Специализированный учебно-научный центр – Университетский лицей

ФГАОУ ВО "Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова"

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ 3D ПЕЧАТИ

Выполнил: ученик 10 класса

Охлопков А.Ф

Горохов А.С

Чибыев А.К

Научный руководитель:

Ведущий инженер УНТЛ

«Технологии полимерных нанокомпозитов»

Северо-Восточного федерального

университета им. М. К. Аммосова

Тимофеева Нина Федоровна

Наставник: студент 4 курса

химического отделения ИЕН СВФУ

Тобонова Татьяна Иннокентьевна

2023

**Введение**

Аддитивные технологии в данное время повсюду используются в медицине для создания протезов и имплантов, макетов органов и тканей. Под аддитивными технологиями понимают процесс создания трехмерных изделий, что осуществляется непосредственно из цифровой 3D-модели. Особенностью создания изделия при помощи аддитивных технологий является послойное нанесение материала. Как и в любой сфере, у аддитивных технологий есть свои преимущества и недостатки. Среди преимуществ можно указать возможность получения изделий любой формы. Также экономия времени на создание детали, аддитивные технологии позволяют изготовить детали любой формы, даже если альтернативными путями это осуществить на данное время не представляется возможным.

Полилактид – биосовместимый, термопластичный алифатический полиэфир, является одним из представителей биоразлагаемых полимерных материалов, используемых в технологии 3D-печати. Отличием алифатических полиэфиров на основе полилактида от синтетических полимеров является относительное быстрое разложение (от нескольких месяцев до нескольких лет) распадаются на простые химические соединения. Однако материалы из биополимеров не обладают таким широким спектром свойств, как изделия из синтетических полимеров, поэтому не способны в полной мере их заменить.

**Актуальность работы**

На данный момент для лечения переломов используют титановые импланты, которые по окончании лечения необходимо извлекать. Разработка биосовместимых и биоразлагаемых штифтов для трубчатых костей избавит пациентов от дополнительных операций, и позволит применять более атравматичные способы лечения переломов, особенно детских, где существует высокий риск повреждения эпифиза, что может привести к остановке развития кости, и, соответственно, к остановке развития поврежденной конечности.

**Целью работы** является исследование физико-механических свойств полилактида и выявление оптимального режима 3D печати объектов на основе ПЛА.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

* Освоить технологию получения филаментов на основе ПЛА;
* Исследовать термодинамические, механические и структурные свойства полилактида;
* Выявить оптимальный режим 3D-печати объектов на основе ПЛА.

**Глава 1. Литературный обзор**

* **Характеристика полилактида**

Полилактид – это биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный, компостируемый алифатический сложный полиэфир, мономером которого является молочная кислота. Полилактид относится к разрушаемым полимерам, для него характерны высокие скорости разрушения в биологических средах. Полилактид кристаллизующийся полимер. Он имеет высокую степень кристалличности (около 40–45%), плотность 1.2-1.3 г/см3, температура стеклования составляет 45-60 о С, и температура плавления 150-170 о С [1]. Данные параметры зависят от производителя, марки полилактида.

По сравнению с другими биополимерами, ПЛА имеет многочисленные преимущества, включая:

* Способность к биоразложению: помимо того, что ПЛА получают из возобновляемых ресурсов (например, кукурузы, пшеницы, свеклы или риса), ПЛА подвергается вторичной переработке и компостированию;
* Биосовместимость – наиболее привлекательный аспект ПЛА, особенно в отношении биомедицинских материалов;
* Технологичность – ПЛА имеет более высокую технологичность по сравнению с другими биополимерами такими, как полигидроксиалканоаты (ПГА), полиэтилен гликоль (ПЭГ) и поликапролактон (ПКЛ)
* Энергосбережение – ПЛА требует на 22–25% меньше энергии при производстве, чем полимеры, получаемые из нефти [2].

Полилактид может перерабатываться такими же способами, как и синтетические полимеры (методом литья, прессованием пленок, выдувными пресс-формами, термоформованием, получением волокон).

Несмотря на вышеперечисленные преимущества, ПЛА имеет некоторые недостатки:

1. Низкое относительное удлинение, т. к. ПЛА хрупкий материал, с менее чем 10% удлинением при разрыве, хотя по прочности и модулю упругости сравним с полиэтилентерефталатом (ПЭФТ);

2. Низкая скорость деградации в почве – ПЛА разрушается путем гидролиза сложноэфирных групп, и деградация зависит от степени кристалличности, морфологии, молекулярной массы и других факторов;

3. Недостаток реакционных групп – ПЛА химически инертный, поэтому он сложно подвергается модификации;

4. Гидрофобность – ПЛА относительно гидрофобный материал.

Также ПЛА свойственна термоокислительная деструкция, которая начинается при 210–230 о С. В воде и водных растворах щелочей и кислот ПЛА медленно гидролизуется до молочной кислоты [3].

* **Методы и условия переработки**

Полилактид, как и другие термопласты, может легко перерабатываться традиционными методами, как литье под давлением, экструзия пленок и филаментов, раздувное формование, термоформование и.т.д.

Экструзия полилактида

Полимолочная кислота может перерабатываться на стандартных экструдерах. Экструдеры должны оснащаться шнеками общего назначения со следующими параметрами:

— соотношение L/D от 24:1 до 30:1;  
— коэффициент сжатия от 2:1 до 3:1;  
— температура расплава: 210 °C;  
— зона питания: 180 °C;  
— зона уплотнения (зона пластикации): 190 °C;  
— зона нагнетания (зона дозирования): 200 °C;  
— фильера (экструзионная головка): 190 °C.

Для предотвращения прилипания материала к основанию шнека в зоне подачи материала в шнеке необходимо предусмотреть систему охлаждения. Рекомендуется также использовать материальные цилиндры с гладкой поверхностью. Такие специальные марки подходят только для соэкструзионных процессов, в частности для получения термосвариваемых слоев. Этот полилактид не рекомендуется использовать для получения однослойных пленок [4].

* **Применение полилактида**

Полилактид применяется в различных отраслях промышленности. В частности, применяется для производства экологически чистой биоразлагаемой упаковки, одноразовой посуды, средств личной гигиены.

Биоразлагаемые пакеты из полилактида используются в крупных известных сетях. Наиболее активное применение полилактид нашел в медицине ввиду своей хорошей биосовместимости, а также для производства хирургических нитей и шрифтов, в системах доставки лекарств.

Полимер допущен для использования при производстве упаковки, контактирующей с пищевыми продуктами.

Полимолочная кислота одобрена Управлением по контролю за продуктами и лекарствами США (FDA) для использования в качестве материала, который может контактировать с пищевыми продуктами. Он может использоваться в качестве материала для получения упаковки для продуктов с небольшим сроком хранения, например, фруктов и овощей.

Обычно полилактиды используются для получения контейнеров, питьевых стаканчиков, стаканчиков для мороженого и салатов, оберточной пленки и блистерной упаковки. Полимолочная кислота является хорошо биосовместимой пластмассой, которая может использоваться в сфере медицины.

Благодаря своей биосовместимости и биоразлагаемости полилактид находит широкое применение в сфере медицины. Так, из этого материала могут получаться компоненты для регенерации тканей, системы доставки препаратов или покрывные мембраны, а также различные биоабсорбируемые медицинские имплантаты, пластины, сетки, и шовные материалы.

Методы, используемые для массового производства ПЛА, хорошо известные технологии производства полимеров (например, экструзия, литье под давлением, выдувное формование, термоформование, вспенивание и прядение). Поэтому, ПЛА нашел свое применение в производстве таких товаров, как волокно, текстиль, упаковка, сервисное оборудование и контейнеры с помощью установленных технологий обработки [5].

**Глава 2. Экспериментальная часть**

**2.1. Объект исследования**

Объектом исследования является полилактид марки 4043D «Nature Works» (США). Агрегатное состояние полимера – гранулы белого цвета, плотность – 1,238 г/см3, температура плавления 175-180°С. Полилактид (PLA) представляет собой биоразлагаемый полимер из класса алифатических полиэфиров, который является альтернативой полимеров, полученных из нефтепродуктов.

**2.2. Технология переработки полилактида**

Подготовка полилактида

Гранулы ПЛА марки 4043D «Nature Works» перед использованием подвергли к сушке с помощью сушильной печи «ЭКРОС» ES-4610 в течение 4 часов при температуре 80 о С, для удаления влаги, высушенный ПЛА хранят в эксикаторе. Филаменты для 3D–печати получали с помощью экструдера «Brabender» (Германия) путем продавливания вязкого расплава ПЛА через формирующее отверстие головной части оборудования. Испытуемые образцы печатали с помощью 3D-принтера «Anycubic Mega X» (Китай), образцы готовили по установленному стандарту ГОСТ 11262–2017[6].

**2.3. Методы исследования**

3D-печать – методика, при которой 3D-принтер создает материальный трехмерный объект по компьютерной модели, разработанной в программе 3D-моделирования на основе 3D-скана.

3D-принтер «AnyCubic Mega X», работающий по технологии FDM (Fused Deposition Modeling), использует метод послойного наплавления нагретого термопластика. Изначально материал находится в виде филамента, которая нагревается до 180 – 190 о С и укладывается слоями согласно разработанной 3D-модели.

Технология 3D – печати включает в себя несколько этапов. Первый этап -создание 3D печати согласно по ГОСТ 33693-2015 [7]. Существуют различные программы для моделирования, но мы выбрали «Tinkercad» связи с удобным интерфейсом и легкой регулировкой размеров объекта.3D. Вторым этапом является подготовка 3D – образцов для распечатывания на 3D принтере. Специальная программа «Cura» обрабатывает 3D модель, нарезая ее на тонкие слои, в соответствии с которыми затем будет выкладываться пластик. Также с помощью этой программы можно отрегулировать плотность заполнения распечатываемого образца. Третьим этапом является распечатывание образца для исследований на принтере «AnyCubic Mega X».

**2.4. Результаты термодинамических исследований**

Термодинамические свойства исследовали на дифференциальной сканирующей калориметрии DSC 204 F1 Phoenix «NETZSCH» (Германия).

На кривой ДСК видно несколько пиков, которые соответствуют два эндотермических пика: первый – в интервале от 60,3 до 63,8оС, и второй – в интервале 144,4 до 152,2оС, соответствующие процессу стеклования и плавления, а также в интервале 100–140оС отмечается экзотермический пик кристаллизации.

Рис.1-Кривая ДСК.

**2.5. Результаты физико-механических исследований**

Исследование физико-механических характеристик проводились на универсальной машине «Shimadzu AGS-J» Auphograph (Япония). В результаты физико-механических исследований были получены следующие данные, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов из ПЛА по ГОСТ 14359–69 [].

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Композит** | ∆εрр,  **%** | ∆σрр,  **Мпа** | **Е,**  **Мпа** | 𝝈**10%,**  **Мпа** | 𝝈**25%,**  **Мпа** | 𝝈 **изг,**  **Мпа** |
| Образцы из ПЛА, полученные методом экструзии | | | | | | |
| **ПЛА** | **56,1** | **3,9** | **758,2** | **60,7** | **50,7** | **57,6** |
| Образцы из ПЛА, полученные методом 3D печати | | | | | | |
| ПЛА 100% (0,1 мм) | 43,3 | 4,5 | 693,5 | 69,5 | 60,8 | 38,7 |
| ПЛА 100% (0,2мм) | 43,4 | 4,5 | 693,5 | 62,1 | 60,8 | 39,3 |
| **ПЛА 80% (0,1мм)** | **51,2** | **4,8** | **837,5** | **74,3** | **58,1** | **56,3** |
| ПЛА 80% (0,2мм) | 51,6 | 5,2 | 737,9 | 63,6 | 56,6 | 55,5 |
| ПЛА 60% (0,1мм) | 55,3 | 5,6 | 512,8 | 62,5 | 55,7 | 50,1 |
| ПЛА 60% (0,2мм) | 52,3 | 5,3 | 972,8 | 51,8 | 45,8 | 33,2 |

Рис.2-Таблица результатов.

Примечание:

1. ∆εрр - относительное удлинение при разрыве (%).

2. ∆σрр - предел прочности при растяжении (Мпа).

3. Е - модуль упругости (Мпа).

4. 𝝈 10% - Предел прочности при деформации и сжатии (Мпа).

5. 𝝈 25% - Предел прочности при деформации и сжатии (Мпа).

6. 𝝈 изг - Изгибающее напряжение (Мпа).

По результатам Физико-механических исследований образец, полученный методом 3D-печати из филамента на основе исходного ПЛА с диаметром 0,1 мм и заполненный на 80% имеет оптимальные характеристики для печати на 3D-принтере.

￼

характеристике ∆εрр.

￼

 Сравнительная диаграмма всех образцов по характеристике ∆σрр.

￼

 Сравнительная диаграмма всех образцов по характеристике Е.

￼

 Сравнительная диаграмма всех образцов по характеристике 𝝈 10%.

￼

 Сравнительная диаграмма всех образцов по характеристике 𝝈 25%.



Рис.8- Сравнительная диаграмма всех образцов по характеристике 𝝈 изг.

**Заключение**

На основании проведенных экспериментальных исследований на основе ПЛА можно сделать следующие выводы:

* Освоена технология получения филамента полилактида методом экструзии;
* Филаментами, полученными методом экструзии из ПЛА, можно печатать различные образцы для физико-механических исследований: лопатки, ленты и столбики с разной степенью заполнения%;
* Исследовали термодинамические, механические и структурные свойства полилактида.:
* Был установлен оптимальный процент заполнения материала, получаемого методом 3D-печати. Оптимальным физико-механическими характеристиками обладает филамент с заполнением 80% (0,1 мм).

**Список использованной литературы**

* Jang W.Y. Thermal properties and morphology of biodegradable PLA/Starch compatibilized blends / W.Y. Jang, B.Y. Shin, T.J. Lee, R. Narayan // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2007. – № 3. – pp. 457-464.
* Sawyer D.J. Bioprocessing; no longer a field of dreams / D.J. Sawyer // Macromolecular Symposia. – 2003. – № 201. – рр. 271-281.
* Фомин В. А. Исследование процесса получения полимолочной кислоты - базового полимера биоразлагаемых пластиков / В. А. Фомин, Л. П. Коровин, Л. Н. Белодед, Ю.А. Курский, С. И. Шкуренко, Е. В. Монахова, А. Г. Петров // Пластические массы. – 2009. – № 12. – С. 11–14.
* Plastinfo: Запуски и расширения [Электронный ресурс] URL: [https://plastinfo.ru](https://plastinfo.ru/) (Дата обращения 01.02.2023).
* Plastinfo: Полимолочная кислота - самый востребованный биоразлагаемый полимер. [Электронный ресурс] URL: [https://plastinfo.ru/information/articles/](https://plastinfo.ru/information/articles/690/) (Дата обращения 01.02.2023).
* ГОСТ 11262-2017 Пластмассы. Метод испытания на растяжение. Общие требования. Введ – 2018 г. - М.: Издательство стандартов, 2018.
* ГОСТ 33693-2015 Пластмассы. Образцы для испытания. Введ – 2016 г. – М.: «Стандартинформ», 2016.