

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Lars LENARČIČ VIDIC

# **KOMBINACIJA 3D TISKA IN BRIZGANJA**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

# **KOMBINACIJA 3D TISKA IN BRIZGANJA**

Diplomsko delo

Študent(ka): Lars LENARČIČ VIDIC

Študijski program: Tehnologija polimerov

Mentor: viš. pred. Silvester BOLKA

Slovenj Gradec, september 2022

## IZJAVA

Podpisani Lars Lenarčič Vidic izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, \_\_\_\_\_

Podpis: \_\_\_\_\_

## ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju, viš. pred. Silvestru Bolki za vso pomoč in koristne napotke pri nastajanju diplomskega dela. Zahvala gre tudi g. Alešu Trčku, ki mi je odstopil svoj čas in opremo za izdelavo filameta za 3D tisk. Dodatna zahvala gre tudi osebju v laboratoriju FTPO, ki so bili potrpežljivi in so mi pomagali pri delu v laboratoriju.

## **POVZETEK**

### **Kombinacija 3D tiska in brizganja**

Polimerni materiali se predelujejo z različnimi postopki. Med njimi je najbolj razširjeno brizganje. Brizganje je proizvodni proces, ki omogoča velikoserijsko proizvodnjo. Deluje tako, da se staljene termoplaste vbrizga v kalup. Običajno se uporablja kot množični proizvodni proces za proizvodnjo enakih kosov v zelo kratkem času. S prihodom novih tehnologij, kot je na primer 3D tisk, se je pomembnost polimernih materialov in njihovih mešanic samo še utrdila. Veliko je primerjav med obema omenjenima tehnologijama. Obe imata svoje prednosti in slabosti, na podlagi katerih ju lahko primerjamo. Malo pa je poudarka na kombinaciji obeh, predvsem kakšni materiali naj bodo uporabljeni pri kombinaciji tehnologij, da dobimo zadovoljive lastnosti. V našem primeru tako modificiramo filament za 3D tisk na osnovi polimlečne kisline (PLA) ob dodatku polikarbonata (PC) in kompatibilizatorjev, da dosežemo dobre interakcije med polarnimi in nepolarnimi termoplasti, ki se predelujejo s tehnologijo brizganja. Na FTPO smo v ta namen kompavndirali mešanice PLA in PC z dodatki kompatibilizatorjev, nabrizgali vzorce in jih karakterizirali. Opravili smo natezne in upogibne teste, termogravimetrično analizo (TGA), dinamično mehansko analizo (DMA), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), udarni preizkus po Charpyju in testirali indeksa tečenja taline (MFI). Adhezijo smo preverili z mikroskopskimi posnetki površin po testu adhezije. Rezultati so pokazali, da dodatek modificiranega termoplastičnega poliuretana (TPU) ali modificiranega stiren etilen butadien stiren (SEBS) izboljša žilavost mešanice PLA/PC, poveča se raztezek ob pretrgu, medtem ko se elastični modul in natezna trdnost znatno zmanjšata. Adhezija vzorcev je bila najboljša s podobnimi materiali, v našem primeru s PLA in PC. Tako TPU kot tudi SEBS zvišata stopnjo kristaliničnosti mešanice in posledično izboljšata toplotne lastnosti. Temperatura držanja oblike (HDT) mešanic se je močno izboljšala, kjer se HDT bolj zviša ob dodatku TPU kot SEBS, vendar dodatek TPU zmanjša MFI, medtem ko ga SEBS zviša. Najbolj obetavne rezultate pa kaže kombinacija obeh kompatibilizatorjev, pri kateri vsak kompatibilizator pripomore k izboljšanju določenih lastnosti napram ostalim mešanicam.

#### **Ključne besede:**

Termoplastične mešanice, polimlečna kislina, polikarbonat, kompatibilizator, karakterizacija.

## **SUMMARY**

### **Combination of 3D print and injection moulding**

Polymeric materials are processed by various processes. Among them, injection molding is the most widespread. Injection molding is a production process that enables large-scale production. It works by injecting molten thermoplastics into a mold. It is usually used as a mass production process to produce identical pieces in a very short time. With the advent of new technologies, such as 3D printing, the importance of polymer materials and their mixtures has only strengthened. There are many comparisons between the two mentioned technologies. Both have their advantages and disadvantages, on the basis of which we can compare them. However, there is little emphasis on the combination of the two, especially what materials should be used in the combination of technologies to obtain satisfactory properties. In our case, we modify the filament for 3D printing based on polylactic acid (PLA), with the addition of polycarbonate (PC) and compatibilizers, in order to achieve good interactions between polar and non-polar thermoplastics processed by injection molding technology. For this purpose, at FTPO, we compounded PLA and PC mixtures with additions of compatibilizers, injected the samples and characterized them. We performed tensile and bending tests, thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), differential dynamic calorimetry (DSC), Charpy impact test and melt flow index (MFI) testing. Adhesion was checked with microscopic images of the surfaces after the adhesion test. The results showed that the addition of modified thermoplastic polyurethane (TPU) or modified styrene ethylene butadiene styrene (SEBS) improves the toughness of the PLA/PC blend, the elongation at break increases, while the elastic modulus and tensile strength decrease significantly. Adhesion of the samples was best with similar materials, in our case with PLA and PC. Both TPU and SEBS increase the degree of crystallinity of the mixture and consequently improve thermal properties. The heat deflection temperature (HDT) of the blends was greatly improved, where the HDT increased more with the addition of TPU than SEBS, but the addition of TPU decreased the MFI while SEBS increased it. The most promising results are shown by the combination of both compatibilizers, where each compatibilizer helps to improve certain properties compared to the other mixtures.

#### **Keywords:**

Thermoplastic blends, polylactic acid, polycarbonate, compatibilizer, characterization.

**KAZALO**

<b>1 UVOD</b>	<b>1</b>
1.1 Cilji in teze	2
1.2 Uporabljene metode	2
<b>2 TEORETIČNI DEL</b>	<b>3</b>
2.1 Polimlečna kislina	3
2.2 Modifikacija PLA s termoplasti	5
2.3 Kompatibilizatorji za modifikacijo PLA	6
2.4 Kombinacija brizganja in 3D tiska	7
2.5 Adhezija	8
<b>3 EKSPERIMENTALNI DEL</b>	<b>10</b>
3.1 Uporabljeni materiali	10
3.2 Priprava vzorcev	10
3.3 Metode preiskav	16
3.3.1 Adhezija	16
3.3.2 Merjenje nateznih lastnosti	16
3.3.3 Merjenje upogibnih lastnosti	17
3.3.4 Termogravimetrična analiza (TGA)	18
3.3.5 Dinamična mehanska analiza (DMA)	19
3.3.6 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	20
3.3.7 Merjenje udarne žilavosti po Charpyju	21
3.3.8 Merjenje indeksa tečenja taline (MFI)	22
<b>4 REZULTATI IN DISKUSIJA</b>	<b>23</b>
4.1 Adhezija	23
4.1.1 Polimlečna kislina	23
4.1.2 Recikliran polipropilen	25
4.1.3 Poliamid	28
4.1.4 Polikarbonat	29
4.2 Natezne lastnosti	33
4.3 Upogibne lastnosti	34
4.4 Termogravimetrična analiza (TGA)	34
4.5 Dinamična mehanska analiza (DMA)	35
4.6 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	37
4.7 Merjenje udarne žilavosti po Charpyju	38
4.8 Merjenje indeksa tečenja taline (MFI)	39
<b>5 SKLEP</b>	<b>40</b>
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	42
SEZNAM SLIK	45
SEZNAM TABEL	48
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	49

---

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC _____	50
PRILOGE _____	51
Priloga 1: Mikroskopske slike vzorcev s PLA _____	51
Priloga 2: Mikroskopske slike vzorcev s rPP _____	53
Priloga 3: Mikroskopske slike vzorcev s PA _____	56
Priloga 4: Mikroskopske slike vzorcev s PC _____	58
Priloga 5: Natezni testi _____	61
Priloga 6: Upogibni testi _____	66
Priloga 7: TGA testi _____	71
Priloga 8: DSC testi _____	73



## 1 UVOD

Veliko je poudarka na raziskavah v iskanju kakovostnih polimernih materialov s specifičnimi funkcijami. Zastaviti si moramo tudi vprašanja, ki se pojavljajo v sedanjem času, in sicer v smeri življenjskega cikla in vpliva polimernih materialov na okolje. Te potiskajo raziskave v smeri ponovne uporabe, recikliranja in ravnanja z odpadki. V novih polimernih materialih in njihovih mešanicah iščemo ravnovesje med optimalnimi lastnostmi in okoljskimi rešitvami [1].

Polimerni materiali se predelujejo z različnimi tehnologijami, kot so brizganje, ekstrudiranje, pihanje, rotoliv itd. Med njimi je najbolj razširjeno in tudi najbolj avtomatizirano brizganje. Brizganje je proizvodni proces, ki omogoča izdelavo delov v velikih količinah in v kratkem času z visoko stopnjo ponovljivosti. Deluje tako, da se staljene termoplaste vbrizga v kalup, kjer se izdelek ohladi in nato izmeče iz kalupa. S prihodom novih tehnologij, kot je na primer 3D tiskanje, se je pomebnost polimerov samo še utrdila. 3D tiskanje je računalniško voden proces, ki ustvarja tridimenzionalne predmete z odlaganjem materialov, običajno v plasteh [2].

Dela se veliko primerjav med brizganjem in 3D tiskom. Obe tehnologiji imata svoje prednosti in slabosti, na podlagi katerih ju lahko primerjamo, predvsem v smeri hitrosti proizvodnje in personalizacije izdelanih kosov. Malo pa je poudarka na kombinaciji obeh, predvsem kakšni materiali naj bodo uporabljeni pri kombinaciji tehnologij, da dobimo zadovoljive lastnosti, hkrati pa je tudi material cenovno zadovoljiv. Pri brizganju se največkrat uporabljajo materiali, kot so polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), različni poliamidi (PA), polikarbonati (PC) itd. Pri 3D tiskanju pa se poleg že prej omenjenega PE in PC uporabljajo tudi nekateri tako imenovani biomateriali, kot je na primer PLA. Industrija 4.0 gre v smer kombinacije tehnologije brizganja (visoke kapacitete) in tehnologije personaliziranja (3D tiskanja). Poslužujemo se obeh tehnologij; najprej nabrizgan kos in nato personaliziran s 3D tiskom, prav tako pa tudi kos najprej 3D natisnjen in nato zabrizgan s tehnologijo brizganja. Pri takšni obdelavi nastopi problem temperaturne obstojnosti PLA. 3D tiskan kos zabrizgavamo s termoplastom in pri tem lahko pri nemodificiranem PLA pride do spremembe dimenzij [2].

PLA je bioosnovan termoplast z visoko mehansko trdnostjo, šteje se kot najbolj potencialno okolju prijazen termoplast, ki nadomešča uporabo petrokemičnih termoplastov v inženirski plastiki. Vendar pa nizka udarna žilavost in nizka temperatura držanja oblike (HDT) ovirata njegovo uporabo na tem področju. Čeprav je veliko raziskav o izboljšanju udarne žilavosti PLA, je le nekaj raziskav povezanih s spremembo HDT, večina v smeri dodajanja vlaken za njeno izboljšanje. Na žalost je z uporabo teh dodatkov nemogoče pripraviti material na osnovi PLA z visoko udarno žilavostjo. Zaradi visoke udarne žilavosti in visokega HDT polikarbonata so mešanice PLA s PC najbolj obetavna metoda za izboljšanje omenjenih slabosti PLA [3, 4].

Na splošno imajo preproste mešanice različnih termoplastov nestabilno fazno morfologijo in kažejo slabe mehanske lastnosti. Te težave so v mnogih primerih ublažili z uvedbo majhnih količin dodatkov, ki so splošno znani kot kompatibilizatorji. Ti materiali so običajno blok ali graftirani kopolimeri ali kemično reaktivne snovi. Za reaktivne snovi so značilni poliolefini, graftirani z malein anhidridom. Dodatek potencialnih kompatibilizatorjev različnim binarnim mešanicam na splošno povzroči znatno izboljšanje medfaznih interakcij [5].

Namen diplomske naloge je bil modificirati filament za 3D tisk na osnovi PLA, da bi dosegli dobre interakcije med polarnimi in nepolarnimi termoplasti, ki se predelujejo s tehnologijo brizganja. To smo dosegli z dodatkom PC in kompatibilizatorjev. Spremljali smo tudi, če se zvišata HDT in udarna žilavost PLA ob dodatku PC. Raziskava je pomembna, ker se preučuje obetavna kombinacija za industrijo 4.0, v okviru katere se bodo lahko proizvajali personalizirani kosi s kombinacijo 3D tiska in brizganja.

## 1.1 Cilji in teze

Glavni cilj diplomskega dela je bil izdelati filament za 3D tisk na osnovi PLA ob dodatku PC in kompatibilizatorjev, da bi izboljšali toplotne lastnosti in hkrati ohranili dobre mehanske lastnosti. Tako modificiran material bo uporaben tako za zabrizgavanje 3D natisnjenih kosov kot tudi za naknadni 3D tisk na nabrizgane kose.

Predpostavili smo, da se bo pri mešanicah PLA in PC dvignila HDT in udarna žilavost. S pravo kombinacijo kompatibilizatorjev smo dobili dobro adhezijo med 3D tiskanimi in brizganimi kosi, in sicer tako s polarnimi kot nepolarnimi termoplasti. Pri 3D tisku je vlaga filameta predstavljala težavo, zato smo pripravljene filamente pred 3D tiskom posušili na vlago pod 0,025 %.

## 1.2 Uporabljene metode

Za karakterizacijo polimernega materiala na osnovi PLA smo izvedli:

- natezne in upogibne teste (natezni test po ISO 527 s preskušanci tip 1BA in upogibni test po ISO 178),
- termogravimetrično analizo (TGA – ISO 11358),
- dinamično mehansko analizo (DMA – ISO 6721),
- diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC – ISO 11357),
- udarni preizkus po Charpyju (ISO 179),
- test indeksa tečenja taline (MFI – ISO 1133).

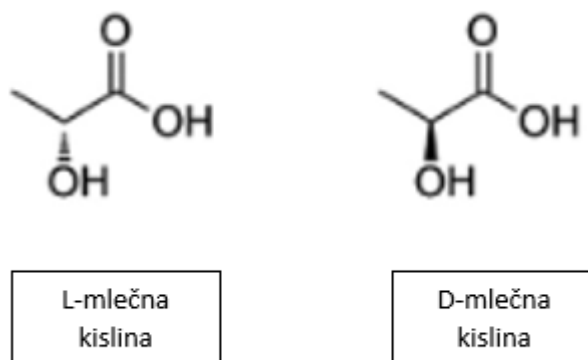
Adhezijo med kosi smo ovrednotili s pomočjo mikroskopskih posnetkov površin.

## 2 TEORETIČNI DEL

### 2.1 Polimlečna kislina

Polimlečna kislina ali polilaktid je najbolj obsežno raziskan in uporabljen bioosnovan in biorazgradljiv alifatski poliester. Predvsem se raziskuje v smeri zamenjav termoplastov na petrokemični osnovi in je tudi eden vodilnih tako imenovanih biomaterialov (zasnovan za razgradnjo v kompostu), ki se uporablja za različne aplikacije v medicini. PLA je eden najbolj obetavnih biopolimerov tudi zaradi dejstva, da se monomeri PLA lahko proizvajajo iz nestrupenih obnovljivih surovin, to sta na primer mleko in žito [6].

Mlečna kislina, imenovana tudi 2-hidroksi propanojska kislina, je osnovni monomer PLA. Je kiralna molekula, tako obstaja kot dva enantiomera (molekule, ki so medsebojno zrcalne slike, ki se ne prekrivajo), L- in D-mlečna kislina, obliki sta razvidni iz slike 1. Dve glavni metodi za proizvodnjo mlečne kisline sta bakterijska fermentacija ogljikovih hidratov in kemična sinteza. Bakterijska fermentacija je pogostejši industrijski proces, ker ima kemična sinteza številne omejitve, vključno z omejeno zmogljivostjo proizvodnje, nezmožnostjo proizvodnje samo zelene L-mlečne kisline ali D-mlečne kisline ter visokimi proizvodnimi stroški. Postopke bakterijske fermentacije lahko razvrstimo kot homofermentativne ali heterofermentativne metode, odvisno od uporabljene bakterije. Homofermentativna metoda se v industriji pogosteje uporablja zaradi večjih proizvodnih donosov in nižje količine stranskih proizvodov v primerjavi s heterofermentativno metodo [7].

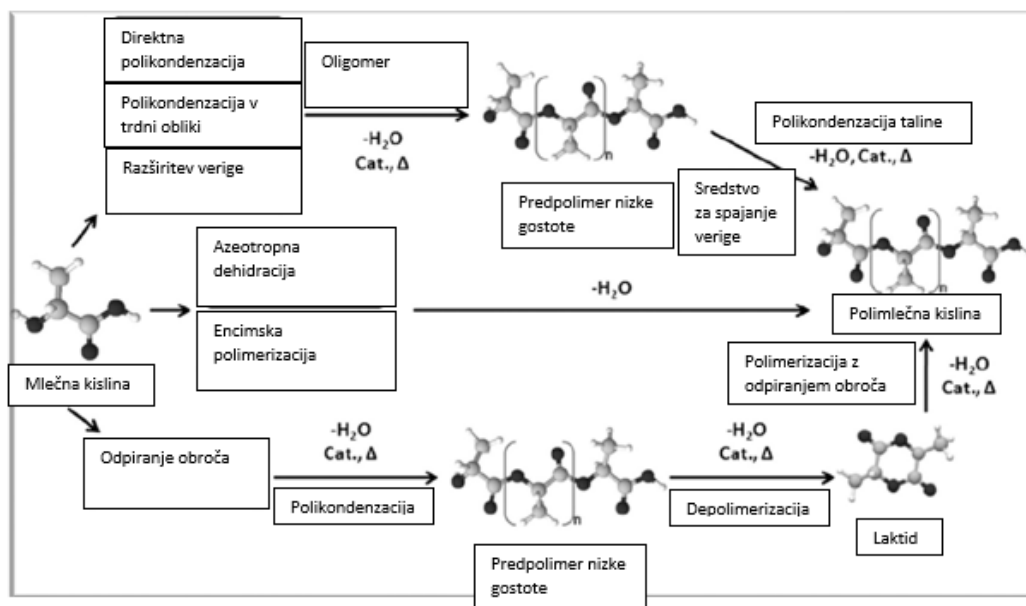


Slika 1: Predstavljena L-mlečna kislina in D-mlečna kislina [7]

Sinteza PLA zahteva strog nadzor pogojev (to so temperatura, tlak in pH), uporabo katalizatorjev in dolge čase polimerizacije. Pripravimo jo lahko z različnimi postopki polimerizacije iz mlečne kisline [6]:

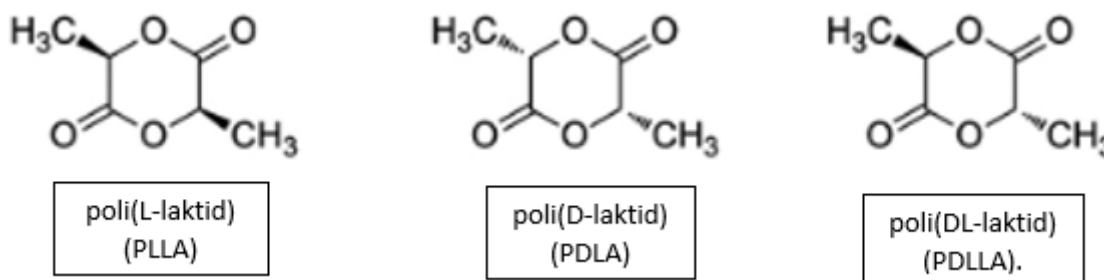
- polikondenzacijo,
- polimerizacijo z odpiranjem obroča,
- z neposrednimi metodami (kot sta azeotopska dehidracija in encimska polimerizacija).

Posamezne reakcije so podrobneje predstavljene na sliki 2.



Slika 2: Različni postopki priprave polimlečne kisline [6]

Pri polimerizaciji mlečne kisline dobimo stereoisomere, kot so poli(L-laktid) (PLLA), poli(D-laktid) (PDLA) in poli(DL-laktid) (PDLLA), ti pa so predstavljeni na sliki 3. PLA z vsebnostjo PLLA, ki je višja od 90 %, je običajno delnokristalinični, medtem pa pri nižji vsebnosti PLLA dobimo amorfno morfologijo. Stopnja kristaliničnosti vpliva na številne lastnosti PLA, vključno s trdoto, natezno trdnostjo, togostjo in tališčem. Tališče ( $T_m$ ) in temperatura steklastega prehoda ( $T_g$ ) PLA se zmanjšujeta z zmanjševanjem količine PLLA. Delnokristalinični PLA ima prednost pred amornim, kadar so zaželeno boljše mehanske lastnosti. Lastnosti so odvisne tudi od povprečne molekulske mase ( $M_w$ ) in stereokemične sestave, z zviševanjem  $M_w$  se izboljšujejo mehanske lastnosti PLA [6].



Slika 3: Predstavljeni poli(L-laktid) (PLLA), poli(D-laktid) (PDLA) in poli(DL-laktid) (PDLLA) [7]

Obstaja veliko vrst PLA za različne aplikacije z različnimi lastnostmi. Splošne značilnosti vodilne komercialne amorfne PLA, ki jo proizvaja NatureWorks Co., so povzete v tabeli 1, tu so tudi primerjane z ostalimi termoplasti, kot so polietilen visoke gostote (HDPE), PS in PC. Iz tabele lahko razberemo, da lahko nekatere lastnosti PLA primerjamo tako s HDPE kot tudi s PS. S HDPE ima podobne lastnosti predelave in

uporabe, saj se materiala talita in predelujeta pri podobnih temperaturah, medtem ko ima elastične lastnosti bolj podobne PS. Iz tabele se razbere tudi slabe lastnosti PLA, saj ima najnižjo HDT in tudi nizko udrano žilavost napram HDPE in PC [6, 8, 9].

*Tabela 1: Primerjava lastnosti PLA s HDPE, PS in PC [6, 8, 9]*

	PLA	HDPE	PS	PC
Gostota (g/cm <sup>3</sup> )	1,21–1,25	0,95	1,08	1,2
T <sub>g</sub> (°C)	45–60	-100	105	155
T <sub>m</sub> (°C)	150–160	130	217	/
Natezna trdnost (MPa)	36	25	48	60
Elastični modul (MPa)	3500	1000	3700	2300
Raztezek pri pretrgu (%)	2,5–6	500	2,5	150
Udarne žilavost (kJ/m <sup>2</sup> )				
- z zarezo	26	20	1,28	95
- brez zareze	195	ne počí	17	ne počí
HDT pri 0.46 MPa (°C)	55	85	101	146

Biorazgradljivost PLA je pomembna točka pri izbiri materiala. Ta se razgradi predvsem s hidrolizo po večmesečni izpostavljenosti vlagi. Razgradnja PLA poteka v dveh fazah. Prvič, naključno neencimsko verižno razcepitev estrskih skupin vodi do zmanjšanja  $M_w$ . V drugi fazi se  $M_w$  zmanjšuje, dokler mikroorganizmi naravno ne presnovijo mlečne kisline in oligomerov z nizko  $M_w$ , da nastaneta ogljikov dioksid in voda [10, 11]. Kot kompostabilni termoplast velja za eno od obetavnejših alternativ za zmanjšanje težav z odstranjevanjem trdnih komunalnih odpadkov s ponudbo dodatnega konca življenjske dobe materiala. Tehnologije recikliranja PLA (mehanske, kemične, na osnovi topil) so z okoljskega vidika učinkovitejše od sežiganja odpadkov (energijska reciklaža) [12].

Proizvodnja PLA za industrijsko uporabo se je povečala zaradi konkurenčnih stroškov in pozitivnega javnega mnenja okoljskega odtisa polimera. PLA se razvršča glede na kategorije komercialne uporabe: medicinska, vlakna in tekstil, embalaža, servisna oprema in kot filament za 3D tiskanje [13].

## 2.2 Modifikacija PLA s termoplasti

Najbolj razširjene metode za spreminjanje lastnosti polimerov vključujejo kemično kopolimerizacijo, mešanje polimerov (priprava polimernih mešanic/kompozitov) in nanokompozitno tehnologijo. Kemična polimerizacija je proces, kjer polimerni material polimeriziramo z drugim polimerom in nastane kopolimer. PLA je bil kopolimeriziran z različnimi termoplasti, vključno s poliestri, poliolefini in naravnimi polimeri. Prednost kemične kopolimerizacije je, da obstaja veliko materialov z različnimi lastnostmi, ki jih je mogoče izbrati za kopolimerizacijo s PLA za kreiranje različnih novih materialov. Moramo pa omeniti, da pri tem procesu izboljšanje nekaterih lastnosti vedno spremlja poslabšanje drugih lastnosti. Ena od možnosti je tudi priprava nanokompozita. Ta vključuje disperzijo nanodelcev v PLA matrico. Nanodelci imajo zelo veliko površino in

lahko z njihovo dobro disperzijo znatno izboljšamo lastnosti polimernega materiala [14].

Mešanje termoplastov predstavlja ekonomičen in priročen način spreminjanja lastnosti homopolimerov. Tako lahko dobimo mešanice na osnovi PLA, ki imajo širok razpon lastnosti, saj je mogoče izbrati veliko število termoplastov z različnimi lastnostmi za pripravo mešanic na osnovi PLA. Narejene so bile raziskave, kjer so PLA mešali s PS. Mešanica PLA in PS je pokazala dobro kompatibilnost in izboljšanje lastnosti napram samemu PS [15]. V drugi raziskavi so mešali PLA z dvema drugima biopolimeroma polihidroksibutiratom (PHB) in polikaprolaktonom (PCL). Oba termoplasta sta imela pozitiven vpliv na mehanske in toplotne lastnosti v primerjavi s PLA, kjer je potrebno omeniti, da PCL predvsem zviša žilavost, medtem ko PHB izboljša toplotne lastnosti [16]. Univerza Kasetsart je pripravila mešanico PLA in polipropilena (PP). Mešanica 40 % PP/60 % PLA je pokazala zvišanje elastičnega modula in natezne trdnosti glede na PP, kljub temu pa se je zmanjšal raztezek pri pretrgu [17].

Mešanje PLA s PC velja za eno najbolj obetavnih metod za izboljšanje udarnih žilavosti in zvišanje HDT PLA. Vendar pa je PLA alifatski poliester in PC aromatični poliester, tako ju je težko učinkovito zmešati v polimerno mešanico z dobrimi lastnostmi. Za boljšo mešljivost obeh komponent, ki sta nemešljivi, se v večini primerov doda tretja komponenta, kot je na primer kompatibilizator. Ta omogoča zmanjšanje velikosti disperzijske faze in stabilizacijo mešanice [18].

### **2.3 Kompatibilizatorji za modifikacijo PLA**

Preproste mešanice različnih termoplastov imajo običajno nestabilno fazno morfologijo in posledično kažejo slabe mehanske lastnosti. Slabe lastnosti se izboljšuje z uvedbo majhnih količin dodatkov, ki so splošno znani kot kompatibilizatorji. Ti materiali so običajno blok ali cepljeni kopolimeri ali kemično reaktivna snov, ki izboljšuje medfazne povezave med posameznimi komponentami. Kemične strukture ali parametri topnosti kompatibilizatorjev morajo biti podobne tistim termoplastom, s katerim se mešajo, da so lahko učinkovita sredstva za izboljšanje medfaznih interakcij [19].

Kompatibilizator se lahko doda direktno k mešanici ali pa se jih doda pri in situ reakciji, kjer nastanejo vezi med reaktivnimi funkcionalnimi skupinami segmentov. Posamezne vezi med različni polimeri in kompatibilizatorji so lahko kovalentne, ionske, vodikove vezi ali interakcije z receptorji. Drugače se jim lahko reče tudi surfaktanti, saj so snovi, ki zmanjšujejo površinsko napetost in s tem omogočajo boljšo adhezijo med posameznimi segmenti, posledično pa pride do izboljšanja lastnosti. Vsi kompatibilizatorji nimajo enakega vpliva na posamezne termoplastične mešanice, tako igra pomembno vlogo izbira pravega kompatibilizatorja in njegove optimalne količine, da dobimo želene lastnosti [20].

V primeru PLA je bilo predhodno opravljenih že več raziskav, pri katerih so bili mešanici PLA in drugega termoplasta dodani različni kompatibilizatorji, nato pa so primerjali lastnosti z različnimi vsebnostmi kompatibilizatorja. Zehua in sodelavci so raziskovali vpliv poli(stiren akrilonitril)-*g*-malein anhidrida (SAN-*g*-MAH) na osnovno mešanico PLA/PC. Ob dodatku kompatibilizatorjev so se izboljšale mehanske lastnosti, HDT in stopnja kristaliničnosti. Najboljše rezultate je pri testiranju imela mešanica z dodatkom EGMA [18, 21]. Univerza v Sichuanu na Kitajskem je opravila raziskavo z uporabo kompatibilizatorjev naključnega kopolimer stirena in glicidil metakrilata (ADR) in N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diamino difenil metana (TGDDM) na PLA/PC, kjer se je močno izboljšala udarna žilavost. To je bila posledica zvišanja stopnje kristaliničnosti predvsem ob uporabi ADR kompatibilizatorja [22]. Wang in sodelavci so za izboljšanje mehanskih in toplotnih lastnosti uporabili poli(butilen sukcinat-kolaktat) (PBSL) in epoksidno smolo za dodatek k mešanici PLA/PC [23]. Eden od obetavnih kompatibilizatorjev je tudi TPU. Raziskave kažejo, da TPU bistveno izboljša udarno žilavost PLA/PC, s povečevanjem deleža TPU se raztezek ob pretrgu znatno poveča, udarna trdnost pa se najprej poveča in nato zmanjša, medtem ko se natezna trdnost znatno zmanjša [24]. Predhodno smo kot način izboljšanja mehanskih lastnosti omenili tudi dodatek nanodelcev. Nanodelci lahko delujejo tudi kot kompatibilizator, kot je predstavljeno s strani Hedayatija in sodelavcev. PLA/PC/nanosilika je pokazala nižji  $T_g$  in  $T_m$ , višjo stopnjo kristaliničnosti, veliko večji raztezek ob pretrgu, nekoliko nižji elastični modul in natezno trdnost ter veliko višjo udarno žilavost [25].

## 2.4 Kombinacija brizganja in 3D tiska

Brizganje termoplastov je najpogosteje uporabljen proizvodni proces za izdelavo različnih delov. Pri postopku brizganja uporabljamo stroj za brizganje, polimerni material (največkrat termoplaste) in kalup. Termoplast v brizgalnem stroju najprej stalimo in nato vbrizgamo v kalup, kjer se ohladi in strdi v končni izdelek. S tem postopkom se proizvaja različne oblike polimernih izdelkov, ki imajo dobro dimenzijsko natančnost s kratkimi časi cikla. Tipični primeri so izdelki za avtomobilsko industrijo (luči, notranja oprema itd.), cevi, posode in ohišja, kot so računalniški monitor, mobilni telefon ... Tehnologija pa ni najbolj primerna za personalizacijo kosov oziroma izdelavo kakšnih kompleksnejših oblik. V takem primeru se uporablja predvsem tehnologija 3D tiskanja [26].

Aditivna proizvodnja je izraz, ki se je razvil iz poimenovanja tehnologije hitrega prototipiranja in je danes bolj uveljavljen pod izrazom 3D tiskanje. Ti izrazi se nanašajo na razred proizvodnih procesov, pri katerih je izdelek zgrajen z dodajanjem ene plasti na drugo. Aditivni postopki ne zahtevajo orodja ali načrtovanih premikov orodja. Namesto tega je del izdelan neposredno iz digitalnega 3D modela, ustvarjenega s programsko opremo za računalniško podprto načrtovanje (CAD). 3D CAD model se pretvori v številne tanke plasti, proizvodna oprema pa uporablja te geometrijske podatke za zaporedno gradnjo vsakega sloja, dokler izdelek ni dokončan [27].

Industrija 4.0 se nagiba h kombinaciji predhodno omenjenih tehnologij. Narejenih je bilo že nekaj raziskav na tem področju, kjer dobimo hibridne izdelke. Hibridni izdelek je lahko najprej nabrizgan s pomočjo tehnologije brizganja, nato pa je na izdelek 3D natisnjen personaliziran del. Možnost je tudi, da 3D natisnjen kos vstavimo v kalup in ga zabrizgamo. Dvodelno sestavo je mogoče izvesti s prelivanjem enega termoplasta čez drugega in tako zagotoviti dobro medsebojno adhezijo kosov. Postopek je pomemben, kadar je treba v istem izdelku združiti več lastnosti, da se poveča njegova funkcionalnost. Glavna pomanjkljivost brizganja je omejena kompleksnost oblik izdelkov. To pa bi lahko s kombinacijo s 3D tehnologijo odpravili. Primer hibridnega kosa je, ko so predoblike naredili s pomočjo 3D tiskanja na osnovi ogljikovih vlaken in jih nato zabrizgali s termoplastom. Izdelek je imel boljše mehanske lastnosti, bil je lažji in imel krajši čas proizvodnje [28].

## 2.5 Adhezija

Obstaja razlika med adhezijo na molekularni ravni in adhezijo v inženirstvu. Ni dvoma, da se molekule trdnih materialov držijo skupaj in jih je mogoče mehansko ločiti. Težava je razložiti povezavo med molekularnimi privlačnostmi in mehanskimi meritvami. Adhezija je medatomska in medmolekularna interakcija/povezava na vmesnem delu dveh površin. Ne obstaja enotna teorija, ki bi pokrivala adhezijo. Imamo posebne mehanizme, ki so specifični za določene materiale [29, 30].

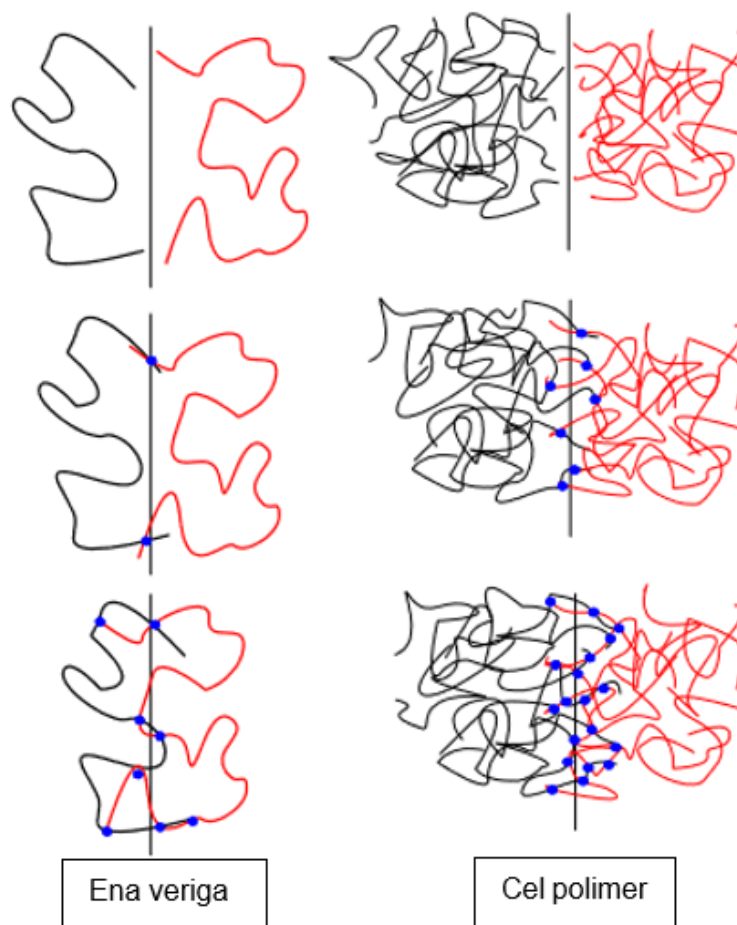
Oprijemne sile, ki omogočajo adhezijo med dvema materialoma, lahko razdelimo na več vrst [31]:

- Mehanska sila: materiali zapolnijo praznine ali pore na površinah drugega materiala in tako s prepletanjem držijo površine skupaj.
- Kemijska povezava: dva materiala lahko tvorita kemijsko vez na medpovršini. Najmočnejši spoji so tam, kjer si atomi obeh materialov delijo ali zamenjajo elektrone.
- Disperzijska sila: dva materiala se držita skupaj s pomočjo van der Waalsovih sil. Tu gre za privlačnost med dvema molekulama, od katerih ima vsaka območje rahlega pozitivnega in negativnega naboja.
- Elektrostatična sila: nekateri prevodni materiali si lahko podajajo elektrone in tvorijo razliko v električnem naboju na spoju. Ta pojav ustvarja privlačno elektrostatično silo med materiali.
- Difuzijska sila: nekateri materiali se lahko združijo na spoju z difuzijo. To se lahko zgodi, ko sta molekuli obeh materialov mobilni in topni druga v drugi.

Ko torej govorimo o adheziji v polimerih, opisujemo pojav tvorbe spojev med polimernim materialom in drugimi trdnimi snovmi (lahko tudi drugim polimerom). V takem pojavu se največkrat pojavlja difuzijska sila. Difuzna vezava na površinah polimer na polimer je posledica odsekov polimernih verig z ene površine, ki se prepletajo s tistimi na sosednji površini, ta pa je predvsem omogočena zaradi prostega gibanja posameznih polimernih verig. Če si pogledamo primer zamreženih in



nezamreženih polimerov, lahko opazimo razliko v difuzijski sili. Zamreženi polimeri so manj sposobni difuzije in interdigitacije, ker so povezani skupaj na številnih kontaktnih točkah in se ne morejo prosto vgraditi v sosednjo površino. Termoplasti pa so popolno nasprotje. Lažje difundirajo v sosednjo fazo z raztezanjem makromolekul, ki lahko zlahka preidejo v sosednjo plast. Ko so posamezne verige v sosednji plasti, te tvorijo različne vezi, kar je razvidno s slike 4. V primeru površin polimer na polimeru so to največkrat van der Waalsove sile. Čeprav so te vezi načeloma šibke, lahko takrat, ko se jih na spoju naredi v večjem številu, postanejo precej močne [32].



Slika 4: Shematski prikaz difuzijskega procesa na spoju polimer na polimer za posamezno verigo in celoten polimer [33]

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Uporabljeni materiali

Za izvedbo testov smo uporabili:

- polimlečno kislino (PLA Ingeo 4043D, donacija podjetja Plastika Trček, Slovenija, proizvajalca NatureWorks, ZDA),
- polikarbonat (PC Lexan 243 R, proizvajalca Sabic, Avstrija),
- modificiran termoplastični poliuretano (TPU Kuramiron U TU-S5265, proizvajalca Kuraray, Nemčija),
- stiren-etilen-butilen-stiren grafitiran z maleinskim anhidridom (SEBS Taipol 7126, proizvajalca TSRC, Taiwan).

V tabeli 2 so predstavljene količine komponent v posameznih vzorcih. V tabeli 3 so predstavljene posamezne oznake za vzorce in zaporedje izdelave vzorca.

*Tabela 2: Vsebnost posameznih komponent v vzorcih*

Vzorec	PLA (m. %)	PC (m. %)	TPU (m. %)	SEBS-g-MA (m. %)
PLAPC	70	30	0	0
PLAPCTPU20	50	30	20	0
PLAPCSEBS20	50	30	0	20
PLAPCTPU15SEBS5	50	30	15	5
PLAPCTPU5SEBS15	50	30	5	15

#### 3.2 Priprava vzorcev

Pri kompavdiranju smo materiale in dodatke zmešali in jih ekstrudirali na dvopolžnem ekstruderju Labtech LTE 20-44. Premer polža je 20 mm, razmerje L/D 44:1. Vse vzorce smo ekstrudirali pri enakih pogojih:

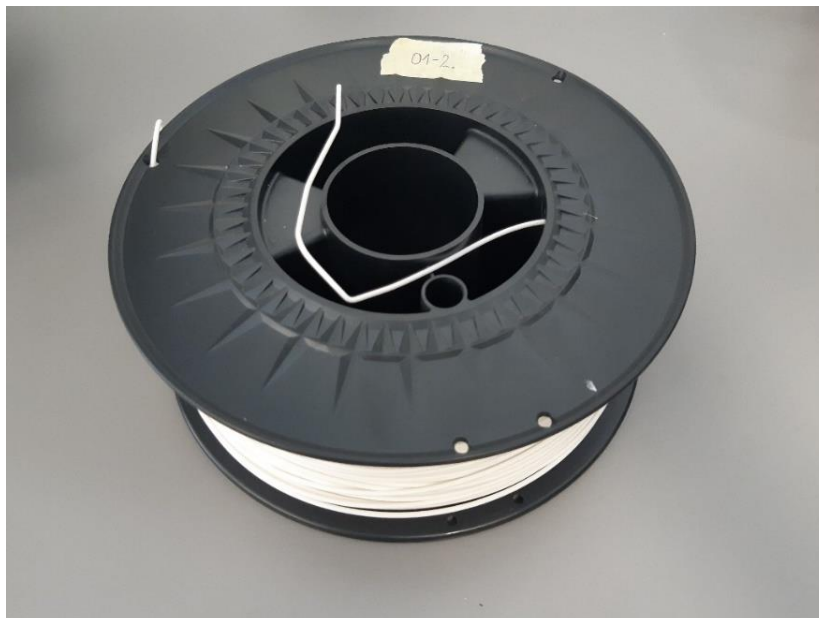
- temperature od lijaka do šobe: 165, 170, 175, 180, 185, 190, 190, 195, 195, 200 in 200 °C,
- obrati ekstrudiranja: 400 min<sup>-1</sup>,
- obrati doziranja: 60 min<sup>-1</sup>.

Filament smo po ekstrudiranju vodili skozi vodno kopel in granulirali na pelete dolžine okoli 5 mm in premera okoli 3 mm.

Filament za 3D tisk je bil izdelan v podjetju Plastika Trček na enopolžnem ekstruderju Qingdao Weier Plastic Machinery SJZS-65/132. Premer polža je 14 mm, razmerje L/D 40:10. Vse vzorce smo ekstrudirali pri enakih pogojih:

- temperature od lijaka do šobe: 190, 200, 210, 215, 220 in 235 °C,
- obrati ekstrudiranja: 360 min<sup>-1</sup>.

Filament smo po ekstrudiranju vodili skozi vodno kopel, nato se je napel skozi valje različne velikosti. Debelina filameta za 3D tisk je bila nastavljena na 1,75 mm in sproti kontrolirana s pomočjo laserske naprave. Filament se je nato na koncu navil na kolute po 320 m, ta je predstavljen na sliki 5.



Slika 5: Filament, navit na kolut

Vzorci za karakterizacijo so bili natiskani na 3D tiskalniku znamke MakerBot vrste Replicator 2. Premer šobe 0,4 mm. Nastavitve 3D tiskalnika so bile sledeče:

- temperatura šobe 250 °C,
- 100 % zapolnjen kos,
- višina sloja 0,3 mm,
- nastavljen premer filameta 1,79 mm.

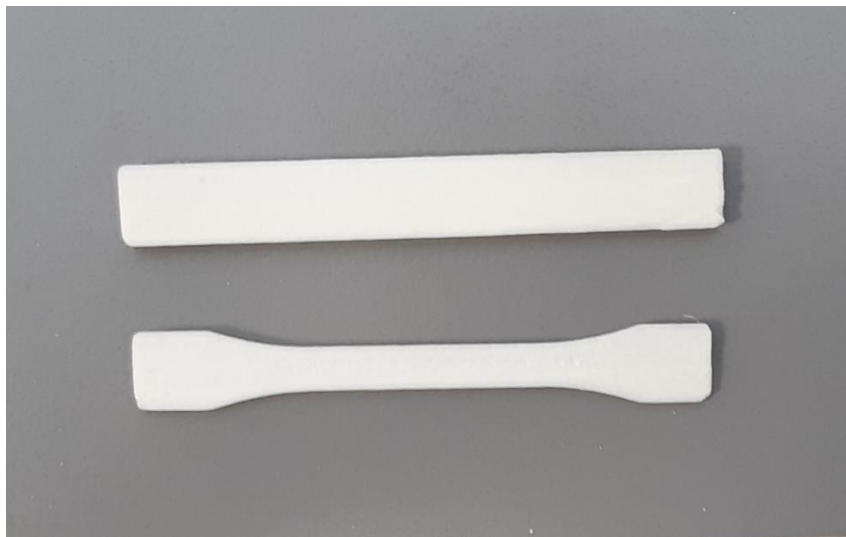
Tabela 3: Oznake vzorcev glede na način priprave

Vzorec	Priprava vzorca
PLAPC 3D-B	PLAPC najprej 3D tiskan in nato zabrizgan
PLAPCTPU20 3D-B	PLAPCTPU20 najprej 3D tiskan in nato zabrizgan
PLAPCSEBS20 3D-B	PLAPCSEBS20 najprej 3D tiskan in nato zabrizgan
PLAPCTPU15SEBS5 3D-B	PLAPCTPU15SEBS5 najprej 3D tiskan in nato zabrizgan
PLAPCTPU5SEBS15 3D-B	PLAPCTPU5SEBS15 najprej 3D tiskan in nato zabrizgan
PLAPC B-3D	PLAPC najprej nabrizgan in nato 3D tiskan
PLAPCTPU20 B-3D	PLAPCTPU20 najprej nabrizgan in nato 3D tiskan
PLAPCSEBS20 B-3D	PLAPCSEBS20 najprej nabrizgan in nato 3D tiskan
PLAPCTPU15SEBS5 B-3D	PLAPCTPU15SEBS5 najprej nabrizgan in nato 3D tiskan
PLAPCTPU5SEBS15 B-3D	PLAPCTPU5SEBS15 najprej nabrizgan in nato 3D tiskan

Najprej smo natisnili ploščice za merjenje adhezije dimenzije 60,85 × 61,00 mm, te so predstavljene na sliki 6. Nato smo natisnili še testne vzorce po ISO 527 debeline 3 mm in vzorce za ISO 178 dimenzije 80 × 10 × 4 mm, ti so predstavljeni na sliki 7.



*Slika 6: Natisnjene ploščice dimenzije 60,85 × 61,00 mm*



*Slika 7: Vzorca po ISO 527 debeline 3 mm in vzorca po ISO 178 dimenzije 80 × 10 × 4 mm*

Brizganje je bilo izvedeno na brizgalnem stroju Krauss Maffei 50-180 CX s premerom polža 30 mm. Uporabljeni so bili štirje različni materiali:

- PLA (PLA Ingeo 4043D). Parametri in temperatura brizganja so predstavljene v tabeli 4 in 5.

*Tabela 4: Parametri brizganja za PLA*

Parameter	Vrednost
Protitlak plastificiranja (bar)	5
Obrati plastificiranja (min <sup>-1</sup> )	150
Pot plastificiranja (mm)	40 (dekompresija 1 mm)
Naknadni tlak (bar)	50/600/350
Čas trajanja naknadnega tlaka (s)	0,1/5/0,1
Hitrost brizganja (mm/s)	35; zadnji 1 mm 20
Točka preklopa (mm)	3
Čas hlajenja (s)	20
Temperatura orodja (°C)	40

*Tabela 5: Temperatura brizganja za PLA*

T šoba (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)
185	185	180	175	170

- rPP + 15 % odpadnega papirja (OP) (PP regenerat, podjetja TAB IMP d.o.o., Slovenija). Parametri in temperatura brizganja so predstavljeni v tabeli 6 in 7.

*Tabela 6: Parametri brizganja za rPP + 15 % OP*

Parameter	Vrednost
Protitlak plastificiranja (bar)	5
Obrati plastificiranja (min <sup>-1</sup> )	150
Pot plastificiranja (mm)	40 (dekompresija 1 mm)
Naknadni tlak (bar)	50/380/350
Čas trajanja naknadnega tlaka (s)	0,1/5/0,1
Hitrost brizganja (mm/s)	50; zadnji 1 mm 20
Točka preklopa (mm)	5
Čas hlajenja (s)	20
Temperatura orodja (°C)	40

*Tabela 7: Temperatura brizganja za rPP + 15 % OP*

T šoba (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)
185	185	180	175	170

- PA (PA6 Akulon K222-D, podjetja DSM, Nizozemska). Parametri in temperatura brizganja so predstavljeni v tabelah 8 in 9.

Tabela 8: Parametri brizganja za PA

Parameter	Vrednost
Protitlak plastificiranja (bar)	5
Obrati plastificiranja (min <sup>-1</sup> )	100
Pot plastificiranja (mm)	40 (dekompresija 1 mm)
Naknadni tlak (bar)	50/160/150
Čas trajanja naknadnega tlaka (s)	0,1/5/0,1
Hitrost brizganja (mm/s)	50; zadnji 1 mm 20
Točka preklopa (mm)	5
Čas hlajenja (s)	20
Temperatura orodja (°C)	60

Tabela 9: Temperatura brizganja za PA

T šoba (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)
240	240	235	230	225

- PC (PC Lexan 243 R). Parametri in temperatura brizganja so predstavljeni v tabelah 10 in 11.

Tabela 10: Parametri brizganja za PC

Parameter	Vrednost
Protitlak plastificiranja (bar)	5
Obrati plastificiranja (min <sup>-1</sup> )	150
Pot plastificiranja (mm)	40 (dekompresija 1 mm)
Naknadni tlak (bar)	50/950/550
Čas trajanja naknadnega tlaka (s)	0,1/5/0,1
Hitrost brizganja (mm/s)	35; zadnji 1 mm 20
Točka preklopa (mm)	5
Čas hlajenja (s)	20
Temperatura orodja (°C)	80

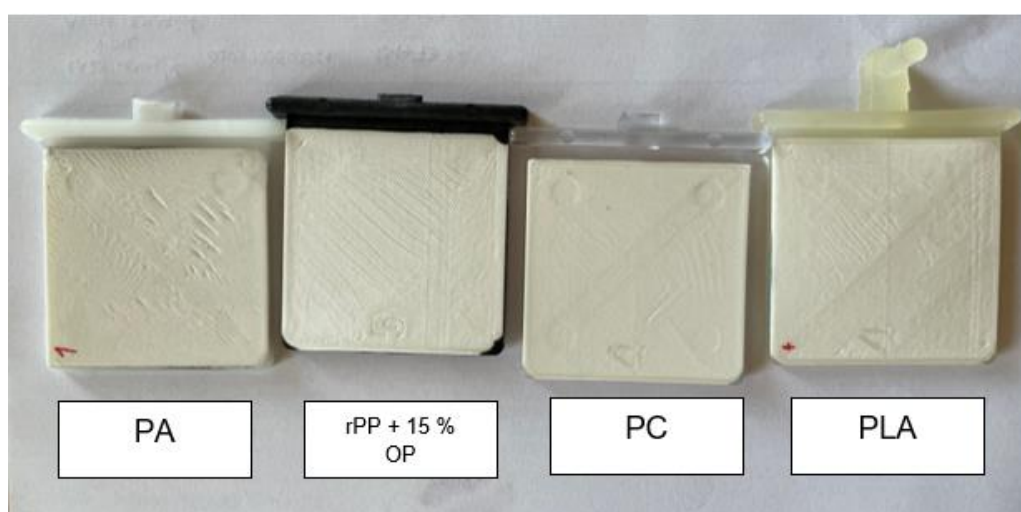
Tabela 11: Temperatura brizganja za PC

T šoba (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)
265	265	260	255	250

S posameznimi materiali smo nabrizgali testne ploščice, nato smo še predhodno 3D natisnjene ploščice prebrizgali z enakimi materiali. Vzorci so predstavljeni na slikah 8 in 9.

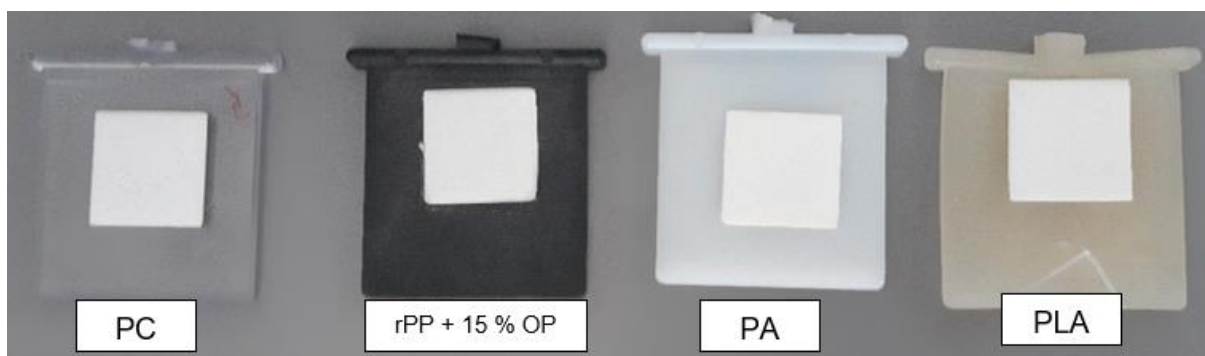


Slika 8: Nabrizgane testne ploščice iz posameznih materialov



Slika 9: Prebrizgane 3D natisnjene ploščice

Na nabrizgane testne ploščice smo nato še s pomočjo 3D tiskalnika natisnili pravokotne ploščice. Vzorci so predstavljeni na sliki 10.



Slika 10: Nabrizgane ploščice, na katere so natisnjene 3D natiskane ploščice

### 3.3 Metode preiskav

#### 3.3.1 Adhezija

Posamezne vzorce smo najprej poizkusili ročno ločiti, če ta metoda ni zadostovala, smo uporabili kleščice in jih poskušali prelomiti. Adhezijo med kosi smo ovrednotili z mikroskopskimi posnetki površin vzorcev po sami ločitvi plasti ter tudi posnetkov prerezov posameznih vzorcev. Posnetki so bili opravljeni na mikroskopu Keyence VHX 7000. Slike prerezov vzorcev so bile slikane pri 50× in površine po testu adhezije pri 150× povečavi.

#### 3.3.2 Merjenje nateznih lastnosti

Natezni preizkus določa natezno trdnost (vse do pretrga), natezni modul, natezno deformacijo, raztezek in raztezek pri prelomu v odstotkih. Metoda dela je standardizirana, največkrat se uporablja ISO 527, ki opisuje splošna načela za določanje nateznih lastnosti polimerov. Vzorec določene mere se vpne v trgalni stroj, kjer se ga obremenjuje z neko določeno konstatno silo. Tu gre za merjenje sile ( $F$ ) in raztezka ( $\Delta L$ ) vse do preloma polimernega vzorca. Tako se obe vrednosti merita med celotnim preizkusom. Lastnosti materiala so pogosto izražene kot napetost (sila na enoto površine –  $\sigma$ ) in deformacija (odstotna sprememba dolžine –  $\epsilon$ ). Za pridobitev napetosti se meritve sile delijo s površino preseka vzorca, kar je razvidno iz enačbe 1. Tudi deformacijo merimo tako, da se sprememba dolžine deli z začetno dolžino vzorca, kar je razvidno iz enačbe 2. Te vrednosti so nato predstavljene na grafu XY, ki se imenuje krivulja napetost-deformacija, iz katere lahko razberemo natezne lastnosti materiala.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1),$$

pri čemer je:

- $\sigma$  - natezna napetost ( $\text{N/m}^2$ ),
- $F$  - sila (N),
- $A$  - površina ( $\text{m}^2$ ).

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (2),$$

pri čemer je:

- $\epsilon$  - deformacija (/),
- $\Delta L$  - sprememba dolžine (mm),
- $L$  - dolžina (mm).

S pomočjo teh dveh podatkov lahko izračunamo natezni oz. Youngov modul. To je mehanska lastnost, ki meri togost materiala. Opredeljen je kot razmerje med natezno



napetostjo in njeno deformacijo, ko je podvržena elastični deformaciji. Izračun si lahko ogledamo pod enačbo 3.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3),$$

pri čemer je:

- $E$  - natezni modul/Youngov modul (Pa),
- $\sigma$  - natezna napetost (N/m<sup>2</sup>),
- $\varepsilon$  - deformacija (/).

Za izvajanje nateznih preizkusov smo uporabili trgalni stroj SHIMADZU AG-X, ta je predstavljen na sliki 11. Za vsak vzorec je bilo opravljenih 5 meritev po ISO 527 standardu. Na testnih vzorcih oblike skladne z ISO 527 1BA. Hitrost pomika čeljusti je bila 1 mm/min do raztezka 0,4 % potem 50 mm/min do pretrga. Razmik med čeljustmi je bil 50 mm.



Slika 11: Trgalni stroj SHIMADZU AG-X

### 3.3.3 Merjenje upogibnih lastnosti

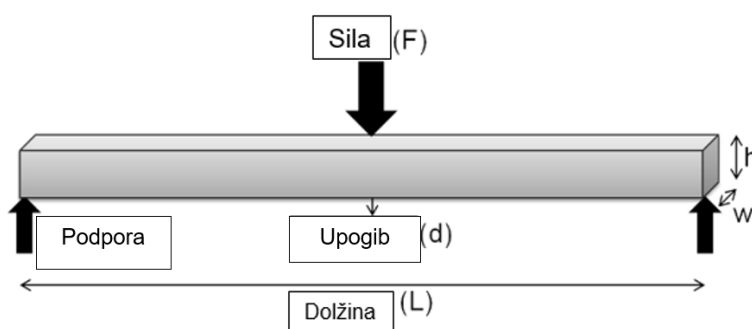
Upogibne teste se uporablja za določitev upogibnih lastnosti materiala. Material se položi vodoravno na dve stični točki, nato pa na vrh materiala deluje sila (vse dokler vzorec ne odpove) skozi eno ali dve kontaktni točki. Tako imamo lahko 3-točkovni ali 4-točkovni upogibni test, ki se jih izvaja po ISO 178. Standard opisuje metodo za raziskovanje upogibnega obnašanja preizkusnih vzorcev in za določitev upogibne trdnosti, upogibnega modula in drugih vidikov razmerja upogibna napetost/deformacija pod opredeljenimi pogoji. Podobno kot pri nateznih testih lahko izračunamo upogibno napetost, raztezek in upogibni modul, ta nam pove nagnjenost materiala k upogibanju.

Pri samem upogibnem modulu je enačba nekoliko drugačna kot pri nateznem modulu, ogledamo si jo lahko pod enačbo 4, posamezne neznanke so predstavljene na sliki 12.

$$E_u = \frac{L^3 F}{4wh^3 d} \quad (4),$$

pri čemer je:

- $E_u$  - upogibni modul ( $\text{N/m}^2$ ),
- $L$  - je razdalja med obema zunanjsima podporama (m),
- $F$  - sila (N),
- $w$  - višina vzorca (m),
- $h$  - širina vzorca (m),
- $d$  - upogib zaradi obremenitve  $F$  na sredini nosilca (m).



Slika 12: Slikovni prikaz posameznih neznanek

Za izvajanje upogibnih preizkusov smo uporabili trgalni stroj SHIMADZU AG-X. Za vsak vzorec je bilo opravljenih 5 meritev po ISO 178.

### 3.3.4 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza je tehnika, pri kateri se masa snovi spremlja kot funkcija temperature ali časa, ko je vzorec podvržen nadzorovanemu temperaturnemu programu v nadzorovani atmosferi. Če razlago še nekoliko poenostavimo, gre za tehniko, pri kateri se ob segrevanju materiala njegova teža poveča ali zmanjša, pri tem pa dobimo graf odvisnosti spremembe teže materiala od temperature ali časa. S pomočjo TGA lahko določamo različne termične lastnosti materiala, med katerimi so vsebnost hlapnih komponent v polimerih (vlago, ostanke topil, mehčala), količina anorganskih polnil in oksidacijska stabilnost.

Termogravimetrični analizator je sestavljen iz posode za vzorce, ki ga podpira natančna tehnika. Posoda za vzorce je tako v peči in se med poskusom segreje ali ohladi, medtem pa spremljamo maso vzorca. Vzorčni plin za odzračevanje nadzira okolje vzorca. Ta plin, ki teče čez okolje vzorca in pri tem pomaga z nadzorovanim degradiranjem materiala, je lahko inerten ali reaktiven.

TGA je bila izvedena na termogravimetričnem analizatorju Perkin Elmer, TGA 4000. Ta je predstavljen na sliki 13. Analiza je bila izvedena v atmosferi dušika (20 ml/min) od 40 do 900 °C s hitrostjo segrevanja 10 K/min.



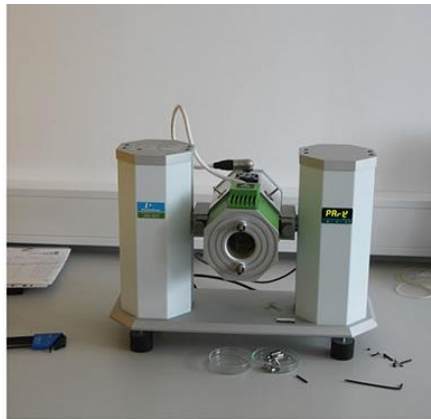
*Slika 13: Termogravimetrični analizator Perkin Elmer, TGA 4000*

### **3.3.5 Dinamična mehanska analiza (DMA)**

Dinamična mehanska analiza je tehnika, pri kateri se majhna konstantna deformacija nanese na vzorec, ta je tako lahko izpostavljen nadzorovanemu stresu. Za znano napetost se bo vzorec nato za določeno količino deformiral. Količina deformacije je odvisna od njegove togosti. Za ustvarjanje konstantne deformacije se uporablja sila motorja, ki se prenaša na vzorec preko pogonske gredi. DMA nam omogoča preučevanje odzivnosti materialov na stres, temperaturo, frekvenco in druge vrednosti.

Dinamični mehanski analizator je sestavljen iz senzorja pomika, ki meri spremembo napetosti zaradi premikanja sistema za instrumentne sonde skozi magnetno jedro. Ostale komponente so nadzornik temperature, pogonski motor, sistem za podporo in vodenje pogonske gredi, ki deluje kot vodilo za silo od motorja do vzorca, ter zaklepi za držanje vzorca.

Analiza je bila opravljena na dinamičnem mehanskem analizatorju Perkin Elmer, DMA 8000. Naprava je predstavljena na sliki 14. Vzorce smo segrevali pri 2 °C/min od 25 °C do 180 °C v zračni atmosferi. Uporabljena je bila frekvenca 1 Hz in amplituda 20 µm.



Slika 14: Dinamični mehanski analizator Perkin Elmer, DMA 8000

### 3.3.6 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Diferenčna dinamična kalorimetrija je tehnika toplotne analize, pri kateri se toplotni tok v vzorec ali iz njega meri kot funkcija temperature ali časa, medtem ko je vzorec izpostavljen nadzorovanemu temperaturnemu programu. DSC meri tudi hitrost toplotnega pretoka in primerja razlike med hitrostjo toplotnega pretoka preizkusnega vzorca in znanih referenčnih materialov. To je zelo zmogljiva tehnika za ocenjevanje lastnosti materiala, kot so temperatura steklastega prehoda, taljenje, kristalizacija, specifična toplotna zmogljivost, proces strjevanja, čistost, oksidacijsko obnašanje in toplotna stabilnost.

Diferenčni dinamični kalorimeter vsebuje držalo za vzorec in referenčni material, posamezne grelce, toplotne komore, v kateri se vzdržuje določena temperatura, in toplotne upornike.

Analizo smo opravili na diferenčnem dinamičnem kalorimetru Mettler Toledo, DSC 2 v atmosferi dušika (20 ml/min), kjer smo temperaturo vzorca zviševali od  $-70$  do  $200$  °C pri hitrosti segrevanja 10 K/min in držali v staljenem stanju 5 minut, da smo izbrisali njihovo toplotno zgodovino. Po hlajenju pri hitrosti 10 K/min smo vzorce ponovno segreti na  $200$  °C hitrost 10 K/min. Na sliki 15 je predstavljen diferenčni dinamični kalorimeter.



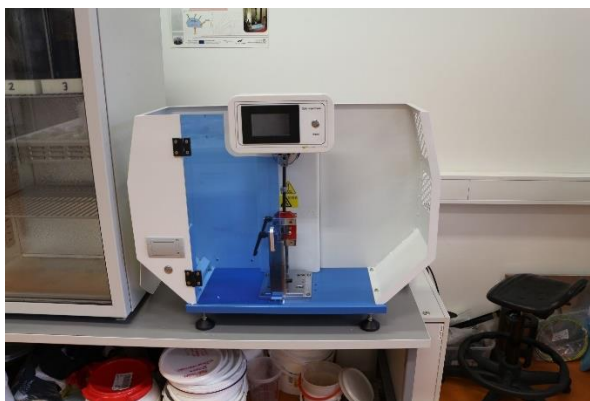
Slika 15: Diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo, DSC 2

### 3.3.7 Merjenje udarne žilavosti po Charpyju

Preizkus udarne žilavosti meri natančno energijo, ki bi povzročila prelom materiala in je navedena kot Joules na kvadratni meter ( $\text{J/m}^2$ ). Charpyjev udarni test se uporablja za določanje žilavosti materiala. Za testiranje se uporablja ISO 179 standard, ki določa metodo za določanje udarne žilavosti polimernih materialov po Charpyju pod določenimi pogoji. Vrste vzorcev za udarni preizkus vključujejo konfiguracije zarez, kot so V-zareze, U-zareze, zarez s ključavnico in vzorci brez zarez.

Vzorec materiala, ki se ga preizkuša, se naloži v Charpyjev udarni stroj. Nihalo, ki je del Charpyjevega udarnega stroja, se sprosti iz vodoravnega položaja, gravitacija pa sili nihalo navzdol proti vzorcu. Nihalo udari v vzorec in se še naprej premika mimo njega. Vsa energija med tem dogodkom se izmeri. Za izračun žilavosti se uporabi količina energije, ki je potrebna za lomljenje materiala z nihalom.

Udarni testi so bili izvedeni na nihalni preizkusni opremi Dongguan Liyi LY-XJJD5, ki je predstavljena na sliki 16, v skladu z ISO 179. Razdalja med nosilci je bila 60 mm, uporabljeno je bilo 5 J nihalo na vzorcih brez zarez. Za vsak vzorec je bilo opravljenih 5 meritev.



Slika 16: Nihalna preizkusna oprema Dongguan Liyi znamke LY-XJJD5

### 3.3.8 Merjenje indeksa tečenja taline (MFI)

Indeks tečenja taline je mera pretočnih značilnosti danih polimerov, znanih tudi kot reološke lastnosti v staljenem stanju. Merjenje je opravljeno pri določeni temperaturi ter pod določeno obremenitvijo. Meritve se opravijo v skladu s standardom ISO 1133, ki opisuje metodo za določanje masnega pretoka taline za polimerne materiale. Vrednost MFI, navedena na številnih podatkovnih listih, se nanaša na pretok polimera, ki je ekstrudiran skozi znano dano odprtino. Količina je izražena v g/10 min.

Postopek je sledeč: polimerni material se vnese v ogrevan valj, na dnu katerega je matrica z znanim premerom izvrtine. Pomembno je zagotoviti, da se pri vnosu polimernih zrn v ogrevan valj odstrani ves ujet zrak, saj bo ta povzročil napačne rezultate. Ko je izvrtina polna, se v cev postavi bat z znano lastno težo na vrhu. Pri tem pa se meri količina padlega polimernega materiala skozi to odprtino v določenem času. S pomočjo teh podatkov se nato izračuna MFI.

MFI test je bil opravljen z napravo za merjenje indeksa tečenja taline znamke LIYI MFI LY-RP, ki je prikazan na sliki 17. Meritve so bile opravljene v skladu z ISO 1133 pri temperaturi 200 °C in konstantno obremenitvijo 5 kg. Za vsak vzorec je opravljenih 5 meritev.



*Slika 17: Naprava za merjenje indeksa tečenja taline znamke LIYI MFI LY-RP*

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 4.1 Adhezija

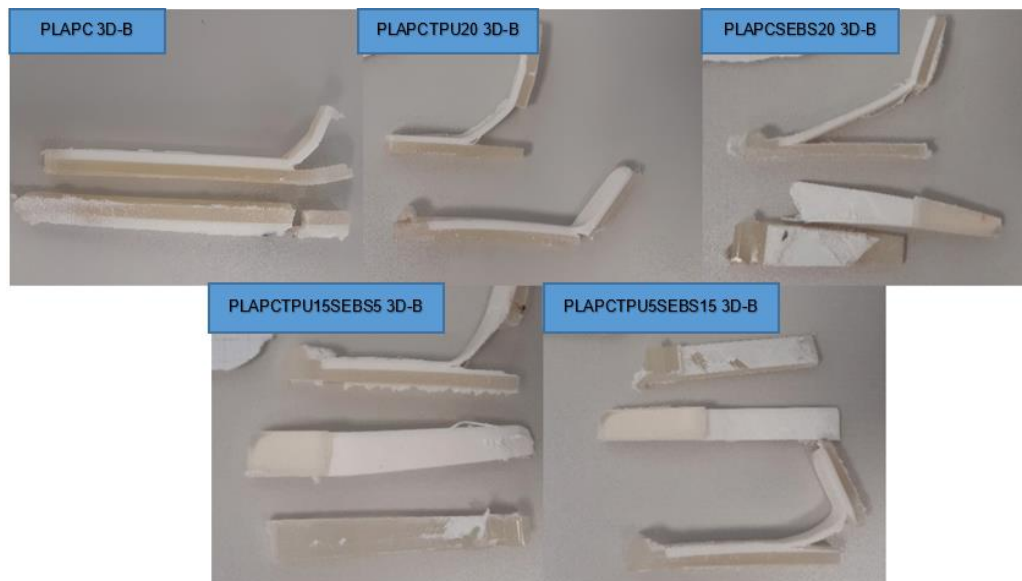
V nadaljevanju si bomo ogledali adhezije s posameznimi materiali. PA in rPP + 15 % OP pa sta imela relativno slabo medpovršinsko adhezijo z vsemi vzorci, kjer je do neke mere prišlo le do nizke stopnje mehanske adhezije, kar je nastalo kot posledica hrapavosti stičnih površin. Vsi vzorci so se s tema materialoma z lahkoto ločili. Adhezija je bila najboljša s PLA in PC. Dobro medpovršinsko adhezijo s tema materialoma lahko pripišemo podobnosti vzorcev in naštetima materialoma. Pri teh dveh materialih je prišlo do najboljših medpovršinskih interakcij, kjer so nastajale močne kovalentne vezi. Kompatibilizatorji so še dodatno izboljšali medpovršinske interakcije. Najbolj je to očitno pri povezavi s PC, kjer so se vzorci brez kompatibilizatorja lažje ločili. Če primerjamo posamezne vzorce, so bile najboljše medpovršinske interakcije in posledično najboljša adhezija pri vzorcih s kombinacijo kompatibilizatorjev 5 % TPU in 15 % SEBS. Ti vzorci so se najtežje ločili tako v kombinaciji s PLA kot tudi s PC.

Primerjava zaporedja izdelave vzorcev je pokazala, da so imeli vzorci, ki so bili najprej nabrizgani in nato 3D natisnjeni, boljšo adhezijo. Ta pojav je predvsem opazen pri rPP + 15 % OP, kjer je prišlo do povišanja števila območji, kjer je mehanska adhezija povzročila medpovršinski oprijem.

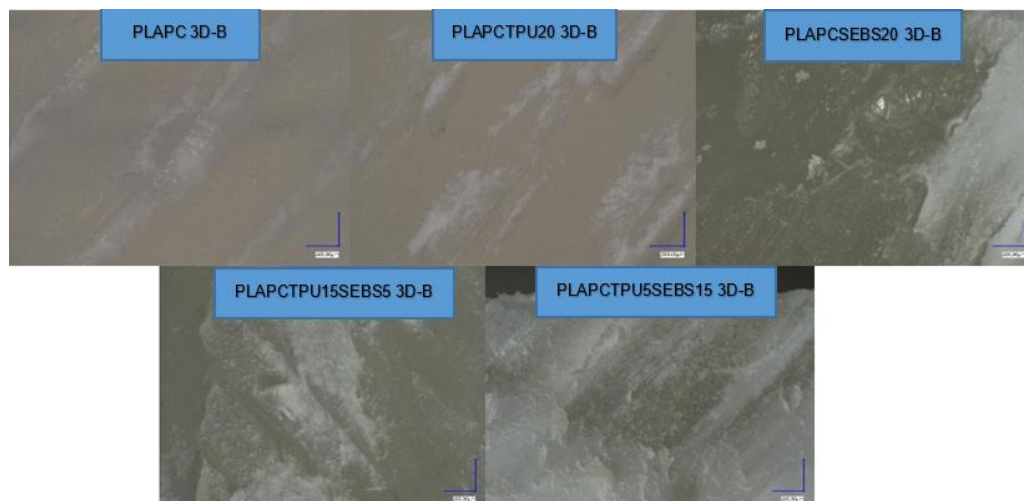
#### 4.1.1 Polimlečna kislina

Adhezija med zabrizganimi 3D natisnjenimi kosi je bila z materialom PLA za vse vzorce dobra. Medsebojni spoji 3D natisnjenih vzorcev in brizganim PLA so bili močni, plasti materiala pa je bilo težko ločiti eno od druge. Razlog za dobro adhezijo je, da naši 3D natisnjeni vzorci vsebujejo PLA in je zaradi tega z brizganim PLA na površini spoja nastala kemijska vez. To pa je mogoče zaradi difuzijske adhezije, saj se posamezne makromolekule prepletajo s tistimi na sosednji površini. Prepletene molekule pa lahko nato tvorijo kovalentne vezi. Prerez posameznih vzorcev je predstavljen v prilogi 1.

Zabrizgane 3D natisnjene kose smo nato poskušali po spoju ločiti, kar si lahko ogledamo na sliki 18. Mikroskopske slike po testu ločitve so pokazale, da se je vsak 3D natisnjen vzorec dobro sprijel z nabrizganim PLA materialom, kar je razvidno iz slike 19.



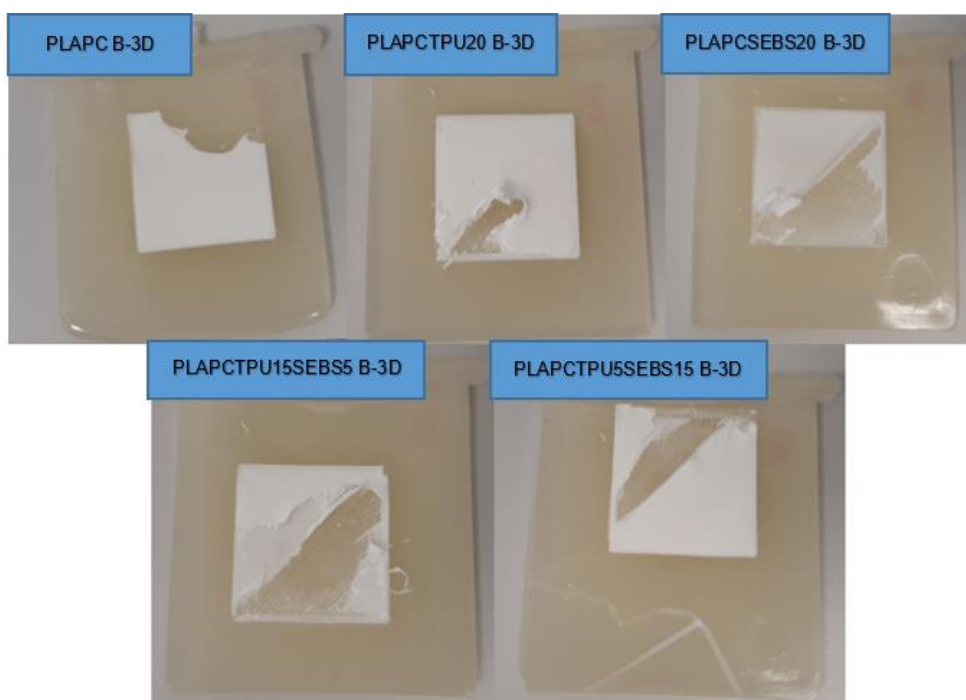
Slika 18: Vzorci s PLA po ločitvi spojev pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih



Slika 19: Mikroskopske slike površine za vzorce s PLA po ločitvi plasti pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih – PLA površina, 150x povečava

Rezultati 3D tiska na nabrizgane kose so podobni. Spoj med materialoma je dober. Posamezne materiale je težko ločiti, kar je razvidno s slike 20. Če si površino po ločitvi še podrobneje ogledamo pod mikroskopom, dobimo boljše sliko glede kakovosti spoja. Mikroskopske slike kažejo večje delčke vzorca, ki se po ločitvi plasti še vedno držijo PLA materiala, kar je razvidno s slike 21.





Slika 20: Vzorci s PLA po ločitvi posameznih slojev pri 3D tisku na nabrizgane kose



Slika 21: Mikroskopske slike površine za vzorce s PLA po ločitvi plasti pri 3D tisku na nabrizgane kose – PLA površina, 150x povečava

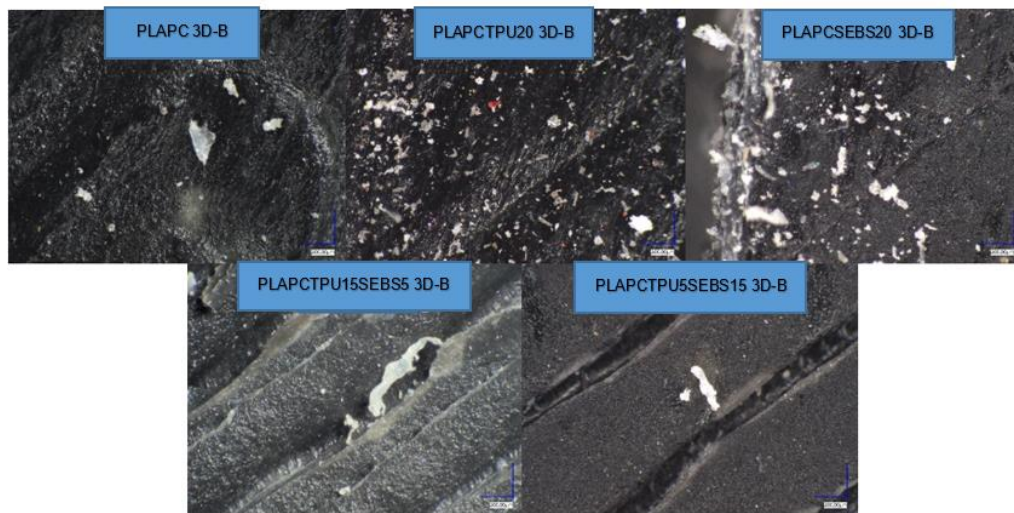
#### 4.1.2 Recikliran polipropilen

Adhezija med zabrizganimi 3D natisnjeni kosi je bila z rPP + 15 % OP slaba za vse vzorce. Posamezen 3D natisnjen vzorec in brizgan rPP + 15 % OP sta se na določenih mestih sicer spojila, a je bil ta spoj šibek. Prerez posameznih vzorcev je predstavljen v prilogi 2. Vsi 3D natisnjeni vzorci so se enostavno ločili, kar je razvidno s slike 22. Mikroskopske slike po testu ločitve so pokazale, da se vsak 3D natisnjen vzorec le na

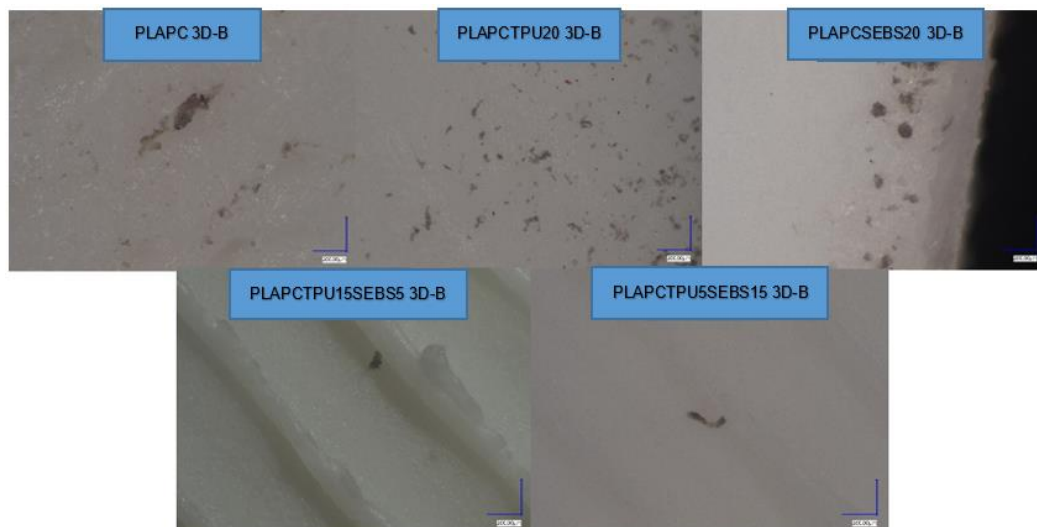
določenih mestih minimalno sprime, pri čemer pa gre za mehansko adhezijo. S slik 23 in 24 so razvidni mali koščki rPP na posameznih vzorcih ter tudi manjši koščki vzorca na rPP materialu.



*Slika 22: Vzorec z rPP + 15 % odpadnega papirja po ločitvi spojev pri zabrizganih 3D natisnenjih kosih*

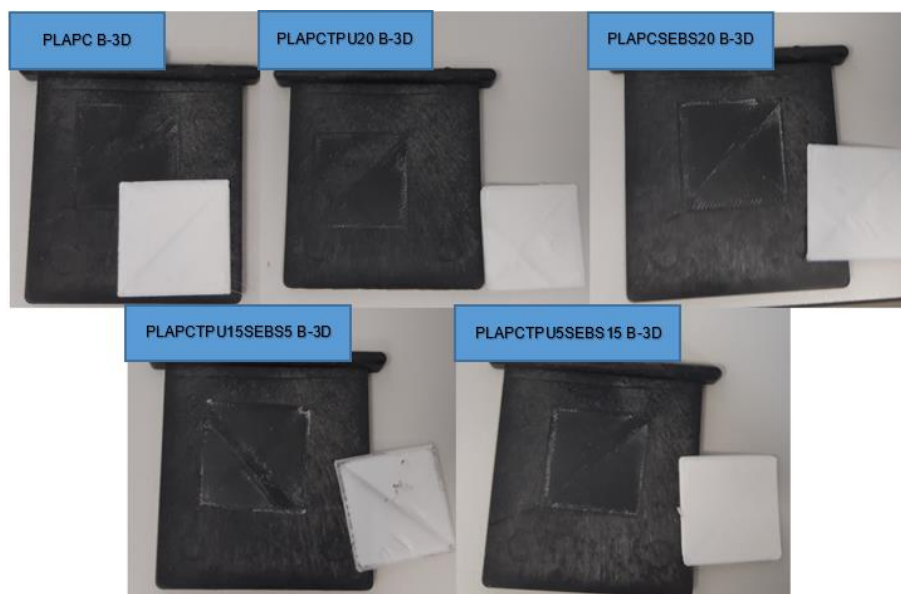


*Slika 23: Mikroskopske slike površine za vzorce s rPP + 15 % OP po ločitvi plasti pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih – rPP površina, 150x povečava*

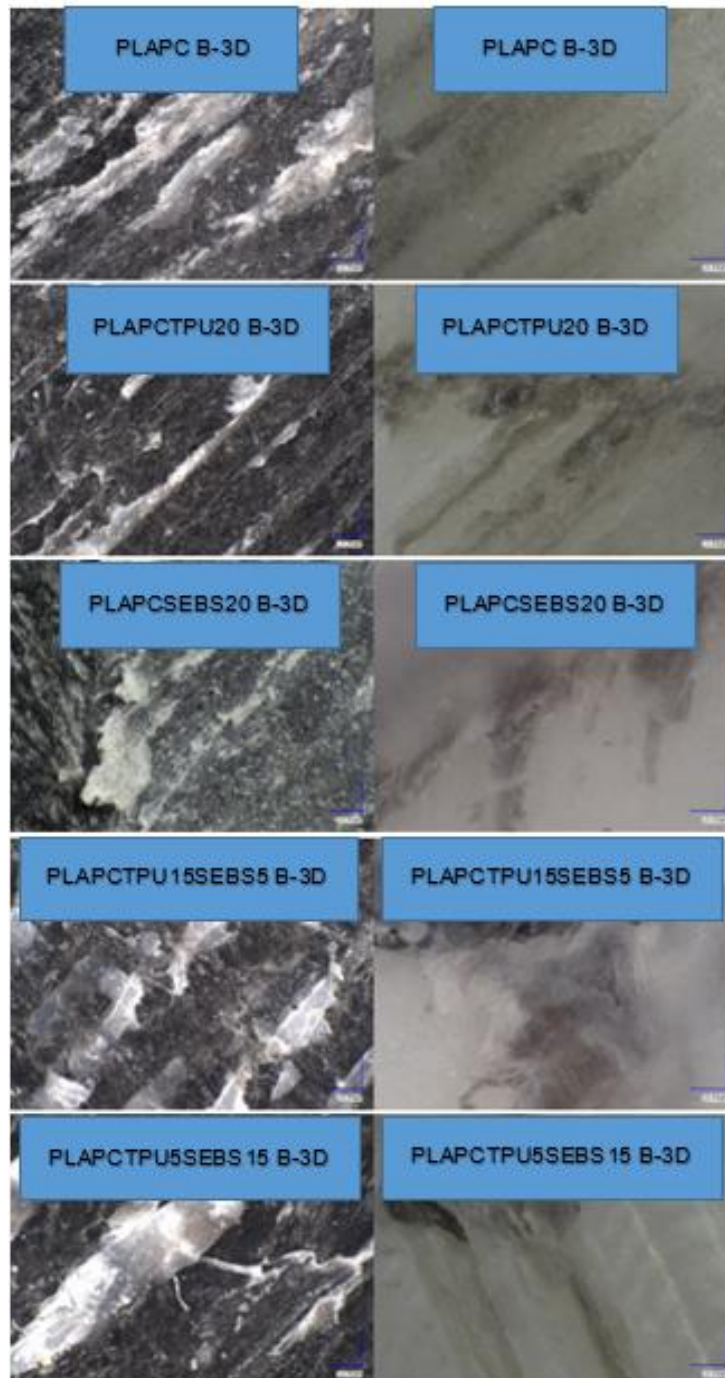


*Slika 24: Mikroskopske slike površine za vzorce s PLA po ločitvi plasti pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih – površina vzorcev, 150x povečava*

Rezultati adhezije 3D tiska na nabrizgane kose so boljši. Adhezija je na določenih mestih nekoliko bolj opazna. Vzorce je kljub temu dokaj enostavno ločiti, kar je razvidno s slike 25. Na površini po ločitvi je na mikroskopu na sliki 26 opaziti, da je pri ločitvi nekaj vzorca ostalo na ploščicah rPP + 15 % OP. Na določenih mestih je tudi rPP + 15 % OP ostalo na vzorcu.



*Slika 25: Vzorci z rPP + 15 % odpanega papirja po ločitvi pri 3D tisku na nabrizgane kose*

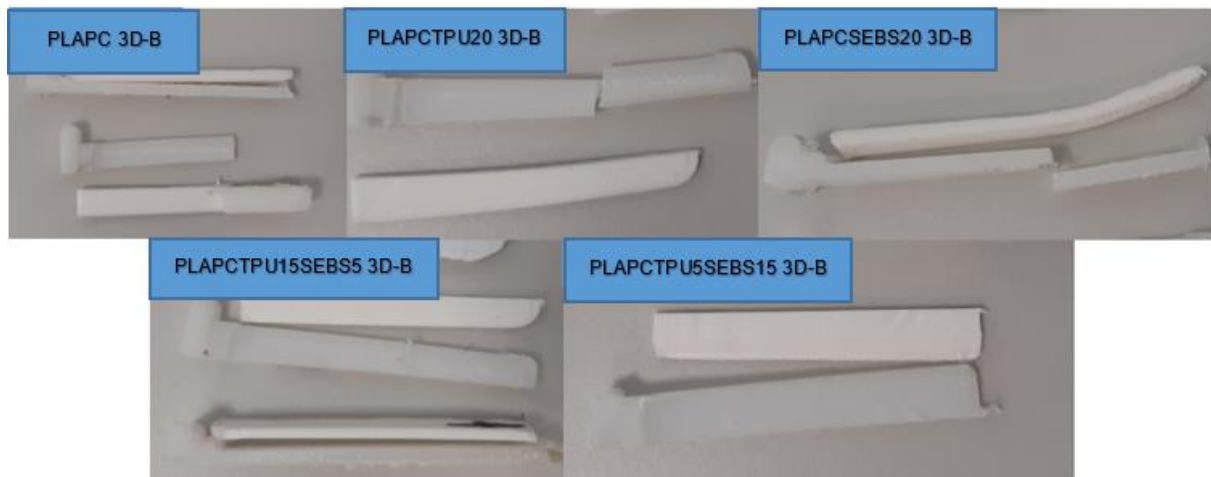


Slika 26: Mikroskopske slike površine za vzorce z rPP po ločitvi plasti pri 3D tisku na nabrizgane kose – levo na rPP površini, desno na površini vzorca

#### 4.1.3 Poliamid

Adhezija med 3D natisnjenimi kosi in zabrizganimi z materialom PA je bila najslabša. Spoja pri vseh vzorcih skoraj ni bilo. Prerezi slojev so predstavljeni v prilogi 3. 3D natisnjene vzorce smo enostavno ločili, kar je tudi razvidno na sliki 27, to nakazuje slabo adhezijo s PA materialom.





Slika 27: Vzorci s PA po ločitvi spojev pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih

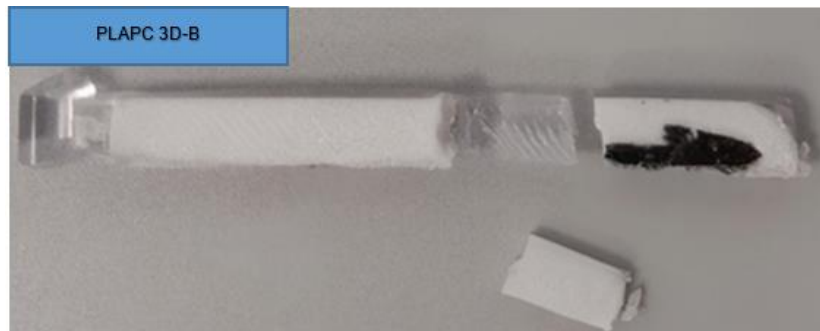
Rezultati 3D tiska na nabrizgane kose so enaki. Adhezija med materialoma je slaba oziroma je skoraj ni in se zato materiala preprosto ločita. 3D natisnjene ploščice so se enostavno odstranile od nabrizgane površine, kar je razvidno s slike 28.



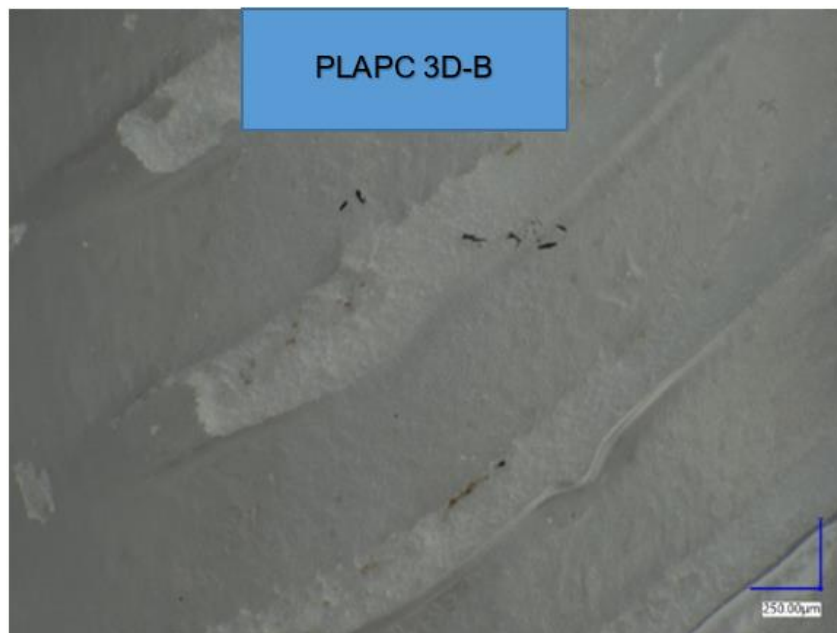
Slika 28: Vzorci s PA po ločitvi pri 3D tisku na nabrizgane kose

#### 4.1.4 Polikarbonat

Adhezija med 3D natisnjenimi vzorci in brizganim PC je bila podobna kot pri PLA. Razlog je enak, saj naši vzorci vsebujejo tudi PC. Prerez spoja za posamezne vzorce je prikazan v prilogi 4. Omeniti je potrebno, da se 3D natisnjen vzorec PLA/PC brez kompatibilizatorjev najlažje loči od brizganega PC. Odstop medsebojnega spoja za ta vzorec je prikazan na sliki 29, na sliki 30 pa je predstavljen mikroskopski pogled na površini PC po ločitvi. Ostali vzorci se s PC ne ločijo po liniji spoja, temveč se 3D natisnjeni vzorci pri ločevanju pretrgajo. To pomeni, da so dodatki kompatibilizatorja pripomogli k višji medfazni adheziji.

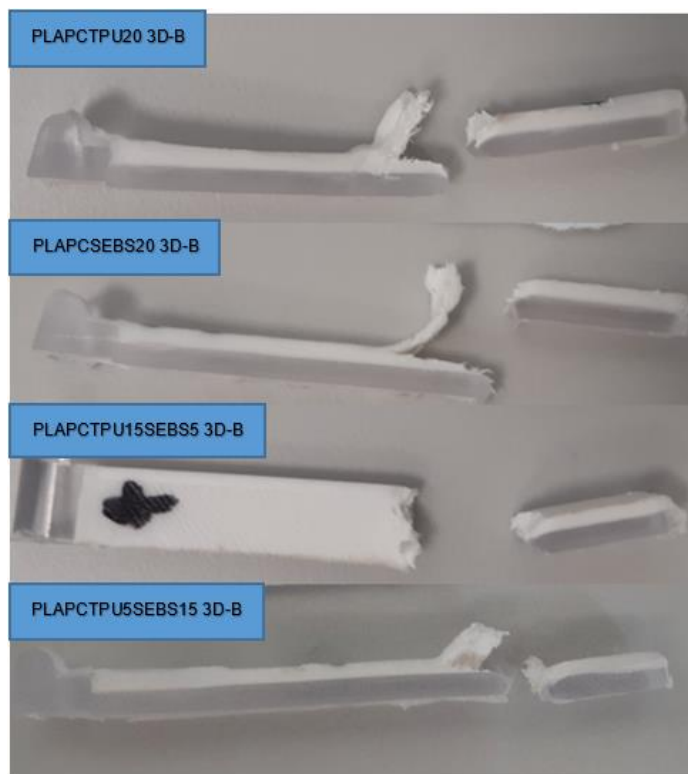


*Slika 29: Vzorec PLAPC 3D-B s PC po ločitvi spojev pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih*

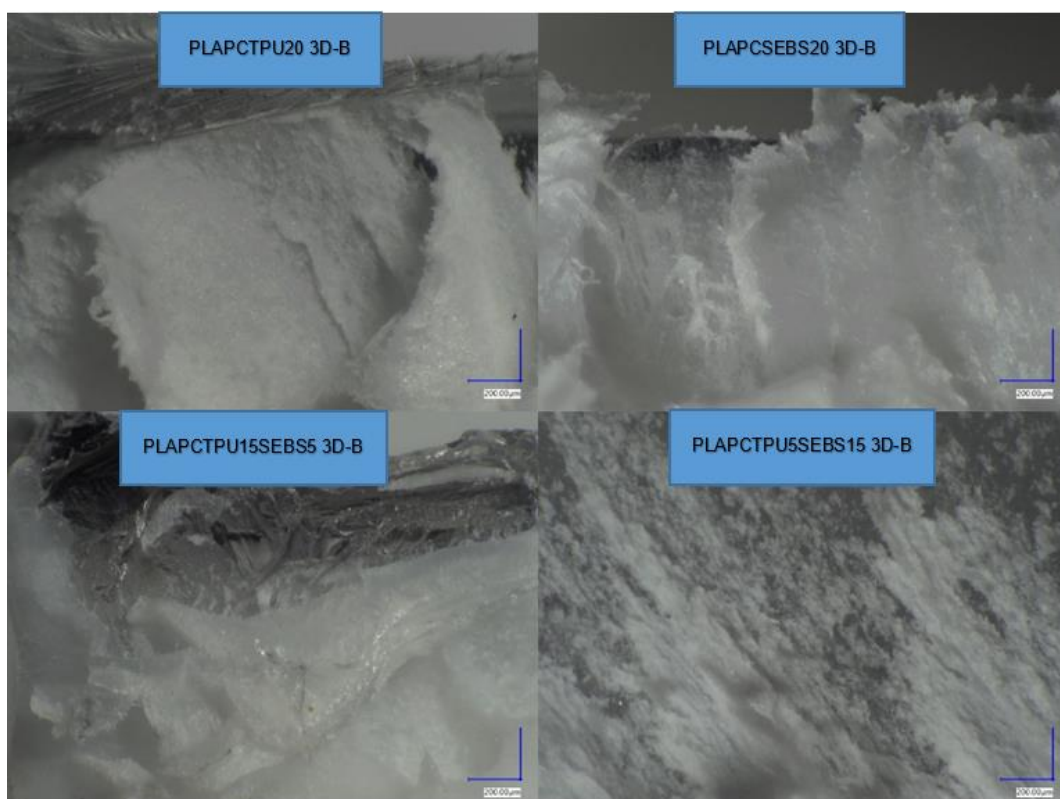


*Slika 30: Mikroskopske slike površine za vzorce s PC po ločitvi plasti pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih – PC površina, 150x povečava*

Dobra adhezija 3D natisnjenih vzorcev z mešanicami, ki vsebujejo kompatibilizatorje, je razvidna s slike 31. Na sliki 32 so predstavljene mikroskopske slike po testu ločitve.

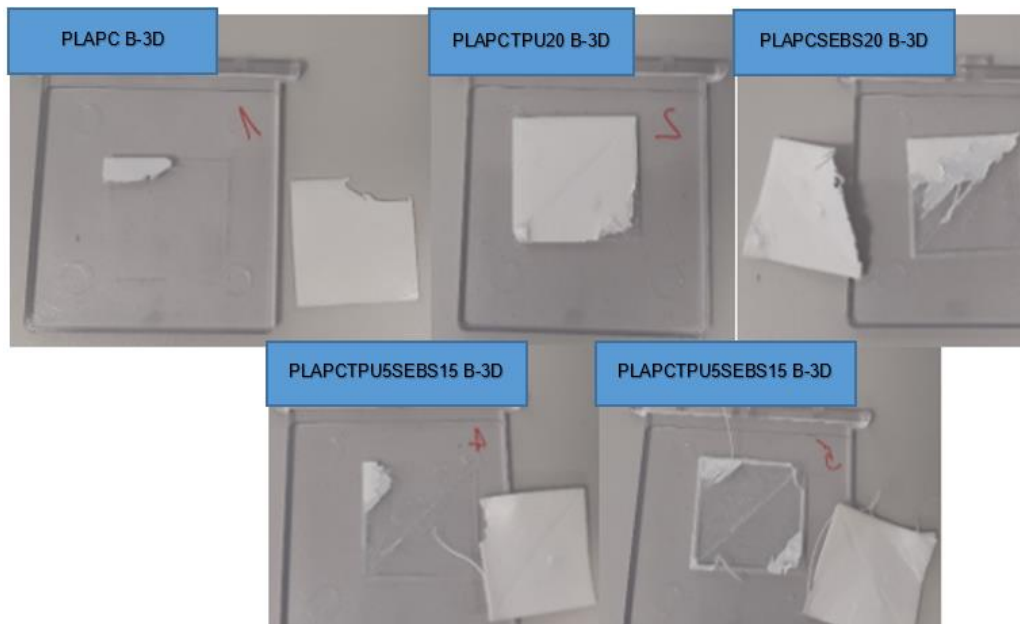


Slika 31: Ločitev ostalih vzorcev s PC materialom, kjer pride do pretrga zgornjega materiala



Slika 32 Mikroskopske slike površine za vzorce s PC po ločitvi plasti pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih – PC površina, 150x povečava

Podoben trend je opažen tudi pri 3D tiskanih vzorcih na nabrizgane kose. 3D natisnjen vzorec PLA/PC, kjer ni nobenega kompatibilizatorja, je imel slabšo adhezijo od ostalih. Razlika v adheziji pri posameznih vzorcih je razvidna s slike 33.



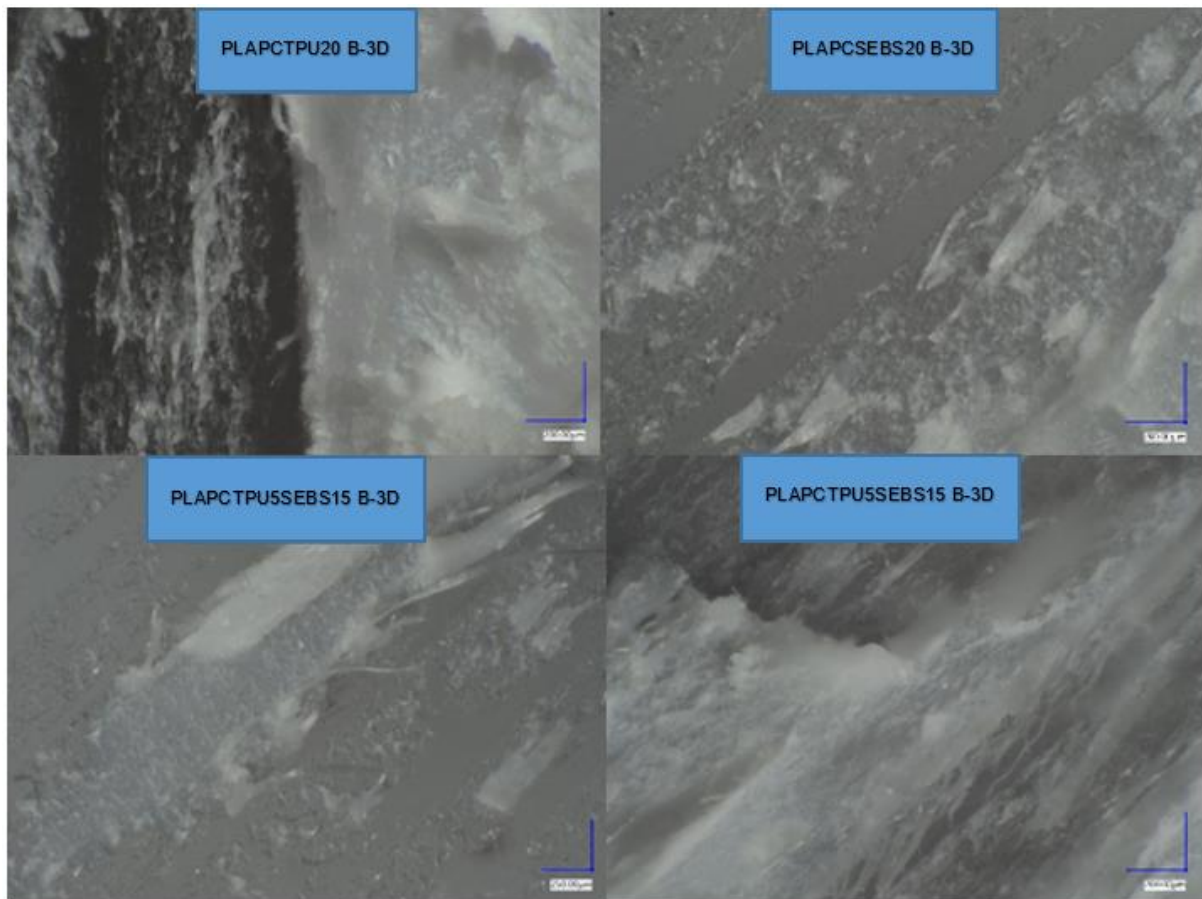
Slika 33: Vzorci s PC po ločitvi pri 3D tisku na nabrizgane kose

Mikroskopski posnetki so pokazali, da pri 3D natisnjenem vzorcu PLA/PC veliki koščki vzorca ostanejo na PC pri ločevanju, kar že nakazuje dobro adhezijo. To prikazuje slika 34. Pri ostalih vzorcih pa ostajajo znatno večji kosi vzorca na PC, kar je razvidno s slike 35. Ti vzorcev se tudi težje ločijo od PC površine.



Slika 34: Večji koščki vzorca PLA/PC na PC površini po ločitvi – 150x povečava





*Slika 35: Mikroskopske slike površine po ločitvi plasti pri 3D tisku na nabrizgane kose – PC površina, 150x povečava*

## 4.2 Natezne lastnosti

V tabeli 12 so predstavljeni rezultati nateznih testov. Natezne lastnosti mešanic PLA/PC, predvsem pa natezna trdnost in raztezek ob pretrgu kažejo poslabšanje napram samemu PC materialu. Natezna trdnost čistega PC materiala je okoli 60 MPa, pri PLA/PC pade na 46 MPa, kar je približno 23 % zmanjšanje natezne trdnosti. Rezultate lahko pripišemo slabi združljivosti PLA in PC faz. Za izboljšanje medfaznih interakcij med PLA in PC se tako doda kopolimer ali kompatibilizator (v našem primeru TPU in SEBS). Dodatek TPU materiala je znatno izboljšal raztezek pri pretrgu, kljub temu pa je očitno, da zmanjša natezno trdnost in elastični modul, kar razkrije, da mehka veriga TPU ne prispeva k trdnosti in elastičnosti, vendar še vedno igra pomembno povezovalno vlogo za PLA in PC. Podobno kot pri TPU tudi SEBS zniža tako elastični modul in natezno trdnost, pri tem pa moramo omeniti, da ima ta mešanica boljše elastične lastnosti, a slabše natezne lastnosti in raztezek pri pretrgu. Razlog, zakaj se je raztezek pri pretrgu očitno izboljšal, je posledica izboljšanja medfaznih interakcij med PLA in PC, kar je omogočil prenos dobre duktilnosti PC materiala.

Zanimiv je dodatek 5 % TPU in 15 % SEBS, saj izboljša tako elastične kot tudi natezne lastnosti mešanice napram samemu dodatku TPU ali SEBS. To nakazuje, da bi lahko

s pravimi količinami dodatkov TPU in SEBS še dodatno izboljšali natezne lastnosti v primerjavi z našimi vzorci. Grafi, pridobljeni s pomočjo nateznega testa, so predstavljeni v prilogi 5.

Tabela 12: Natezni testi – zbrani rezultati

Vzorec	E (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_{\max}$ (%)	$\epsilon_{\text{break}}$ (%)	Poissonovo število ( $\nu$ )
<b>PLAPC</b>	2,47	46,0	3,74	3,87	0,36
PLAPC - STD	0,12	2,4	0,43	0,48	0,07
<b>PLAPCTPU20</b>	1,30	26,1	4,01	7,96	0,37
PLAPCTPU20 - STD	0,32	0,3	0,29	0,81	0,06
<b>PLAPCSEBS20</b>	1,78	25,2	3,62	5,66	0,33
PLAPCSEBS20 - STD	0,40	0,3	0,09	0,71	0,05
<b>PLAPCTPU15SEBS5</b>	1,66	27,6	3,50	7,15	0,36
PLAPCTPU15SEBS5 - STD	0,32	0,6	0,03	1,29	0,04
<b>PLAPCTPU5SEBS15</b>	1,79	27,8	3,36	5,67	0,37
PLAPCTPU5SEBS15 - STD	0,31	0,3	0,12	1,06	0,06

E – elastični modul,  $\sigma_{\max}$  – natezna trdnost,  $\epsilon_{\max}$  – raztezek pri natezni trdnosti,  $\epsilon_{\text{break}}$  – raztezek pri pretrgu

### 4.3 Upogibne lastnosti

Trend je pri upogibnih lastnostih podoben nateznim lastnostim. Mešanica PLA/PC ima slabšo upogibno trdnost (okoli 74 MPa) kot čisti PC material (okoli 90 MPa). Dodatek TPU in SEBS znatno zniža upogibno trdnost – skoraj 41 % za TPU in 44 % za SEBS. Iz tabele 13 je razvidno tudi, da se je tako pri nateznih kot tudi pri upogibnih lastnostih znatno povečal raztezek pri pretrgu. Grafi, pridobljeni s pomočjo upogibnega testa, so predstavljeni v prilogi 6.

Tabela 13: Upogibni testi – zbrani rezultati

Vzorec	$E_u$ (GPa)	$\sigma_{u-\max}$ (MPa)	$E_{u-\max}$ (%)
<b>PLAPC</b>	2,25	74,4	3,73
PLAPC - STD	0,12	3,4	0,34
<b>PLAPCTPU20</b>	1,41	44,2	5,53
PLAPCTPU20 - STD	0,06	0,5	0,16
<b>PLAPCSEBS20</b>	1,45	42,1	5,62
PLAPCSEBS20 - STD	0,05	0,5	0,13
<b>PLAPCTPU15SEBS5</b>	1,38	46,3	5,25
PLAPCTPU15SEBS5 - STD	0,07	1,6	0,13
<b>PLAPCTPU5SEBS15</b>	1,46	43,2	5,24
PLAPCTPU5SEBS15 - STD	0,06	1,8	0,06

$E_u$  – upogibni modul,  $\sigma_{u-\max}$  – upogibna trdnost,  $E_{u-\max}$  – raztezek pri upogibni trdnosti

### 4.4 Termogravimetrična analiza (TGA)

Temperatura razpada čistega PLA je okoli 350 °C. Iz tabele 14 lahko razberemo, da je dodatek PC tako izboljšal temperaturno stabilnost. Mešanica PLA/PC pokaže

enostopenjski razpad pri 365,3 °C, in sicer več kot 95 %. Imamo samo en vrh razgradnje, posledično se tako vrha razgradnje PLA in PC prekrivata (oba materiala razpadata skupaj). Vse mešanice se nad 600 °C in ob prisotnosti kisika spremenijo v skoraj hlapne produkte, ostane pa zanemarljiv nerazgrajen delež. Ob dodatku TPU se temperatura razpada zniža, zmanjša se tudi delež prvega razpada. PLA/PC/TPU ima tudi sekundarni razpad pri 459,6 °C. To nakazuje na razpad TPU pri višjih temperaturah, delež razpada pa je 11,3 %, kar je manj, kot je samega dodatka TPU. Predvidevamo, da TPU začne že predhodno razpadati, in sicer pri razpadu PLA/PC. Podobno je pri mešanici PLA/TPU/SEBS, kjer se temperatura razpada bolj zniža kot pri TPU in znaša 360,9 °C. Delež sekundarnega razpada je okoli 23 %, kar je tudi približen delež dodatka SEBS. Mešanice z dodatkom tako TPU kot tudi SEBS nakazujejo podoben trend, pri čemer ima mešanica z večjim deležom TPU boljšo toplotno stabilnost. TGA termogrami so predstavljeni v prilogi 7.

Tabela 14: Termogravimetrična analiza – zbrani rezultati

Vzorec	Razpad 1		Razpad 2		Saje (%)	Ostanek (%)
	Td <sub>1</sub> (°C)	Delež (%)	Td <sub>2</sub> (°C)	Delež (%)		
PLAPC	365,3	95,0	/	/	4,8	0,2
PLAPCTPU20	364,4	86,9	459,5	11,3	1,3	0,4
PLAPCSEBS20	360,9	73,6	457,5	23,4	2,6	0,3
PLAPCTPU15SEBS5	362,6	87,0	459,8	11,1	1,7	0,3
PLAPCTPU5SEBS15	352,8	72,9	454,9	24,1	2,0	1,0

Td – temperatura razpada

#### 4.5 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Vzorec PLA/PC ima veliko višji E' pred steklastim prehodom glede na ostale vzorce, kar je razvidno iz tabele 15. To pomeni, da ima veliko višjo dinamično togost napram ostalim mešanici s TPU/SEBS. Dinamični E modul za vse vzorce močno pade v območju prvega steklastega prehoda PLA (okoli 60–70 °C), padec dinamičnega E modula je predstavljen na sliki 36. Pri okoli 100 °C se prične hladna kristalizacija PLA, ki doseže vrh pri 103 °C za PLA/PC. Ostale mešanice imajo vrh hladne kristalizacije zamaknjen, in sicer imajo mešanice z večjo vsebnostjo TPU vrh med 116 in 117 °C, mešanice z večjo vsebnostjo SEBS pa med 126 in 129 °C. Dodatka TPU/SEBS povečata E' pri hladni kristalizaciji, kjer je TPU boljši, saj ga poveča za okoli 78 %, SEBS pa za 45 %. Steklasti prehod za PC pri PLA/PC je pri okoli 165 °C in je najbolj izrazit med vsemi vzorci, kar nakazuje na hkratni steklasti prehod za PC del in pričetek taljenja PLA dela. Mešanica s TPU ima steklasti prehod za PC pri temperaturi 166 °C, medtem ko pri mešanici s SEBS ta pade na 164 °C. Mešanici tako s TPU kot tudi SEBS imata steklasti prehod za PC pri podobni temperaturi.

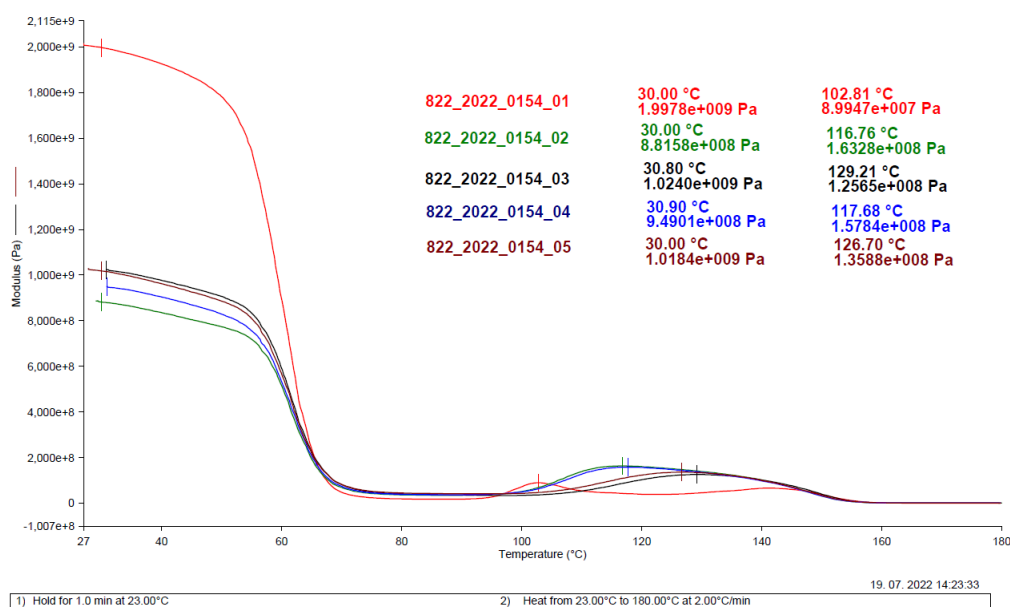
Najvišja vrednosti tan δ pri steklastem prehodu za PC pri vzorcu PLA/PC, ki je razvidna iz slike 37, nakazuje slabo temperaturno obstojnost pod konstantno napetostjo, posledično ima material najnižji HDT. TPU/SEBS pa znatno izboljšata tan δ pri temperaturah nad 160 °C, kjer je SEBS bolj učinkovit. Mešanice s TPU/SEBS tako

dosegajo višji HDT. Razlog za boljšo temperaturno obstojnost so po vsej verjetnosti izboljšane medfazne interakcije PLA in PC. To je posledica dodanih kompatibilizatorjev, ki omogočajo, da se energija lažje prenese na višji temperaturno obstojen PC.

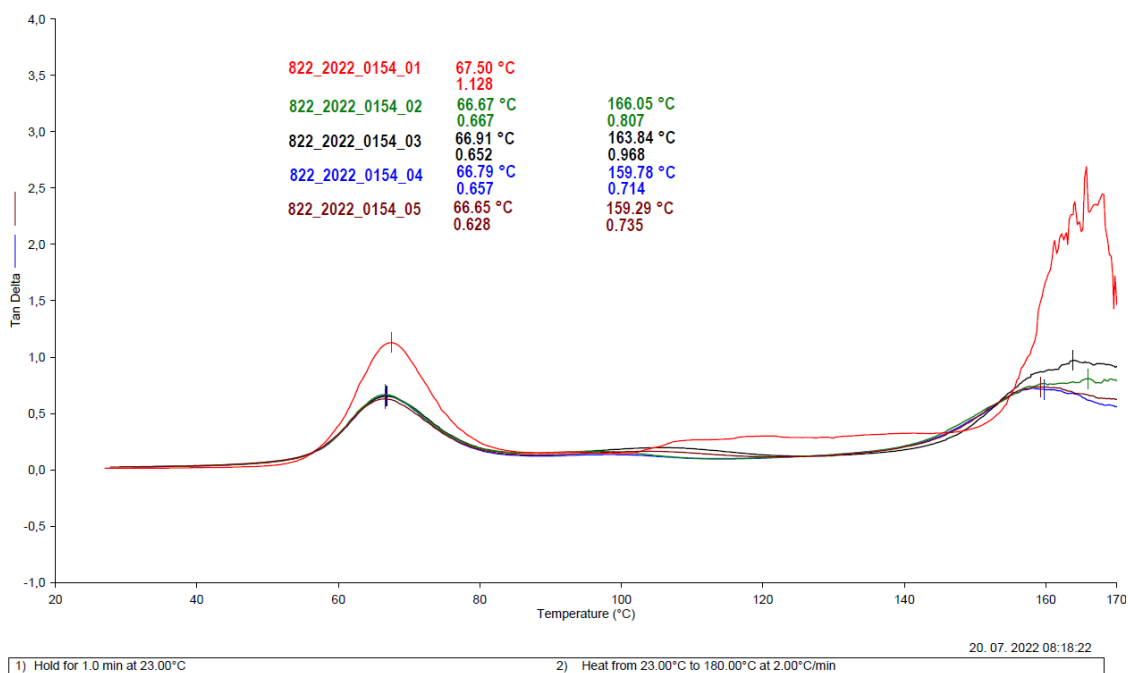
Tabela 15: DMA – zbrani rezultati

Vzorec	E' pri 30 °C (GPa)	E' pri vrhu hladne kristalizacije (GPa)	Vrh E' pri hladni kristalizaciji (°C)	T <sub>g</sub> pri tan delta 1 (°C)	Tan delta 1 (-)	T <sub>g</sub> pri tan delta 2 (°C)	Tan delta 2 (-)
PLAPC	2.00	0.09	102.8	67.5	1.128	165.0	2.5-3.0
PLAPCTPU20	0.88	0.16	116.8	66.7	0.667	166.1	0.807
PLAPCSEBS20	1.02	0.13	129.2	66.9	0.652	163.8	0.968
PLAPCTPU15SEBS5	0.95	0.16	117.7	66.8	0.657	159.8	0.714
PLAPCTPU5SEBS15	1.02	0.14	126.7	66.7	0.628	159.3	0.735

E' – dinamični modul, T<sub>g</sub> – temperatura steklastega prehoda



Slika 36: Zbrane meritve E modula pri DMA testih za vse vzorce



Slika 37: Zbrane meritve faktorja izgub pri DMA testih za vse vzorce

#### 4.6 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Dodatek TPU k PLA/PC je zvišal temperaturo steklastega prehoda, medtem ko je obratno SEBS znižal temperaturo steklastega prehoda napram PLA/PC. Zmanjšanje temperature steklastega prehoda lahko pomeni, da je dodatek SEBS lahko pripomogel k boljšim medfaznim interakcijam med PLA/PC kot posledica dobre mešljivosti vseh treh materialov skupaj. Pri mešanicah s TPU/SEBS je opazen še drugi steklasti prehod. To nakazuje, da imata materiala še svoje steklaste prehode pri nižjih temperaturah, to je okoli  $-43$  °C za TPU in okoli  $-34$  °C za SEBS. Oba dodatka sta zvišala temperaturo hladne kristalizacije. Vsi dodatki pa so znižali temperaturo tališča, kjer je opaziti trend, da mešanica z večjo vsebnostjo SEBS bolj zniža temperaturo tališča. DSC termogrami so predstavljeni v prilogi 8.

PLA ima sam po sebi nizko stopnjo kristaliničnosti, v mešanici s PC pa se stopnja kristaliničnosti še zmanjša. Razlog so PC verige, ki delujejo kot sterične ovire pri kristalizaciji PLA. Kristalizacijo posameznih mešanic opazujemo pri drugem segrevanju. Iz tabele 16 lahko razberemo, da posamezni dodatki TPU ali SEBS zvišajo stopnjo kristaliničnosti. Pri posameznih dodatkih je zvišanje kristaliničnosti relativno majhno. Pri tem pa dodatek SEBS kristaliničnost izboljša za večjo vrednost. Zanimivi rezultati se pokažejo ob skupnem dodatku TPU/SEBS, kjer je znatno povečanje stopnje kristaliničnosti. Najbolj uspešen je tu dodatek 5 % TPU in 15 % SEBS. Kristaliničnost se pri tem poveča za več kot 8-krat napram mešanici brez kompatibilizatorjev.

Tabela 16: Toplotne lastnosti, določene z DSC – zbrani rezultati 2. segrevanja in 2. ohlajanja

Vzorec	2.segrevanje						2.ohlajanje				Stopnja kristaliničnosti (%)
	T <sub>g</sub> (°C)	C <sub>p</sub> (J/gK)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g1</sub> (°C)	C <sub>p1</sub> (J/gK)	T <sub>g2</sub> (°C)	C <sub>p2</sub> (J/gK)	
PLAPC	59,8	0,334	126,1	8,37	150,5	8,59	56,6	0,267	140,2	0,003	0,34
PLAPCTPU 20	59,9	0,179	131,5	0,73	149,6	0,90	54,6	0,192	137,1	0,003	0,36
PLAPCSEBS 20	59,6	0,336	133,6	0,37	149,1	0,62	55,9	0,200	140,2	0,003	0,53
PLAPCTPU 15SEBS5	60,4	0,255	/	/	149,8	1,07	54,7	0,149	137,6	0,003	2,28
PLAPCTPU5 SEBS15	58,7	0,178	/	/	148,7	1,31	55,3	0,198	138,6	0,004	2,80

T<sub>g</sub> – temperatura steklastega prehoda, C<sub>p</sub> – specifična toplota polimera, T<sub>cc</sub> – temperature hladne kristalizacije, ΔH<sub>c</sub> – entalpija kristalizacije, T<sub>m</sub> – temperature taljenja, ΔH<sub>m</sub> – entalpija taljenja

#### 4.7 Merjenje udarne žilavosti po Charpyju

Udarne žilavost PLA/PC je le malo večja (okoli 28 kJ/m<sup>2</sup>) od udarne žilavosti čistega PLA materiala (okoli 26 kJ/m<sup>2</sup>). To nakazuje slabo kompatibilnost med PLA in PC, saj je udarna žilavost za PC višja. Dodatek TPU poveča udarno žilavost do te mere, da ne pride do zloma preizkušanca. Že samo majhen dodatek TPU tako pripomore k znatnemu zvišanju udarne žilavosti. Razlog za izboljšanje žilavosti je učinkovita kompatibilnost PLA in PC zaradi dodatka TPU. Ta pripomore k učinkovitejši disperziji energije in posledično boljši žilavosti. Še eden razlog za boljšo žilavost mešanic s TPU je lahko, da so vmesne faze TPU pri udarcu absorbirale veliko energije. SEBS je napram mešanici brez kompatibilizatorjev tudi izboljšal žilavost, in sicer za približno 35 %. Pri tem vzorcu pa je kljub izboljšanju udarne žilavosti še vedno prišlo do loma. Rezultati udarne žilavosti so predstavljeni v tabeli 17.

Tabela 17: Preizkus udarne žilavosti – zbrani rezultati

Vzorec	Udarne žilavost (kJ/m <sup>2</sup> )
PLAPC	28,0
PLAPC - STD	8,5
PLAPCTPU20	Brez zloma
PLAPCTPU20 - STD	/
PLAPCSEBS20	37,9
PLAPCSEBS20 - STD	9,8
PLAPCTPU15SEBS5	Brez zloma
PLAPCTPU15SEBS5 - STD	/
PLAPCTPU5SEBS15	Brez zloma
PLAPCTPU5SEBS15 - STD	/

#### 4.8 Merjenje indeksa tečenja taline (MFI)

MFI vrednosti posameznih mešanic so predstavljene v tabeli 18. PLA/PC ima MFI vrednost 4,96 g/10min. Ob dodatku TPU se je vrednost MFI osnovne mešanice znižala na 3,40 g/10min. To nakazuje, da dodatek TPU zmanjša MFI. Razlog je višja viskoznost TPU pri temperaturi predelave. Dodaten razlog za nižji MFI je, da je v našem primeru TPU graftiran z malein anhidridom (MA), ki v mešanici pripomore k tvorbi PLA-g-MA in PC-g-MA. Ti pa pripomorejo k slabši mobilnosti verig. V nasprotnem primeru pa dodatek SEBS zviša MFI zaradi svoje nizke viskoznosti. MFI mešanice PLA/PC se tako ob dodatku SEBS zviša na 6,19 g/10min. Podoben trend je opazen pri naslednjih mešanicah tako s TPU kot tudi SEBS, kjer ima mešanica z večjo vsebnostjo SEBS tudi večji MFI.

Tabela 18: MFI vrednosti posameznih mešanic

Vzorec	MFI (g/10min)
PLAPC	5,0
PLAPCTPU20	3,4
PLAPCSEBS20	6,2
PLAPCTPU15SEBS5	4,0
PLAPCTPU5SEBS15	5,0

## 5 SKLEP

Tako 3D natisnjene kot tudi nabrizgane mešanice na osnovi PLA in ob dodatku PC so bile uspešno proizvedene in kompatibilizirane s TPU in/ali SEBS. Struktura in velike razlike v viskoznosti taline med PLA in PC prvotno niso povzročile dobrega medsebojnega spoja molekularnih verig PLA in PC. To je razlog, da je bila med matriko PLA in fazo PC v mešanicah PLA/PC slaba površinska trdnost, kar je povzročilo slabo odpornost na udarce in toplotno odpornost. Po dodatku kompatibilizatorjev TPU in/ali SEBS se je medfazna interakcija med PLA matriko in PC fazo očitno povečala in pri tem povzročila izboljšanje določenih lastnosti. Adhezija mešanic je bila dobra le s PLA in PC, kjer so se s pomočjo difuzijske adhezije med posameznimi verigami vzpostavile kemijske vezi – kovalentne vezi. Nasprotno pa pri rPP + 15 % OP in PA pride le do manjše stopnje mehanske adhezije. Dodatek TPU/SEBS je do neke mere tudi izboljšal adhezijo določenih mešanic. Pri tem je bil najbolj uspešen dodatek 5 % TPU in 15 % SEBS. Zaporedje priprave vzorca ima vpliv na adhezijo. To je bilo očitno pri adheziji vzorcev z rPP + 15 %, kjer so nabrizgani 3D natisnjeni vzorci pokazali več stičnih območij na spoju materialov v primerjavi s 3D natisnjenim zabrizganim vzorcem. Dodatek TPU/SEBS zniža elastični modul, natezne in upogibne lastnosti napram PLA/PC mešanici, a močno izboljša raztezek pri pretrgu. Razlog, zakaj se je raztezek pri pretrgu očitno izboljšal, je posledica povečanja medfazne trdnosti med PLA in PC, kar je omogočil prenos dobre duktilnosti PC in tudi kompatibilizatorja. Ob kombinaciji TPU in SEBS pa lahko do neke mere zvišamo mehanske lastnosti napram samemu dodatku TPU ali SEBS, kjer pa še vedno lahko obdržimo visok raztezek pri pretrgu. Pomembno je bilo tudi vprašanje glede udarne žilavosti, saj je ta za PLA precej nizka. Oba dodatka TPU in SEBS zvišata udarno žilavost. TPU do te mere, da ne pride do zloma preizkušanca. Že samo majhen dodatek TPU tako pripomore k znatnemu zvišanju udarne žilavosti. Kompatibilizatorja tako pripomoreta k učinkovitejši disperziji energije in posledično boljši žilavosti. Kristaliničnost PLA se je prvotno v povezavi s PC znižala. To nakazuje, da inkorporacija PC verig v PLA material zavira kristaliničnost, pri čemer se poslabšajo mehanske lastnosti materiala napram čistemu PC materialu. Dodatki TPU/SEBS zvišajo stopnjo kristaliničnosti. Razlog za zvišanje kristaliničnosti je, da kompatibilizatorji omogočijo lažje drsenje polimernih verig in s tem pripomorejo k lažji ureditvi PLA. Z zvišanjem kristaliničnosti pa se izboljšajo toplotne lastnosti, ki so najbolj vidne pri DMA testu. DMA testi so pokazali, da se vrednost  $\tan \delta$  pri steklastem prehodu za PC in pričetku taljenja PLA pri vzorcu PLA/PC močno zviša, kar nakazuje slabo temperaturno obstojnost pod konstantno napetostjo, posledično ima material najnižji HDT. Mešanice s TPU/SEBS imajo znatno nižje vrednosti  $\tan \delta$  pri temperaturah nad 160 °C, kjer je SEBS še bolj učinkovit. Razlog za boljšo temperaturno obstojnost je izboljšanje interakcij med PLA in PC, s čimer se energija lažje prenese na bolj temperaturno obstojne PC in SEBS faze v mešanici. MFI mešanic s TPU se je znatno znižal, razlog je visoka viskoznost TPU materiala pri temperaturi predelave. To pripomore k slabši mobilnosti verig. V nasprotnem primeru pa dodatek SEBS zviša MFI mešanic zaradi svoje nizke viskoznosti pri temperaturi predelave. Mešanice PLA/PC z dodatkom določenih kompatibilizatorjev so tako



---

obetaven način izdelave PLA mešanic, ki izboljšajo slabe toplotne lastnosti in udarno žilavost PLA.

Mešanice PLA/PC bi tako ob dodatku kompatibilizatorjev lahko predstavljale inovativne rešitve slabe toplotne stabilnosti in udarne žilavosti PLA. Materiali bi bili zaradi izboljšanih posameznih lastnosti in dobre adhezije s specifičnimi materiali primerni tudi za kombinacijo tehnologij brizganja in 3D tiska, kjer se išče personalizirane kose s specifičnimi lastnostmi. Predlagamo nadaljevanje raziskav pri mešanicah PLA/PC s kombinacijami dveh ali več kompabilizatorjev v različnih koncentracijah in njihov vpliv na žilavost in mehanske ter toplotne lastnosti v povezavi z adhezijo hibridnih (3D tiskanih in brizganih) kosov. Pri tem pa je trenutno najbolj obetavna kombinacija 5 % TPU in 15 % SEBS, tako da se bi nadaljnje raziskave nadaljevale v tej smeri.

**SEZNAM LITERATURE IN VIROV**

- [1] Deb, P. K., Kokaz, S. F., Abed, S. N., Paradkar, A., & Tekade R. K., *Pharmaceutical and Biomedical Applications of Polymers: Basic Fundamentals of Drug Delivery*, Academic Press. 6 (2019) 203–267. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817909-3.000>
- [2] R. Boros, P. Kannan Rajamani, J.G. Kovács, *Combination of 3D printing and injection molding: Overmolding and overprinting*, *Express Polymer Letters*. 13 (2019) 889–897. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.77>.
- [3] Lee Tin Sin, Abdul Razak Rahmat, Wan Aizan Wan Abdul Rahman, *Poly(lactic Acid): PLA Biopolymer Technology and Applications*, first edition, Elsevier, Kidlington, UK, 2012, pp 43–57.
- [4] Donald G. LeGrand, John T. Bendler, *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*, first edition, Marcel Dekker Inc., New York, 1999, pp. 19–22.
- [5] C. Chung Chen, J.L. White, *Compatibilizing Agents in Polymer Blends: Interfacial Tension, Phase Morphology, and Mechanical Properties*, *Polymer engineering and science*. 33 (1993) 923–930. <https://doi.org/10.1002/pen.760331409>
- [6] S. Farah, D.G. Anderson, R. Langer, *Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review*, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 107 (2016) 367–392. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.
- [7] S. Corneillie, M. Smet, *PLA architectures: The role of branching*, *Polymer Chemistry*. 6 (2015) 850–867. <https://doi.org/10.1039/c4py01572j>.
- [8] Eriks Global, *Polystyrene Datasheet*. <https://static.eriksgroup.com/nl/be/datasheets>, 2021 (accessed 21 January, 2022).
- [9] Eriks Global, *Polycarbonate Datasheet*. <https://static.eriksgroup.com/nl/be/datasheets>, 2021 (accessed 21 January, 2022).
- [10] R. Auras, B. Harte, S. Selke, *An overview of polylactides as packaging materials*, *Macromolecular Bioscience*. 4 (2004) 835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>.
- [11] H.T. Oyama, Y. Tanaka, A. Kadosaka, *Rapid controlled hydrolytic degradation of poly(l-lactic acid) by blending with poly(aspartic acid-co-l-lactide)*, *Polymer Degradation and Stability*. 94 (2009) 1419–1426. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.008>.
- [12] D. Maga, M. Hiebel, N. Thonemann, *Life cycle assessment of recycling options for polylactic acid*, *Resources, Conservation and Recycling*. 149 (2019) 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.05.018>.

- [13] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, R. Auras, Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 107 (2016) 333–366. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.010>.
- [14] J.B. Zeng, K.A. Li, A.K. Du, Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends, *RSC Advances*. 5 (2015) 32546–32565. <https://doi.org/10.1039/c5ra01655j>.
- [15] K. Hamad, M. Kaseem, F. Deri, Y.G. Ko, Mechanical properties and compatibility of polylactic acid/polystyrene polymer blend, *Materials Letters*. 164 (2016) 409–412. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.029>.
- [16] M.J. García-Campo, T. Boronat, L. Quiles-Carrillo, R. Balart, N. Montanes, Manufacturing and characterization of toughened poly(lactic acid) (PLA) formulations by ternary blends with biopolyesters, *Polymers (Basel)*. 10 (2018) 1–15. <https://doi.org/10.3390/polym10010003>.
- [17] N. Ployetchara, P. Suppakul, D. Atong, C. Pechyen, Blend of polypropylene/poly(lactic acid) for medical packaging application: Physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties, *Energy Procedia*. 56 (2014) 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.150>.
- [18] Z. Qu, X. Hu, X. Pan, J. Bu, Effect of Compatibilizer and Nucleation Agent on the Properties of Poly(lactic acid)/Polycarbonate (PLA/PC) Blends, *Polymer Science - Series A*. 60 (2018) 499–506. <https://doi.org/10.1134/S0965545X18040107>.
- [19] Utracki, L. A., Compatibilization of Polymer Blends, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80 (2002) 1008–1016. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450800601>
- [20] N.G. Gaylord, Compatibilizing agents: Structure and function in polyblends, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. 26 (1989) 1211–1229. <https://doi.org/10.1080/00222338908052043>.
- [21] Z. Qu, J. Bu, X. Pan, X. Hu, Probing the nanomechanical properties of PLA/PC blends compatibilized with compatibilizer and nucleation agent by AFM, *Journal of Polymer Research*. 25 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1529-z>.
- [22] L. Lin, C. Deng, Y.Z. Wang, Improving the impact property and heat-resistance of PLA/PC blends through coupling molecular chains at the interface, *Polymers for Advanced Technologies*. 26 (2015) 1247–1258. <https://doi.org/10.1002/pat.3560>.
- [23] Y. Wang, S.M. Chiao, T.F. Hung, S.Y. Yang, Improvement in toughness and heat resistance of poly(lactic acid)/polycarbonate blend through twin-screw blending: Influence of compatibilizer type, *Journal of Applied Polymer Science*. 125 (2012) 1–11. <https://doi.org/10.1002/app.36920>.

- [24] Y. Zhou, L. Luo, W. Liu, G. Zeng, Y. Chen, Preparation and Characteristic of PC/PLA/TPU Blends by Reactive Extrusion, *Advances in Materials Science and Engineering*. 2015 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2015/393582>.
- [25] F. Hedayati, N. Moshiri-Gomchi, M. Assaran-Ghomi, S. Sabahi, N. Bahri-Laleh, S. Mehdipour-Ataei, J. Mokhtari-Aliabad, S.A. Mirmohammadi, Preparation and properties of enhanced nanocomposites based on PLA/PC blends reinforced with silica nanoparticles, *Polymers for Advanced Technologies*. 31 (2020) 566–573. <https://doi.org/10.1002/pat.4797>.
- [26] G. Singh, A. Verma, A Brief Review on injection moulding manufacturing process, *Materials Today: Proceedings*. 4 (2017) 1423–1433. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.164>.
- [27] Ian Gibson, David Rosen, Brent Stucker, *Additive Manufacturing Technologies, 3D Printing, Rapid prototyping, and Direct Digital Manufacturing*, second edition, Springer, New York, 2015, pp. 1–18.
- [28] R. Boros, P. Kannan Rajamani, J.G. Kovács, Combination of 3D printing and injection molding: Overmolding and overprinting, *Express Polymer Letters*. 13 (2019) 889–897. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.77>.
- [29] P. Didisheim, A. Hoffman, J.A. Hubbell, J. Kohn, E. Mathiowitz, L.W. Schroeder, K. Kendall, Adhesion: Molecules and Mechanics, *Science*. 263 (1994), 1720–1725. <https://doi.org/10.1126/science.263.5154.1720>
- [30] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P.J. Pigram, Adhesion of polymers, *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 34 (2009) 948–968. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007>.
- [31] 3M, Science applied to life, Bonding and Assembly: How Does Adhesion Work?. [https://www.3m.com/3M/en\\_US/bonding-and-assembly-us/resources/how-does-adhesion-work/](https://www.3m.com/3M/en_US/bonding-and-assembly-us/resources/how-does-adhesion-work/), 2021 (accessed 25 January 2022).
- [32] N. Maeda, N. Chen, M. Tirrell, J.N. Israelachvili, Adhesion and friction mechanisms of polymer-on-polymer surfaces, *Science* (1979). 297 (2002) 379–382. <https://doi.org/10.1126/science.1072378>.
- [33] H. Zhang, K. Lamnawar, A. Maazouz, Rheological modeling of the diffusion process and the interphase of symmetrical bilayers based on PVDF and PMMA with varying molecular weights, *Rheologica Acta*. 51 (2012) 691–711. <https://doi.org/10.1007/s00397-012-0629-7>.

**SEZNAM SLIK**

Slika 1: Predstavljena L-mlečna kislina in D-mlečna kislina [7] .....	3
Slika 2: Različni postopki priprave polimlečne kisline [6] .....	4
Slika 3: Predstavljeni poli(L-laktid) (PLLA), poli(D-laktid) (PDLA) in poli(DL-laktid) (PDLLA) [7].....	4
Slika 4: Shematski prikaz difuzijskega procesa na spoju polimer na polimer za posamezno verigo in celoten polimer [33] .....	9
Slika 5: Filament, navit na kolut.....	11
Slika 6: Natisnjene ploščice dimenzije 60,85 × 61,00 mm.....	12
Slika 7: Vzorci po ISO 527 debeline 3 mm in vzorci po ISO 178 dimenzije 80 × 10 × 4 mm .....	12
Slika 8: Nabrizgane testne ploščice iz posameznih materialov .....	15
Slika 9: Prebrizgane 3D natisnjene ploščice.....	15
Slika 10: Nabrizgane ploščice, na katere so natisnjene 3D natiskane ploščice.....	15
Slika 11: Trgalni stroj SHIMADZU AG-X .....	17
Slika 12: Slikovni prikaz posameznih neznank.....	18
Slika 13: Termogravimetrični analizator Perkin Elmer, TGA 4000.....	19
Slika 14: Dinamični mehanski analizator Perkin Elmer, DMA 8000.....	20
Slika 15: Diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo, DSC 2 .....	21
Slika 16: Nihalna preizkusna oprema Dongguan Liyi znamke LY-XJJD5.....	21
Slika 17: Naprava za merjenje indeksa tečenja taline znamke LIYI MFI LY-RP.....	22
Slika 18: Vzorci s PLA po ločitvi spojev pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih.....	24
Slika 19: Mikroskopske slike površine za vzorce s PLA po ločitvi plasti pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih – PLA površina, 150× povečava.....	24
Slika 20: Vzorci s PLA po ločitvi posameznih slojev pri 3D tisku na nabrizgane kose .....	25
Slika 21: Mikroskopske slike površine za vzorce s PLA po ločitvi plasti pri 3D tisku na nabrizgane kose – PLA površina, 150× povečava .....	25
Slika 22: Vzorec z rPP + 15 % odpadnega papirja po ločitvi spojev pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih.....	26
Slika 23: Mikroskopske slike površine za vzorce s rPP + 15 % OP po ločitvi plasti pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih – rPP površina, 150× povečava .....	26
Slika 24: Mikroskopske slike površine za vzorce s PLA po ločitvi plasti pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih – površina vzorcev, 150× povečava .....	27
Slika 25: Vzorci z rPP + 15 % odpanega papirja po ločitvi pri 3D tisku na nabrizgane kose.....	27
Slika 26: Mikroskopske slike površine za vzorce z rPP po ločitvi plasti pri 3D tisku na nabrizgane kose – levo na rPP površini, desno na površini vzorca.....	28
Slika 27: Vzorci s PA po ločitvi spojev pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih.....	29
Slika 28: Vzorci s PA po ločitvi pri 3D tisku na nabrizgane kose .....	29
Slika 29: Vzorec PLAPC 3D-B s PC po ločitvi spojev pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih.....	30

Slika 30: Mikroskopske slike površine za vzorce s PC po ločitvi plasti pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih – PC površina, 150× povečava .....	30
Slika 31: Ločitev ostalih vzorcev s PC materialom, kjer pride do pretrga zgornjega materiala .....	31
Slika 32 Mikroskopske slike površine za vzorce s PC po ločitvi plasti pri zabrizganih 3D natisnjenih kosih – PC površina, 150× povečava .....	31
Slika 33: Vzorci s PC po ločitvi pri 3D tisku na nabrizgane kose .....	32
Slika 34: Večji koščki vzorca PLA/PC na PC površini po ločitvi – 150× povečava....	32
Slika 35: Mikroskopske slike površine po ločitvi plasti pri 3D tisku na nabrizgane kose – PC površina, 150× povečava .....	33
Slika 36: Zbrane meritve E modula pri DMA testih za vse vzorce.....	36
Slika 37: Zbrane meritve faktorja izgub pri DMA testih za vse vzorce .....	37
Slika 38: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPC 3D-B in PLA – 50× povečava .....	51
Slika 39: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU20 3D-B in PLA – 50× povečava .....	51
Slika 40: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCSEBS20 3D-B in PLA – 50× povečava .....	52
Slika 41: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU15SEBS5 3D-B in PLA – 50× povečava .....	52
Slika 42: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU5SEBS15 3D-B in PLA – 50× povečava .....	53
Slika 43: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPC 3D-B in rPP – 50× povečava .....	53
Slika 44: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU20 3D-B in rPP – 50× povečava .....	54
Slika 45: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCSEBS20 3D-B in rPP – 50× povečava .....	54
Slika 46: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU15SEBS5 3D-B in rPP – 50× povečava .....	55
Slika 47: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU5SEBS15 3D-B in rPP – 50× povečava .....	55
Slika 48: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPC 3D-B in PA – 50× povečava .....	56
Slika 49: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU20 3D-B in PA – 50× povečava .....	56
Slika 50: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCSEBS20 3D-B in PA – 50× povečava .....	57
Slika 51: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU15SEBS5 3D-B in PA – 50× povečava .....	57
Slika 52: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU5SEBS15 3D-B in PA – 50× povečava .....	58
Slika 53: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PCPLA 3D-B in PC – 50× povečava .....	58

---

Slika 54: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU20 3D-B in PC – 50× povečava.....	59
Slika 55: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCSEBS20 3D-B in PC – 50× povečava.....	59
Slika 56: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU15SEBS5 3D-B in PC – 50× povečava.....	60
Slika 57: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU5SEBS15 3D-B in PC – 50× povečava.....	60
Slika 58: Natezni test vzorca PLAPC .....	61
Slika 59: Natezni test vzorca PLAPCTPU20 .....	62
Slika 60: Natezni test vzorca PLAPCSEBS20 .....	63
Slika 61: Natezni test vzorca PLAPCTPU15SEBS5.....	64
Slika 62: Natezni test vzorca PLAPCTPU5SEBS15.....	65
Slika 63: Upogibni test vzorca PLAPC .....	66
Slika 64: Upogibni test vzorca PLAPCTPU20 .....	67
Slika 65: Upogibni test vzorca PLAPCSEBS20 .....	68
Slika 66: Upogibni test vzorca PLAPCTPU15SEBS5.....	69
Slika 67: Upogibni test vzorca PLAPCTPU5SEBS15.....	70
Slika 68: TGA test vzorca PLAPC .....	71
Slika 69: TGA test vzorca PLAPCTPU20 .....	71
Slika 70: TGA test vzorca PLAPCSEBS20.....	72
Slika 71: TGA test vzorca PLAPCTPU15SEBS5.....	72
Slika 72: TGA test vzorca PLAPCTPU5SEBS15.....	73
Slika 73: DSC test vzorca PLAPC .....	73
Slika 74: DSC test vzorca PLAPCTPU20.....	74
Slika 75: DSC test vzorca PLAPCSEBS20 .....	74
Slika 76: DSC test vzorca PLAPCTPU15SEBS5 .....	75
Slika 77: DSC test vzorca PLAPCTPU5SEBS15 .....	75

**SEZNAM TABEL**

Tabela 1: Primerjava lastnosti PLA s HDPE, PS in PC [6, 8, 9].....	5
Tabela 2: Vsebnost posameznih komponent v vzorcih .....	10
Tabela 3: Oznake vzorcev glede na način priprave .....	11
Tabela 4: Parametri brizganja za PLA .....	13
Tabela 5: Temperatura brizganja za PLA .....	13
Tabela 6: Parametri brizganja za rPP + 15 % OP .....	13
Tabela 7: Temperatura brizganja za rPP + 15 % OP .....	13
Tabela 8: Parametri brizganja za PA .....	14
Tabela 9: Temperatura brizganja za PA .....	14
Tabela 10: Parametri brizganja za PC .....	14
Tabela 11: Temperatura brizganja za PC .....	14
Tabela 12: Natezni testi – zbrani rezultati .....	34
Tabela 13: Upogibni testi – zbrani rezultati .....	34
Tabela 14: Termogravimetrična analiza – zbrani rezultati.....	35
Tabela 15: DMA – zbrani rezultati.....	36
Tabela 16: Toplotne lastnosti, določene z DSC – zbrani rezultati 2. segrevanja in 2. ohlajanja .....	38
Tabela 17: Preizkus udarne žilavosti – zbrani rezultati .....	38
Tabela 18: MFI vrednosti posameznih mešanic.....	39

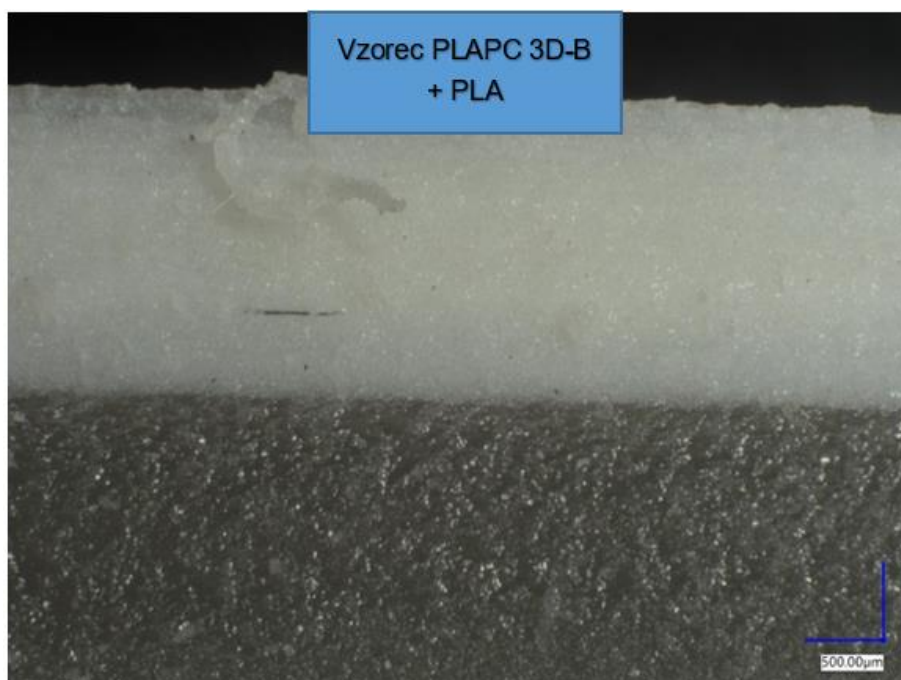


**SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV**

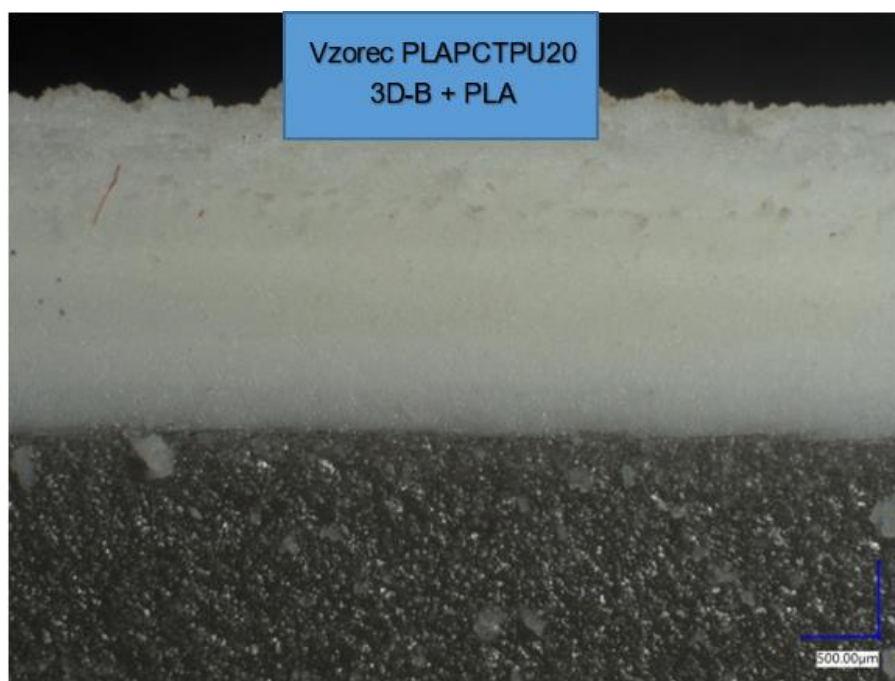
$\rho$  - gostota  
 $m$  - masa  
% - odstotek  
 $T_m$  - temperatura tališča  
 $T_g$  - temperatura steklastega prehoda  
wt.% - masni odstotek  
 $M_w$  - molekulska masa  
°C - stopinj Celzija  
 $F$  - sila  
 $\Delta L$  - raztezek  
 $\sigma$  - napetost (sila na enoto površine)  
 $\varepsilon$  - deformacija (odstotna sprememba dolžine)  
 $A$  - površina  
 $L$  - dolžina  
 $E$  - natezni modul/Youngov modul  
 $E_u$  - upogibni modul  
 $w$  - višina vzorca  
 $h$  - širina vzorca  
 $d$  - upogib zaradi obremenitve  $F$  na sredini nosilca  
 $K$  - stopinj Kelvina  
 $T_d$  - temperatura razpada  
 $E'$  - dinamični modul  
 $C_p$  - specifična toplota  
 $T_{cc}$  - temperatura kristalizacije  
 $\Delta H_{cc}$  - entalpija kristalizacije  
 $\Delta H_m$  - entalpija taljenja

**SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC**

PLA - polimlečna kislina  
PC - polikarbonat  
FTPO - fakulteta za tehnologijo polimerov  
3D - tridimenzionalno  
TGA - termogravimetrična analiza (ang. termogravimetric analysis)  
DMA - dinamična mehanska analiza (ang. dynamic mechanical analysis)  
DSC - diferenčna dinamična analiza (ang. differential scanning calorimetry)  
MFI - indeks tečenja taline (ang. material flow index)  
TPU - termoplastični poliuretan  
SEBS - Stiren-etilen-butilen-stiren polimer  
PE - polietilen  
PP - polipropilen  
PS - polistiren  
PA - poliamid  
HDT - temperatura držanja oblike (ang. heat deflection temperature)  
ISO - Mednarodna organizacija za standardizacijo (ang. International Organization for Standardization)  
PLLA - poli(L-laktid)  
PDLA - poli(D-laktid)  
PDLLA - poli(DL-laktid)  
HDPE - polietilen visoke gostote  
PHB - polihidroksibutirat  
PCL - polikaprolakton  
SAN-*g*-MAH - poli(stiren-*g*-akrilonitril)-*g*-maleinskega anhidrida  
EOR-MAH - anhidrid maleinskega kavčuka iz poli(etilen-kooktena)  
EGMA - poli(etilenko-glicidil mehakrilata)  
ADR - naključni kopolimer stirena in glicidil metakrilata  
TGDDM - N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diamino difenil metana  
PBSL - poli(butilen sukcinat-kolaktat)  
CAD - računalniško podprto načrtovanje  
TSRC - Taiwan Synthetic Rubber Corporation  
OP - odpadni papir  
TAB IMP - tovarna akumulatorskih baterij, Črna na Koroškem  
DSM - podjetje De Nederlandse Staatsmijnen  
PA6 - poly(azepan-2-one)  
PA6,6 - poly[imino(1,6-dioxohexamethylene)iminohexamethylene]

**PRILOGE****Priloga 1: Mikroskopske slike vzorcev s PLA**

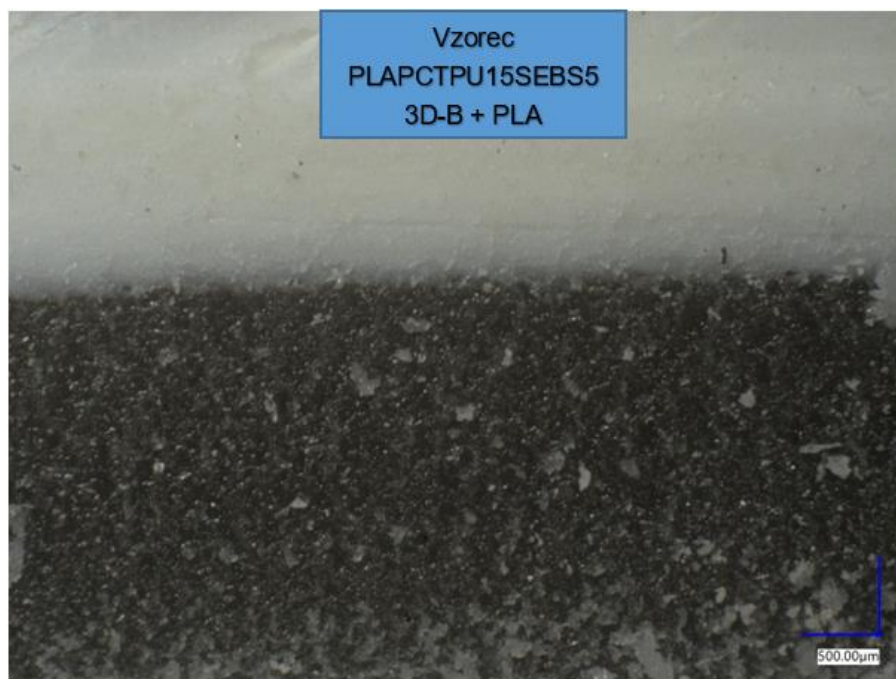
*Slika 38: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPC 3D-B in PLA – 50x povečava*



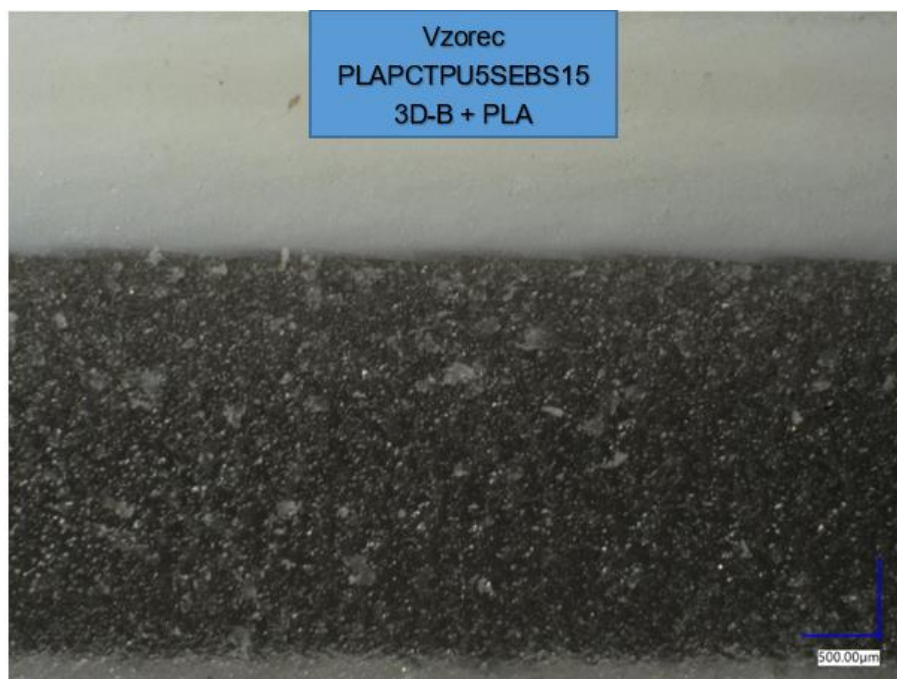
*Slika 39: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU20 3D-B in PLA – 50x povečava*



*Slika 40: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCSEBS20 3D-B in PLA – 50× povečava*

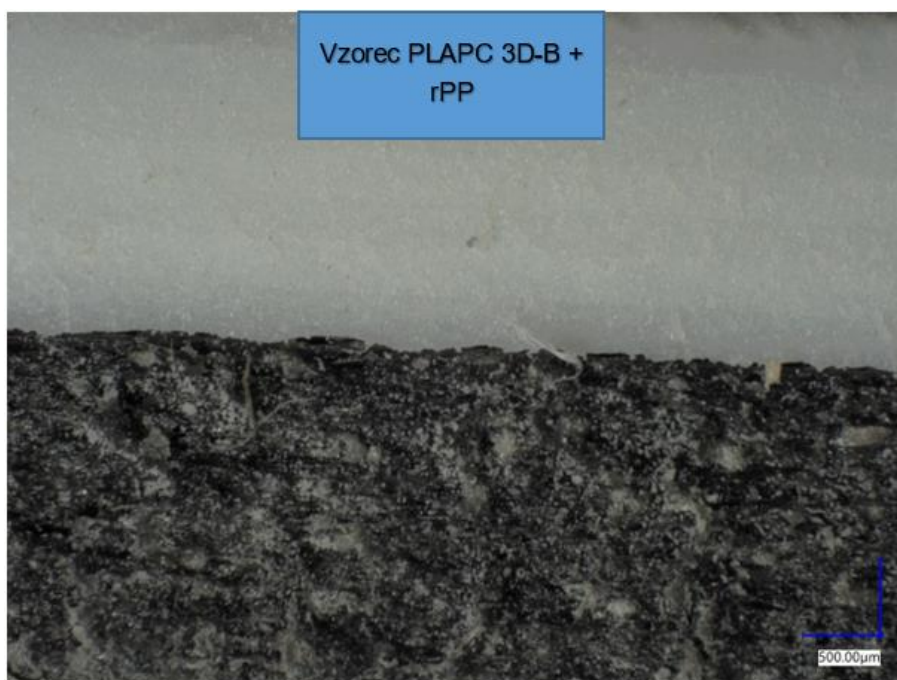


*Slika 41: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU15SEBS5 3D-B in PLA – 50× povečava*



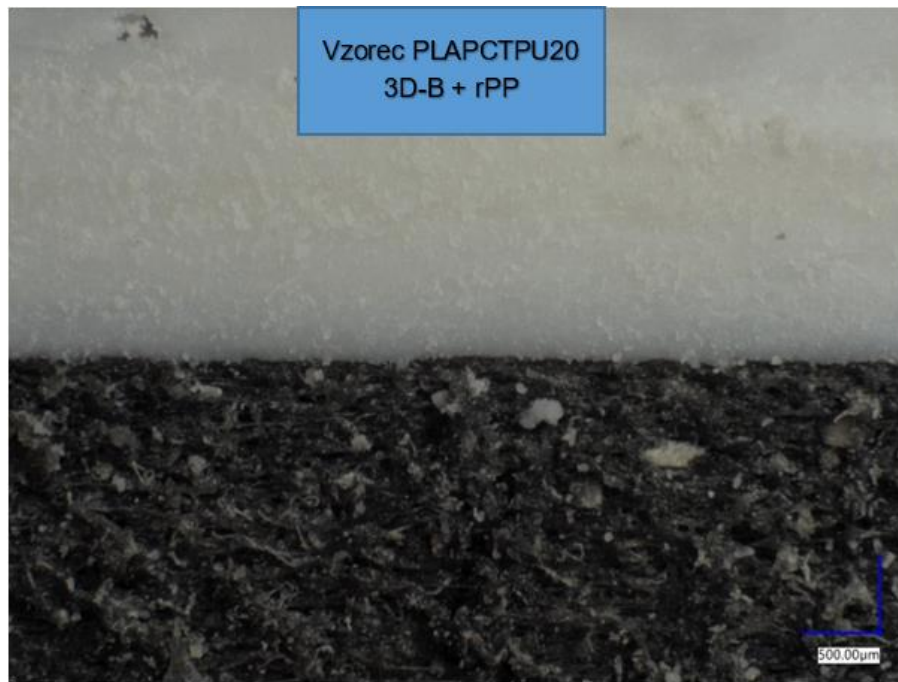
*Slika 42: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU5SEBS15 3D-B in PLA – 50× povečava*

#### **Priloga 2: Mikroskopske slike vzorcev s rPP**

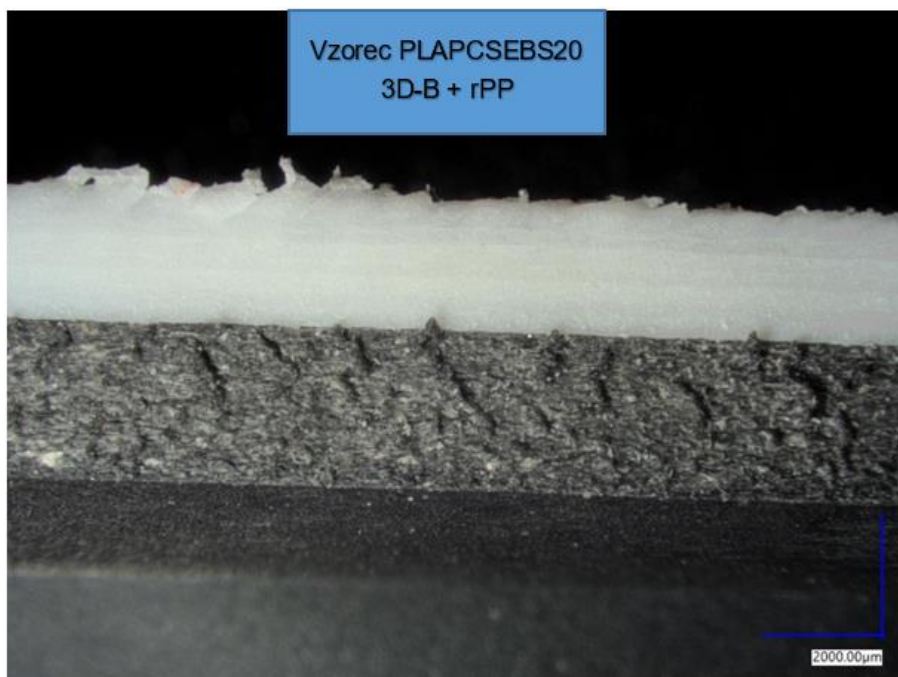


*Slika 43: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPC 3D-B in rPP – 50× povečava*

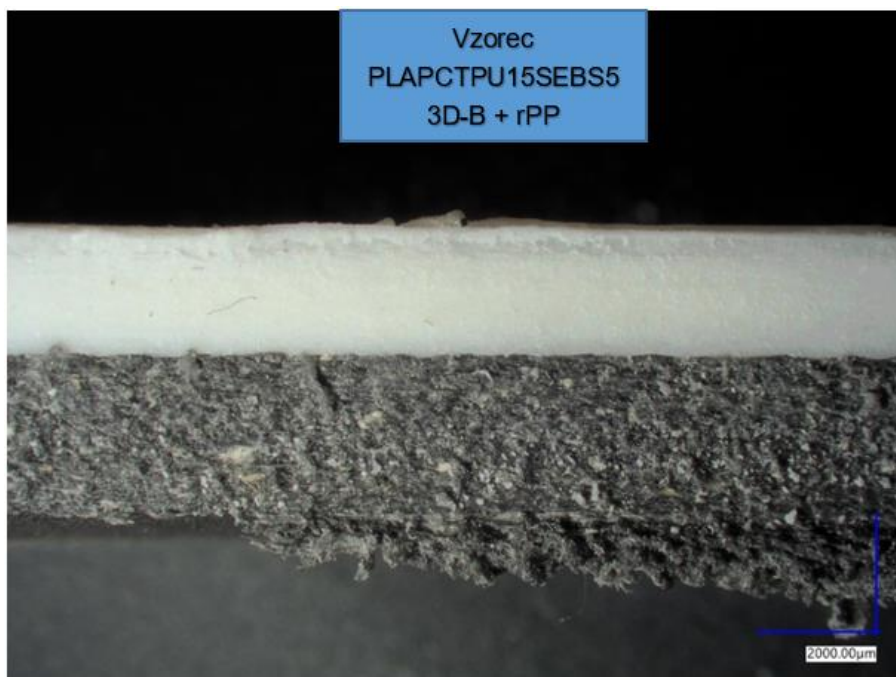




*Slika 44: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU20 3D-B in rPP – 50x povečava*



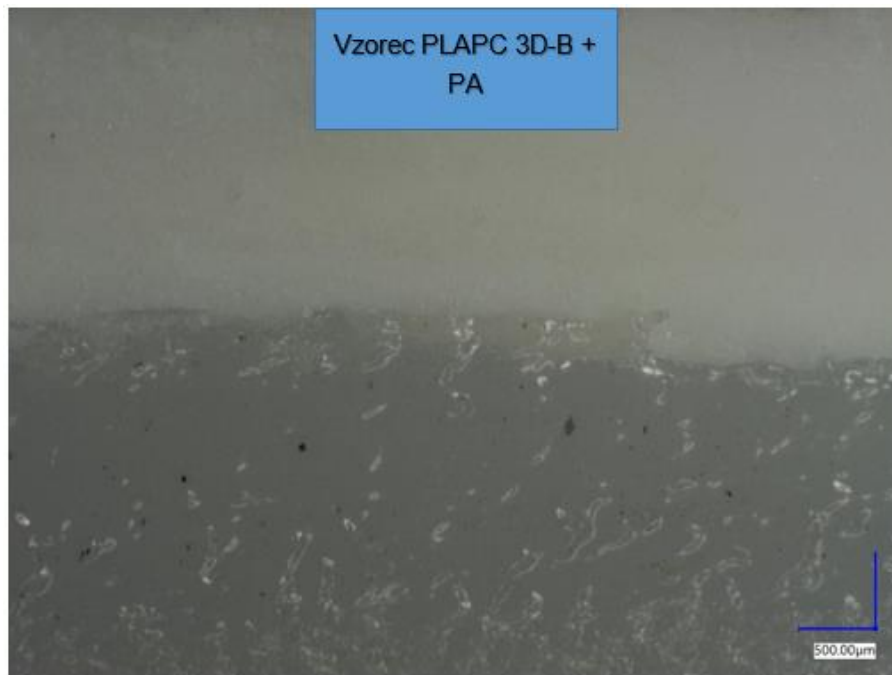
*Slika 45: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCSEBS20 3D-B in rPP – 50x povečava*



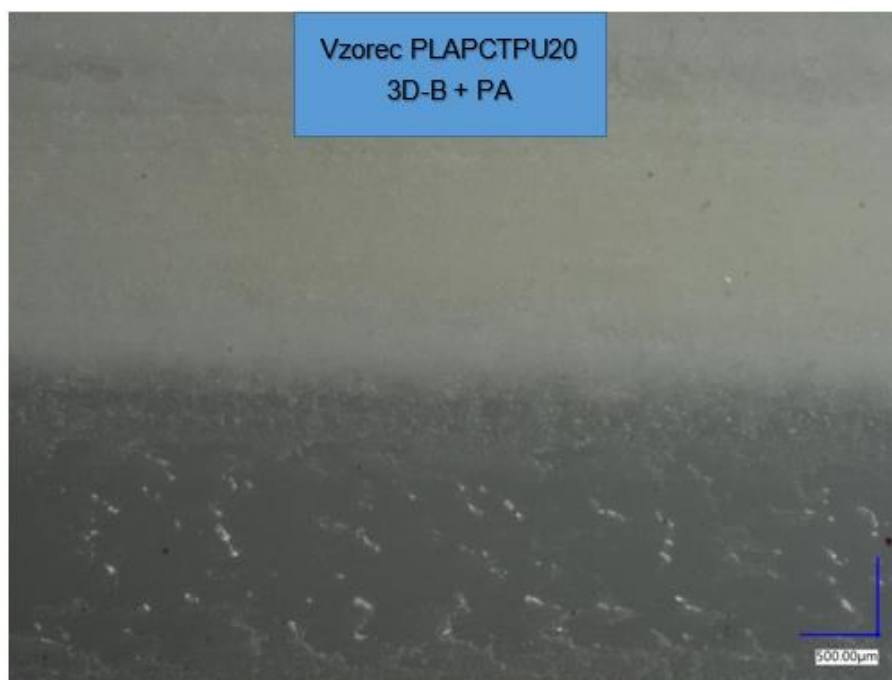
Slika 46: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU15SEBS5 3D-B in rPP  
– 50× povečava



Slika 47: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU5SEBS15 3D-B in rPP  
– 50× povečava

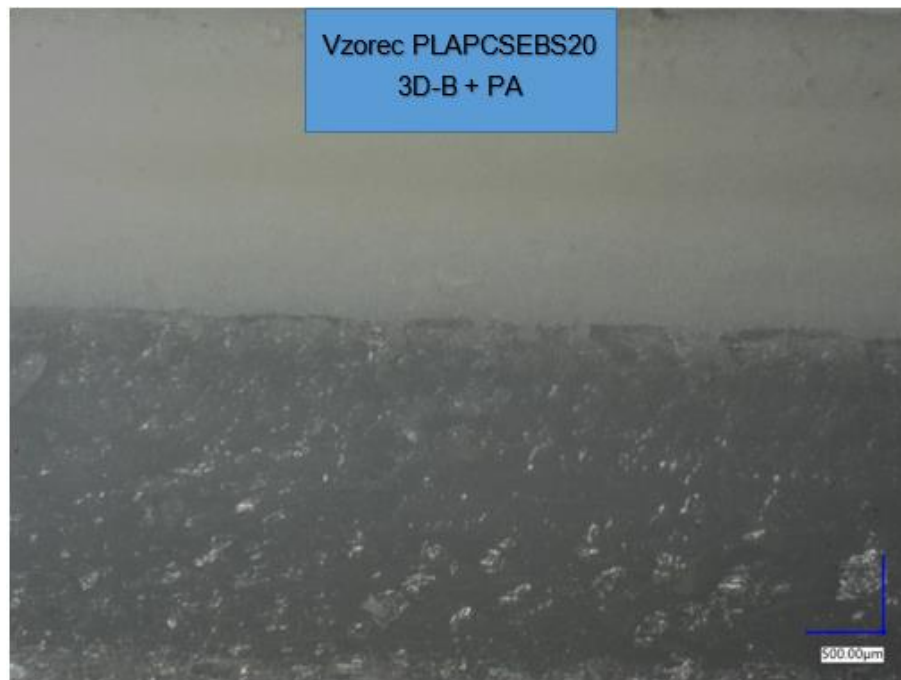
**Priloga 3: Mikroskopske slike vzorcev s PA**

*Slika 48: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPC 3D-B in PA – 50x povečava*

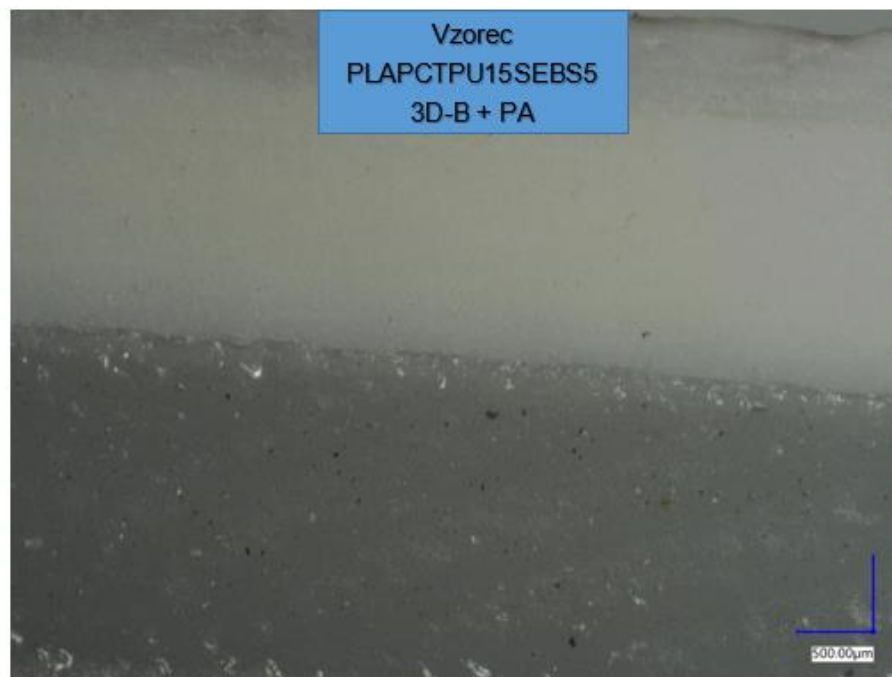


*Slika 49: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU20 3D-B in PA – 50x povečava*

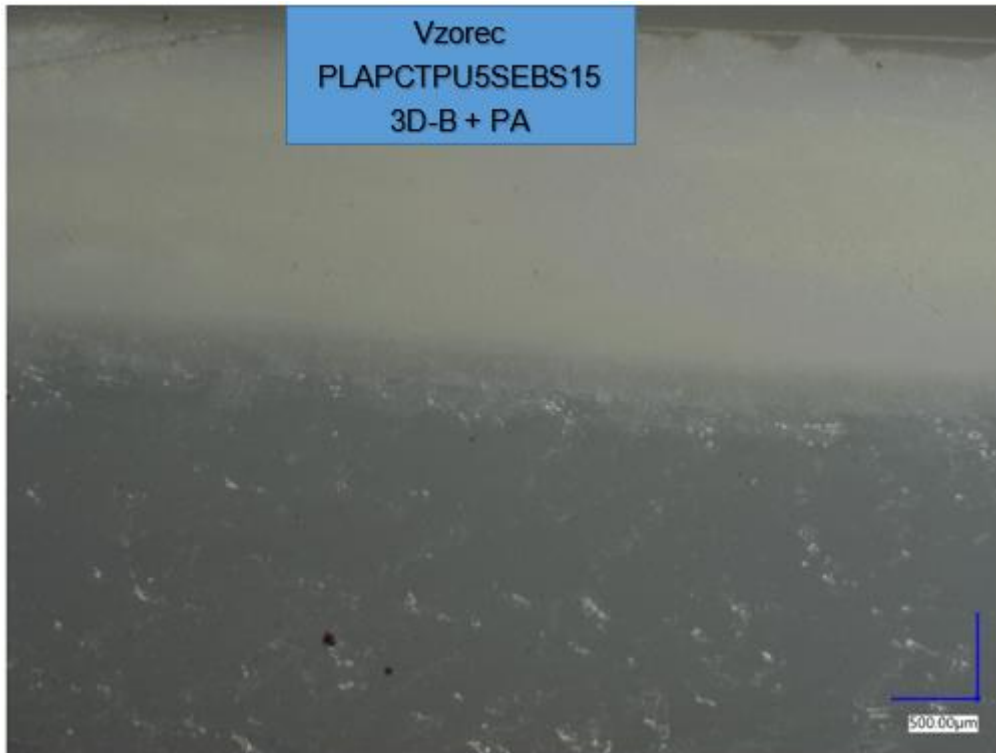




*Slika 50: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCSEBS20 3D-B in PA – 50x povečava*

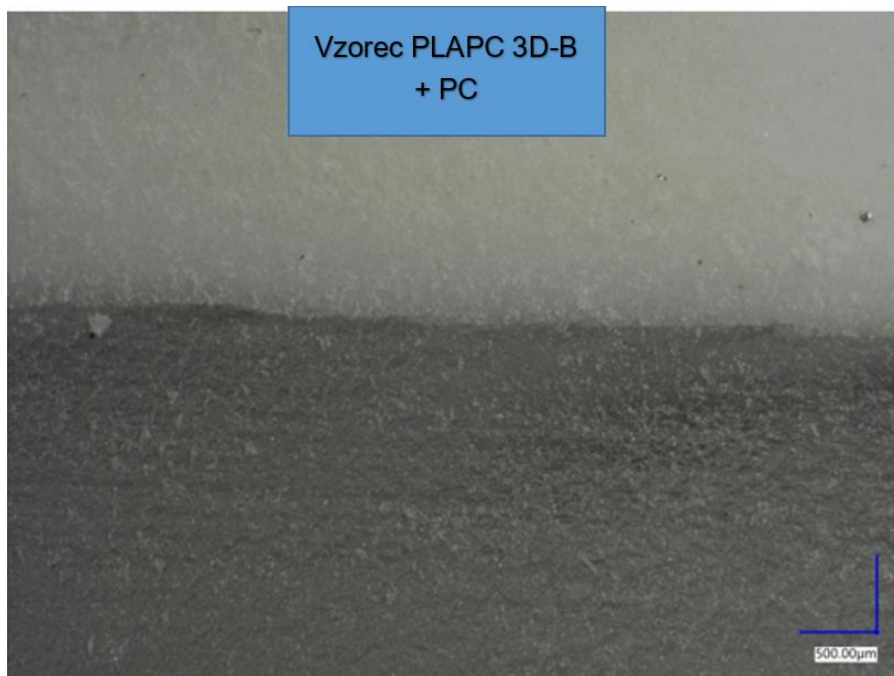


*Slika 51: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU15SEBS5 3D-B in PA – 50x povečava*

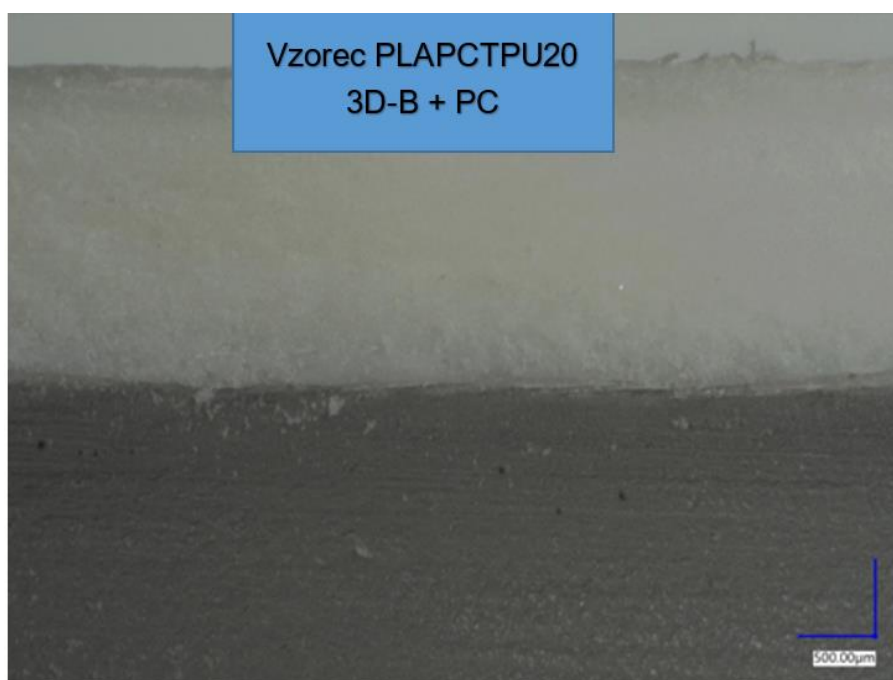


*Slika 52: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU5SEBS15 3D-B in PA – 50× povečava*

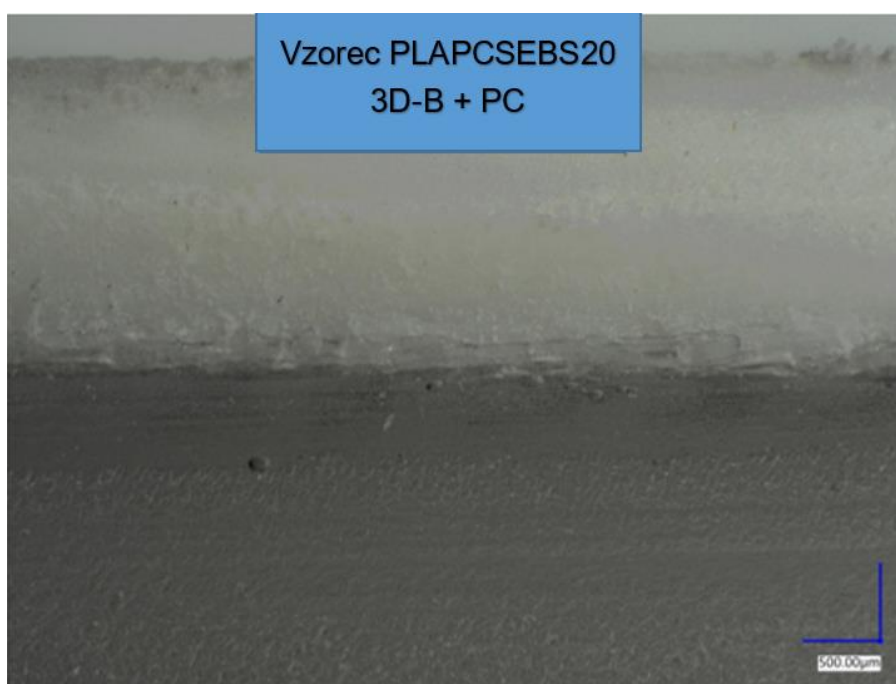
#### **Priloga 4: Mikroskopske slike vzorcev s PC**



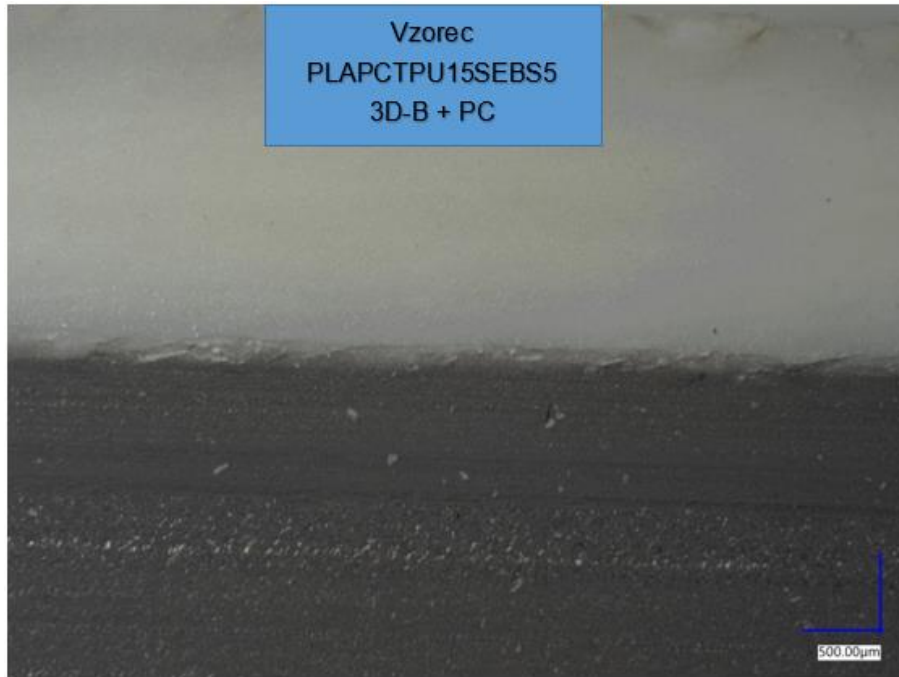
*Slika 53: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PCPLA 3D-B in PC – 50× povečava*



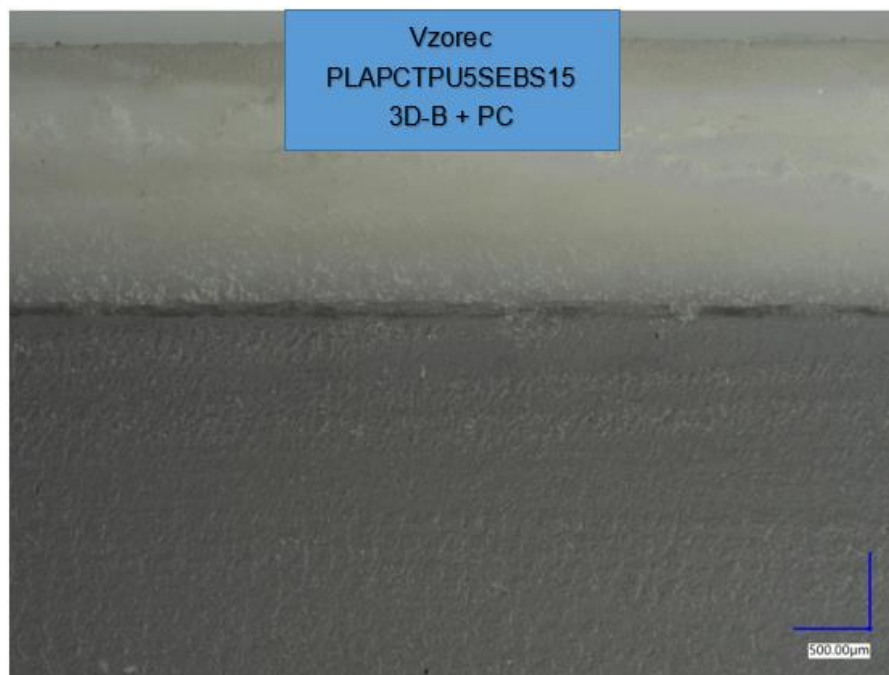
*Slika 54: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU20 3D-B in PC – 50x povečava*



*Slika 55: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCSEBS20 3D-B in PC – 50x povečava*

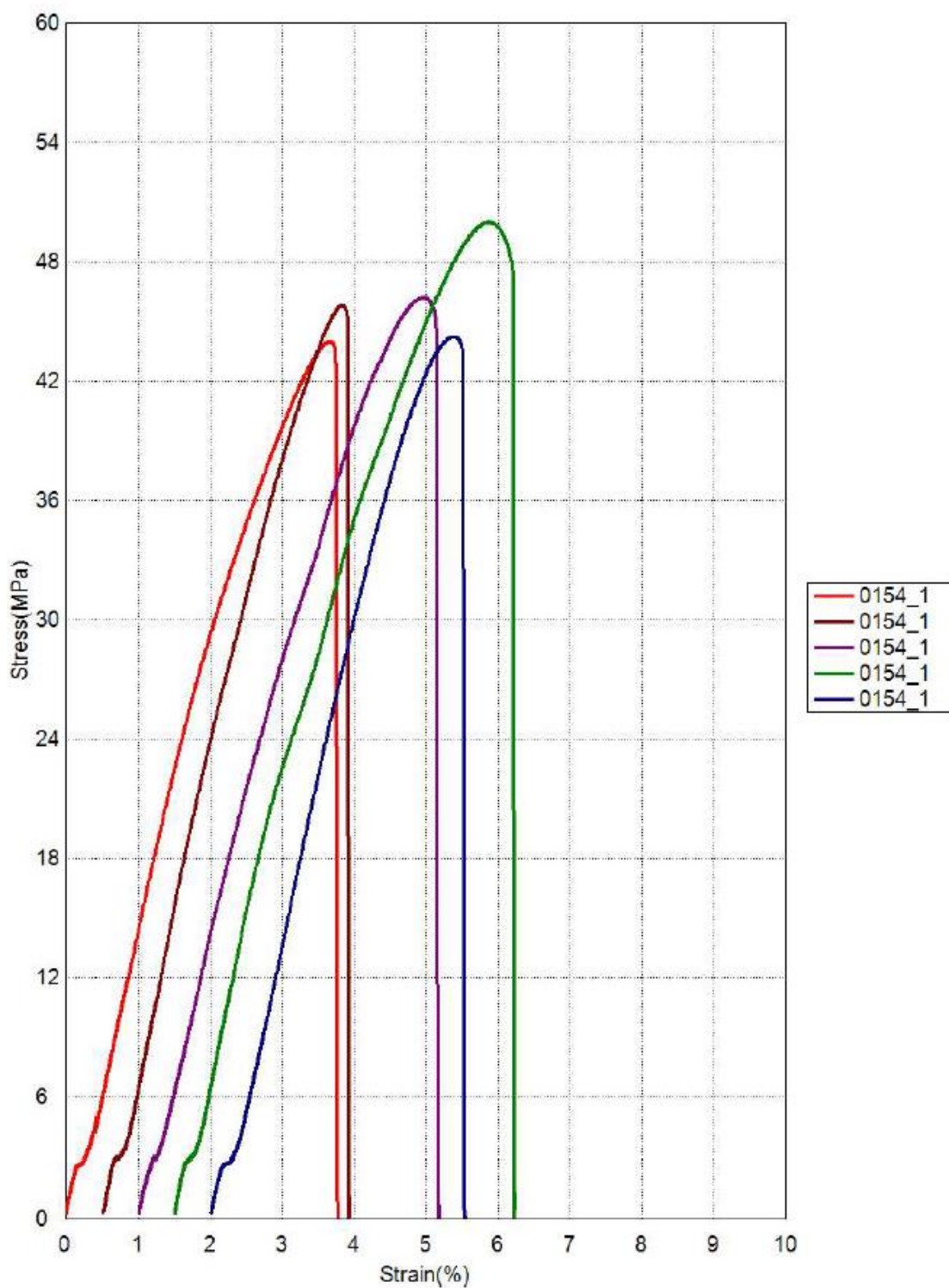


*Slika 56: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU15SEBS5 3D-B in PC – 50× povečava*



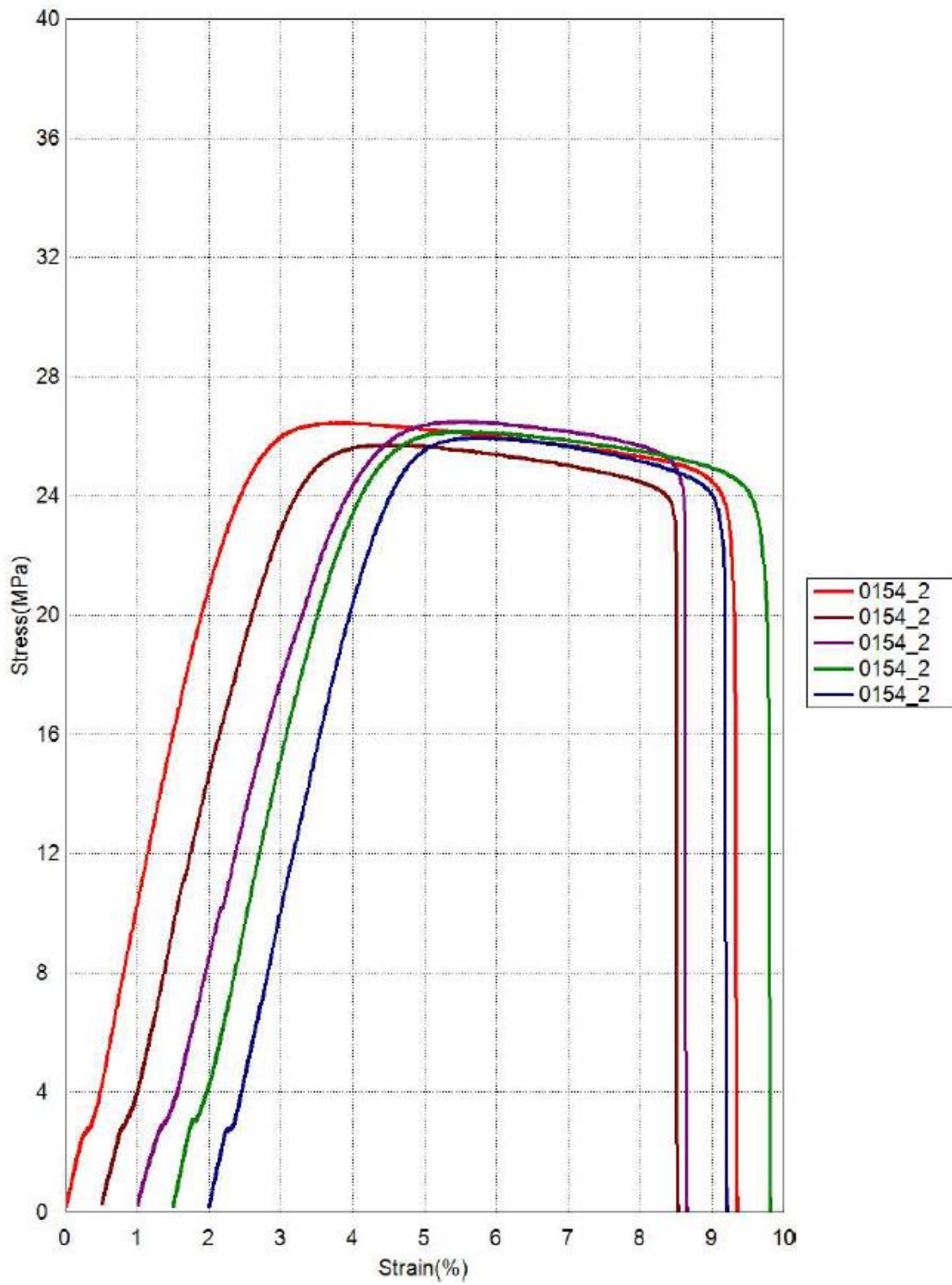
*Slika 57: Mikroskopska slika prereza spoja vzorca PLAPCTPU5SEBS15 3D-B in PC – 50× povečava*

## Priloga 5: Natezni testi

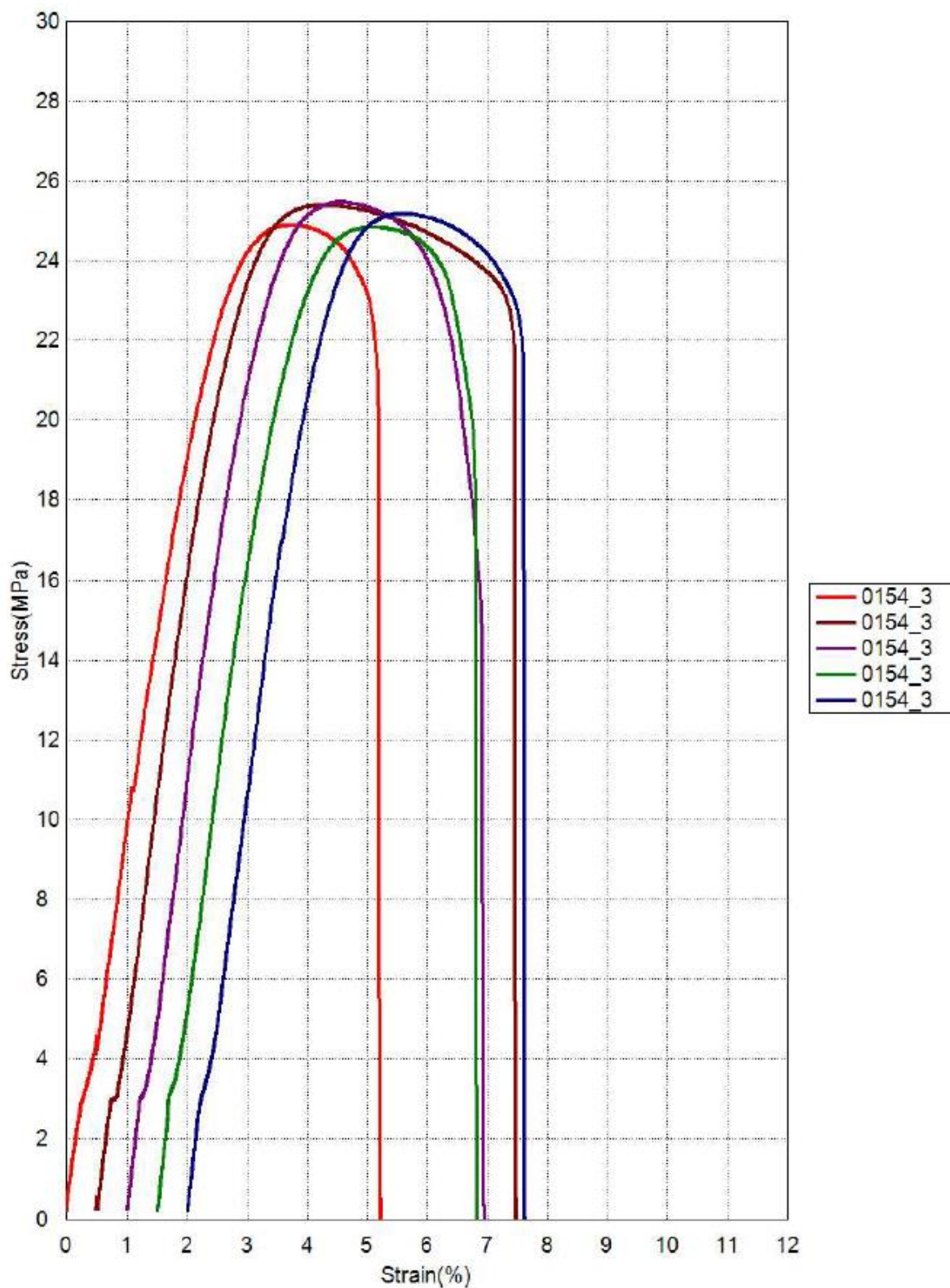


Slika 58: Natezni test vzorca PLAPC

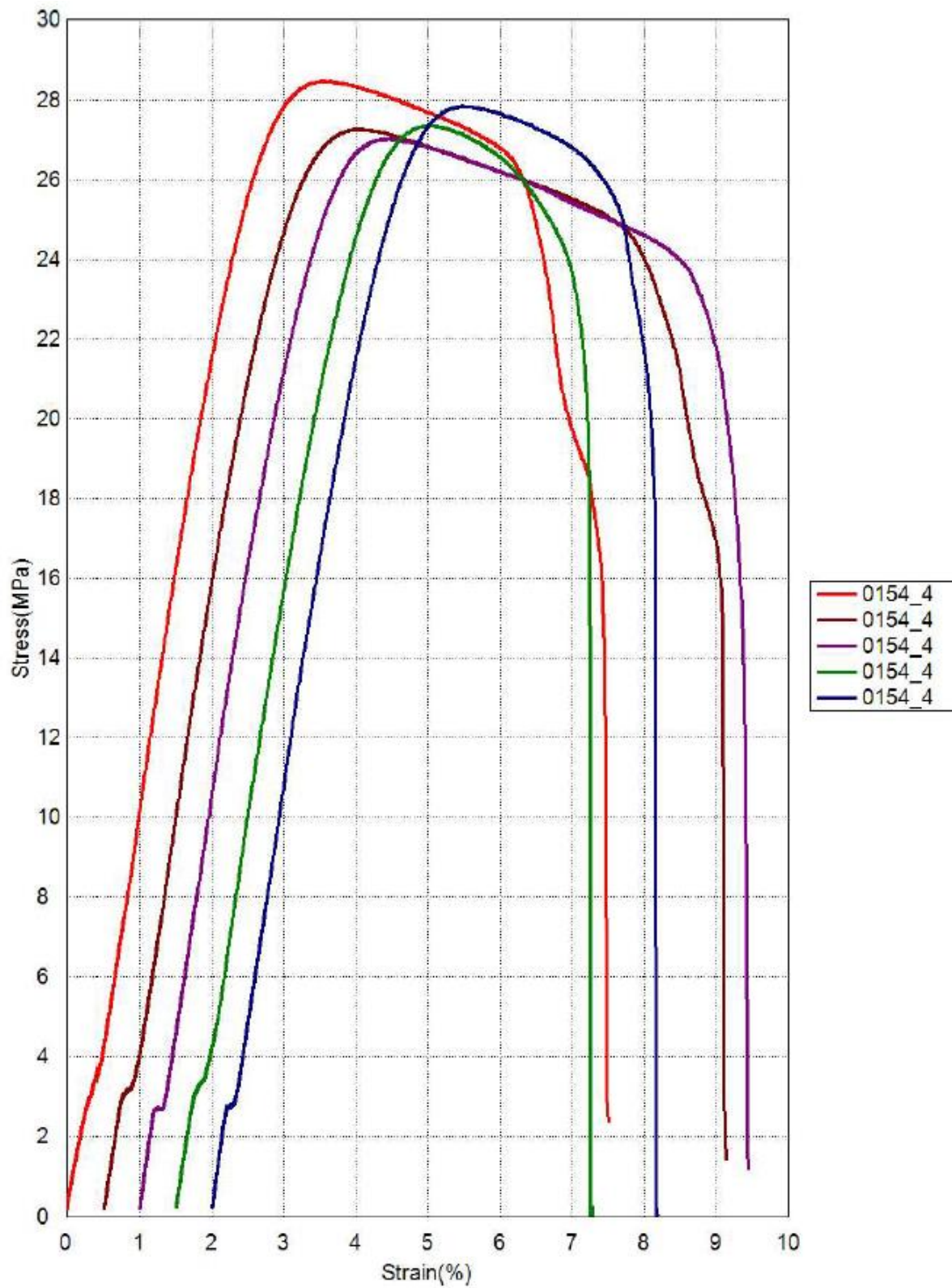




Slika 59: Natezni test vzorca PLAPCTPU20

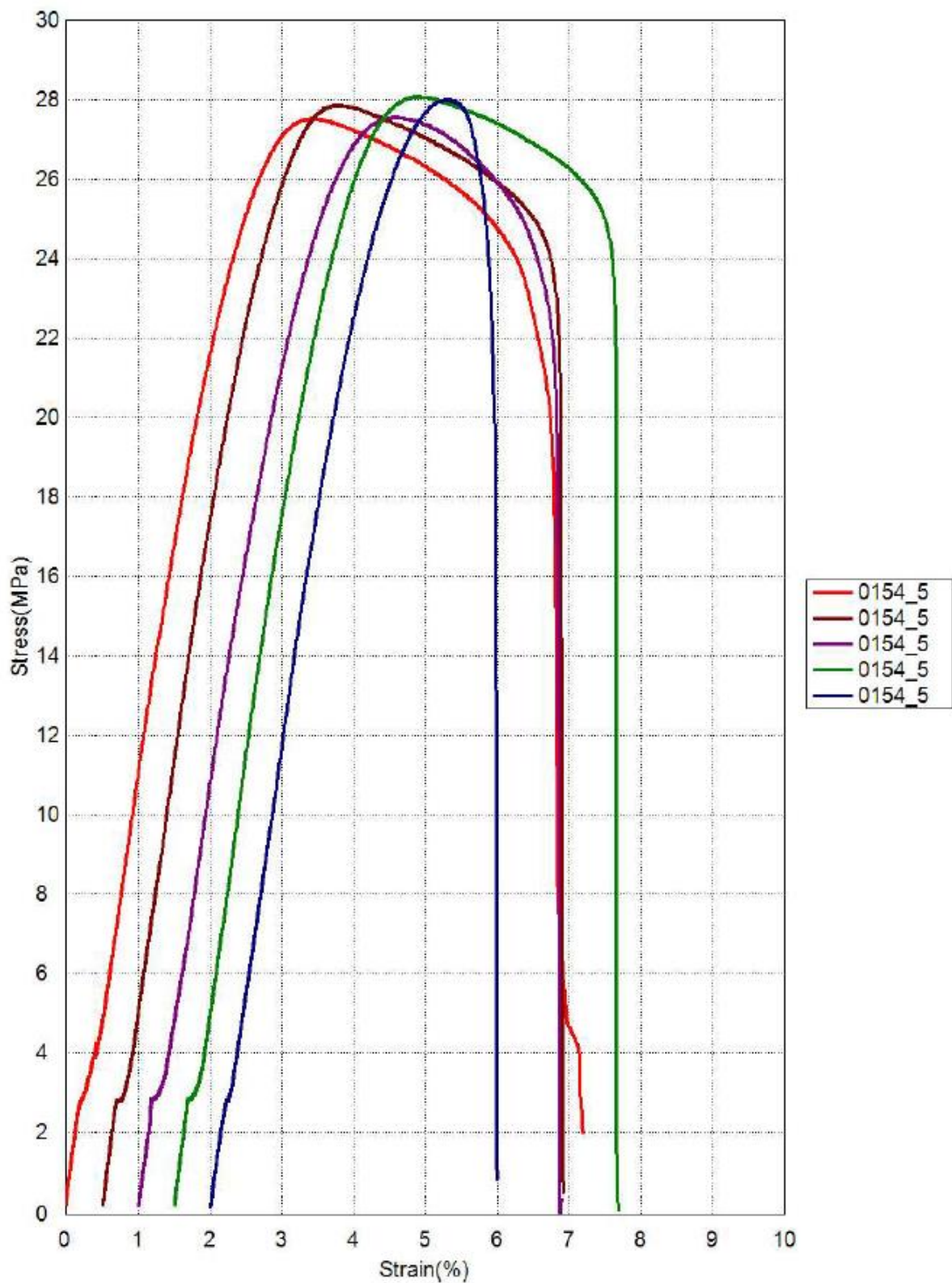


Slika 60: Natezni test vzorca PLAPCSEBS20



Slika 61: Natezni test vzorca PLAPCTPU15SEBS5

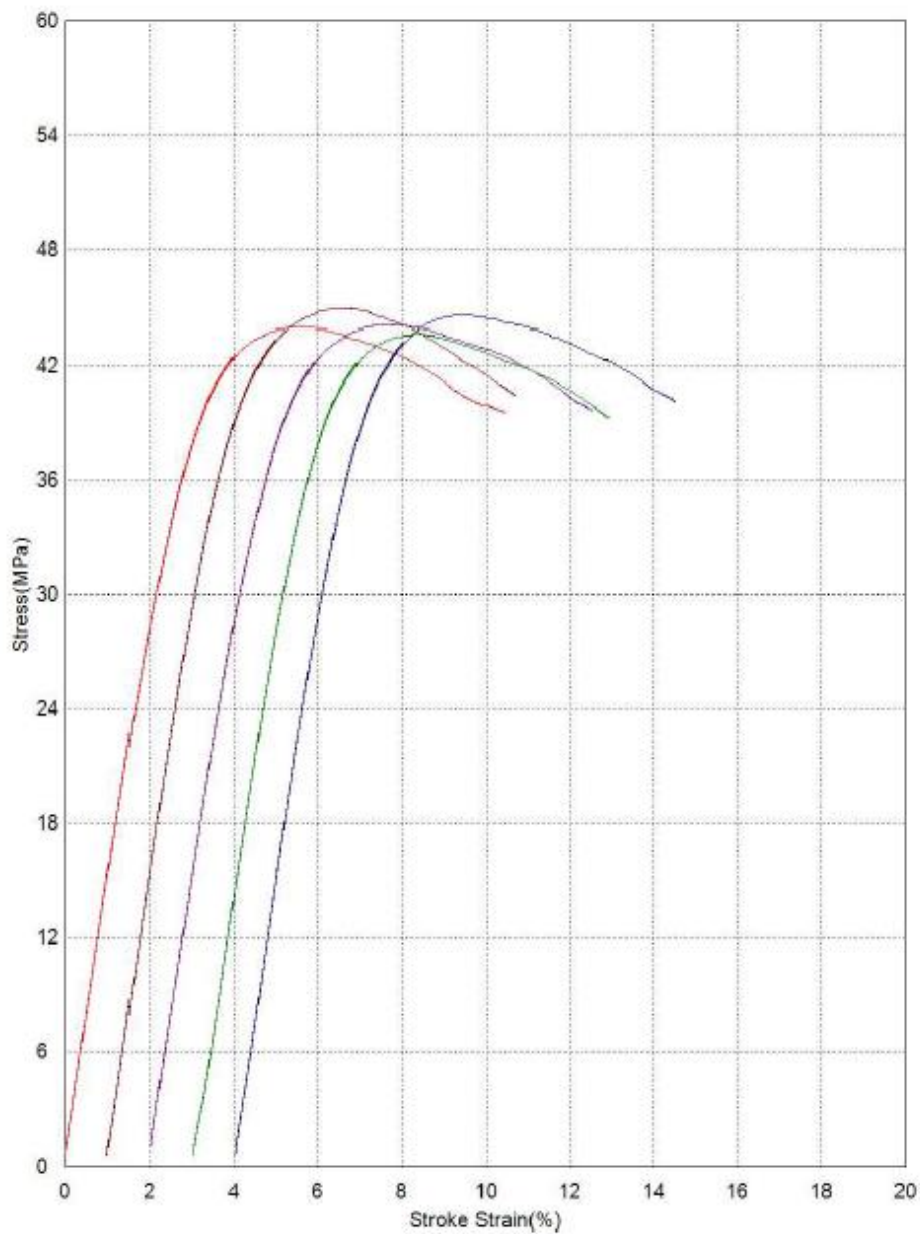




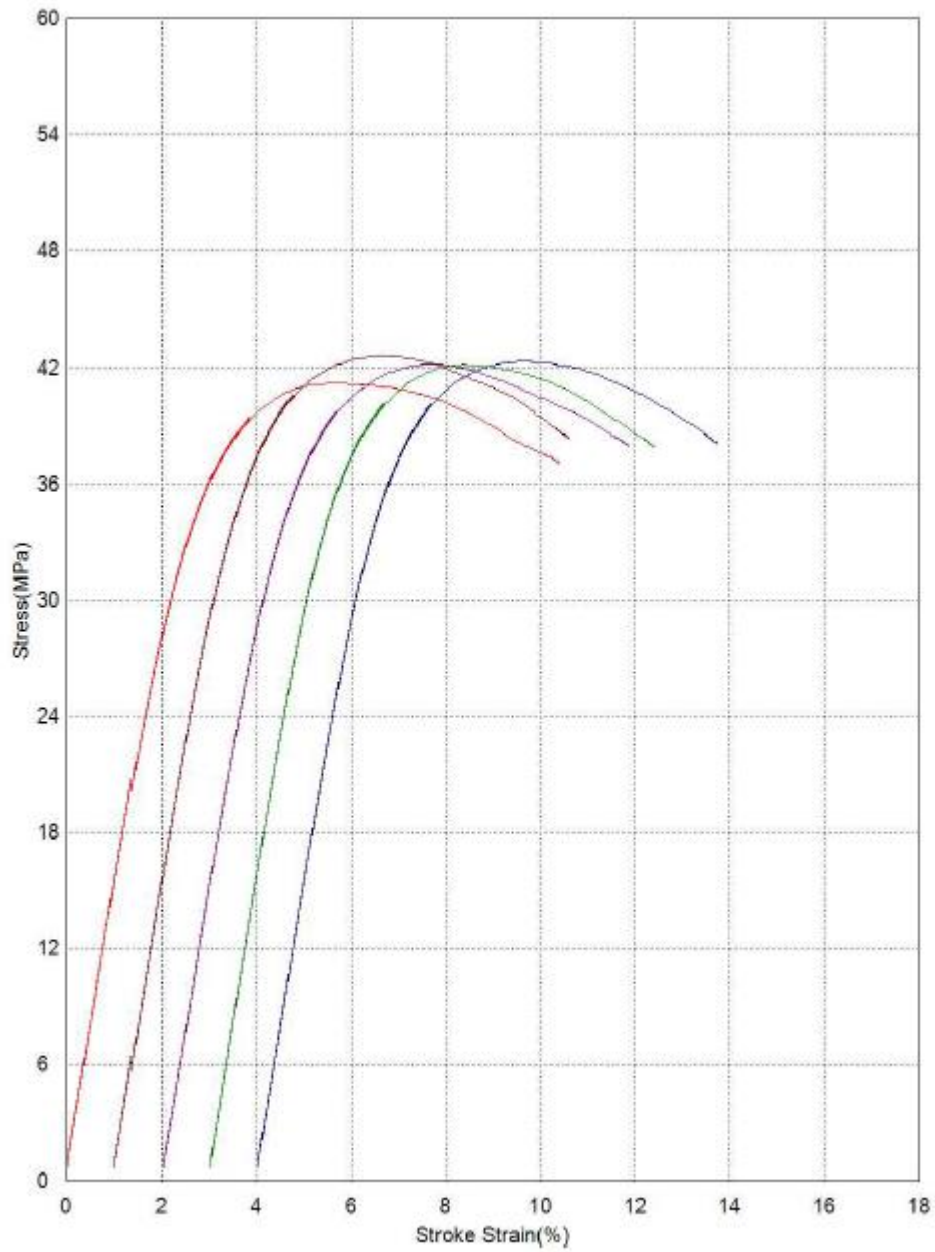
Slika 62: Natezni test vzorca PLAPCTPU5SEBS15

**Priloga 6: Upogibni testi**

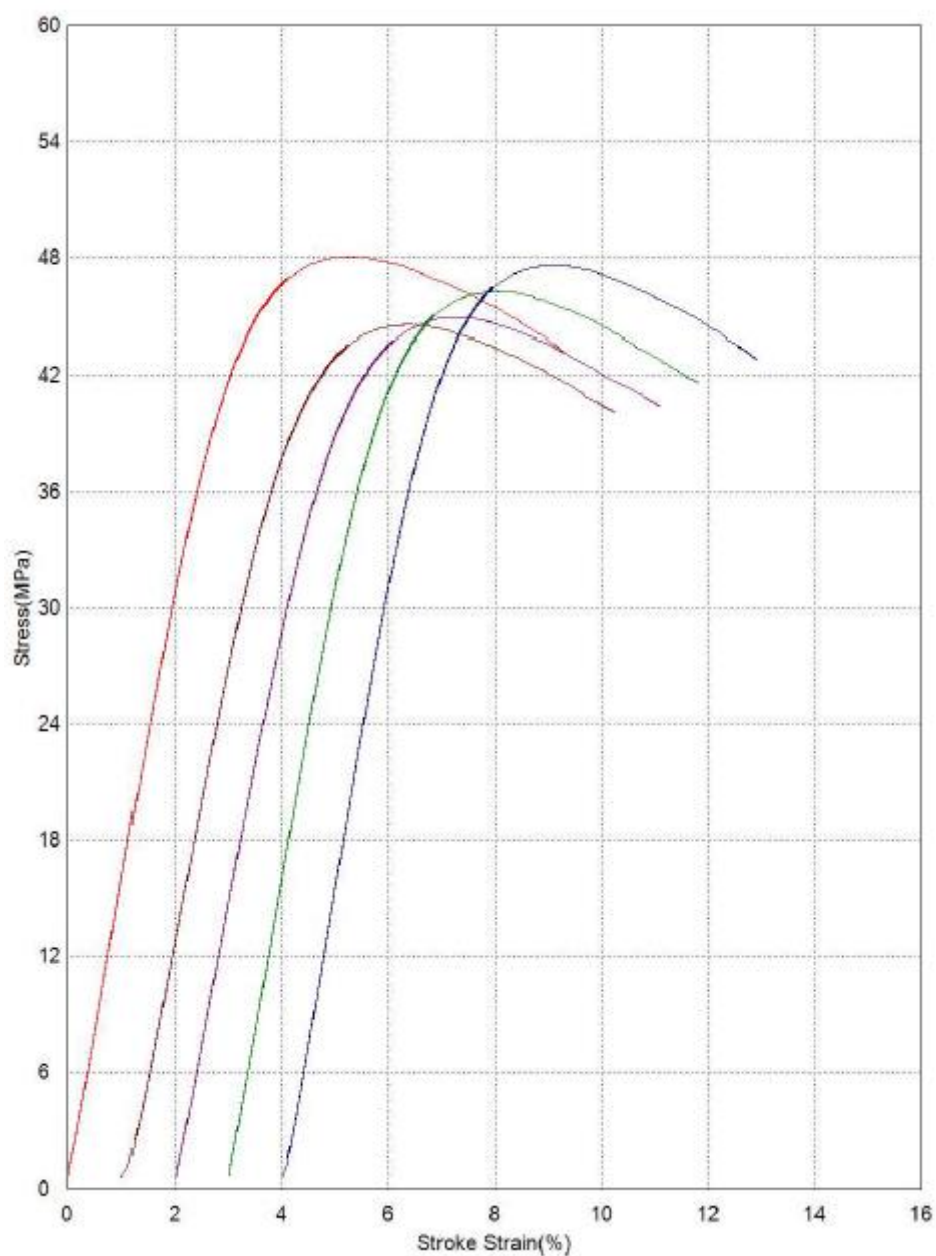
*Slika 63: Upogibni test vzorca PLAPC*



Slika 64: Upogibni test vzorca PLAPCTPU20

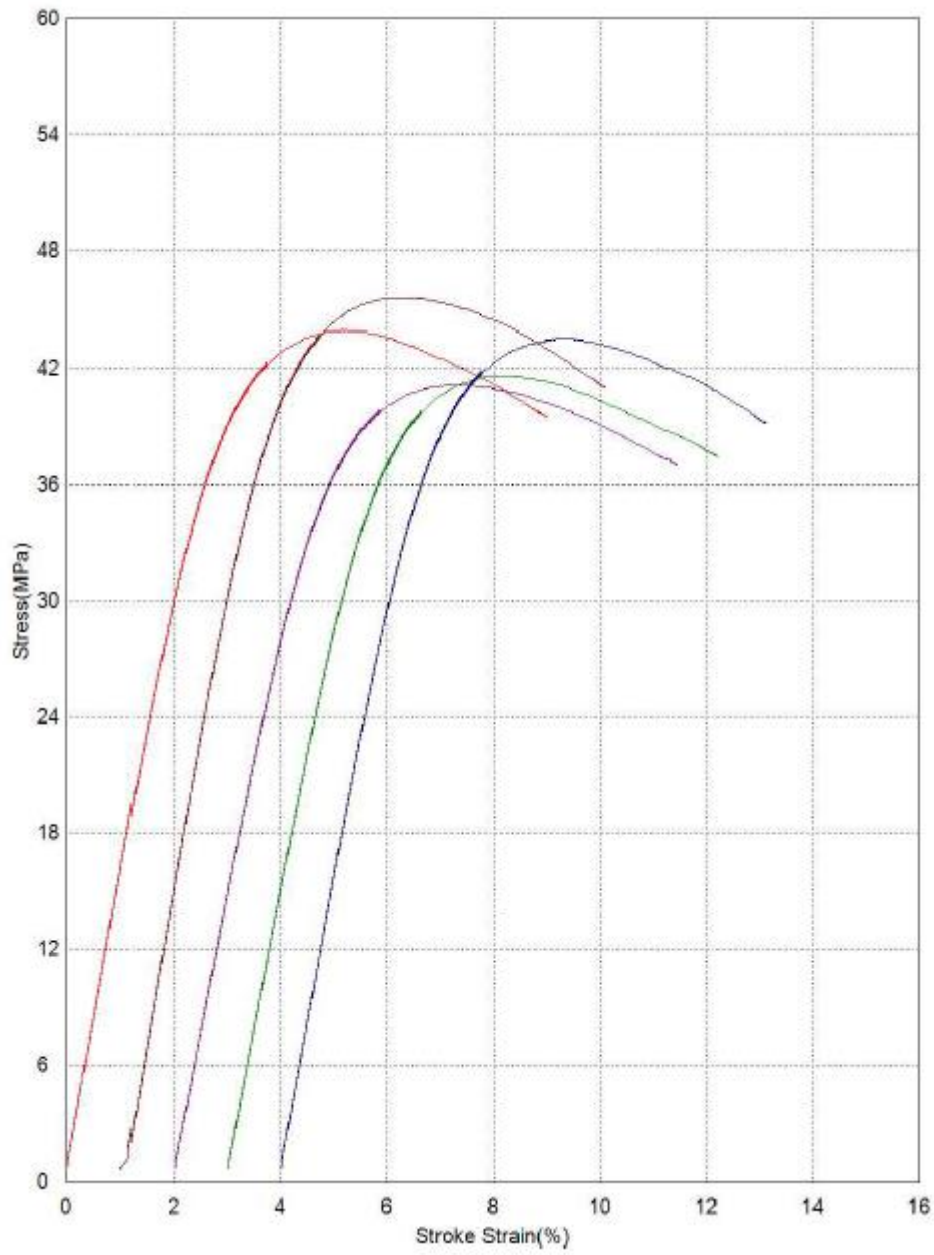


Slika 65: Upogibni test vzorca PLAPCSEBS20



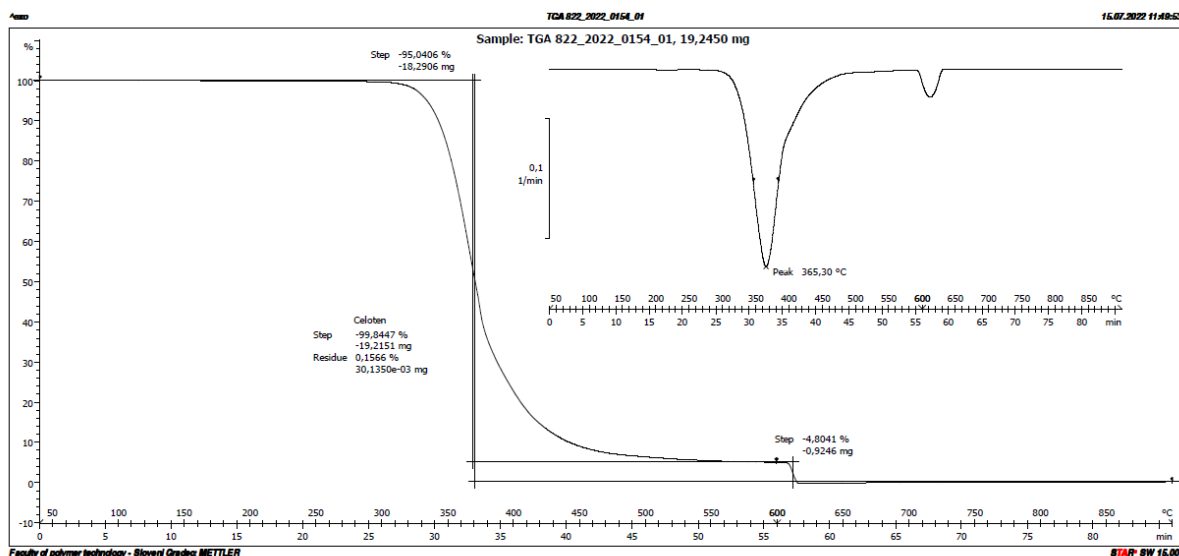
Slika 66: Upogibni test vzorca PLAPCTPU15SEBS5



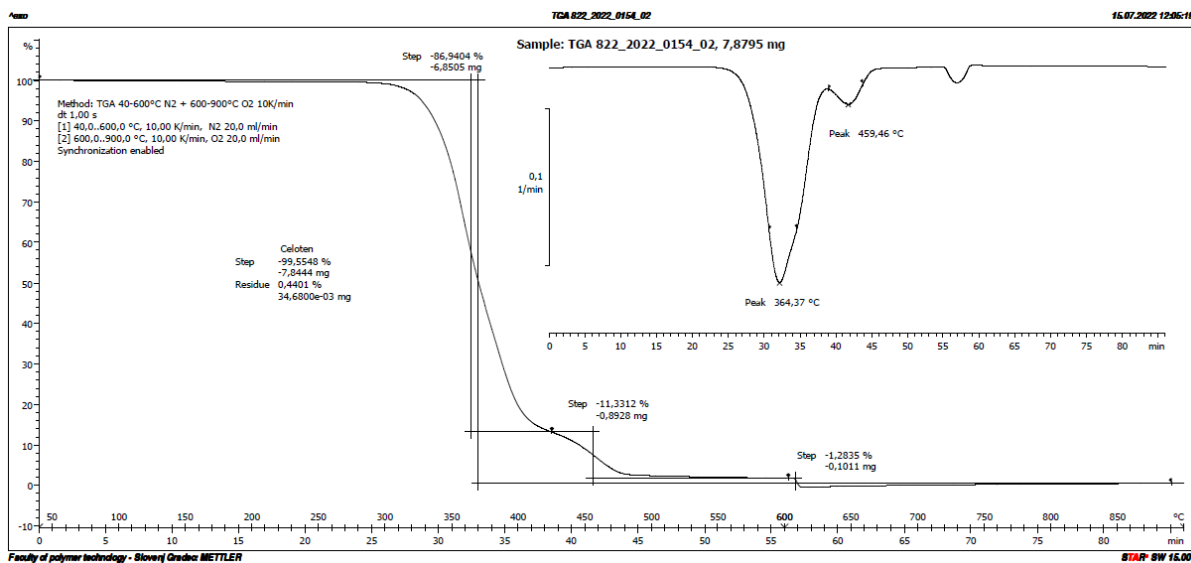


Slika 67: Upogibni test vzorca PLAPCTPU5SEBS15

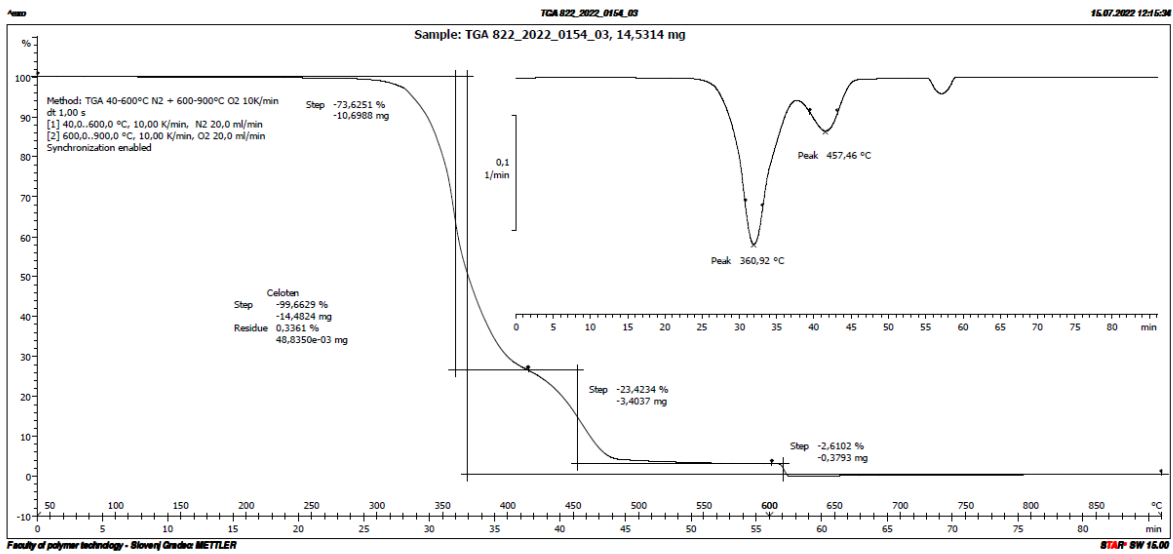
Priloga 7: TGA testi



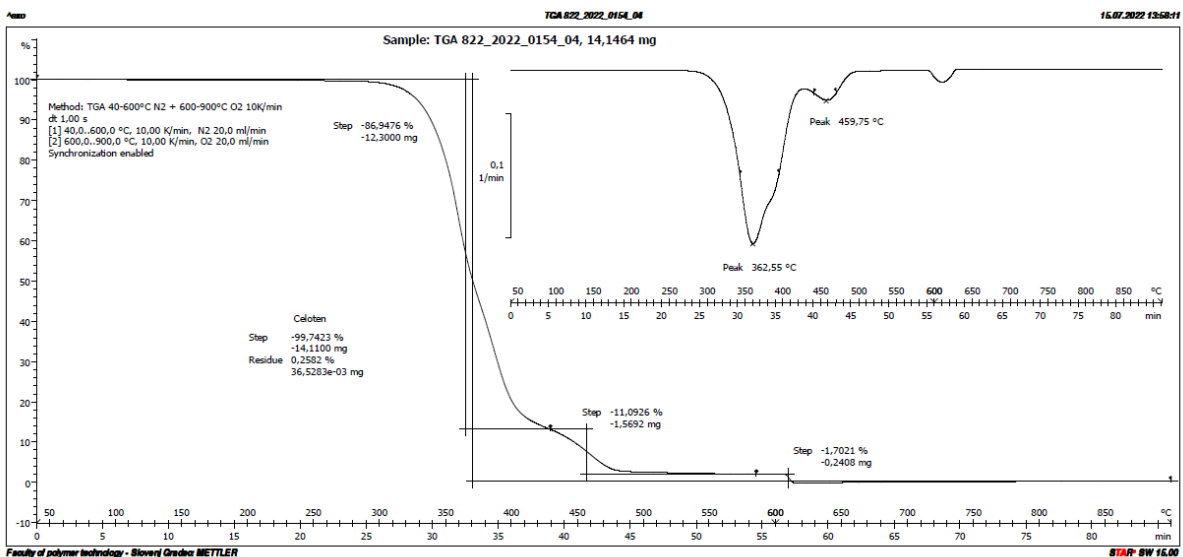
Slika 68: TGA test vzorca PLAPC



Slika 69: TGA test vzorca PLAPCTPU20

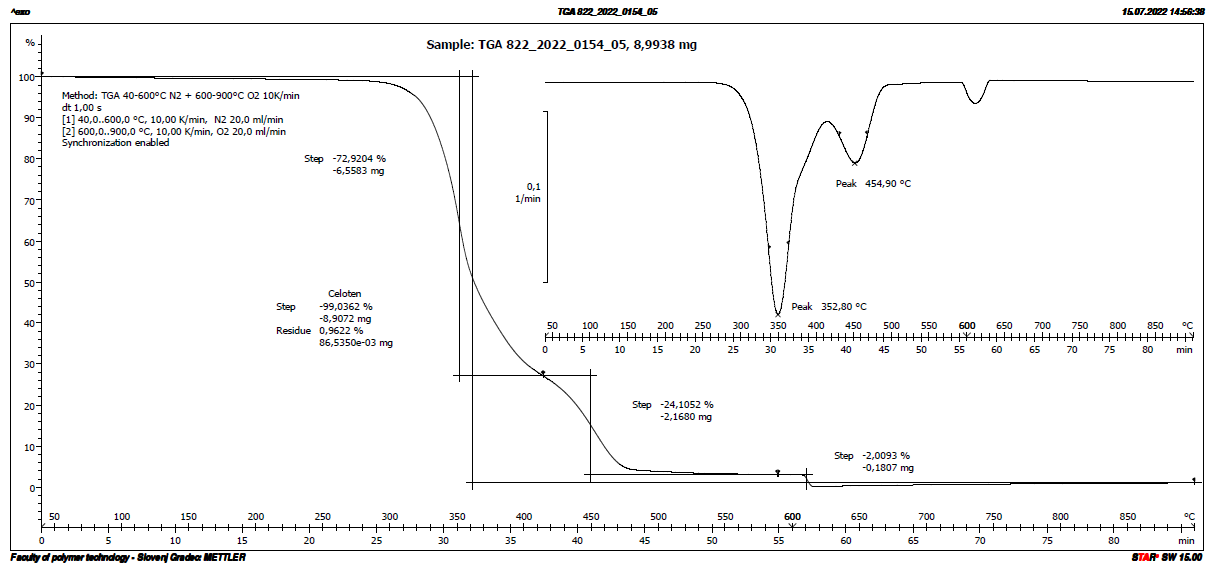


Slika 70: TGA test vzorca PLAPCSEBS20



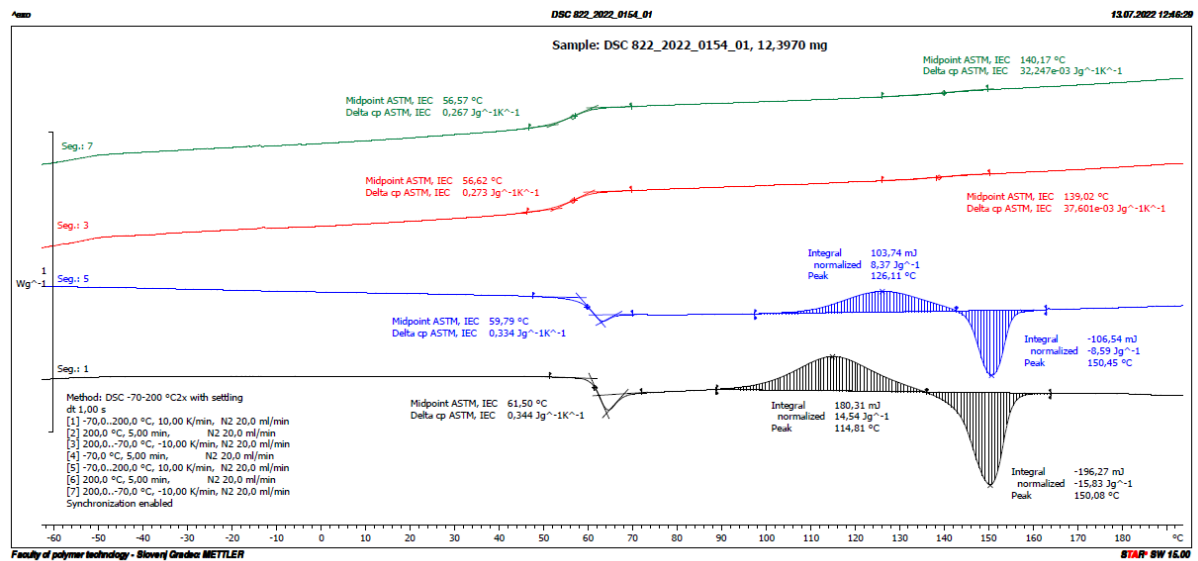
Slika 71: TGA test vzorca PLAPCTPU15SEBS5



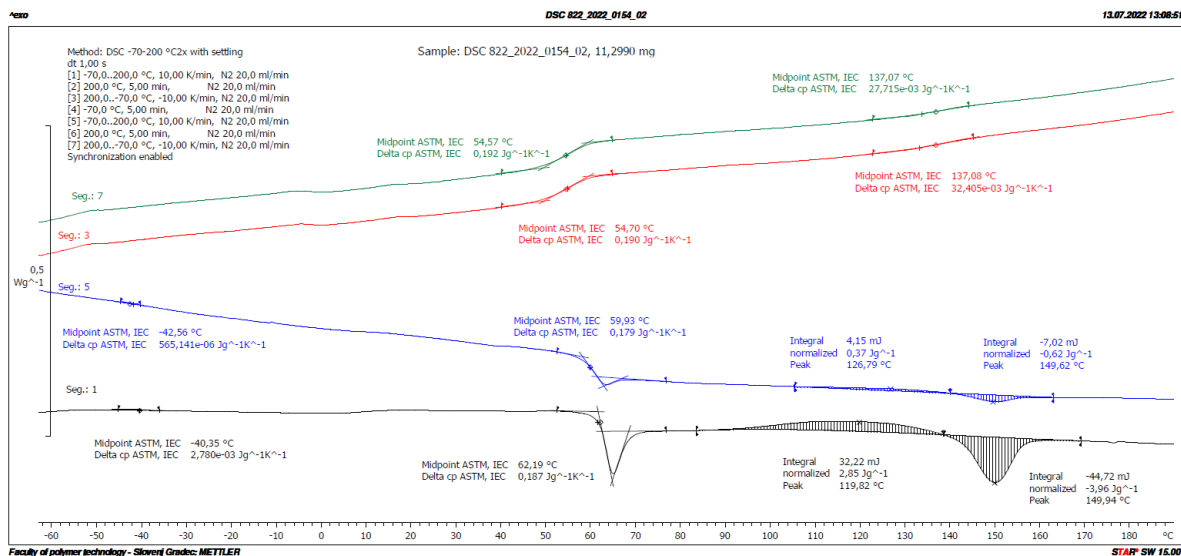


Slika 72: TGA test vzorca PLAPCTPU5SEBS15

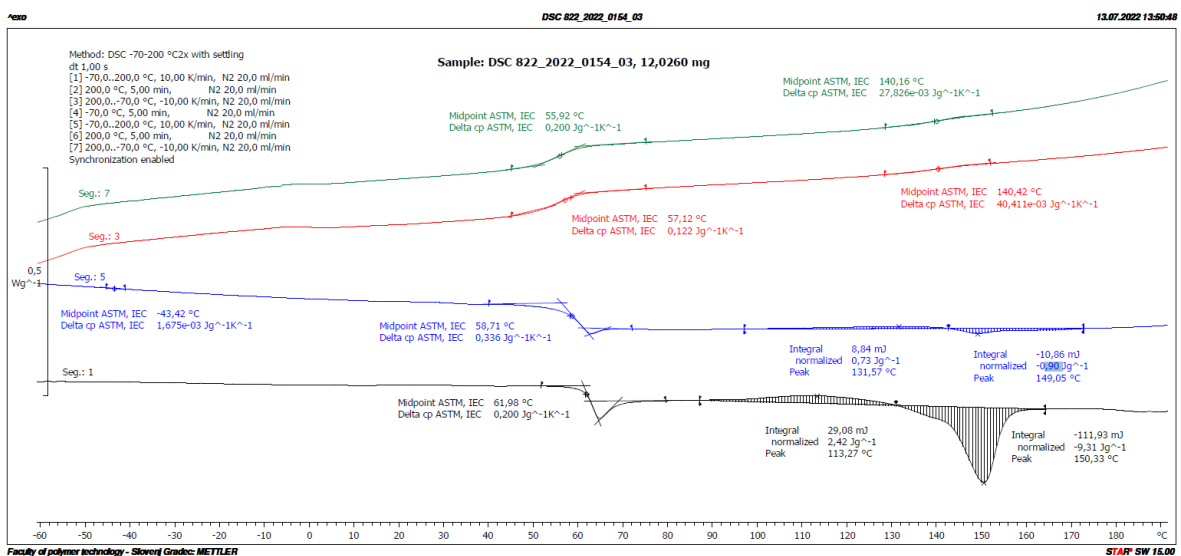
Priloga 8: DSC testi



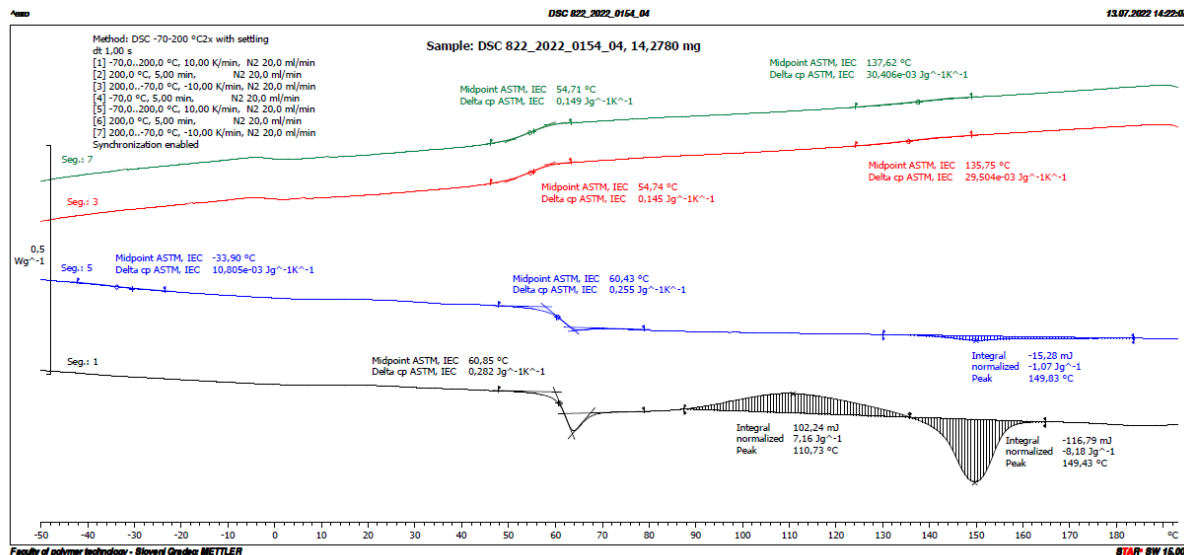
Slika 73: DSC test vzorca PLAPC



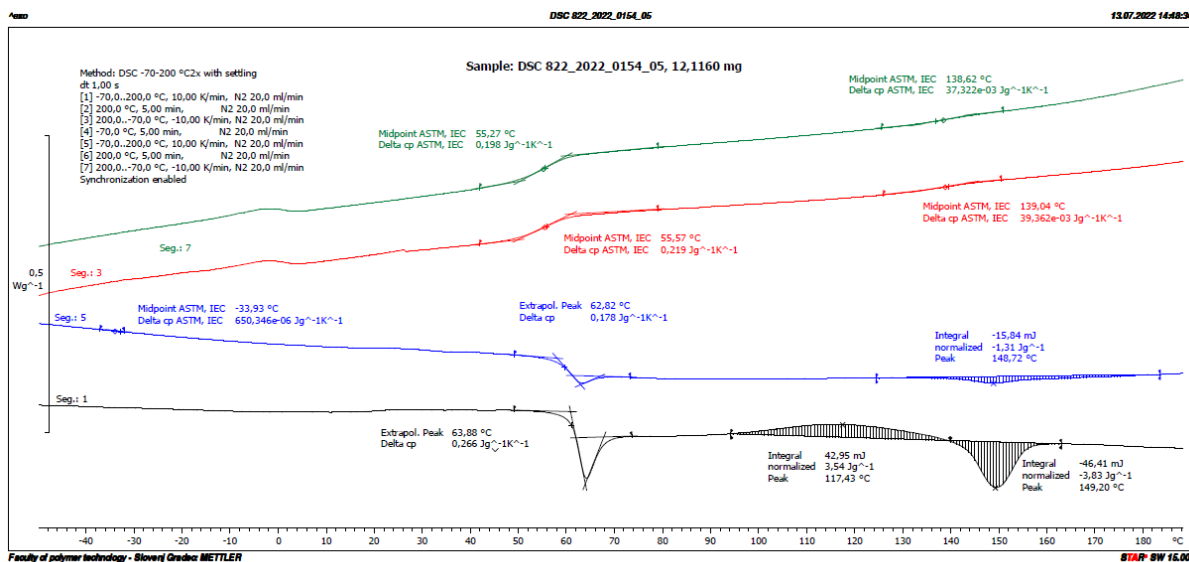
Slika 74: DSC test vzorca PLAPCTPU20



Slika 75: DSC test vzorca PLAPCSEBS20



Slika 76: DSC test vzorca PLAPCTPU15SEBS5



Slika 77: DSC test vzorca PLAPCTPU5SEBS15