

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245248 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **433343**

(22) Data zgłoszenia: **2020.03.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.09.27 BUP 26/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.06.10 WUP 24/2024**

(51) MKP:

D01F 8/14 (2006.01)

D01F 8/18 (2006.01)

B29C 64/118 (2017.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL
UNIwersytet IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

WOJCIECH PAWLAK, Wrocław, PL
WOJCIECH WIELEBA, Wrocław, PL
PIOTR KOWALEWSKI, Szczepanów, PL
MACIEJ KUJAWA, Wrocław, PL
ROBERT PRZEKOP, Suchy Las, PL
MARTA DOBROSIELSKA, Poznań, PL
BOGNA SZTORCH, Turek, PL
DARIUSZ BRZĄKALSKI, Przeźmierowo, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Kompozyt termoplastyczny i sposób otrzymywania kompozytu termoplastycznego na bazie polilaktydu do zastosowania w technice przyrostowej

PL 245248 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt termoplastyczny i sposób otrzymywania kompozytu termoplastycznego poprzez modyfikowanie polilaktydu do zastosowania w technice przyrostowej, druku 3D.

Znane są metody modyfikacji polilaktydu w kierunku poprawienia różnego rodzaju właściwości materiałowych. Z opisu KR20100131229 znany jest sposób wytwarzania kompozytu PLA-grafit poprzez obróbkę kwasową z użyciem kwasu siarkowego oraz azotowego. Proces jest skomplikowany i nie znajduje zastosowania w przemyśle druku 3D. Z opisu CN108659487 znany jest sposób wytwarzania kompozytu PLA-magnez. Tego typu kompozyty mogą mieć zastosowanie w wytwarzaniu oraz prototypowaniu implantów biomedycznych. Z opisu CN108641319 znany jest sposób modyfikacji polilaktydu – uzyskiwania kompozytu złożonego z polilaktydu oraz proszku drewnianego w celu uzyskania kompozytu o polepszonych właściwościach mechanicznych mogącego mieć zastosowanie w wytwarzaniu instrumentów muzycznych. Z opisu CN106832836 znany jest sposób modyfikacji PLA w celu uzyskania materiału trudnopalnego o poprawionych właściwościach mechanicznych. Opisano użycie DOPO mające na celu zwiększenie odporności na ogień oraz włókien węglowych w celu poprawienia właściwości mechanicznych.

Technika addytywna, przyrostowa – potocznie zwana drukiem 3D jest procesem tworzenia obiektu fizycznego z trójwymiarowego modelu cyfrowego, zazwyczaj przez układanie wielu kolejnych cienkich warstw materiału według metody „warstwa do warstwy”. Najbardziej podstawową, wyróżniającą spośród dojrzałych technik przetwórczych zasadą druku 3D jest fakt, że jest to proces wytwarzania przyrostowego. Początek technologii przyrostowych datowany jest na drugą połowę XXI wieku. Do najbardziej powszechnych technik addytywnych należy metoda FDM oraz w dalszej kolejności SLA, SLS.

Branża druku 3D jest jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin gospodarki. Odnotowano wzrost pomiędzy 50% a 100% wzrostu rok do roku w okresie 2014–2016. Dane wskazują, że branża druku 3D jest bliska osiągnięcia punktu przełamania pewnych ograniczeń technologicznych.

FDM (Fused Deposition Modelling) jest to metoda oparta na wytwarzaniu obiektu z termoplastycznego tworzywa. Obiekty drukowane w tej technologii powstają poprzez nakładanie kolejnych warstw półpłynnego materiału, który jest ekstrudowany z dyszy. Koszt realizacji wydruku jest relatywnie niski dzięki stosowaniu prostych rozwiązań technicznych. Filament (w postaci żyłki o ustalonej średnicy 1,75–3 mm) podgrzewany jest do temperatury płynięcia tworzywa i wytłaczany przez dyszę. Maszyny przetwórcze stosowane w technologii FDM konstrukcyjnie są oparte o klasyczne układy frezarskie. Praca odbywa się w 3 osiach, a obrót w osi Z zastąpiony jest przez obrót podajnika filamentu. Podczas drukowania warstwy głowica przesuwana jest w płaszczyźnie XY nad obiektem. Obniżenie platformy lub podniesienie dyszy powoduje przejście do kolejnej warstwy. Głównym problemem stosowania tej metody jest zniekształcenie wydrukowanego obiektu w wyniku kurczenia się stygnącego filamentu. W celu zniwelowania tego zjawiska, stosuje się podgrzewanie stolika. Najczęściej używany jest jeden typ filamentu, co skutkuje otrzymaniem jednokolorowego wydruku. Jednym z najczęściej stosowanych tworzyw jest polilaktyd, głównie ze względu na łatwość w przetwarzaniu i małe ryzyko skurczu przetwórczego. Pozostałe termoplasty stosowane w technice FDM to ABS, PA, PET, PC, HIPS czy PPSF oraz ich mieszanki.

Obszar zastosowań technologii przyrostowej jest bardzo szeroki, druk 3D jest również jednym z głównych filarów nowej generacji przemysłu 4.0. Rynek można podzielić ze względu na podstawowe aplikacje na następujące segmenty: prototypowanie, wytwarzania części urządzeń, produkcja małoseryjna, zastosowania hobbystyczne, wsparcie sfery badań i rozwoju.

Z punktu widzenia poszczególnych branż interesariuszy projektu należy wymienić przemysł militarny, kosmiczny, inżynierię maszynową, przemysł medyczny, produkty masowe, motoryzację, jubilerstwo, szkolnictwo wyższe i edukację, energetykę, architekturę i budownictwo, drukowaną elektronikę i wiele innych.

Podstawowymi problemami, mankamentami i niedoskonałościami zdiagnozowanymi wśród użytkowników techniki FDM są przede wszystkim: zwiększenie walorów estetycznych finalnego produktu, zwiększenie szybkości druku, zwiększenie komfortu i łatwości druku, zwiększenie odporności na działanie wody i zanieczyszczeń czy poprawa adhezji warstw w trakcie wydruku, jak i adhezji warstwy do stołu drukarki, poprawa wytrzymałości w osi Z. Wprowadzenie modyfikatorów pozwalających na poprawę kluczowych parametrów drukowanych obiektów jest przedmiotem intensywnych badań. Dodatkowo należy zauważyć, że przy obecnym stanie techniki każda modyfikacja tych parametrów będzie miała istotny wkład w rozwój technologii.

Z tego względu wciąż poszukuje się materiałów termoplastycznych mających zastosowanie w technikach FDM, druku 3D.

Istotą wynalazku jest kompozyt termoplastyczny zawierający zmodyfikowany polilaktyd, charakteryzujący się tym, że jako osnowę zawiera polilaktyd (PLA) oraz jako napełniacz związki nieorganiczne, które stanowią grafit lub grafit i siarczek molibdenu i ma postać filamentu.

Sposób wytwarzania kompozytu termoplastycznego na bazie polilaktydu do zastosowania w technice przyrostowej, według wynalazku, polega na tym, że polilaktyd (PLA) poddaje się procesowi homogenizacji z grafitem lub osobno grafitem i siarczkiem molibdenu o uziarnieniu poniżej 40 μm zachowując nadmiar PLA, w temperaturze mieszania 170–190°C, korzystnie 180°C, do uzyskania kompozytu, następnie wytworzony kompozyt rozdrabnia się do wielkości ziaren w zakresie 2,5–3,5 mm, po czym w procesie wytłaczania do kompozytu dodaje się polilaktyd w ilości takiej, aby uzyskać w mieszaninie do 10% wagowych grafitu lub do 2,5% wagowych MoS_2 , przy temperaturze głowicy 170–190°C, zaś wytłaczanie prowadzi się aż do otrzymania kompozytu w postaci filamentu.

Korzystnie, gdy polilaktyd poddaje się procesowi homogenizacji z koncentratem o zawartości 20% wagowych grafitu lub siarczku molibdenu.

Korzystnie, gdy kompozyt rozdrabnia się do ziaren o wielkości 3 mm.

Korzystnie, gdy proces homogenizacji przeprowadza się w wytłaczarce.

Materiał według wynalazku cechuje zwiększona odporność na wodę, wyższa stabilność termiczna oraz wytrzymałość mechaniczna.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- możliwość uzyskania wyższego kąta zwilżania w stosunku do wartości referencyjnej o 32,9 stopni bezpośrednio po wydruku, o 9,7 stopni po ekspozycji na promieniowanie UV przez 25 h, o 0,9 stopni po ekspozycji na promieniowanie UV przez 500 godzin oraz o 5,4 stopnia po 72 h w 50°C względem czystego PLA w kierunku właściwości hydrofobowych,
- poprawa właściwości mechanicznych w zakresie modułu Younga o 403,7 MPa, naprężenia rozciągającego o 1,2 N, maksymalnego obciążenia przy rozciąganiu o 50,1 N oraz udarności o 2,76 kJ/m² dla próbek w temperaturze 23°C względem czystego PLA oraz dla próbek kondycjonowanych w 50°C przez 72 h w zakresie modułu Younga o 319,2 MPa, naprężenia rozciągającego o 0,7 N i maksymalnego obciążenia przy rozciąganiu o 27,4 N,
- poprawa stabilności termicznej o 14,3°C względem czystego PLA,
- w przypadku drukowanych próbek z grafitem – obniżenie wartości zużycia liniowego we współpracy ze stalą o 64,58% względem czystego PLA po procesie druku 3D,
- brak znaczącego wpływu na wartość współczynnika tarcia kinetycznego,
- zwiększona odporność na promieniowanie UV względem czystego PLA,
- brak wpływu napełniacza na pogorszenie homogenizacji układów,
- możliwość wielokrotnego przetwarzania – *recykling materiałowy*,
- bezodpadowa produkcja – wszystkie powstające w trakcie wytwarzania końcowego produktu braki można bowiem zwracać do procesu technologicznego
- wytworzone kompozyty można przetwarzać standardowymi technikami stosowanymi dotychczas.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady i tabele. Wykazano, że otrzymane kompozyty nadają się do zastosowania w technikach FDM i mają cechy jak opisano powyżej.

Przykład 1

4 kg polilaktydu (PLA) poddano procesowi homogenizacji z 1 kg grafitu o uziarnieniu poniżej 40 mikrometrów przy użyciu wytłaczarki, temperatura mieszania wynosiła 170°C. Wytworzony kompozyt rozdrobniono otrzymując ziarna o wielkości 3 mm. Następnie koncentrat o zawartości 20% wag. napełniacza rozcieńczono polilaktydem do stężenia 1% wag. grafitu, stosując w tym celu 0,1 kg koncentratu oraz 1,9 kg PLA. Następnie w procesie wytłaczania, temperatura głowicy wynosiła 170°C, otrzymano filament o średnicy 1,75 mm. Z kompozytu, w postaci filamentu wydrukowano techniką FDM wiosa, belki oraz płytki pomiarowe zgodnie z obowiązującą normą. Oceniono podstawowe parametry mechaniczne, testy starzeniowe oraz oceny zmiany barwy, co zostało przedstawione w tabelach 2–7. W tabeli 1 zestawiono zawartość napełniacza w badanych próbkach. Wykazano, że otrzymany kompozyt nadaje się do zastosowania w technikach FDM i ma cechy jak opisano powyżej.

Przykład 2

4 kg polilaktydu (PLA) poddano procesowi homogenizacji z 1 kg grafitu o uziarnieniu poniżej 40 mikrometrów przy użyciu wylączarki, temperatura mieszania wynosiła 170°C. Wytworzony kompozyt rozdrobniono otrzymując ziarna o wielkości 3 mm. Następnie koncentrat o zawartości 20% wag. napelniacza rozcieńczono polilaktydem do stężenia 2,5% wag. grafitu, stosując w tym celu 0,25 kg koncentratu oraz 1,75 kg PLA, w procesie wylączania, temperatura głowicy wynosiła 170°C, otrzymano filament o średnicy 1,75 mm. Z kompozytu, w postaci filamentu wydrukowano techniką FDM wiosła, belki oraz płytki pomiarowe zgodnie z obowiązującą normą, posłużyły do oceny podstawowych parametrów mechanicznych, testów starzeniowych oraz oceny zmiany barwy, co zostało przedstawione w tabelach 2–7. W tabeli 1 zestawiono zawartość napelniacza w badanych próbkach.

Przykład 3

4 kg polilaktydu (PLA) poddano procesowi homogenizacji z 1 kg grafitu o uziarnieniu poniżej 40 mikrometrów przy użyciu wylączarki, temperatura mieszania wynosiła 170°C. Wytworzony kompozyt rozdrobniono otrzymując ziarna o wielkości 3 mm. Następnie koncentrat o zawartości 20% wag. napelniacza rozcieńczono polilaktydem do stężenia 5% wag. grafitu, stosując w tym celu 0,5 kg koncentratu oraz 1,5 kg PLA, w procesie wylączania, temperatura głowicy wynosiła 170°C, otrzymano filament o średnicy 1,75 mm. Z kompozytu, w postaci filamentu wydrukowano techniką FDM wiosła, belki oraz płytki pomiarowe zgodnie z obowiązującą normą, posłużyły do oceny podstawowych parametrów mechanicznych, testów starzeniowych oraz oceny zmiany barwy, co zostało przedstawione w tabelach 2–7. W tabeli 1 zestawiono zawartość napelniacza w badanych próbkach.

Przykład 4

4 kg polilaktydu (PLA) poddano procesowi homogenizacji z 1 kg grafitu o uziarnieniu poniżej 40 mikrometrów przy użyciu wylączarki, temperatura mieszania wynosiła 170°C. Wytworzony kompozyt rozdrobniono otrzymując ziarna o wielkości 3 mm. Następnie koncentrat o zawartości 20% wag. napelniacza rozcieńczono polilaktydem do stężenia 7,5% wag. grafitu, stosując w tym celu 0,75 kg koncentratu oraz 1,25 kg PLA, w procesie wylączania, temperatura głowicy wynosiła 170°C, otrzymano filament o średnicy 1,75 mm. Z kompozytu, w postaci filamentu wydrukowano techniką FDM wiosła, belki oraz płytki pomiarowe zgodnie z obowiązującą normą, posłużyły do oceny podstawowych parametrów mechanicznych, testów starzeniowych oraz oceny zmiany barwy, co zostało przedstawione w tabelach 2–7. W tabeli 1 zestawiono zawartość napelniacza w badanych próbkach.

Przykład 5

4 kg polilaktydu (PLA) poddano procesowi homogenizacji z 1 kg grafitu o uziarnieniu poniżej 40 mikrometrów przy użyciu wylączarki, temperatura mieszania wynosiła 170°C. Wytworzony kompozyt rozdrobniono otrzymując ziarna o wielkości 3 mm. Następnie koncentrat o zawartości 20% wag. napelniacza rozcieńczono polilaktydem do stężenia 10% wag. grafitu, stosując w tym celu 1 kg koncentratu oraz 1 kg PLA, w procesie wylączania, temperatura głowicy wynosiła 170°C, otrzymano filament o średnicy 1,75 mm. Z kompozytu, w postaci filamentu wydrukowano techniką FDM wiosła, belki oraz płytki pomiarowe zgodnie z obowiązującą normą, posłużyły do oceny podstawowych parametrów mechanicznych, testów starzeniowych oraz oceny zmiany barwy, co zostało przedstawione w tabelach 2–7. W tabeli 1 zestawiono zawartość napelniacza w badanych próbkach.

Przykład 6

4 kg polilaktydu (PLA) poddano procesowi homogenizacji z 1 kg grafitu o uziarnieniu poniżej 40 mikrometrów przy użyciu wylączarki, temperatura mieszania wynosiła 190°C. Wytworzony kompozyt rozdrobniono otrzymując ziarna o wielkości 3,5 mm. Następnie koncentrat o zawartości 20% wag. grafitu rozcieńczono polilaktydem do stężenia 1% wag. grafitu, stosując w tym celu 0,1 kg koncentratu oraz 1,9 kg PLA, w procesie wylączania z granulacją, temperatura głowicy wynosiła 170°C. Po czym 5 kg polilaktydu (PLA) poddano procesowi homogenizacji z 1 kg siarczku molibdenu (MoS_2) o uziarnieniu poniżej 40 mikrometrów przy użyciu wylączarki, temperatura mieszania wynosiła 170°C. Następnie koncentrat o zawartości 20% wag. siarczku molibdenu rozcieńczono polilaktydem do stężenia 1% wag. MoS_2 , stosując w tym celu 0,1 kg koncentratu oraz 1,9 kg PLA, w procesie wylączania z granulacją, temperatura głowicy wynosiła 190°C. Następnie 0,1 kg koncentratu 1% wag. grafitu, 0,1 kg koncentratu 1% wag. MoS_2 oraz 1,8 kg PLA poddano procesowi homogenizacji przy użyciu wylączarki, temperatura mieszania wynosiła 170°C, otrzymano filament o średnicy 1,75 mm. Z kompozytu, w postaci filamentu

wydrukowano techniką FDM wiosła, belki oraz płytki pomiarowe zgodnie z obowiązującą normą, posłużyły do oceny podstawowych parametrów mechanicznych, testów starzeniowych oraz oceny zmiany barwy, co zostało przedstawione w tabelach 2–7. W tabeli 1 zestawiono zawartość napełniacza w badanych próbkach.

Przykład 7 (poza zakresem wynalazku)

4 kg polilaktydu (PLA) poddano procesowi homogenizacji z 1 kg siarczku molibdenu (MoS_2) o uziarnieniu poniżej 40 mikrometrów przy użyciu wyłaczarki, temperatura mieszania wynosiła 180°C . Otrzymano granulaty o uziarnieniu 2,5 mm. Następnie koncentrat o zawartości 20% wag. siarczku molibdenu rozcieńczono polilaktydem do stężenia 1% wag. MoS_2 , stosując w tym celu 0,1 kg koncentratu oraz 1,9 kg PLA, w procesie wyłaczania, temperatura głowicy wynosiła 180°C , otrzymano filament o średnicy 1,75 mm. Z kompozytu, w postaci filamentu wydrukowano techniką FDM wiosła, belki oraz płytki pomiarowe zgodnie z obowiązującą normą, posłużyły do oceny podstawowych parametrów mechanicznych, testów starzeniowych oraz oceny zmiany barwy, co zostało przedstawione w tabelach 2–7. W tabeli 1 zestawiono zawartość napełniacza w badanych próbkach.

Przykład 8 (poza zakresem wynalazku)

4 kg polilaktydu (PLA) poddano procesowi homogenizacji z 1 kg siarczku molibdenu (MoS_2) o uziarnieniu poniżej 40 mikrometrów przy użyciu wyłaczarki, temperatura mieszania wynosiła 170°C . Otrzymano granulaty o uziarnieniu 3 mm. Następnie koncentrat o zawartości 20% wag. siarczku molibdenu rozcieńczono polilaktydem do stężenia 2,5% wag. MoS_2 , stosując w tym celu 0,25 kg koncentratu oraz 1,75 kg PLA, w procesie wyłaczania, temperatura głowicy wynosiła 190°C , otrzymano filament o średnicy 1,75 mm. Z kompozytu, w postaci filamentu wydrukowano techniką FDM wiosła, belki oraz płytki pomiarowe zgodnie z obowiązującą normą, posłużyły do oceny podstawowych parametrów mechanicznych, testów starzeniowych oraz oceny zmiany barwy, co zostało przedstawione w tabelach 2–7. W tabeli 1 zestawiono zawartość napełniacza w badanych próbkach.

Przykład 9

4 kg polilaktydu (PLA) poddano procesowi wyłaczania, temperatura głowicy wynosiła 190°C , otrzymano filament o średnicy 1,75 mm. Wydrukowano techniką FDM wiosła, belki oraz płytki pomiarowe zgodnie z obowiązującą normą, posłużyły do oceny podstawowych parametrów mechanicznych, testów starzeniowych oraz oceny zmiany barwy, co zostało przedstawione w tabelach 2–7. W tabeli 1 zestawiono zawartość napełniacza w badanych próbkach.

Przykład 10

Techniką FDM wydrukowano piny pomiarowe w postaci walców o wysokości i średnicy równych 8 mm. Posłużyły one do oceny podstawowych właściwości tribologicznych wytworzonych materiałów. Próbkę poddano badaniu na stanowisku pin on disc, pod obciążeniem 0,11 MPa oraz z prędkością 0,34 m/s. Przeciwpóbkę stanowiła tarcza stalowa C45 o wykończeniu powierzchni $R_a = 0,35\text{--}0,45$. W tabeli 8 zestawiono wyniki badań tribologicznych.

Przykład podsumowujący – wyniki badań.

Przykłady 1–9 to wiersze A–I, przykład 10 to osobne badania tribologiczne wszystkich materiałów otrzymanych.

Tabela 1. Zawartości napełniacza w badanych próbkach

Nazwa próbki	Zawartość grafitu [% wag.]	Zawartość MoS_2 [% wag.]
Próbka A	1	0
Próbka B	2,5	0
Próbka C	5	0
Próbka D	7,5	0
Próbka E	10	0
Próbka F	1	1
Próbka G	0	1
Próbka H	0	2,5
Próbka I	0	0

Tabela 2. Parametry wytrzymałościowe dla próbek niekondycjonowanych

	Moduł Younga [MPa]	Obciążenie [N]	Naprężenie [N]	Odkształcenie [%]	Naprężenie zginające [MPa]	Udarność [kJ/m ²]
Próbka A	1509,1	992,5	24,4	2,108	65,0	12,03
Próbka B	1706,9	1032,9	26,5	2,108	63,9	11,78
Próbka C	1834,0	1007,59	26,0	1,993	64,2	11,45
Próbka D	1644,5	1042,2	26,7	2,208	60,6	11,73
Próbka E	1886,1	929,3	23,8	1,882	56,0	9,74
Próbka F	1593,6	1019,5	25,1	2,067	65,8	12,86
Próbka G	1623,4	1073,4	26,5	2,062	67,5	12,31
Próbka H	1607,4	1019,8	25,3	2,039	64,8	10,05
Próbka I	1482,4	1023,3	25,5	2,152	68,6	10,10

Tabela 3. Parametry wytrzymałościowe dla próbek po 72 h w 50°C

	Moduł Younga [MPa]	Obciążenie [N]	Naprężenie [N]	Odkształcenie [%]	Naprężenie zginające [MPa]	Udarność [kJ/m ²]
Próbka A	1553,4	1056,2	25,9	2,273	67,5	13,92
Próbka B	1650,1	1064,1	26,4	2,308	63,4	13,89
Próbka C	1791,8	1107,3	27,5	2,228	60,9	13,39
Próbka D	1804,8	978,5	24,5	2,184	60,8	13,09
Próbka E	1875,6	955,5	24,0	1,952	58,2	10,56
Próbka F	1654,4	1061,2	26,6	2,187	66,70	16,75
Próbka G	1694,7	1106,7	27,8	2,100	64,95	13,86
Próbka H	1625,5	1047,5	26,5	2,246	59,56	12,23
Próbka I	1556,4	1079,9	27,1	2,417	61,6	19,93

Tabela 4. Odporność na promieniowanie UV – badanie zmiany barwy (w odniesieniu do próbek nienarażonych na promieniowanie UV)

Nazwa próbki	ΔE 250h komora UV	ΔE 500h komora UV
Próbka A	0,58	0,88
Próbka B	1,67	1,08
Próbka C	0,82	0,34
Próbka D	0,71	0,39
Próbka E	1,33	0,56
Próbka F	1,08	0,73
Próbka G	1,46	0,97
Próbka H	1,59	1,20
Próbka I	1,97	3,64

Tabela 5. Kąt zwilżania

	Kąt zwilżania [°] 0h	Kąt zwilżania [°] 250h	Kąt zwilżania [°] 500h	Kąt zwilżania [°] 72h 50°C
Próbka A	62,4	62,1	63,8	70,4
Próbka B	63,4	62,0	62,5	72,6
Próbka C	57,0	56,6	44,3	80,0
Próbka D	72,1	66,5	64,9	83,9
Próbka E	79,8	65,3	0- hydrofilowe	77,4
Próbka F	69,3	62,0	37,0	69,3
Próbka G	82,5	55,2	65,8	74,0
Próbka H	88,2	53,2	0- hydrofilowe	79,4
Próbka I	55,3	56,8	64,9	78,5

Tabela 6. Stabilność termiczna, przejścia fazowe, reologia

	Temperatura przy 1% ubytku masy [°C]	Temperatura zeszklenia [°C]	Temperatura mięknienia [°C]	MFR	MVR
Próbka A	311,2	62,5	152,6	4,639	3,741
Próbka B	315,0	62,6	152,5	5,169	4,169
Próbka C	320,1	57,6	152,4	5,238	4,224
Próbka D	310,7	62,7	153,0	5,855	4,772
Próbka E	309,1	63,0	152,8	4,721	3,807
Próbka F	309,8	62,0	152,8	10,037	8,094
Próbka G	301,7	62,4	153,5	1,615	1,303
Próbka H	294,8	62,0	153,1	6,998	5,643
Próbka I	305,8	59,9	153,3	6,705	5,407

Tabela 7. Właściwości tribologiczne

Nazwa próbki	Średni współczynnik tarcia kinetycznego	Średnie zużycie liniowe próbki [mm/km]
Próbka A	0,401±0,036	0,024±0,007
Próbka B	0,414±0,035	0,024±0,008
Próbka C	0,425±0,017	0,021±0,004
Próbka D	0,420±0,018	0,022±0,005
Próbka E	0,449±0,019	0,011±0,003
Próbka F	0,432±0,011	0,040±0,007
Próbka G	0,401±0,036	0,036±0,012
Próbka H	0,400±0,008	0,082±0,007
Próbka I	0,448±0,011	0,032±0,004

Sposób wytwarzania belek oraz wiosełek:

Filament o średnicy 1,75 mm został wykorzystany do wytworzenia wiosełek oraz belek zgodnych z normą. W tabeli przedstawiono kluczowe parametry procesu druku 3D.

Tabela 8. Właściwości tribologiczne

Parametr	Wartość
Średnica dyszy drukującej	0,4mm
Wypełnienie próbek	30%
Wysokość warstwy wydruku	0,18mm
Ilość warstw pełnych góra/dół	3
Ilość obrysów zewnętrznych	2
Styl druku wypełnienia próbki	Plaster miodu
Styl druku warstw zew. góra/dół	Linie wzdłuż próbek
Temperatura dyszy drukującej	200°C
Temperatura stołu	60°C
Prędkość druku	40mm/s
Prędkość ruchów pomocniczych	120mm/s

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyt termoplastyczny zawierający zmodyfikowany polilaktyd, **znamienny tym**, że jako osnowę zawiera polilaktyd (PLA) oraz jako wypełniacz związki nieorganiczne, które stanowią grafit lub grafit i siarczek molibdenu i ma postać filamentu.
2. Sposób wytwarzania kompozytu termoplastycznego na bazie polilaktydu do zastosowania w technice przyrostowej, **znamienny tym**, że polilaktyd (PLA) poddaje się procesowi homogenizacji z grafitem lub osobno grafitem i siarczkiem molibdenu o uziarnieniu poniżej 40 μm zachowując nadmiar PLA, w temperaturze mieszania 170–190°C, do uzyskania kompozytu, następnie wytworzony kompozyt rozdrabnia się do wielkości ziaren w zakresie 2,5–3,5 mm, po czym w procesie wyłaczania do kompozytu dodaje się polilaktyd w ilości takiej, aby uzyskać w mieszaninie do 10% wagowych grafitu lub do 2,5% wagowych MoS_2 , przy temperaturze głowicy 170–190°C, zaś wyłaczanie prowadzi się aż do otrzymania kompozytu w postaci filamentu.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że polilaktyd poddaje się procesowi homogenizacji z koncentratem o zawartości 20% wagowych grafitu lub siarczku molibdenu.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kompozyt rozdrabnia się do ziaren o wielkości 3 mm.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że proces wyłaczania przeprowadza się w 180°C.
6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że proces homogenizacji przeprowadza się w wyłaczarni.