. 4. Схема процесу FDM друку

Основні матеріали, які використовують для FDM технології: полілактид, полівініловий спирт, акрилонітрилбутадієнстирольний пластик, термопластичний поліуретан, поліетилентерефталат та аліфатичні поліаміди [12].

ПЛА для FDM технологій має низку переваг порівняно з іншими полімерами [13, 14]:

- екологічно чистий матеріал, одержуваний із природних відновлюваних ресурсів;
- біосумісність матеріалу, крім того, продукти розпаду не є токсичними, що уможливило застосування полілактиду в біомедичних цілях;
- низькі значення технологічної усадки.

Сьогодні ПЛА є одним із найпоширеніших матеріалів, які використовують у FDM друці.

Досліджено вплив способу формування виробу на фізико-механічні властивості, зокрема, отримано стандартні зразки для кожного напрямку

(горизонтально, збоку, вертикально). Результати наведено в табл. 3.

Дані тестування показали деякі відмінності між трьома різними напрямками друку. Це пов'язано передусім із тим, що напрям побудови зразка в різних площинах змінює кількість екструдованого філаменту, вирівняного із навантаженням, і це істотно впливає, передусім, на міцність під час розривання.

Одним зі способів підвищення експлуатаційних властивостей виробів з полілактиду, одержаних за FDM технологією, є додаткове термооброблення. Зокрема, термооброблення за 120 °С знімає внутрішні напруження, змінює кристалічність, видаляє δ-форму (дезорганізованішу кристалічну структуру) та покращує модуль пружності, особливо у зразках із великою товщиною шару.

Таблиця 3

#### Фізико-механічні властивості виробів, отриманих FDM друком

Орієнтування зразків	Міцність під час розривання, МПа	Деформація, мм/мм	Відносне видовження, %	Модуль пружності, МПа
Вертикальне	23,75	0,0195	1,95	2363
Бічне	52,40	0,0429	4,29	2415
Горизонтальне	57,58	0,0416	4,16	2571

Окрім властивостей матеріалу, на експлуатаційні властивості кінцевого виробу впливають і параметри FDM друку. До таких параметрів належать: температура сопла, швидкість потоку полімеру, щільність заповнення, шаблон заповнення, товщина шару, орієнтація моделі. Занадто висока температура може знизити в'язкість полімеру, зробивши розплав занадто рідким, що призведе до витікання великої кількості полімеру з головки під час друку і зниження точності розмірів, якщо ж температура занизька, шар не прилипатиме до попереднього. У разі повільного подавання філаменту на виробі можуть виникати невідповідності частинки і якість поверхні буде низькою, за високої швидкості подавання на межі розділу між сусідніми нитками виникне недостатня дифузія макромолекул ПЛА, яка призводить до гіршого міжфазного зчеплення і є основною причиною поганих механічних властивостей кінцевого друкованого виробу.

Незважаючи на всі переваги полілактиду для FDM друку, йому притаманні недоліки, що обмежують його широке використання в промислових цілях. До таких недоліків належать: низька міцність розплаву порівняно з іншими полімерами (такими як АБС, ПК), висока крихкість, погана термостабільність та низькі тепло- і електропровідність [15]. Також полілактид є гідрофобним матеріалом зі статичним кутом контакту з водою приблизно 80°. Це призводить до низької спорідненості його і клітин у біомедичних застосуваннях та іноді спричиняє запальну реакцію із навколишніми тканинами за прямого контакту. Можлива і низька швидкість деградації, що також вважають важливим критерієм для біомедичних застосувань [16, 17]. ПЛА руйнується внаслідок гідролізу основних естерних груп і швидкість його розпаду залежить від таких чинників, як кристалічність, молекулярна маса, розподіл молекулярної маси, морфологія, швидкість дифузії води тощо [18].

Для покращення характеристик ПЛА застосовують різні модифікатори (компатибілізатори, полімери, пластифікатори, наповнювачі). Одержані багатофункціональні полімерні композити із покращеними механічними, електричними, оптичними, тепловими або магнітними властивостями і широким використанням полілактидних матеріалів у FDM технологіях [19].

Зауважимо, що, оскільки полімери як сировину для 3D принтера використовують у вигляді філаменту, найдоцільніший метод виготовлення композитів на основі полілактиду

полягає в екструзійному змішуванні розплаву за допомогою одношнекових або двошнекових екструдерів.

Під час формування композиту ПЛА із безперервними волокнами можна також використовувати модифікований екструдер для 3D принтера методом пошарового наплавлення. Такий екструдер має два виходи: один для введення полімеру ниткоподібної форми з діаметром 1,75 мм, другий отвір для волокна. Така конструкція дає можливість одночасного друку волокон і розплавленого полімеру [20].

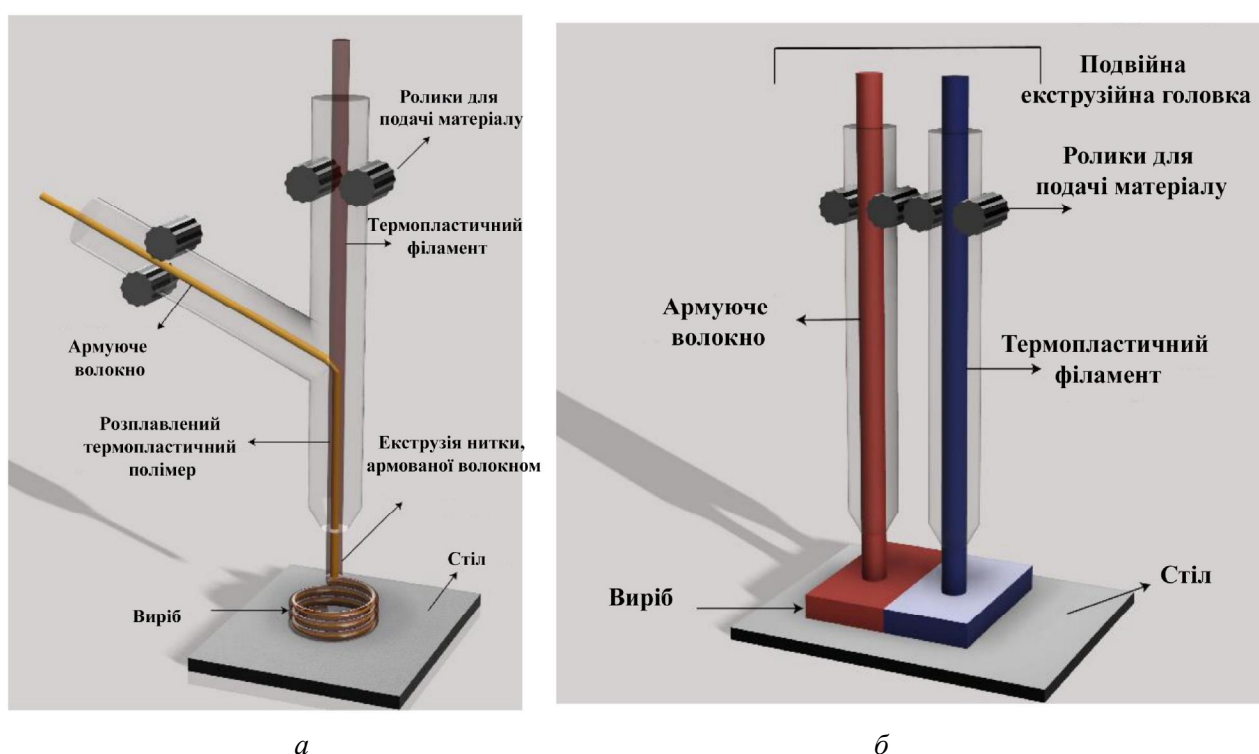


Рис. 5. Коекструзія (а) та подвійна екструзія ПЛА з неперервними волокнами (б)

Під час утворення композиту важливу роль відіграють склад суміші, а також такі умови оброблення, як час змішування, температура.

Серед додатків до полілактиду в FDM технологіях найширше використовуються целюлоза, частинки металів, неорганічні наповнювачі, вуглецеві наповнювачі тощо.

*Матеріали на основі целюлози.* Целюлоза є найпоширенішим природним полімером та вважається найпридатнішим наповнювачем різних полімерів як з екологічних, так і з економічних міркувань. Досліджено вплив 1, 2, 5 і 10 % композитів ПЛА/целюлоза. Результати показали, що

найкращих показників міцності досягнуто із 1 % вмістом целюлози. Міцність зразків під час розривання було збільшено на 18 %, модуль пружності під час розтягування – на 50 % порівняно з чистим ПЛА (табл. 4).

Також спостерігалось істотне підвищення ступеня кристалічності. За більшого вмісту целюлози механічні характеристики знижуються. Гідрофобність полілактиду ускладнює рівномірну дисперсію частинок целюлози в матриці, однак цю проблему можна вирішити попередньою модифікацією поверхні целюлозних частинок.

Таблиця 4

**Міцнісні властивості композитів  
ПЛА – целюлоза**

Вміст целюлози, мас. %	Модуль пружності, МПа	Міцність під час розривання, МПа	Відносне видовження, %
0	3030	51,39	8,7
1	4550	61,07	2,87
2	3670	56,32	3,24
5	3100	47,87	4,43

Целюлозу можна додавати до ПЛА у вигляді деревного волокна. Спостерігаються покращені механічні властивості композиту порівняно із чистим ПЛА. Додавання 15 % перероблених деревних волокон забезпечує збільшення модуля пружності на 18 %. За додавання 2,5 % волокна спостерігалось збільшення міцності під час розтягування на 9 %. Також порівняно з чистим ПЛА композит має кращу теплопровідність [21].

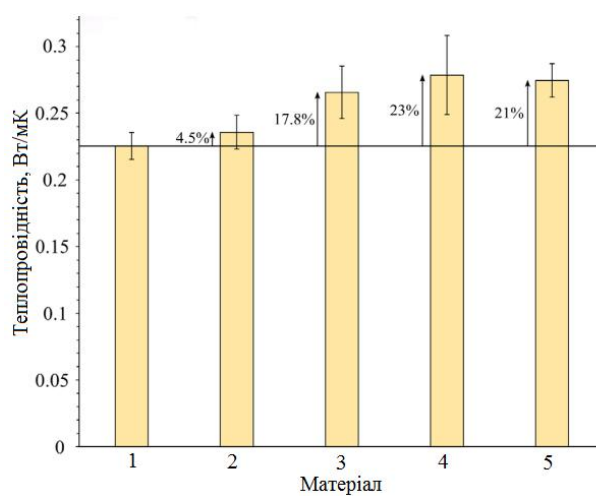
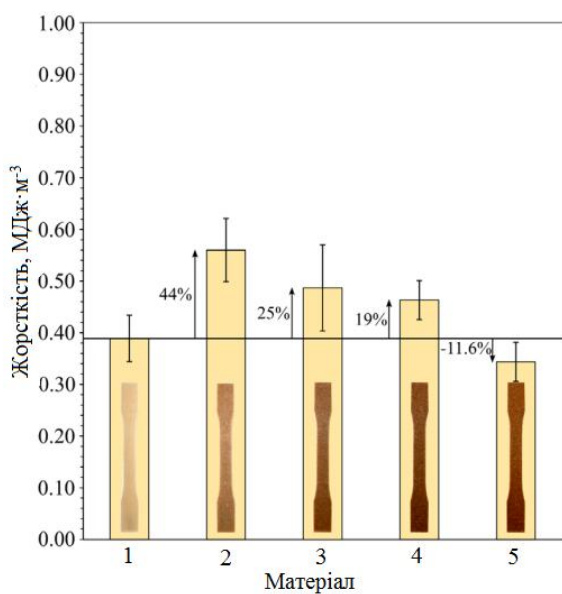
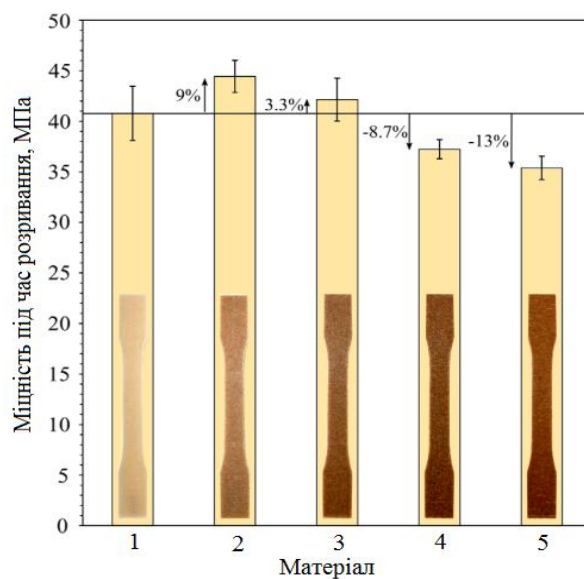
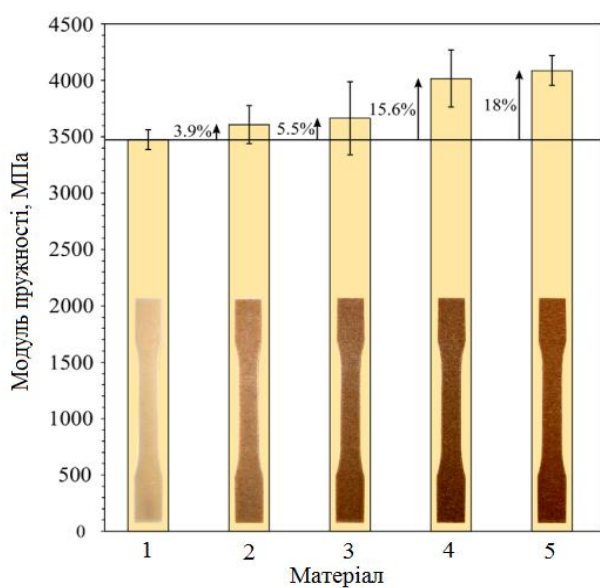


Рис. 6. Вплив деревних волокон на властивості ПЛА композитів:  
а – модуль пружності; б – міцність під час розривання; в – жорсткість;  
г – теплопровідність. Вміст волокна, % мас.: 1 – 0; 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15



Целюлозу у вигляді лігноцелюлозних наповнювачів вводили до складу нанокompозитів ПЛА/графенові нанопластинки за допомогою змішування в одношнековому екструдері. Морфологічний аналіз показав, що обидва наповнювачі були добре дисперговані в ПЛА-матриці. Результати механічних досліджень свідчать про збільшення жорсткості до 55 %, деформації під час розтягування до 35 % та міцності під час розривання до 48 %. Тести на деградацію виявили, що за коригування співвідношення графенових нанопластинок до лігноцелюлозних наповнювачів можливе моделювання кінетики розпаду цих матеріалів, значення втрати маси яких коливаються від 1 % до 8 % і від 30 % до 70 % після 900-годинного занурення в нейтральне та лужне середовища відповідно [22].

Під час використання композитів ПЛА/наповнювачів целюлози в 3D друці спостерігалось покращення механічних властивостей виробів. Зокрема, міцність зросла на 49 %, модуль Юнга на 41 % порівняно з чистим ПЛА. У разі додавання 1 % целюлози міцність та модуль Юнга збільшилися на 84 % та 63 % відповідно. Ведення целюлози до ПЛА істотно зменшило наявність порожнин та полегшило нуклеацію і кристалізацію, що привело до збільшення кристалічності матриці [23].

*Композити на основі металів.* Також були досліджені композити на основі металів через їх підвищену міцність та бактерицидність. Додавання різних металів, зокрема срібла, алюмінію, міді та магнію, підвищило механічні та антибактеріальні властивості.

Додавання магнію до матриць ПЛА може покращити механічні властивості. Для кращого прилипання частинок магнію до гранул полілактиду на етапі підготовки сировини додавали вітамін Е. За допомогою цього композиту 3D друком було виготовлено гвинти для імплантів. Додавання магнію також збільшує швидкість деградації ПЛА [24].

Срібні нанотрубки додавали до полілактидної матриці для покращення антибактеріальних властивостей виробів. Встановлено, що отримані композити мали високі антибактеріальні властивості проти *Staphylococcus aureus* та *Escherichia coli*. Також було виявлено, що срібні нанотрубки дещо затримували деградацію

та підвищували кристалічність полімерної матриці [25].

Додавання волокон алюмінію до полілактиду підвищує теплостійкість композиту. Спостерігалось зменшення міцності під час розривання та модуля Юнга порівняно із чистим ПЛА, однак волокна алюмінію збільшили значення відносного видовження матриці ПЛА.

*Додатки на основі неперервних волокон.* Армвання матриці ПЛА вуглецевими волокнами підвищує міцність виробів під час згинання, зокрема за вмісту 27 %, збільшує міцність композиту на згин до 335 МПа та модуль згину до 30 ГПа. Однак для ефективного формування композиційного матеріалу та просочення волокна в матрицю ПЛА необхідна температура у межах 200–230 °С. Покращені механічні властивості композитів ПЛА/вуглецеве волокно роблять перспективним використання 3D виробів у галузі авіації та аерокосмічної промисловості [26].

Скловолокно – це одне широко використовуване промислове безперервне волокно. Виявлено, що додавання 5 мас. % переробленого скловолокна у друкованих FDM матеріалах збільшило модуль пружності на 16 % та міцність на 10 % порівняно з чистим ПЛА. Модуль Юнга також збільшився на 8 %, до 3,35 ГПа [27].

*Композити на основі вуглецю.* Наповнювачі на основі вуглецю додають до ПЛА для підвищення теплопровідності/електропровідності та механічних властивостей. Найпоширеніші додатки на основі вуглецю – вуглецеві нанотрубки (ВНТ), багатостінкові вуглецеві нанотрубки (БСВНТ) та нанопластинки графену (НПГ) [28].

Введення вуглецевих нанотрубок у будь-якій концентрації знижує температуру плавлення ПЛА та гальмує кристалізацію, що негативно впливає на процес FDM друку. Хоча ВНТ можуть перешкоджати друку, додавання лише 6 мас. % ВНТ підвищило міцність під час розривання ПЛА/ВНТ на 64 % та міцність на згин на 29 % [29]. Виявлено, що збільшення вмісту завантаження ВНТ у композитах ВНТ/ПЛА підвищує ступінь кристалічності, що спричинено наявністю дефектів на поверхні ВНТ. Додавання 3 мас. % ВНТ підвищило питомий опір до  $10^5$  Ом/м<sup>2</sup>, а це свідчить про те, що опір цих друкованих матеріалів подібний до опору тіла людини. Цей композит можна використовувати як термостійкий інженерний пластик [30].

Багатостінкові вуглецеві нанотрубки та на-нопластинки графену також покращують меха-нічні властивості ПЛА композитів. Під час дослідження вмісту від 1,5 % до 12 % найкращі показники механічних властивостей спостеріга-лися у разі додавання 6 мас. % БСВНТ та НПГ. Порівняно з чистим ПЛА, випробувані нанокон-полімери продемонстрували збільшення еластич-ності на 20–50 % та твердості на 30–50 % внаслідок хорошої дисперсності НПГ та БСВНТ [31]. Додатки на основі вуглецю дають змогу друкувати електропровідні деталі. Для досяг-нення електропровідності наноккомпозит повинен пройти поріг перколяції, тобто перехід між ізоляційним та провідним матеріалом, зберіга-ючи параметри для 3D друку. Важливо, що всі зразки, які перевищують загальну концентрацію одного наповнювача або двох наповнювачів на 3 мас. %, проходять поріг перколяції, забезпечу-ючи електропровідність [32].

Крім перелічених вище матеріалів, до полілактиду можуть бути введені інші додатки, такі як глина, діоксид кремнію, інші полімери та матеріали.

Наноглина була додана до ПЛА для виз-начення впливу температури на властивості 3D друкованих зразків. Встановлено збільшення модуля пружності зразків. Наноглина також діяла як нуклеаційний агент та підвищила термоста-більність композиту. Виявлено, що вища темпе-ратура друку збільшила крихкість деталей. Також температура впливала на рівень прозорості зразків. За вищої температури поверхня зразків стає менш шорсткою і прозорішою [33].

Кремній – це один матеріал, який, зва-жаючи на його низьку вартість та хороші меха-нічні властивості, можна вводити до складу полімерних матриць для покращення власти-востей. Порошкоподібний  $\text{SiO}_2$  з вмістом від 0,5 % до 4 % додавали до матриці ПЛА для покращення механічних властивостей. Найкращі по-казники міцності спостерігалися за 1 % вмісту наповнювача. Зі збільшенням вмісту механічні властивості зменшувалися, однак за 4 % зразки були здатні протидіяти бактеріям *S. Aureus* [34].

Полі(бутилен-адипат-ко-терефталат) (ПБАТ) є біологічно розкладним кополімером, що

характеризується механічними властивостями та термічною стабільністю. ПБАТ додають до ПЛА для підвищення пластичності суміші. Дода-вання нанотальку до суміші ПЛА/ПБАТ сприяло збільшенню в'язкості, температури кристалізації та ступеня кристалічності композиту, а коефі-цієнт об'ємного розширення зменшувався, що забезпечувало покращення шорсткості поверхні та збільшення відносного видовження. Також композит ПЛА/ПБАТ/нанотальк давав можли-вість друкувати вироби з кутом  $75^\circ$  без необ-хідності створення підтримок. Оптимальний вміст ПБАТ у композиті 10–30 %, а вміст тальку 1–10 % [35].

Розроблено [36] полілактидні композити для 3D друку методом FDM, матеріали для 3D друку одержували екструзійним методом. Полі-лактидні композити містять неорганічні напов-нювачі різної природи, зокрема тальк [37] як нуклеатор кристалізації ПЛА, кальцію фосфати [38] з метою одержання матеріалів для регене-рації кісткових тканин, а також крейду як про-мисловий інертний наповнювач. Отримані ком-позити відзначаються підвищеними експлуата-ційними і технологічними властивостями [39]. Отримано також крохмальвмісні матеріали на основі полілактиду, модифіковані епоксидо-ваною соєвою оливою (рис. 7, 8), які практично застосовуються у пакувальній індустрії.

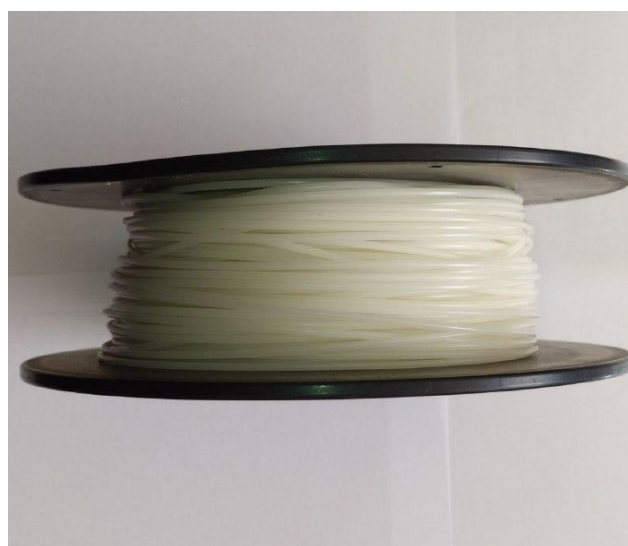


Рис. 7. Філамент на основі композиту ПЛА – крохмаль – крейда – епоксидована соєва олива діаметром 1,75 мм

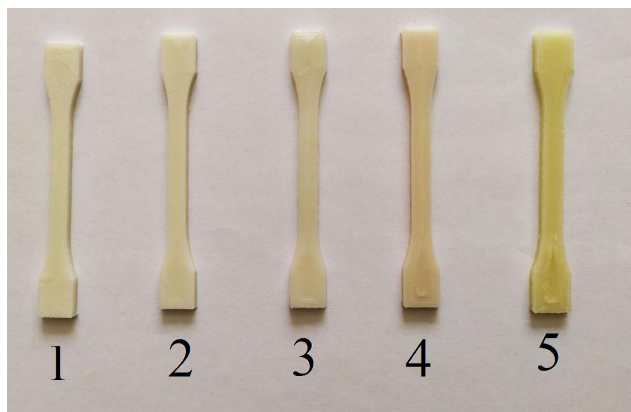


Рис. 8. Зразки, отримані 3D FDM друком на основі полілактидних композитів різного складу.

Склад композитів, мас. %: 1 – ПЛА-90, крейда – 10; 2 – ПЛА-94, ЕСО – 1, крейда – 5; 3 – ПЛА-85, ЕСО – 10, крейда – 5; 4 – ПЛА-77, ЕСО – 6, крейда – 6, крохмаль – 11; 5 – ПЛА-75, ЕСО – 10, крейда – 5, крохмаль – 10

Зауважимо, що технологія 3D друку поки що на початковому етапі розвитку, особливо в великотоннажному виробництві, але її перспективи дуже широкі, зокрема для виготовлення екотари. Наприклад, 3D друк широко використовують під час виготовлення дизайнерського й авторського пакування подарунків, для створення сувенірної продукції чи деталей інтер'єру. Проте найширше використовують 3D друк сьогодні у проектуванні, зокрема в процесах розроблення нових виробів, продуктів із пластику й обладнання для його перероблення. Також одне із провідних використань полілактидних 3D матеріалів – створення імплантатів для регенерації пошкоджених тканин і органів людини. Перспектива технології для біодеградабельних екополімерів і матеріалів на їх основі полягає у можливості попереднього дослідження кожного конкретного біоматеріалу на можливість його використання для виготовлення того чи іншого продукту через стадію 3D друку, що істотно зменшує витрати і час на впровадження нових технологій.

### Висновки

Розглянуто і проаналізовано основні способи перероблення полілактидних композитів методами 3D друку, зокрема, лазерним селективним спіканням, лазерною стереолітографією та методом пошарового наплавлення.

Виявлено, що використання полілактиду для одержання виробів 3D друком характеризується низкою технологічних складностей, вирішення яких – актуальне завдання хімії і технології полімерних і композиційних матеріалів. Зокрема, основний напрям розробок – створення композиційних матеріалів на основі полілактиду. Обґрунтовано використання таких додатків до полілактиду, як целюлоза, неорганічні наповнювачі, вуглецеві наповнювачі, біополімери та пластифікатори, для спрямованого впливу на властивості матеріалів і розширення сфер їх використання.

### References

1. Lopes, M. S., Jardini, A. L., Filho, R. M. (2012). Poly(lactic acid) production for tissue engineering Applications, *Procedia Eng.*, 42, 1402–1413.
2. Syed, A. M. Tofail, Elias P. Koumoulos, Amit Bandyopadhyay, Susmita Bose, Lisa O'Donoghue, Costas Charitidis (2018). Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities, *Materials Today*, 21 (1), 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.matod.2017.07.001>.
3. Bozkurt Yahya, Karayel Elif (2021). 3D printing technology; methods, biomedical applications, future opportunities and trends. *Journal of Materials Research and Technology*, 14, 1430–1450. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.050>.
4. Tuan, D. Ngo, Kashani, A., Imbalzano G., Kate, T. Q. Nguyen, D. H. (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>.
5. Gokuldoss, P. K.; Kolla, S.; Eckert, J. (2017). Additive Manufacturing Processes: Selective Laser Melting, Electron Beam Melting and Binder Jetting – Selection Guidelines. *Materials* 10(6), 672. <https://doi.org/10.3390/ma10060672>.
6. Shahrubudin, N., Lee, T. C., Ramlan, R. (2019). An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications, *Procedia Manufacturing*, 35, 1286–1296. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.089>.
7. Riya Singh, Akash Gupta, Ojestez Tripathi, Sashank Srivastava, Bharat Singh, Ankita Awasthi, S. K. Rajput, Pankaj Sonia, Piyush Singhal, Kuldeep K. Saxena (2020). Powder bed fusion process in additive manufacturing: An overview, *Materials Today: Proceedings*, 26(2), 3058–3070. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.635>.
8. Pagac, M.; Hajnys, J.; Ma, Q.-P.; Jancar, L.; Jansa, J.; Stefek, P.; Mesicek, J. (2021). A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications,

Challenges, and Future Trends of 3D Printing. *Polymers* 13, 598. <https://doi.org/10.3390/polym13040598>.

10. Haoyuan Quan, Ting Zhang, Hang Xu, Shen Luo, Jun Nie, Xiaoqun Zhu (2020) Photo-curing 3D printing technique and its challenges. *Bioactive Materials*, 5(1), 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.12.003>.

11. Tuan Noraihan Azila Tuan Rahim, Abdul Manaf Abdullah & Hazizan Md Akil (2019) Recent Developments in Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing of Polymers and Their Composites. *Polymer Reviews*, 59:4, 589–624. DOI: 10.1080/15583724.2019.1597883.

12. Mazurchevici, A. D.; Nedelcu, D.; Popa, R. (2020). Additive manufacturing of composite materials by FDM technology: A review. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 27, 179–192. <http://op.niscair.res.in/index.php/IJEMS/article/view/45920>

13. Vithani, K., Goyanes, A., Jannin, V. et al. (2019). An Overview of 3D Printing Technologies for Soft Materials and Potential Opportunities for Lipid-based Drug Delivery Systems. *Pharm Res.*, 36, 4. <https://doi.org/10.1007/s11095-018-2531-1>.

14. Vithani, K., Goyanes, A., Jannin, V. (2019). An Overview of 3D Printing Technologies for Soft Materials and Potential Opportunities for Lipid-based Drug Delivery Systems. *Pharm Res.*, 36, 4. <https://doi.org/10.1007/s11095-018-2531-1>

15. Garlotta, D. A (2001). Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>.

16. Madhavan Nampoothiri K., Nimisha Rajendran Nair, Rojan Pappy John (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101(22), 8493–8501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>.

17. Baran, Eda Hazal, and H. Yildirim Erbil (2019). Surface modification of 3D printed PLA objects by fused deposition modeling: a review. *Colloids and interfaces*, 3.2, 43.

18. Rahul M. Rasal, Amol V. Janorkar, Douglas E. Hirt (2010). Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 338–356. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>.

19. Groenendyk, M.; Gallant, R. (2013). 3D printing and scanning at the Dalhousie University Libraries: A pilot project. *Libr. Hi Tech.*, 31, 34–41.

20. M. Heidari-Rarani, M. Rafiiee-Afarani, A. M. Zahedi (2019). Mechanical characterization of FDM 3D printing of continuous carbon fiber reinforced PLA composites, *Composites Part B: Engineering*, 175, 107–147. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107147>.

21. Estakhrianhaghghi, E. (2020). 3D-Printed Wood-Fiber Reinforced Architected Cellular Composites. *Adv. Eng. Mater.*, 20, 2000565.

22. Scaffaro, R. (2020). Lignocellulosic fillers and graphene nanoplatelets as hybrid reinforcement for polylactic acid: Effect on mechanical properties and degradability. *Compos. Sci. Technol.*, 190, 108008.

23. Ambone, T.; Torris, A.; Shanmuganathan, K. (2020). Enhancing the mechanical properties of 3D printed polylactic acid using nanocellulose. *Polym. Eng. Sci.*, 60, 1842–1855.

24. 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, 719. <https://doi.org/10.3390/ma12050719>.

25. Ipek Bayraktar, Doga Doganay, Sahin Coskun, Cevdet Kaynak, Gulcin Akca, Husnu Emrah Unalan (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>.

26. Tian, X. (2016). Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 88, 198–205.

27. Rahimizadeh, A. (2019). Recycling of fiberglass wind turbine blades into reinforced filaments for use in Additive Manufacturing. *Compos. Part B Eng.*, 175, 107101.

28. Spinelli, G. (2018). Morphological, Rheological and Electromagnetic Properties of Nanocarbon/Poly(lactic) Acid for 3D Printing: Solution Blending vs. Melt Mixing. *Materials*, 11, 2256.

29. Yang, L. (2019). Effects of carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electrical properties of PLA/CNT printed parts in the FDM process. *Synth. Met.*, 253, 122–130.

30. Zhou, X. (2021). Additive manufacturing of CNTs/PLA composites and the correlation between microstructure and functional properties. *J. Mater. Sci. Technol.*, 60, 27–34.

31. Batakliiev, T. (2019). Nanoindentation analysis of 3D printed poly (lactic acid)-based composites reinforced with graphene and multiwall carbon nanotubes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 136, 47260.

32. Ivanov, E. (2019). PLA/Graphene/MWCNT composites with improved electrical and thermal properties suitable for FDM 3D printing applications. *Appl. Sci.*, 9, 1209.

33. 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, 1947. <https://doi.org/10.3390/ma11101947>.

34. Vidakis, N.; Petousis, M.; Velidakis, E.; Mountakis, N.; Tzounis, L.; Liebscher, M.;

Grammatikos, S. A. (2021) Enhanced Mechanical, Thermal and Antimicrobial Properties of Additively Manufactured Polylactic Acid with Optimized Nano Silica Content. *Nanomaterials*, 11,1012. <https://doi.org/10.3390/nano11041012>.

35. Wattanachai Prasong, Paritat Muanchan, Akira Ishigami, Supaphorn Thumsorn, Takashi Kurose, Hiroshi Ito (2020). Properties of 3D Printable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends and Nano Talc Composites. *Journal of Nanomaterials*, vol. 2020, 16. <https://doi.org/10.1155/2020/8040517>.

36. Levyts'kyy, V. Ye., Masyuk, A. S., Katruk, D. S., Boyko, M. V. (2021). Tekhnolohichni osoblyvosti oderzhannya ekstruziynykh vyrobiv z polilaktydu. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 4, 179. <https://doi.org/10.23939/ctas2021.02.179>.

37. Masyuk, A. S., Levytskyi, V. E., Kysil, K. V., Bilyi, L. M., Humenetskyi, T. V. (2021). Influence of Calcium Phosphates on the Morphology and Properties of Polylactide Composites. *Materials Science*. 56(3), 870. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00506-5>

38. Masyuk, A. S., Kysil, Kh. V., Katruk, D. S., Skorokhoda, V. I., Bilyi, L. M. & Humenetskyi, T. V. (2020). Elastoplastic Properties of Polylactide Composites with Finely Divided Fillers. *Materials Science*. 56 (4), 319. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00432-y>.

39. Levytskyi, V., Katruk, D., Masyuk, A., Kysil, Kh., Bratychak, M. Jr., Chopyk, N. (2021). Resistance of Polylactide Materials to Water Mediums of the Various Natures. *Chemistry&Chemical Technology*. 15, 191. <https://doi.org/10.23939/chcht15.02.191>

**V. Ye. Levytskyi, A. S. Masyuk, D. I. Kechur, B. I. Kulish, B. P. Taranenko**

Lviv Polytechnic National University,  
Department of Chemical Technology of Plastics Processing

#### **FEATURES OF PROCESSING OF POLYLACTIDE COMPOSITES WITH USE IN 3D PRINTING. REVIEW**

**The most common additive methods of processing polylactide materials are analyzed. Attention is paid to the features of methods of selective laser sintering, stereolithography and modeling by layer surfacing, as well as the advantages and disadvantages of using biodegradable materials, including polylactide. Approaches to the development of composite materials based on polylactide with additives of different nature and their technological and operational characteristics are substantiated.**

**Key words: polylactide; 3D printing; additive production; biodegradable composites.**