



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΝΕΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΤΡΙΔΙΑΣΤΑΤΗΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ
(3D Printing)**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΛΕΝΗ Ε. ΓΚΑΡΤΖΟΥ

Φυσικός Ε.Κ.Π.Α.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. Α. Χαριτίδης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΝΕΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΤΡΙΔΙΑΣΤΑΤΗΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ
(3D Printing)**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΕΛΕΝΗ Ε. ΓΚΑΡΤΖΟΥ
Φυσικός Ε.Κ.Π.Α.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:
Κ. Α. Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ
Χ. Αργυρούσης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ
Ε. Κοντού-Δρούγκα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2016

Πρόλογος

“Inspired by Nature’s strategies, where form generation is driven by maximal performance with minimal resources through local material property variation, the research reviews, proposes and develops models and processes for a material-based approach in computationally enabled form-generation.”

Neri Oxman, Material-based Design Computation

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στην Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο Υλικών και Νανοτεχνολογίας, R-NanoLab, της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015-2016. Η υλοποίηση της εργασίας αυτής δε θα ήταν δυνατή χωρίς την καταλυτική συνεισφορά μιας σειράς προσώπων. Ως εκ τούτου, θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη, για τη δυνατότητα που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την παρούσα εργασία, για τις πολύτιμες υποδείξεις του καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθόλη τη διάρκεια της εκπόνησής της,
- τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Ηλία Κούμουλο, για την άψογη συνεργασία που είχαμε, για τον χρόνο που διέθεσε για την εργασία αυτή, τις γνώσεις, συμβουλές και τη διαρκή του ενθάρρυνση,
- τους ερευνητές Σ. Ανάγνου και Κ. Μπάλια για τον χρόνο που αφιέρωσαν και την βοήθειά τους στην παρασκευή των δειγμάτων και του θερμοπλαστικού νήματος, καθώς και τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Ι. Καρτσωνάκη για την βοήθειά του στο εργαστήριο και για την λήψη των εικόνων SEM,
- ολόκληρη την ομάδα του R-NanoLab, για το μεγάλο ενδιαφέρον, τη συνεχή ενθάρρυνση και τη δημιουργία φιλικού και ευχάριστου κλίματος συνεργασίας,
- όλους τους καλούς μου φίλους, για το ενδιαφέρον και την υπομονή τους απέναντι στην φλυαρία μου για διάφορα θέματα τριδιάστατης εκτύπωσης,
- την οικογένεια μου και τον Π.Κ., για την ανεκτίμητη υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια και χωρίς τους οποίους δε θα είχα καταφέρει τίποτα από όσα έχω επιτύχει μέχρι σήμερα σε κάθε πτυχή της ζωής μου.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε παρασκευή και χαρακτηρισμός υλικών με βάση το πολυ(γαλακτικό οξύ) για εφαρμογές τριδιάστατης εκτύπωσης. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι ιδιότητες βιοαποικοδομήσιμων πολυμερικών μιγμάτων PLA/λιγνίνης ως υλικό κατασκευής χαμηλού κόστους καθώς και νανοσύνθετων PLA μήτρας ενισχυμένης με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, ως υλικό κατασκευής σε εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων. Οι φυσικές ιδιότητες των διαφορετικών συστάσεων προσδιορίστηκαν με διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού (Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM), οπτική μικροσκοπία πολωμένης δέσμης (POM), δοκιμή εφελκυσμού). Στη συνέχεια έγινε επιλογή της καταλληλότερης σύστασης για την μορφοποίηση νήματος τριδιάστατης εκτύπωσης σε μονοκόχλιο εκβολέα. Το νήμα που προέκυψε μελετήθηκε ως προς διάφορες παραμέτρους της προσθετικής κατασκευής μέσω ελεγχόμενης εναπόθεσης νημάτων υλικού (Fused Filament Fabrication). Στην μέθοδο αυτή, το υλικό τροφοδοτείται στην κεφαλή όπου θερμαίνεται, τήκεται και εξωθείται από ένα μεταλλικό ακροφύσιο πάνω στην τράπεζα εργασίας, γνωστή και ως πλατφόρμα εκτύπωσης. Η σχετική κίνηση μεταξύ της κεφαλής και της πλατφόρμας εκτύπωσης επιτρέπει την ελεγχόμενη εναπόθεση των νημάτων, ύψους και πλάτους μερικών δεκάδων μm, τα οποία συγκολλούνται και στερεοποιούνται ακαριαία, σχηματίζοντας μια στρώση παράλληλη στο επίπεδο της πλατφόρμας εκτύπωσης, που αντιστοιχεί σε μία εγκάρσια τομή του αντικειμένου. Η μελέτη της εκτυπωτικής συμπεριφοράς του μίγματος PLA/Λιγνίνης έγινε μέσω οπτικής μικροσκοπίας, για τον έλεγχο της απόκρισης του υλικού στις διάφορες παραμέτρους της κατεργασίας που σχετίζονται άμεσα με τις διατμητικές τάσεις στις οποίες υπόκεινται το υλικό (θερμοκρασία θαλάμου τήξης, διάμετρος ακροφυσίου, πλάτος ίνας, ταχύτητα εκτύπωσης) καθώς και της επίδρασης των συσσωματωμάτων της λιγνίνης κατά μήκος μεμονωμένων ινών. Τέλος, κατασκευάστηκαν δοκίμια εφελκυσμού για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων δομών ελεγχόμενης αρχιτεκτονικής και έγινε σύγκριση μεταξύ δοκιμίων που κατασκευάστηκαν από διαφορετικά ακροφύσια, διαφορετικά CAM λογισμικά και από διαφορετικά υλικά (καθαρό PLA και μίγμα PLA/Λιγνίνης). Οι μηχανισμοί θραύσης των

δοκιμίων εξετάστηκαν μέσω SEM. Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε για τα στάδια χαρακτηρισμού-παραγωγής νήματος-μελέτης εκτυπωτικής συμπεριφοράς-χαρακτηρισμού FFF δομών μπορεί να εμπλουτιστεί και να αποτελέσει μια ολοκληρωμένη προσέγγιση για την έρευνα και ανάπτυξη νέων υλικών τριδιάστατης εκτύπωσης.

Abstract

In this work, an extrusion-based 3D printing technique was employed for processing PLA/Lignin blends. In Fused Filament Fabrication (FFF) 3D printing process, objects are built in a layer-by-layer fashion by melting, extruding and selectively depositing thermoplastic fibers on a platform. By combining the FFF process with a suitable thermoplastic material, fibers can be created and used as building blocks for more complex structures with defined microarchitecture, in an automated, cost-effective process, with minimum material waste. A sustainable and compostable material consisting of lignin biopolymer blended with poly(lactic acid), as a low-cost material option as well as a carbon nanotube reinforced PLA nanocomposite for high-performance applications, were examined for its physical properties and for their melt processability during the FFF process. Samples with different PLA/lignin and MWCNTs weight ratios were prepared and their mechanical (tensile testing), thermal (Differential Scanning Calorimetry analysis, DSC) and morphological (Polarized Optical and Scanning Electron Microscopy, POM and SEM) properties were studied. The composition with optimum properties was selected for the production of 3D-printing filament, by melt blending in a single-screw extruder. Three dimensional printability assessment was based on three process parameters, which contribute to shear rate and stress imposed on the melt, were examined: extrusion temperature, printing speed and fiber's width varied and their effect on extrudates' morphology was evaluated, along with lignin agglomeration. Tensile specimens were fabricated both from pure PLA as well as PLA/Lignin filament in order to compare the mechanical properties derived from different nozzle diameters, different G-code generation algorithms and different materials. Fractographic analysis was conducted with SEM. The methodology developed in this work, regarding all stages, from material characterization and filament production to printability evaluation can be used as a basis for a holistic approach to research and development of novel 3D printing materials.

Πίνακας Περιεχομένων

1	Τεχνολογίες Τριδιάστατης Εκτύπωσης	VII
1.1	Εισαγωγή	1
1.2	Βασικές Μέθοδοι Προσθετικής Κατασκευής	3
1.2.1	Μέθοδοι Εξώθησης Υλικού	4
1.2.2	Μέθοδοι Στερεολιθογραφίας	6
1.2.3	Μέθοδοι επιλεκτικής τήξης με δέσμη laser	11
1.2.4	Μέθοδοι Ψεκασμού Συνδετικών Μέσων	15
1.2.5	Μέθοδοι Ψεκασμού Υλικού	19
1.2.6	3D Bioprinting	22
1.2.7	Σύγκριση τεχνολογιών Προσθετικής Κατασκευής – Ανάπτυξη πρότυπων τυποποίησης	25
1.3	Οικονομικά στοιχεία - Βασικά πλεονεκτήματα και αδυναμίες της παραγωγής μέσω Προσθετικής Κατασκευής	29
2	Fused Filament Fabrication	35
2.1	Εισαγωγή	35
2.2	Βασικά μέρη ενός FFF τριδιάστατου εκτυπωτή	35
2.2.1	Κύριο Σώμα	36
2.2.2	Πλατφόρμα Εκτύπωσης	42
2.2.3	Κεφαλή Εκτύπωσης	45
2.2.4	Ηλεκτρονικό Σύστημα Ελέγχου (Controller Board)	51
2.3	Προσθετική κατασκευή αντικειμένων με τη μέθοδο FFF	54
2.3.1	Δημιουργία του τριδιάστατου ψηφιακού μοντέλου	55
2.3.2	Πολυεδρική απεικόνιση του ψηφιακού μοντέλου	58
2.3.3	Ρύθμιση παραμέτρων διεργασίας – Computer Aided Manufacturing ...	60
2.3.4	Κατεργασίες Αποπεράτωσης	66

3	Θερμοπλαστικά υλικά τριδιάστατης εκτύπωσης με βάση το PLA	69
3.1	Συνήθη θερμοπλαστικά υλικά για κατασκευή με τη μέθοδο FFF	69
3.1.1	Θερμοπλαστικά - Βιοπλαστικά Υλικά.....	69
3.1.2	Υλικά κατασκευής και υποστήριξης για τη μέθοδο FFF.....	73
3.2	Πρωτεύουσα μορφοποίηση πρώτων υλών	77
3.2.1	Επίδραση της ανοχής της διαμέτρου του νήματος στην κατασκευή του αντικειμένου.....	80
3.3	Έλεγχος εκτυπωτικής συμπεριφοράς.....	82
4	Πολυ(γαλακτικό οξύ)	86
4.1	Εισαγωγή.....	86
4.2	Σύνθεση.....	89
4.3	Ιδιότητες.....	93
4.4	Αποικοδόμηση - Βιοδιάσπαση.....	97
4.5	Φυσικές και χημικές τροποποιήσεις του PLA	98
4.5.1	Νανοσύνθετα υλικά νανοσωλήνων άνθρακα/PLA	105
5	Πειραματική Διαδικασία	108
5.1	Παρασκευή δειγμάτων PLA/Λιγνίνης	108
5.2	Παρασκευή δειγμάτων PLA/MWCNTs.....	111
5.3	Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	113
5.3.1	Χαρακτηρισμός με Οπτική Μικροσκοπία	113
5.3.2	Δοκιμή Εφελκυσμού	114
5.3.3	Χαρακτηρισμός με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	116
5.4	Μορφοποίηση νήματος τριδιάστατης εκτύπωσης μέσω εκβολής.....	116
5.5	Μελέτη εκτυπωτικής συμπεριφοράς.....	118
6	Αποτελέσματα	123
6.1	Χαρακτηρισμός δειγμάτων	123
6.1.1	Μίγματα PLA/Λιγνίνης	123
6.1.2	Νανοσύνθετα PLA/p-MWCNTs.....	130

6.2	Μελέτη εκτυπωτικής συμπεριφοράς.....	134
7	Συμπεράσματα -Προτάσεις	142
8	Βιβλιογραφία	147



Το παρόν έργο αδειοδοτείται υπό τους όρους της άδειας Creative Commons «Αναφορά Δημιουργού – Παρόμοια Διανομή, 4.0 Διεθνής Έκδοση». Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων, π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λπ. που εμπεριέχονται σε αυτό και υπάγονται στους περιορισμούς που έχουν οριστεί από τους δημιουργούς τους.

1 Τεχνολογίες Τριδιάστατης Εκτύπωσης

1.1 Εισαγωγή

Ο όρος της τριδιάστατης εκτύπωσης (3D Printing) περιγράφει ένα σύνολο αυτοματοποιημένων διαδικασιών προσθετικής κατασκευής, οι οποίες μετατρέπουν τριδιάστατα ψηφιακά μοντέλα σε φυσικά αντικείμενα. Στα περισσότερα συστήματα, η προσθετική κατασκευή επιτυγχάνεται μέσω του ελεγχόμενου σχηματισμού και συνένωσης διαδοχικών στρώσεων υλικού, που αντιστοιχούν σε εγκάρσιες τομές του αντικειμένου που κατασκευάζεται. Το πάχος των στρώσεων μπορεί να κυμαίνεται από λίγα μm (10^{-6} m) μέχρι κάποιες δεκάδες cm (10^{-2} m), ανάλογα με τη μέθοδο και το υλικό που χρησιμοποιείται, καθώς και με την τάξη μεγέθους της κατασκευής. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις συμβατικές κατεργασίες μορφοποίησης, που εστιάζουν στην αφαίρεση/αποβολή υλικού μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό σχήμα και άλλες τεχνικές διαμόρφωσης, όπως χύτευση σε καλούπια, συμπίεση, μήτρες μορφοποίησης κτλ. Μέσω της προσθετικής κατασκευής μπορεί να μεγιστοποιηθεί η λειτουργικότητα ενός αντικειμένου, καθώς τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του και το υλικό κατασκευής δεν υπόκεινται στους πολυάριθμους περιορισμούς που θέτουν οι συμβατικές μέθοδοι παραγωγής.

Ευρεία και ολοένα αυξανόμενη είναι η γκάμα των υλικών που υποστηρίζονται από τις τεχνολογίες τριδιάστατης εκτύπωσης. Μέταλλα, κεραμικά και πολυμερή, σύνθετα και προηγμένα υλικά, ρευστά ή στερεά, σε μορφή σκόνης, κόκκων, νήματος, αλοιφής και πηκτώματος, μπορούν να συνδυαστούν με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, δημιουργώντας αντικείμενα με γεωμετρίες και συστάσεις που μέχρι σήμερα συναντούσαμε μόνο στη φύση. Η ασύγκριτη ευελιξία των συστημάτων τριδιάστατης εκτύπωσης μπορεί να προκαλέσει ριζικές αλλαγές στις παγκόσμιες αλυσίδες παραγωγής και εφοδιασμού, καθώς υπάρχει η δυνατότητα της απευθείας κατασκευής πλήρως λειτουργικών αντικειμένων, με συνεργαζόμενα μηχανικά εξαρτήματα που δε χρειάζονται συναρμογή. Παράλληλα, αποκεντρώνει την παραγωγική διαδικασία καταμερίζοντάς τη σε μικρές παραγωγικές μονάδες, εκμηδενίζοντας με αυτόν τον τρόπο το κόστος και τον χρόνο μεταφοράς των παραγόμενων προϊόντων, εξαρτημάτων και εργαλείων. Πέραν αυτών, η τριδιάστατη εκτύπωση συμβάλει ήδη στην ταχεία πρωτοτυποποίηση που απαιτείται στο στάδιο της ανάπτυξης ενός νέου προϊόντος ή της βελτίωσης ενός ήδη

υπάρχοντος, ενώ δημιουργεί νέα μοντέλα παραγωγής εξατομικευμένων υπηρεσιών, γεφυρώνοντας το χάσμα μεταξύ των μονάδων μαζικής παραγωγής και των μονάδων ειδικών διεργασιών κατόπιν παραγγελίας.

Τα πρώτα εμπορικά διαθέσιμα βιομηχανικά συστήματα προσθετικής κατασκευής (ΠΚ, Additive Manufacturing) εμφανίστηκαν πριν από 25 περίπου χρόνια. Η εξέλιξή τους από τότε είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την εξέλιξη των τεχνολογιών που ενσωματώθηκαν στα επιμέρους συστήματα που τα αποτελούν, καθώς και με την καθοριστική συμβολή πολλών κλάδων της Επιστήμης και Τεχνολογίας των Υλικών. Για παράδειγμα, οι διάφορες μέθοδοι ΠΚ δε θα μπορούσαν να υλοποιηθούν χωρίς την ανάπτυξη συστημάτων δημιουργίας και οδήγησης δεσμών laser, inkjet κεφαλών εκτύπωσης, προγραμματιζόμενων λογικών ελεγκτών και του αριθμητικού ελέγχου μέσω H/Y, καθώς και τα απαραίτητα εργαλεία σχεδιασμού τριδιάστατων μοντέλων μέσω H/Y και την απαιτούμενη υπολογιστική ισχύ για την επεξεργασία τους. Παράλληλα, η πλούσια ερευνητική δραστηριότητα πάνω στα υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες οδήγησε στη βελτιστοποίηση των διεργασιών καθώς και στο σχεδιασμό και ανάπτυξη νέων υλικών, βελτιώνοντας σημαντικά τις αντοχές των παραγόμενων αντικειμένων. Ενδεικτική της προόδου που έχει σημειωθεί στις τεχνολογίες ΠΚ είναι η αλλαγή στην ορολογία που χρησιμοποιείται από την βιομηχανία για να τις περιγράψει: ο αρχικός χαρακτηρισμός τους ως τεχνολογίες ‘ταχείας πρωτοτυποποίησης’ (rapid prototyping) έχει αντικατασταθεί από τον όρο τεχνολογίες ‘προσθετικής κατασκευής’ (additive manufacturing), τονίζοντας τη δυνατότητα παραγωγής λειτουργικών αντικειμένων. Ο όρος ‘τριδιάστατη εκτύπωση’ είναι συνώνυμος με τον όρο ΠΚ και χρησιμοποιείται περισσότερο για την προώθηση προϊόντων και υπηρεσιών στο ευρύ κοινό.

Όσον αφορά τους επιτραπέζιους 3D printers, αυτοί έχουν γνωρίσει σημαντική ανάπτυξη μετά το 2005, με την πρωτοβουλία RepRap (REPLICating RAPid prototyper project), απώτερος στόχος της οποίας είναι η κατασκευή τριδιάστατων εκτυπωτών χαμηλού κόστους, οι οποίοι να μπορούν να εκτυπώσουν πιστά τους αντίγραφα (self-replicating). Η πρωτοβουλία αυτή συνδέεται με ευρύτερα κινήματα που έχουν ως στόχο τη μετατροπή των καταναλωτών σε παραγωγούς, ακολουθώντας το πρότυπο της Ομότιμης Παραγωγής (Peer Production) [12]. Στο πλαίσιο της ομότιμης παραγωγής, συστήματα καινοτομίας ή παραγωγής αναπτύσσονται από ένα δίκτυο ομότιμων συμμετεχόντων, οι οποίοι αλληλεπιδρούν και συμβάλλουν με δική τους πρωτοβουλία για τη δημιουργία ενός προϊόντος ή υπηρεσίας οικονομικής αξίας. Το παραγόμενο προϊόν καθώς και τα στάδια υλοποίησής του διατίθενται σε δημόσια χρήση, αναδιανομή και

βελτίωση. Στην περίπτωση των τριδιάστατων εκτυπωτών, ο ανοιχτός σχεδιασμός μοντέλων της RepRap (όπως τα Darwin, Mendel, Prusa) και η κατοχύρωσή τους με γενικές άδειες δημόσιας χρήσης GPL [13], επιτρέπει να γίνουν μετατροπές και βελτιώσεις στα μηχανικά και ηλεκτρονικά τους μέρη. Με αυτόν τον τρόπο, διάφορες εταιρίες, κοινότητες και ιδιώτες έχουν αναπτύξει τις δικές τους εκδοχές των παραπάνω μοντέλων, συμβάλλοντας στην ολοένα αυξανόμενη αγορά των desktop τριδιάστατων εκτυπωτών. Νέες εφαρμογές και νέα υλικά τριδιάστατης εκτύπωσης εμφανίζονται σχεδόν καθημερινά, τόσο σε βιομηχανικό επίπεδο όσο και σε μικρότερες επιχειρήσεις και ερευνητικά ιδρύματα, γεγονός που σηματοδοτεί την ωρίμανση των τεχνολογιών προσθετικής κατασκευής και την αρχή της ανάπτυξης των δυνατοτήτων που μπορούν να προσφέρουν.

1.2 Βασικές Μέθοδοι Προσθετικής Κατασκευής

Ένας μεγάλος αριθμός τεχνολογιών προσθετικής κατασκευής είναι πλέον διαθέσιμες· οι τεχνολογίες αυτές διαφέρουν ως προς το πώς τοποθετούν και συνδέουν τις διαδοχικές στρώσεις υλικού και ως προς τη μορφή και τη σύσταση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούν. Ένας βασικός διαχωρισμός των συστημάτων τριδιάστατης εκτύπωσης είναι ο ακόλουθος:

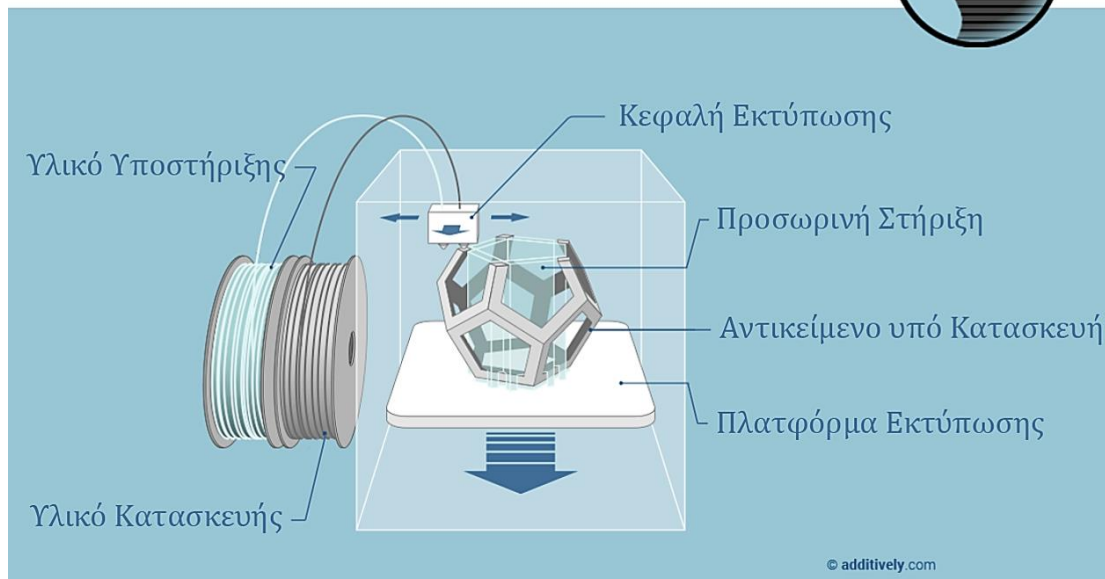
- Συστήματα ελεγχόμενης εναπόθεσης υλικού, όπου οι πρώτες ύλες ψεκάζονται ή εξωθούνται από την κεφαλή του εκτυπωτή σε στρώσεις μέσω κάποιας σύριγγας, ακροφυσίου ή ψεκαστικού μηχανισμού,
- Συστήματα ελεγχόμενης συσσωμάτωσης ή διασύνδεσης των πρώτων υλών, οι οποίες βρίσκονται μέσα σε δεξαμενές, σε ρευστή μορφή ή σκόνη.

Στην πρώτη ομάδα υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία υλικών, όπως κράματα μετάλλων, φυσικά και συνθετικά πολυμερή, κεραμικά, σύνθετα και νανοσύνθετα υλικά κ.ά. Στη δεύτερη ομάδα, όταν οι πρώτες ύλες είναι υπό τη μορφή σκόνης, η κεφαλή του εκτυπωτή μπορεί να κατευθύνει μια δέσμη laser για τοπική τήξη του υλικού (Selective Laser Sintering/Melting), ή να ψεκάζει συνδετικές ουσίες στην επιφάνεια της σκόνης, για τον σχηματισμό των στρώσεων του αντικειμένου [14]. Στην ίδια ομάδα εντάσσονται και οι εκτυπωτές που εφαρμόζουν τις αρχές της στερεολιθογραφίας (Stereolithography), σχηματίζοντας τα τριδιάστατα αντικείμενα μέσω της ελεγχόμενης σκλήρυνσης ρευστών ρητινών. Σύμφωνα με την ορολογία που θεσπίστηκε πρόσφατα κατόπιν συνεργασίας των παγκόσμιων οργανισμών τυποποίησης ISO και ASTM (ISO/ASTM52900 – 15), οι τεχνολογίες ΠΚ χωρίζονται σε επτά βασικές κατηγορίες (Vat Photopolymerisation,

Material Jetting, Binder Jetting, Material Extrusion, Powder Bed Fusion, Sheet Lamination, Directed Energy Deposition) [15]. Στη συνέχεια αναφέρονται μερικές από τις πιο διαδεδομένες εξ αυτών καθώς και τα υλικά που χρησιμοποιούν.

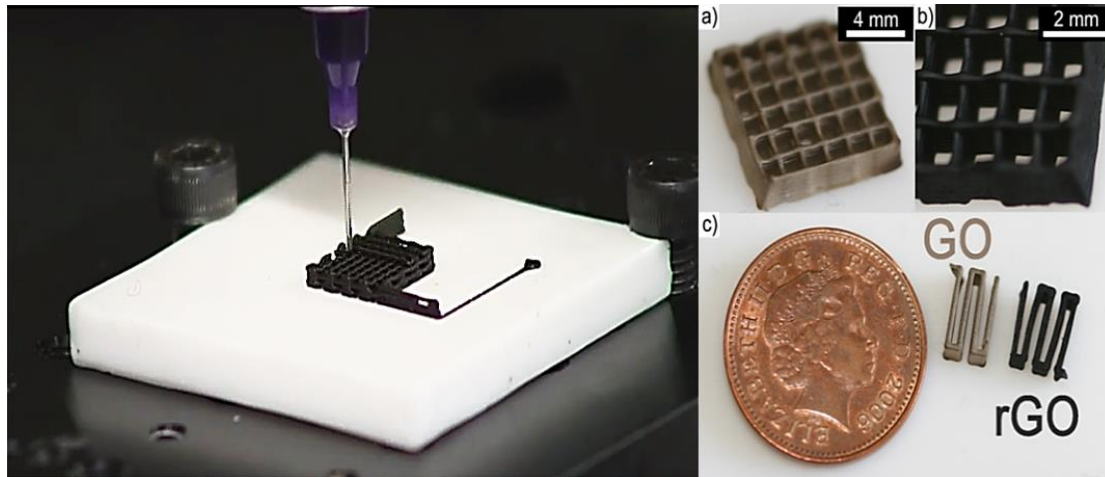
1.2.1 Μέθοδοι Εξώθησης Υλικού

Οι μέθοδοι αυτές χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: σε τεχνολογίες που θερμαίνουν, εξωθούν και εναποθέτουν νήματα/ίνες υλικού σε κατάσταση τήγματος (Fused Filament Fabrication - FFF), τα οποία συγκολλούνται και στερεοποιούνται καθώς ψύχονται, καθώς και σε τεχνολογίες που χρησιμοποιούν μη νευτωνικά ρευστά υλικά υψηλού ιξώδους, που εναποτίθενται κατά παρόμοιο τρόπο και αποκτούν τριδιάστατη δομή με διάφορους φυσικούς και χημικούς μηχανισμούς (Direct Ink Writing/Assembly) [16]. Η κατασκευή μέσω της Ελεγχόμενης Εναπόθεσης Νημάτων Υλικού κατοχυρώθηκε το 1989 από τον S. Scott Crump, συνιδρυτή της εταιρίας Stratasys. Στην μέθοδο αυτή, το υλικό τροφοδοτείται στην κεφαλή όπου θερμαίνεται, τήκεται και εξωθείται από ένα μεταλλικό ακροφύσιο πάνω στην τράπεζα εργασίας, γνωστή και ως πλατφόρμα εκτύπωσης [17]. Η σχετική κίνηση μεταξύ της κεφαλής και της πλατφόρμας εκτύπωσης επιτρέπει την ελεγχόμενη εναπόθεση των νημάτων, ύψους και πλάτους μερικών δεκάδων μm, τα οποία συγκολλούνται και στερεοποιούνται ακαριαία, σχηματίζοντας μια στρώση παράλληλη στο επίπεδο της πλατφόρμας εκτύπωσης, που αντιστοιχεί σε μία εγκάρσια τομή του αντικειμένου. Όταν η οριζόντια στρώση ολοκληρωθεί, η κεφαλή μετακινείται κατά τον Z άξονα για να εναποθέσει την επόμενη (**Σχήμα 1.1**). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να σχηματιστεί το τριδιάστατο αντικείμενο, από κάτω προς τα πάνω. Για τη δημιουργία μεγάλων προεξοχών και εσωτερικών κοιλοτήτων εκτυπώνονται παράλληλα στηρίγματα του υπό κατασκευή αντικειμένου, είτε από το ίδιο το υλικό κατασκευής είτε από διαφορετικό υλικό υποστήριξης, τα οποία απομακρύνονται μετά το πέρας της εκτύπωσης. Για την τεχνολογία αυτή (που θα αναλυθεί διεξοδικά στο επόμενο κεφάλαιο), διατίθεται μια μεγάλη ποικιλία εμπορικών θερμοπλαστικών, με επικρατέστερα το πολυ(γαλακτικό οξύ) (poly(lactic acid), PLA) και τα συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (acryl-butadiene-styrene, ABS), καθώς και διάφορα σύνθετα και νανοσύνθετα υλικά με βάση τα πολυμερή αυτά.



Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός τριδιάστατου εκτυπωτή για την προσθετική κατασκευή μέσω Ελεγχόμενης Εναπόθεσης Νημάτων Υλικού (FFF). Οι πρώτες ύλες είναι συνήθως σε μορφή συμπαγούς καλωδίου ή σύρματος, καθορισμένης διαμέτρου. Πηγή σχήματος: Προσαρμογή από [5].

Όσον αφορά τις τεχνολογίες που περιγράφονται με τον ευρύτερο όρο «direct ink writing», αυτές περιλαμβάνουν διάφορες κατασκευαστικές μεθόδους τριδιάστατων δομών ελεγχόμενης αρχιτεκτονικής και σύστασης από ρευστά υλικά (inks). Ανάλογα με την τεχνική, τα μελάνια μπορούν να εναποτίθενται με τη μορφή νημάτων (pressure assisted DIW) είτε να ψεκάζονται με τη μορφή μικρο- ή νανο-σταγόνων (Drop-on-Demand και Laser-Assisted DIW) [16, 18]. Η πρώτη περίπτωση, που ανήκει στην κατηγορία των τεχνικών συνεχομένης εξώθησης υλικού (**Εικόνα 1.1**), χρησιμοποιεί μελάνια τα οποία είναι συνήθως πολυμερικά διαλύματα και κολλοειδή αιωρήματα σωματιδίων με υψηλό ιξώδες και μη νευτωνική συμπεριφορά. Τα υλικά αυτά εμφανίζουν το φαινόμενο της διατμητικής λέπτυνσης, δηλαδή το φαινόμενο ιξώδες τους μειώνεται όταν τους ασκούνται διατμητικές τάσεις κατά την εξώθηση από το ακροφύσιο. Μετά την εναπόθεση, επανασχηματίζονται οι μοριακές εμπλοκές μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων σε συνδυασμό με την αυτοσυγκρότηση υπερμοριακών δομών (self-assembly), αυξάνοντας το ιξώδες [19]. Έτσι επιτυγχάνεται η μερική στερεοποίηση των στρώσεων, η οποία μπορεί να ενισχυθεί περαιτέρω μέσω της δημιουργίας χημικών σταυροδεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Τα περισσότερα συστήματα μελανιών βασίζονται στην αύξηση του ιξώδους μέσω της ελεγχόμενης εξάτμισης πτητικών διαλυτών ή άλλων αλλαγών και διαχωρισμών φάσεων των συστατικών του μελανιού, λόγω μεταβολών στο pH και τη θερμοκρασία.

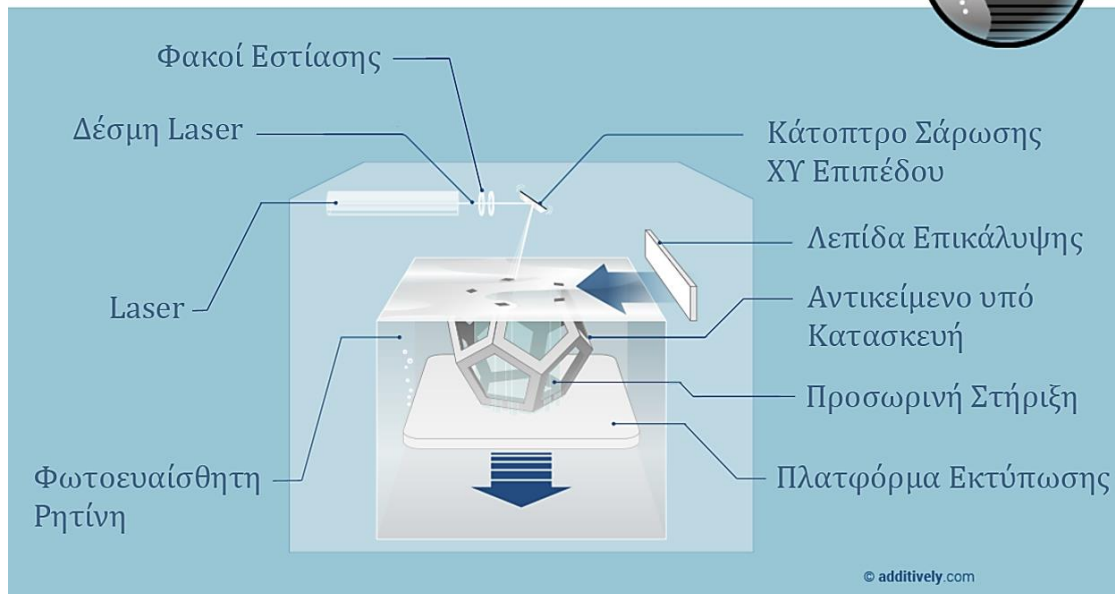


Εικόνα 1.1: Direct Ink Writing σε τρεις διαστάσεις. Παράδειγμα μελανιού που αποτελείται από αιώρημα φύλλων οξειδίου του γραφενίου (GO) σε νερό. Για τη σταθεροποίηση του αιωρήματος και επίτευξη της επιθυμητής ρεολογικής συμπεριφοράς γίνεται προσρόφιση επιφανειοδραστικών ουσιών και κατάλληλη ρύθμιση του pH. Το νερό απομακρύνεται από τις εκτυπωμένες δομές μέσω ψυχρής αφυδάτωσης (freeze drying) και αυτές στη συνέχεια εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες (900-1000°C), για να γίνει η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου (rGO) και η αποικοδόμηση των πρόσθετων ουσιών [2, 3].

Υλικά που χρησιμοποιούνται στην τεχνική αυτή είναι κολλοειδή αιωρήματα κεραμικών (πυριτία, τιτανία, αλουμίνα, νιτρίδιο του πυριτίου κ.ά.), αγωγίμα μελάνια με σωματίδια αργύρου, νανοσωλήνες άνθρακα, ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου, μεταλλικά οξείδια, πολυηλεκτρολύτες, φυσικές και συνθετικές υδρογέλες, αδρομερή συμπολυμερή αιθυλενοξειδίου-προπυλενοξειδίου (poloxamers), βιομόρια, κύτταρα και πολλά άλλα, ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται [18, 19].

1.2.2 Μέθοδοι Στερεολιθογραφίας

Η λειτουργία των εκτυπωτών στερεολιθογραφίας (stereolithography, SLA) βασίζεται στον ελεγχόμενο φωτοπολυμερισμό ρευστών ρητινών για τη δημιουργία τριδιάστατων αντικειμένων. Η ονομασία και η κατοχύρωση της ευρεσιτεχνίας έγινε το 1986 από τον Chuck Hull, συνιδρυτή της εταιρίας 3D Systems. Στην τεχνική αυτή υπάρχει μία δεξαμενή γεμάτη με φωτοευαίσθητη ρητίνη σε υγρή μορφή (**Σχήμα 1.2**). Η πλατφόρμα εκτύπωσης μπορεί να περιέχεται εξολοκλήρου μέσα στη δεξαμενή και να κινείται προς τα κάτω (top-down SLA), είτε να βρίσκεται λίγο πάνω από τον πυθμένα της δεξαμενής και να κινείται προς τα πάνω (bottom-up SLA). Ο εκτυπωτής κατευθύνει με μεγάλη ακρίβεια μια δέσμη διοδικού laser υπεριώδους ακτινοβολίας (συνήθως 405 nm), η κηλίδα της οποίας σαρώνει την επιφάνεια της ρητίνης, ενεργοποιώντας τους μηχανισμούς χημικής διασύνδεσης (crosslinking) και σκλήρυνσης του υλικού, για να σχηματιστεί η εγκάρσια τομή του αντικειμένου. Σε σημεία του αντικειμένου όπου απαιτείται υψηλή διαστατική ακρίβεια, η διάμετρος της κηλίδας μειώνεται [20, 21].

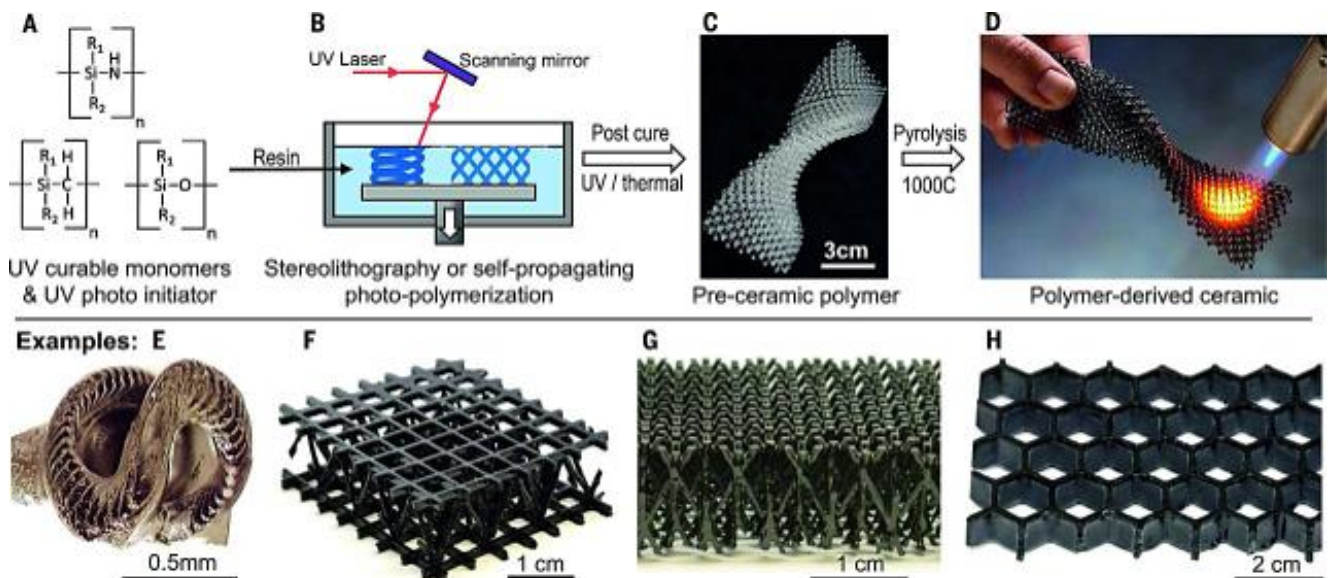


Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός top-down εκτυπωτή στερεολιθογραφίας (SLA). Οι πρώτες ύλες είναι φωτοευαίσθητες ρητίνες σε ρευστή μορφή [5].

Σε πιο σύγχρονα συστήματα, η δέσμη laser έχει αντικατασταθεί από λαμπτήρες UV ακτινοβολίας σε συνδυασμό με μικρο-οπτικά κατοπτρικά στοιχεία (digital micromirror devices) που προβάλλουν την εικόνα της τομής του αντικειμένου στην επιφάνεια της ρητίνης, επιτυγχάνοντας μέχρι και 100 φορές πιο γρήγορη κατασκευή του αντικειμένου. Όταν η οριζόντια τομή ολοκληρωθεί, η πλατφόρμα μετακινείται για δέκατα του χιλιοστού και η στερεοποιημένη επιφάνεια επικαλύπτεται με ένα νέο στρώμα ρητίνης. Μία κινούμενη λεπίδα φροντίζει για την ομοιόμορφη κατανομή του στρώματος της ρητίνης στο XY επίπεδο και ακολουθεί η σκλήρυνση της επόμενης στρώσης. Για κάθε χιλιοστό του παραγόμενου αντικειμένου, αυτή η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί 10-15 φορές, καθιστώντας έτσι το τελικό αποτέλεσμα ιδιαίτερα λεπτομερές. Εκτός από τις δομές προσωρινής στήριξης, απαιτείται να συμπεριληφθούν στον σχεδιασμό των αντικειμένων και μηχανισμοί διοχέτευσης της ρητίνης που εγκλωβίζεται σε εσωτερικές κοιλότητες. Όταν ολοκληρωθεί η κατασκευή του τριδιάστατου αντικειμένου, αυτό απομακρύνεται από τον 3D printer και ξεπλένεται σε ειδικούς διαλύτες (π.χ. ισοπροπυλική αλκοόλη) για την απομάκρυνση των επιφανειακών υπολειμμάτων της ρητίνης. Σε αυτό το στάδιο, ο πολυμερισμός δεν έχει ολοκληρωθεί και το υλικό περιέχει ακόμα υψηλά ποσοστά μονομερούς και ενεργών φωτοεκκινητών, ενώ το αντικείμενο (green part) δεν έχει αποκτήσει ακόμα τις μέγιστες δυνατές μηχανικές αντοχές. Το μοντέλο

τοποθετείται σε ειδικό θάλαμο (postcuring apparatus), όπου εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία ευρείας ζώνης, για χρονικό διάστημα που εξαρτάται από τον όγκο του.

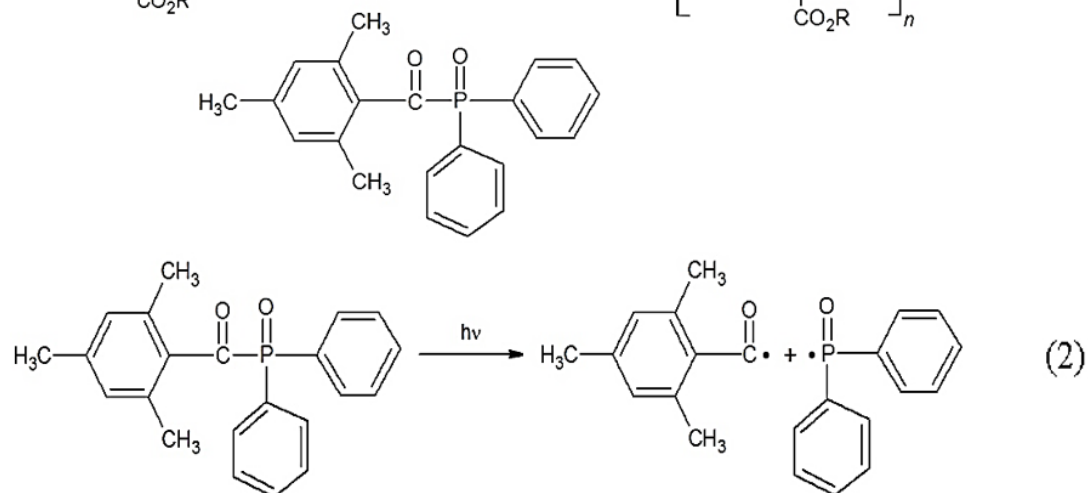
Τα φωτοπολυμερή που χρησιμοποιούνται περιέχουν, μεταξύ άλλων, μονομερή, ολιγομερή, προπολυμερή και φωτοευαίσθητες ουσίες, οι οποίες ενεργοποιούνται με την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, ξεκινώντας αλυσωτές χημικές αντιδράσεις που καταλήγουν σε ένα τριδιάστατο δίκτυο διασταυρωμένων μακρομορίων [22]. Ευρέως διαδεδομένη είναι η πρόσδεση ακρυλικών ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$) λειτουργικών ομάδων ως πλευρικές ομάδες ή στα άκρα ολιγομερών διαφόρων τύπων πολυεστέρα, πολυουρεθάνης, πολυουρίας, πολυδιμεθυλοσιλοξάνης κ.ά. Συχνά χρησιμοποιούνται και ολιγομερή του διγλυκιδυλαιθέρα της Α-δισφαινόλης, τα οποία έχουν εποξειδικές λειτουργικές ομάδες πάνω στην κύρια αλυσίδα τους, καθώς και ολιγομερή με βινυλαιθερομάδες [23]. Σε πειραματικό στάδιο μελετάται η χρήση διαφόρων ειδών μονομερών για πιο εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως τα προκεραμικά μονομερή [24], για την παρασκευή κεραμικών πολυμερικής προέλευσης (Σχήμα 1.3). Οι περισσότερες ρητίνες αποτελούνται από διαλύματα των παραπάνω ολιγομερών σε δραστικούς διαλύτες, οι οποίοι συμμετέχουν στη σκλήρυνση του υλικού, βελτιώνοντας παράλληλα τα ρεολογικά χαρακτηριστικά της ρητίνης. Προστίθενται επίσης και ουσίες που βελτιώνουν τις θερμικές ιδιότητες του υλικού, την πρόσφυση μεταξύ των στρώσεων, μειώνουν τη διαπερατότητα σε υδρατμούς κ.ά.



Σχήμα 1.3: Προσθετική κατασκευή μικροδομών περίπλοκης αρχιτεκτονικής από κεραμικά πολυμερικής προέλευσης (polymer-derived ceramics). Γίνεται χρήση φωτοευαίσθητων ρητινών που περιέχουν προκεραμικά μονομερή (preceramic monomers) για τη τριδιάστατη εκτύπωση μικροδομών με τη μέθοδο SLA. Στη συνέχεια γίνεται πυρόλυση των δομών αυτών στους 1000°C μετατρέποντας το πολυμερές σε κεραμικό (Silicon Oxycarbide), το οποίο εμφανίζει ομοιόμορφη συρρίκνωση και πολύ μικρό ποσοστό πορώδους, υψηλή αντοχή σε θλιπτικές και διαμητικές τάσεις καθώς και θερμική αντοχή (μέχρι και τους 1700°C). Καμία από τις συμβατικές μεθόδους μορφοποίησης κεραμικών υλικών δεν μπορεί αποδώσει τόσο απαιτητικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε αυτή την κλίμακα.

Σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλές μηχανικές αντοχές χρησιμοποιούνται διμερή συστήματα φωτοσκλήρυνόμενων και θερμοσκλήρυνόμενων ρητινών, όπου οι δεύτερες ενεργοποιούνται στο στάδιο του post-curing, προσδίδοντας στο αντικείμενο αντίστοιχες μηχανικές ιδιότητες με τα αντικείμενα που μορφοποιούνται μέσω έγχυσης σε καλούπια (injection molding). Ανάλογα με τη σύστασή της, κάθε ρητίνη εμφανίζει διαφορετικό ποσοστό συρρίκνωσης κατά τη μετάβαση από την αραιότερη ρευστή κατάσταση στο πυκνότερο διασυνδεδεμένο δίκτυο, όσο εξελίσσεται ο πολυμερισμός [20].

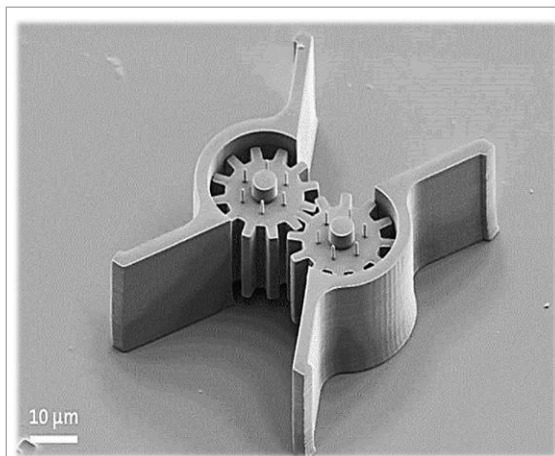
Στην εξίσωση 1 φαίνεται ο μηχανισμός σκλήρυνσης των ακρυλικών ρητινών. Η σύζευξη των μονομερών ή oligομερών (που αναπαρίστανται ως R) γίνεται μέσω της διάσπασης του διπλού δεσμού του βινυλίου. Παράλληλα, η ύπαρξη του καρβονυλίου ευνοεί πληθώρα αντιδράσεων πυρηνόφιλης υποκατάστασης, οι οποίες μπορούν να ρυθμίσουν περαιτέρω τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μορίου. Στα συστήματα ακρυλικών ρητινών που χρησιμοποιούνται στη στερεολιθογραφία, ο αλυσωτός πολυμερισμός καταλύεται μέσω του μηχανισμού ελευθέρων ριζών, οι οποίες προκύπτουν από φωτοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα μόρια του φωτοεκκινητή (εξίσωση 2).



Στα περισσότερα συστήματα χρησιμοποιούνται φωτοεκκινητές τύπου I, στους οποίους η ενέργεια, που προσδίδεται από ένα φωτόνιο υπεριώδους ακτινοβολίας, προκαλεί την ομολυτική διάσπαση συγκεκριμένου ατομικού δεσμού στο μόριο του φωτοεκκινητή (π.χ. του δεσμού άνθρακα-φωσφόρου στα οξείδια της ακυλοφωσφίνης στην εξ.2) και τον σχηματισμό ομάδων ατόμων με ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Οι ελεύθερες ρίζες προσδένονται στις λειτουργικές ομάδες των oligομερών, ξεκινώντας τη σκλήρυνση του υλικού μέσω της δημιουργίας σταυροδεσμών μεταξύ των oligομερών. Μαζί με τους

φωτοεκκινητές προστίθενται και άλλες ουσίες, όπως φωτοευαισθητοποιητές (photosensitizers), οπτικά λευκαντικά (optical brighteners) και αδρανείς ουσίες που δεσμεύουν μέρος της σκεδαζόμενης UV ακτινοβολίας, αυξάνοντας την ευκρίνεια των εκτυπωμένων αντικειμένων και μειώνοντας τον δείκτη κιτρινίσματος της ρητίνης.

Για δεδομένη πηγή laser, η ισχύς εξόδου της ακτινοβολίας είναι καθορισμένη. Το οπτικό σύστημα εστίασης και καθοδήγησης της δέσμης ρυθμίζει τη διάμετρο της κηλίδας και την ταχύτητα σάρωσης πάνω στην επιφάνεια της ρητίνης. Οι δύο αυτές παράμετροι ορίζουν την επιφανειακή πυκνότητα των προσπιπτόντων φωτονίων ανά μονάδα χρόνου. Η απορρόφηση των φωτονίων και η κβαντική απόδοση του πολυμερισμού εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φωτοευαίσθητων ουσιών και



Εικόνα 1.2: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μικροδομής με ευκρινή χαρακτηριστικά στη νανοκλίμακα, που κατασκευάστηκε μέσω πολυμερισμού διφωτονικής απορρόφησης (2PP).

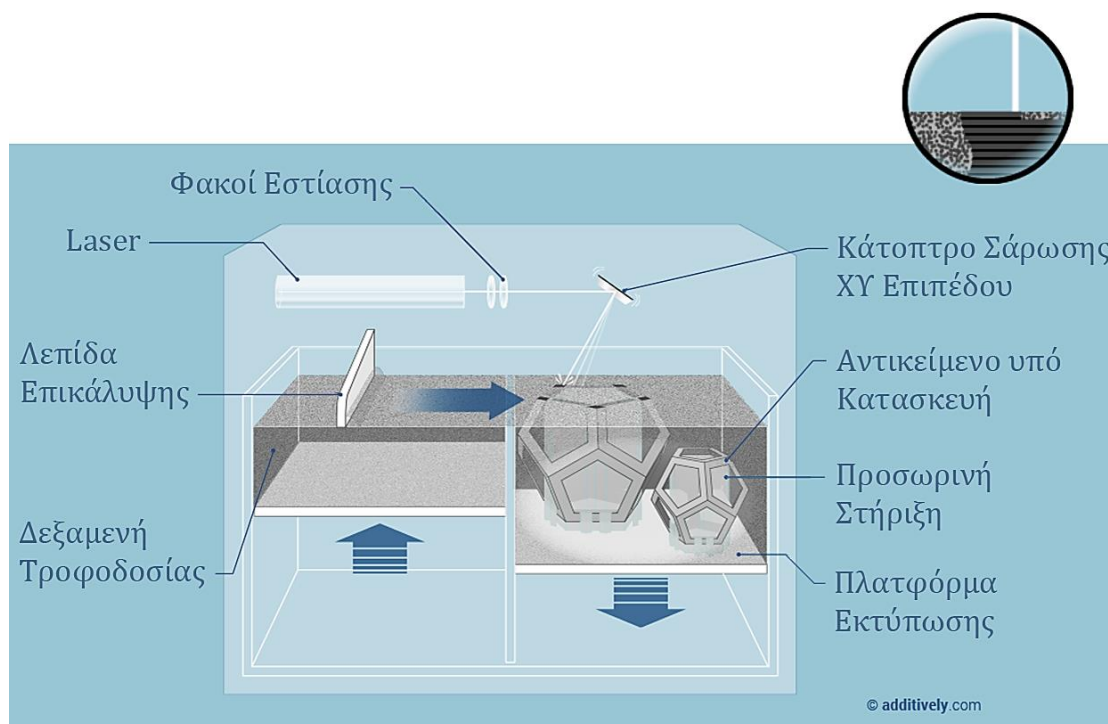
από πιθανούς ανασταλτικούς παράγοντες της αντίδρασης (π.χ. το οξυγόνο αδρανοποιεί και εμποδίζει τη διάδοση ορισμένων ελευθέρων ριζών) [25] [21]. Οι περισσότεροι τριδιάστατοι εκτυπωτές στερεολιθογραφίας είναι συμβατοί με συγκεκριμένες εμπορικές ρητίνες και έχουν προεπιλεγμένες ρυθμίσεις για αυτές. Πιο εξειδικευμένα συστήματα χρησιμοποιούν παλμικά laser (που εκπέμπουν στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή) και άλλες κατηγορίες φωτοεκκινητών, που διασπώνται μέσω μη γραμμικών φαινομένων διφωτονικής απορρόφησης (two-photon polymerization) [26]. Οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή μικρο- και νανοδομών, οι οποίες μπορούν να κατασκευαστούν σε οποιοδήποτε σημείο της ρητίνης με συνεχή τρόπο (αντίθετα με τη στρωματική κατασκευή μέσω SL που ξεκινά από την επιφάνεια της πλατφόρμας εκτύπωσης) και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους μπορούν να έχουν διαστάσεις 100-200 nm (**Εικόνα 1.2**).

1.2.3 Μέθοδοι επιλεκτικής τήξης με δέσμη laser

Η επιλεκτική τήξη με δέσμη laser (Selective Laser Melting/Sintering) είναι μία ακόμα μέθοδος ΠΚ, που χρησιμοποιεί κυρίως μεταλλικά και πολυμερικά υλικά σε μορφή σκόνης. Η σκόνη απλώνεται πάνω στην πλατφόρμα εκτύπωσης, σχηματίζοντας ένα ομοιόμορφο, λεπτό (20-100 μm) και ισοπαχές στρώμα και στη συνέχεια μια δέσμη laser υψηλής ισχύος σαρώνει επιλεκτικά την επιφάνεια στο XY επίπεδο, τήκοντας και συνδέοντας τους κόκκους του υλικού, για τη δημιουργία μιας εγκάρσιας τομής του αντικείμενου που κατασκευάζεται (**Σχήμα 1.4**) [27]. Στη συνέχεια η πλατφόρμα εκτύπωσης μετακινείται προς τα κάτω, η δεξαμενή τροφοδοσίας προς τα πάνω και μία κινούμενη λεπίδα (ή κυλιόμενος κύλινδρος) απλώνει το νέο στρώμα της σκόνης. Η δεξαμενή τροφοδοσίας ρυθμίζεται σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης του εκάστοτε υλικού που χρησιμοποιείται, απομακρύνοντας την υγρασία, διευκολύνοντας τη ροή της σκόνης και επιταχύνοντας τη διαδικασία της τοπικής τήξης και συγκόλλησης στην προηγούμενη στρώση. Η σκόνη που περιβάλλει το αντικείμενο που κατασκευάζεται βοηθάει στην αγωγή της θερμότητας και δρα υποστηρικτικά. Συνεπώς, απαιτούνται λιγότερες δομές μηχανικής υποστήριξης, οι οποίες σταθεροποιούν το αντικείμενο πάνω στην πλατφόρμα εκτύπωσης. Ο σχεδιασμός των αντικειμένων οφείλει να ευνοεί την αγωγή της θερμότητας, η τοπική συσσώρευση της οποίας μπορεί να δημιουργήσει ρωγμές και παραμορφώσεις. Όταν η κατασκευή του αντικείμενου ολοκληρωθεί, αυτό αφήνεται να κρυώσει και υπολείμματα σκόνης απομακρύνονται σε ειδικούς θαλάμους μέσω πεπιεσμένου αέρα. Η σκόνη που δεν εκτίθεται στη δέσμη laser συλλέγεται και επαναχρησιμοποιείται, αφού περάσει από κόσκινο.

Οι βασικές παράμετροι της διεργασίας χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: παράμετροι της δέσμης laser (ισχύς, διάμετρος κηλίδας, διάρκεια και συχνότητα παλμών), παράμετροι σάρωσης (ταχύτητα και μοτίβο σάρωσης), παράμετροι της σκόνης (σχήμα κόκκων, μέσο μέγεθος και κοκκομετρική κατανομή, πυκνότητα στοίβαξης, πάχος στρώσης, ιδιότητες του υλικού, θερμοκρασία δεξαμενής τροφοδοσίας κτλ.) [28]. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στο υλικό, είναι απαραίτητο η διεργασία να γίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας, για να αποφευχθεί ο σχηματισμός οξειδίων και άλλων ανεπιθύμητων προϊόντων αντιδράσεων της πρώτης ύλης, τα οποία σχηματίζονται επιφανειακά και επηρεάζουν τη διαβροχή και τη γωνία επαφής του τήγματος της επόμενης στρώσης με το οξειδωμένο υπόστρωμα. Ως αποτέλεσμα, οι δυνάμεις συνοχής των σταγόνων του τήγματος υπερτερούν, σχηματίζονται

ελλειψοειδείς σταγόνες (balling effect) και η τήξη στην πορεία της δέσμης δεν είναι συνεχής [29]. Αυτό οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού πορώδους και σε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των παραγόμενων αντικειμένων. Για τον λόγο αυτό, διοχετεύονται στις δεξαμενές χημικά αδρανή αέρια υψηλής καθαρότητας, όπως άζωτο, αργό και ήλιο. Τα αέρια αυτά χαρακτηρίζονται επίσης και από υψηλές τιμές ενέργειας ιονισμού, ώστε να μην προκαλούν μεγάλη εξασθένιση της δέσμης laser.



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός τριδιάστατου εκτυπωτή Επιλεκτικής Τήξης με Ακτίνα Laser (SLM/SLS). Οι πρώτες ύλες είναι σε μορφή σκόνης, με σφαιρικούς κόκκους μέσης διαμέτρου 20-100 μm [5].

Ανάλογα με τις θερμικές ιδιότητες της πρώτης ύλης και με την ισχύ που της διοχετεύεται από τη δέσμη laser, προκαλείται πυροσυσσωμάτωση (Selective Laser Sintering) ή τήξη (Selective Laser Melting) των κόκκων, που οδηγούν σε διαφορετικές ιδιότητες των τελικών αντικειμένων ως προς το ποσοστό πορώδους, την ποιότητα της επιφάνειας και τις μηχανικές ιδιότητες. Συνήθως, στη τεχνική SLS χρησιμοποιούνται laser CO₂ χαμηλότερης ισχύος (7W) για κατασκευή αντικειμένων από πολυμερή (που εμφανίζουν απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος), ενώ στη τεχνική SLM χρησιμοποιούνται laser οπτικών ινών ή Nd:YAG υψηλής ισχύος (100-500W) για την κατασκευή συμπαγών μεταλλικών δομών και κεραμικών αντικειμένων υψηλών αντοχών [21, 27]. Η ταχύτητα σάρωσης της δέσμης και η προσφερόμενη ισχύς ρυθμίζονται ανάλογα με τις θερμικές ιδιότητες και τους δείκτες απορρόφησης των πρώτων υλών. Αν η προσφερόμενη ισχύς είναι κάτω από μια οριακή τιμή για κάθε υλικό, σε συνδυασμό με μεγάλη

ταχύτητα σάρωσης της δέσμης, διακόπτεται η συνεχής πορεία τήξης του υλικού (επιδείνωση του balling effect), αυξάνοντας την επιφανειακή τραχύτητα και το πορώδες του τελικού αντικειμένου και μειώνοντας τις μηχανικές αντοχές του.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους SLS και SLM βρίσκονται, όπως αναφέρθηκε, σε μορφή σκόνης ελεύθερης ροής, συνήθως με σφαιρικό σχήμα κόκκων, υψηλής καθαρότητας και στενής κοκκομετρικής κατανομής [28]. Συνήθεις μέθοδοι παρασκευής της σκόνης είναι η ένσφαιρη λειοτρίβιση και η εκνέφωση μεταλλικού τήγματος (atomization). Το μέσο μέγεθος των κόκκων καθορίζει το ελάχιστο πάχος των διαδοχικών στρωμάτων που σχηματίζουν το αντικείμενο και την τραχύτητα της επιφάνειάς του. Για προϊόντα υψηλής αξίας

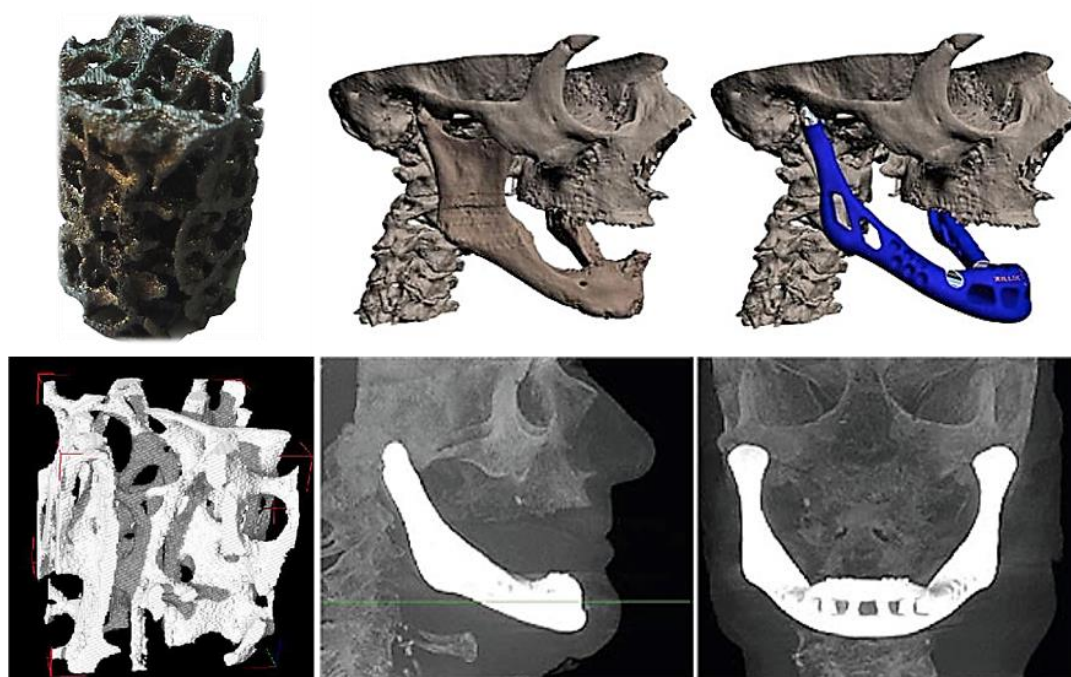


***Εικόνα 1.3:** Συνεργασία της ευρωπαϊκής βιομηχανίας κατασκευής αεροσκαφών με τη γερμανική εταιρία προσθετικής κατασκευής EOS, για την βελτιστοποίηση της τοπολογίας των μεντεσέδων στα ατρακτίδια του Airbus A320. Η μορφοποίηση μέσω χύτευσης χάλυβα αντικαταστάθηκε από την κατασκευή μέσω επιλεκτικής τήξης σκόνης κράματος τιτανίου (Ti6Al4V) με δέσμη laser, μειώνοντας το βάρος του αντικειμένου κατά 64%. Η εταιρία εκτιμά ότι η χρήση μεθόδων ΠΚ για την κατασκευή αεροσκαφών μπορεί να μειώσει μέχρι και 30% το βάρος τους.*

και προδιαγραφών (π.χ. σε αεροδιαστημικές εφαρμογές – **Εικόνα 1.3**), χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη νανοκρυσταλλική σκόνη [30]. Μειώνοντας το μέγεθος των κόκκων αυξάνει ο λόγος επιφάνειας προς όγκο του υλικού, καθώς και το ποσοστό των ατόμων που βρίσκονται σε ενεργειακά αναβαθμισμένες θέσεις στα όρια των κόκκων. Ενισχύονται έτσι οι μηχανισμοί ατομικής διάχυσης από την επιφάνεια και τη διεπιφάνεια των κόκκων για την ελάττωση της συνολικής επιφανειακής ενέργειας. Συνεπώς, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης μπορεί να γίνει πιο γρήγορα, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, επιτυγχάνοντας μεγαλύτερο έλεγχο στη μικροδομή του υλικού. Εντούτοις, οι νανοκρυσταλλικές σκόνης έχουν έντονη τάση συσσωμάτωσης, μη ικανοποιητική στοίβαξη και ροή, επομένως απαιτούν ιδιαίτερα λεπτομερή χειρισμό σε όλα τα στάδια της διαδικασίας.

Η μέθοδος SLS σε συνδυασμό με νανοκρυσταλλική σκόνη ατσαλιού, σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας με κεραμικά εγκλείσματα (Cer-Met materials) και υπερκραμάτων νικελίου και τιτανίου, παράγει προϊόντα με εξαιρετικές θερμικές, μηχανικές και αντιδιαβρωτικές αντοχές. Σκόνη υψηλών προδιαγραφών χρησιμοποιείται και για την κατασκευή εξατομικευμένων μοσχευμάτων από βιοσυμβατά μέταλλα όπως το τιτάνιο (**Εικόνα 1.4**) και τα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου (CoCrMo) [7, 30, 31]. Επίσης, στην αγορά των τριδιάστατων εκτυπωτών μετάλλου, έχουν εισαχθεί καινοτόμα

συστήματα με πιο αποδοτικές πηγές ενέργειας για την τήξη των πρώτων υλών, όπως συστήματα διπλής δέσμης laser ή ηλεκτρονιακής δέσμης (Electron Beam Additive Manufacturing) και συστήματα κεφαλών εκτόπωσης, που συνδυάζουν δύο ή περισσότερες τεχνολογίες εναπόθεσης και διασύνδεσης. Για παράδειγμα, στη μέθοδο Laser Engineered Net Shaping, η δέσμη laser διέρχεται διαμέσου της κεφαλής και εστιάζεται από αυτήν, η οποία ψεκάζει παράλληλα σκόνη ενός ή περισσότερων υλικών κατασκευής, με τη βοήθεια ενός αδρανούς αέριου φορέα. Για κατασκευές μεγαλύτερων διαστάσεων, γίνεται συγκόλληση τόξου του υλικού κατασκευής από πυρσούς που προσαρμόζονται σε ρομποτικούς βραχίονες έξι βαθμών ελευθερίας, οι οποίοι τήκουν και εναποθέτουν το σύρμα του υλικού [27].



Εικόνα 1.4: Αριστερά: Πορώδεις δομές τιτανίου, οι οποίες κατασκευάστηκαν με την τεχνική SLM, χρησιμοποιώντας δεδομένα αξονικής τομογραφίας ανθρώπινου σπογγώδους ιστού. Δεξιά: Αντικατάσταση κάτω γνάθου με μόσχευμα τιτανίου σε 83χρονη ασθενή με προχωρημένη οστεομυελίτιδα. Το μόσχευμα σχεδιάστηκε με βάση τα ιδιαίτερα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του προσωπικού κρανίου της και η κατασκευή του μέσω SLM ολοκληρώθηκε μέσα σε λίγες ώρες. Στη συνέχεια έγινε επικάλυψή του με υδροξυαπατίτη για τη βελτίωση της οστεοενσωμάτωσης [1, 2].

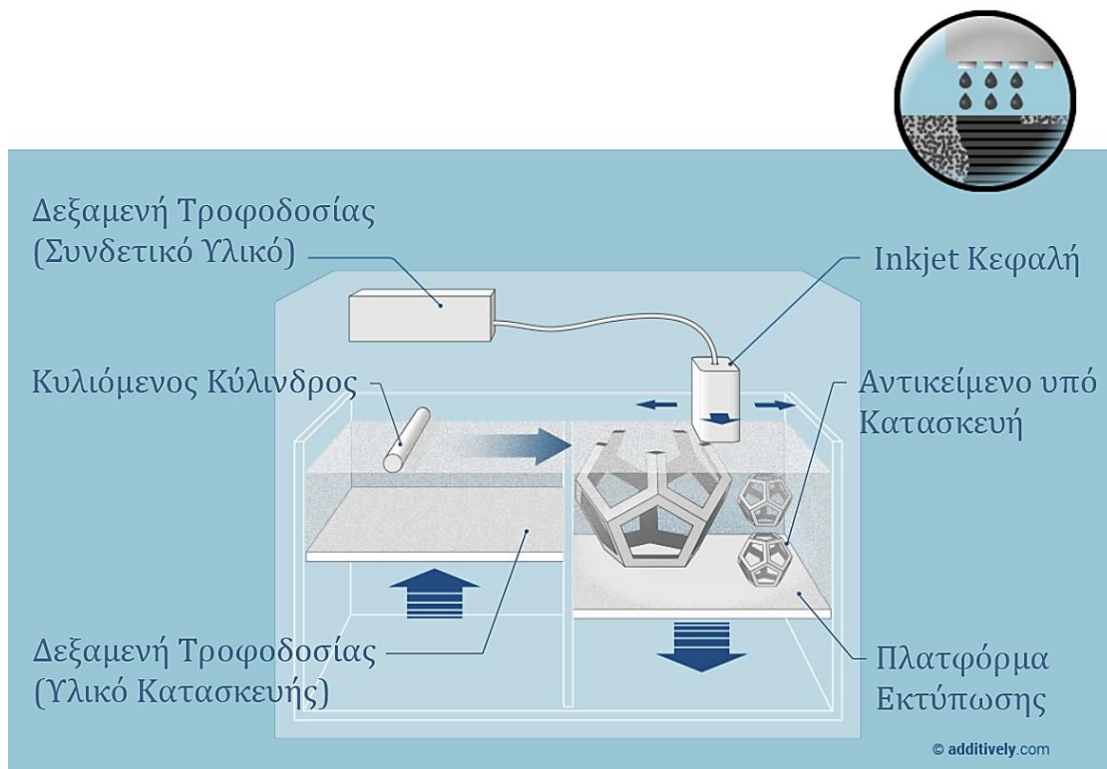
Ανάλογα με τον μηχανισμό διασύνδεσης των κόκκων, οι τεχνολογίες επιλεκτικής τήξης με δέσμη laser χωρίζονται σε τεχνολογίες πλήρους τήξης, πυροσυσσωμάτωσης υγρής φάσης, πυροσυσσωμάτωσης στερεάς κατάστασης και χημικής διασύνδεσης [32, 33]. Από αυτές, οι δύο πρώτες είναι οι πιο διαδεδομένες στη βιομηχανία. Οι σκόνες που χρησιμοποιούνται μπορούν να αποτελούνται από ένα συστατικό (π.χ. Nylon, πολυπροπυλένιο, πολυστερένιο, πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), ατσάλι, αλουμίνιο,

τιτάνιο, ορείχαλκος κ.ά.) ή από περισσότερα συστατικά. Στη δεύτερη περίπτωση, χρησιμοποιούνται μίγματα σκόνης διαφορετικών υλικών (δύο ή περισσότερα είδη κόκκων), σκόνες με κόκκους που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα συστατικά (π.χ. κράματα σιδήρου-νικελίου) καθώς και κόκκους που περιβάλλονται από κάποια επικάλυψη. Κατά τη σάρωση της δέσμης laser, τουλάχιστον ένα από τα συστατικά (που έχει χαμηλότερο σημείο τήξης) μεταβαίνει σε μία ιξώδη ρευστή κατάσταση, μέσω της οποίας διευκολύνεται η πυροσυσσωμάτωση του υλικού κατασκευής. Πιθανοί συνδυασμοί που μπορούν να γίνουν περιλαμβάνουν συνδετικό υλικό πολυμερές και υλικό κατασκευής μέταλλο, μέταλλο με κεραμικό ή μέταλλο με μέταλλο, για την κατασκευή αντικειμένων από σύνθετα υλικά.

1.2.4 Μέθοδοι Ψεκασμού Συνδετικών Μέσων

Οι μέθοδοι ψεκασμού συνδετικών μέσων (Binder Jetting - BJ) χρησιμοποιούν πολυμερή, μέταλλα και κεραμικά σε μορφή σκόνης ως υλικά κατασκευής και διαλύματα συνδετικών οργανικών ουσιών (binders) ως υλικά διασύνδεσης, όπως υδατικά διαλύματα πολυμερών χαμηλού μοριακού βάρους, διαλύματα παραφινών σε οργανικούς διαλύτες και συστήματα σκληρυνόμενων ρητινών δύο συστατικών (φουρενίου) ή θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες (φαινολικές) [15]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα υδατοδιαλυτών συν-δετικών/κολλητικών μέσων είναι η πολυ(βινυλική αλκοόλη), τα προϊόντα συμπολυμερισμού διοξειδίου του άνθρακα με παράγωγα του προπυλενοξειδίου ή του αιθυλενοξειδίου (poly(propylene/polyethylene carbonates)) καθώς και διάφοροι αιθέρες της κυτταρίνης[34]. Η τεχνική αναπτύχθηκε στο MIT από τους Paul Williams και Eli Sachs, στις αρχές της δεκαετίας του 1990 ως μία απλή μέθοδος ταχείας πρωτοτυποποίησης χαμηλού κόστους. Όπως γίνεται και στη μέθοδο SLS, η σκόνη του υλικού κατασκευής απλώνεται πάνω στην πλατφόρμα εκτύπωσης, σχηματίζοντας ένα ισοπαχές στρώμα και στη συνέχεια η κεφαλή εκτύπωσης ψεκάζει μικρο-σταγόνες του συνδετικού μέσου από διαδοχικά ακροφύσια, σε προεπιλεγμένα σημεία, για να σχηματίσει την εγκάρσια τομή του αντικειμένου (**Σχήμα 1.5**). Οι μηχανισμοί ψεκασμού, που υιοθετήθηκαν από τις παραδοσιακές τεχνικές εκτύπωσης σε χαρτί, παράγουν συνεχή (Continuous Inkjet) ή διακεκομμένη (Drop-on-Demand Inkjet) ροή συνδετικού υλικού, που δημιουργεί συσσωματώματα με τους κόκκους του υλικού κατασκευής [14].

Μετά τη διασύνδεση της στρώσης, η πλατφόρμα εκτύπωσης μετακινείται προς τα κάτω, η δεξαμενή τροφοδοσίας προς τα πάνω και μια κινούμενη λεπίδα (ή κύλινδρος) απλώνει το νέο στρώμα της σκόνης, συμπιέζοντάς τη.



Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός τριδιάστατου εκτυπωτή Ψεκάσμού Συνδετικών Μέσων (BJ). Το υλικό κατασκευής είναι σε μορφή σκόνης, με σφαιρικούς κόκκους μέσης διαμέτρου 20-100 μm και το συνδετικό υλικό ψεκάζεται ως σταγόνες από την κεφαλή εκτύπωσης [5].

Η ακρίβεια στις διαστάσεις του αντικειμένου και η τραχύτητα της επιφάνειάς του εξαρτώνται από την κίνηση της κεφαλής, τη διάμετρο που σχηματίζουν οι σταγόνες του συνδετικού μέσου, την κοκκομετρική κατανομή της σκόνης και από τις δυνάμεις συνάφειας που αναπτύσσονται μεταξύ συνδετικού μέσου και υλικού κατασκευής. Σε πιο σύγχρονα συστήματα χρησιμοποιείται συνδυασμός συνδετικών παραγόντων και παραγόντων που αποτρέπουν τη συσσωμάτωση της σκόνης τοπικά στο εξωτερικό περιγράμμα κάθε στρώσης, επιτυγχάνοντας την απόδοση λεπτομερών χαρακτηριστικών [35]. Επίσης, η μέθοδος δεν απαιτεί χρήση υποστηρικτικών μηχανισμών και μπορεί να κατασκευάσει εύκολα συνεργαζόμενα μηχανικά εξαρτήματα που δε χρειάζονται συναρμολόγηση. Η σκόνη που δεν εκτίθεται στους συνδέτες μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί αφού περάσει από κόσκινο. Στο σχεδιασμό του αντικειμένου συμπεριλαμβάνονται και διάφοροι μηχανισμοί διοχέτευσης της σκόνης από εσωτερικές κοιλότητες.

Η μέθοδος είναι ιδιαίτερα ευέλικτη ως προς τα υλικά με τα οποία είναι συμβατή, πολλά από τα οποία χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια στους τομείς της κονιομεταλλουργίας και της κατασκευής καλουπιών (χύτευση άμμου ή επένδυσης). Διάφορα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι σκόνες χαλκού, τιτανίου, υπερκραμάτων νικελίου-χρωμίου (Inconel), καρβιδίου του βολφραμίου, ζirkονίτη, πολυαμιδίου, PMMA, ABS, πολυκαρβονικών, θερμοπλαστικών ελαστομερών, γύψος, φυσική και συνθετική άμμος χύτευσης ή ακόμα και σκόνες που περιέχουν δραστικές ουσίες, για την παρασκευή φαρμακευτικών δισκίων (**Εικόνα 1.5**).

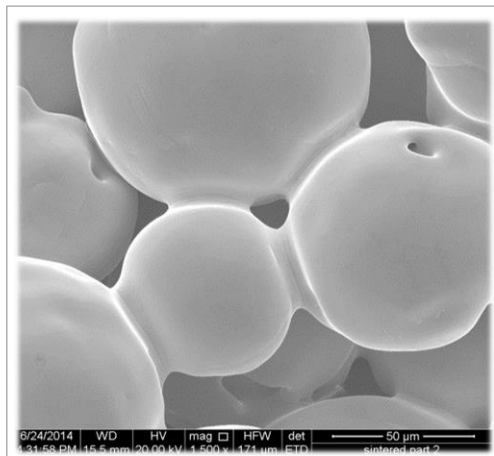


Εικόνα 1.5: Τριδιάστατη εκτύπωση φαρμακευτικών δισκίων ταχείας αποσάθρωσης με τη μέθοδο Binder Jetting. Δραστικές ουσίες και αδρανή έκδοχα βρίσκονται με τη μορφή σκόνης, στην οποία ψεκάζονται υδατοδιαλυτά συνδεδετικά μέσα, βελτιωτικά γεύσης κ.ά. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η παρασκευή εξατομικευμένων φαρμάκων πολλών δραστικών ουσιών, ακριβής δοσολογίας και αυξημένης βιοδιαθεσιμότητας. Ήδη, η αμερικανική Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA) έχει εγκρίνει την κυκλοφορία του πρώτου τριδιάστατα εκτυπωμένου δισκίου για τη θεραπεία της επιληψίας, με την εμπορική ονομασία *SPRITAM* (levetiracetam)[8].

Εκτός από συνδεδετικά μέσα, η κεφαλή εκτύπωσης μπορεί να ψεκάζει παράλληλα διαφορετικά υλικά και μελάνια, επιτυγχάνοντας λεπτομερή έλεγχο της σύστασης και των χρωματικών διαβαθμίσεων των τελικών μοντέλων. Βασικές παράμετροι της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η συμπίεση και το πάχος των διαδοχικών στρώσεων καθώς και ο βαθμός κορεσμού του συνδεδετικού υλικού. Για ικανοποιητική διασύνδεση, πρέπει το πάχος των στρώσεων να είναι περίπου τριπλάσιο από τη μέση διάμετρο των κόκκων

της σκόνης. Επίσης, προτιμώνται σφαιρικοί κόκκοι, στενής κοκκομετρικής κατανομής με δυνατότητα πυκνής στοίβαξης, που αυξάνει τις μηχανικές αντοχές του παραγόμενου αντικειμένου. Αραιή στοίβαξη της ασύνδετης σκόνης προκαλεί διαφοροποίηση στο πάχος των στρώσεων του αντικειμένου, καθώς οι στρώσεις κοντά στη βάση υπόκεινται στο βάρος των υπερκείμενων στρώσεων. Για καλύτερη στοίβαξη γίνεται συνδυασμός κόνεων με μικρό και μεγάλο μέσο μέγεθος κόκκων (π.χ. 15 μm με 75 μm), ώστε οι μικρότεροι κόκκοι να καλύψουν τα κενά ανάμεσα στους μεγαλύτερους [36]. Ο βαθμός κορεσμού (BK) του συνδετικού υλικού ορίζεται ως ο όγκος που αυτό καταλαμβάνει προς τον συνολικό διαθέσιμο ελεύθερο όγκο μεταξύ των κόκκων [34]. Ο BK επηρεάζει σημαντικά τη διαστατική ακρίβεια, τις τελικές μηχανικές ιδιότητες και το πορώδες του αντικειμένου.

Τα αντικείμενα που αποκτούν τη συνοχή τους μέσω συνδετικών ουσιών (green parts) έχουν υψηλά ποσοστά πορώδους (πυκνότητα 40-60% της θεωρητικής) και υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες, συγκριτικά με τα συμπαγή αντικείμενα ίδιας γεωμετρίας και σύστασης. Συνεπώς, μετά την κατασκευή ακολουθούν συνήθως διάφορα στάδια επεξεργασίας που αποσκοπούν στην ενδυνάμωση του αντικειμένου, ανάλογα με το υλικό κατασκευής και τη χρήση που προορίζεται. Σε αντικείμενα από πολυμερή γίνεται εμποτισμός (infiltration) με σκληρυνόμενες ρητίνες, που βελτιώνουν τις μηχανικές τους ιδιότητες, τις ιδιότητες φραγμού σε υδρατμούς και ενισχύουν τη προστασία τους από την UV ακτινοβολία. Στην περίπτωση των μεταλλικών, κεραμικών και σύνθετων υλικών κεραμικής ή μεταλλικής μήτρας, ακολουθεί η εισαγωγή του αντικειμένου σε κλίβανο όπου γίνεται πυρόλυση του οργανικού συνδέτη, ακολουθούμενη από την πυροσυσσώματωση των κόκκων της σκόνης, παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας (**Εικόνα 1.6**). Στα υλικά αυτά γίνεται προσεκτική επιλογή τόσο του συνδέτη (ώστε να αφήνει τα λιγότερα δυνατά κατάλοιπα μετά το στάδιο της απομάκρυνσης), όσο και του βαθμού κορεσμού του, ο οποίος πρέπει να είναι χαμηλός για να μη δημιουργηθούν ρωγμές κατά την απομάκρυνσή των προϊόντων

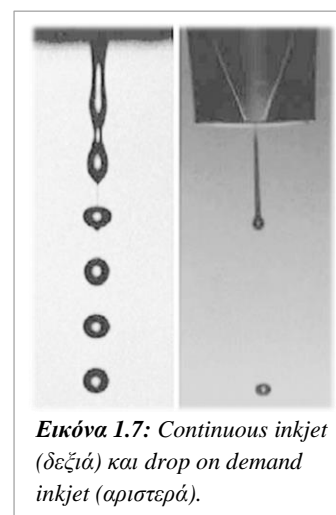


Εικόνα 1.6: Εικόνα SEM του διασυνδεδεμένου δικτύου κόκκων χαλκού (μέσου μεγέθους 15 μm), το οποίο παρέμεινε για 8 ώρες στους 1000°C υπό αδρανή ατμόσφαιρα υδρογόνου/αργού. Η πορώδης δομή έχει εξομαλυνθεί μέσω της επιφανειακής διάχυσης των ατόμων, η πυκνότητα όμως παραμένει χαμηλή (60% της θεωρητικής) [7].

της διάσπασής του. Η πυροσυσσώματωση συνοδεύεται από συρρίκνωση του αντικειμένου, η οποία είναι πιο έντονη σε αντικείμενα με υψηλό πορώδες και μεγάλες διαστάσεις (μερικών δεκάδων cm). Με τον τρόπο αυτό η πυκνότητα φτάνει περίπου μέχρι και το 85% της θεωρητικής. Για την επίτευξη μεγαλύτερης πυκνότητας, γίνεται πυροσυσσώματωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και διείδυση τήγματος μεταλλικών υλικών στα κενά ανάμεσα στο διασυνδεδεμένο δίκτυο των κόκκων [37]. Όταν το υλικό κατασκευής είναι μέταλλο, η διείδυση γίνεται είτε με κάποιο μέταλλο χαμηλότερου σημείου τήξης και μικρού συντελεστή διεπιφανειακής τάσης (ο ορείχαλκος χρησιμοποιείται ευρέως), είτε με το ίδιο το υλικό κατασκευής εμπλουτισμένο με πρόσθετες ουσίες που προκαλούν ταπείνωση του σημείου τήξης. Ο δεύτερος τρόπος προτιμάται για την κατασκευή ομοιογενών μεταλλικών αντικειμένων μεγάλων διαστάσεων, με αντοχή στη διάβρωση και φυσικές ιδιότητες αντίστοιχες εκείνων που έχουν τα χυτά κράματα.

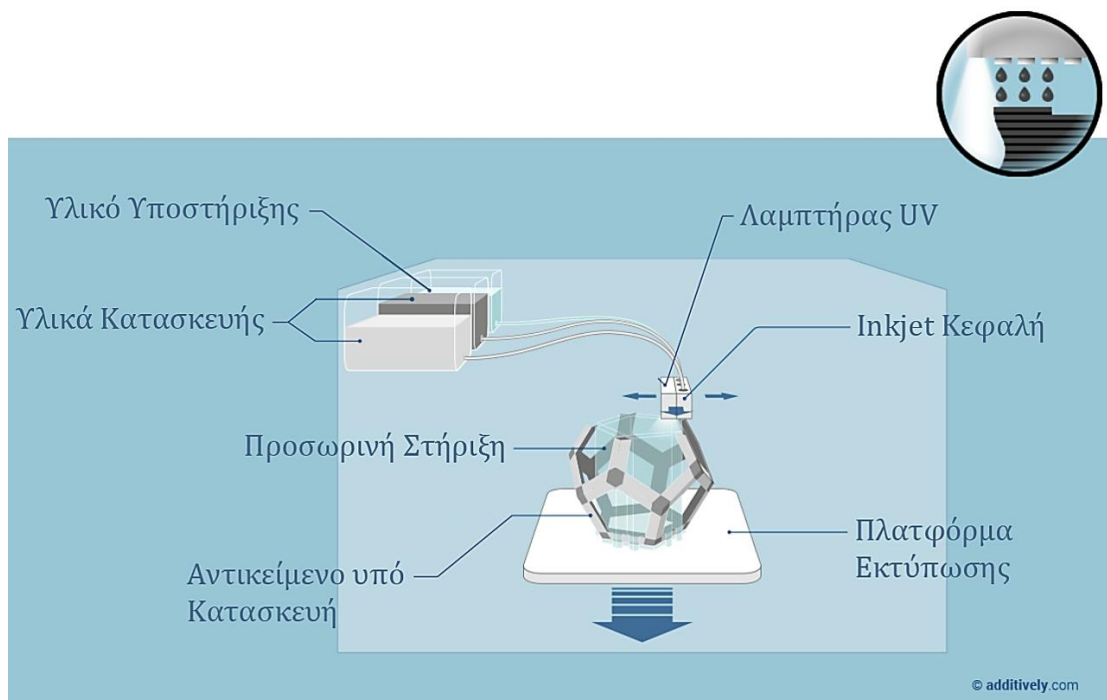
1.2.5 Μέθοδοι Ψεκασμού Υλικού

Οι μέθοδοι ψεκασμού υλικού (Material Jetting - MJ), σε αντίθεση με τις μεθόδους ψεκασμού συνδετικών μέσων, κατασκευάζουν το αντικείμενο μέσω της επιλεκτικής εναπόθεσης μικροσκοπικών σταγόνων των υλικών κατασκευής και στήριξης, τα οποία βρίσκονται σε ρευστή μορφή και στερεοποιούνται με φυσικούς ή χημικούς τρόπους. Το πρώτο σύστημα προσθετικής κατασκευής με τη συγκεκριμένη αρχή λειτουργίας εισήλθε στην αγορά το 1994, από την εταιρία Sanders Prototype και χρησιμοποιούσε κηρώδεις πρώτες ύλες. Έξι χρόνια μετά, η εταιρία Object Geometries εισήγαγε τη δεύτερη γενιά συστημάτων που χρησιμοποιούσαν φωτοσκληρυνόμενες ακρυλικές ρητίνες [38]. Στις μεθόδους αυτές, το ρευστό υλικό περιέχεται σε δοχεία και διοχετεύεται σε μικροθαλάμους της κεφαλής εκτύπωσης, όπου υφίσταται συνεχόμενη ή παλμική συμπίεση που το εξωθεί μέσα από εκατοντάδες παράλληλες τριχοειδείς οπές (ψεκαστήρες ή ακροφύσια). Ανάλογα με το είδος της συμπίεσης, το ρευστό εξέρχεται ως πίδακας (continuous inkjet - CIJ) ή διακριτά σταγονίδια (drop on demand - DOD) αντίστοιχα και εναποτίθενται σε προεπιλεγμένα σημεία πάνω στην πλατφόρμα εκτύπωσης ή σε υποκείμενες στρώσεις υλικού, για να σχηματιστούν οι εγκάρσιες τομές του αντικειμένου (**Σχήμα 1.6** και **Εικόνα 1.7**). Στη συνέχεια, ακολουθεί η στερεοποίηση της στρώσης μέσω ψύξης, εξάτμισης διαλυτών ή χημικής διασύνδεσης.



Εικόνα 1.7: Continuous inkjet (δεξιά) και drop on demand inkjet (αριστερά).

Σημαντικές παράμετροι της διεργασίας είναι η ταχύτητα κίνησης της κεφαλής, ο σχεδιασμός και η διάμετρος των ακροφυσίων, η απόστασή τους από το υπόστρωμα, η ομοιογένεια και η συχνότητα των παραγόμενων παλμών πίεσης και η ταχύτητα των παραγόμενων σταγόνων. Οι παράμετροι αυτές ρυθμίζονται λαμβάνοντας υπόψη την επιφανειακή τάση, την πυκνότητα και τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε υλικού για τις δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Βασικός περιοριστικός παράγοντας της μεθόδου είναι οι απαιτήσεις της ως προς το ιξώδες των πρώτων υλών, οι οποίες ποικίλουν για τα διάφορα μηχανήματα, όμως ένα τυπικό άνω όριο είναι τα 40 mPa/s στη θερμοκρασία εκτύπωσης [39]. Επίσης, άλλα προβλήματα είναι τα συσσωματώματα που σχηματίζουν τα σωματίδια, πρόωρος πολυμερισμός των ρητινών, διαχωρισμοί φάσεων που μπορεί να συμβούν στους θαλάμους της κεφαλής και οτιδήποτε άλλο επηρεάσει τη ρεολογία του υλικού.



Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός τριδιάστατου εκτυπωτή Ψεκασμού Υλικού (MJ). Τόσο τα υλικά κατασκευής όσο και το υλικό υποστήριξης είναι σε ρευστή μορφή. Η κεφαλή εκτύπωσης ψεκάζει επιλεκτικά σταγονίδια, τα οποία στερεοποιούνται με διάφορους φυσικούς και χημικούς μηχανισμούς για να σχηματίσουν τις διαδοχικές στρώσεις του αντικείμενου. Στην περίπτωση των φωτοπολυμερών, η κεφαλή εκτύπωσης έχει ενσωματωμένο έναν λαμπτήρα UV ακτινοβολίας, που προκαλεί τη σκλήρυνση της ρητίνης [5].

Όσον αφορά το σχηματισμό των σταγόνων, στην τεχνολογία CIJ οι σταγόνες παράγονται μετά την κατάρρευση του πίδακα, ως αποτέλεσμα της αστάθειάς του λόγω της αυξανόμενης επιφανειακής τάσης. Στα περισσότερα εμπορικά συστήματα, τυπικές τιμές της διαμέτρου και της συχνότητας των παραγόμενων σταγόνων είναι 150 μm και 80-100 kHz. Η τεχνολογία DOD επιτρέπει μεγαλύτερη ακρίβεια και αποδοτικότητα,

καθώς οι σταγόνες δημιουργούνται μέσω παλμών πίεσης (θερμικής ή πιεζοηλεκτρικής προέλευσης), έχοντας διάμετρο 25-120 μm και ρυθμό εναπόθεσης που φτάνει μέχρι και τις 2000 σταγόνες το δευτερόλεπτο. Οι στρώσεις που σχηματίζονται έχουν πάχος 13-60 μm μετά τη στερεοποίησή τους. Όσο αυξάνει η επιφανειακή πυκνότητα των ακροφυσίων στην κεφαλή εκτύπωσης, αυξάνει και η ακρίβεια στην απόδοση των χαρακτηριστικών του αντικειμένου, μέχρι το σημείο που η αλληλοεπικάλυψη των γειτονικών σταγόνων υπερισχύσει [40].

Όπως αναφέρθηκε, οι δύο μεγαλύτερες κατηγορίες υλικών που χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη μέθοδο είναι οι κηρώδεις πρώτες ύλες και οι φωτοσκληρυνόμενες ρητίνες. Στην περίπτωση των πρώτων, τα περισσότερα εμπορικά υλικά είναι μίγματα πολυμερικών ρητινών μικρού συντελεστή συρρίκνωσης, παραφινών χαμηλού ιξώδους, πολυμερών που ενισχύουν τις μηχανικές ιδιότητες και μικρής ποσότητας πλαστικοποιητών. Στα μίγματα αυτά προστίθενται συνήθως αντιοξειδωτικά, χρωστικές και εγκλείσματα που βελτιώ-



Εικόνα 1.8: Μοντέλα χύτευσης ακριβείας από κηρώδες υλικό, που παρήχθησαν με τη μέθοδο MJ. Τα μοντέλα αυτά χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές οδοντικής αποκατάστασης.

νουν την θερμική αγωγιμότητα. Τα υλικά τοποθετούνται σε δοχεία όπου θερμαίνονται (μεταξύ 80-130 $^{\circ}\text{C}$) και το φαινόμενο ιξώδες τους ρυθμίζεται μέσω της θερμοκρασίας στην περιοχή των 18-25 mPa/s [41]. Τα μοντέλα που κατασκευάζονται από κερί βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στις τεχνικές χύτευσης της επένδυσης (investment casting), για την εύκολη και γρήγορη δημιουργία αναλώσιμων καλουπιών με περίπλοκα και λεπτομερή χαρακτηριστικά, που προορίζονται για χύτευση μεταλλικών υλικών. Στην πιο απλή περίπτωση, το κέρινο μοντέλο που παρήχθη μέσω της μεθόδου MJ, επικαλύπτεται με κεραμικό χυλό (επένδυση). Έπειτα γίνεται επικάλυψη της επένδυσης με πυρίμαχη άμμο και ακολουθεί η ξήρανση του συνόλου. Το καλούπι εισάγεται σε φούρνο, όπου το κερί τήκεται και συλλέγεται από κανάλια εξόδου. Τα υλικά που αναπτύσσονται για την εφαρμογή αυτή πρέπει να έχουν πολύ μικρό συντελεστή θερμικής συστολής, να μην εμφανίζουν ρωγμές και να καίγονται χωρίς να αφήνουν υπολείμματα.

Οι φωτοσκληρυνόμενες ρητίνες που χρησιμοποιούνται έχουν κοινά χαρακτηριστικά με τις ρητίνες στερεολιθογραφίας, με τη βασική διαφορά ότι είναι πιο λεπτόρρευστες για να μπορέσουν να εξωθηθούν από τα τριχοειδή ακροφύσια. Αποτελούνται από μίγματα μονομερών μεγάλου μοριακού βάρους και ολιγομερών (διαφόρων τύπων πολυεστέρα,

πολυουρεθάνης κ.ά.), στα οποία προσδένονται λειτουργικές ομάδες (ακρυλικές, εποξειδικές κτλ.). Στο μίγμα προστίθενται οι κατάλληλοι (για κάθε λειτουργική ομάδα) φωτοεκκινητές, σταθεροποιητές, επιφανειοδραστικές ουσίες (για την αποφυγή συσσωματωμάτων και διαχωρισμών φάσεων), πιγμέντα και άλλα πρόσθετα. Το χαμηλό ιξώδες επιτυγχάνεται αυξάνοντας το ποσοστό των δραστικών διαλυτών έναντι του ποσοστού των ολιγομερών και προπολυμερών. Για περαιτέρω μείωση του ιξώδους γίνεται θέρμανση της ρητίνης 20-30 °C πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης [16].

Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η ικανότητά της να διαχειρίζεται ταυτόχρονα δύο ή περισσότερα υλικά κατασκευής. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνει την ελεγχόμενη διαβάθμιση της σύστασης και της μικροδομής, δημιουργώντας σύνθετα υλικά με υβριδικές ιδιότητες και ρυθμιζόμενη απόκριση σε εξωτερικά ερεθίσματα (functionally graded materials) [42]. Παράλληλα, επιτρέπει την δημιουργία λειτουργικών συστημάτων που συνδυάζουν υλικά με πολύ διαφορετικές ιδιότητες, όπως είναι τα ρευστά και στερεά υλικά των υδραυλικών συστημάτων μετάδοσης ισχύος και κίνησης. Συνεπώς, μπορεί να κατασκευάσει συστήματα ρομποτικής με συνεργαζόμενα εξαρτήματα, που δεν απαιτούν συναρμολόγηση και τα οποία είναι πλήρως λειτουργικά μετά τη σύνδεσή τους με μια πηγή τροφοδοσίας και έναν κινητήρα. Τα περισσότερα εμπορικά συστήματα μπορούν να χρησιμοποιήσουν μέχρι 6 διαφορετικά υλικά, ενώ διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν αναπτύξει συστήματα που υποστηρίζουν μέχρι και 10 υλικά κατασκευής. Μία άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή της μεθόδου, είναι η εκτύπωση οπτικών εξαρτημάτων (π.χ. φακοί, πρίσματα) από υλικά υψηλής διαφάνειας, όπως είναι οι ρητίνες με βάση τον μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (**Εικόνα 1.9**).

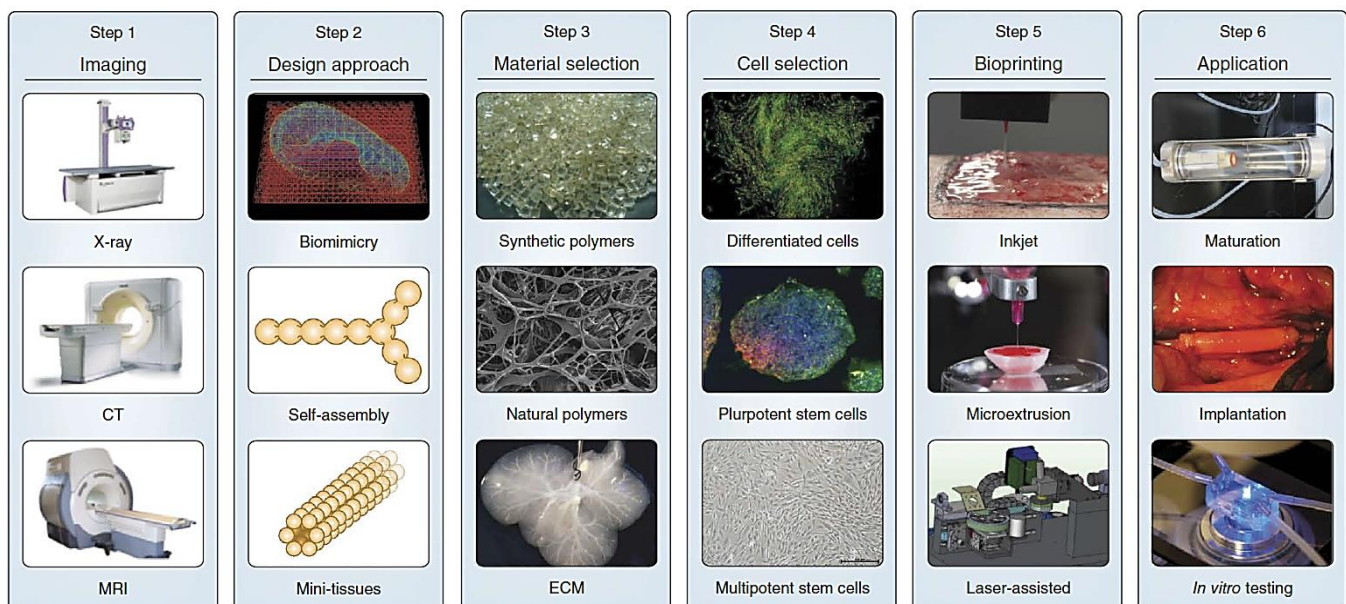


Εικόνα 1.9: Τριδιάστατα εκτυπωμένα οπτικά εξαρτήματα υψηλής διαφάνειας από την εταιρία Luxexcel.

1.2.6 3D Bioprinting

Η τριδιάστατη βιοεκτύπωση (3D bioprinting) είναι μια διαδικασία αυτοματοποιημένης εναπόθεσης βιολογικών μορίων σε ένα υπόστρωμα για το σχηματισμό μιας τριδιάστατης, ετερογενούς δομής, όπως αυτή περιγράφεται από ένα ψηφιακό μοντέλο

[43]. Αποτελεί την βιοϊατρική επέκταση των τεχνολογιών προσθετικής κατασκευής που αναπτύχθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους και χαρακτηρίζονται από τη στρωματική κατασκευή τριδιάστατων κριωμάτων και δομών που προσομοιάζουν διάφορους βιολογικούς ιστούς. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, γνωστές ως βιομελάνια (bioinks), συχνά περιλαμβάνουν ένα συνδυασμό ζωντανών βιολογικών κυττάρων μαζί με πολυμερή, χημικές ουσίες, δομικές πρωτεΐνες και άλλα βιομόρια τα οποία προσομοιάζουν τη φυσική εξωκυττάρια μήτρα (ECM), ώστε να σχηματιστεί ένα ζωντανό και λειτουργικό τριδιάστατο δίκτυο [9, 44]. Το υπόστρωμα πάνω στο οποίο γίνεται η εναπόθεση είναι συνήθως μια επίπεδη στερεή επιφάνεια, π.χ. ένα τρυβλίο Petri, αλλά η τεχνική μπορεί να προσαρμοστεί σε ρευστά ή εύκαμπτα υποστρώματα. Η διαδικασία της εκτύπωσης οφείλει να γίνεται αυτοματοποιημένα, σε αποστειρωμένο περιβάλλον, υπό ελεγχόμενες συνθήκες και να εξασφαλίζει την επιβίωση των κυττάρων αλλά και την τοποθέτησή τους σε καθορισμένες θέσεις. Το προϊόν της εκτύπωσης, αφού ωριμάσει σε βιοαντιδραστήρα, πρέπει να είναι λειτουργικό, άμεσα επαναλήψιμο και πλήρως διαμορφώσιμο για τις ανάγκες του εκάστοτε ασθενή. Οι εκτυπωμένες αυτές κυτταρικές καλλιέργειες έχουν ένα μεγάλο φάσμα εφαρμογών, όπως είναι η μελέτη του μεταβολισμού των κυττάρων και η βιοχημική αλληλεπίδρασή τους με την εξωκυττάρια μήτρα, η απομόνωση βιολογικών προϊόντων, η μελέτη της επίδρασης διαφόρων χημικών σκευασμάτων και φαρμάκων, καθώς και η επούλωση ή αναγέννηση ιστών και οργάνων [45]. Τα βασικά στάδια από τα οποία αποτελείται η διαδικασία της βιοεκτύπωσης είναι η απεικόνιση και τριδιάστατη μοντελοποίηση του ιστού ή του οργάνου, η επιλογή της κατάλληλης προσέγγισης σχεδιασμού, των υλικών κατασκευής, των κυττάρων και βιολογικών μορίων, η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου κατασκευής και η διενέργεια των προκλινικών δοκιμών για τις εκτυπωμένες δομές (Σχήμα 1.7).



Σχήμα 1.7: Βασικά στάδια παραγωγής ιστών και οργάνων μέσω των τεχνολογιών της τριδιάστατης βιοεκτύπωσης [9].

Ο σχεδιασμός της διεργασίας της τριδιάστατης βιοεκτύπωσης γίνεται μέσω τριών βασικών προσεγγίσεων [43, 45, 46]:

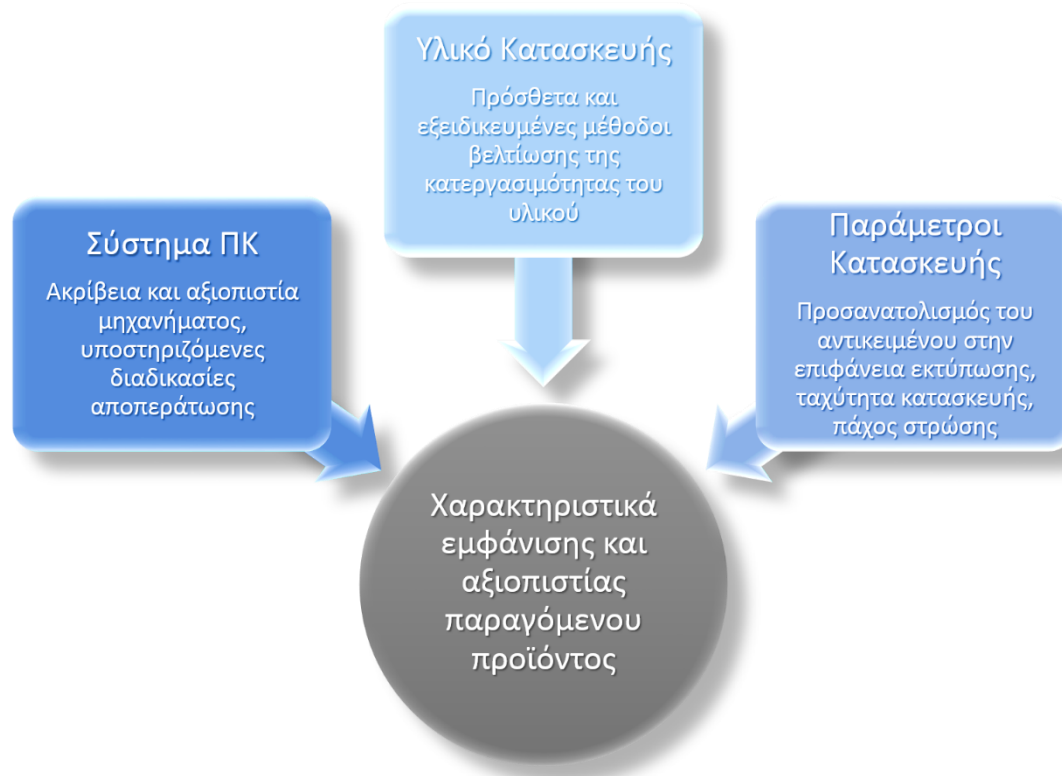
- **Βιομιμητική προσέγγιση.** Πρόκειται για προσπάθεια μίμησης και αναπαραγωγής των συνθηκών και των συστατικών που υπάρχουν σε έναν ιστό ή σε ένα όργανο. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω της δημιουργίας συγκεκριμένων λειτουργικών δομικών στοιχείων του ιστού, όπως για παράδειγμα η μίμηση της διακλάδωσης των τριχοειδών αγγείων ή η επίτευξη βιοϋλικών με ελεγχόμενη διαβάθμιση σύστασης και μικροδομής. Η επιτυχία της συγκεκριμένης προσέγγισης συνίσταται στην ανακατασκευή του περιβάλλοντος του βιολογικού ιστού σε επίπεδο μικροκλίμακας, για το οποίο απαιτείται έρευνα και κατανόηση των λειτουργικών και υποστηρικτικών ειδών κυττάρων και του πώς τοποθετούνται, της σύστασης της εξωκυττάριας μήτρας καθώς και των διαφόρων δυνάμεων που κυριαρχούν σε αυτή την κλίμακα. Για το λόγο αυτό, χρειάζεται η περαιτέρω ενίσχυση της βάσης δεδομένων που σχετίζεται με τα συγκεκριμένα ερευνητικά ζητήματα, η οποία αντλεί πληροφορίες από τους τομείς της μηχανικής, της ιατρικής απεικόνισης και τριδιάστατης μοντελοποίησης ιστών, της κυτταρικής βιολογίας, της βιοφυσικής και της ιατρικής.
- **Προσέγγιση μέσω αυτοσυγκροτούμενων δομών.** Μία δεύτερη προσέγγιση στην βιοεκτύπωση ιστών είναι η χρήση δομικών στοιχείων από κύτταρα (cellular spheroids), τα οποία ενοποιούνται, αυτοργανώνονται και παράγουν τη δική τους εξωκυττάρια μήτρα, όπως συμβαίνει στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης των εμβρυϊκών οργάνων. Ο συνδυασμός της βιοεκτύπωσης και της αυτόνομης αυτοσυγκρότησης των ιστών απαιτεί βαθιά γνώση των μηχανισμών κυτταρικής διαφοροποίησης, δημιουργίας και ανάπτυξης ιστών που σχετίζονται με τα πρώτα στάδια της εμβρυογένεσης, καθώς και τη δυνατότητα ελέγχου και καθοδήγησης των μηχανισμών αυτών στον παραγόμενο ιστό.
- **Προσέγγιση μέσω μικρο-ιστών ως δομικά στοιχεία.** Η συγκεκριμένη προσέγγιση συνδυάζει χαρακτηριστικά από τις δύο προηγούμενες. Τα όργανα και οι ιστοί αποτελούνται από μικρότερα λειτουργικά δομικά στοιχεία (mini-tissues), όπως για παράδειγμα οι μικροσκοπικοί νεφρώνες αποτελούν τις δομικές και λειτουργικές μονάδες του νεφρού. Οι μονάδες αυτές μπορούν να συνδεθούν για να σχηματίσουν τον ιστό ή το όργανο μέσω του κατάλληλου

βιομηχανικού σχεδιασμού και των μηχανισμών αυτοσυγκρότησης (self-assembly). Παραδείγματα εφαρμογών της προσέγγισης αυτής είναι η αυτοσυγκρότηση αγγειακών μονάδων προς σχηματισμό διακλαδιζόμενου αγγειακού δικτύου, καθώς και η κατασκευή διατάξεων λειτουργικών μονάδων ιστών με δίκτυο μικρο-καναλιών στα οποία, εκτός από θρεπτικά συστατικά, μπορούν να διοχετευθούν φαρμακευτικές ουσίες και εμβόλια για την *in vitro* μελέτη της επίδρασής τους (organs-on-a-chip) [9].

1.2.7 Σύγκριση τεχνολογιών Προσθετικής Κατασκευής – Ανάπτυξη πρότυπων τυποποίησης

Η διαδικασία κατασκευής ενός προϊόντος καθορίζεται από διάφορους τεχνικούς και οικονομικούς παράγοντες. Στους τεχνικούς παράγοντες συμπεριλαμβάνονται το υλικό από το οποίο πρέπει να κατασκευαστεί το προϊόν και οι ιδιότητες (μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές, χημικές κλπ.) που πρέπει να έχει, η γεωμετρική πολυπλοκότητα της μορφής του, η απαιτούμενη ακρίβεια στην απόδοση της μορφής του καθώς και η επιθυμητή ποιότητα επιφάνειας [40]. Έτσι δημιουργείται ένα σύνολο προδιαγραφών, που αποτελούν μια μετάφραση των αναγκών του χρήστη σε τεχνικούς όρους και παρέχουν μια ακριβή περιγραφή του τι πρέπει να κάνει το προϊόν. Κάθε προδιαγραφή καθορίζεται από ένα μέγεθος και μία ανοχή γι' αυτό το μέγεθος. Οι προδιαγραφές αυτές, σε συνδυασμό με τον χρόνο και το κόστος που απαιτούνται για την ολοκλήρωση μιας παρτίδας παραγωγής, οδηγούν σε μία πρώτη επιλογή υποψήφιων μεθόδων ΠΚ. Στον **πίνακα 1.1** παρουσιάζονται στοιχεία για την απόδοση εμπορικά διαθέσιμων συστημάτων ΠΚ, που προορίζονται για βιομηχανική παραγωγή μικρών παρτίδων. Η σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων ΠΚ, μεταξύ διαφορετικών συστημάτων ΠΚ που έχουν την ίδια αρχή λειτουργίας καθώς και με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής είναι αυξημένης δυσκολίας, καθώς οι συγκριτικές μελέτες για την απόδοση διαφόρων συστημάτων ΠΚ είναι λίγες και στην αγορά προσφέρονται διαφορετικοί συνδυασμοί μηχανημάτων, εξειδικευμένων πρώτων υλών και λογισμικών από κάθε εταιρία, ενώ η ακρίβεια που αναφέρεται είναι ενδεικτική, καθώς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντικειμένου και από το υλικό κατασκευής. Στα συστήματα του δεν έχουν συμπεριληφθεί μερικές πιο πρόσφατα συστήματα με καινοτόμες και ανταγωνιστικές τεχνολογίες ΠΚ, όπως η Continuous Liquid Interface Production (CLIP) της εταιρίας Carbon3D, η Multi Jet Fusion τεχνολογία της Hewlett Packard και η NanoParticle Jetting της εταιρίας XJet, καθώς δεν υπάρχουν ακόμα επαρκή στοιχεία για την απόδοση και την αξιοπιστία τους. Εν γένει, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά

που μπορούν να επιτευχθούν για κάποιο προϊόν εξαρτώνται από την ακρίβεια και την αξιοπιστία του συστήματος ΠΚ που θα χρησιμοποιηθεί, από τις παραμέτρους κατασκευής (π.χ. προσανατολισμός του αντικειμένου στην επιφάνεια κατασκευής, ταχύτητα κατασκευής, πάχος μεμονωμένων στρώσεων κ.ά.), καθώς και από την χρήση κατοχυρωμένων υλικών από κάθε εταιρία, με διάφορα πρόσθετα που βελτιώνουν την κατεργασιμότητα και την απόδοση των υλικών κατασκευής (**Σχήμα 1.8**) [14, 40].



Σχήμα 1.8: Παράγοντες που επηρεάζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αντικειμένων που κατασκευάζονται μέσω προσθετικής κατασκευής.






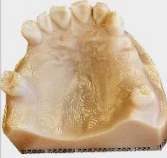



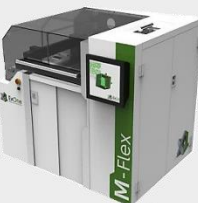





Η αυξημένη πολυπλοκότητα των συστημάτων ΠΚ και η έλλειψη ολοκληρωμένων συστημάτων διασφάλισης ποιότητας, καθώς και παγκόσμιων βιομηχανικών και εμπορικών προτύπων από διεθνείς οργανισμούς τυποποίησης είναι οι κυριότεροι ανασταλτικοί παράγοντες στην εδραίωση των τεχνολογιών ΠΚ σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας για την παραγωγή προϊόντων τελικής χρήσης [47, 48]. Προς αυτή την κατεύθυνση, ο Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης (ISO) και η American Society for Testing and Materials (ASTM International) συνεργάστηκαν για να ορίσουν κοινό πρότυπο ορολογίας για την περιγραφή των μεθόδων ΠΚ, υιοθέτηση κοινού τύπου αρχείου (Additive Manufacturing File - AMF) για τα τριδιάστατα μοντέλα που προορίζονται για προσθετική κατασκευή, καθώς και κοινής ορολογίας περιγραφής του συστήματος

συντεταγμένων και του προσανατολισμού των αντικειμένων στον χώρο εργασίας των μηχανημάτων ΠΚ. Τα πρότυπα αυτά θα ακολουθήσει και η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης (CEN). Παράλληλα, στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος ‘Support Action for Standardization in Additive Manufacturing’ (SASAM)[49], προέκυψε ένα σχέδιο δράσης για την χρονική περίοδο 2015-2022, που ορίζει τους μείζονες στόχους της ευρωπαϊκής ερευνητικής πολιτικής στην βιομηχανική αξιοποίηση των τεχνολογιών ΠΚ. Το σχέδιο δράσης υλοποιείται μέσω τριών σταδίων τυποποίησης:

- Στάδιο 1^ο : Πρότυπα ΠΚ γενικής χρήσης (General AM Standards), που αναφέρονται σε θέματα ορολογίας, διεργασιών, υλικών, δοκιμών χαρακτηρισμού των πρώτων υλών και απόδοσης του συστημάτων ΠΚ, ποιοτικών στόχων για τα αντικείμενα που παράγονται μέσω ΠΚ, καθώς και θέματα σχεδιασμού και των τύπων αρχείων των τριδιάστατων ψηφιακών μοντέλων, πρότυπα για υβριδικά συστήματα που συνδυάζουν προσθετική κατασκευή με άλλες κατεργασίες μορφοποίησης.
- Στάδιο 2^ο : Πρότυπα που επικεντρώνονται σε μία συγκεκριμένη κατηγορία μεθόδων ΠΚ ή συγκεκριμένη κατηγορία υλικών κατασκευής (Category AM Standards) και βασίζονται στα πρότυπα του σταδίου 1, καθορισμός προδιαγραφών για τα προϊόντα που παράγει η κάθε μέθοδος ΠΚ, διεργασίες αποπεράτωσης, χρήση μη καταστρεπτικών μεθόδων χαρακτηρισμού, ανακύκλωση πρώτων υλών.
- Στάδιο 3^ο : Εξειδικευμένα πρότυπα ΠΚ (Specialized AM Standards), αποτελούν την εξέλιξη των πρότυπων του σταδίου 2, λαμβάνοντας υπόψη συγκεκριμένες εφαρμογές (π.χ. ιατρικές, αεροναυπηγικής) για τις οποίες προορίζονται τα προϊόντα.

Ήδη περίπου 60 ερευνητικά προγράμματα σε ευρωπαϊκό επίπεδο, υπό το έβδομο πρόγραμμα-πλαίσιο δραστηριοτήτων έρευνας και τεχνολογικής ανάπτυξης της ΕΕ, έχουν ασχοληθεί με διάφορα θέματα ΠΚ, συνολικού προϋπολογισμού 225 εκατομμυρίων ευρώ [50].

Πίνακας 1.1: Σύγκριση μεταξύ εμπορικά διαθέσιμων συστημάτων ΠΚ που προορίζονται για βιομηχανική παραγωγή μικρών παρτίδων προϊόντων.

Όνομα	Εταιρία	Τεχνολογία ΠΚ	Υλικά	Ακρίβεια XY (mm)	Χώρος Εργασίας (mm ³)	Πάχος Στρώσης (mm)	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Παράδειγμα Αντικειμένου
 Fortus 900mc	Stratasys	 FFF (FDM®)	ABS, ASA, Nylon12, PC, PC-ABS, PPSF, PPSU ULTEM	± 0.09	914 x 610 x 914	0.178 – 330	Βιομηχανικές εφαρμογές, ταχύτητα, χαμηλό κόστος και δυνατότητα κλιμάκωσης της παραγωγής, υποστήριξη 2 υλικών κατασκευής	Μέτρια απόδοση λεπτομερών χαρακτηριστικών και αυξημένη επιφανειακή τραχύτητα	
 ProJet 6000	3D Systems	 SLA	Κατοχυρωμένα υλικά που μιμούνται τα PP, ABS, PC, υλικά χύτευσης και οδοντιατρικών εφαρμογών	± 0.025 – 0.05	250 x 250 x 250	0.05 – 0.125	Ταχύτητα και ικανοποιητική ακρίβεια, βιοϊατρικές εφαρμογές, δυνατότητα μεταβολής της οπτικής διαφάνειας	Υψηλό κόστος λειτουργίας, συντήρησης και αναλώσιμων, λίγες επιλογές υλικών, τοξικά υλικά, χαμηλές μηχανικές αντοχές	
 M290	EOS	 SLS/SLM	Maraging steel, Cobalt-Chrome, Stainless steel, Ti64, AlSi10Mg, Inconel 718 and 625	± 0.04 – 0.06	250 x 250 x 325	0.02 – 0.1	Πολύ καλή ακρίβεια, υψηλές αντοχές, απευθείας παραγωγή λειτουργικών εξαρτημάτων, βιοϊατρικές εφαρμογές	Μικρή ταχύτητα κατασκευής (~ 5 mm ³ /s), αποτρεπτική για μεγάλα αντικείμενα. Υψηλό κόστος λειτουργίας, συντήρησης και αναλώσιμων, συνήθως χρειάζεται περαιτέρω επιφανειακή επεξεργασία των αντικειμένων	
 M-Flex	ExOne	 BJ	Silica sand, ceramic beads, stainless steel, stainless steel/ bronze matrix, bronze, Alloy IN 625, iron, tungsten, iron-chrome-aluminum, cobalt-chrome, tungsten carbide	± 0.06	400 x 250 x 250	0.1 και πάνω	Υψηλή ταχύτητα (30-60 sec/ στρώση), χαμηλό κόστος, μεγάλη ποικιλία διαθέσιμων υλικών, ικανοποιητική ακρίβεια, εύκολη κατασκευή καλουπιών	Απαιτείται θερμική επεξεργασία (πυροσυσσωμάτωση) των παραγόμενων αντικειμένων	
 J750	Stratasys	 MJ	Digital Materials: δυνατότητα συνδυασμού 6 διαφορετικών φωτοευαίσθητων ρητινών για τη δημιουργία υλικών ελεγχόμενης σύστασης και χρωματικών διαβαθμίσεων. Υλικά που προσομοιάζουν ελαστομερή και ABS	± 0.02 – 0.085	490 x 390 x 200	0.014 – 0.027	Πολύ καλή ποιότητα επιφάνειας αντικειμένου, πολύ καλή απόδοση φωτορεαλιστικών λεπτομερειών, 360.000 συνδυασμοί χρωμάτων, δυνατότητα μεταβολής της οπτικής διαφάνειας	Περιορισμένες επιλογές ρητινών βάσης, υψηλό κόστος συντήρησης και αναλώσιμων	

Τα στοιχεία και οι φωτογραφίες που περιέχονται στον πίνακα 1.1 προέρχονται από τα τεχνικά φυλλάδια των συστημάτων ΠΚ και είναι διαθέσιμα στους ιστότοπους των κατασκευαστών. Οι τιμές της ακρίβειας και του πάχους στρώσης είναι ενδεικτικές και μπορεί να διαφέρουν, ανάλογα με τον προσανατολισμό του αντικειμένου, τις παραμέτρους εκτύπωσης, το υλικό κατασκευής και πιθανή επιφανειακή και θερμική κατεργασία μετά το πέρας της κατασκευής (διαδικασίες αποπεράτωσης).

1.3 Οικονομικά στοιχεία - Βασικά πλεονεκτήματα και αδυναμίες της παραγωγής μέσω Προσθετικής Κατασκευής

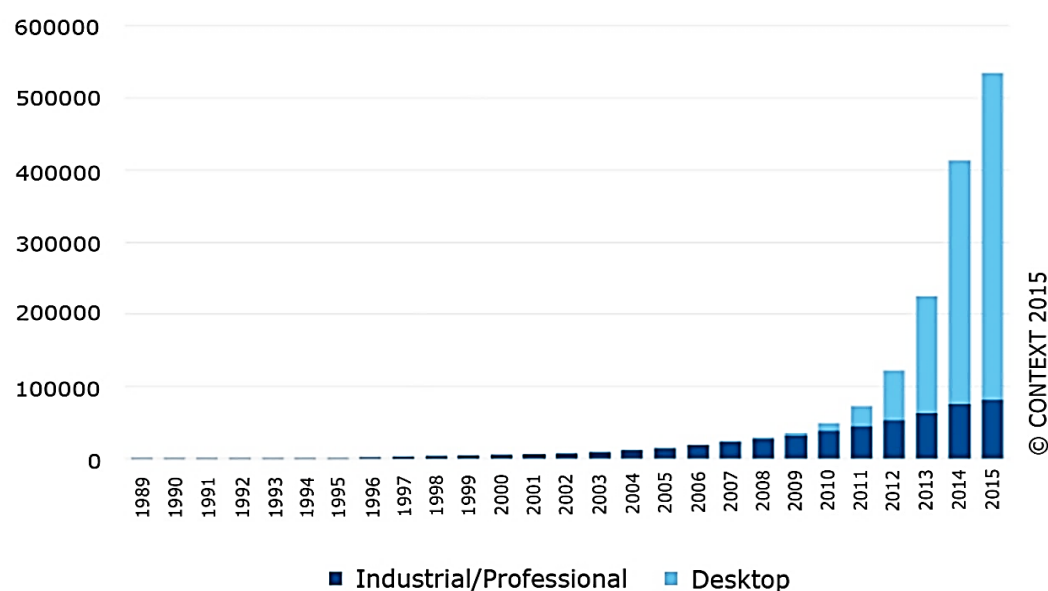
Η αγορά των τριδιάστατων εκτυπωτών χωρίζεται σε τρία βασικά τμήματα:

- Επιτραπέζιοι (< \$5000)
- Επαγγελματικοί (μεταξύ \$5000 και \$50.000)
- Βιομηχανικοί χαμηλού, μεσαίου και υψηλού κόστους (\$50.000 – \$100.000, \$100.000 – \$250.000 και πάνω από \$250.000)

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.9**, περισσότεροι από μισό εκατομμύριο 3D printers έχουν πωληθεί σε όλον τον κόσμο από τα τέλη του 1980 ως το 2015 [4]. Πριν από το 2007, η αγορά αποτελούνταν αποκλειστικά από βιομηχανικά συστήματα άνω των \$100.000, που ήταν απρόσιτα σε μικρές επιχειρήσεις και καταναλωτές. Η λήξη των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας τα τελευταία 10 χρόνια δημιούργησε την ταχέως αναπτυσσόμενη κατηγορία των επιτραπέζιων 3D printers. Μέσα στο 2015 πουλήθηκαν 278.000 επιτραπέζιοι 3D printers, έναντι των 190.000 που πωλήθηκαν το 2014, ενώ η παγκόσμια παραγωγή μέσω προσθετικής κατασκευής αυξήθηκε κατά 25.9% (compound Annual Growth Rate), φτάνοντας τα 5.2 δισεκατομμύρια δολάρια. Η ανάλυση των στοιχείων της αγοράς (Wohlers report) δείχνει ότι οι τεχνολογίες Π.Κ. ενδέχεται στο μέλλον να κατέχουν ένα μερίδιο της τάξης του 5% της αγοράς του κατασκευαστικού κλάδου παγκοσμίως [4]. Στην ίδια ανάλυση αναφέρεται ότι χρειάστηκαν 20 χρόνια μέχρι η αξία του κλάδου να φτάσει το 1 δις δολάρια και μόλις 5 χρόνια για να φτάσει τα 2 δις δολάρια, ενώ προβλέπεται να φτάσει τα 20 δις μέχρι το 2021. Από αυτό το ποσό, τα 4 δις αναμένεται να ανήκουν στον τομέα των επιτραπέζιων FFF τριδιάστατων εκτυπωτών και συγκεκριμένα, 2.3 δις θα είναι τα κέρδη από τις πωλήσεις εξοπλισμού και 1.7 δις θα είναι η αξία της αγοράς των πρώτων υλών για τη μέθοδο FFF (SmarTech 2016 [51]). Επιπροσθέτως, η ίδια ανάλυση προβλέπει ότι τα θερμοπλαστικά υλικά θα συνεχίσουν να αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό της αγοράς αυτής, που θα εμπλουτίζεται διαρκώς με νέα υλικά για εξειδικευμένες εφαρμογές, που θα προκύψουν από συνεργασίες μεταξύ της βιομηχανίας παραγωγής θερμοπλαστικών και ερευνητικών μονάδων ανάπτυξης νέων υλικών. Επίσης, μεγάλη ώθηση έχει δοθεί στα συστήματα ΠΚ μετάλλου (Metal Additive Manufacturing) με σκοπό την άμεση αξιοποίησή τους σε ιατρικές και αεροδιαστημικές εφαρμογές, στα οποία επενδύουν μεγάλες κατασκευαστικές εταιρίες όπως η General Electric και η Airbus. Τα πιο δημοφιλή συστήματα χρησιμοποιούν τις μεθόδους

SLS και BJ, ενώ η αγορά των μεταλλικών κόνεων ΠΚ αναμένεται να φτάσει τα \$ 1.2 δις μέχρι το 2021 [52].

Number of 3D printing units sold per year



Σχήμα 1.9: Στοιχεία πωλήσεων μονάδων ΠΚ από το 1989 έως το 2015 [4].

Στον Πίνακα 1.2 συνοψίζονται τα δυνατά και αδύνατα σημεία, καθώς και οι ευκαιρίες και οι απειλές που σχετίζονται με την αξιοποίηση των τεχνολογιών ΠΚ στην Ευρώπη. Στην συνέχεια αναλύονται τα βασικά ανταγωνιστικά πλεονεκτήματα της ΠΚ έναντι των συμβατικών μεθόδων παραγωγής [48, 50, 53].

- ✓ **Η κατασκευή αντικειμένων με μεγάλη γεωμετρική πολυπλοκότητα δεν αυξάνει το κόστος παραγωγής.** Στις παραδοσιακές μεθόδους κατασκευής, όσο πιο περίπλοκο είναι το σχήμα ενός αντικειμένου, τόσο πιο πολύ κοστίζει η παραγωγή του. Σε έναν τρισδιάστατο εκτυπωτή η πολυπλοκότητα της μορφής του αντικειμένου είναι σχεδόν ισάξια της απλότητας ως προς τον χρόνο, την δεξιοτεχνία και το κόστος που απαιτούνται για να εκτυπωθεί ένα κομμάτι. Η ιδιότητα αυτή θα επηρεάσει τα παραδοσιακά μοντέλα κοστολόγησης και το κόστος παραγωγής σε κάθε βιομηχανία.
- ✓ **Η ποικιλομορφία των προϊόντων δεν αυξάνει το κόστος παραγωγής.** Κάθε τρισδιάστατος εκτυπωτής μπορεί να φτιάξει μια απεριόριστη ποικιλία σχημάτων. Οι παραδοσιακές μηχανές μορφοποίησης είναι ιδιαίτερα περιοριστικές ως προς τα σχήματα που μπορούν να παράγουν και συχνά απαιτούν ειδικές μετατροπές στον εξοπλισμό για τη μετάβαση από το ένα σχήμα στο άλλο, ή τον

συνδυασμό πολλών μηχανημάτων. Αυτό επηρεάζει τόσο τον σχεδιασμό όσο και την τελική χρηστικότητα των αντικειμένων. Η ευελιξία της τρισδιάστατης εκτύπωσης δίνει πλήρη ελευθερία στην ομάδα σχεδιασμού και ανάπτυξης των προϊόντων και δημιουργεί νέες υπηρεσίες εξατομίκευσης που καλύπτουν τις ανάγκες κάθε πελάτη.

- ✓ **Μειώνονται ή καταργούνται διάφορα στάδια συναρμολόγησης.** Η τρισδιάστατη εκτύπωση μπορεί να δημιουργήσει με μία εκτύπωση λειτουργικά αντικείμενα που αποτελούνται από διάφορα αλληλοσυνδεόμενα (interlocked) μέρη. Η μαζική παραγωγή έχει προσαρμοστεί ώστε να εξυπηρετεί τη γραμμή συναρμολόγησης. Στα εργοστάσια, οι μηχανές παράγουν όμοια εξαρτήματα τα οποία συναρμολογούνται εκατοντάδες χιλιόμετρα μακριά. Όσο πιο πολλά μέρη χρειάζονται για το προϊόν, τόσο πιο απαιτητική και χρονοβόρα είναι η συναρμολόγηση, που αυξάνει εν τέλει και το κόστος. Η τρισδιάστατη εκτύπωση ελαττώνει ή εξαλείφει τη γραμμή συναρμολόγησης, καθώς και το κόστος μεταφοράς, αφού δεν απαιτείται πλέον η μεταφορά των φυσικών αντικειμένων, αλλά μόνο των ψηφιακών αρχείων που τα αναπαριστούν.
- ✓ **Άμεση παράδοση των προϊόντων.** Η κατασκευή και παράδοση των αντικειμένων γίνεται κοντά στο σημείο ζήτησης, σε σύντομο χρονικό διάστημα μετά την παραγγελία. Έτσι, τα προϊόντα είναι άμεσα διαθέσιμα, χωρίς να χρειάζονται μεγάλους χώρους αποθήκευσης και μεταφορά, ενώ εξαλείφεται κι ο επιχειρηματικός κίνδυνος.
- ✓ **Για την κατασκευή αντικειμένων μέσω τρισδιάστατης εκτύπωσης δεν απαιτείται κάποια ιδιαίτερη δεξιοτεχνία.** Οι διάφοροι μηχανικοί και τεχνίτες που ασχολούνται με τις παραδοσιακές μεθόδους κατασκευής χρειάζονται χρόνια μαθητείας και άσκησης για να τελειοποιήσουν τις διάφορες τεχνικές μορφοποίησης και κατεργασίας. Αντίθετα, τα μηχανήματα μαζικής παραγωγής είναι συνήθως αυτοματοποιημένα, αλλά η οποιαδήποτε μετατροπή στη διαδικασία παραγωγής γίνεται, μόνο όταν αυτό είναι τελείως απαραίτητο, από εκπαιδευμένους χειριστές. Ένας τρισδιάστατος εκτυπωτής βρίσκεται κάπου ανάμεσα στις δύο αυτές κατηγορίες, καθώς μετά τον προσδιορισμό των παραμέτρων εκτύπωσης η διαδικασία κατασκευής είναι αυτοματοποιημένη. Συνεπώς, για δεδομένα ψηφιακά σχέδια και παραμέτρους εκτύπωσης, η διαδικασία είναι αυτοματοποιημένη και απαιτεί λίγες γνώσεις από τον χειριστή. Ως αποτέλεσμα, η εκπαίδευση του προσωπικού είναι σύντομη, ενώ μπορούν να αναπτυχθούν νέα

επιχειρηματικά μοντέλα για την κατασκευή αντικειμένων σε απομακρυσμένες περιοχές ή αντίξοες συνθήκες (π.χ. σε περιοχές που έχουν πληγεί από φυσικές καταστροφές) από μη εκπαιδευμένα άτομα.

- ✓ **Ο χώρος που καταλαμβάνουν τα μηχανήματα τρισδιάστατης εκτύπωσης είναι συγκρίσιμος ή και μικρότερος από τον όγκο των αντικειμένων που μπορούν να κατασκευάσουν.** Για παράδειγμα, η διαδικασία της έγχυσης σε καλούπι γίνεται από ένα μηχάνημα πολύ μεγαλύτερο από το αντικείμενο που παράγεται. Αντίθετα, το μεγαλύτερο μέρος του όγκου ενός τρισδιάστατου εκτυπωτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτύπωση, ενώ κεφαλές εκτύπωσης προσδεδεμένες σε ρομποτικούς βραχίονες μπορούν να κατασκευάσουν αντικείμενα πολύ μεγαλύτερα από τον όγκο που καταλαμβάνουν και να μεταφερθούν εύκολα όπου χρειάζονται.
- ✓ **Μικρότερες απώλειες πρώτων υλών.** Λόγω της προσθετικής της φύσης, η τρισδιάστατη εκτύπωση χρησιμοποιεί περίπου όσο υλικό αντιστοιχεί στον όγκο του αντικειμένου, έχοντας 40% μικρότερες απώλειες υλικού σε σχέση με τις διαδικασίες αφαίρεσης υλικού (όπως είναι η κοπή και η διάτρηση) [54]. Αυτό είναι πολύ σημαντικό για υλικά όπως τα μέταλλα, όπου το κόστος του υλικού που αποβάλλεται είναι σημαντικό, αλλά και στα υπόλοιπα υλικά, καθώς η εξοικονόμηση πρώτων υλών και ελάττωση των απορριμμάτων από τις διεργασίες μορφοποίησης έχει σαφώς μικρότερο ενεργειακό και οικολογικό αποτύπωμα.
- ✓ **Δυνατότητα συνδυασμού διαφόρων υλικών κατασκευής.** Ο συνδυασμός διαφορετικών πρώτων υλών σε ένα ενιαίο αντικείμενο εμπεριέχει σημαντικές δυσκολίες για τα υπάρχοντα κατασκευαστικά μηχανήματα, που είναι φτιαγμένα να διαχειρίζονται κάθε υλικό ξεχωριστά. Με την ανάπτυξη των τεχνολογιών εκτύπωσης πολλαπλών υλικών, έχουμε πλέον πρόσβαση σε μια ευρεία γκάμα αναμειγμένων και σύνθετων υλικών με καινούριες, ελεγχόμενες ιδιότητες.
- ✓ **Παραγωγή πιστών αντίγραφων.** Η τρισδιάστατη σάρωση είναι ένας αναπτυσσόμενος κλάδος της τεχνολογίας, με όλο και πιο ακριβή ψηφιακή αναπαράσταση των φυσικών αντικειμένων. Ο συνδυασμός της με τη τρισδιάστατη εκτύπωση θα οδηγήσει στην κατασκευή πιστών αντίγραφων, με πολυάριθμες εφαρμογές στην αντίστροφη μηχανολογία, την αρχαιολογία, την ιατρική κα. Οι τεχνολογίες αυτές δημιουργούν μια γέφυρα μεταξύ του φυσικού και του ψηφιακού κόσμου, με απεριόριστες δυνατότητες αλληλεπίδρασης με τα αντικείμενα που μας περιβάλλουν.

- ✓ **Δυνατότητα ενσωμάτωσης λειτουργικών στοιχείων στο αντικείμενο υπό κατασκευή.** Η στρωματική κατασκευή των τεμαχίων προσφέρει πρόσβαση σε όλον τον όγκο του αντικειμένου κατά τη διάρκεια της κατασκευής κι έτσι μπορούν να ενσωματωθούν στο αντικείμενο διάφορα ηλεκτρονικά κυκλώματα, α-νιχνευτές, μπαταρίες και μηχανισμοί, χωρίς να απαιτείται δεύτερο στάδιο συναρμολόγησης.

Πίνακας 1.2: Ανάλυση SWOT (Strengths, Weaknesses, Opportunities, Threats) της αξιοποίησης των τεχνολογιών προσθετικής κατασκευής στην Ευρώπη [49]

Δυνατά Σημεία	Αδύνατα Σημεία
Αποκέντρωση της παραγωγής και ηλεκτρονική διαχείριση των μελών που αποτελούν την τοπική αλυσίδα εφοδιασμού	Ελλιπής τυποποίηση όλων των σταδίων ΠΚ
Μοναδικά προϊόντα βελτιωμένης τοπολογίας και γεωμετρικής πολυπλοκότητας	Μικρός όγκος παραγωγής που αυξάνουν το κόστος κάθε τεμαχίου
Χρήση πολλαπλών υλικών κατασκευής και ελεγχόμενη διαβάθμιση της σύστασης και της δομής	Η αξιοπιστία και η επαναληψιμότητα των διεργασιών ΠΚ είναι χαμηλή και απαιτείται καλύτερος έλεγχος των διεργασιών ΠΚ σε πραγματικό χρόνο
Μικρές απώλειες πρώτων υλών: το βάρος των πρώτων υλών είναι περίπου ίσο με το βάρος του προϊόντος (Buy-to-Fly ratio ~ 1)	Δεν υπάρχουν προδιαγραφές για τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται
Αειφόρος Παραγωγή	Απαιτείται βελτιστοποίηση της εκάστοτε διεργασίας, μεταβάλλοντας τις τιμές των παραμέτρων κατασκευής για να επιτευχθεί η μέγιστη διαστατική ακρίβεια
Δημιουργία θέσεων εργασίας υψηλής επιστημονικής εξειδίκευσης στην Ευρώπη	Υψηλό κόστος πρώτων υλών
Αξιοποίηση της μεγάλης βάσης γνώσης που κατέχει η Ευρώπη στις τεχνολογίες ΠΚ	Χρειάζεται προσωπικό υψηλής εξειδίκευσης

Ευκαιρίες	Απειλές
Συνδυασμός των τεχνολογιών ΠΚ με τις συμβατικές κατεργασίες για τη δημιουργία υβριδικών συστημάτων παραγωγής	Δεν υπάρχουν πολλοί Κατασκευαστές Πρωτότυπου Εξοπλισμού (Original Equipment Manufacturers) στην Ευρώπη
Ενσωμάτωση των τεχνολογιών ΠΚ στις υπάρχουσες γραμμές παραγωγής	Περιορισμένη γνώση πάνω σε θέματα ΠΚ από τους μηχανικούς
Ανάπτυξη εξειδικευμένων εργαλείων σχεδιασμού	Ολοένα αναπτυσσόμενος τομέας ΠΚ στην Ασία
Παραγωγή προϊόντων από «έξυπνα» υλικά	Λήξη ευρεσιτεχνιών που αφορούν τις τεχνολογίες ΠΚ (κυρίως μετάλλου) που θα ενισχύσει την ανταγωνιστικότητα
Ανακύκλωση των πρώτων υλών ΠΚ και ανάπτυξη νέων υλικών	Ταχύτατες τεχνολογικές εξελίξεις στον τομέα της ΠΚ σε Αμερική και Ασία λόγω καλύτερης χρηματοδότησης
Νέα επιχειρησιακά μοντέλα διάθεσης της τοπικής παραγωγής	
Αξιοποίησης της ΠΚ στον κλάδο των εφαρμογών υψηλής τεχνολογίας	

2 Fused Filament Fabrication

2.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η κατασκευή μέσω της Ελεγχόμενης Εναπόθεσης Νημάτων Υλικού (FFF) βασίζεται στην τήξη της πρώτης ύλης για τη μορφοποίηση και συγκόλληση των νημάτων τήγματος που συντελούν τις στρώσεις του αντικειμένου, καθώς και στη στιγμιαία στερεοποίησή τους μόλις εναποτεθούν, λόγω της ταχείας ψύξης που υφίστανται μόλις εξέρχονται από την κεφαλή εκτύπωσης. Συνεπώς, η μέθοδος είναι συμβατή με θερμοπλαστικά υλικά και κράματα μετάλλων χαμηλού σημείου τήξης, που έχουν την επιθυμητή ρεολογική συμπεριφορά στην κατάσταση τήγματος και στερεοποιούνται καθώς ψύχονται, διατηρώντας ικανοποιητικά το σχήμα που τους έχει δοθεί. Στις επόμενες παραγράφους θα γίνει περιγραφή της λειτουργίας μιας FFF μηχανής εναπόθεσης υλικού, της διαδικασίας που ακολουθείται για την κατασκευή ενός αντικειμένου από ένα τριδιάστατο ψηφιακό μοντέλο, των βασικών παραμέτρων κατασκευής, των υλικών που χρησιμοποιούνται και της ερευνητικής δραστηριότητας που σχετίζεται με διάφορες πτυχές της μεθόδου. Η περιγραφή επικεντρώνεται στους επιτραπέζιους FFF 3D printers, που ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των μηχανημάτων ψηφιακής καθοδήγησης, που αποδίδονται στη διεθνή ορολογία με τον όρο Computer Numerically Controlled Systems (CNC-Systems). Ο αριθμητικός έλεγχος (NC) είναι ένας τύπος ελέγχου στον οποίο χρησιμοποιούνται αριθμητικές τιμές για τον ορισμό της κίνησης των αξόνων, των εργαλείων και των υπόλοιπων συστημάτων λειτουργίας, παρέχοντας τη δυνατότητα στο χειριστή να επικοινωνεί με την εργαλειομηχανή και να την καθοδηγεί μέσω ενός προγράμματος που αποτελείται από μια ακολουθία εντολών που αποτελούνται από γράμματα και αριθμούς (G κώδικας). Ως παράδειγμα θα χρησιμοποιηθεί ο 3D printer Zmorph 2.0S, που διαθέτει το εργαστήριο R-NanoLab.

2.2 Βασικά μέρη ενός FFF τριδιάστατου εκτυπωτή

Ένας FFF τριδιάστατος εκτυπωτής αποτελείται από τέσσερα βασικά μέρη:

- Κύριο Σώμα
- Τράπεζα Εργασίας ή Πλατφόρμα Εκτύπωσης (Print bed)
- Κεφαλή Εκτύπωσης (Print head)
- Ηλεκτρονικό Σύστημα Ελέγχου (Controller Board)

2.2.1 Κύριο Σώμα

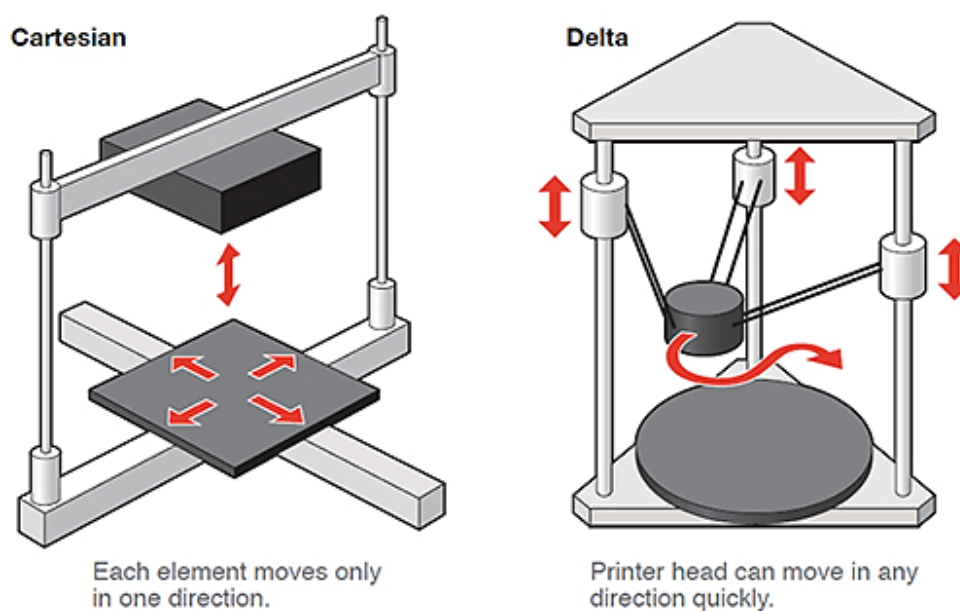
Το κύριο σώμα χρησιμεύει για την στήριξη και προστασία όλων των μηχανικών και ηλεκτρονικών μερών του 3D printer. Αποτελείται συνήθως από μία βάση στήριξης και έναν σκελετό, στον οποίον συνδέονται άξονες, στοιχεία έδρασης και μετάδοσης κίνησης, κινητήρες κτλ. Στις κατασκευές χαμηλού κόστους, ο σκελετός/πλαίσιο κατασκευάζεται από ξύλο ή συνθετικά υλικά, που έχουν ως βασικό πλεονέκτημα την εύκολη κατεργασία και συναρμολόγηση, εντούτοις είναι λιγότερο ανθεκτικά και έχουν μεγαλύτερες ανοχές στις διαστάσεις τους, πράγμα που επηρεάζει τη λειτουργία του συστήματος και την ακρίβεια που μπορεί να επιτευχθεί. Αντιθέτως, οι μεταλλικές κατάσκευές (συνήθως από αλουμίνιο) μπορούν να έχουν πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια και σταθερότητα σε κραδασμούς και προτιμώνται, παρά το μεγαλύτερο κόστος τους. Επίσης, σε αρκετά συστήματα προσαρμόζεται ένα διαφανές κέλυφος (**Εικόνα 2.1**), εσωκλείοντας τον θάλαμο εκτύπωσης. Με τον τρόπο αυτόν, περιορίζονται κατά 35% οι αέριοι ρύποι που εκλύονται λόγω της τήξης των θερμοπλαστικών υλικών. Παράλληλα, δημιουργούνται ισοθερμοκρασιακές συνθήκες εντός του θαλάμου, αποτρέποντας την παραμόρφωση του αντικειμένου λόγω ανομοιόμορφης ψύξης.



Εικόνα 2.1: Παράδειγμα μεταλλικού πλαισίου με κλειστό θάλαμο εκτύπωσης (Zmorph 2.0S). Το κέλυφος από polycarbonate επιτρέπει την οπτική παρατήρηση της εκτύπωσης, ενώ παράλληλα περιορίζει την εκπομπή αέριων ρύπων και δημιουργεί ισοθερμοκρασιακές συνθήκες εντός του θαλάμου.

Υπάρχουν διάφορες διατάξεις για την υλοποίηση της σχετικής κίνησης μεταξύ πλατφόρμας εκτύπωσης και κεφαλής. Μία κατηγορία είναι τα συστήματα καρτεσιανού τύπου (**Σχήμα 2.1**), όπου οι προώσεις της κεφαλής και της τράπεζας είναι γραμμικές και γίνονται ξεχωριστά σε τρεις διευθύνσεις, ανά δύο κάθετες μεταξύ τους (X,Y,Z κινηματικοί άξονες). Η καρτεσιανή διαμόρφωση παρέχει την απαραίτητη ακρίβεια και σταθερότητα σε όλον τον χώρο εργασίας, ο οποίος ορίζεται από ένα νοητό ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο. Βασικό μειονέκτημα της κατασκευής είναι η μειωμένη επιδεξιότητα κίνησης, καθώς κάθε καμπύλη στο επίπεδο εκτύπωσης αποδίδεται ως άθροισμα γραμμικών κινήσεων. Μία δεύτερη κατηγορία είναι οι Delta 3D printers, στους οποίους η κεφαλή εκτύπωσης καθοδηγείται από τρεις βραχίονες που δουλεύουν παράλληλα και

ο χώρος εργασίας είναι ένας νοητός κύλινδρος. Το συγκεκριμένο σύστημα μεταφοράς κίνησης επιτρέπει την γρήγορη κίνησή της κεφαλής στο επίπεδο εκτύπωσης και την συνεχόμενη και ομαλή μεταβολή της επιτάχυνσής της, απαιτεί όμως πολύ συχνή βαθμονόμηση των αξόνων, καθώς είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο ως προς διαταραχές και μικρές αποκλίσεις στους συνδέσμους και στις αρθρώσεις των βραχιόνων, μειώνοντας την επαναληψιμότητα της κίνησης (ιδιαίτερα κοντά στα όρια του χώρου εργασίας) και αυξάνοντας την πιθανότητα σύγκρουσης του ακροφυσίου με το αντικείμενο υπό κατασκευή [55].

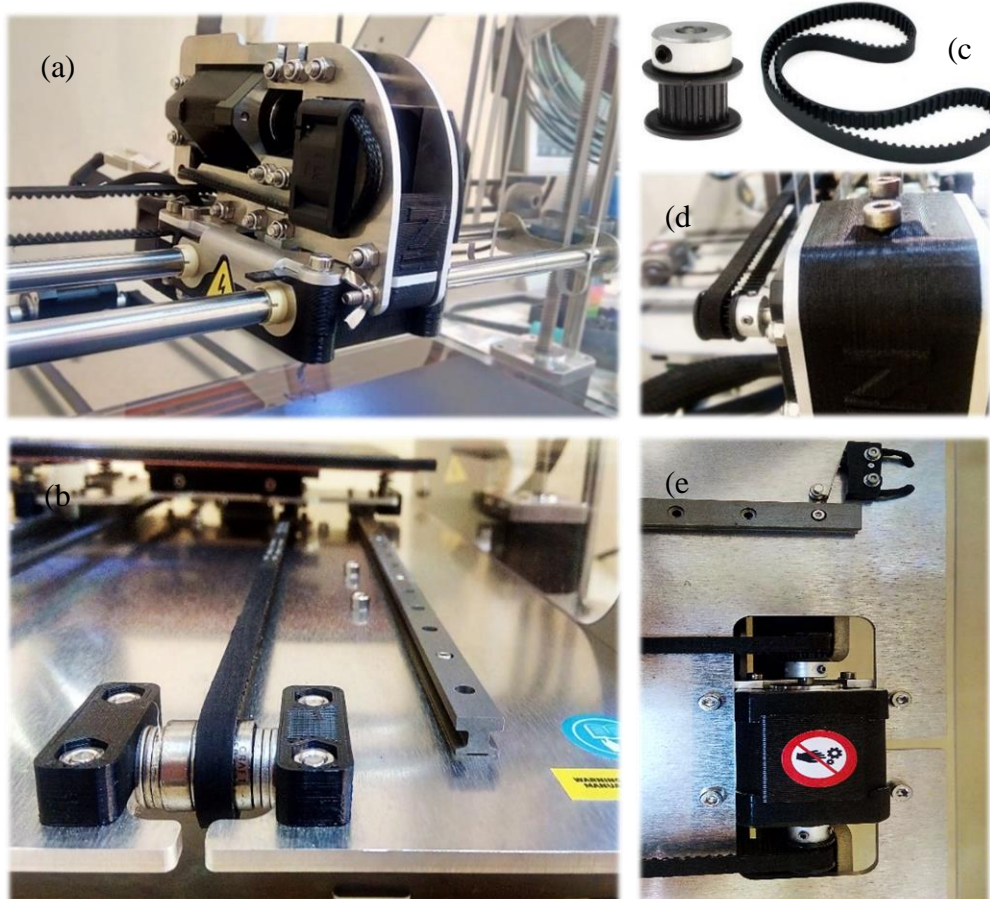


Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης καρτεσιανών και delta FFF τριδιάστατων εκτυπωτών.

Λόγω σύμβασης, το επίπεδο της πλατφόρμας εκτύπωσης ορίζεται ως το XY επίπεδο, ενώ η θετική φορά του άξονα Z είναι κατά τη φορά αύξησης του ύψους του αντικειμένου που κατασκευάζεται. Η έννοια 'άξονας' χρησιμοποιείται τόσο με την κινηματική της σημασία, όσο και σαν σύστημα μετάδοσης κίνησης και ισχύος. Η σχετική κίνηση μεταξύ κεφαλής και πλατφόρμας πραγματοποιείται συνήθως με τους εξής τρόπους:

- Η κεφαλή κινείται κατά μήκος του άξονα X και προς τη θετική φορά του Z και η πλατφόρμα εκτύπωσης κατά μήκος του Y (Cartesian XZ Head).
- Η κεφαλή κινείται ξεχωριστά κατά μήκος του X και του Y άξονα και η πλατφόρμα προς την αρνητική φορά του Z (Cartesian XY Head).
- Στους Delta 3D printers, η πλατφόρμα εκτύπωσης είναι σταθερή και η κεφαλή κινείται ελεύθερα στο XY επίπεδο και ξεχωριστά κατά μήκος του Z άξονα.

Θεωρώντας για παράδειγμα την πρώτη περίπτωση (Cartesian XZ Head), το εργαλειοφορείο στο οποίο εδράζεται η κεφαλή εκτύπωσης κινείται αμφίδρομα κατά μήκος του X άξονα μέσω γραμμικών ρουλεμάν πάνω σε άξονες/οδηγούς κυκλικής διατομής από ανοξείδωτο ατσάλι (**Εικόνα 2.2a**). Παρόμοια κινηματική έχει και η πλατφόρμα εκτύπωσης κατά τον Y άξονα, όπου χρησιμοποιούνται στρογγυλές ή τετράγωνες ράγες. Το πλεονέκτημα των τετράγωνων ραγών (**Εικόνα 2.2b**) είναι ότι μπορούν να συνδεθούν απευθείας στη βάση στήριξης μέσω κοχλιών, ώστε να μη δέχονται μεγάλα καμπτικά φορτία, ενώ παράλληλα να αποσβένονται πιο γρήγορα οι κραδασμοί λόγω της αδρανειακής απόκρισης της πλατφόρμας στις συνεχείς μεταβολές της επιτάχυνσής της.



Εικόνα 2.2: (a) Γραμμική κίνηση της κεφαλής εκτύπωσης κατά μήκος του X άξονα. (b) Γραμμική κίνηση της πλατφόρμας εκτύπωσης κατά μήκος του Y άξονα. (c,d,e) Συστήματα τροχαλίας-ιμάντα χρονισμού για τη μετάδοση της κίνησης από τους βηματικούς κινητήρες.

Στα περισσότερα συστήματα (αρχιτεκτονικής RepRap Prusa i3), η κινηματική αλυσίδα αποτελείται από ένα σύνολο στερεών γραμμικών συνδέσμων που συνδέονται ανά δύο με πρισματικές αρθρώσεις.

Τα άκρα του άξονα X συνδέονται σε δύο κατακόρυφους άξονες (πλαίσιο Gantry, σχήματος Π), επιτρέποντας την κίνηση της κεφαλής κατά τον X άξονα σε διακριτές αποστάσεις από την επιφάνεια εκτύπωσης, που επιτυγχάνονται μέσω της παράλληλης μετατόπισης ολόκληρου του X άξονα κατά μήκος του Z. Η κίνηση της πλατφόρμας εκτύπωσης κατά τον Y άξονα συμπληρώνει τους 3 βαθμούς ελευθερίας που απαιτούνται (κατ' ελάχιστο) για την προσθετική κατασκευή ενός τριδιάστατου αντικειμένου. Κάθε άξονας βαθμονομείται με έναν τερματικό διακόπτη που τοποθετείται στο ένα του άκρο και ορίζει το σημείο μηδέν των απόλυτων συντεταγμένων (Εικόνα 2.2ε). Ο διακόπτης ενεργοποιείται κάθε φορά που έρχεται σε επαφή με τα κινούμενα μέρη και συνδέεται με το σύστημα ελέγχου του 3D printer, στέλνοντας σήμα για τη διακοπή της κίνησης.



Εικόνα 2.3: Δεξιά πρισματική άρθρωση μεταξύ X και Z άξονα και σύστημα γραμμικής οδήγησης Z άξονα με κινούμενο κοχλία.

Για την κίνηση κατά μήκος των αξόνων χρησιμοποιούνται βηματικοί κινητήρες σε συνδυασμό με τροχαλίες, μάντες χρονισμού, κοχλίες κινήσεως και περικόχλια. Πιο συγκεκριμένα, η μετάδοση της κίνησης στον X/Y άξονα γίνεται μέσω μίας τροχαλίας που προσδένεται στον δρομέα του κινητήρα κι ενός ελαστικού μάντα χρονισμού που μετατρέπει την περιστροφική κίνηση σε γραμμική κίνηση του εργαλειοφορείου ή της πλατφόρμας. Δεδομένου ότι η πλατφόρμα εκτύπωσης έχει μεγαλύτερη αδράνεια από την κεφαλή, σε ορισμένα συστήματα χρησιμοποιούνται κινητήρες στους οποίους μπορούν να προσδεθούν δύο τροχαλίες και μάντες (Εικόνα 2.2ε), που προσδίδουν μεγαλύτερη σταθερότητα και εξισορρόπηση των ροπών. Σε κάθε περίπτωση, η κίνησή της είναι πιο αργή και επηρεάζει τη συνολική ταχύτητα και ποιότητα της εκτύπωσης. Τα συστήματα μάντα-τροχαλίας χρησιμοποιούνται για τη μετάδοση κίνησης στο XY επίπεδο, όπου η κεφαλή πρέπει να κινείται με μεγάλες ταχύτητες, για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και μικρότερη ακρίβεια. Αντίθετα, η κίνηση στον Z άξονα δε χρειάζεται να είναι γρήγορη, πρέπει όμως να είναι ιδιαίτερα ακριβής (0,05 mm). Για τον λόγο αυτόν, χρησιμοποιούνται κοχλίες κινήσεως με τραπεζοειδές σπείρωμα (ανοξειδωτες ντίτζες), οι οποίοι συνδέονται με ελαστικούς συνδέσμους (κομπλέρ) στον άξονα περιστροφής του κινητήρα. Παράλληλα στους κινούμενους κοχλίες τοποθετούνται ανοξειδωτοι ά-

ξονες κυκλικής διατομής που οδηγούν την κίνηση στον άξονα Z (**Εικόνα 2.3**). Το μέγεθος του φορτίου που μπορεί να μετακινήσει το περικόχλιο καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο στήριξης του κοχλίου, του οποίου το ένα άκρο είναι συνήθως πακτωμένο, ενώ το άλλο υποστηρίζεται. Το πακτωμένο άκρο τοποθετείται είτε στη βάση της μηχανής, όπου ο κοχλίας υπόκειται κυρίως σε θλιπτικά και καμπτικά φορτία λόγω του βάρους του X άξονα, είτε στο πάνω μέρος του πλαισίου, όπου του ασκούνται κυρίως εφελκυστικές τάσεις. Ακόμα και πολύ μικρές παραμορφώσεις λόγω κάμψης μπορούν να έχουν μεγάλη επίδραση στην ακρίβεια και επαναληψιμότητα της κίνησης στον Z άξονα, ιδιαίτερα όσο αυξάνει το ύψος του αντικειμένου, συνεπώς στα πιο πρόσφατα μοντέλα προτιμάται η δεύτερη διαμόρφωση. Επίσης, οι τριβές που αναπτύσσονται μεταξύ κοχλίου και περικόχλιου δεν επιτρέπουν τη συνεχή λειτουργία και τις υψηλές ταχύτητες κίνησης στον Z άξονα. Συνολικά, η απόδοση των FFF εκτυπωτών επηρεάζεται σημαντικά από τα υλικά και τις προδιαγραφές του σκελετού και των συστημάτων κίνησης, τα οποία επηρεάζουν με τη σειρά τους το κόστος της κατασκευής.

Τα πιο δημοφιλή κινητήρια στοιχεία δράσης στους επιτραπέζιους FFF 3D printers είναι οι υβριδικοί βηματικοί κινητήρες 200 ή 400 βημάτων, λόγω του χαμηλού τους κόστους και της δυνατότητας χειρισμού τους από προγραμματιζόμενους μικροελεγκτές, για τον απλό, ανοιχτού βρόγχου έλεγχο των συστημάτων κίνησης και τροφοδοσίας του 3D printer. Παρέχουν τον απλούστερο τρόπο μετατροπής μιας ακολουθίας ηλεκτρικών παλμών σε ανάλογη γωνιακή μετατόπιση του άξονα του κινητήρα, η οποία μεταδίδεται μέσω των στοιχείων μετάδοσης κίνησης στις πρισματικές



Εικόνα 2.4: Υβριδικός βηματικός κινητήρας 200 βημάτων NEMA 17, μέγιστης στατικής ροπής 45Ncm.

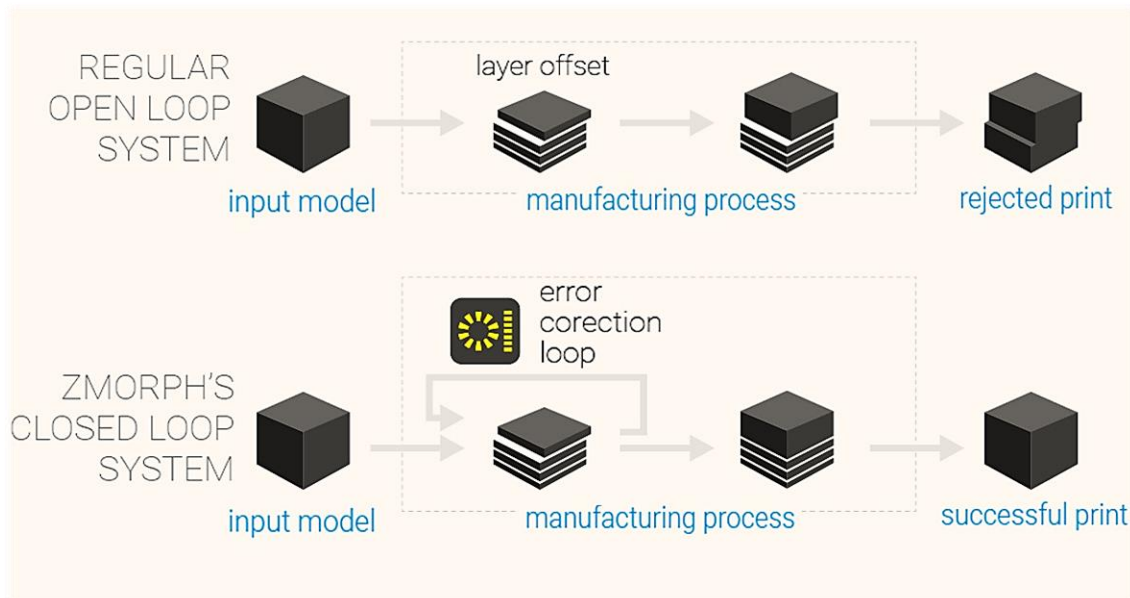
αρθρώσεις των αξόνων του εκτυπωτή. Αποτελούνται από ένα σταθερό (στάτης) και ένα περιστρεφόμενο μέρος (δρομέας), που φέρουν κατάλληλη οδόντωση από μαλακό σίδηρο. Ένας μόνιμος μαγνήτης είναι ενσωματωμένος στον δρομέα, ο οποίος έχει δύο οδοντωτούς τροχούς στους πόλους του, ενώ ο στάτης τους κινητήρα διαθέτει οκτώ πηνία (πόλους) που συνδέονται για να σχηματίσουν δύο φάσεις (τυλίγματα) στον στάτη, έχοντας προς τη μεριά του δρομέα την αντίστοιχη οδόντωση (συνήθως 5 δόντια/πόλο). Η περιστροφή της ατράκτου επιτυγχάνεται μέσω της μαγνητικής ευθυγράμμισης των δοντιών του στάτη και του δρομέα, που ρυθμίζεται μέσω διαδοχικών σημάτων διέγερσης/αποδιέγερσης των πηνίων. Ένα κύκλωμα διπολικής οδήγησης συνδέεται με τον μικροελεγκτή του 3D printer, μεταφράζοντας τα ψηφιακά σήματα ελέγχου σε ρεύματα

που διαρρέουν τα πηνία. Η περιστροφή γίνεται δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα κατά μια σταθερή γωνία (συνήθως $1,8^\circ$ ή $0,9^\circ$ στη διέγερση πλήρους βήματος) για κάθε παλμό, ενώ ως έξοδος λαμβάνεται η γωνιακή θέση της ατράκτου. Λόγω του βηματικού χαρακτήρα της κίνησης, η περιστροφή δεν είναι τελείως ομαλή και αυτό μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα της επιφάνειας του παραγόμενου αντικειμένου. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, πολλά κυκλώματα οδήγησης έχουν τη δυνατότητα να παράγουν ρεύματα μερικής διέγερσης των φάσεων κι έτσι ένα πλήρες βήμα μπορεί να διαιρεθεί σε μικρότερα (microstepping), επιτρέποντας την περιστροφή κατά το $1/8$, $1/16$ ή $1/32$ της γωνίας πλήρους βήματος. Με τον τρόπο αυτόν εξαλείφονται διάφορα φαινόμενα συντονισμού και η περιστροφή γίνεται πιο ομαλή στις χαμηλότερες ταχύτητες. Εντούτοις, ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι ότι όσο μικρότερη γίνεται η γωνία των μικρο-βημάτων τόσο μειώνεται η ροπή στρέψης που μπορεί να αναπτύξει ο κινητήρας [56, 57].

Στα συστήματα ανοιχτού βρόχου η έξοδος δεν έχει καμία επίδραση στο σήμα εισόδου, δεν υπάρχει δηλαδή βρόχος ανάδρασης ή ανατροφοδότησης για τον αυτόματο έλεγχο της κίνησης της κεφαλής και της πλατφόρμας εκτύπωσης. Συνεπώς, η ακρίβεια θέσης εξαρτάται αποκλειστικά από την ικανότητα του κινητήρα να προχωράει κατά τον ακριβή αριθμό βημάτων σύμφωνα με το πλήθος παλμών που δέχεται στην είσοδό του. Στα συστήματα τύπου Prusa i3, χρησιμοποιούνται 4 βηματικοί κινητήρες για τις κινήσεις των αξόνων του 3D printer (1 για τον X, 1 για τον Y και 2 για τον Z άξονα) και ένας ή δύο βηματικοί κινητήρες στο σύστημα τροφοδοσίας υλικού στην κεφαλή εκτύπωσης. Τόσο οι μετατοπίσεις των αξόνων, όσο και η τροφοδοσία υλικού πρέπει να είναι ανεξάρτητες από τα φορτία αντίδρασης, που είναι οι δυνάμεις τριβής και οι αδρανειακές δυνάμεις. Αν η παλμοδότηση γίνεται σε πολύ γρήγορο ρυθμό ή αν παρουσιαστούν εμπόδια στην πορεία των κινούμενων μερών, ο δρομέας δεν μπορεί να κινηθεί στις νέες επιθυμητές θέσεις, προκαλώντας σημαντική απόκλιση μεταξύ της πραγματικής θέσης του φορτίου και της θέσης που ορίζει ο μικροελεγκτής. Αυτό εισάγει σημαντικά σφάλματα στη διαδικασία της εναπόθεσης του υλικού και μπορεί να οδηγήσει σε ελαττωματικά αντικείμενα (rejected prints). Για τον λόγο αυτόν, στους 3D printers ανοιχτού βρόχου απαιτείται προσεκτική βαθμονόμηση των αξόνων, οριζοντίωση της πλατφόρμας εκτύπωσης, εξασφάλιση της ομαλής πρόσβασης του νήματος στην κεφαλή εκτύπωσης και συχνή επιτήρηση κατά τη διάρκεια λειτουργίας, για τη διόρθωση σφαλμάτων που μπορεί να προκύψουν από συγκρούσεις του ακροφυσίου με το αντικείμενο υπό κατασκευή ή παρεμπόδιση του νήματος κατά την είσοδό του στην κεφαλή.

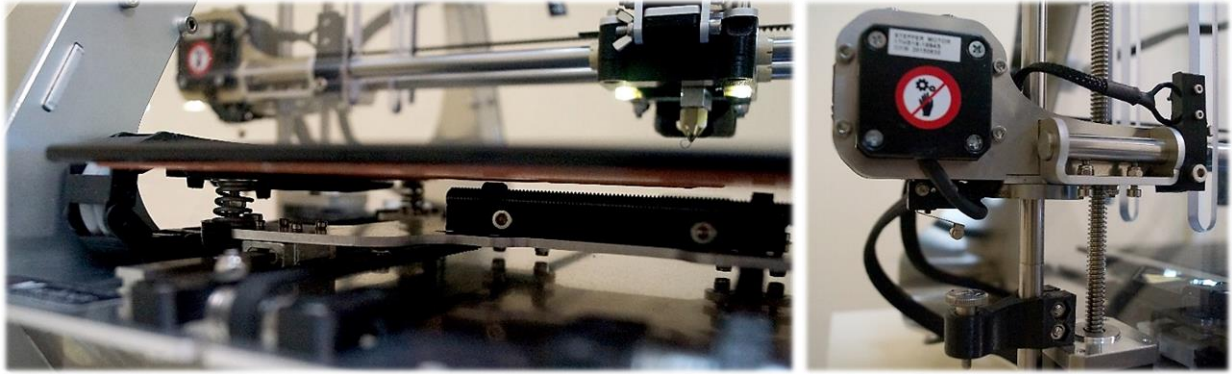
Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, αναπτύσσονται διάφορα συστήματα ελέγχου κλειστού βρόχου (Σχήμα 2.2) με δυνατότητα διόρθωσης των σφαλμάτων κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης.

2.2.2 Πλατφόρμα Εκτύπωσης



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας συστήματος ελέγχου κλειστού βρόχου με δυνατότητα διόρθωσης σφαλμάτων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης.

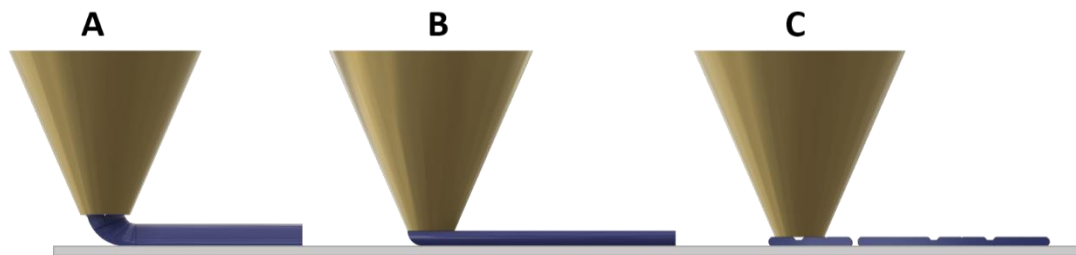
Η πλατφόρμα εκτύπωσης είναι μία ορθογώνια ή κυκλική επίπεδη επιφάνεια, πάνω στην οποία γίνεται η εναπόθεση του υλικού. Στην πιο διαδεδομένη εκδοχή της για desktop 3D printers, αποτελείται από ένα τζάμι (συνήθως από γυαλί βορίου υψηλής σκληρότητας) ή ένα φύλλο αλουμινίου, πάχους 3-5 mm, το οποίο προσαρμόζεται μέσω τριών κοχλιών σε μία βάση με δυνατότητα αμφίδρομης κίνησης στον Y άξονα (για τα Cartesian XZ Head συστήματα). Περιστρέφοντας τους κοχλίες επιτυγχάνεται η ακριβής οριζοντίωση της πλατφόρμας εκτύπωσης, που είναι ουσιαστικής σημασίας για την ομοιόμορφη πρόσφυση της πρώτης στρώσης υλικού και την επιτυχή εναπόθεση των επόμενων. Ο έλεγχος της οριζοντίωσης γίνεται μετρώντας την απόσταση μεταξύ του ακροφυσίου της κεφαλής και της πλατφόρμας σε τουλάχιστον τρία (μη συνευθειακά) σημεία του XY επιπέδου. Η μέτρηση της απόστασης μπορεί να γίνει είτε από τον χειριστή, τοποθετώντας λεπτά φύλλα γνωστού πάχους μεταξύ ακροφυσίου και πλατφόρμας (για παράδειγμα ένα σύνθετο φύλλο χαρτί A4 έχει πάχος περίπου 100μm), είτε αυτόματα μέσω αισθητήρων που τοποθετούνται κοντά στο ακροφύσιο. Ο πιο διαδεδομένος τύπος αισθητήρα είναι αυτός του αισθητήρα επαφής (touch probe).



Εικόνα 2.5: Αριστερά: Αριστερός κοχλίας σύνδεσης της πλατφόρμας εκτύπωσης στο εργαλειοφορείο, ο οποίος εξασφαλίζει τη σταθερότητα της πλατφόρμας, σε συνδυασμό με το ελικοειδές ελατήριο που τον περιβάλλει. Περιστρέφοντας τους τρεις κοχλίες επιτυγχάνεται η οριζοντίωση της πλατφόρμας. Δεξιά: Κοχλίας ενεργοποίησης του τερματικού διακόπτη του Z άξονα για τη ρύθμιση της απόστασης του ακροφυσίου από την επιφάνεια εκτύπωσης.

Ο συγκεκριμένος αισθητήρας διαθέτει μία ακίδα (tip) καθώς και έναν μηχανισμό ενεργοποίησης (trigger mechanism) για την αναγνώριση της επαφής με την πλατφόρμα εκτύπωσης. Μόλις η ακίδα έρθει σε επαφή με την πλατφόρμα, ενεργοποιείται ο σχετικός μηχανισμός λήψης της μέτρησης, που μπορεί να είναι διάφορων τύπων. Για παράδειγμα, μπορεί να αποτελείται από έναν διακόπτη με ηλεκτρικές επαφές υψηλής ευαισθησίας, που μεταδίδουν ηλεκτρικό σήμα όταν η ακίδα μετακινηθεί από την ουδέτερη θέση της. Άλλου τύπου μηχανισμοί διαθέτουν πιεζοηλεκτρικούς αισθητήρες που παράγουν ηλεκτρικό σήμα με βάση τις τάσεις και το θλιπτικό φορτίο που υφίσταται η ακίδα ή, στην περίπτωση που η πλατφόρμα εκτύπωσης είναι μεταλλική, χρησιμοποιούνται διακόπτες που ενεργοποιούνται μόλις δημιουργηθεί ηλεκτρική επαφή μεταξύ της ακίδας και της μεταλλικής επιφάνειας. Τα δεδομένα που συλλέγονται από τους αισθητήρες αναλύονται από το εκάστοτε λογισμικό ελέγχου του 3D printer, το οποίο είτε τροποποιεί την πρώτη στρώση και την κλίση του αντικειμένου, είτε υπολογίζει τις γωνίες περιστροφής των κοχλιών που πρέπει να εφαρμόσει ο χρήστης για να οριζωντωθεί η πλατφόρμα.

Μετά την οριζοντίωση της πλατφόρμας, ακολουθεί η ακριβής προσαρμογή του ύψους του ακροφυσίου από την επιφάνεια εκτύπωσης. Η προσαρμογή αυτή γίνεται περιστρέφοντας τον κοχλία που ενεργοποιεί τον τερματικό διακόπτη του Z άξονα (Z endstop - **Εικόνα 2.5**). Η απόσταση του ακροφυσίου πρέπει να είναι ελαφρώς μικρότερη από το πάχος της πρώτης στρώσης του αντικειμένου, έτσι ώστε να αυξάνεται η επιφάνεια επαφής των νημάτων τήγματος που εναποτίθενται με την επιφάνεια εκτύπωσης, εξασφαλίζοντας τη σωστή πρόσφυση του πολυμερούς. Παρόλα αυτά, αν το ακροφύσιο



Σχήμα 2.3: Η απόσταση του ακροφυσίου από την επιφάνεια εκτύπωσης είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την επιτυχή κατασκευή και διαστατική ακρίβεια του αντικειμένου. Στην περίπτωση A το ακροφύσιο βρίσκεται σε μεγαλύτερο ύψος από το προγραμματισμένο ύψος της πρώτης στρώσης υλικού που έχει οριστεί στο πρόγραμμα CAM. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ασθενή πρόσφυση της πρώτης στρώσης υλικού, η οποία καθώς ψύχεται συστέλλεται ανομοιόμορφα. Οι υπερκείμενες στρώσεις δεν έχουν σημεία συγκόλλησης στα σημεία υποχώρησης της αρχικής στρώσης και συρρικνώνονται εξίσου ανομοιόμορφα. Η διαταραχή αυτή διαδίδεται στις επόμενες στρώσεις προκαλώντας τη στρέβλωση του αντικειμένου (warping). Η περίπτωση B είναι ιδανική, ενώ στην περίπτωση C παρεμποδίζεται η εξώθηση του υλικού από το ακροφύσιο, υλικό συσσωρεύεται δεξιά και αριστερά της πορείας του ακροφυσίου και η απομάκρυνση του αντικειμένου από την πλατφόρμα εκτύπωσης γίνεται δύσκολη.

πλησιάζει υπερβολικά στην επιφάνεια εκτύπωσης παρεμποδίζεται η εξώθηση του υλικού (Σχήμα 2.3), ενώ γίνεται πιο δύσκολη και η απομάκρυνση του αντικειμένου μετά το τέλος της εκτύπωσης.

Για τη θέρμανση της επιφάνειας εκτύπωσης, τοποθετείται στο κάτω μέρος της ένα άκαμπτο (PCB) ή εύκαμπτο (σιλικόνης ή karton) υπόστρωμα πάνω στο οποίο είναι τυπωμένο ένα συνεχές αγωγίμο μονοπάτι χαλκού σε μαιανδρικό μοτίβο, για τη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε θερμική. Η ηλεκτρική αντίσταση αυτή τροφοδοτείται με ρεύμα και η θερμοκρασία της ελέγχεται μέσω ενός αισθητήρα θερμοκρασίας ο οποίος είναι τοποθετημένος στο κέντρο του υποστρώματος. Η θερμοκρασία της πλατφόρμας ρυθμίζεται κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του πολυμερούς που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, διευκολύνοντας την πρόσφυση με την επιφάνεια εκτύπωσης, τη συγκόλληση μεταξύ των νημάτων και αποτρέποντας την ανάπτυξη μεγάλων θερμοκρασιακών βαθμίδων στον όγκο του αντικειμένου, η οποία συνοδεύεται από θερμικές τάσεις που συσσωρεύονται καθώς η θερμοκρασία του πολυμερούς μεταβαίνει μεταξύ της T_g και της θερμοκρασίας δωματίου [55]. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία εκτύπωσης του πολυμερούς, τόσο πιο απαραίτητη γίνεται η χρήση θερμαινόμενης πλατφόρμας και κλειστού θαλάμου εκτύπωσης, σε συνδυασμό με τον συντελεστή θερμικής διαστολής του υλικού για το δεδομένο θερμοκρασιακό εύρος. Συνεπώς, η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να φτάσει η επιφάνεια εκτύπωσης και οι ισοθερμοκρασιακές συνθήκες που δημιουργούνται σε συστήματα κλειστού θαλάμου παίζουν σημαντικό ρόλο στα θερμοπλαστικά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά κατασκευής, ιδιαίτερα στην περίπτωση των προηγμένων θερμοπλαστικών (π.χ. PA, PEKK, PEEK, PEI, PC) που έχουν υψηλές θερμοκρασίες T_g . Για περαιτέρω

βελτίωση της πρόσφυσης της πρώτης στρώσης του υλικού προσαρμόζονται πάνω στην πλατφόρμα εκτύπωσης ειδικές επιφάνειες και κολλητικές ταινίες, ή γίνεται κάλυψη με αραιά διαλύματα του υλικού κατασκευής σε διάφορους οργανικούς διαλύτες (π.χ. ABS σε ακετόνη) καθώς και με κόλλες σε μορφή stick ή spray. Συνήθεις συνδυασμοί είναι η μπλε χαρτοταινία μασκαρίσματος για εκτύπωση με PLA, η ταινία karton για το ABS, υδατοδιαλυτές κόλλες πολυ(βινυλικής αλκοόλης), διάφορες εμπορικά διαθέσιμες ανάλωσιμες επιφάνειες αυξημένης τραχύτητας (π.χ. BuildTak™, FilaOne™, COROPad™) και εύκαμπτες αποσπώμενες επιφάνειες (PRINTinZ Plate™) και κόλλες των οποίων η συγκολλητική δράση ενεργοποιείται σε θερμοκρασίες άνω των 60 °C (Dimafix™). Σε κάθε περίπτωση, η απομάκρυνση οποιουδήποτε βελτιωτικού πρόσφυσης επιλεγθεί δεν πρέπει να αφήνει υπολείμματα πάνω στην πλατφόρμα εκτύπωσης και να περιέχει ουσίες που εκλύουν βλαβερά προϊόντα θερμικής αποικοδόμησης στις θερμοκρασίες λειτουργίας του 3D printer.

2.2.3 Κεφαλή Εκτύπωσης

Η κεφαλή εκτύπωσης (print head) εδράζεται πάνω σε εργαλειοφορείο με δυνατότητα αμφίδρομης κίνησης κατά μήκος του X άξονα, μέσω γραμμικών ρουλεμάν πάνω σε άξονες/οδηγούς κυκλικής διατομής. Αποτελείται από το σύστημα τροφοδοσίας του υλικού (που αναφέρεται και ως σύστημα εξώθησης - extruder¹), τον θάλαμο τήξης και το ακροφύσιο (hot end), καθώς και το σύστημα ψύξης. Το σύστημα τροφοδοσίας αποτελείται από έναν βηματικό κινητήρα, ή δύο βηματικούς κινητήρες στην περίπτωση των κεφαλών που υποστηρίζουν δύο διαφορετικά νήματα υλικών, στην άτρακτο του οποίου συνδέεται ένας πλανητικός μειωτήρας στροφών (ή άλλες διατάξεις γραναζιών). Στην έξοδο του μειωτήρα προσαρμόζεται μία τροχαλία ή ένας κοχλίας που φέρει ειδική οδόντωση περιμετρικά (hobbed) σε συνδυασμό με ένα μονόσφαιρο ρουλεμάν (idler bearing) που τοποθετείται μετωπικά ως προς την οδόντωση. Ο μηχανισμός αυτός είναι σχεδιασμένος να λειτουργεί σαν αρπάγη όταν εισάγεται το υλικό κατεργασίας, ωθώντας το προς τον θάλαμο τήξης. Οι πρώτες ύλες υπόκεινται σε μία πρωτεύουσα φάση μορφοποίησης, καθώς ο μηχανισμός είναι συμβατός με συμπαγές καλώδιο κυκλικής

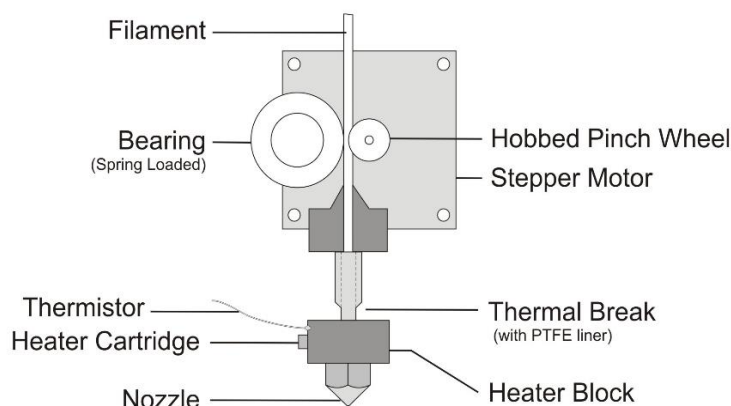
¹ Η χρήση του αγγλικού όρου 'extruder' από τους κατασκευαστές είναι αρκετά συνήθης και στην παρούσα εργασία μεταφράζεται ως σύστημα εξώθησης, για να μην συγχέεται με τα συστήματα εκβολής που χρησιμοποιούνται για τη μορφοποίηση των πολυμερών.

διατομής (νήμα²) και καθορισμένης διαμέτρου (συνήθως 1.75 ή 3 mm), το οποίο παγιδεύεται μεταξύ της οδόντωσης και του ρουλεμάν και ωθείται προς τα κάτω. Το νήμα διέρχεται διαμέσου ενός κυλινδρικού μεταλλικού αγωγού, ο οποίος καταλήγει σε ένα μπλοκ αλουμινίου (liquefier) με ειδικά διαμορφωμένες θέσεις για την κεραμική αντίσταση και την κοχλιωτή σύνδεση του μεταλλικού ακροφυσίου, από όπου εξέρχεται το τήγμα του υλικού. Το ίδιο το υλικό κατεργασίας έχει παράλληλα και τον ρόλο του εμβόλου, καθώς συμπιέζεται μεταξύ του συστήματος τροφοδοσίας και του θαλάμου τήξης, ασκώντας την απαραίτητη πίεση για να γίνει η εξώθηση του τήγματος από το ακροφύσιο. Συνεπώς είναι πολύ σημαντικό η τήξη του υλικού να γίνει στον θάλαμο τήξης στο πάνω μέρος του ακροφυσίου και όχι νωρίτερα. Για τον λόγο αυτό αλλά και για την προστασία της κεφαλής, χρησιμοποιείται μονωτική ταινία (karton), μονωτικοί σύνδεσμοι από PTFE και ανεμιστήρες, τα οποία τοποθετούνται έτσι ώστε να μπορεί η κεφαλή να φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία χωρίς διαρροές θερμότητας (heat creep) προς το σύστημα τροφοδοσίας, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν πρόωρη τήξη του νήματος και μπλοκάρισμα της τροφοδοσίας. Οι θάλαμοι τήξης που έχουν πλαστικά μέρη μπορούν να φτάσουν περίπου μέχρι τους 250°C (όπου το PTFE εκλύει τοξικές αναθυμιάσεις και το θερμίστορ μπορεί να καταστραφεί), ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται ειδικές κεφαλές με μεταλλικούς απαγωγούς θερμότητας (metal hot ends).

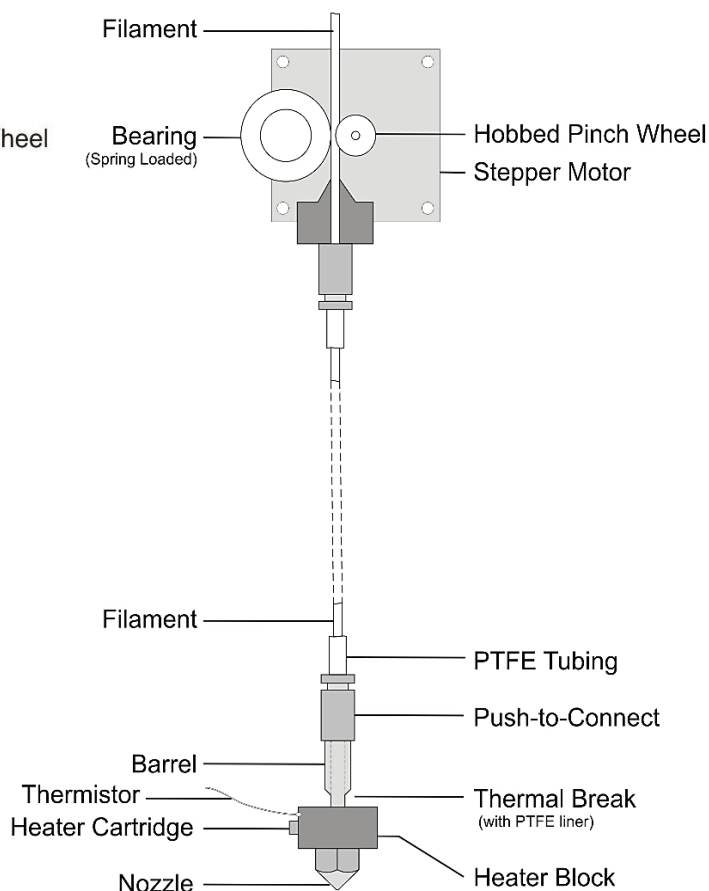
Μία βασική κατηγοριοποίηση των κεφαλών εκτύπωσης είναι με βάση τη θέση του συστήματος τροφοδοσίας. Στις κεφαλές άμεσης τροφοδοσίας (direct extruder) το σύστημα τροφοδοσίας είναι άμεσα συνδεδεμένο στο θερμαινόμενο άκρο και κινείται μαζί με το εργαλειοφορείο. Στις κεφαλές έμμεσης τροφοδοσίας (bowden extruder), ένας σωλήνας PTFE μεσολαβεί μεταξύ του θερμαινόμενου άκρου και του συστήματος τροφοδοσίας, το οποίο τοποθετείται σε σταθερή βάση εκτός του χώρου εργασίας (**Σχήμα 2.4**). Σημαντικό πλεονέκτημα των bowden κεφαλών είναι η ευελιξία και η ακρίβεια που αποκτά η κεφαλή λόγω της αφαίρεσης του βάρους του συστήματος τροφοδοσίας, με δυνατότητα αύξησης της ταχύτητας εκτύπωσης. Εντούτοις, τα συστήματα άμεσης τροφοδοσίας υπερτερούν ως προς τον έλεγχο της ογκομετρικής παροχής του υλικού που εξωθείται, απαιτούν μικρότερη ροπή από τον βηματικό κινητήρα και διαχειρίζονται καλύτερα τα ελαστικά νήματα εκτύπωσης σε σχέση με τα Bowden συστήματα.

² Το νήμα του υλικού κατεργασίας (διάμετρου 1.75 ή 3 mm) δεν πρέπει να συγχέεται με τα λεπτά νήματα/ίνες που εναποτίθενται από το ακροφύσιο (διάμετρου 200 – 500 μm) και χρησιμοποιούνται στην κατασκευή του αντικειμένου.

Direct Extruder



Bowden Extruder



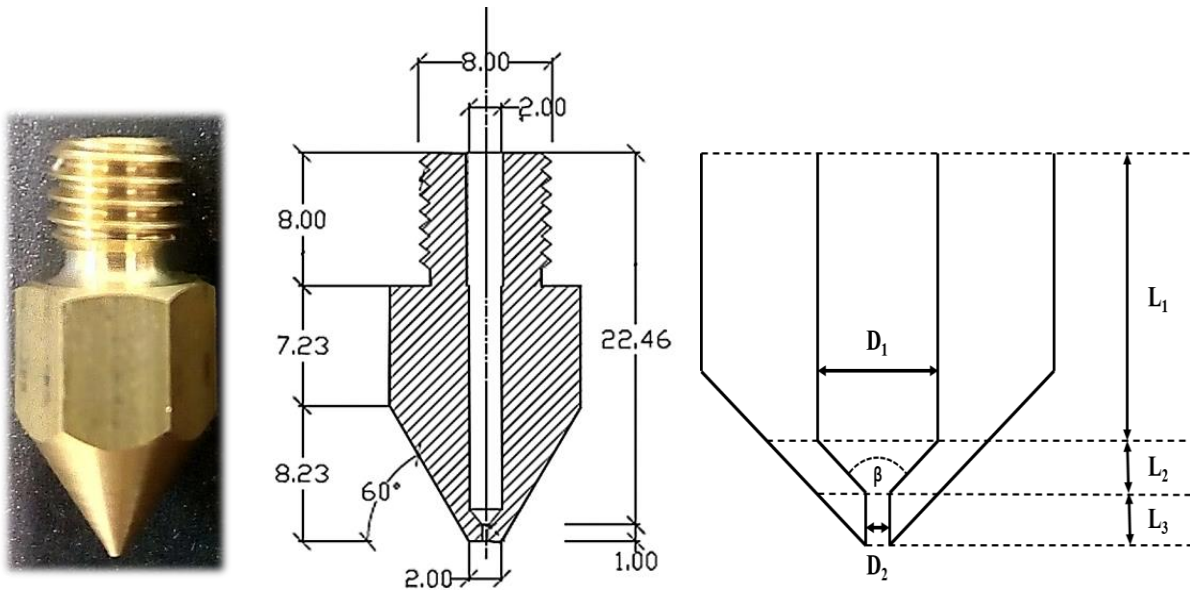
Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας των κεφαλών εκτύπωσης άμεσης (*direct extruder*) και έμμεσης (*bowden extruder*) τροφοδοσίας. Στην πρώτη περίπτωση, το σύστημα τροφοδοσίας είναι συνδεδεμένο με το θερμαινόμενο άκρο και κινείται μαζί με το εργαλειοφορείο. Στη δεύτερη περίπτωση, το σύστημα τροφοδοσίας τοποθετείται σε βάση εκτός του χώρου εργασίας και το νήμα διοχετεύεται στο θερμαινόμενο άκρο μέσω ενός σωλήνα PTFE.

Όπως αναφέρθηκε, στην άκρη του θαλάμου τήξης τοποθετείται ένα μεταλλικό ακροφύσιο, από το οποίο διέρχεται το τήγμα του υλικού υπό την επίδραση βαθμίδας πίεσης και διατμητικών τάσεων και μορφοποιείται σε νήματα διαμέτρου 200-500 μm . Πέραν της μορφοποίησης του υλικού κατεργασίας, το ακροφύσιο φροντίζει για την επιλεκτική εναπόθεση των νημάτων προς σχηματισμό του αντικειμένου, καθώς επίσης και για την άσκηση θλιπτικών τάσεων στα σημεία συγκόλλησης μεταξύ των νημάτων, βελτιώνοντας την συνοχή της τριδιάστατης δομής. Για διευκόλυνση της ανάλυσης της ροής του τήγματος κατά μήκος του καναλιού του ακροφυσίου, αυτό διαχωρίζεται σε τρεις περιοχές, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.5**. Καθώς το τήγμα του πολυμερούς διέρχεται από την κάθε περιοχή υπό την επίδραση της πίεσης που του ασκείται από το σύστημα τροφοδοσίας, η ροή του κυριαρχείται από την ισορροπία των δυνάμεων πίεσης και διατμητικών τάσεων, που οδηγούν σε διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης και πτώση της πίεσης. Θεωρώντας ότι η σχέση μεταξύ διατμητικών τάσεων και ρυθμού παραμόρφωσης (καταστατική ρεολογική εξίσωση) ακολουθεί τον εκθετικό νόμο των

Ostwald-de Waele (μη νευτώνική/ψευδοπλαστική συμπεριφορά) και εφαρμόζοντας τις αρχές διατήρησης μάζας και ορμής για μονοδιάστατη, αξονοσυμμετρική ροή σε κυλινδρικό αγωγό (στην κατεύθυνση του z άξονα), μπορούν να εξαχθούν οι εξισώσεις που συνδέουν τις βασικές παραμέτρους της ροής, οι οποίες συνοψίζονται στη συνέχεια:

Εκθετικός νόμος	$\tau_{rz} = \eta_{\varphi} \frac{du_z}{dr} = m \left \frac{du_z}{dr} \right ^{n-1} \frac{du_z}{dr} \quad (1)$
Διατμητική τάση	$\tau_{rz} = -\frac{\Delta P}{2L} r = \tau_w \left(\frac{r}{R} \right) \quad (2)$
Διατμητική τάση στα τοιχώματα του αγωγού (r = R)	$\tau_w = -\frac{\Delta P}{2L} R = m \left[\left(\frac{3n+1}{4n} \right) \frac{4Q}{\pi R^3} \right]^n \quad (3)$
Ταχύτητα	$u_z = u_{max} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \quad (4)$
Μέγιστη ταχύτητα (για r = 0)	$u_{max} = \frac{n}{n+1} \left[\frac{R^{n+1}}{2m} \left(\frac{\Delta P}{L} \right) \right]^{\frac{1}{n}} \quad (5)$
Μέση ταχύτητα	$\bar{u} = \frac{n+1}{3n+1} u_{max} \quad (6)$
Ρυθμός διάτμησης	$\dot{\gamma} = -\left(\frac{u_{max}}{R} \right) \left(\frac{n+1}{n} \right) \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (7)$
Ρυθμός διάτμησης στα τοιχώματα του αγωγού (μέγιστος)	$\dot{\gamma}_w = \frac{n+1}{n} \left(\frac{u_{max}}{R} \right) = \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (8)$
Ογκομετρική παροχή	$Q = \pi \frac{n}{3n+1} \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\Delta P}{L} \right) \right]^{\frac{1}{n}} R^{\frac{1}{n}+3} \quad (9)$

όπου η_{φ} το φαινόμενο ιξώδες του τήγματος, m ο δείκτης συνοχής και n (< 1) ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (οι οποίοι προκύπτουν πειραματικά από την προσαρμογή τη καμπύλης ροής $\eta_{\varphi}(\dot{\gamma})$ του τήγματος στον εκθετικό νόμο), L το μήκος του κυλινδρικού αγωγού και R η ακτίνα του και ΔP η πτώση πίεσης κατά μήκος του αγωγού.



Σχήμα 2.5: Ακροφύσιο από ορείχαλκο και σχηματικές απεικονίσεις της πλήρους τομής του. Για διευκόλυνση της μελέτης της ροής του τήγματος, το εσωτερικό κανάλι διαχωρίζεται σε τρεις περιοχές (μήκους L_1 , L_2 και L_3 αντίστοιχα). Η διάμετρος D_1 είναι λίγο μεγαλύτερη από τη διάμετρο του νήματος του υλικού καταργασίας (2 mm για το νήμα διαμέτρου 1.75 mm), ενώ η διάμετρος D_2 είναι μεταξύ των 200-500 μm . Η γωνία β είναι 120° στα περισσότερα συστήματα.

Για την εξαγωγή των σχέσεων 1-9 έχουν γίνει οι παρακάτω παραδοχές:

- Οι τιμές που λαμβάνει ο ρυθμός διάτμησης κατά τη διάρκεια της εξώθησης βρίσκονται στην περιοχή που η προσαρμογή στον εκθετικό νόμο είναι ικανοποιητική. Ο ρυθμός διάτμησης υπολογίστηκε από τους Venkataraman et al. να είναι της τάξης των 100-200 s^{-1} , που εμπίπτει στην περιοχή αυτή.
- Το ρευστό θεωρείται ασυμπίεστο.
- Η ροή γίνεται υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες.
- Οι αδρανειακές δυνάμεις (ο αριθμός Reynolds είναι 10^{-4} - 10^{-1} υπό συνήθεις συνθήκες επεξεργασίας) και η επίδραση της εισόδου στη διαμόρφωση της ροής θεωρούνται αμελητέες, η ροή είναι πλήρως ανεπτυγμένη και στρωτή.
- Οι δυνάμεις βαρύτητας είναι αμελητέες.
- Ισχύει η οριακή συνθήκη μη ολίσθησης του τήγματος στα τοιχώματα του αγωγού (για $r = R$, $u_z = 0$) και οι διατμητικές τάσεις μηδενίζονται για $r = 0$.

Εφαρμόζοντας το μοντέλο αυτό για τις περιοχές I και III του ακροφυσίου (**Σχήμα 2.5**) και ολοκληρώνοντας για όλες τις απειροστές κυλινδρικές ζώνες της κωνικής περιοχής II, μπορεί να υπολογιστεί η συνολική πτώση πίεσης ΔP κατά μήκος του ακροφυσίου:

$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_3 \quad (10)$$

$$\Delta P_1 = 2L_1 \left(\frac{\bar{u}}{\varphi}\right)^n \left(\frac{3n+1}{n}\right)^n \left(\frac{2}{D_1}\right)^{n+1} \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}\right)\right] \quad \text{όπου } \varphi = m^{-1/n} \quad (11)$$

$$\Delta P_2 = \left(\frac{2^{2+3n}}{3n \tan\left(\frac{\beta}{2}\right)}\right) \left(\frac{3n+1}{n}\right)^n \left(\frac{1}{D_2^{3n}} - \frac{1}{D_1^{3n}}\right) \left(\frac{D_1}{2}\right)^{2n} \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}\right)\right] \quad (12)$$

$$\Delta P_3 = 2L_3 \left(\frac{\bar{u}}{\varphi}\right)^n \left(\frac{3n+1}{n}\right)^n \left(\frac{\left(\frac{D_1}{2}\right)^{2n}}{\left(\frac{D_2}{2}\right)^{3n+1}}\right) \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}\right)\right] \quad (13)$$

Η ανάλυση αυτή, που έγινε από τους Michaeli et al.[58], Bellini et al. [59] και Ramanath et al. [55], λαμβάνει υπόψη και τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του φαινομένου ιξώδους του τήγματος (θεωρώντας μη ισοθερμοκρασιακή ροή), η οποία σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > T_g + 100^\circ\text{C}$) περιγράφεται από μια σχέση τύπου Arrhenius που ενσωματώνεται ως εκθετικός παράγοντας στις σχέσεις 11-13, όπου E η ενέργεια ενεργοποίησης (με τυπικές τιμές 21-210 kJ/mol [60]), R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8.314 J/mol K) και T_a η θερμοκρασία αναφοράς στην οποία είναι γνωστό το ιξώδες. Παρολαυτά, το μοντέλο δεν συμπεριλαμβάνει την εξάρτηση του ιξώδους από την πίεση, η αύξηση της οποίας προκαλεί εκθετική αύξηση του ιξώδους, καθώς και την δυναμική, ιξοδοελαστική συμπεριφορά του τήγματος.

Το γινόμενο της πτώσης πίεσης επί το εμβαδό της διατομής του νήματος του υλικού όταν εισέρχεται στην περιοχή I (~2 mm), είναι η ελάχιστη δύναμη που απαιτείται για να γίνει η εξώθηση του υλικού, η οποία είναι ανάλογη της απαιτούμενης ροπής και ισχύος από τον βηματικό κινητήρα του συστήματος τροφοδοσίας. Όπως προκύπτει από τις σχέσεις 11-13, για δεδομένο υλικό και θερμοκρασία κατεργασίας, η πτώση πίεσης εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του ακροφυσίου. Αύξηση της γωνίας β στην κωνική περιοχή προκαλεί μικρότερη πτώση πίεσης, μέχρι το σημείο που αρχίζουν να δημιουργούνται αστάθειες στη ροή του τήγματος (τυρβώδης ροή) που μπορεί να προκαλέσει την φράξη του ακροφυσίου (clogging). Στα περισσότερα ακροφύσια η γωνία β είναι 120° [61]. Η αριθμητική επίλυση του προβλήματος με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων συμφωνεί ποιοτικά με την πρόβλεψη της πτώσης πίεσης από τις σχέσεις 10-13, αλλά προβλέπει μικρότερη πτώση πίεσης από αυτή του μαθηματικού μοντέλου. Επίσης, μέσω της ανάλυσης ΠΕ προκύπτει ότι το 85 % της πτώσης πίεσης συμβαίνει στην περιοχή III, ενώ οι πιο σημαντικοί παράγοντες που συνεισφέρουν στο ΔP είναι η διάμετρος του ακροφυσίου D_2 και η ταχύτητα τροφοδοσίας του υλικού (η

οποία μετρείται σε mm νήματος/sec) [55]. Όσον αφορά το υλικό τροφοδοσίας, τα εγγενή χαρακτηριστικά του, όπως το φαινόμενο ιξώδες και το μέτρο ελαστικότητάς του, καθορίζουν τη μέγιστη πίεση που μπορεί να δεχτεί πριν λυγίσει (buckle) στο διάστημα μεταξύ του συστήματος τροφοδοσίας και της εισόδου στον θάλαμο τήξης:

$$P_{cr} = \frac{\pi^2 E d_f^2}{16 L_f^2} \quad (14)$$

όπου E το μέτρο ελαστικότητας του νήματος, d_f η διάμετρος του και L_f η απόσταση μεταξύ του σημείου επαφής με την τροχαλία τροφοδοσίας και της εισόδου του θαλάμου τήξης. Οι Venkataraman et al. έδειξαν πειραματικά ότι η αστοχία αυτή του υλικού κατεργασίας συμβαίνει όταν το πηλίκο E/η_ϕ λαμβάνει τιμές πάνω από $3-5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [62]. Η P_{cr} που μπορεί να δεχτεί το υλικό κατεργασίας θέτει το άνω όριο στις τιμές που μπορεί να πάρει το ΔP , στην ελάχιστη διάμετρο ακροφυσίου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στη μέγιστη ταχύτητα εκτύπωσης που μπορεί να επιτευχθεί. Τα ελαστικά νήματα που έχουν μικρό μέτρο ελαστικότητας είναι πιο επιρρεπή σε αυτό το είδος της αστοχίας.

Τέλος, το σύστημα ψύξης της κεφαλής αποτελείται από απαγωγούς θερμότητας και μικρούς ενσωματωμένους ανεμιστήρες, οι οποίοι ψύχουν την ίδια την κεφαλή για να μην υπερθερμανθεί αλλά και το ακροφύσιο, προκαλώντας την ακαριαία στερεοποίηση του τήγματος μόλις εξέρχεται από το κανάλι. Η ψύξη είναι ιδιαίτερα σημαντική για την εκτύπωση ινών που γεφυρώνουν δύο σημεία του αντικειμένου (bridges), αλλά σε μεγάλη ισχύ μπορεί να εντείνει τις θερμοκρασιακές βαθμίδες που σχηματίζονται στον όγκο του αντικειμένου, προκαλώντας τη συσσώρευση των θερμικών τάσεων και να μειώσει την πρόσφυση μεταξύ των στρώσεων.

2.2.4 Ηλεκτρονικό Σύστημα Ελέγχου (Controller Board)

Η πλακέτα ελέγχου των FFF εκτυπωτών αποτελείται από έναν μικροελεγκτή αρχιτεκτονικής 8, 16 ή 32 bit, στον οποίο ενσωματώνονται διάφορα εξωτερικά υποσυστήματα και περιφερειακά. Ο μικροελεγκτής συνδέεται μέσω ενός συνόλου ψηφιακών και αναλογικών ακροδεκτών με τους αισθητήρες θερμοκρασίας, τα κυκλώματα οδήγησης των βηματικών κινητήρων (stepper drivers) και τον H/Y και διοχετεύει το ρεύμα από το τροφοδοτικό για να επιτελεστούν βασικές λειτουργίες του εκτυπωτή, όπως οι κινήσεις στους XYZ άξονες, η θέρμανση της πλατφόρμας εκτύπωσης και του ενός ή των δύο θαλάμων τήξης της κεφαλής, καθώς και η λειτουργία των ανεμιστήρων. Πάνω

στην κύρια πλακέτα προσαρμόζονται ή ενσωματώνονται διάφορες πλακέτες επέκτασης οι οποίες υποστηρίζουν επιπρόσθετες λειτουργίες, όπως ασύρματη επικοινωνία, έλεγχος LCD οθόνης, υποδοχή micro-SD κάρτας κ.ά. Στους επιτραπέζιους FFF 3D printers, ιδιαίτερα διαδεδομένες είναι οι αναπτυξιακές πλακέτες ανοικτού σχεδιασμού και υλικολογισμικού (firmware), όπως είναι οι Arduino Mega με την επέκταση Pololu, Sanguinololu, Printboard, Melzi, Smoothieboard και 4pi, μεταξύ άλλων [63]. Το firmware της κάθε πλακέτας είναι το εσωτερικό πρόγραμμα που εκτελείται από τον μικροελεγκτή, βασικός ρόλος του οποίου είναι ο έλεγχος των περιφερειακών, η μετάφραση των οδηγιών κατασκευής του αντικειμένου (οι οποίες παράγονται από το CAM λογισμικό, συνήθως σε μορφή αλληλουχίας εντολών σε G κώδικα), σε συμβολική γλώσσα (assembly language) και η επικοινωνία με τον Η/Υ μέσω ειδικού λογισμικού (host software). Οι αναπτυξιακές πλακέτες προσφέρουν τη δυνατότητα συγγραφής του firmware από τον χρήστη σε κατάλληλα αναπτυξιακά περιβάλλοντα, τα οποία διαθέτουν μεταφραστές από γλώσσες υψηλού επιπέδου σε γλώσσα κατανοητή από τον μικροελεγκτή (assembly), προγραμματιστές εσωτερικής μνήμης και εργαλεία εκσφαλμάτωσης (debuggers). Το κάθε ένα από αυτά έχει τις δικές του εντολές ελέγχου που ενσωματώνονται στο περιβάλλον ανάπτυξης ως βιβλιοθήκες (Libraries). Μερικά διαθέσιμα firmware λογισμικά ανοικτού κώδικα για desktop FFF 3D printers είναι τα Repetier, Sprinter, Marlin, Smoothie και Teacup.

Ορισμένες παράμετροι (configuration options) που χρησιμοποιούνται από το firmware για την κίνηση της κεφαλής και της πλατφόρμας καθώς και για την ρύθμιση της τροφοδοσίας υλικού αναφέρονται στη συνέχεια:

- ❖ **Αριθμός βημάτων κινητήρα ανά mm:** Πρόκειται για τον αριθμό των βημάτων που εκτελούν οι βηματικοί κινητήρες των X,Y,Z αξόνων για τη μετακίνηση της κεφαλής και της πλατφόρμας εκτύπωσης κατά 1 mm, καθώς επίσης και ο βηματικός κινητήρας του συστήματος τροφοδοσίας για να μετακινήσει προς τον θάλαμο τήξης 1 mm νήματος υλικού. Η τιμή της εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του βηματικού κινητήρα και των μικρο-βημάτων που υποστηρίζει το κύκλωμα οδήγησης (συνήθως 1/8 ή 1/16), από το σύστημα μετάδοσης κίνησης (τροχαλία-ιμάντας) και τη σχέση μετάδοσης του μειωτήρα, αν υπάρχει.
- ❖ **Μήκος στοιχειώδους ευθύγραμμου τμήματος:** Στους καρτεσιανούς 3D printers, κάθε καμπύλη στο XY επίπεδο χωρίζεται σε στοιχειώδη ευθύγραμμα

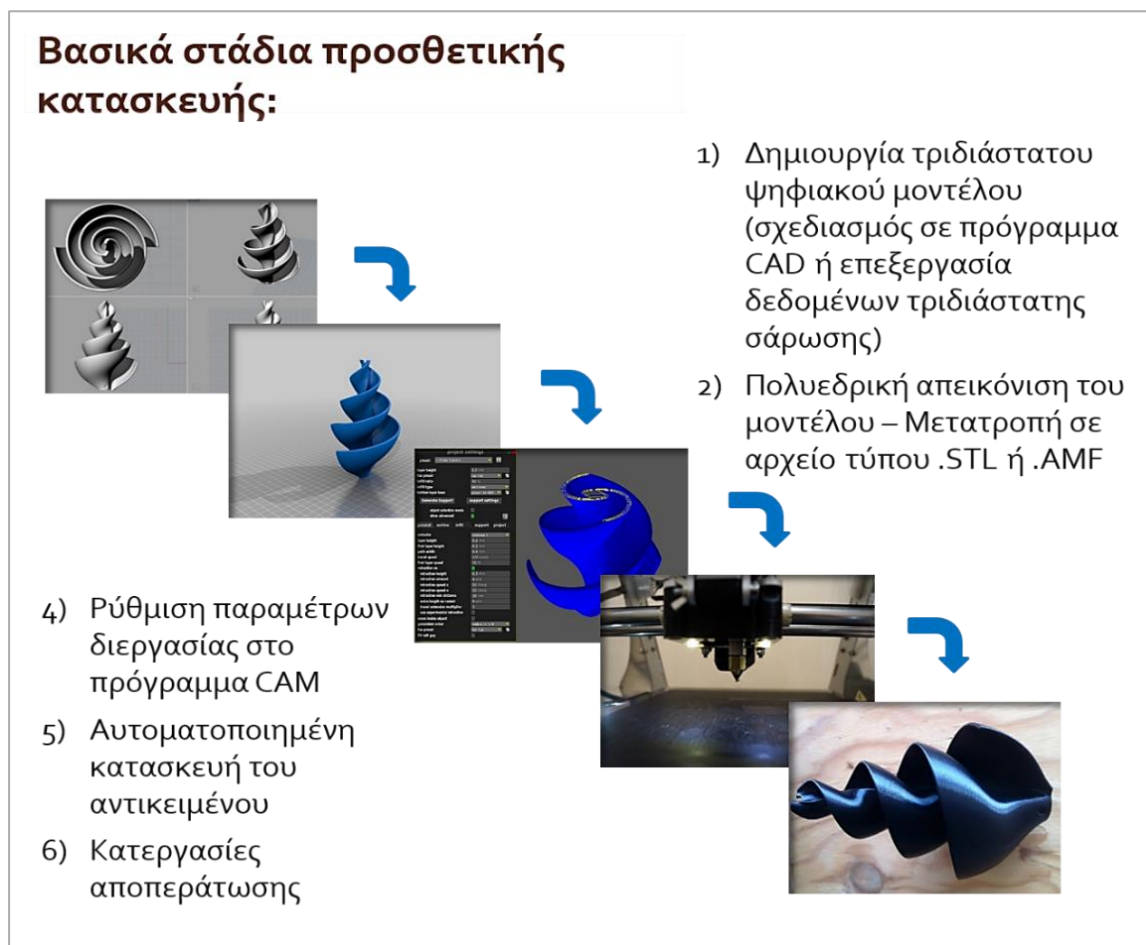
τμήματα που πραγματοποιούνται ξεχωριστά στους X και Y άξονες της μηχανής. Όσο πιο μικρό είναι το μήκος τους τόσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια του αντικειμένου, αλλά και η υπολογιστική ισχύς που απαιτείται.

- ❖ **Αριθμός αποθηκευμένων εντολών προς εκτέλεση:** Καθορίζει τον αριθμό των εντολών G-κώδικα προς εκτέλεση, που αποθηκεύονται στη μνήμη RAM του μικροελεγκτή σε πραγματικό χρόνο και χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της επιτάχυνσης που θα χρειαστεί στις επόμενες κινήσεις (acceleration planning).
- ❖ **Ταχύτητα πρόωσης (feed rate):** Μετρείται σε mm/min και είναι η επιθυμητή ταχύτητα κίνησης αξόνων και τροφοδοσίας. Η πραγματική ταχύτητα μπορεί να διαφέρει, καθώς η κίνηση στο XY επίπεδο οφείλει να συγχρονίζεται από τον μικροελεγκτή με το σύστημα τροφοδοσίας και με τις αλλαγές της επιτάχυνσης. Συνεπώς η ταχύτητα τροφοδοσίας, η οποία ρυθμίζει την ογκομετρική παροχή σε συνδυασμό με τη διάμετρο του νήματος, έχει δυναμική εξάρτηση από τη σχετική ταχύτητα μεταξύ της κεφαλής και της πλατφόρμας εκτύπωσης. Ορίζονται επίσης και τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για την ταχύτητα πρόωσης ανά άξονα και για το σύστημα τροφοδοσίας.
- ❖ **Επιτάχυνση:** Η επιτάχυνση/επιβράδυνση των αξόνων και του συστήματος τροφοδοσίας (mm/sec^2), ρυθμίζεται ανάλογα με την ροπή του κινητήρα και του φορτίου που μετακινείται. Υψηλές τιμές μειώνουν τον χρόνο της εκτύπωσης, μειώνεται όμως η σταθερότητα της κίνησης λόγω της αδρανειακής απόκρισης των κινούμενων μερών. Ορισμένα firmware θέτουν όρια για την παράγωγο της επιτάχυνσης (jerk), επιτυγχάνοντας πιο ομαλές μεταβάσεις [64]. Επίσης, στις αλλαγές κατεύθυνσης της κεφαλής, το μέτρο της επιβράδυνσης ρυθμίζεται ανάλογα με τη γωνιακή μετατόπιση του διανύσματος της ταχύτητας.
- ❖ **Αντίστροφη ώθηση του νήματος (retraction):** Πολλές φορές κατά τη διάρκεια της κατασκευής του αντικειμένου, το ακροφύσιο χρειάζεται να μεταβεί μεταξύ δύο ομοεπίπεδων σημείων χωρίς παράλληλα να εξωθεί υλικό, όπως και στην περίπτωση των διπλών κεφαλών με δύο ακροφύσια και θαλάμους τήξης, όπου γίνεται η εναλλάξ εναπόθεση διαφορετικών υλικών. Για να συμβεί αυτό, πρέπει να γίνει η αντίστροφη κίνηση από το σύστημα τροφοδοσίας, ωθώντας το νήμα προς τα πάνω. Σχετικές παράμετροι είναι το μήκος νήματος σε mm που αντλείται, η ταχύτητα άντλησης (mm/sec) και οι αντίστοιχες παράμετροι για την επαναπροώθηση του νήματος μετά τη μετάβαση της κεφαλής.

- ❖ **Έλεγχος θερμοκρασίας:** Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται μέσω ενός μηχανισμού βρόχου ανάδρασης (PID), όπου η ένδειξη των θερμίστορ ανατροφοδοτείται στον μικροελεγκτή (μέσω θυρών μετατροπής αναλογικού σε ψηφιακό σήμα), ο οποίος διορθώνει την απόκλιση της πραγματικής θερμοκρασίας (του θαλάμου τήξης ή της πλατφόρμας εκτύπωσης) από αυτή που έχει οριστεί. Στην κεφαλή εκτύπωσης, η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται συνήθως στον θάλαμο τήξης (όπου τοποθετείται το θερμίστορ) κι έτσι η θερμοκρασία εξώθησης στο ακροφύσιο είναι ελαφρώς μικρότερη, αφού δεν είναι μονωμένο.

2.3 Προσθετική κατασκευή αντικειμένων με τη μέθοδο FFF

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, στόχος των τεχνολογιών ΠΚ είναι η μετατροπή τριδιάστατων ψηφιακών μοντέλων σε φυσικά αντικείμενα. Στο **Σχήμα 2.6** φαίνεται το διάγραμμα ροής εργασιών μιας τυπικής διαδικασίας ΠΚ, ξεκινώντας από τη δημιουργία του ψηφιακού μοντέλου. Στη συνέχεια, γίνεται ανάλυση του κάθε σταδίου.



Σχήμα 2.6: Γενικό διάγραμμα ροής εργασιών προσθετικής κατασκευής αντικειμένου. Μοντέλο: <https://www.thingiverse.com/thing:956458>

2.3.1 Δημιουργία του τριδιάστατου ψηφιακού μοντέλου

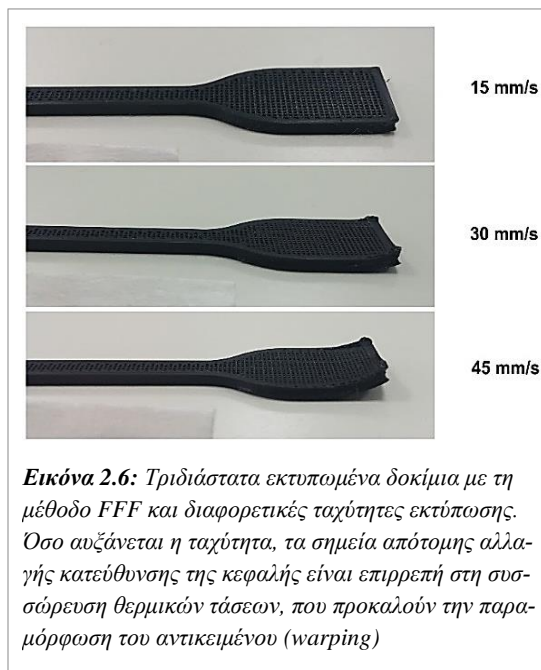
Για τον σχεδιασμό του αντικειμένου χρησιμοποιούνται προγράμματα CAD (Computer Aided Design), τα οποία προσφέρουν μια μεγάλη ποικιλία εργαλείων ψηφιακής μοντελοποίησης, που βασίζονται σε έναν συνδυασμό στερεών μοντέλων (solid modeling) και μοντέλων επιφανειών (surface modeling). Στην πρώτη περίπτωση, χρησιμοποιούνται παραμετρικά στοιχειώδη στερεά (κύβος, σφαίρα, κώνος, κύλινδρος κ.ά.), στα οποία εφαρμόζονται μια σειρά από πράξεις συνόλων (ένωση, τομή, διαφορά κτλ.), για τη σύνθεση του τελικού στερεού. Δεδομένου ότι τα στοιχειώδη αυτά στερεά είναι κλειστά σύνολα σημείων, το τελικό στερεό που δημιουργείται από τη μέθοδο αυτή είναι επίσης ένα κλειστό σύνολο σημείων. Αντίθετα, η επιφανειακή ή οριακή αναπαράσταση βασίζεται στον σχεδιασμό των εδρών που περιβάλλουν το στερεό. Το στερεό αντικείμενο αναπαρίσταται ως μια συλλογή εδρών (faces) και η κάθε μία περιβάλλεται από μια σύνθετη κλειστή καμπύλη που ανήκει στην έδρα αυτή. Μια έδρα μπορεί να περιέχει και κλειστές καμπύλες στο εσωτερικό της, με την προϋπόθεση να πληρούν κανόνες εγκυρότητας. Συνεπώς, κάθε έδρα αποτελείται από περιοχές ή υποσύνολα κλειστών και προσανατολισμένων επιφανειών. Για τη δημιουργία του τριδιάστατου μοντέλου χρησιμοποιούνται εργαλεία και από τις δύο μεθόδους αναπαράστασης, συνήθως αποδίδοντας τα βασικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντικειμένου με έναν συνδυασμό στερεών μοντέλων και στη συνέχεια χρησιμοποιώντας εργαλεία που βασίζονται στην επιφανειακή μοντελοποίησή του, τα οποία μπορούν να αποδώσουν επιφάνειες ελεύθερης μορφής λόγω της υψηλής προσαρμοστικότητάς τους.

Ανάλογα με τη μέθοδο ΠΚ για την οποία προορίζεται το ψηφιακό μοντέλο, υπάρχουν ορισμένοι κανόνες που πρέπει να ακολουθούνται στο σχεδιασμό, ανάλογα με την μέγιστη δυνατή ακρίβεια, το υλικό κατασκευής και τις ιδιαιτερότητες της εκάστοτε μεθόδου. Οι κανόνες αυτοί σχετίζονται με την απόδοση λεπτομερών χαρακτηριστικών, πάχους τοιχωμάτων, προεξοχών, γεφυρώσεων και ανοχών στις συναρμογές και για τη μέθοδο FFF συνοψίζονται στον **Πίνακα 2.1**. Οι τιμές που αναφέρονται είναι ενδεικτικές, καθώς εμφανίζουν σημαντική εξάρτηση από τον προσανατολισμό του αντικειμένου στην πλατφόρμα εκτύπωσης, από τις υπόλοιπες διαστάσεις των γεωμετρικών στοιχείων, από τις παραμέτρους της διεργασίας και από το υλικό κατασκευής. Επίσης, η μέθοδος υποστηρίζει την παράλληλη κατασκευή δομών προσωρινής στήριξης του αντικειμένου κατά τη διάρκεια της κατασκευής, οι οποίες μπορούν να συμπεριληφθούν

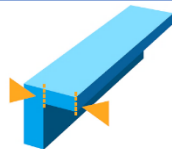
και στο στάδιο του σχεδιασμού και επιτρέπουν την κατασκευή προεξοχών και εσωτερικών κοιλοτήτων ανεξαρτήτως διαστάσεων. Τέλος, στον σχεδιασμό του αντικειμένου προτείνεται η αποφυγή αιχμηρών γωνιών και λεπτών τοιχωμάτων όπου είναι δυνατό, καθώς αυξάνουν τον χρόνο κατάσκευής και έχουν μεγαλύτερες πιθανότητες να παραμορφωθούν ή να αποκολληθούν λόγω της ταχύτερης ψύξης τους σε σχέση με τον κύριο όγκο του αντικειμένου (**Εικόνα 2.6**).

Πέραν από τον σχεδιασμό, ένας δεύτερος τρόπος για τη δημιουργία ενός ψηφιακού μοντέλου είναι μέσω της επεξεργασίας τριδιάστατων νε-

φών σημείων που έχουν προκύψει με διάφορες τεχνικές τριδιάστατης σάρωσης ενός ήδη υπάρχοντος φυσικού αντικειμένου. Η καταγραφή της μορφής του αντικειμένου γίνεται σε μηχανές τριδιάστατης σάρωσης, όπως είναι οι μηχανές μέτρησης συντεταγμένων (Coordinate Measuring Machines), οι τριδιάστατοι σαρωτές δέσμης laser και οι βιομηχανικοί αξονικοί τομογράφοι. Τα δεδομένα της τριδιάστατης σάρωσης συλλέγονται ως ένα σύνολο τρισδιάστατων συντεταγμένων πολλών μεμονωμένων σημείων της επιφάνειας του αντικειμένου (νέφος) και στη συνέχεια ακολουθεί η επεξεργασία τους σε ειδικά λογισμικά, όπου γίνεται η ένωση των νεφών σημείων από τις πολλαπλές σάρωσεις διαφορετικών όψεων του αντικειμένου, η εξάλειψη του θορύβου από τα δεδομένα της μέτρησης και η μείωση του αριθμού των σημείων, αν χρειάζεται. Στη συνέχεια τα εναπομείναντα σημεία χρησιμοποιούνται ως κορυφές των πολυγώνων που δημιουργούν την πολυεδρική ψηφιακή απεικόνιση του αντικειμένου. Τέλος, γίνεται η βελτίωση του πολυεδρικού μοντέλου μέσω εργαλείων απομάκρυνσης εσφαλμένων πολυέδρων, τοπικής λείανσης, παραμόρφωσης, συμμετρικής αντιγραφής, επιδιόρθωσης των οπών κ.ά.



Πίνακας 2.1: Ενδεικτικές διαστάσεις για την επιτυχή κατασκευή διάφορων γεωμετρικών χαρακτηριστικών με τη μέθοδο FFF [65].

Γεωμετρικό Χαρακτηριστικό	Ελάχιστη Τιμή (ενδεικτικά)	Σχήμα
Πάχος τοιχώματος με στήριξη	0.6 mm	
Πάχος τοιχώματος χωρίς στήριξη	0.8 mm	
Πλάτος πλάγιας προεξοχής χωρίς στήριξη	1.5 mm	
Κλίση προεξοχής χωρίς στήριξη	45°	
Μήκος γεφύρωσης	65 mm	
Διάμετρος κάθετου κυλινδρικού στοιχείου	2.5 mm	
Διαστάσεις ανάγλυφων λεπτομερειών	0.2 mm	
Διαστάσεις 'χαραγμένων' λεπτομερειών	0.3 mm	
Ανοχή συναρμογών	0.3 - 0.6 mm	
Διάμετρος διαμπερούς οπής	1.5 mm	

2.3.2 Πολυεδρική απεικόνιση του ψηφιακού μοντέλου

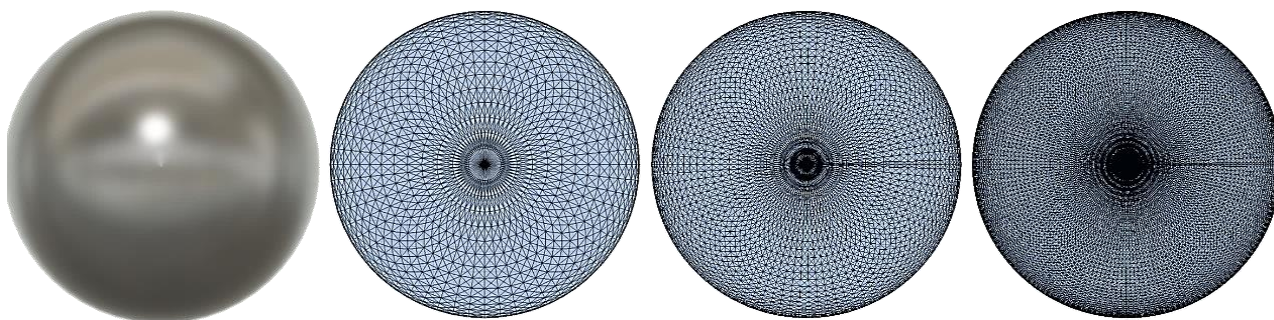
Για τη μεταφορά των δεδομένων από τα διάφορα λογισμικά σχεδιασμού προς τις μονάδες ΠΚ, έχει καθιερωθεί η χρήση τριδιάστατων πολυεδρικών απεικονίσεων του αντικειμένου, οι οποίες προσεγγίζουν την εξωτερική επιφάνειά του με ένα πλέγμα επαναλαμβανόμενων πολυγώνων (συνήθως τριγωνικών στοιχείων) διαφορετικού μεγέθους και γωνιών. Οι πληροφορίες για τις καρτεσιανές συντεταγμένες των κορυφών των τριγώνων που αναπαριστούν την επιφάνεια του αντικειμένου, καθώς και τα κάθετα μοναδιαία διανύσματα που ορίζουν τον προσανατολισμό τους αποθηκεύονται σε ένα αρχείο τύπου STL (Standard Tessellation Language). Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των τριγώνων που χρησιμοποιούνται, τόσο καλύτερη είναι η αναπαράσταση της επιφάνειας, αυξάνεται όμως η υπολογιστική ισχύς που απαιτείται για την επεξεργασία τους (Σχήμα 2.7). Συνήθως τα πλέγματα που παράγονται από τα διάφορα CAD λογισμικά είναι μεταβλητής επιφανειακής πυκνότητας τριγώνων, χρησιμοποιώντας διάφορα γεωμετρικά και τοπολογικά κριτήρια για την αναπαράσταση επιφανειών με απότομες αλλαγές στην καμπυλότητα. Χρησιμοποιούνται επίσης και ειδικά λογισμικά με διάφορα εργαλεία για την επισκόπηση, επιδιόρθωση και απλοποίηση των πλεγμάτων τριγωνικών στοιχείων [66, 67].

Βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληροί η πολυεδρική απεικόνιση του μοντέλου για να μπορεί να κατασκευαστεί με κάποια μέθοδο ΠΚ είναι οι εξής:

- ✓ Το σύνολο των εδρών του μοντέλου να είναι κλειστό, δηλαδή να περιβάλλει πλήρως το στερεό, κλείνοντάς το «αεροστεγώς». Ο όγκος που εσωκλείεται πρέπει να είναι μη μηδενικός.
- ✓ Οι έδρες του μοντέλου να τέμνονται μόνο στις ακμές και στις κορυφές που έχουν οριστεί.
- ✓ Η περιβάλλουσα κάθε έδρας να είναι ένα απλό πολύγωνο με ακμές που δεν τέμνονται μεταξύ τους.

Βασικό μειονέκτημα των αρχείων τύπου STL είναι ότι περιέχουν πληροφορίες μόνο για την εξωτερική γεωμετρία του αντικειμένου, χωρίς να συμπεριλαμβάνουν στοιχεία για το χρώμα, την ποιότητα της επιφάνειας, δομών καθορισμένης αρχιτεκτονικής σε διάφορες κλίμακες, χρώματος, σύστασης κτλ. Επιπλέον, δεν υποστηρίζει την χρήση πρόσθετων πληροφοριών με τη μορφή μεταδεδομένων, που μπορούν να αναφέρουν διάφορες πληροφορίες για τα υλικά κατασκευής, τον δημιουργό του αρχείου και την αντίστοιχη άδεια χρήσης, μεταξύ άλλων.

Για τον λόγο αυτόν, οι παγκόσμιοι οργανισμοί τυποποίησης ISO και ASTM ανέπτυξαν ένα ανοιχτό πρότυπο αρχείου (Additive Manufacturing File – AMF) [47], το οποίο αναμένεται να αντικαταστήσει τα αρχεία STL μέσα στα επόμενα χρόνια. Το αρχείο AMF μπορεί να αναπαραστήσει ένα ή περισσότερα αντικείμενα με συγκεκριμένη διάταξη (constellation) στον χώρο εργασίας της μηχανής ΠΚ. Κάθε αντικείμενο περιγράφεται από ένα σύνολο μη αλληλεπικαλυπτόμενων όγκων, οι οποίοι αναπαρίστανται μέσω ενός συνδυασμού πλεγμάτων πολυγώνων (επίπεδων ή καμπύλων) και ογκομετρικών στοιχείων, για τα οποία μπορούν να καθοριστούν οι ιδιότητες που αναφέρθηκαν. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυνατότητα καθορισμού της σύστασης κάθε ογκομετρικού στοιχείου, συνδυάζοντας δύο ή περισσότερα υλικά κατασκευής, η οποία μπορεί να μεταβάλλεται συναρτήσει των συντεταγμένων του στοιχείου. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να παραχθούν υλικά βαθμωτής σύστασης, με ελεγχόμενο πορώδες και προκαθορισμένη απόκριση σε διάφορα εξωτερικά ερεθίσματα (programmable matter), υλικά με ιδιότητες που δεν συναντώνται στη φύση (metamaterials) καθώς και στοχαστικά υλικά (stochastic materials), μέσω της χρήσης συναρτήσεων παραγωγής ψευδοτυχαίων αριθμών που δημιουργούν τυχαίες αναλογίες μεταξύ των υλικών κατασκευής. Παράλληλα, το αρχείο AMF έχει τη δυνατότητα προσθήκης επεκτάσεων (π.χ. για την προσθήκη ανοχών, περιγραφή των δομών προσωρινής στήριξης κ.ά.), ώστε να συμβαδίζει με τις τεχνολογικές εξελίξεις των τεχνολογιών ΠΚ, ενώ τα ήδη υπάρχοντα αρχεία STL μπορούν εύκολα να μετατραπούν σε αρχεία AMF.



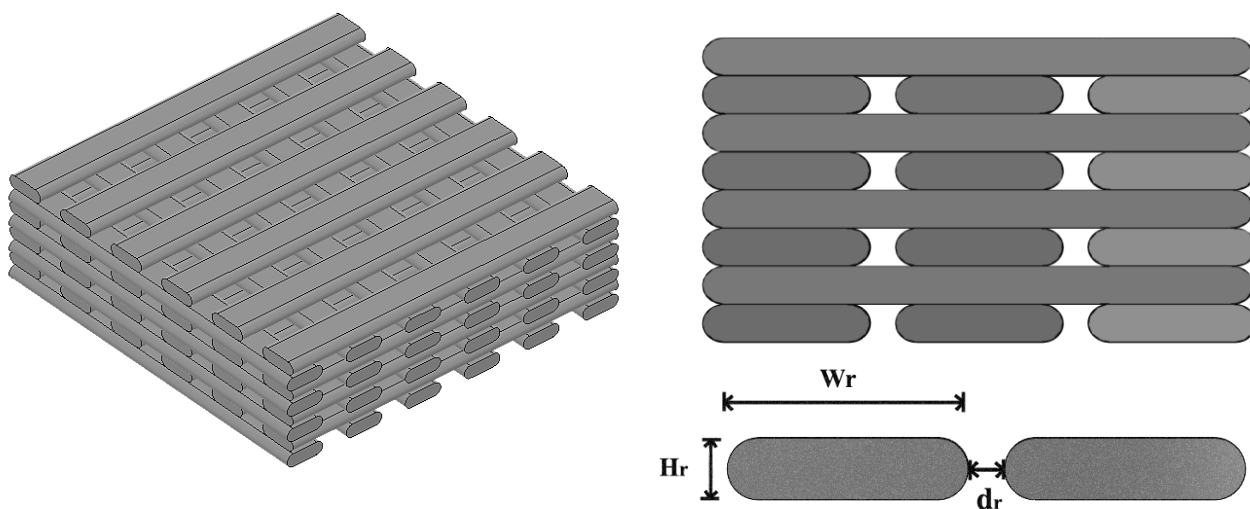
Σχήμα 2.7: Τριδιάστατο ψηφιακό μοντέλο σφαίρας και πολυεδρικές απεικονίσεις χαμηλής, μέτριας και υψηλής ποιότητας. Ενδεικτικά, για σφαίρα ακτίνας 6 cm, η χαμηλή ποιότητα πλέγματος (mesh) χρησιμοποιεί 3480 τριγωνικά στοιχεία για την αναπαράσταση της επιφάνειας, η μέτρια 9024 τριγωνικά στοιχεία και η υψηλή ποιότητα 28.560 τρίγωνα. Το πρόγραμμα με το οποίο έγιναν οι πολυεδρικές απεικονίσεις είναι το Fusion 360 της εταιρίας Autodesk.

2.3.3 Ρύθμιση παραμέτρων διεργασίας – Computer Aided Manufacturing

Το επόμενο στάδιο μετά την πολυεδρική απεικόνιση του ψηφιακού μοντέλου είναι η εισαγωγή του σε κατάλληλα λογισμικά κατασκευής με τη βοήθεια H/Y (Computer Aided Manufacturing – CAM). Τα λογισμικά αυτά έχουν συνήθως διπλό ρόλο, εξασφαλίζοντας την επικοινωνία του χρήστη με τον 3D printer (host software), αλλά και την σύνταξη του προγράμματος για την κατασκευή του αντικειμένου, με βάση τα δεδομένα που περιέχονται στο STL/AMF αρχείο, σε συνδυασμό με ένα σύνολο παραμέτρων κατεργασίας που καθορίζονται από τον χρήστη (slicing software). Αρχικά ορίζονται οι διαστάσεις της εικονικής πλατφόρμας εκτύπωσης και γίνεται η τοποθέτηση ενός ή περισσότερων τριδιάστατων μοντέλων σε αυτήν, τα οποία στη συνέχεια προσανατολίζονται μέσω στροφών γύρω από τους τρεις άξονες συντεταγμένων (οι οποίοι ταυτίζονται με τους άξονες συντεταγμένων του εκτυπωτή). Μπορεί επίσης να γίνει ομοίομορφη μεγέθυνση ή σμίκρυνση κάθε μοντέλου και δημιουργία αντιγράφων του. Υπάρχει δυνατότητα παράλληλης κατασκευής των μοντέλων, οπότε αυτά τοποθετούνται σε κοντινές αποστάσεις, ούτως ώστε να ελαττωθεί ο χρόνος μετάβασης της κεφαλής από το ένα στο άλλο, ή μπορεί να κατασκευαστεί το καθένα ξεχωριστά, οπότε τοποθετούνται σε μεγαλύτερες αποστάσεις για να μη συγκρουστεί η κεφαλή με κάποιο από αυτά. Στη συνέχεια ορίζονται από τον χρήστη οι τιμές των παραμέτρων της κατασκευής κάθε αντικειμένου, που σχετίζονται με παραμέτρους που χρησιμοποιούνται από το πρόγραμμα για τον υπολογισμό της τροχιάς του ακροφυσίου (toolpath parameters) και με παραμέτρους κατεργασίας του/των υλικών κατασκευής (processing parameters).

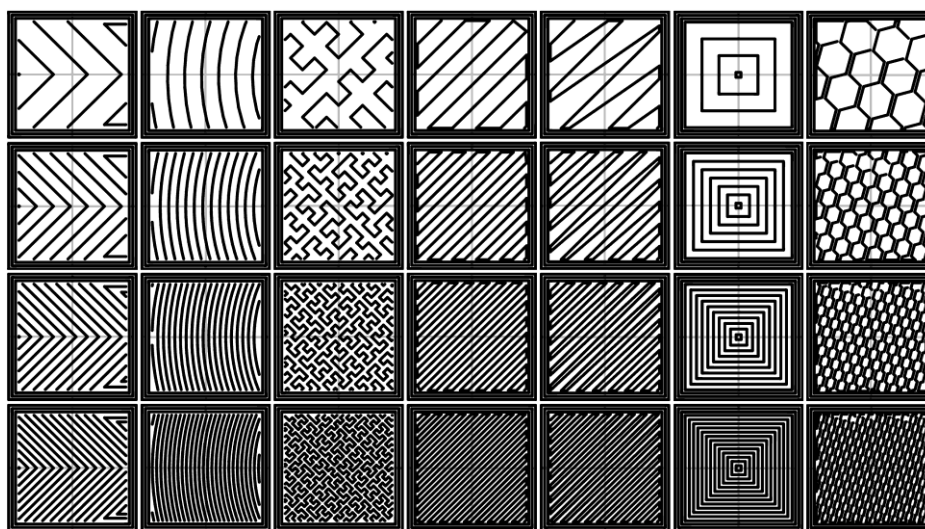
Οι παράμετροι τροχιάς καθορίζουν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μεμονωμένων ινών υλικού, που χρησιμοποιούνται ως δομικά στοιχεία για την κατασκευή των στρώσεων του αντικείμενου. Οι στρώσεις αυτές προκύπτουν από τον ψηφιακό τεμαχισμό (slicing) του τριδιάστατου μοντέλου σε διαδοχικές εγκάρσιες τομές παράλληλα στο XY επίπεδο, σταθερού ή μεταβαλλόμενου ύψους (layer height). Για κάθε στρώση υπολογίζεται από το STL αρχείο το περίγραμμά της, ως ένα σύνολο κλειστών καμπυλών και ορίζεται η επιφάνεια μεταξύ των καμπυλών που αντιστοιχεί στο εσωτερικό του αντικείμενου. Η συνήθης στρατηγική κατασκευής μιας στρώσης αποτελείται από την συνεχόμενη εναπόθεση υλικού κατά μήκος των κλειστών καμπυλών του περιγράμματος (contour) και κάλυψης, στη συνέχεια, της επιφάνειας που αντιστοιχεί στο εσωτερικό του αντικείμενου με ίνες υλικού, που διευθετούνται σύμφωνα με ένα επαναλαμβανόμενο γεωμετρικό μοτίβο (infill pattern) σταθερής ή μεταβαλλόμενης πυκνότητας

(infill density %), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.9**. Στις τρεις διαστάσεις, η στοίβαξη των περιγραμμάτων κάθε στρώσης δημιουργεί το εξωτερικό κέλυφος του αντικειμένου, ενώ η στοίβαξη των αντίστοιχων γεωμετρικών μοτίβων στο εσωτερικό δημιουργεί ένα τριδιάστατο πλέγμα πλήρωσης συγκεκριμένου ποσοστού του χώρου. Συνεπώς, η εσωτερική δομή του παραγόμενου αντικειμένου στην μέσο-κλίμακα αποτελείται από ένα δικτύωμα συγκολλημένων ινών και ενδιάμεσων κενών αέρα, που προσομοιάζει την ορθοτροπική μηχανική συμπεριφορά ενός διαφασικού σύνθετου υλικού. Οι μεμονωμένες ίνες έχουν σημαντικά μεγαλύτερες αντοχές σε αξονική φόρτιση, θυμίζοντας τις ίνες ενίσχυσης ενός σύνθετου υλικού, ενώ μικρότερες αντοχές σημειώνονται στις κατευθύνσεις που οι τάσεις πρέπει να μεταφερθούν από ένα σε ένα και από στρώση σε στρώση [68]. Οι Rodriguez et al. προσδιόρισαν πειραματικά τις μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού κατασκευής (ABS) ως νήμα, καθώς και FFF αντικειμένων με διαφορετικά πλέγματα πλήρωσης, από τις οποίες προκύπτει ότι το τελικό αντικείμενο έχει 11 – 37 % μείωση στο μέτρο ελαστικότητας και 22 – 57 % μείωση στην μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό (UTS) σε σχέση με το αρχικό νήμα, ως αποτέλεσμα των κενών που παρεμβάλλονται μεταξύ των ινών και της συσσώρευσης των τάσεων στα σημεία συγκόλλησης [69]. Μετρήθηκαν επίσης οι ιδιότητες μεμονωμένων ινών, οι οποίες είχαν περίπου ίδιο μέτρο ελαστικότητας και 15 % μείωση στην UTS, σε σχέση με το υλικό σε μορφή νήματος.



Σχήμα 2.8: Σχηματική απεικόνιση του *rectilinear* πλέγματος πλήρωσης του εσωτερικού του αντικειμένου. Η κεφαλή «σαρώνει» την επιφάνεια της εγκάρσιας τομής του αντικειμένου, τοποθετώντας ίνες υλικού σε ίσες αποστάσεις και συγκολλώντας τις τόσο μεταξύ τους, όσο και με το εξωτερικό κέλυφος του αντικειμένου. Οι ίνες της επόμενης στρώσης σχηματίζουν γωνία 90° με της προηγούμενης. Τα W_r και H_r είναι το πλάτος και το ύψος κάθε ίνας και ορίζονται από τον χρήστη στο λογισμικό CAM, ανάλογα με τη διάμετρο του ακροφυσίου που χρησιμοποιείται και με το επιθυμητό ύψος που θέλει να έχει η στρώση. Το d_r είναι η απόσταση μεταξύ διαδοχικών ινών στην ίδια στρώση και ορίζεται έμμεσα, μέσω της παραμέτρου που ορίζει ο χρήστης για το ποσοστό πλήρωσης του εσωτερικού του αντικειμένου. Μπορεί να πάρει και αρνητικές τιμές, στην περίπτωση της πλευρικής αλληλοεπικάλυψης των ινών (για μεγάλα ποσοστά πλήρωσης).

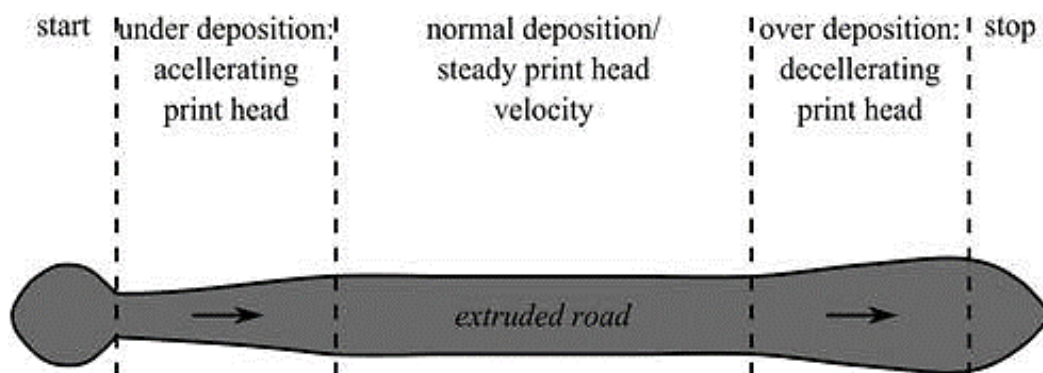
Στους καρτεσιανούς FFF 3D printers, η πιο απλή περίπτωση πλέγματος πλήρωσης είναι αυτή όπου δημιουργείται από στρώσεις ευθύγραμμων, παράλληλων ινών (rectilinear pattern - **Σχήμα 2.8**), όπου οι ίνες διαδοχικών στρώσεων σχηματίζουν μεταξύ τους καθορισμένη γωνία (συνήθως 45° ή 90°). Το πλέγμα πλήρωσης που παράγεται από τα περισσότερα λογισμικά έχει αναπτυχθεί κυρίως για εφαρμογές ταχείας πρωτοτυποποίησης, παρέχοντας στοιχειώδη μηχανική στήριξη στο εξωτερικό κέλυφος, χωρίς να μεταβάλλεται λαμβάνοντας υπόψη τα επιμέρους γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντικειμένου. Επίσης, για το ίδιο γεωμετρικό μοτίβο, το πλέγμα και πραγματικό ποσοστό πλήρωσης που προκύπτει εμφανίζει διαφορές μεταξύ των διαφορετικών λογισμικών CAM. Για τον λόγο αυτό γίνονται προσπάθειες υιοθέτησης αλγορίθμων για την παραγωγή πλεγμάτων πλήρωσης με δυνατότητα καθορισμού της απόστασης d_f (**Σχήμα 2.8**) από τον χρήστη, για καλύτερο έλεγχο και επαναληψιμότητα της κατασκευής και σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ διαφορετικών υλικών και μονάδων. Διαφορές επίσης υπάρχουν και στα υπόλοιπα ποιοτικά χαρακτηριστικά του αντικειμένου, όπως είναι η ποιότητα της επιφάνειας και ο συνολικός χρόνος κατασκευής, λόγω των διαφορετικών αλγορίθμων ελέγχου της επιτάχυνσης, της ογκομετρικής παροχής υλικού που χρησιμοποιούνται. Τα περισσότερα λογισμικά CAM έχουν εργαλεία προσομοίωσης της τροχιάς του ακροφυσίου για όλες τις στρώσεις του αντικειμένου, του χρόνου και του μήκους νήματος υλικού που απαιτείται για την κατασκευή. Επίσης, υποστηρίζουν τον αυτόματο υπολογισμό των περιοχών που χρειάζονται υποστήριξη κατά τη διάρκεια της κατασκευής (π.χ. προεξοχές), εισάγοντας υποστηρικτικές δομές οι οποίες



Σχήμα 2.9: Διάφορα είδη γεωμετρικών μοτίβων (διαθέσιμα από το slicing λογισμικό Slic3r) που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των στρώσεων του αντικειμένου και η μεταβολή τους, αυξανόμενης της πυκνότητας πλέγματος.

κατασκευάζονται από το ίδιο το υλικό κατασκευής ή από άλλο υλικό (συνήθως ευδιάλυτο σε διαλύτη που δεν διαλύει το υλικό κατασκευής) και αφαιρούνται όταν ολοκληρωθεί η κατασκευή.

Όσον αφορά τις παραμέτρους κατεργασίας, αυτές ορίζουν τις συνθήκες επεξεργασίας του υλικού κατασκευής και περιλαμβάνουν την θερμοκρασία του θαλάμου τήξης, της πλατφόρμας εκτύπωσης, την ισχύ των ανεμιστήρων για τη ψύξη του υλικού, την διάμετρο του νήματος εκτύπωσης, την ταχύτητα τροφοδοσίας και προς τα πάνω ώθησης του νήματος, μεταξύ άλλων. Πέραν της θερμοκρασίας και της επιλογής διαφορετικών διαμέτρων ακροφυσίων, ο χρήστης συνήθως δεν μπορεί να ελέγξει άμεσα τις συνθήκες εξώθησης του υλικού (όπως η ταχύτητα εξώθησης και η πίεση που ασκείται στο υλικό), τα οποία υπολογίζονται από το λογισμικό CAM βάσει της ταχύτητας εκτύπωσης (printing speed) και του ύψους/πλάτους της ίνας που έχουν οριστεί, υπολογίζοντας την απαιτούμενη ογκομετρική παροχή σε δυναμική ισορροπία με την ταχύτητα της κεφαλής. Ο αλγόριθμος ελέγχου της ογκομετρικής παροχής του υλικού συναρτήσει της επιτάχυνσης της κεφαλής διαφέρει από λογισμικό σε λογισμικό και παίζει καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα των συγκολλήσεων μεταξύ των ινών και στην ποιότητα της επιφάνειας του τελικού αντικειμένου [55].



Σχήμα 2.10: Συνθήκη σφάλματα κατά την εξώθηση και εναπόθεση της ίνας που εξομαλύνονται μέσω αλγόριθμων ελέγχου της ογκομετρικής παροχής σε συνάρτηση με την επιτάχυνση της κεφαλής.

Συνολικά, οι παράμετροι τροχιάς καθορίζουν την μηχανική συμπεριφορά της τριδιάστατης δομής, ενώ οι παράμετροι κατεργασίας καθορίζουν τις εγγενείς φυσικές ιδιότητες του υλικού κατασκευής. Οι μηχανικές ιδιότητες, η ποιότητα της επιφάνειας, η διαστατική ακρίβεια και τα υπόλοιπα ποιοτικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου αντικειμένου καθώς και ο χρόνος κατασκευής είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα ως προς τις μεταβολές των παραμέτρων κατασκευής. Για τον λόγο αυτόν, είναι απαραίτητη η πειραματική

μελέτη της επιρροής που έχουν οι παράμετροι αυτές σε συγκεκριμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Ιδανικά, γίνεται ανάλυση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του αντικειμένου, ώστε το καθένα να μελετηθεί ξεχωριστά. Χρήσιμα εργαλεία για την ανάλυση πειραμάτων όπου εμπλέκονται πολλοί παράγοντες είναι οι τεχνικές παραγοντικού πειραματικού σχεδιασμού (factorial Design of Experiment) [70]. Αρχικά γίνεται επιλογή των κατασκευαστικών παραμέτρων (παραγόντων) που μπορεί να επηρεάζουν το υπό μελέτη ποιοτικό χαρακτηριστικό (απόκριση) και ορίζονται τα διακριτά επίπεδα στα οποία θα κυμανθούν, μέσα σε ένα εύλογο εύρος τιμών που μπορούν να πάρουν. Επιλέγεται επίσης και ο τρόπος ποσοτικοποίησης της απόκρισης, συνδέοντάς τη με κάποιο μετρήσιμο μέγεθος (π.χ. μέτρηση μήκους για μελέτη της διαστατικής ακρίβειας). Στη συνέχεια, σχεδιάζονται δοκίμια που έχουν ένα ή περισσότερα από τα ζητούμενα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και ακολουθεί μια σειρά πειραμάτων, όπου μελετάται η επίδραση που έχει η αλλαγή επιπέδου κάθε παράγοντα στην απόκριση του συστήματος και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων. Έπειτα γίνεται στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων (π.χ. μέσω ανάλυση της διακύμανσης - ANOVA) και προκύπτουν οι παράγοντες που έχουν ουσιαστική επίδραση στην απόκριση, η συνεισφορά του καθενός και οι πιθανοί συσχετισμοί μεταξύ τους. Με βάση τα δεδομένα αυτά γίνεται η βελτιστοποίηση της κατεργασίας για το υπό μελέτη ποιοτικό χαρακτηριστικό, ενώ για περισσότερα χαρακτηριστικά μπορεί να οριστεί η αντικειμενική συνάρτηση του προβλήματος προσδίδοντας διαφορετική βαρύτητα στο κάθε ένα ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής. Ο βέλτιστος συνδυασμός κατασκευαστικών παραμέτρων προσδιορίζεται μέσω της εύρεσης των ακροτάτων της συνάρτησης αυτής.

Έχοντας ορίσει τις παραμέτρους κατασκευής, το πρόγραμμα CAM μετατρέπει το πρόγραμμα του κομματιού σε μια σειρά ενεργειών που εκτελούνται από τον μικροελεγκτή. Οι ενέργειες ψηφιακής καθοδήγησης είναι γραμμένες σε κωδικοποιημένη μορφή (G κώδικα), όπου ένας συνδυασμός χαρακτήρων (γράμματα και αριθμοί) καθορίζει μια λέξη (word) και διαδοχικές λέξεις συνθέτουν μία πρόταση (block), η οποία αποτελεί μια πλήρη εντολή προς τον 3D printer. Ανάλογα με το firmware του ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου, αυτός είναι συμβατός με ένα σύνολο εντολών, μερικές από τις οποίες αναφέρονται στον **Πίνακα 2.2**. Οι εντολές αυτές μεταφέρονται στην πλακέτα ελέγχου από τον υπολογιστή μέσω των θυρών σειριακής επικοινωνίας σε πραγματικό χρόνο (όταν το CAM λογισμικό λειτουργεί παράλληλα και ως host software, π.χ. Repetier-Host σε συνδυασμό με τα Slic3r, Cura ως slicing λογισμικά), είτε αποθηκεύονται στην SD κάρτα μνήμης της πλακέτας (αν υπάρχει) και ο 3D printer δε χρειάζεται

να είναι συνδεδεμένος με H/Y. Κατά τη διάρκεια της κατασκευής υπάρχει η δυνατότητα προσωρινής διακοπής ορισμένων λειτουργιών του εκτυπωτή (κίνησης, εξώθησης υλικού, θέρμανσης), που επιτρέπουν την αλλαγή του υλικού κατασκευής, αλλά και την εισαγωγή λειτουργικών στοιχείων σε προκαθορισμένες θέσεις του αντικειμένου (όπως κυκλώματα, μπαταρίες, μαγνήτες κτλ.). Επίσης, δεδομένου ότι οι εντολές ομαδοποιούνται σύμφωνα με τις στρώσεις του αντικειμένου, ο G κώδικας μπορεί να εκτελεστεί και αποσπασματικά, χωρίς να είναι αναγκαία η επανεκτέλεση όλου του προγράμματος, αρκεί να προστεθούν οδηγίες για την τοποθέτηση της κεφαλής στο κατάλληλο ύψος και να μην αλλάξει η θέση του αντικειμένου στην πλατφόρμα εκτύπωσης. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τη διόρθωση σημαντικών σφαλμάτων που μπορεί να προκύψουν κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης και που μπορεί να προκαλέσουν την οριστική διακοπή της.

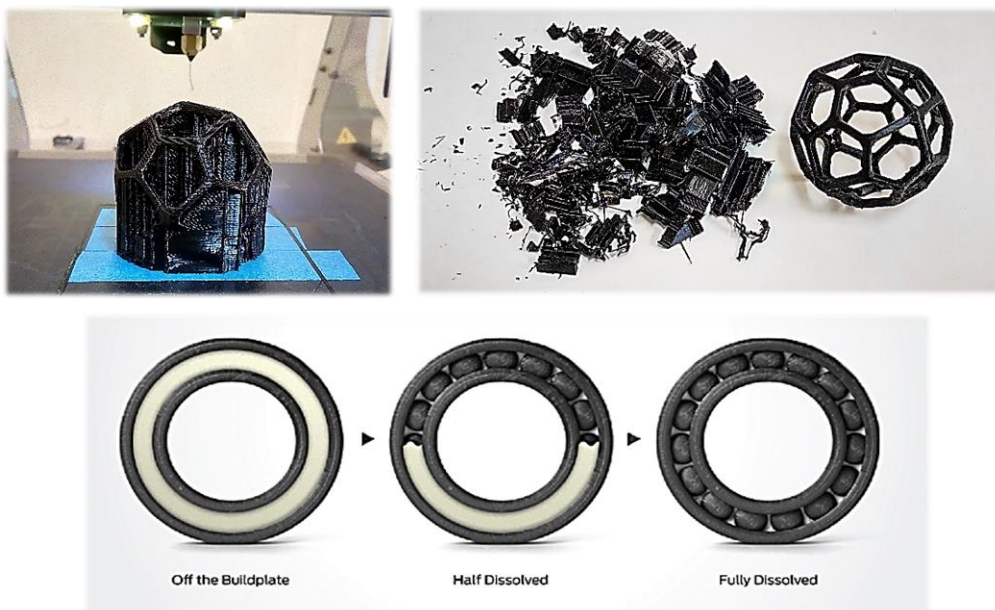
Πίνακας 2.2: Εντολές G κώδικα για την ψηφιακή καθοδήγηση του 3D printer

Εντολή	Παράμετροι	Περιγραφή	Παράδειγμα
G0	Άξονας [X,Y,Z], θέση (mm)	Γρήγορη κίνηση της κεφαλής στην καθορισμένη θέση, χωρίς την λειτουργία του συστήματος τροφοδοσίας	G0 X50.6
G1	Άξονας [X,Y,Z,E], θέση (mm), ταχύτητα πρόωσης [F] σε (mm/min),	Ελεγχόμενη κίνηση της κεφαλής και του συστήματος τροφοδοσίας (E)	G1 F600 X10 Y20
G2/3	Άξονας [X,Y], σχετική θέση κέντρου καμπύλης τροχιάς [I,J]	Διάνυση τόξου (δεξιόστροφα/ αριστερόστροφα), ξεκινώντας από την τρέχουσα θέση με θέση κέντρου τροχιάς που ορίζεται σε σχετικές συντεταγμένες (I στον X και J στον Y)	G2 X22.5 Y11.8 I5 J10
G21	-	Μέτρηση αποστάσεων σε mm	G21

Εντολή	Παράμετροι	Περιγραφή	Παράδειγμα
G90/91	-	Χρήση απόλυτων/σχετικών συντεταγμένων	G90
G92	Άξονας [X,Y,Z,E]	Επανακαθορισμός των συντεταγμένων της τρέχουσας θέσης (ορισμός σημείου αναφοράς σχετικών συντεταγμένων)	G92 X10
M104	Θερμοκρασία [S]	Ορισμός θερμοκρασίας θαλάμου τήξης	M104 S205
M140	Θερμοκρασία [S]	Ορισμός θερμοκρασίας πλατφόρμας εκτύπωσης	M140 S65

2.3.4 Κατεργασίες Αποπεράτωσης

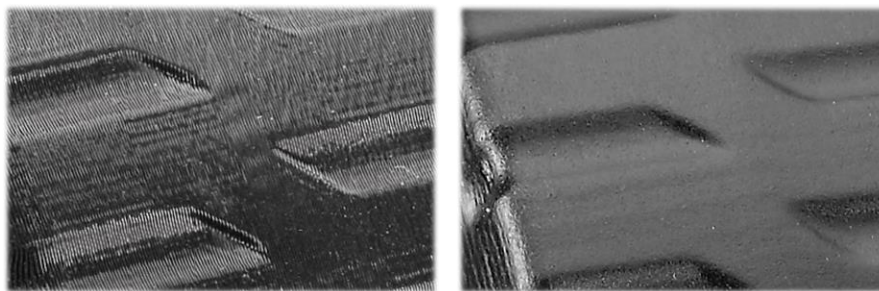
Μετά το τέλος της κατασκευής, το αντικείμενο αποκολλάται προσεκτικά από την πλατφόρμα εκτύπωσης, όταν η θερμοκρασία του είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης (softening point) του υλικού κατασκευής. Στην περίπτωση που έχουν χρησιμοποιηθεί υποστηρικτικές δομές από το ίδιο το υλικό κατασκευής,



Εικόνα 2.7: Απομάκρυνση υποστηρικτικών δομών που έχουν δημιουργηθεί είτε από το ίδιο το υλικό κατασκευής, είτε από ευδιάλυτο υλικό υποστήριξης (π.χ. PVA, HIPS).

αυτές αποκόπτονται σχετικά εύκολα (**Εικόνα 2.7**). Αντικείμενα με πιο περίπλοκα γεωμετρικά χαρακτηριστικά κατασκευάζονται με διπλές κεφαλές εκτύπωσης και οι υποστηρικτικές δομές δημιουργούνται από διαφορετικό υλικό (υλικό υποστήριξης), το οποίο απομακρύνεται μέσω ειδικών διαλυτών που δεν βλάπτουν το υλικό κατασκευής.

Λόγω της στρωματικής κατασκευής μέσω της μεθόδου FFF, το πάχος των στρώσεων καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την τραχύτητα της επιφάνειας, η οποία χαρακτηρίζεται από έντονη ανισοτροπία και περιοδικές αποκλίσεις από το επίπεδο της ονομαστικής επιφάνειας του αντικειμένου (staircase effect). Η τραχύτητα της επιφάνειας επηρεάζεται επίσης σημαντικά στα σημεία που βρίσκονται σε επαφή με τους δομές προσωρινής στήριξης κατά τη διάρκεια της κατασκευής, οι οποίες αποκόπτονται μετά την ολοκλήρωσή της. Για τη μείωση της τραχύτητας αλλά και για την προστασία της επιφάνειας, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι επιφανειακής κατεργασίας, με επικρατέστερες τη λείανση, την χρήση οργανικών διαλυτών καθώς και διάφορες τεχνικές επικάλυψης. Σε πρώτο στάδιο, αν οι διαστάσεις του αντικειμένου το επιτρέπουν, γίνεται λείανση με λειαντικά χαρτιά ή αμμοβολή και οι επιφανειακές ατέλειες που έχουν μέγεθος μεγαλύτερο του μέσου μεγέθους των λειαντικών κόκκων εξαλείφονται (**Εικόνα 2.8**). Σε δεύτερο στάδιο, γίνεται τοποθέτηση του αντικειμένου σε ειδικό θάλαμο, όπου εκτίθεται σε ατμούς κάποιου οργανικού διαλύτη (π.χ. ακετόνη, αιθυλομεθυλοκετόνη) για λίγα δευτερόλεπτα και η επιφάνεια εξομαλύνεται μέσω του σχηματισμού ενός λεπτού στρώματος από το σχηματιζόμενο διάλυμα του πολυμερούς, το οποίο προκαλεί μία ήπια ανακατανομή του υλικού της επιφάνειας σφραγίζοντας το εσωτερικό του αντικειμένου και εξομαλύνοντας τις ατέλειες της επιφάνειας. Τα αντικείμενα που προορίζονται για την κατεργασία αυτή πρέπει να έχουν επαρκές πάχος εξωτερικού κελύφους και προσοχή πρέπει να δοθεί στον χρόνο παραμονής του αντικειμένου μέσα στον θάλαμο, για την διατήρηση των λεπτομερών γεωμετρικών χαρακτηριστικών τους, όπως λεπτά τοιχώματα, ανάγλυφες λεπτομέρειες κτλ. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη και ανάλογα με την εφαρμογή, μπορούν να ακολουθήσουν διάφορα στάδια επικαλύψεων με ρητίνες



Εικόνα 2.8: Αντικείμενο πριν και μετά την επιφανειακή κατεργασία (λείανση με αμμοβολή).

(με ή χωρίς πιγμέντα) και δημιουργία μεταλλικών επιστρωμάτων νικελίου, χαλκού και χρωμίου (για επιφάνειες υψηλής ανακλαστικότητας και αντοχής στη φθορά). Για την περαιτέρω στεγανοποίηση του αντικειμένου και βελτίωση των μηχανικών του ιδιοτήτων, μπορεί να γίνει ο εμποτισμός του με εποξειδικές ή πολυουρεθανικές ρητίνες δύο συστατικών υπό συνθήκες χαμηλού κενού. Άλλες διεργασίες φινιρίσματος περιλαμβάνουν την κόλληση των εξαρτημάτων, σε περίπτωση που αυτά έχουν κατασκευαστεί ξεχωριστά, με διάφορες συγκολλητικές ρητίνες (π.χ. κυανοακρυλικές) και με άλλες μεθόδους συγκόλλησης (hot air plastic welding, ultrasonic spot welding).

3 Θερμοπλαστικά υλικά τριδιάστατης εκτύπωσης με βάση το PLA

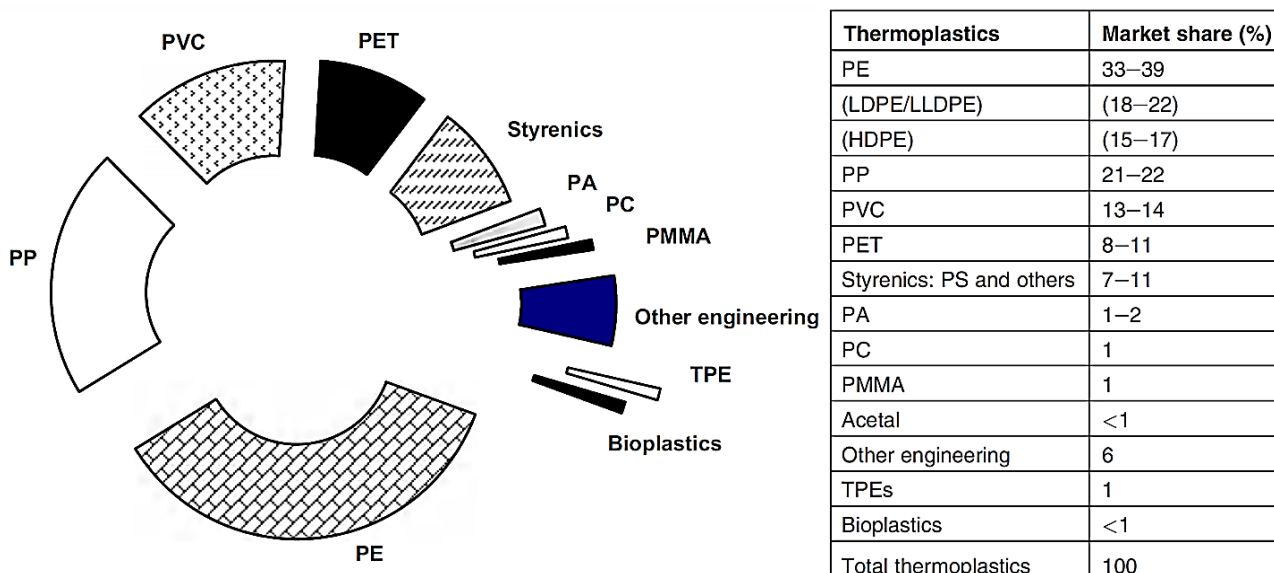
3.1 Συνήθη θερμοπλαστικά υλικά για κατασκευή με τη μέθοδο FFF

3.1.1 Θερμοπλαστικά - Βιοπλαστικά Υλικά

Η παγκόσμια αγορά των θερμοπλαστικών υλικών αντιπροσωπεύει πάνω από το 10% της παγκόσμιας χημικής βιομηχανίας και τα θερμοπλαστικά υλικά αποτελούν το 90% των πολυμερών που παράγονται παγκοσμίως [71]. Ο συγκεκριμένος κλάδος παραμένει ένα ταχέως αναπτυσσόμενο κομμάτι της παγκόσμιας οικονομίας ενώ η ετήσια κατανάλωση θερμοπλαστικών υλικών παγκοσμίως αναμένεται να διπλασιαστεί σχεδόν τα επόμενα χρόνια, από τους 240 εκατομμύρια τόνους το 2010 στους 400 εκατομμύρια τόνους το 2020 [72]. Η ανάπτυξη αυτή ωθείται από διάφορους παράγοντες, μεταξύ των οποίων είναι η εύκολη κατεργασία και μορφοποίησή τους, το χαμηλό τους κόστος, η αντίσταση τους σε διάφορες μορφές διάβρωσης, οι εξελίξεις σε τεχνολογικό και επιστημονικό επίπεδο από τη συστηματική μελέτη των ιδιοτήτων τους και πώς αυτές επηρεάζουν τα διάφορα στάδια παραγωγής, επεξεργασίας και ανακύκλωσής τους, καθώς και η χρήση τους σε όλο και περισσότερες εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων, όπως στην περίπτωση των προηγμένων σύνθετων και νανοσύνθετων υλικών θερμοπλαστικής μήτρας, που χρησιμοποιούνται από την αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροναυπηγική για τη μείωση του βάρους των κατασκευών.

Ανάλογα με την χρήση τους, τα θερμοπλαστικά βιομηχανικής παραγωγής χωρίζονται σε ευρείας χρήσης (commodity plastics), τεχνικά/μηχανολογικά (engineering plastics) και ειδικών προδιαγραφών (specialty plastics). Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει θερμοπλαστικά για εφαρμογές ευρείας κατανάλωσης, όπως πολυαιθυλένιο υψηλής και χαμηλής πυκνότητας (HDPE/LDPE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), πολυστυρένιο (PS) και τереφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET). Η δεύτερη κατηγορία αναφέρεται σε θερμοπλαστικά αυξημένων μηχανικών αντοχών και θερμικής σταθερότητας, όπως είναι ορισμένα συμπολυμερή του στυρενίου, π.χ. ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS) και στυρενίου-ακρυλονιτριλίου (SAN), το τереφθαλικό πολυβουτυλενιο (PBT), τα πολυκαρβονικά (PC), το πολυοξυμεθυλένιο (POM), ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), τα πολυαμίδια (PA) καθώς και διάφορες κατη-

γορίες θερμοπλαστικών ελαστομερών (TPE). Τα θερμοπλαστικά ειδικών προδιαγραφών χρησιμοποιούνται από την βιομηχανία σε εξειδικευμένες εφαρμογές (π.χ. ηλεκτρονικές, μηχανολογικές και ιατροφαρμακευτικές εφαρμογές), λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, όπως οι πολύ καλές διηλεκτρικές ιδιότητες, χαμηλός συντελεστής τριβής, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλή χημική αντίσταση σε ισχυρούς διαλύτες, δυνατότητα αποστείρωσης, εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες κ.ά.). Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), πολυϊμίδια (PEI), το πολυαιθεριμίδιο (PEI), πολυφαινυλοσουλφόνη (PPSF) και άλλα αρωματικά πολυμερή όπως η πολυ(αιθερο-αιθερο-κετόνη) (PEEK) και η πολυ(αιθερο-κετονη-κετονη) (PEKK) [73]. Το μερίδιο της παγκόσμιας αγοράς που κατέχει κάθε θερμοπλαστικό φαίνεται στο **Σχήμα 3.1**.



Σχήμα 3.1: Μερίδια της αγοράς που κατέχουν τα διάφορα θερμοπλαστικά υλικά με βάση την παγκόσμια κατανάλωση το 2010 [6].

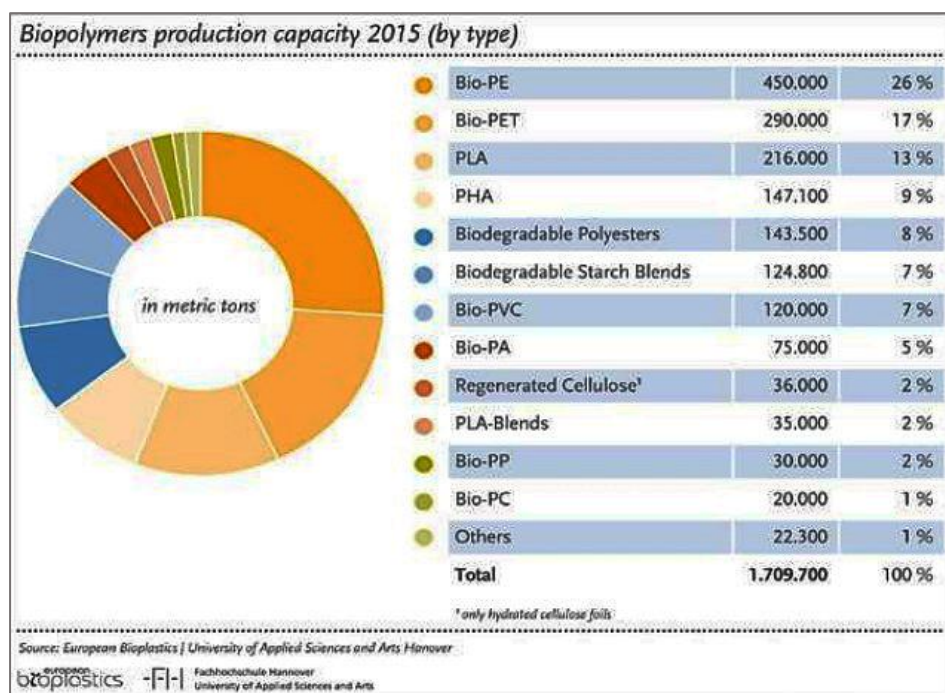
Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή των προαναφερθέντων θερμοπλαστικών πολυμερών προέρχονται από την επεξεργασία πετροχημικών προϊόντων και τα υλικά αυτά συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στην ποσότητα των στερεών αποβλήτων που παράγονται από τα αστικά κέντρα, σε συνδυασμό με την δύσκολη αποδόμησή τους από το περιβάλλον. Για τον λόγο αυτό, στα πλαίσια των στόχων που έχουν τεθεί για την εξασφάλιση της βιώσιμης ανάπτυξης παγκοσμίως, τα τελευταία χρόνια το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί προς την παραγωγή θερμοπλαστικών υλικών από ανανεώσιμους φυσικούς πόρους με δυνατότητα βιοαποικοδόμησης. Ως βιοαποικοδόμηση ορίζεται η διαδικασία αποσύνθεσης των υλικών και μετατροπής τους σε διοξείδιο του άνθρακα

και/ή μεθάνιο, νερό και βιομάζα, ως αποτέλεσμα της έκθεσής τους σε υγρασία, θερμότητα και μικροοργανισμούς υπό αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες. Ως βιοπλαστικά (bioplastics) χαρακτηρίζονται τα υλικά που είτε προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους είτε βιοδιασπώνται υπό κατάλληλες συνθήκες, είτε συνδυάζουν και τα δύο αυτά χαρακτηριστικά. Η βιοαποικοδόμηση εξαρτάται από τη σύνθεση της κύριας πολυμερικής αλυσίδας και είναι ανεξάρτητη από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του πολυμερούς· συνεπώς η φυσική προέλευση ενός πολυμερούς δεν εξασφαλίζει την βιοαποικοδομησιμότητα του [74].

Η βιομηχανία των βιοπλαστικών υλικών κατέχει περίπου το 1% της παγκόσμιας αγοράς θερμοπλαστικών (**Σχήμα 3.2**), ενώ προβλέπεται να φτάσει τα 10.000 εκατομμύρια δολάρια έως το 2020, καθώς χαρακτηρίζεται από πολυάριθμα περιβαλλοντικά οφέλη και μακροπρόθεσμες προοπτικές ανάπτυξης [6, 74]. Ήδη σε κάποιες σημαντικές περιοχές εφαρμογών (π.χ. συσκευασιών, ιατρικής και γεωργίας), τα βιοπλαστικά προσφέρουν ανταγωνιστικά πλεονεκτήματα έναντι των πετροχημικών πλαστικών ως προς τους ποιοτικούς στόχους της εκάστοτε εφαρμογής, σε συνδυασμό με σημαντικά μικρότερο ενεργειακό αποτύπωμα. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ορισμένοι περιοριστικοί παράγοντες που εμποδίζουν την ευρεία εφαρμογή τους και οι οποίοι σχετίζονται με τις εγγενείς ιδιότητές τους, όπως η διαπερατότητά τους σε οξυγόνο, υγρασία κτλ., η ψαθυρή συμπεριφορά που εμφανίζουν και οι χαμηλές μηχανικές αντοχές, το περιορισμένο εύρος θερμοκρασιακής σταθερότητας και η δυσκολία κατεργασίας με συμβατικό εξοπλισμό. Η βελτίωση των ιδιοτήτων αυτών παραμένει ανοιχτό ερευνητικό ζήτημα, εισάγοντας διάφορα πρόσθετα (σταθεροποιητές, πλαστικοποιητές, φυσικές αντιμικροβιακές ουσίες, νανοσωματίδια κ.ά.) και αναμειγνύοντάς τα με άλλα πολυμερή.

Τα βιοπολυμερή που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των βιοπλαστικών μπορούν να είναι φυσικά ή συνθετικά και μπορούν να ληφθούν είτε κατευθείαν από τη φυσική τους πηγή, είτε ως προϊόντα διεργασιών ζύμωσης μεγάλης κλίμακας, είτε από επεξεργασία φυσικών μονομερών. Τα φυσικά βιοπολυμερή που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή θερμοπλαστικών διακρίνονται σε πολυσακχαρίτες φυτικής και ζωικής προέλευσης (άμυλο, κυτταρίνη, άλατα του αλγινικού οξέος, χιτοζάνη) και από μικροοργανισμούς (πολυγαλακτοσαμίνη, xanthan, gellan), σε πρωτεΐνες (κολλαγόνο, ζελατίνη, η καζεΐνη, σόγιας, καλαμποκιού) και σε πολυεστέρες υδροξυκαρβονικών οξέων (PHA) που παράγονται από βακτήρια. Στα συνθετικά βιοπολυμερή ανήκουν τα παράγωγα του πολυμερισμού του γαλακτικού οξέος και της καπρολακτόνης, τα οποία προκύπτουν

από διεργασίες ζύμωσης καθώς και τα παράγωγα του γλυκολικού οξέος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα βιομηχανικών θερμοπλαστικών πολυμερών είναι το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), η πολυκαπρολακτόνη (PCL), ο πολυ(3-υδροξυ-βουτανικός εστέρας) (PHB), το πλαστικοποιημένο άμυλο (TPS), τα παράγωγα της κυτταρίνης καθώς και συμπολυμερή και μίγματα των προαναφερθέντων [75].



Σχήμα 3.2: Παραγωγική δυναμικότητα θερμοπλαστικών από ανανεώσιμους πόρους για το 2015.

Για τα θερμοπλαστικά υλικά υπάρχουν διάφορες κατεργασίες μορφοποίησης, οι οποίες επιλέγονται με βάση τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, τις επιθυμητές ιδιότητες, τον ρυθμό παραγωγής και το κόστος του τελικού προϊόντος. Αρκετά διαδεδομένες στη βιομηχανία είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν διεργασίες τήξης του πολυμερούς, εκμεταλλευόμενες την ιδιότητά του να τήκεται και να στερεοποιείται καθώς ψύχεται για θεωρητικά άπειρους κύκλους. Με την τήξη χαλαρώνουν οι διαμοριακοί δεσμοί και αυξάνει η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και το υλικό μεταβαίνει σε μια εύπλαστη κατάσταση σημαντικά μειωμένου ιξώδους, όπου μπορεί να παραμορφωθεί με την επιβολή τάσεων ώστε να μορφοποιηθεί στο επιθυμητό σχήμα, αλλά και να αναμιχθεί με άλλα πολυμερή και πρόσθετα. Η θερμική κατεργασία και μηχανική καταπόνηση του πολυμερούς μπορούν να προκαλέσουν τη σχάση των πολυμερικών αλυσίδων και άλλες θερμοοξειδωτικές αντιδράσεις στη μάζα του τήγματος, οδηγώντας σε υποβαθμισμένες ιδιότητες. Για τον λόγο αυτόν, οι παράμετροι της διεργασίας ρυθμίζονται κατάλληλα για τις ανάγκες του εκάστοτε θερμοπλαστικού, ώστε να εφαρμόζονται οι

χαμηλότερες δυνατές θερμοκρασίες και χρόνος έκθεσης του τήγματος σε αυτές. Στην περίπτωση των ευπαθών πολυμερών με μικρό εύρος θερμοκρασιακής σταθερότητας, χρησιμοποιούνται επίσης θερμικοί σταθεροποιητές. Συνήθεις διεργασίες μορφοποίησης πολυμερικών τμημάτων είναι η εκβολή (extrusion), η έγχυση σε καλούπια (injection molding), η έγχυση με εμφύσηση και τέντωμα (injection blow molding), η ινοποίηση τήγματος (melt spinning), η κυλίνδρωση (calendaring) και η θερμοδιαμόρφωση (thermoforming). Τα δεδομένα που έχουν προκύψει από την μακροχρόνια έρευνα και ανάπτυξη των διεργασιών αυτών, καθώς και τα διάφορα εργαλεία προσομοίωσής τους, έχουν συμβάλει καθοριστικά στην ανάπτυξη της μεθόδου FFF, η οποία έχει πολλά κοινά χαρακτηριστικά -τηρουμένων των αναλογιών- με τα συστήματα εκβολής τήγματος δια μέσου μήτρας μορφοποίησης κυκλικής διατομής [17].

3.1.2 Υλικά κατασκευής και υποστήριξης για τη μέθοδο FFF

Πολλά από τα θερμοπλαστικά βιομηχανικής παραγωγής που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο είναι εμπορικά διαθέσιμα σε μορφή νήματος ως υλικά κατασκευής με τη μέθοδο FFF. Τα νήματα έχουν διάμετρο 1.75 ή 2.85 mm, τυλιγμένα σε καρούλια, με καθαρό βάρος 0.75 kg συνήθως³. Η συμβατότητα ενός νήματος με ένα σύστημα FFF κατασκευής εξαρτάται από τη διάμετρο που υποστηρίζει η κεφαλή εκτύπωσης, τη μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να φτάσει ο θάλαμος τήξης, από το αν διαθέτει θερμαινόμενο πλατφόρμα ή θάλαμο, καθώς και από διάφορους περιορισμούς που μπορεί να επιβάλλει η κατασκευάστρια εταιρία, ειδικότερα σε συστήματα που δουλεύουν αποκλειστικά με κατοχυρωμένα υλικά. Τα πιο διαδεδομένα υλικά FFF εκτύπωσης είναι το PLA και το ABS, ενώ υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία νημάτων από ευρείας χρήσης και τεχνικά θερμοπλαστικά, πολυμερικά μίγματα, σύνθετα και νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας.

Οι επιλογές των υλικών υποστήριξης είναι αρκετά πιο περιορισμένες και συνήθως χρησιμοποιείται πολυ(βινυλική αλκοόλη) (PVA) ως υποστήριξη στο PLA και το συμπολυμερές πολυστυρενίου-πολυβουταδιενίου υψηλής αντοχής σε κρούση (HIPS) ως υποστήριξη στο ABS. Το PVA είναι υδατοδιαλυτό και το HIPS διαλύεται σε λεμονένιο (d-limonene, που ανήκει στην κατηγορία των κυκλικών τερπενίων) και κανένας από

³ Τα υλικά ειδικών εφαρμογών πωλούνται συνήθως σε μικρότερη ποσότητα (0.2 – 0.5 kg), ενώ στο εμπόριο υπάρχουν διαθέσιμα και μεγαλύτερα καρούλια PLA και ABS, όπου το καθαρό βάρος του υλικού μπορεί να φτάσει έως και τα 25 kg.

τους δύο διαλύτες δεν επηρεάζει σημαντικά το υλικό κατασκευής. Εντούτοις, η διάλυση των πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους είναι αργή υπό κανονικές συνθήκες και ιδιαίτερα χρονοβόρα όταν αυξάνει η ποσότητα του υλικού κατασκευής. Εν γένει, το υλικό υποστήριξης πρέπει να είναι ολικώς ή μερικώς αναμίξιμο με το υλικό κατασκευής και η θερμοκρασιακή περιοχή τήξης του να συμπίπτει σε κάποιο βαθμό με την περιοχή τήξης του υλικού κατασκευής, ώστε να διευκολύνεται η πρόσφυση των δύο πολυμερικών υλικών κατά τη διάρκεια της κατασκευής, ενώ παράλληλα πρέπει να υπάρχει τουλάχιστον ένας μη κοινός διαλύτης τους που να μην επηρεάζει το υλικό κατασκευής.

Μερικά από τα θερμοπλαστικά που είναι εμπορικά διαθέσιμα ως υλικά κατασκευής ή υποστήριξης για τη μέθοδο FFF αναφέρονται στον **Πίνακα 3.1** [76]. Τα υλικά αυτά συχνά συνδυάζονται με άλλα πολυμερή ως μίγματα, είτε αποτελούν τη μήτρα για σύνθετα και νανοσύνθετα υλικά για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Για παράδειγμα, εμπορικά διαθέσιμα μίγματα PLA/PHA και ABS/PC εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε κρούση, ευκαμψία και βελτιωμένη κατεργασιμότητα. Επίσης, πολλά υλικά (PLA, ABS, PETG, PA, PEEK) κυκλοφορούν με ενίσχυση ινών γυαλιού ή άνθρακα μικρού μήκους (chopped CFs), οι οποίες προστίθενται σε ποσοστό περίπου 20 wt. %. Άλλη κατηγορία είναι τα υλικά που μιμούνται την όψη και την υφή μετάλλου, ξύλου και πέτρας, τα οποία περιέχουν σωματίδια χαλκού, σιδήρου, μπρούτζου ή ορείχαλκου, φυτικές ίνες και αλεσμένο ξύλο (ίνες μπαμπού, πεύκου, φελλοφόρου βελανιδιάς), είτε σκόνη κιμωλίας και άλλων πετρωμάτων σε μήτρα από PLA, σε συνδυασμό με πλαστικοποιητές και συμβατοποιητές (compatibilizers). Στην πρώτη περίπτωση, τα σωματίδια του μετάλλου μπορούν να αποτελέσουν έως και το 88 wt.% (Filamet™) και το αντικείμενο αποκτά μεταλλική λάμψη κατόπιν επιφανειακής κατεργασίας, ενώ μπορεί να ακολουθήσει θερμική κατεργασία για την απομάκρυνση του πολυμερούς και πυροσυσσώματωση των μεταλλικών σωματιδίων. Στη δεύτερη περίπτωση, οι φυτικές ίνες προστίθενται σε ποσοστό 20-30 wt.% και προσδίδουν στο υλικό όψη και υφή ξύλου, η οποία μπορεί να αλλάξει χρώμα μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία εκτύπωσης. Και στις δύο περιπτώσεις, αλλά και στην περίπτωση των CFs, απαιτείται προσεκτικός χειρισμός κατά την κατασκευή του αντικειμένου, καθώς τα πρόσθετα μπορούν να σχηματίσουν συσσωματώματα και να φράξουν το ακροφύσιο του εκτυπωτή, ενώ η συχνή τους χρήση πρέπει να γίνεται με ατσάλινο ακροφύσιο που έχει μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά.

Πίνακας 3.1: Εμπορικά διαθέσιμα θερμοπλαστικά υλικά σε μορφή νήματος για κατασκευή/υποστήριξη μέσω FFF τεχνολογίας.

Υλικό	Δομική μονάδα πολυμερούς	T _g (°C)	Θερμοκρασία εκτύπωσης (°C)	Θερμοκρασία πλατφόρμας (°C)	Ευκολία Κατεργασίας	Ιδιότητες
PLA		60 - 65	190 - 210	-	★★★	Εύκολη μορφοποίηση με FFF, μικρή συρρίκνωση κατά την ψύξη, βιοδιασπάσιμο, οπτικά διαυγές, διαθέσιμο σε πολλά χρώματα, ψαθυρή συμπεριφορά, για εφαρμογές χαμηλών απαιτήσεων.
ABS		100 - 105	210 - 250	100	★★	Μέτριας δυσκολίας μορφοποίηση με FFF, σημαντική συρρίκνωση κατά την ψύξη, ανθεκτικό, υψηλή αντοχή σε κρούση, κατάλληλο για λειτουργικά αντικείμενα.
PET-G		80	220 - 235	-	★★★	Εύκολη κατεργασία, μικρή συρρίκνωση κατά την ψύξη, εύκαμπτο και ανθεκτικό, οπτική διαφάνεια, για εφαρμογές χαμηλών προς μέτριων απαιτήσεων.
PA		50 - 60	220 - 260	70 - 100	★★	Απαιτεί προσεκτική ρύθμιση των παραμέτρων εκτύπωσης, δυνατότητα μεταβολής της στιλπνότητας ανάλογα με την κατεργασία, τάση παραμόρφωσης κατά την ψύξη, εύκαμπτο, υψηλή αντοχή σε κρούση, κατάλληλο για λειτουργικά αντικείμενα απαιτητικών εφαρμογών.
TPE	Συμπολυμέρες, με εναλλασσόμενα εύκαμπτα και δύσκαμπτα τμήματα διαφόρων τύπων	-20	225 - 235	-	★	Συμπεριφορά ελαστομερούς, απαιτεί προσεκτική ρύθμιση των παραμέτρων εκτύπωσης, δεν ενδείκνυται για Bowden κεφαλές, κατάλληλο για λειτουργικά αντικείμενα
HIPS		100	210 - 250	100	★★	Υλικό υποστήριξης για τα υπόλοιπα συμπολυμερή του στουρενίου (ABS, ASA), διαλύεται σε d-limonene, παρόμοιες παράμετροι εκτύπωσης με το ABS.
PVA		85	180 - 220	-	★★★	Υλικό υποστήριξης για PLA και μίγματα PLA/PHA, υδατοδιαλυτό, βιοδιασπάσιμο, παρόμοιες παράμετροι εκτύπωσης με το PLA με χαμηλότερη θερμοκρασία εκτύπωσης, ευαίσθητο στην θερμική κατεργασία.
PC		150	280 - 310	100	★★	Απαιτεί προσεκτική ρύθμιση των παραμέτρων εκτύπωσης, υψηλές μηχανικές αντοχές, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, διαφανές, εύκαμπτο και ανθεκτικό, κατάλληλο για λειτουργικά αντικείμενα απαιτητικών εφαρμογών..
POM		-30	210 - 225	130	★	Ιδιαίτερα απαιτητικό ως προς την μορφοποίηση με FFF, υψηλές μηχανικές αντοχές και ακαμψία, χαμηλός συντελεστής τριβής, κατάλληλο για λειτουργικά αντικείμενα απαιτητικών εφαρμογών.
ASA		100	240 - 260	100 - 120	★★	Παρόμοια εκτυπωτική συμπεριφορά και ιδιότητες με το ABS, μεγαλύτερες αντοχές στην φθορά από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η υπεριώδης ακτινοβολία και η υγρασία.
PEI		220	330 - 380	120 - 150	★	Αρωματικό πολυμερές με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και στη φθορά, διαθέσιμο κυρίως για βιομηχανικά συστήματα FFF κατασκευής, δυνατότητα αποστείρωσης, ιδιαίτερα απαιτητικό ως προς την μορφοποίηση, κατάλληλο για αεροδιαστημικές εφαρμογές.
PPSF		230	380 - 400	225	★	Όπως το PEI, με αντοχή σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, διαθέσιμο από την Stratasys για βιομηχανικούς FFF εκτυπωτές.
PEEK		145	355 - 390	120	★	Έχει, όπως και τα προηγούμενα, υψηλές μηχανικές αντοχές, θερμοκρασιακή σταθερότητα μέχρι τους 250 °C, πολύ καλές dielectric ιδιότητες, περιορισμένη ευφλεκτικότητα, κατάλληλο για απαιτητικές εφαρμογές (π.χ. στην αυτοκινητοβιομηχανία).

Επίσης, τα υλικά με διάφορα ενισχυτικά πρόσθετα χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο ιξώδες και χρειάζονται μεγαλύτερες θερμοκρασίες εκτύπωσης, προσέχοντας παράλληλα να μην ξεπεραστεί το ανώτατο όριο θερμοκρασίας κατεργασίας του πολυμερούς, μετά από το οποίο αρχίζει ο αποπολυμερισμός.

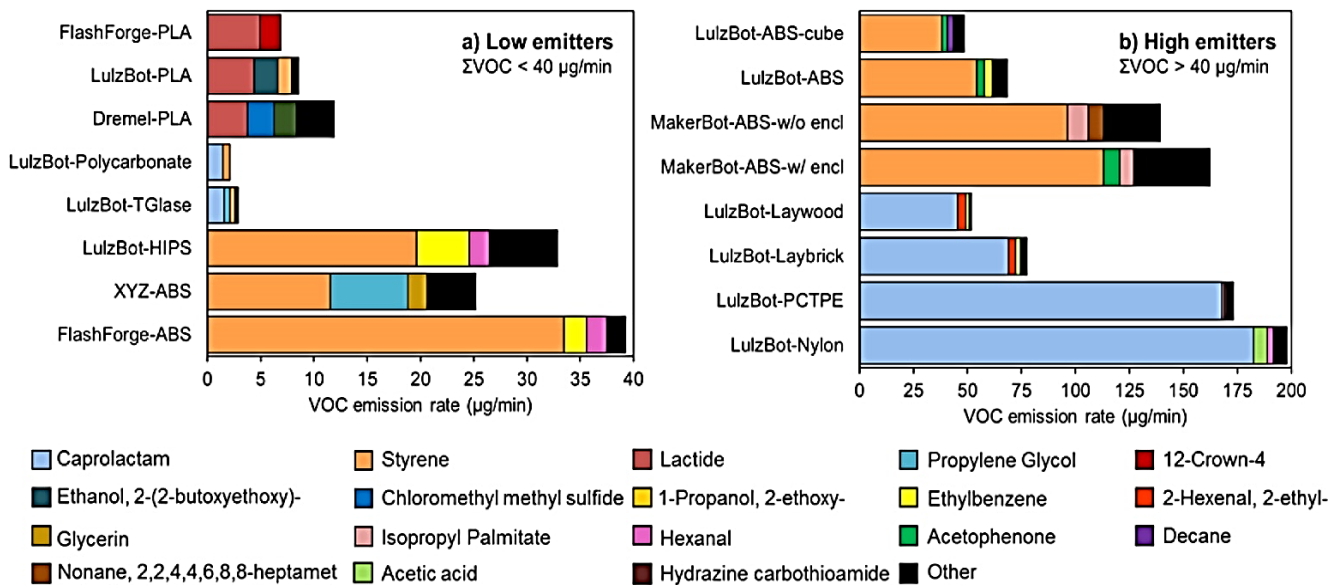
Μία ακόμα ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών τριδιάστατης εκτύπωσης είναι τα νήματα μικρής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που αποτελούνται από σύνθετα και νανοσύνθετα των PLA, ABS, PP και PETG με αιθάλη (carbon black) καθώς και νανοσωλήνες άνθρακα ή γραφένιο (**Εικόνα 3.1**). Η κατά όγκο ειδική αντίσταση των υλικών αυτών κυμαίνεται μεταξύ 0.5 – 15 Ωcm (περίπου 10^6 φορές μεγαλύτερη από εκείνες του αργύρου και του χαλκού) μετρούμενη κατά μήκος του άξονα εναπόθεσης και η χρήση τους ενδείκνυται για τοποθέτηση ηλεκτρονικών κυκλωμάτων χαμηλής τάσης μέσα στον κύριο όγκο του αντικειμένου κατά τη διάρκεια της κατασκευής, καθώς και πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν ηλεκτρονικούς αισθητήρες χωρητικότητας, wearable electronics, θωράκιση από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές καθώς και αποτροπή ηλεκτροστατικών εκκενώσεων σε ευαίσθητα ηλεκτρονικά κυκλώματα. Στην περίπτωση των νανο-εγκλεισμάτων, η αύξηση της αγωγιμότητας συνδυάζεται με την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Παρόλα αυτά, τα υλικά αυτά απαιτούν ιδιαίτερο χειρισμό κατά την εκτύπωση, καθώς δε πρέπει να θερμαίνονται πολλή ώρα στον θάλαμο τήξης, ενώ παράλληλα μπορεί να προκαλέσουν τη φράξη του ακροφυσίου λόγω δημιουργίας συσσωματωμάτων.



Εικόνα 3.1: Χρήση αγώγιμου νήματος PLA/γραφενίου για την ενσωμάτωση ηλεκτρονικών εφαρμογών χαμηλής τάσης στον κύριο όγκο του αντικειμένου.

Στη μέθοδο FFF, η τήξη του υλικού συνοδεύεται από εκπομπή διαφόρων πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), νανοσωματιδίων (UFPs) και άλλων αέριων ρύπων, η συγκέντρωση των οποίων ποικίλει ανάλογα με τις δομικές μονάδες των πολυμερικών αλυσίδων και μπορεί είναι πάνω από τα επιτρεπτά όρια κατά τη διάρκεια της λειτουργίας

του εκτυπωτή. Σε μία πρόσφατη μελέτη από τους Azimi et al. έγινε μέτρηση των VOCs και UFPs που εκπέμπουν πέντε εμπορικά διαθέσιμα desktop συστήματα FFF σε συνδυασμό με εννέα εμπορικά διαθέσιμα θερμοπλαστικά νήματα (Σχήμα 3.3). Μελετήθηκαν οι εκπομπές κατά τη διάρκεια κατασκευής του ίδιου δοκιμίου από 16 διαφορετικούς συνδυασμούς εκτυπωτών-υλικών. Βρέθηκε ότι τα θερμοπλαστικά πολυαμιδίων και απομίμησης ξύλου εκλύουν 2-180 $\mu\text{g}/\text{min}$ καπρολακτάμη, τα συμπολυμερή του στυρενίου εκλύουν 10-110 $\mu\text{g}/\text{min}$ στυρενίου και 4-5 $\mu\text{g}/\text{min}$ λακτιδίου από τα υλικά του PLA. Η ύπαρξη κελύφους που εσωκλείει τον χώρο εργασίας προκαλεί μια μέτρια μείωση των εκπομπών UFPs κατά 35%, ενώ οι εκπομπές εμφανίζουν εξάρτηση από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντικειμένου και αυξάνονται όταν κατασκευάζονται στοιχεία μικρών διαστάσεων [77].



Σχήμα 3.3: Εκτίμηση εκπομπών διαφόρων πηθικών οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια κατασκευής αντικειμένου μέσω FFF.

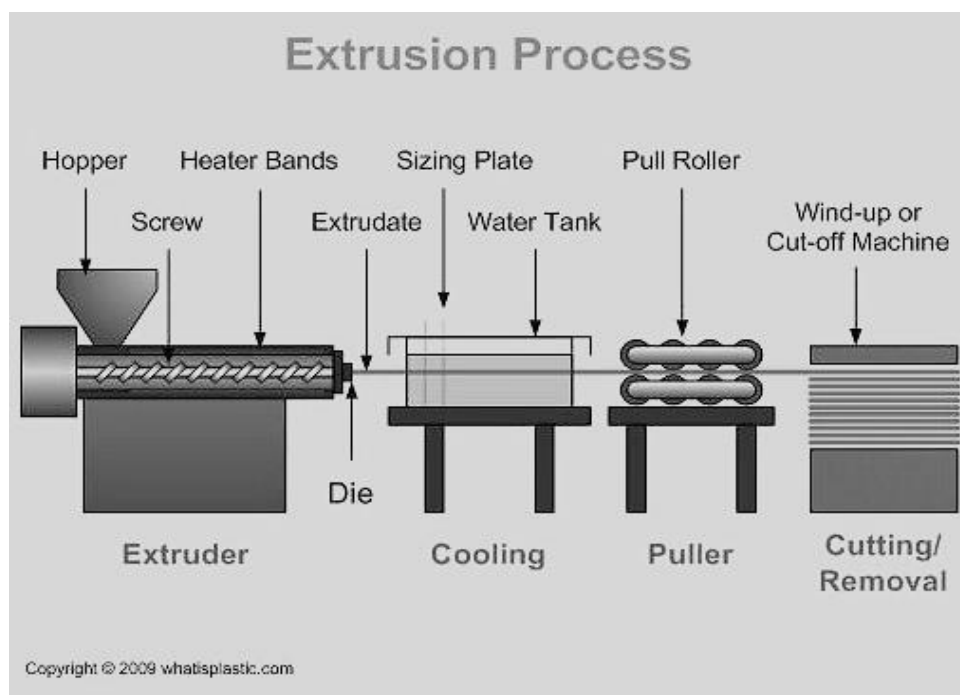
3.2 Πρωτεύουσα μορφοποίηση πρώτων υλών

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία FFF πρέπει να περάσουν από ένα αρχικό στάδιο μορφοποίησης, ώστε να γίνει η ανάμιξη των υλικών και η παραγωγή νήματος καθορισμένης διαμέτρου. Τα βιομηχανικά θερμοπλαστικά που χρησιμοποιούνται βρίσκονται σε μορφή κόκκων (pellets) ή σκόνης και έχουν κατάλληλο δείκτη ροής τήγματος ώστε να μπορούν να μορφοποιηθούν μέσω εκβολής. Η παραγωγή του νήματος μπορεί να γίνει σε βιομηχανικά συστήματα αλλά και σε συστήματα μικρότερης κλίμακας που απευθύνονται σε ιδιώτες. Βασικοί ποιοτικοί στόχοι της παραγωγικής διαδικασίας είναι οι εξής:

- Παραγωγή νήματος κυκλικής διατομής σταθερής διαμέτρου με μικρή ανοχή (± 0.05 mm).
- Βελτιστοποίηση της παραγωγικής διεργασίας για την εξασφάλιση της ελάχιστης δυνατής αποικοδόμησης του πολυμερούς από την θερμική κατεργασία και συσχετισμός των παραμέτρων με τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς.
- Βελτίωση της κατεργασιμότητας του υλικού με βάση τις ανάγκες της μεθόδου FFF (θερμική σταθερότητα, μικρός συντελεστής διαστολής, ελεγχόμενο ιξώδες, βελτίωση της πρόσφυσης) μέσω της ανάμιξης με άλλα πολυμερή, προσθήκης θερμικών σταθεροποιητών, πλαστικοποιητών, συμβατοποιητών κ.α.
- Έλεγχος των συνθηκών ανάμιξης για την επίτευξη ομογενούς σύστασης και διασποράς των εγκλεισμάτων.
- Ξήρανση και αεροστεγής συσκευασία του παραγόμενου νήματος για την αποφυγή προσρόφησης υγρασίας.

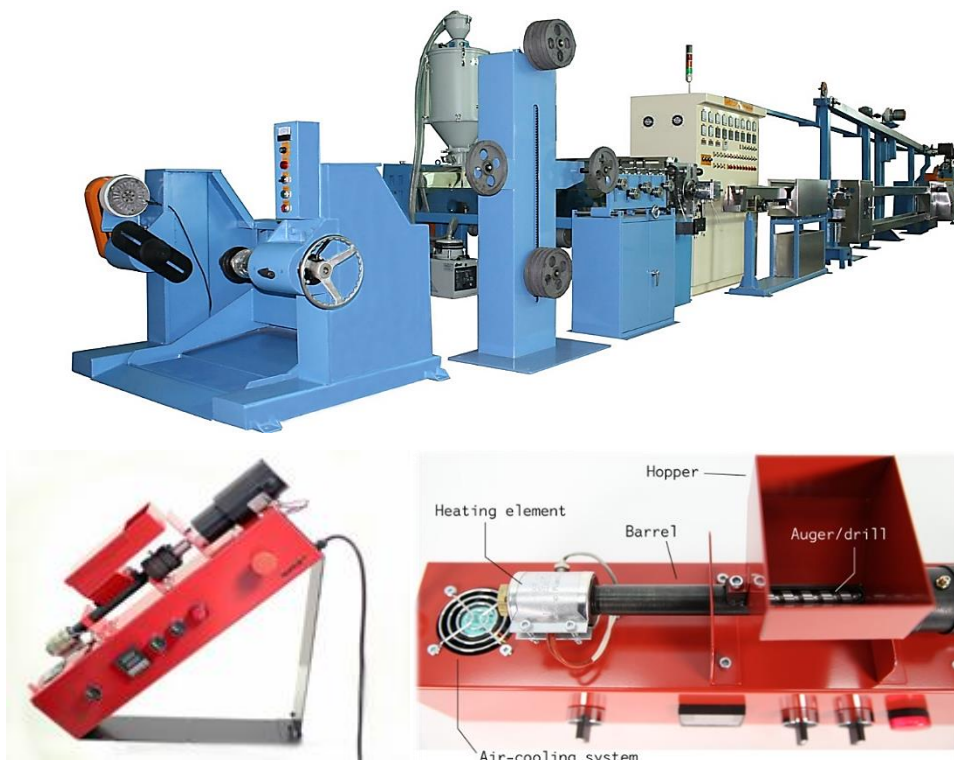
Σε βιομηχανικό επίπεδο, η παραγωγή νήματος γίνεται μέσω συστημάτων συνεχόμενης ροής και ο παραγωγικός εξοπλισμός που απαιτείται οργανώνεται χωροταξικά σε γραμμική διάταξη (**Εικόνα 3.2**). Η γραμμή παραγωγής, η οποία φαίνεται σχηματικά στο **Σχήμα 3.4**, περιλαμβάνει ένα σύστημα ξηρής ανάμιξης τροφοδοσίας των πρώτων υλών, τα οποία διοχετεύονται σε έναν εκβολέα για να γίνει η ανάμιξη και μορφοποίησή τους. Ο εκβολέας αποτελείται από ένα θερμαινόμενο κυλινδρικό σώμα, μέσα στο οποίο περιστρέφονται αξονικά ένας ή περισσότεροι κοχλίες. Η λειτουργία του συνίσταται στη μετατροπή των στερεών κόκκων του πολυμερούς τροφοδοσίας σε ομογενές τήγμα, μέσω της μεταφοράς θερμότητας από τα τοιχώματα του κυλίνδρου και της διάτμησης που προκαλείται από την κίνηση του κοχλίου. Το τήγμα προωθείται στη συνέχεια στη μήτρα εκβολής, όπου γίνεται η μορφοποίησή του. Μετά την έξοδο του από τη μήτρα, το νήμα διέρχεται από δύο λουτρά ψύξης διαφορετικών θερμοκρασιών, που σταθεροποιούν τη διάμετρό του και ένα σύστημα ξήρανσης για την απομάκρυνση του νερού. Στη συνέχεια γίνεται μέτρηση της διαμέτρου του νήματος σε πραγματικό χρόνο, το σήμα του οποίου ανατροφοδοτείται στο σύστημα τανυσμού (έκτασης) και περιέλιξης, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή διάμετρος. Το σύστημα τανυσμού αποτελείται από μία σειρά θερμαινόμενων κυλίνδρων που περιστρέφονται με διαφορετικές ταχύτητες. Η τύλιξη του νήματος γίνεται σε πλαστικά καρούλια, τα οποία στη συνέχεια συσκευάζονται αεροστεγώς.

Οι επίδραση των παραμέτρων της διεργασίας στις μηχανικές ιδιότητες του παραγόμενου νήματος, καθώς και στην ανοχή της διαμέτρου του και στην κατεργασιμότητά του μέσω FFF, έχει μελετηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες τα τελευταία χρόνια. Βρέθηκε ότι παράμετροι όπως η ταχύτητα περιστροφής του κοχλίου, ο λόγος L/D μήκους προς διάμετρο κοχλίου, το θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του κυλίνδρου, η δύναμη τανυσμού που ασκείται στο νήμα και το ποσοστό υγρασίας των πρώτων υλών καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό τις μηχανικές ιδιότητες του νήματος και την ανοχή της διαμέτρου του. Στην μελέτη των Singh et al. για την παραγωγή ABS νήματος προσδιορίστηκε η επιρροή που έχουν η ταχύτητα περιστροφής του κοχλίου, το θερμοκρασιακό προφίλ και η ταχύτητα συλλογής του νήματος στο μέτρο ελαστικότητας, στη μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό και στην ανοχή της διαμέτρου του μορφοποιημένου υλικού. Μέσω της μεθοδολογίας των επιφανειών απόκρισης (response surface methodology) βρέθηκε η επίδραση που έχουν οι ανά δύο συνδυασμοί των παραμέτρων στα τρία αυτά χαρακτηριστικά [78]. Βρέθηκε ότι με την αύξηση της ταχύτητας περιστροφής του κοχλίου και της ταχύτητας συλλογής οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού βελτιώνονται, λόγω της καλύτερης συμπίεσής του και απομάκρυνσης φυσαλίδων αέρα που εγκλωβίζονται κατά τη διάρκεια της ανάμιξης και του προσανατολισμού των πολυμερικών αλυσίδων λόγω του τανυσμού, εις βάρος βέβαια της ανοχής στη διάμετρο που αυξάνει όσο μεγαλώνει η ογκομετρική παροχή. Προσδιορίστηκε επίσης και το ανώτατο όριο



Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση γραμμής παραγωγής νήματος τριδιάστατης εκτύπωσης. Στην απλούστερη περίπτωση, η γραμμή αυτή αποτελείται από ένα συστήματα εκβολής, ψύξης, έκτασης και περιέλιξης, διατεταγμένα στη σειρά.

της θερμοκρασίας κατεργασίας πάνω από το οποίο οι μηχανικές ιδιότητες αρχίζουν μειώνονται λόγω της θερμικής αποικοδόμησης του υλικού. Όσον αφορά τα συστήματα μικρότερης κλίμακας, αυτά εφαρμόζουν σημαντικά μικρότερες διατημητικές τάσεις για τη μορφοποίηση του νήματος, έχουν πολύ μικρότερη ογκομετρική παροχή και ενδείκνυνται για μικρή παραγωγή νήματος από ιδιώτες.



Εικόνα 3.2: Γραμμή παραγωγής θερμοπλαστικού νήματος και καλωδίων (επάνω) και σύστημα εξώθησης μικρής κλίμακας (κάτω, Noztek Pro™).

3.2.1 Επίδραση της ανοχής της διαμέτρου του νήματος στην κατασκευή του αντικειμένου

Σημαντικό ποιοτικό χαρακτηριστικό του νήματος τριδιάστατης εκτύπωσης είναι η πραγματική τιμή της διαμέτρου του να έχει όσο το δυνατόν μικρότερη απόκλιση από την ονομαστική τιμή. Το πρόγραμμα CAM χρησιμοποιεί την ονομαστική τιμή της διαμέτρου για τον υπολογισμό της απαιτούμενης ογκομετρικής παροχής, για να δημιουργηθεί η ίνα συγκεκριμένου ύψους και πλάτους σε χρόνο που ορίζεται μέσω της ταχύτητας εκτύπωσης. Συνεπώς, η απόκλιση από την ονομαστική τιμή συνεπάγεται υπερή ή υπο- εξώθηση υλικού. Στην περίπτωση της συχνής υπερεξώθησης υλικού μπορεί να

επηρεαστεί η διαστατική ακρίβεια του αντικειμένου λόγω του υλικού που συσσωρεύεται στο περίγραμμα, ενώ η υποεξώθηση μπορεί να μικρύνει την επιφάνεια συγκόλλησης μεταξύ των ινών και να μειώσει τις μηχανικές αντοχές του αντικειμένου (**Σχήμα 3.5** και **Εικόνα 3.3**).

Τα διάφορα λογισμικά CAM χρησιμοποιούν διαφορετικούς αλγόριθμους για τον υπολογισμό του όγκου της ίνας, κάνοντας διαφορετικές παραδοχές για τη διατομή της (ελλειψοειδής, ορθογώνια ή σύνθετη) και σύμφωνα με τις τιμές που έχουν δοθεί από τον χρήστη για το ύψος και το πλάτος της. Για παράδειγμα, το λογισμικό Slic3r θεωρεί ότι η διατομή της ίνας προκύπτει από το άθροισμα ενός ορθογωνίου και δύο ημικυκλίων (διαμέτρου ίσης με το ύψος της στρώσης), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.5**. Χρησιμοποιώντας το ισοζύγιο μάζας, χωρίς να ληφθεί υπόψη η διαστολή του νήματος (σταθερή πυκνότητα), μπορούμε να γράψουμε τη σχέση ισότητας μεταξύ του όγκου του νήματος που εισέρχεται και εκείνου της ίνας που εξέρχεται, συναρτήσει των διατομών και του μήκους τους A_f , l_f και A_p , l_p αντίστοιχα (σχέση 3.1). Το λογισμικό CAM, έχοντας το εμβαδό της διατομής της ίνας, του νήματος και το μήκος που πρέπει να έχει η ίνα, υπολογίζει το μήκος νήματος που πρέπει να ωθήσει προς τον θάλαμο τήξης. Έστω M ο λόγος l_f / l_p . Αν d_f είναι η διάμετρος του νήματος και δd_f αντίστοιχα το σφάλμα της, τότε μέσω της διάδοσης σφαλμάτων, τα σφάλματα των $A_{f,p}$ δίνονται από τη σχέση 3.2. Δεδομένου ότι το ύψος της ίνας (H_p) καθορίζεται από την απόσταση του ακροφυσίου από την υποκείμενη στρώση, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το σφάλμα της A_p επηρεάζει μόνο το πλάτος της ίνας (W_p), υποθέτοντας ότι η επέκταση του υλικού μετά την εναπόθεση είναι ομοιόμορφη.

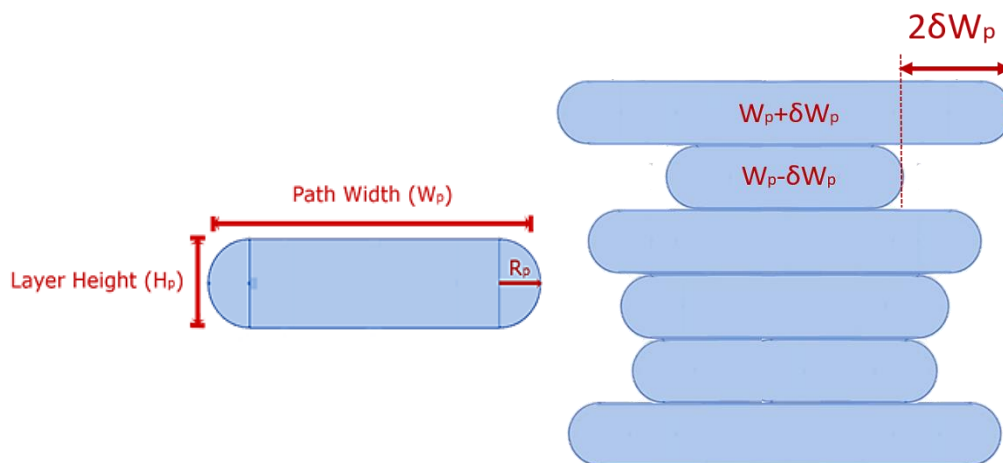
$$A_p l_p = A_f l_f \rightarrow \frac{A_p}{A_f} = M \rightarrow A_p = M A_f \text{ και } \delta A_p = M \delta A_f \quad (3.1)$$

$$\delta A_f = \frac{\pi}{2} d_f \cdot \delta d_f \rightarrow \delta A_p = \frac{\pi M}{2} d_f \cdot \delta d_f \quad (3.2)$$

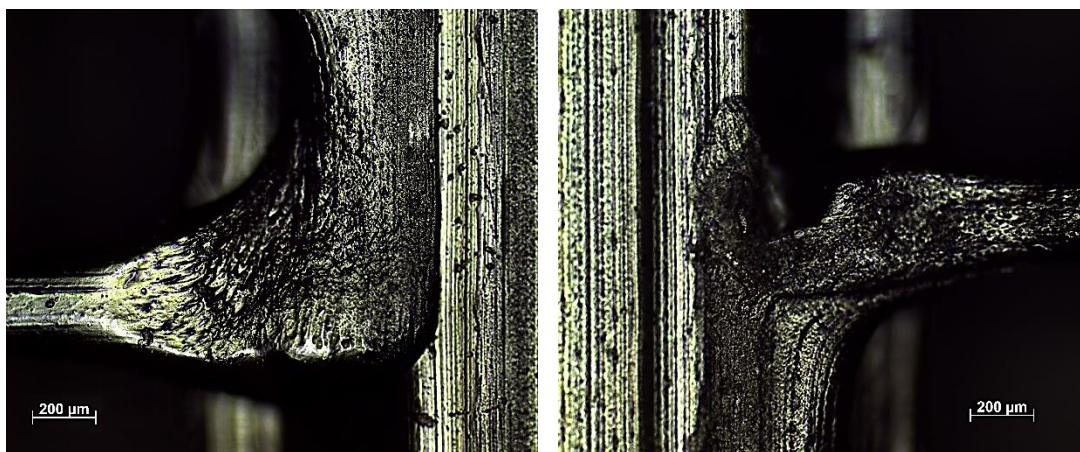
$$A_p = W_p H_p - \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) H_p^2 \rightarrow \delta A_p = H_p \delta W_p \rightarrow \quad (3.3)$$

$$\rightarrow \delta W_p = \frac{\pi M}{2 H_p} d_f \cdot \delta d_f = \frac{\pi l_f}{2 H_p l_p} d_f \cdot \delta d_f \quad (3.4)$$

Για παράδειγμα, ίνα μήκους 10 mm, πλάτους 0.4 mm και ύψους 0.2 mm, έχει όγκο ίσο περίπου με 0.7 mm^3 και χρειάζεται 0.29 mm νήματος διαμέτρου 1.75 mm. Ανοχή της διαμέτρου ίση με 0.05 mm (που ισχύει για τα περισσότερα νήματα τριδιάστατης εκτύπωσης καλής ποιότητας) συνεπάγεται περίπου 6% μεταβολή στον όγκο του υλικού που εξωθείται και $\delta W_p = \pm 20 \text{ }\mu\text{m}$. Το σφάλμα αυτό έχει διπλάσια συνεισφορά στην επιφανειακή τραχύτητα του αντικειμένου, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.5**.



Σχήμα 3.5: Μοντελοποίηση της διατομής της ίνας ως άθροισμα ενός ορθογωνίου και δύο πλευρικών ημικυκλίων. Συνεισφορά του σφάλματος του πλάτους της ίνας στην τραχύτητα της επιφάνειας.



Εικόνα 3.3: Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας ($\times 100$ Brightfield) δύο διαφορετικών σημείων συγκόλλησης του πλέγματος πλήρωσης με το περίγραμμα της στρώσης. Στην δεξιά εικόνα φαίνεται η επίδραση που μπορεί να έχει η μειωμένη ογκομετρική παροχή υλικού στην ποιότητα των συγκολλήσεων.

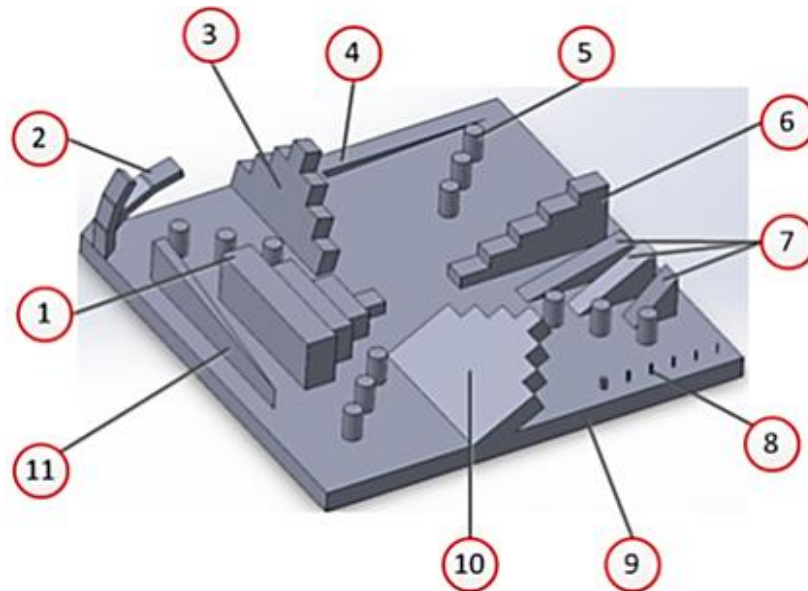
3.3 Έλεγχος εκτυπωτικής συμπεριφοράς

Δεδομένων των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών κάθε συστήματος FFF τριδιάστατης εκτύπωσης, πριν τη χρήση ενός νέου υλικού κατασκευής πρέπει να γίνουν ορισμένες

δοκιμές για τον έλεγχο της απόκρισής του υλικού στις διάφορες παραμέτρους της κατεργασίας (εκτυπωτική συμπεριφορά). Ανάλογα με τις φυσικές του ιδιότητες, κάθε θερμοπλαστικό υλικό ανταποκρίνεται διαφορετικά στις θερμικές και μηχανικές καταπονήσεις που δέχεται κατά τη διάρκεια της κατεργασίας, ενώ οι διαφορές στα διάφορα λειτουργικά μέρη του κάθε συστήματος προκαλούν σημαντική διαφοροποίηση στις τιμές των παραμέτρων κατεργασίας. Αρχικά, γίνεται μέτρηση της διαμέτρου του νήματος σε διαφορετικά σημεία και εύρεση της μέσης τιμής, που θα εισαχθεί στο πρόγραμμα CAM, καθώς και της διασποράς γύρω από τη μέση τιμή. Στη συνέχεια γίνεται βαθμονόμηση του συστήματος τροφοδοσίας του 3D printer, ορίζοντας τον ακριβή αριθμό βημάτων κινητήρα ανά mm νήματος στο firmware. Οι δοκιμές που ακολουθούν περιλαμβάνουν θερμοκρασιακά τεστ, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία του θαλάμου τήξης, εύρεση των ανώτατων/κατώτατων ορίων ταχύτητας εκτύπωσης, οπτική παρατήρηση μεμονωμένων ινών, εκτύπωση δοκιμίων εφελκυσμού για τον έλεγχο των μηχανικών ιδιοτήτων και εκτύπωση δοκιμίων για την επισκόπηση του πλέγματος πλήρωσης και τη συνολική μελέτη της διαστατικής ακρίβειας.

Χρήσιμα εργαλεία για την αξιολόγηση της εκτυπωτικής συμπεριφοράς είναι οι πολλές από τις καθιερωμένες μεθόδους χαρακτηρισμού των θερμοπλαστικών υλικών, που χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μελέτη των ιδιοτήτων τους και ως εργαλεία ποιοτικού ελέγχου. Δεδομένου ότι προς το παρόν δεν υπάρχουν διεθνή πρότυπα εξειδικευμένα στον χαρακτηρισμό αντικειμένων που έχουν κατασκευαστεί μέσω FFF, οι περισσότερες ερευνητικές μελέτες εφαρμόζουν τα πρότυπα που έχουν σχεδιαστεί για θερμοπλαστικά και σύνθετα υλικά, ενδεχομένως με κάποιες αλλαγές που λαμβάνουν υπόψη τις ιδιαιτερότητες που προκύπτουν λόγω της FFF κατασκευής. Χρήσιμες πληροφορίες μπορούν να προκύψουν μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και της Θερμοβαρυστρικής Ανάλυσης (TGA) για τις θερμικές ιδιότητες του υλικού, την περιοχή υαλώδους μετάβασης, την αναμιξιμότητα, την κρυσταλλικότητα και την θερμική αποικοδόμησή του, ώστε να γίνει κατάλληλη ρύθμιση της θερμοκρασίας του θαλάμου τήξης και της πλατφόρμας εκτύπωσης, επίσης μελέτη των δυναμικών μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού για διάφορες θερμοκρασίες (πριν τη τήξη) μπορεί να γίνει μέσω Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA), σε συνδυασμό με δοκιμές ερπυσμού και χαλάρωσης. Επίσης, ο ρεολογικός χαρακτηρισμός του υλικού μπορεί να γίνει μέσω διατμητικής ταλάντωσης μικρού εύρους σε ιξωδόμετρα περιστρεφόμενων πλακών/κώνου δίσκου ή ισοθερμοκρασιακής διέλευσης διαμέσου κυλινδρικού τριχοειδούς σωλήνα υπό την επίδραση πίεσης (τριχοειδές ιξωδόμετρο).

Όσον αφορά τις FFF δομές, ιδιαίτερα χρήσιμη είναι η οπτική τους παρατήρηση μέσω οπτικής μικροσκοπίας για την ανάλυση της μορφολογίας της επιφάνειας και μέτρηση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των ινών, καθώς και η ανάλυση των σύνθετων μηχανισμών θραύσης μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Μη καταστρεπτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού, όπως η υπολογιστική τομογραφία ακτίνων X (X-



Σχήμα 3.6: Προτεινόμενο δοκίμιο χαρακτηρισμού της απόδοσης των συστημάτων ΠΚ και μέτρησης διάφορων ποιοτικών χαρακτηριστικών.

ray Computed Tomography) μπορούν να δώσουν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την εσωτερική δομή του αντικειμένου και τις κατασκευαστικές ατέλειες που παρουσιάζει. Τέλος, χρησιμοποιούνται και διάφορες μέθοδοι προσδιορισμού της επιφανειακής τραχύτητας του αντικειμένου, μέσω συστημάτων σάρωσης της επιφάνειας (με ή χωρίς άμεση επαφή με αυτή), όπως τραχύμετρα στυλίσκων, οπτικά προφιλόμετρα, Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM) κ.ά. Για την εκτέλεση των μετρήσεων έχουν προταθεί διάφορα είδη δοκιμίων όπως αυτό του **Σχήματος 3.6** (standard test part for AM - National Institute of Standards and Technology USA), που ενσωματώνουν ένα σύνολο γεωμετρικών στοιχείων για την ποσοτικοποίηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών που προκύπτουν από τη συνολική απόδοση του συστήματος και του υλικού κατασκευής [79].

Η κατασκευή του προτεινόμενου δοκιμίου επιτρέπει την αξιολόγηση των εξής χαρακτηριστικών:

1. Επισκόπηση επιπεδότητας/καθετότητας επιπέδων παράλληλων στους X,Y,Z άξονες με διαφορετικές διαστάσεις.

2. Επισκόπηση προεξεχόντων χαρακτηριστικών υπό διαφορετικές γωνίες – αξιολόγηση επιπεδότητας και επιφανειακής τραχύτητας.
3. Στοιχεία υπό γωνία 75ο διαφορετικών διαστάσεων – αξιολόγηση παραλληλίας, επιπεδότητας και επιφανειακής τραχύτητας.
4. Σχισμή μεταβαλλόμενων διαστάσεων για την αξιολόγηση της απόδοσης εγγάρκων χαρακτηριστικών στο XY επίπεδο.
5. Κυλινδρικά στοιχεία σε διαφορετικές θέσεις του XY επιπέδου.
6. Σκαλοπάτια ίδιου πλάτους-ύψους για αξιολόγηση της επιπεδότητας, παραλληλίας και τραχύτητας XY επιπέδων σε διαφορετικά ύψη.
7. Επίπεδα υπό κλίση 15, 30 και 45° για μελέτη του staircase effect στην Z διεύθυνση.
8. 1D χαρακτηριστικά μικρών διαστάσεων για υπολογισμό της μέγιστης δυνατής ακρίβειας για το XY επίπεδο.
9. Βάση του δοκιμίου για μελέτη επιπεδότητας, παραλληλίας, τραχύτητας σε μεγαλύτερες διαστάσεις.
10. Στοιχεία υπό γωνία 30° διαφορετικών διαστάσεων – αξιολόγηση παραλληλίας, επιπεδότητας και επιφανειακής τραχύτητας.
11. Στοιχείο για την αξιολόγηση της απόδοσης ανάγλυφων χαρακτηριστικών στο XY επίπεδο.

Για τον έλεγχο των μηχανικών ιδιοτήτων κατασκευάζονται δοκίμια εφελκυσμού, θλίψης και κάμψης, σύμφωνα με τα πρότυπα δοκιμών εφελκυσμού θερμοπλαστικών υλικών, όπως το ASTM D638, D3039, D790, D4703 και τα αντίστοιχα ISO 527, 178 και 293, με διάφορες κατασκευαστικές παραμέτρους. Σημαντικό πρόβλημα στις συγκεκριμένες δοκιμές είναι ότι δε λαμβάνουν υπόψη τις ιδιαιτερότητες της δομής του δοκιμίου στη μεσο-κλίμακα, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν συσσώρευση των τάσεων και πρόωρη αστοχία του δοκιμίου (ιδιαίτερα στα σημεία καμπυλότητας του δοκιμίου αν έχει επιλεγθεί το rectilinear πλέγμα πλήρωσης).

4 Πολυ(γαλακτικό οξύ)

4.1 Εισαγωγή

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) είναι ένας αλειφατικός πολυεστέρας που αποτελείται από δομικές μονάδες γαλακτικού οξέος (2 – υδροξυπροπανικό οξύ). Είναι ένα συνθετικό, βιοδιασπώμενο θερμοπλαστικό, που προέρχεται από προϊόντα βακτηριακής ζύμωσης ανανεώσιμων φυτικών υλών πλούσιων σε σάκχαρα και που μπορεί να διασπαστεί υπό συνθήκες κομποστοποίησης μαζί με άλλα οργανικά υλικά (**Σχήμα 4.1**). Τα χαρακτηριστικά του αυτά, σε συνδυασμό με τις φυσικές του ιδιότητες που είναι συγκρίσιμες με εκείνες των θερμοπλαστικών ευρείας χρήσης, το καθιστούν κατάλληλο αντικαταστάτη τους σε πολλές εφαρμογές, συμβάλλοντας έτσι στη μείωση των στερεών αστικών αποβλήτων και της εξάρτησης από τα προϊόντα διύλισης του πετρελαίου. Ιστορικά, η ανάπτυξη του PLA ξεκίνησε από τις μεθόδους παραγωγής λακτιδίων που ανέπτυξαν οι Bischoff και Walden το 1893. Το 1932, έγινε σύνθεση PLA χαμηλού μοριακού βάρους από τους Carothers et al. Το 1954, οι εταιρίες E.I. DuPont de Nemours και Ethicon Inc. ξεκίνησαν να προωθούν τη χρήση του υλικού σε ιατρικές εφαρμογές, όπως εμφυτεύματα, εσωτερικά ράμματα και συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων, καθώς το PLA και τα προϊόντα της αποικοδόμησής του δεν έχουν τοξική επίδραση στον οργανισμό. Παράλληλα, η ερευνητική δραστηριότητα γύρω από τους τρόπους σύνθεσης του PLA, βοήθησε καθοριστικά στο να καταστεί δυνατή και οικονομικά βιώσιμη η βιομηχανική παραγωγή PLA υψηλού μοριακού βάρους (MB), με ανώτερες θερμομηχανικές ιδιότητες και δυνατότητα κατεργασίας στις ήδη υπάρχουσες γραμμές παραγωγής, που επεξεργάζονται θερμοπλαστικά πετροχημικής προέλευσης. Το 1994, η ιαπωνική Kanebo Gohsen Ltd. ξεκίνησε παραγωγή ινών PLA μέσω ινοποίησης τήγματος με την εμπορική ονομασία Lactron™, όπως και η γαλλική Fiberweb S.A. με την ονομασία Deposa™ το 1997. Το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής PLA υψηλού μοριακού βάρους από τη ζύμωση αμυλούχων φυτών ξεκίνησε το 2002 στην Νεμπράσκα των ΗΠΑ από την NatureWorks LLC, με την εμπορική ονομασία Ingeo™, μετά τη συγχώνευση των Cargill Inc. και Dow Chemical Co. Η παραγωγή μεγάλης κλίμακας μείωσε σημαντικά το κόστος του PLA, οι εφαρμογές του όποιου έχουν διευρυνθεί πλέον σε μια μεγάλη ποικιλία καταναλωτικών αγαθών και ειδών συσκευασίας, που διαρκώς αυξάνονται. Σε αυτό συντέλεσε και η επίσημη αναγνώριση του ως ασφαλές υλικό για επαφή με τρόφιμα. Η NatureWorks LLC, με δυνατότητα παραγωγής 140.000 τόνους PLA/έτος, παραμένει μέχρι σήμερα στην πρώτη θέση των

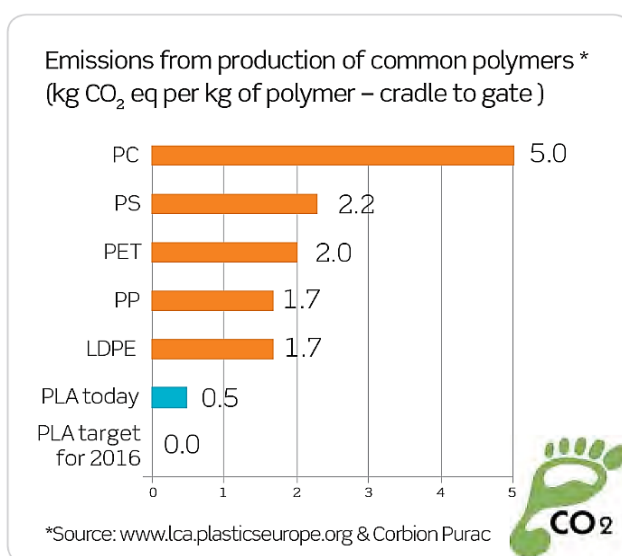
πωλήσεων, ενώ άλλες εταιρίες που ασχολούνται με την παραγωγή PLA είναι οι Toyobo, Dai Nippon Printing Co., Toyota, Mitsui Chemicals, Shimadzu και NEC από την Ιαπωνία, οι Corbion Purac και Hycail από την Ολλανδία, η Galactic από το Βέλγιο, η Cereplast από τις ΗΠΑ, οι FkuR, Biomer, Stanelco και Inventa-Fischer από την Γερμανία και η Zhejiang Hisun Biomaterials Co. από την Κίνα. [80, 81]



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων του κύκλου ζωής προϊόντων του πολυ(γαλακτικού οξέος). Το ατμοσφαιρικό CO_2 δεσμεύεται μέσω της φωτοσύνθεσης ως υδατάνθρακας σε φυτικούς οργανισμούς, η βακτηριακή ζύμωση των οποίων παράγει την πρώτη ύλη για την σύνθεση του PLA, το οποίο μπορεί να μορφοποιηθεί επανειλημμένα για την παραγωγή διάφορων προϊόντων, ενώ ο κύκλος κλείνει μέσω της δυνατότητας φυσικής διάσπασης του PLA και καύσης του για παραγωγή ενέργειας [10].

Βασικά πλεονεκτήματα του πολυ(γαλακτικού οξέος) υψηλού MB σε σχέση με τα θερμοπλαστικά πετροχημικής προέλευσης είναι τα σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη που προκύπτουν από τη χρήση του, όπως η προέλευσή του από ανανεώσιμους πόρους, η δυνατότητα κομποστοποίησης, το χαμηλό ενεργειακό αποτύπωμα της παραγωγής του (25-55% λιγότερη ενέργεια), σε συνδυασμό με ιδιαίτερα χαμηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (Σχήμα 4.2). Η ανταγωνιστικότητά του αυξάνεται επίσης λόγω της μη εξάρτησης της τιμής του από την τιμή του πετρελαίου, ενώ γίνονται προσπάθειες χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στα διάφορα στάδια της παραγωγής του, οι οποίες

θα μπορούσαν να του αποδώσουν ακόμα και αρνητικό ανθρακικό αποτύπωμα. Επίσης, σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί η δυνατότητα ρύθμισης των φυσικών ιδιοτήτων του υλικού (βαθμός κρυσταλλικότητας, θερμική και μηχανική συμπεριφορά, οπτικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγμού) μεταβάλλοντας την αναλογία και την κατανομή των δύο εναντιομερών του γαλακτικού οξέος στις πολυμερικές αλυσίδες, καθώς και του μέσου MB [82]. Επιπλέον, συγκριτικά με τα υπόλοιπα βιοπλαστικά, το PLA παρουσιάζει μεγαλύτερη ευχέρεια θερμικής κατεργασίας και μορφοποίησης καθώς και ανώτερες μηχανικές και οπτικές ιδιότητες συγκριτικά με την πολυκαπρολακτόνη, τον πολυ(3-υδροξυ-βουτανικό εστέρα), το πλαστικοποιημένο άμυλο και τα παράγωγα της κυτταρίνης, μεταξύ άλλων. Παρόλα αυτά, το PLA είναι ένα σκληρό και εύθραυστο υλικό, με μικρή δυνατότητα πλαστικής παραμόρφωσης πριν τη θραύση [83]. Παρά το γεγονός ότι το μέτρο ελαστικότητας και η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό που έχει είναι συγκρίσιμα με του PET, η έντονα ψαθυρή συμπεριφορά και η μικρή αντοχή σε κρούση χρήζουν βελτίωσης. Επιπροσθέτως, η απουσία πλευρικών αλύσων με δραστικές ομάδες καθιστά το πολυμερές χημικά αδρανές με σχετικά υδρόφοβη συμπεριφορά και η ανάμιξη του με άλλα πολυμερή και εγκλείσματα απαιτεί την χρήση συμβατοποιητών (π.χ. συμπολυμερών κατά συστάδων) για να μη προκύψει διαχωρισμός των φάσεων. Τέλος, ανεπιθύμητη είναι σε ορισμένες εφαρμογές η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων και της θερμικής σταθερότητας λόγω της πρόωρης αποικοδόμησης των πολυμερικών αλυσίδων σε συνθήκες υγρασίας και υψηλής θερμοκρασίας καθώς και λόγω της φυσικής γήρανσης του υλικού, ιδιαίτερα όταν έχει υποστεί ταχεία ψύξη (quenching) [84].



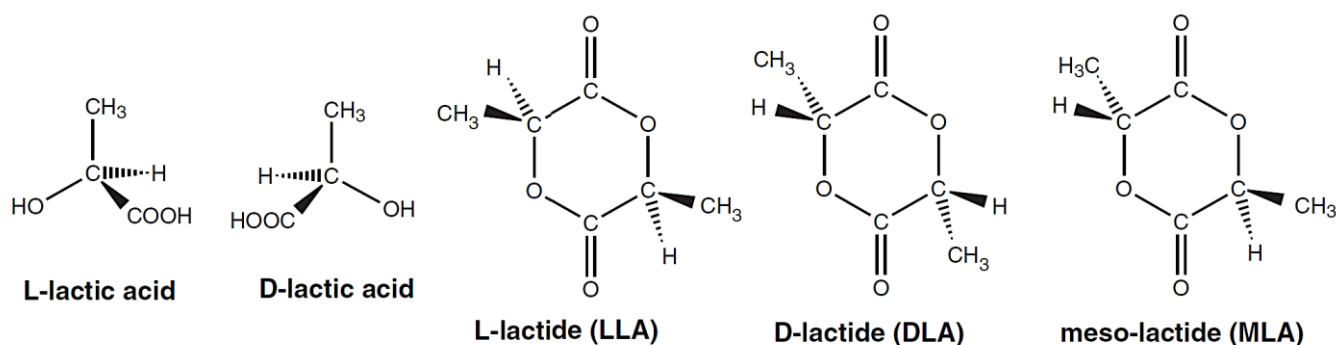
Σχήμα 4.2: Ανθρακικό αποτύπωμα παραγωγής πέντε διαδομένων θερμοπλαστικών πετροχημικής προέλευσης και σύγκρισή τους με το αποτύπωμα της παραγωγής PLA.

4.2 Σύνθεση

Όπως αναφέρθηκε, το βασικό συστατικό για τη σύνθεση του PLA και ταυτόχρονα η δομική του μονάδα είναι το γαλακτικό οξύ, γνωστό και ως 2-υδροξυπροπανικό οξύ, με χημικό τύπο $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. Πρόκειται για το απλούστερο α -υδροξυ καρβοξυλικό οξύ, το οποίο είναι ένα χειρόμορφο μόριο που διαθέτει μία υδροξυλομάδα ενωμένη στο ασύμμετρο άτομο άνθρακα που βρίσκεται δίπλα στην καρβοξυλομάδα. Υπάρχουν δύο οπτικά ισομερή του γαλακτικού οξέος, το L- ή S-ισομερές και ο κατοπτρικός του αντίποδας, το D- ή R-γαλακτικό οξύ (**Σχήμα 4.3**). Τα δύο εναντιομερή είναι οπτικά ενεργές ουσίες, με ικανότητα στρέψης του επίπεδα πολωμένου φωτός κατά ίσες και αντίθετες γωνίες (δεξιόστροφα για το L, αριστερόστροφα για το D).

Το γαλακτικό οξύ παίζει σημαντικό ρόλο σε διάφορες βιοχημικές διεργασίες, καθώς το L εναντιομερές παράγεται από τους μυϊκούς ιστούς πολλών θηλαστικών ως τελικό προϊόν του αναερόβιου μεταβολισμού της γλυκόζης και η περιεκτικότητά του αυξάνει κατά την έντονη κίνηση σε συνθήκες ελλιπούς οξυγόνωσης, προκαλώντας αίσθημα κόπωσης. Κατά την ανάπαυση το γαλακτικό οξύ οξειδώνεται σε CO_2 και απομακρύνεται από τον οργανισμό μέσω του κύκλου του Krebs. D- και L-γαλακτικό οξύ παράγεται επίσης από διάφορους μικροοργανισμούς μέλη του γένους *Lactobacillus*, μέσω αναερόβιας βακτηριακής ζύμωσης μονοσακχαριτών και δισακχαριτών έξι ατόμων άνθρακα (εξόζες), όπως είναι οι γλυκόζη, λακτόζη, σακχαρόζη, οι οποίες προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και ειδικότερα, από φυτικές πηγές υδατανθράκων, όπως το καλαμπόκι, η πατάτα και τα ζαχαρότευτλα [81, 82].

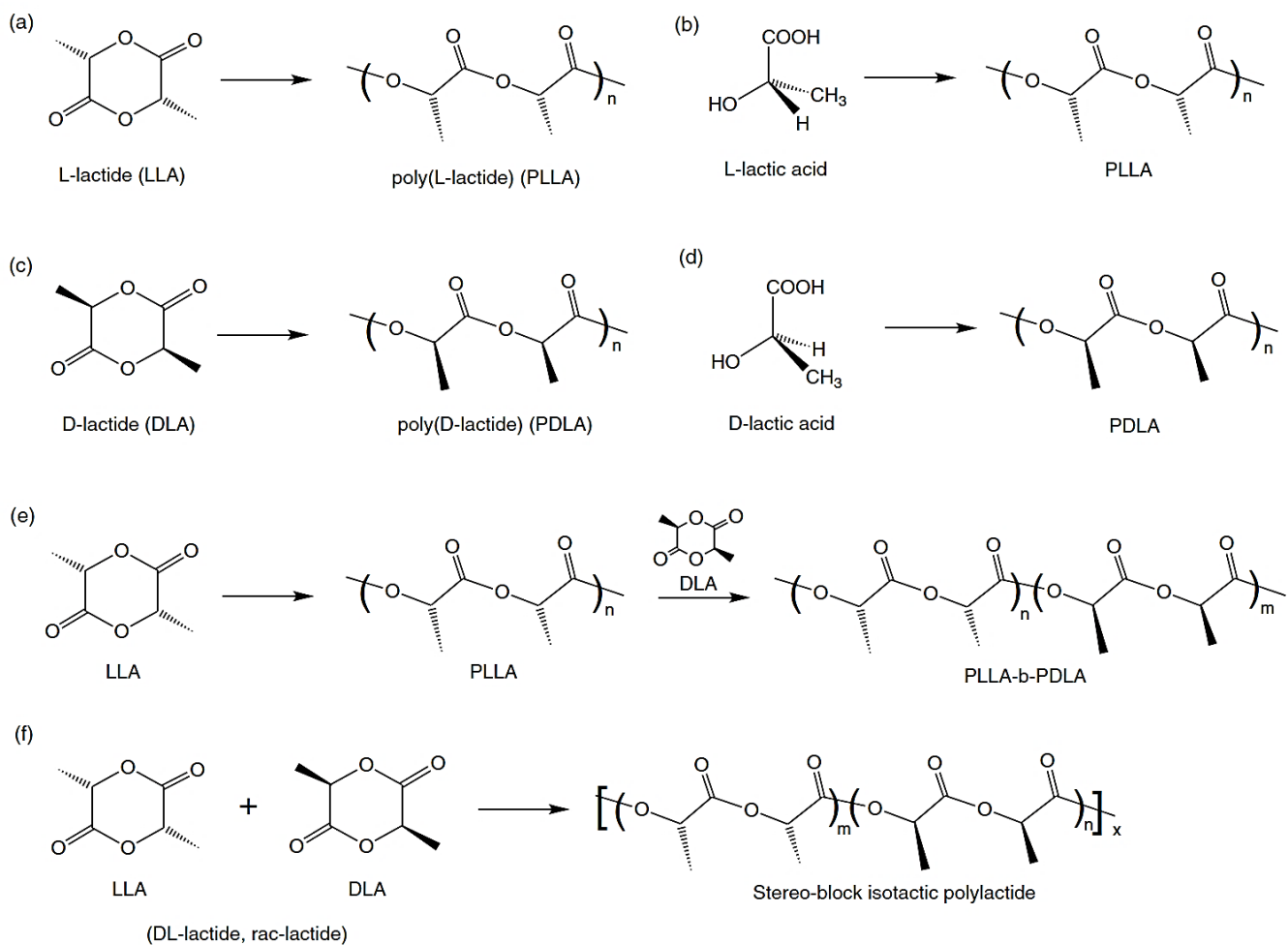
Συνθετικά, το γαλακτικό οξύ μπορεί να παρασκευασθεί μέσω της υδρόλυσης του 2-αλοπροπανικού οξέος ή του 2-υδροξυπροπανονιτριλίου, της αναγωγής του οξοπροπανικού οξέος και της ενυδάτωσης του προπενικού οξέος, παρόλα αυτά σε βιομηχανικό



Σχήμα 4.3: Στερεοαπεικόνιση των δύο εναντιομερών μορφών του γαλακτικού οξέος και του κυκλικού διμερούς του (λακτίδιο), που έχει δύο ομοειδή στερεογονικά κέντρα και τρία διαστερομερή.

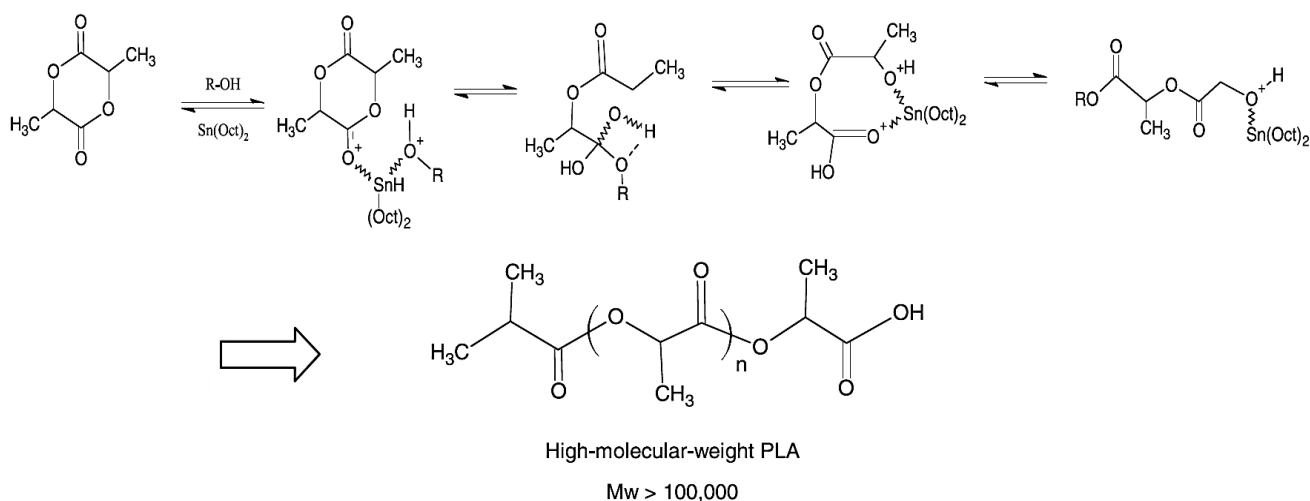
επίπεδο προτιμώνται οι διεργασίες ζύμωσης από ομοιοζυμωτικούς γαλακτοβάκιλλους, οι οποίοι έχουν πολύ υψηλά ποσοστά μετατροπής υδατανθράκων σε L-γαλακτικό οξύ (μέχρι και 1.8 mol γαλακτικού οξέος ανά mol εξόζης), υπό συνθήκες έλλειψης οξυγόνου, στους 38-42 °C, 5.4-6.4 ουδέτερο προς όξινο pH και με την κατάλληλη παροχή θρεπτικών στοιχείων. Η ζύμωση ολοκληρώνεται μέσα σε 3-6 μέρες και η απομόνωση του γαλακτικού οξέος γίνεται κυρίως μέσω ενώσεων του ασβεστίου (υδροξείδιο του ασβεστίου και ανθρακικό ασβέστιο) που δεσμεύουν το γαλακτικό οξύ ως γαλακτικό ασβέστιο, το οποίο απομακρύνεται ως διάλυμα και υπόκεινται σε διάφορες διεργασίες καθαρισμού και απομάκρυνσης ανεπιθύμητων προσμίξεων, ενώ το γαλακτικό οξύ ανακτάται μέσω οξίνισης με θειικό οξύ και απομάκρυνσης του αδιάλυτου θειικού ασβεστίου που σχηματίζεται. Άλλες μέθοδοι απομόνωσης του γαλακτικού οξέος χρησιμοποιούν αμμωνία ή υδροξείδιο του νατρίου, τα οποία είναι ανακυκλώσιμα και μπορούν να ξαναχρησιμοποιούν. Για την παραγωγή πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους, φαρμακευτικών ουσιών και πρόσθετων σε τρόφιμα γίνεται περαιτέρω εξευγενισμός του γαλακτικού οξέος μέσω ανακρυστάλλωσης ή απόσταξης του ως τον αντίστοιχο μεθυλ- ή αιθυλ-εστέρα και υδρόλυσης ξανά σε οξύ.

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) είναι ένα χειρόμορφο πολυμερές, στο οποίο τα μόρια που ανήκουν στα ασύμμετρα άτομα άνθρακα εμφανίζουν ελικοειδή προσανατολισμό. Ανάλογα με την οπτική καθαρότητα και την αναλογία των μονομερών που θα χρησιμοποιηθούν, καθώς και από τον μηχανισμό πολυμερισμού, μπορούν να παραχθούν ημικρυσταλλικά ομοπολυμερή (ισοτακτικά) που αποτελούνται αποκλειστικά από μονάδες L ή D γαλακτικού οξέος (PLLA και PDLA αντίστοιχα), καθώς και διάφορα στερεοσυμπολυμερή (stereocopolymers) των L-,D- εναντιομερών (PDLLA), που δημιουργούν αλυσίδες με διαφορετική τακτικότητα (π.χ. συνδιοτακτική, κατά συστάδες, ατακτική στερεοταξική διευθέτηση - **Σχήμα 4.4**), οι οποίες έχουν διαφορετική κινητική κρυστάλλωσης και αναπτύσσουν μικρότερο βαθμό κρυσταλλικότητας ή βρίσκονται σε πλήρως άμορφη κατάσταση, γεγονός που επηρεάζει και τις υπόλοιπες φυσικές ιδιότητες του υλικού(διαφορετική θερμική και μηχανική συμπεριφορά, διαφάνεια και ιδιότητες φραγμού).



Σχήμα 4.4: Παραγωγή ομοπολυμερών (ισοτακτικών) και στερεοσυμπολυμερών (συνδιοτακτικών, ατακτικών, κατά συστάδες) PLA μέσω πολυσυμπύκνωσης γαλακτικού οξέος και διάνοιξης του λακτιδίου.

Η σύνθεση του πολυ(γαλακτικού οξέος) μπορεί να γίνει είτε μέσω απευθείας πολυσυμπύκνωσης του γαλακτικού οξέος (σταδιακός πολυμερισμός) είτε μέσω της διάνοιξης του δακτυλίου του λακτιδίου (αλυσωτός πολυμερισμός). Η απευθείας πολυσυμπύκνωση του γαλακτικού οξέος γίνεται συνήθως μέσω πολυμερισμού μάζας, με συνεχή απομάκρυνση του νερού που παράγεται, με ή χωρίς συστήματα κατάλυσης, σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας μεταξύ 150-220 °C. Βασικό μειονέκτημα του σταδιακού πολυμερισμού είναι η δημιουργία πολυμερούς χαμηλού μοριακού βάρους, με κατώτερες μηχανικές ιδιότητες, γεγονός που αποδίδεται στην απότομη αύξηση του ιξώδους και την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Ο πολυμερισμός διάνοιξης του λακτιδίου (Σχήμα 4.5) αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο βιομηχανικής παραγωγής PLA υψηλού MB. Μέσω της μεθόδου αυτής, είναι δυνατόν να ελεγχθεί με ακρίβεια η χημεία του πολυμερισμού, επιτυγχάνοντας με αυτόν



Σχήμα 4.5: Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου με μηχανισμό συντονισμού-εισαγωγής χρησιμοποιώντας $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ως εκκινητή.

τον τρόπο τη ρύθμιση του MB και των φυσικών ιδιοτήτων του παραγόμενου πολυμερούς ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται. Οι εκκινητές που χρησιμοποιούνται για τον πολυμερισμό διάνοιξης αποτελούνται από σκόνες μετάλλων, οργανομεταλλικές ενώσεις και μεταλλικά άλατα και ο μηχανισμός πολυμερισμού μπορεί να είναι ανιονικός, κατιονικός και συντονισμού-εισαγωγής (coordination-insertion), ανάλογα με τον εκκινητή που χρησιμοποιείται. Ο πιο διαδεδομένος εκκινητής είναι ο οκτανοϊκός κασσίτερος $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ και συγκεκριμένα το αλκοξειδίο του, το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλό βαθμό μετατροπής του μονομερούς και δεν ευνοεί τις αντιδράσεις ρακεμοποίησης, ενώ το μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς μπορεί να ξεπεράσει τα 400.000 g/mol. Ο $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ μπορεί να συνδυαστεί και με άλλες ουσίες που ρυθμίζουν την ισορροπία μεταξύ των αντιδράσεων πολυμερισμού και διάσπασης και συνεκκινητές που επιτρέπουν τον ακριβή καθορισμό του MB. Η επιλογή του κατάλληλου εκκινητή κρίνεται και από την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το PLA κι έτσι για παράδειγμα στις ιατροφαρμακευτικές εφαρμογές προτιμώνται τα άλατα του ψευδαργύρου, τα υπολείμματα των οποίων δεν είναι τοξικά για τον οργανισμό.

Σε βιομηχανική κλίμακα, ακολουθείται μία διεργασία δύο σταδίων, που περιλαμβάνει τόσο τη σύνθεση όσο και τον πολυμερισμό του λακτιδίου σε κατάσταση τήγματος [82]. Συγκεκριμένα, στο πρώτο στάδιο το γαλακτικό οξύ συμπυκνώνεται σε χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερές με ταυτόχρονη απομάκρυνση του παραγόμενου νερού. Στη συνέχεια, το προ-πολυμερές αυτό μετατρέπεται μέσω καταλυτικής θέρμανσης σε μείγμα στερεοϊσομερών του λακτιδίου, με τη συμβολή ενός καταλύτη με βάση τον κασσίτερο, ο οποίος αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης και την εκλεκτικότητα των

ενδομοριακών αντιδράσεων για το σχηματισμό του L-λακτιδίου. Το εν λόγω μίγμα καθαρίζεται μέσω απόσταξης σε συνθήκες κενού και στη συνέχεια γίνεται ο πολυμερισμός του λακτιδίου μέσω της διάνοιξης δακτυλίου μέσω του μηχανισμού συντονισμού-εισαγωγής, η οποία καταλύεται από τον $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Το λακτίδιο που δεν αντιδρά επανατροφοδοτείται στην αρχή της διεργασίας. [81]

4.3 Ιδιότητες

Οι φυσικές ιδιότητες του PLA, όπως και των υπόλοιπων θερμοπλαστικών, εξαρτώνται από την τακτικότητα, την ευκινησία και την διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων και εμφανίζουν μεγάλη εξάρτηση από το μοριακό τους βάρος, την αναλογία μεταξύ των L και D δομικών μονάδων γαλακτικού οξέος (οπτική καθαρότητα) καθώς και τη θερμική προϊστορία του υλικού. Τα ομοπολυμερή PLLA και PDLA και τα συμπολυμερή με οπτική καθαρότητα άνω του 90% μπορούν να σχηματίσουν τακτικές δομές και είναι ημικρυσταλλικά υλικά, με ποσοστό κρυσταλλικότητας έως 40%. Όσο ελαττώνεται το ποσοστό της οπτικής καθαρότητας, εισάγονται όλο και περισσότερες ατέλειες στην κρυσταλλική φάση και μικραίνει ο ρυθμός κρυστάλλωσης, η θερμοκρασία τήξης και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, μέχρι που για ποσοστά 50-90% οπτικής καθαρότητας υπερισχύει η άμορφη φάση. Οι ιδιότητες αυτές παίζουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του υλικού κατά τη διάρκεια της κατεργασίας και συνεπώς ανάλογα με τη μέθοδο μορφοποίησης επιλέγεται και η αντίστοιχη σύσταση σε L και D εναντιομερή. Για παράδειγμα, για τη μέθοδο της μορφοποίησης με έγχυση χρησιμοποιείται συνήθως PLA με λιγότερο από 1% D-ισομερές, το οποίο εμφανίζει μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα και θερμοανθεκτικότητα. Εναλλακτικά, για σύντομους κύκλους έγχυσης, μπορούν να προστεθούν παράγοντες που ευνοούν τον σχηματισμό πυρήνων κρυστάλλωσης. Αντίθετα, διεργασίες όπως η εξώθηση, η εκβολή, η θερμομορφοποίηση και η εμφύσηση χρησιμοποιούν PLA με μεγαλύτερα ποσοστά D-ισομερούς (4-8%) και μικρότερα ποσοστά κρυσταλλικότητας. Μερικές από τις φυσικές ιδιότητες εμπορικά διαθέσιμων τύπων PLLA (με μικρά ποσοστά D-εναντιομερούς) της NatureWorks LLC. που προορίζονται για εφαρμογές τριδιάστατης εκτύπωσης φαίνονται στον **Πίνακα 4.1.**

Πίνακας 4.1: Φυσικές ιδιότητες διαφόρων τύπων PLLA με μικρά ποσοστά D-εναντιομερούς που προορίζονται ως υλικό κατασκευής για τη μέθοδο FFF.

Ιδιότητα	Ingeo™ <u>4043D</u>	Ingeo™ <u>3D850</u>	Ingeo™ <u>3D860</u>
Ειδικό βάρος (g/cm ³)	1.24	1.24	1.22
Δείκτης ροής τήγματος MFR (g/10min) ^[1]	6	7-9	5-7
Φαινόμενο ιξώδες ^[2]	4.0	4.0	4.0
Οπτική διαφάνεια	Διαυγές	Μέτρια ^[3]	Μέτρια ^[3]
T _m (°C)	145-160	165-180	165-180
T _g (°C)	55-60	55-60	55-60
Θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης (°C)	55	80-90	80-90
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	60 ^[4]	50 ^[5]	30 ^[5]
Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	3.6 ^[4]	2.3 ^[5]	2.4 ^[5]
Επιμήκυνση κατά τη θραύση (%)	6 ^[4]	3.31 ^[5]	2.3 ^[5]
Αντοχή σε κρούση (κατά Izod) (J·m ⁻¹)	16 ^[4]	118 ^[5]	323 ^[5]
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	83	-	-

[1] Μέτρηση στους 210° C με βάρος 2.16 kg σύμφωνα με το ASTM D1238

[2] Μέτρηση σε διάλυμα 1.0 g/dL σε χλωροφόρμιο στους 30°C σύμφωνα με το ASTM D 5225

[3] Μείωση διαφάνειας ανάλογα με τον βαθμό κρυσταλλικότητας

[4] Τυπικές ιδιότητες δοκιμών εφελκυσμού που έχουν μορφοποιηθεί με έγχυση

[5] Τυπικές ιδιότητες τριδιάστατα εκτυπωμένων δοκιμών με 100% πυκνότητα πλέγματος πλήρωσης και κατόπιν απόψησης στους 110°C για 15 λεπτά

Το ημικρυσταλλικό PLA υψηλού MB εμφανίζει τόσο υαλώδη μετάβαση όσο τήξη της κρυσταλλικής φάσης. Για θερμοκρασίες μεταξύ T_g και T_m χαρακτηρίζεται από ιξωδοελαστική συμπεριφορά, ενώ για θερμοκρασίες μεταξύ T_g και T_b (θερμοκρασία β-χαλάρωσης = $-45\text{ }^\circ\text{C}$) βρίσκεται σε υαλώδη κατάσταση με δυνατότητα ερπυσμού. Η T_g του PLA εξαρτάται τόσο από το μοριακό βάρος κατά αριθμό (εξίσωση Flory-Fox), όσο και από την οπτική καθαρότητα του πολυμερούς ($60.2\text{ }^\circ\text{C}$, $56.4\text{ }^\circ\text{C}$ και $54.6\text{ }^\circ\text{C}$ για 100, 80 και 50% περιεκτικότητα σε L-ισομερές) [84]. Η θερμοκρασία τήξης εξαρτάται επίσης από την οπτική καθαρότητα του PLA. Η περιοχή τήξης συνήθως βρίσκεται μεταξύ $130\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ η μέγιστη T_m που μπορεί να επιτευχθεί για στερεοχημικά καθαρό PLA (L ή D) είναι περίπου $180\text{ }^\circ\text{C}$ με ενθαλπία τήξης $40\text{--}50\text{ J/g}$. Το PLA χαρακτηρίζεται από αργούς ρυθμούς κρυστάλλωσης όταν ψύχεται από την κατάστασή τήγματος και οι πολυμερικές αλυσίδες του αναδιπλώνονται προς σχηματισμό φυλλιδίων, τα οποία αναπτύσσονται δημιουργώντας σφαιρικές περιοχές υψηλού ποσοστού κρυσταλλικότητας (σφαιρουλίτες) [85]. Ο ρυθμός αύξησης της ακτίνας των σφαιρουλιτών ελαττώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους, όπως συμβαίνει και σε άλλα γραμμικά πολυμερή, λόγω της ελάττωσης της ευκινησίας των πολυμερικών αλυσίδων. Στα περισσότερα είδη PLA, το υλικό αναπτύσσει ένα μικρό ποσοστό κρυσταλλικότητας σε χαμηλούς ρυθμούς ψύξης ($10\text{ }^\circ\text{C/min}$), η οποία μπορεί να αυξηθεί εκ των υστέρων μέσω της ψυχρής κρυστάλλωσης που λαμβάνει αν υποστεί ανόπτηση. Η κρυστάλλωση μπορεί να ενισχυθεί και με την εισαγωγή ουσιών μειώνουν τα ενεργειακά φράγμα της δημιουργίας πυρήνων κρυστάλλωσης, όπως η σκόνη του ορυκτού τάλκη και του μοντομοριλονίτη. Κρυστάλλωση με επιλεκτικό προσανατολισμό μπορεί να προκύψει και με την άσκηση μονοαξονικών ή διαξονικών τάσεων. Χαρακτηριστική είναι επίσης και η διπλή ενδόθερμη κορυφή τήξης που εμφανίζει το PLA στα θερμογράμματα DSC, η οποία αποδίδεται στην βιβλιογραφία είτε ως τήξη δύο διαφορετικών οικογενειών κρυσταλλιτών, ξεκινώντας με τους μικρότερους και ατελείς κρυσταλλίτες της ψυχρής κρυστάλλωσης και συνεχίζοντας με τους μεγαλύτερους κρυσταλλίτες της πρωταρχικής κρυστάλλωσης, είτε αποδίδεται σε κρυσταλλίτες που προκύπτουν μέσω τήξης και ανακρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της θέρμανσης [86].

Στην υαλώδη κατάσταση, το ημικρυσταλλικό PLA υψηλού MB είναι άκαμπτο και εύθραυστο, με καλές μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή σε εφελκυσμό και κάμψη) συγκριτικά με διάφορα θερμοπλαστικά ευρείας χρήσης, όπως τα PP, PS και PET [87]. Εντούτοις, η ψαθυρή συμπεριφορά του συνοδεύεται από μικρές παραμορφώσεις πριν τη θραύση και μικρότερη αντοχή σε κρούση σε σχέση με τα συνήθη

θερμοπλαστικά πετροχημικής προέλευσης, γεγονός που εμποδίζει την χρήση του σε εφαρμογές που απαιτούν μεγάλη πλαστική παραμόρφωση σε υψηλά επίπεδα τάσεων, ενώ ένας ακόμη περιοριστικός παράγοντας είναι η σχετικά χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (~60°C), πάνω από την οποία μειώνεται το μέτρο ελαστικότητας και το πολυμερές εμφανίζει ελαστόμορφη/ιζωδοελαστική συμπεριφορά. Επίσης, η διαφορά μεταξύ της T_g και της μέσης θερμοκρασίας δωματίου είναι μικρότερη σε σχέση με τα συνήθη θερμοπλαστικά, με αποτέλεσμα να γίνεται περισσότερο εμφανής η επίδραση της φυσικής γήρανσης του υλικού (ιδιαίτερα όταν αυτό έχει υποστεί ταχεία ψύξη) η οποία εντείνει την ψαθυρότητά του.

Οι οπτικές ιδιότητες του PLA σε μορφή film είναι συγκρίσιμες με εκείνες των PS, PET, και LDPE για το οπτικό φάσμα, καθώς το άμορφο PLA έχει υψηλή διαφάνεια. Υστερεί παρόλα αυτά ως προς το ότι επιτρέπει τη διέλευση του μεγαλύτερου μέρους του φάσματος της υπεριώδους ακτινοβολίας και συνεπώς η χρήση του σε συσκευασίες τροφίμων απαιτεί χρήση πρόσθετων ουσιών αποκλεισμού της UV ακτινοβολίας [88]. Όσον αφορά τις ιδιότητες φραγμού, το PLA εμφανίζει καλή στεγανότητα στις λιπαρές ουσίες, αλλά έχει υψηλότερη διαπερατότητα στο οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο συγκριτικά με το PET, όπως φαίνεται στον **Πίνακα 4.2**.

Πίνακας 4.2: Ιδιότητες φραγμού PLLA με μικρά ποσοστά D-εναντιομερούς σε άζωτο, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο.

Gas	Polymer	Permeability at 25°C ($\times 10^{-10} \text{ cm}^3$ (STP).cm/cm ² .s.cm.Hg)	Activation (kJ/mol)	Temperature Dependence Permeation, P_T ($\times 10^{-10} \text{ cm}^3$ (STP). cm/cm ² .s.cm.Hg)
Nitrogen	Linear PLA L:D (96:04)	1.3	11.2	$P_T = 109.86 e^{-1.36X}$
	Linear PLA L:D (98:02)			—
	PET	0.008 ^a	26.4 ^b	—
Oxygen	Linear PLA L:D (96:04)	3.3	11.1	$P_T = 276.43 e^{-1.34X}$
	Linear PLA L:D (98:02)			—
	PET	0.04 ^a	37.7 ^b	—
Carbon dioxide	Linear PLA L:D (96:04)	10.2	6.1	$P_T = 115.67 e^{-0.78X}$
	Linear PLA L:D (98:02)			—
	PET	0.2 ^a	27.6 ^b	—
Methane	Linear PLA L:D (96:04)	0.9	13.0	$P_T = 149.95 e^{-1.55X}$
	Linear PLA L:D (98:02)	0.8	—	—
	Biaxially oriented film L: D (95:05)	0.19	—	—
	PET	0.004 ^a	24.7 ^b	—

a = Michaels et al. (1963); b = Pauly (1999); $X = 1/T \times 10^3/\text{K}$.
Adapted from Lehermeier et al., 2001.

4.4 Αποικοδόμηση - Βιοδιάσπαση

Η αποικοδόμηση του PLA γίνεται μέσω αντιδράσεων θερμο-υδρόλυσης των εστερικών δεσμών της κυρίας αλυσίδας (που είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός), αποπολυμερισμού και επανασχηματισμού του λακτιδίου, καθώς και ενδο- ή διαμοριακής μετεστεροποίησης [84]. Η αποικοδόμηση επηρεάζεται από μία σειρά παραγόντων που έχουν σχέση είτε με το υλικό είτε με το μέσο αποικοδόμησης. Παράγοντες όπως το ποσοστό κρυσταλλικότητας, οι ακραίες ομάδες των πολυμερικών αλυσίδων, υπολείμματα καταλύτη και μονομερούς, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντικειμένου (που καθορίζουν το μέγεθος της διεπιφάνειας με το μέσο αποικοδόμησης) καθώς και η θερμοκρασία, το pH, το ποσοστό υγρασίας του μέσου αποικοδόμησης παίζουν καθοριστικό ρόλο [81]. Κατά την έκθεση του στο περιβάλλον κομποστοποίησης, υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υγρασίας, το PLA διασπάται γρήγορα μέσα σε λίγες εβδομάδες ή μήνες. Η βιοαποικοδόμηση του PLA σε χώρους κομποστοποίησης υλοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο το υψηλού μοριακού βάρους πολυμερές υδρολύεται σε μικρότερου μοριακού βάρους ολιγομερή. Η υδρόλυση των εστερικών δεσμών γίνεται σημαντική σε υψηλά ποσοστά υγρασίας και θερμοκρασίες άνω του T_g και συμβαίνει συνήθως σε τυχαία σημεία του σκελετού των αλυσίδων ή, πιο σπάνια, στα άκρα τους (chain-end scission, ιδιαίτερα σε όξινο περιβάλλον). Κατά την υδρόλυση αυξάνεται ο αριθμός των καρβοξυλικών άκρων, τα υδροξύλια των οποίων αυτοκαταλύουν την εστερική υδρόλυση, αυξάνοντας τον ρυθμό αποικοδόμησης. Επίσης, οι κρυσταλλικές περιοχές εμφανίζουν μικρότερο ρυθμό αποικοδόμησης, καθώς τα μόρια του νερού μπορούν να διεισδύσουν ευκολότερα στον ελεύθερο όγκο της άμορφης φάσης. Στο δεύτερο στάδιο, όταν το μοριακό βάρος των ολιγομερών μειώνεται κάτω από τα 10.000 Da, η διαδικασία της διάσπασης συνεχίζεται μέσω ενζύμων που παράγονται από θερμοφίλους, θερμοανθεκτικούς και μεσόφιλους μικροβιακούς πληθυσμούς, με δυνατότητα μεταβολισμού του γαλακτικού οξέος, καταλήγοντας στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, νερού και βιομάζας. Με τον τρόπο αυτόν, το CO₂ που αρχικά είχε δεσμευτεί μέσω της φωτοσύνθεσης στους φυτικούς υδατάνθρακες των πρώτων υλών για την σύνθεση του γαλακτικού οξέος επιστρέφει στο περιβάλλον, χωρίς να το επιβαρύνει. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα βιοδιασπώμενα πολυμερή από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες, τα οποία συμβάλουν στην επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου μέσω της μετατροπής του άνθρακα των πετροχημικών πρώτων υλών σε διοξείδιο του άνθρακα κατά τη βιοδιάσπασή τους.

4.5 Φυσικές και χημικές τροποποιήσεις του PLA

Η βελτίωση των ιδιοτήτων του PLA μέσω φυσικών και χημικών τροποποιήσεων είναι αντικείμενο μελέτης πολυάριθμων επιστημονικών ερευνών σε παγκόσμιο επίπεδο. Στις φυσικές τροποποιήσεις εμπίπτουν οι μέθοδοι ανάμιξης του με άλλα πολυμερή, η προσθήκη ενισχυτικών εγκλεισμάτων και πλαστικοποιητών, οι κατεργασίες προσανατολισμού και ανόπτησης, διάφορες επικαλύψεις και φυσική προσρόφηση ουσιών στην επιφάνειά του. Οι χημικές τροποποιήσεις περιλαμβάνουν τη δημιουργία συμπολυμερών του PLA με άλλα πολυμερή, τη δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, την προσθήκη θερμικών σταθεροποιητών και ολιγομερών επιμήκυνσης των πολυμερικών αλυσίδων (chain extenders) καθώς και την δημιουργία επικαλύψεων ή την χημική τροποποίηση της επιφάνειάς του. Οι περισσότερες από τις τροποποιήσεις αυτές στοχεύουν στη μείωση της ψαθυρότητας του υλικού, στη βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού του, στην αύξηση της υδροφιλικότητας (σε βιολογικές εφαρμογές), στον έλεγχο του ποσοστού κρυσταλλικότητας και στην αποτροπή της θερμικής αποικοδόμησης και μείωσης του MB κατά τη διάρκεια των διαφόρων κατεργασιών μορφοποίησης [83, 89, 90].

Η δημιουργία πολυμερικών μιγμάτων αποτελεί έναν απλό, οικονομικό και ευέλικτο τρόπο ανάπτυξης νέων υλικών με ελεγχόμενες ιδιότητες. Τα περισσότερα πολυμερή είναι μη αναμίξιμα και σχηματίζουν ετερογενή συστήματα διακριτών φάσεων, η μορφολογία, οι διαστάσεις και η συνάφεια των οποίων καθορίζει τις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού [91]. Οι ανάμιξη των συστατικών γίνεται συνήθως σε κατάσταση τήγματος ή μέσω διάλυσης σε κοινούς διαλύτες και η μορφολογία των φάσεων που προκύπτουν εξαρτάται από την διεπιφανειακή τάση μεταξύ των πολυμερών, τα ρεολογικά χαρακτηριστικά τους, την αναλογία μεταξύ τους και τις συνθήκες ανάμιξης. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των δύο συστατικών, η μορφολογία μπορεί να αποτελείται από συσσωματώματα της μίας φάσης διεσπαρμένα στην άλλη, είτε δύο διπλοσυνεχείς (co-continuous) φάσεις που σχηματίζουν δύο αλληλοεμπλεκόμενα δίκτυα. Μίγματα του PLA με τα περισσότερα διαθέσιμα βιοδιασπώμενα θερμοπλαστικά έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια, συμπεριλαμβανομένων των PEO, PCL, PBT, PBAT, PHA, PGA, του πλαστικοποιημένου αμύλου, της χιτοζάνης και θερμοπλαστικών της κυτταρίνης, βελτιώνοντας σημαντικά την βιοαποικοδομησιμότητα του PLA [92]. Δεδομένης της υδρόφιλης συμπεριφοράς των περισσότερων εξ αυτών, απαραίτητη για την ελάττωση του διαχωρισμού των φάσεων είναι η χρήση συμπολυμερών ως

συμβατοποιητές που δρουν στη διεπιφάνεια μεταξύ των φάσεων χαμηλώνοντας τη διεπιφανειακή τάση, καθώς και πλαστικοποιητών. Όσον αφορά τα θερμοπλαστικά πετροχημικής προέλευσης, το PLA είναι αναμίξιμο με το PVA και έχει επίσης αναμιχθεί με τα POM, PMMA, ABS και PC, επιτυγχάνοντας την αύξηση της θερμικής σταθερότητας του και της αντοχής του σε κρούση [93].

Εκτενής μελέτη έχει γίνει και για την χρήση διαφόρων πλαστικοποιητών που αλληλεπιδρούν μέσω διαμοριακών δυνάμεων με την πολυμερική μήτρα, μεταβάλλοντας την κινητικότητα των αλυσίδων και τον ελεύθερο όγκο μεταξύ τους, οδηγώντας έτσι σε αύξηση της περιοχής πλαστικής παραμόρφωσης του υλικού, μείωση της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης, ρύθμιση του βαθμού κρυσταλλικότητας και βελτίωσης της κατεργασιμότητας [83]. Βιοσυμβατά ολιγομερή πολυαιθυλενογλυκόλης, κιτρικού εστέρα, γλυκερόλης και του ίδιου του γαλακτικού οξέος έχουν δοκιμαστεί με επιτυχία και η επίδρασή τους στη θερμική συμπεριφορά και την κρυσταλλικότητα φαίνεται στον **Πίνακα 4.3**. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των ολιγομερών της πολυαιθυνογλυκόλης, αυτά μπορούν να έχουν εντυπωσιακή επίδραση στην δυνατότητα επιμήκυνσης του υλικού, εις βάρος όμως του μέτρου ελαστικότητας και της αντοχής σε εφελκυσμό. Η προσθήκη 10% PEG200 σε εμπορικό PLA αύξησε την μέγιστη επιμήκυνση από 5.4 σε 413.1 %, μειώνοντας όμως παράλληλα το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή σε εφελκυσμό κατά περίπου 64% [94].

Πίνακας 4.3: Επίδραση διάφορων πλαστικοποιητών στη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης, καθώς και στο ποσοστό κρυσταλλικότητας του PLA.

Material	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	Crystallinity (%)
Pure PLA	58	–	152	1
PLA/10% glycerol	54	114	142	24.3
PLA/20% glycerol	53	110	141	25.4
PLA/10% citrate ester	51	–	144	12
PLA/20% citrate ester	46	–	142	20
PLA/10% polyethylene glycol monolaurate	34	94	148	22
PLA/20% polyethylene glycol monolaurate	21	75	146	24
PLA/10% polyethylene glycol	30	82	147	26
PLA/20% polyethylene glycol	12	67	143	29
PLA/10% oligomeric lactic acid	37	108	144	21
PLA/10% oligomeric lactic acid	18	76	132	24

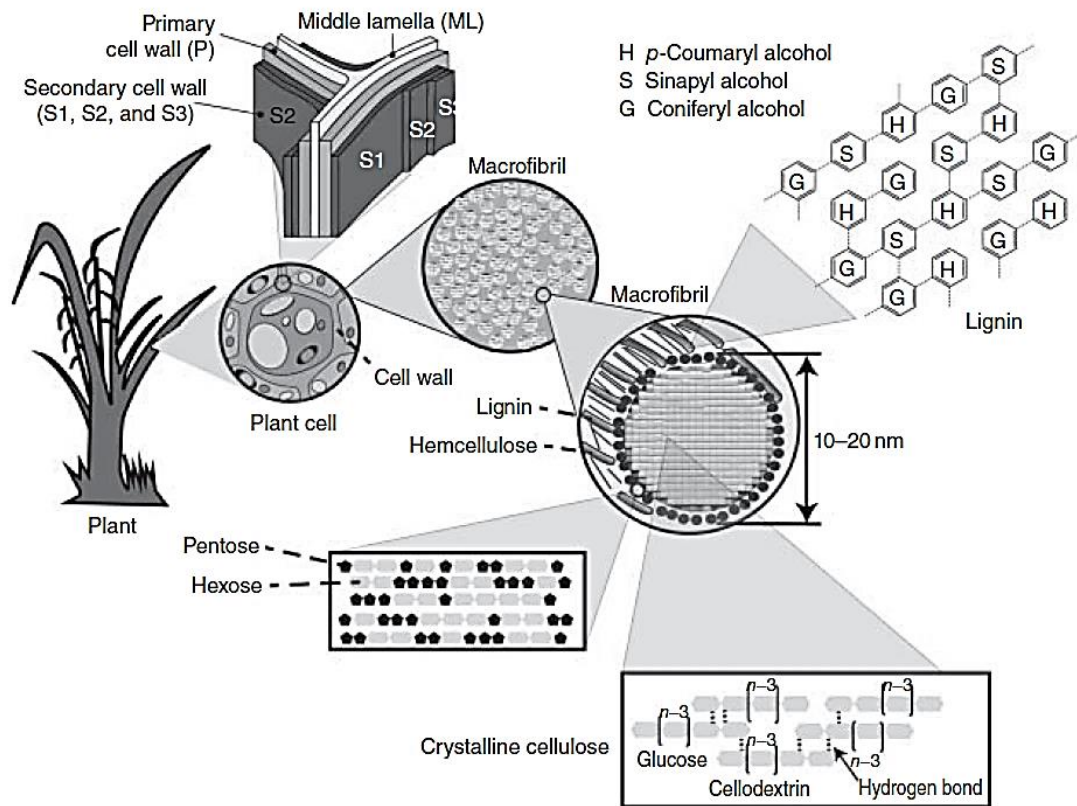
Πέραν των πλαστικοποιητών, για την αύξηση της συμβατότητας των πολυμερικών μιγμάτων συχνά γίνεται σύνθεση συμπολυμερών του PLA μικρού μοριακού βάρους μαζί με άλλα πολυμερή που φέρουν δραστικές ομάδες, με σκοπό να δράσουν ως συμβατοποιητές στη διεπιφάνεια των φάσεων. Οι χαρακτηριστικές ομάδες καρβοξυλίου και υδροξυλίου του γαλακτικού οξέος καθιστούν δυνατό τον συμπολυμερισμό του με άλλα μονομερή μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης και διάνοιξης δακτυλίου. Μονομερή που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία συμπολυμερών κατά συστάδων περιλαμβάνουν τα ε-καπρολακτόνη, γλυκολικό οξύ, δ-βαλερολακτόνη, οξιράνιο και αιθυλενογλυκόλης [92].

Ένας άλλος τρόπος βελτίωσης των φυσικών ιδιοτήτων του PLA είναι μέσω της εισαγωγής εγκλεισμάτων για τη δημιουργία σύνθετων και νανοσύνθετων υλικών. Μεγάλο κομμάτι της ερευνητικής δραστηριότητας έχει εστιάσει στην ενίσχυση του PLA με ίνες φυσικής προέλευσης, όπως ίνες από κυτταρίνη, βαμβάκι, λινάρι, κάνναβη, κέναφ, γιούτα, μπαμπού και μετάξι, οι οποίες εισάγονται με ή χωρίς επιφανειακή κατεργασία, και βελτιώνουν σημαντικά τις μηχανικές αντοχές του PLA και την θερμική του σταθερότητα, χωρίς να επηρεάζουν σημαντικά την φυσική του αποικοδόμηση. Επίσης, μεγάλη βελτίωση των μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων, αλλά και της διαπερατότητας σε διάφορα αέρια, έχει επιτευχθεί μέσω της ομοιόμορφης διασποράς ανόργανων εγκλεισμάτων διαστάσεων στη μικρο- και νανο- κλίμακα, όπως νανοσωματίδια πυριτίας, οργανικά τροποποιημένα φυλλοπυριτικά ορυκτά (π.χ. μοντμοριλλονίτης, σαπωνίτης, τάλκης κ.ά.), φωσφορικά άλατα του ασβεστίου και υλικά με βάση τον άνθρακα (ίνες άνθρακα, αιθάλη, νανοσωλήνες άνθρακα και γραφένιο) [95, 96].

4.5.1 Μίγματα PLA/Λιγνίνης

Ο όρος ‘λιγνίνη’ περιλαμβάνει μια μεγάλη ομάδα από αρωματικά πολυμερή που προκύπτουν από την οξειδωτική συνδυαστική σύζευξη φαινυλοπροπανοειδών (από πρόδρομες ενώσεις όπως οι π-κουμαρική, κωνιφερυλική και συναπυλική αλκοόλες), που σχηματίζουν ένα άκρως διακλαδωμένο, άμορφο και τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο, με πολύ υψηλό βαθμό πολυμερισμού και συντελεστή πολυδιασποράς, καθώς και διαφορετική μορφή και σύνθεση ανάλογα με το φυτό από το οποίο προέρχεται [97]. Είναι η δεύτερη πιο διαδεδομένη φυσική πολυμερική ένωση μετά την κυτταρίνη, καθώς αποτελεί το βασικό συστατικό του δευτερεύοντος κυτταρικού τοιχώματος των φυτικών κυττάρων, σχηματίζοντας μαζί με τις ημικυτταρίνες και τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης ένα σύνθετο υλικό που παρέχει μηχανική υποστήριξη και αντοχή στις περισσότερες

μηχανικές καταπονήσεις, καθώς και προστασία από τη διάβρωση και τη μικροβιακή αποικοδόμηση [98].



Σχήμα 4.6: Σχηματισμός λιγνο-πολυσακχαριτικών συμπλόκων του δευτερεύοντος κυτταρικού τοιχώματος φυτικών κυττάρων.

Η λιγνίνη έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, λόγω της μεγάλης της περιεκτικότητας σε αρωματικούς δακτυλίους και δραστικές ομάδες, όπως αλιφατικά και φαινολικά υδροξύλια, καρβοξυλικές ομάδες, μεθοξυ-ομάδες, αιθερικούς δεσμούς, διπλούς δεσμούς κ.ά. που μπορούν να δώσουν έναν μεγάλο αριθμό χημικών παραγώγων, γεγονός που την καθιστά μια πιθανή ανανεώσιμη πρώτη ύλη για την εναλλακτική παραγωγή αρωματικών υδρογονανθράκων και άλλων προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Σε αυτό συμβάλλει το γεγονός ότι μεγάλες ποσότητες παρασκευασμάτων λιγνίνης παραμένουν μέχρι σήμερα αναξιοποίητες, ως παραπροϊόντα των βιομηχανικών διεργασιών της χημικής παραγωγής χαρτοπολτού και σακχάρων. Εκτιμάται ότι κάθε χρόνο παράγονται περίπου 50 εκ. τόνοι βιομηχανικής λιγνίνης, από την οποία μόλις το 2% αξιοποιείται σε διάφορες εφαρμογές, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό χρησιμοποιείται για την ανάκτηση ενέργειας, συμβάλλοντας στη μείωση του συνολικού κόστους παραγωγής [97, 99, 100].

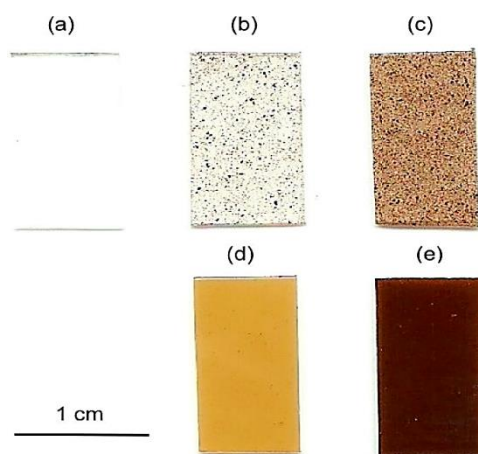
Μέχρι στιγμής δεν έχει γίνει επακριβής προσδιορισμός της χημικής δομής και συμπεριφοράς της φυσικής λιγνίνης, καθώς δεν έχει επιτευχθεί η απομόνωσή της χωρίς χημικές αλλοιώσεις στη δομή της, δεδομένου ότι δεν μπορεί να διαλυθεί στους κοινούς διαλύτες και ο διαχωρισμός της από τα λιγνο-πολυσακχαρικά σύμπλοκα γίνεται μέσω χημικών μεθόδων [101, 102]. Τα παρασκευάσματα της λιγνίνης κατηγοριοποιούνται με βάση το ξύλο προέλευσης και την χημική κατεργασία με την οποία απομονώθηκαν από αυτό, καθώς οι δύο αυτοί παράγοντες καθορίζουν τη δομή και τη σύνθεσή τους. Με βάση το ξύλο προέλευσης, οι λιγνίνες ταξινομούνται σε softwood, hardwood και grass, προερχόμενες αντίστοιχα από γυμνόσπερμα, αγγειόσπερμα φυτά ή γρασίδι. Με βάση την τεχνική απομόνωσης, οι λιγνίνες χαρακτηρίζονται ως kraft, alkaline, organosoln κ.ά. Οι τεχνικές απομόνωσης περιλαμβάνουν μεθόδους απομάκρυνσης των πολυσακχαριτών, όπως μέσω όξινης υδρόλυσης και οξειδωτικής διάσπασης, όπου η λιγνίνη παραμένει ως υπόλειμμα, μεθόδους εκχύλισης της λιγνίνης από το ξύλο μέσω ουδέτερων οργανικών διαλυτών και τέλος μεθόδους μετατροπής της λιγνίνης σε διαλυτά παράγωγα μέσω χημικών αντιδράσεων, όπου χρησιμοποιούνται διάφορα οργανικά και ανόργανα αντιδραστήρια (φαινόλες, αλδεΐδες, θειούχες ενώσεις, καυστικά αλκάλια, οργανικά οξέα κ.ά.) που προκαλούν την διάσπαση των δεσμών της λιγνίνης με τις ημικυτταρίνες και τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης και την δημιουργία διαλυτών παρασκευασμάτων. Σε βιομηχανικό επίπεδο, μεγάλες ποσότητες λιγνίνης παράγονται ως παραπροϊόν των θειώδων και αλκαλικών μεθόδων χημικής πολτοποίησης του ξύλου που προέρχεται από διάφορα γυμνόσπερμα (πέυκο, κυπαρίσσι, έλατο) και αγγειόσπερμα δέντρα (ευκάλυπτος, ελιά, οξιά, δρυς, καρυδιά, σφένδαμος). Η μέθοδος kraft ανήκει στην κατηγορία των αλκαλικών μεθόδων και αποτελεί την κυριότερη και οικονομικότερη μέθοδο παραγωγής χημικής χαρτομάζας από τα περισσότερα είδη ξύλου, παράγοντας 130 εκατομμύρια τόνους χαρτοπολτού ετησίως [99]. Η απολιγνίνωση επιτυγχάνεται μέσω της έκθεσης σε υδατικό διάλυμα καυστικού και θειούχου νατρίου και τα προϊόντα διάσπασης της λιγνίνης που προκύπτουν περιέχουν θείο και προσμίξεις, είναι διαλυτά σε υδατικά αλκαλικά διαλύματα, έχουν ευρεία κατανομή μοριακών βαρών ($3000 < \overline{M}_w < 20.000$) και ιδιαίτερα υψηλό συντελεστή πολυδιασποράς (2-12) [103].

Η προσθήκη λιγνίνης σε διάφορα πολυμερικά συστήματα έχει μελετηθεί για τη δημιουργία υλικών με μικρότερο κόστος και περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Η λιγνίνη έχει μελετηθεί ως προς την χρήση της ως ενισχυτικό μέσο σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή υλικά, ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ινών άνθρακα και οργανικών ή ανθρακικών αεροπηκτωμάτων (aerogel), ως μέσο συμβατοποίησης σε

πολυμερικά μίγματα και ως διογκωτικός παράγοντας για την παραγωγή διογκωμένης πολυουρεθάνης ή φαινόλης [100]. Δεδομένης της πλούσιας ποικιλίας δραστικών ομάδων που περιέχονται στη λιγνίνη, η ερευνητική δραστηριότητα εστιάζεται στην επιλογή, για κάθε εφαρμογή, του καταλληλότερου είδους λιγνίνης, ανάλογα με την φυτική προέλευση και την διαδικασία απομόνωσής του, στον καθαρισμό και κλασματοποίηση της λιγνίνης ανάλογα με το MB, καθώς επίσης και στην μείωση της χημικής ετερογένειας που την χαρακτηρίζει, αδρανοποιώντας τις δραστικές ομάδες που εντείνουν την μη αναμιξιμότητά της με το πολυμερικό σύστημα [104, 105].

Όσον αφορά τα θερμοπλαστικά υλικά, οι λιγνίνες βιομηχανικής παραγωγής είναι υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή σύνθετων υλικών, καθώς με αυτό τον τρόπο μειώνεται το συνολικό κόστος του τελικού υλικού, ενώ παράλληλα βελτιώνονται ορισμένες από τις ιδιότητές του, καθώς η λιγνίνη έχει αντιοξειδωτική δράση, επιβραδύνει την καύση και δρα ως σταθεροποιητής απέναντι στη UV ακτινοβολία και την θερμική κατεργασία. [106] Παρόλα αυτά, η μεγάλη ετερογένεια και εύρος κατανομής μοριακών βαρών που παρουσιάζουν οι λιγνίνες καθώς και τα κατάλοιπα της χημικής διεργασίας με την οποία απομονώθηκαν, είναι αστάθμητοι παράγοντες που συνήθως οδηγούν σε έντονο διαχωρισμό φάσεων και ιδιαίτερα ασθενείς δυνάμεις συνάφειας με τα περισσότερα θερμοπλαστικά, εμποδίζοντας την αξιοποίησή τους. [107] Για τον λόγο αυτόν ακολουθούνται διάφορες στρατηγικές εξευγενισμού, χημικής τροποποίησης και συμβατοποίησης της λιγνίνης. Οι kraft λιγνίνες, μετά από εκπλύσεις και κλασματοποίηση, καθώς και μεθυλίωση ή ακετυλίωση των αλειφατικών και φαινολικών υδροξυλίων τους για μείωση του πολικού χαρακτήρα τους, μπορούν να αναμιχθούν σε ποσοστά 30-35% με τους περισσότερους αλειφατικούς πολυεστέρες, χωρίς σημαντική υποβάθμιση των μηχανικών τους ιδιοτήτων [98, 108, 109]. Επίσης, λιγνίνες μεγαλύτερης καθαρότητας και ομοιογένειας μπορούν να απομονωθούν μέσω των μεθόδων σόδας ή οργανικών διαλυτών (organosoln) και να χρησιμοποιηθούν σε ποσοστά μέχρι και 60%, μειώνοντας περισσότερο το ποσοστό των θερμοπλαστικών πετροχημικής προέλευσης. Μέχρι σήμερα, η λιγνίνη έχει χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο ή συμβατοποιητής μαζί με τα PP, PE, PVC, PS, PAN, PA, PET, PVA, TPU, καθώς και με διάφορα βιοπολυμερή (PLA, κυτταρίνης, αμύλου κ.ά.) για την παρασκευή βιοαποικοδομήσιμων μιγμάτων [110, 111].

Τα μίγματα λιγνίνης/πολύ(γαλακτικού οξέος) ανήκουν στην κατηγορία των βιοαποικοδομήσιμων μιγμάτων κι είναι μέρος της γενικότερης ερευνητικής προσπάθειας που γίνεται για την ενίσχυση του PLA με διάφορα εγκλείσματα φυσικής προέλευσης, όπως φυτικές ίνες, σκόνη φυλλοπυριτικών ορυκτών κ.ά. Σημαντικό εμπόδιο που πρέπει να ξεπεραστεί είναι η ασυμβατότητα του PLA με τα περισσότερα φυσικά εγκλείσματα, που οδηγεί σε υποβάθμιση των μηχανικών του ιδιοτήτων. Η ανάμιξη PLA με λιγνίνες που έχουν απομονωθεί μέσω βιομηχανικών διεργασιών αποδίδει υλικά με έντονα ψαθυρό χαρακτήρα και μειωμένες μηχανικές αντοχές, καθώς η έντονη πολικότητα της λιγνίνης και ο υδρόφοβος χαρακτήρας του PLA δεν συνάδουν, ενώ επιβαρυντικοί παράγοντες είναι η μεγάλη ετερογένεια της λιγνίνης και τυχόν προσμίξεις που περιέχει [112, 113]. Βελτιωμένα συστήματα προκύπτουν αν προηγηθεί καθαρισμός και κλασματοποίηση της λιγνίνης με διάφορους οργανικούς διαλύτες, οι οποίοι τη διαχωρίζουν σε κλάσματα με στενότερες κατανομές μοριακών βαρών και διαφορετικές παραμέτρους διαλυτότητας [105]. Με αυτόν τρόπο μπορεί να γίνει επιλογή ενός μέρους της λιγνίνης χαμηλού μέσου MB, του οποίου η παράμετρος διαλυτότητας είναι κοντά στο PLA. Η μείωση του αριθμού των δραστικών υδροξυλίων μέσω εστεροποίησης κατόπιν αντίδρασης με διάφορα καρβοξυλικά οξέα (π.χ. αιθανικό και βουτανικό οξύ) αναφέρεται ότι βελτιώνει τη συμβατότητά της με τη PLA μήτρα [113]. Επιπλέον, ένας άλλος τρόπος συμβατοποίησης είναι μέσω της προσθήκης ενοφθαλμισμένων συμπολυμερών λιγνίνης/PLA, των οποίων η σύνθεση μπορεί να γίνει μέσω της διάνοιξης του λακτιδίου και αντίδρασης του με τα αλειφατικά υδροξύλια της λιγνίνης. Τα συμπολυμερή αυτά δρουν στη διεπιφάνεια μεταξύ των φάσεων, μειώνοντας την τάση συσσωμάτωσης της λιγνίνης και ευνοώντας την ομοιόμορφη διασπορά τους στην πολυμερική μήτρα (**Εικόνα 4.1**). Η ομοιόμορφη διασπορά της λιγνίνης αύξησε κατά 16 % την αντοχή σε εφελκυσμό και κατά 9 % την μέγιστη επιμήκυνση, προκαλώντας παράλληλα σημαντική μείωση στη διαπερατότητα υμενίων PLA στη UV ακτινοβολία, που είναι απαραίτητο χαρακτηριστικό σε εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων [114]. Επίσης, οι Rajendra et al. μελέτησαν τις ιδιότητες μιγμάτων PLA/ αλκαλικής λιγνίνης σε ποσοστά έως



Εικόνα 4.1: Μίγματα PLA/Λιγνίνης 1 και 5 wt. %, όπου στα d,e έχει γίνει προσθήκη συμβατοποιητή Lignin-g-PLA, επιτυγχάνοντας μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων και την ομοιόμορφη διασπορά τους.

30 wt.%, όπου παρατηρήθηκε αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας μέχρι την 20 wt.% προσθήκη λιγνίνης, με παράλληλη μείωση της επιμήκυνσης και της αντοχής σε εφελκυσμό και κρούση, ενώ μέσω φασματοσκοπίας υπέρυθρου (FTIR) προσδιορίστηκε η ασθενής δευτερογενής αλληλεπίδραση της λιγνίνης με την πολυμερική μήτρα και συγκεκριμένα ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων της λιγνίνης και των καρβονυλίων της κύριας αλυσίδας του PLA [115]. Οι Yang et al. ανέμιξαν σε δικόχλιο εκβολέα νανοσωματίδια λιγνίνης (LNPs) με PLA σε ποσοστά 1-3 wt.% και βρήκαν ότι η προσθήκη 1 % LNPs προκαλεί 50 % αύξηση στο ποσοστό κρυσταλλικότητας του PLA, καθώς τα νανοσωματίδια δρουν σαν πυρήνες κρυστάλλωσης, καθώς επίσης και σημαντική αύξηση στην μέγιστη επιμήκυνση του PLA από 16.8 σε 26.7 %, υποδεικνύοντας ότι μέσω των LNPs έγινε μια ήπια πλαστικοποίηση του υλικού, που αποδόθηκε στην ευκαμψία του πολυμερούς της λιγνίνης [116].

4.5.2 Νανოსύνθετα υλικά νανοσωλήνων άνθρακα/PLA

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes - CNTs) έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας χάρις στις εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητές τους, σε συνδυασμό με το μικρό τους μέγεθος και τον ιδιαίτερα μεγάλο (>1000) λόγο μήκους προς διάμετρο που τα χαρακτηρίζει, ο οποίος συνεπάγεται ραγδαία αύξηση του μεγέθους της διεπιφάνειας με το μέσο που τα περιβάλλει, σε σχέση με τα παραδοσιακά μέσα ενίσχυσης. Συνεπώς, οι ιδιότητες της περιβάλλουσας μήτρας βελτιώνονται θεαματικά με την προσθήκη ιδιαίτερα μικρών ποσοστών CNTs, που δεν επηρεάζουν συνολικά την πυκνότητα του υλικού, δημιουργώντας ανθεκτικότερα νανοςύνθετα με σημαντικά βελτιωμένη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και μηχανική συμπεριφορά που συναγωνίζονται σε κάποιες εφαρμογές βαρύτερα υλικά όπως τα μέταλλα [117].

Η σημαντική πρόοδος στον τομέα των μεθόδων σύνθεσης CNTs τα τελευταία χρόνια έχει μειώσει σημαντικά το κόστος τους και έχει βελτιώσει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους, επιτρέποντας τον έλεγχο των ιδιοτήτων και των γεωμετρικών χαρακτηριστικών τους και διευκολύνοντας τη χρήση τους σε όλο και περισσότερες εφαρμογές υψηλών προδιαγραφών (αυτοκινητοβιομηχανίας, αεροναυπηγικής, βιοτεχνολογίας και μικροηλεκτρονικής, μεταξύ άλλων). Ένας από τους πιο δημοφιλείς τομείς εφαρμογής τους είναι ως ενισχυτικό μέσο σε υλικά πολυμερικής μήτρας [118]. Εντούτοις, οι ιδιότητες τους δεν αξιοποιούνται πλήρως, αφενός λόγω της εγγενούς τάσης που έχουν προς συσσωμάτωση, η οποία χαρακτηρίζει τα περισσότερα νανοσωματίδια λόγω των ισχυρών

διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται στη νανοκλίμακα, αφετέρου λόγω της ασθενούς αλληλεπίδρασης που έχουν με τις περισσότερες πολυμερικές μήτρες [118]. Συνεπώς, για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές ανάμιξης, οι οποίες στοχεύουν στην ομοιόμορφη διασπορά των CNTs, καθώς επίσης και διάφορες μέθοδοι φυσικής και χημικής τροποποίησης της επιφάνειάς τους, για την εισαγωγή δραστικών ομάδων οξυγόνου ή αζώτου (όπως καρβοξύλια και αμινομάδες), ενοφθαλμισμένων πολυμερικών αλυσίδων και φυσικής προσρόφησης τασιενεργών ουσιών, οι οποίες ενισχύουν την αλληλεπίδραση με την πολυμερική μήτρα και εμποδίζουν τον σχηματισμό συσσωματωμάτων [119].

Συνήθεις τεχνικές διασποράς των CNTs σε θερμοπλαστικές μήτρες, περιλαμβάνουν την τήξη του πολυμερούς ή την διάλυσή του σε κάποιον διαλύτη, που ακολουθείται από την εισαγωγή και ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων μέσω ανάδευσης (μηχανικής, μαγνητικής ή με υπερήχους). Η βέλτιστη διασπορά μεγάλων ποσοστών CNTs σε σύντομο χρονικό διάστημα επιτυγχάνεται μέσω της τεχνικής ανάμιξης διαλύματος, όπου γίνεται διάλυση του πολυμερούς σε κατάλληλους οργανικούς διαλύτες, στους οποίους οι νανοσωλήνες μπορούν να σχηματίσουν σταθερό αιώρημα [120]. Οι νανοσωλήνες προστίθενται ως σκόνη συσσωματωμάτων στον διαλύτη και ακολουθεί η ανάδευση με υπερήχους για τη διάσπαση των συσσωματωμάτων και τη δημιουργία σταθερού αιωρήματος. Σημαντικές παράμετροι είναι η επιλογή του διαλύτη, η ισχύς και η συχνότητα των υπερήχων, καθώς και ο χρόνος ανάδευσης, οι οποίες πρέπει να ρυθμιστούν κατάλληλα ώστε να αποφευχθεί η κατάτμηση των CNTs και η επανασυσσωμάτωσή τους [121]. Παράλληλα, το πολυμερές διαλύεται στον ίδιο συνήθως διαλύτη και εισάγεται στο αιώρημα. Έπειτα γίνεται μηχανική ανάδευση στο ιξώδες διάλυμα και γρήγορη απομάκρυνση του διαλύτη. Με τον τρόπο αυτόν είναι δυνατή η παρασκευή νανοσύνθετων που περιέχουν μέχρι και 20 wt. % CNTs [120, 122]. Παρόλα αυτά η μέθοδος απαιτεί την εξάτμιση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών και δεν ενδείκνυται για βιομηχανική παραγωγή. Με την τεχνική αυτή μπορούν να παραχθούν νανοσύνθετα υψηλής περιεκτικότητας σε CNTs (masterbatches), τα οποία αραιώνονται στη συνέχεια με προσθήκη πολυμερούς και ανάμιξης και μορφοποίησης μέσω δικόχλιων εκβολέων. Masterbatches με 10-15 wt.% CNTs μαζί με PC, PP, PA, PET, HDPE, TPU, ABS, PEEK και POM είναι εμπορικά διαθέσιμα από διάφορες εταιρίες.

Όσον αφορά τα νανοσύνθετα PLA/CNTs, η προσθήκη 0.7 wt.% τροποποιημένων CNTs πολλαπλών τοιχωμάτων (COOH-MWCNTs) προκαλεί 21.9 % αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας, 20.6 % αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό και 21.2 % αύξηση στην

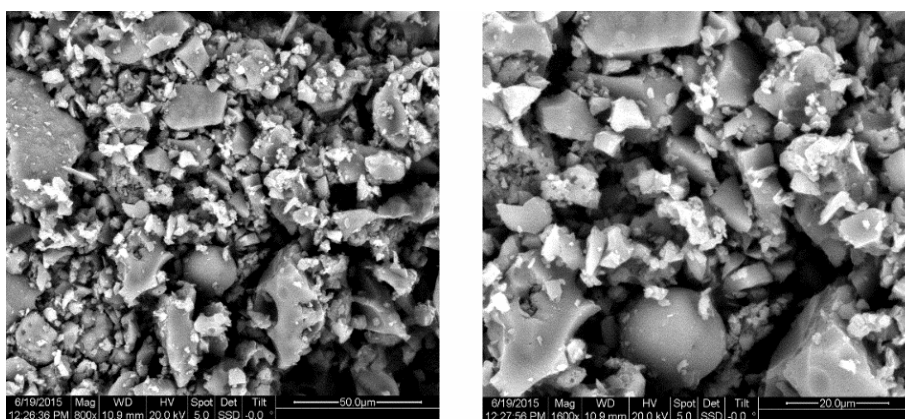
μέγιστη επιμήκυνση του PLA. Επίσης, η προσθήκη μόλις 0.25 και 0.5 wt.% ατροποποίητων MWCNTs στο PLA οδηγεί σε αύξηση της εφελκυστικής τάσης πριν τη θραύση κατά 133 και 213 % αντίστοιχα [123]. Όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες, η προσθήκη και ομοιόμορφη διασπορά των CNTs πάνω από μία κρίσιμη τιμή περιεκτικότητας δημιουργεί ένα αγωγίμο δίκτυο στον κύριο όγκο της πολυμερικής μήτρας και η ειδική του αντίσταση μειώνεται σημαντικά. Η κρίσιμη τιμή της συγκέντρωσης CNTs, όπως προβλέπεται από τη θεωρία διαφυγής, στην οποία δημιουργείται το ηλεκτρονικό κατώφλι αγωγιμότητας (percolation threshold), εξαρτάται από τον λόγο μήκους προς διάμετρο των νανοσωλήνων, από την αλληλεπίδρασή τους με τη μήτρα, καθώς και από την κρυσταλλικότητα του υλικού. Οι Mai et al. βρήκαν ότι MWCNTs με μέση διάμετρο 9.5 nm και μέσο μήκος 1.5 μm σχηματίζουν αγωγίμο κατώφλι μέσα σε μήτρα από PLA υψηλού MB όταν η περιεκτικότητά τους αυξάνεται πάνω από 0.7 wt.% [124]. Η συγκεκριμένη ομάδα έδειξε ότι υπάρχει συσχετισμός του ρυθμού αποικοδόμησης του PLA με την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, όταν η συγκέντρωση των CNTs βρίσκεται κοντά στο κατώφλι διαφυγής. Οι Devaux et al. διερεύνησαν τις ιδιότητες μορφοποιημένων ινών διαμέτρου 80 μm , από PLA/MWCNTs 4 wt.% με πλαστικοποιητή, οι ηλεκτρικές ιδιότητες των οποίων μεταβάλλονταν ανάλογα με το ποσοστό υγρασίας, επιδεικνύοντας καλή αισθητηριακή απόκριση [125, 126]. Οι Jamshidian et al. μελέτησαν την επιρροή των τροποποιημένων MWCNTs στην κρυσταλλικότητα του PLA, καταλήγοντας ότι οι νανοσωλήνες δρουν σαν πυρήνες κρυστάλλωσης, αυξάνοντας τον αριθμό των σφαιρουλιτών που σχηματίζονται κατά την ψύξη του πολυμερικού τήγματος και μειώνοντας τη μέση διάμετρό τους, που ήταν της τάξης των 200 μm [81].

5 Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε αποτελείται από δύο στάδια: στο πρώτο στάδιο παρασκευάστηκαν υλικά με βάση το πολύ(γαλακτικό οξύ) διαφορετικών συστάσεων (τα οποία στο εξής αναφέρονται ως δείγματα) και μελετήθηκαν οι ιδιότητές τους μέσω διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, έγινε επιλογή της καταλληλότερης σύστασης για την παραγωγή νήματος τριδιάστατης εκτύπωσης ως υλικό κατασκευής με την τεχνολογία FFF. Το νήμα μορφοποιήθηκε σε μονοκόχλιο εκβολέα, μετά από κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων της διεργασίας για την επίτευξη της καλύτερης δυνατής ανάμιξης και σταθερότητας της διαμέτρου. Στη συνέχεια, έγινε μελέτη της εκτυπωτικής συμπεριφοράς του υλικού μέσω της μελέτης της απόκρισής του σε τρεις βασικές παραμέτρους της FFF διεργασίας (θερμοκρασία θαλάμου τήξης, ταχύτητα εκτύπωσης, διάμετρος ακροφυσίου) και έγινε εκτύπωση δοκιμίων και μεμονωμένων ινών για οπτική παρατήρηση, δοκιμή εφελκυσμού και μελέτη της θραυσίγεινους επιφάνειά τους. Το διάγραμμα ροής των εργασιών που ακολουθήθηκαν φαίνεται στο **Σχήμα 5.5**.

5.1 Παρασκευή δειγμάτων PLA/Λιγνίνης

Για την παρασκευή των δειγμάτων PLA/Λιγνίνης έγινε ξηρή ανάμιξη των συστατικών σε πέντε διαφορετικές περιεκτικότητες, ακολουθούμενη από ανάμιξη τήγματος και μορφοποίησης του κάθε μίγματος σε πλάκες πάχους 1 mm, μέσω συμπίεσης υπό θέρμανση σε υδραυλική πρέσα. Τόσο το PLA όσο και η kraft λιγνίνη μαλακού ξύλου (πεύκου) που χρησιμοποιήθηκαν είναι εμπορικής προέλευσης, από τις εταιρίες Natureworks, USA και Ingevity, USA αντίστοιχα. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών αναφέρονται στον **Πίνακα 5.1**.



Εικόνα 5.1: Εικόνες SEM της kraft λιγνίνης (Indulin AT), (a) $\times 800$ και (b) $\times 1.600$ μεγέθυνση.

Το Ingeo™ Biopolymer 2003D έχει μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό $\overline{M}_n = 114.317$ Da και 4.3 % ποσοστό d-ισομερούς και βρίσκεται σε μορφή σφαιροειδών κόκκων (pellets), ενώ η λιγνίνη είναι σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης ελεύθερης ροής, με ευρεία κοκομετρική κατανομή, όπως φαίνεται στις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (Εικόνα 5.1).

Πίνακας 5.1

Τεχνικά Χαρακτηριστικά Ingeo™ Biopolymer 2003D

Ιδιότητες	Ingeo 2003D	Πρότυπο ASTM
Ειδικό βάρος	1.24	D792
MFR, g/10min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Οπτική διαπερατότητα	Διαυγές	-
Εφελκυστική τάση θραύσης (MPa)	53	D882
Μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	60	D882
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	3.5	D882
Μέγιστη επιμήκυνση (%)	6.0	D882
Αντοχή σε κρούση κατά Izod (J/m ³)	16	D256
Θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης (°C)	55	E2092
Παρόμοια συμπεριφορά συρρίκνωσης κατά τη ψύξη με το PET		

Τεχνικά Χαρακτηριστικά Indulin™ AT Kraft Pine Liginin

Ιδιότητες	Indulin™ AT	Πρότυπο ASTM
Ειδικό Βάρος	1.3	-
Σημείο ανάφλεξης (°C)	176	-
Σημείο φωτιάς (°C)	198	-
Θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (°C)	188	-
Ποσοστό υγρασίας (%)	5	-
pH (15%, υδατικό διάλυμα, 25°C)	6.5	-
Επιφανειακή τάση, 1% υδατικό δ/μα (mN/m)	43	-
Περιεκτικότητα λιγνίνης επί ξηρού (%)	97	-
Περιεκτικότητα τέφρας επί ξηρού (%)	3	-

Οι πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν αυτούσιες, χωρίς χημική τροποποίηση, ενώ για την απομάκρυνση της υγρασίας έγινε ξήρανση υπό κενό στους 50°C για 24h. Στη συνέχεια, τα δύο πολυμερή ζυγίστηκαν ξεχωριστά σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας, για να επιτευχθούν οι επιθυμητές βάρους κατά βάρους περιεκτικότητες, που φαίνονται στον **Πίνακα 5.2**. Η ανάμιξή τους έγινε σε εσωτερικό αναμικτήρα εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Brabender, με τη βοήθεια δύο επαπτομενικών και ετερόστροφων κοχλίων, με λόγο μήκους προς διάμετρο κοχλίου 2:1. Για τους συγκεκριμένους κοχλίες (τύπου roller blades), η χωρητικότητα του θαλάμου είναι 40g. Η θέρμανση γίνεται μέσω μεταφοράς θερμότητας από τα θερμαντικά στοιχεία του συστήματος στον θάλαμο τήξης, ρυθμίζοντας έμμεσα τη θερμοκρασία του. Συνεπώς οι θερμοκρασίες ανάμιξης που αναφέρονται αφορούν το σύστημα θέρμανσης και η πραγματική θερμοκρασία του θαλάμου ήταν ελαφρώς χαμηλότερη, λόγω απωλειών θερμότητας. Σε όλα τα δείγματα διαφορετικών περιεκτικότητων οι κοχλίες περιστρέφονταν με 35 rpm και το υλικό παρέμεινε στον θάλαμο του αναμικτήρα για 10-13 λεπτά συνολικά.

Πίνακας 5.2: Περιεκτικότητες μιγμάτων PLA/Λιγνίνης

<i>Δείγμα</i>	Set point		
	PLA wt. %	Lignin wt. %	θερμοκρασίας (°C)
<i>LPLA00</i>	100	0	183
<i>LPLA05</i>	95	5	185
<i>LPLA10</i>	90	10	185
<i>LPLA15</i>	85	15	193
<i>LPLA20</i>	80	20	195
<i>LPLA20p*</i>	80	20	188

* Προσθήκη πλαστικοποιητή κατά την ανάμιξη (5% v/w PEG600)

Μετά το πέρας της ανάμιξης, το υλικό συλλέχθηκε από τον θάλαμο και τοποθετήθηκε σε καλούπι, αποτελούμενο από τρία φύλλα αλουμινίου, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 5.2**. Σε αυτό το στάδιο, μπορεί εύκολα να επιτευχθεί η μορφοποίηση μέσω πλαστικής παραμόρφωσης του υλικού, που βρίσκεται στη θερμοκρασιακή περιοχή της ελαστόμορφης ροής. Η θερμοσυμπίεση γίνεται για την εξάλειψη των παραμενουσών τάσεων που έχουν δημιουργηθεί στο υλικό κατά τη μηχανική ανάμιξη, εξασφαλίζοντας ότι τα τελικά δοκίμια, που προορίζονται για χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων του υλικού, έχουν

παρόμοιες ιδιότητες και εντατική κατάσταση. Επιτυγχάνεται επίσης και η απομάκρυνση εγκλωβισμένων φυσαλίδων από τον κύριο όγκο του υλικού, που προκαλούν τοπική συσσώρευση τάσεων και δρουν ως σημεία αστοχίας στα δοκίμια εφελκυσμού, αλλοιώνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα.

Το καλούπι με το υλικό εισήχθη μεταξύ των επίπεδων πλακών της θερμοπρέσας της εταιρίας Dake. Οι πλάκες της θερμοπρέσας κατά την εισαγωγή είχαν θερμανθεί στους 120 °C και η θέρμανση σταμάτησε όταν η πίεση στο καλούπι έφτασε τα 2 MPa (20 bar).

Στη συνέχεια το καλούπι αφέθηκε να ψυχθεί σταδιακά σε θερμοκρασία δωματίου για 24h.

Στη συνέχεια, το μορφοποιημένο υλικό



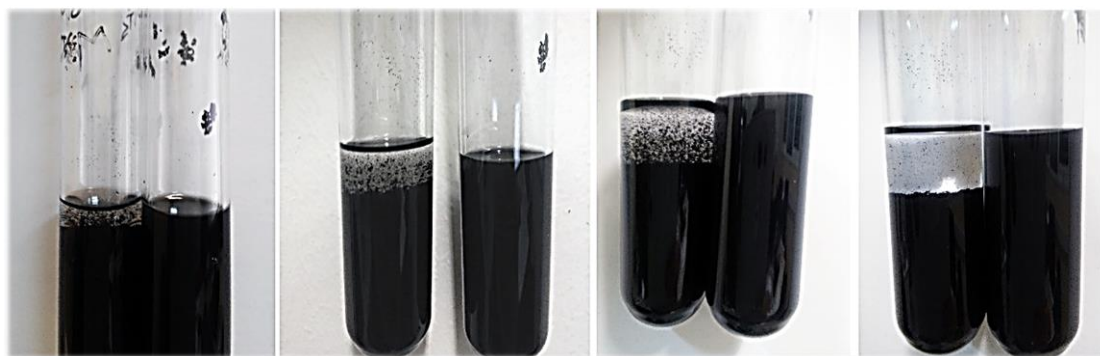
Εικόνα 5.2: Φύλλα αλουμινίου που συντελούν το καλούπι για την παρασκευή επίπεδων πλακών διαστάσεων 150x60x1 mm.

διαχωρίστηκε από το καλούπι ως επίπεδη πλάκα διαστάσεων 150x60x1 mm. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για τις πέντε διαφορετικές περιεκτικότητες σε λιγνίνη. Από τις πλάκες αυτές προέκυψαν τα δείγματα και τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού των ιδιοτήτων της κάθε περιεκτικότητας. Στην περίπτωση του δείγματος με 20 wt. % λιγνίνη, η αυξημένη ψαθυρότητα του υλικού οδήγησε σε θραύση της πλάκας κατά την απομάκρυνσή της από το καλούπι, καθιστώντας αδύνατη την απότμηση των δοκιμίων εφελκυσμού. Για τον λόγο αυτόν, έγινε προσθήκη 5% v/w ολιγομερούς πολυαιθυλενογλυκόλης PEG600 κατά την ανάμιξη, για να δράσει ως πλαστικοποιητής και να αυξήσει την ολκιμότητα του υλικού. Μετά την παρασκευή τους τα δείγματα διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου μέσα σε ξηραντήρα, για να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας.

5.2 Παρασκευή δειγμάτων PLA/MWCNTs

Τα νανοσύνθετα του PLA με 1 και 2 wt.% ατροποποίητους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) παρασκευάστηκαν σε δύο στάδια, για να επιτευχθεί η βέλτιστη δυνατή διασπορά των νανοσωλήνων στην πολυμερική μήτρα. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ανάμιξης διαλύματος για την παρασκευή masterbatch 10 g υψηλής περιεκτικότητας σε MWCNTs. Ο διαλύτης που επιλέχθηκε ήταν το διχλωρομεθάνιο (DCM), στο οποίο μπορεί να γίνει η γρήγορη διάλυση του PLA, ενώ είναι ο λιγότερος τοξικός από τους απλούς χλωροϋδρογονάνθρακες, με μεγάλη πτητικότητα

που διευκολύνει την απομάκρυνσή του από το νανοσύνθετο. Η σταθερότητα του αιωρήματος των νανοσωλήνων στο DCM εξετάστηκε για ατροποποίητους και οξειδωμένους MWCNTs. Οι νανοσωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικής προέλευσης (Nanothinx NTX1) σε μορφή σκόνης καθαρότητας $\geq 97\%$, με μέση εξωτερική διάμετρο 15-35 nm και μέσο μήκος άνω των 10 μm . Η σταθερότητα του αιωρήματος συγκέντρωσης 5 mg/ml νανοσωλήνων σε DCM, μετά από ανάδευση με υπέρηχους συχνότητας 42 kHz (με ισχύ 100W) για 15 λεπτά, ελέγχθηκε μέσω οπτικής παρατήρησης σε τακτά χρονικά διαστήματα. Παρατηρήθηκε ότι ήδη από το πρώτο λεπτό μετά το τέλος της ανάδευσης οι COOH-MWCNTs παρουσιάζουν καθίζηση, λόγω της χαμηλής πολικότητας του DCM, εν αντιθέσει με τους ατροποποίητους p-MWCNTs (Εικόνα 5.3), των οποίων το αιώρημα διατηρήθηκε για διάστημα άνω των 2 εβδομάδων.



Εικόνα 5.3: Σταθερότητα αιωρήματος COOH-MWCNTs (στα αριστερά) και p-MWCNTs (στα δεξιά) σε DCM για χρόνους $t = 1\text{ min}$, 10 min , 30 min και 1 h μετά το τέλος της ανάδευσης με υπέρηχους.

Για την παρασκευή του masterbatch έγινε διάλυση 10 g PLA (Ingeo 2003D) σε 250 ml DCM μέσω μαγνητικής ανάδευσης στα 2000 rpm σε θερμοκρασία 30 °C. Παράλληλα, δημιουργήθηκε αιώρημα p-MWCNTs συγκέντρωσης 2 mg/ml στις ίδιες συνθήκες ηχοβόλησης για 1 ώρα και προστέθηκε στο διάλυμα του πολυμερούς υπό ανάδευση. Η μαγνητική ανάδευση του διαλύματος, σε συνδυασμό με θέρμανση στους 40 °C για την εξάτμιση του διαλύτη συνεχίστηκε και αντικαταστάθηκε με μηχανική ανάδευση (περιστροφόμενη προπέλα) όταν αυξήθηκε το ιξώδες του διαλύματος. Μετά τη σταθεροποίηση, το τελικό υλικό τοποθετήθηκε σε πλυντρίδα αερίου για 48 ώρες. Με τον τρόπο αυτό παράχθηκαν νανοσύνθετα 10g με 4 και 8 wt.% περιεκτικότητα σε CNTs. Στη συνέχεια, τα masterbatches αραιώθηκαν με την προσθήκη 30 g PLA, μέσω ανάμιξης τήγματος στον εσωτερικό αναμικτήρα και μορφοποιήθηκαν σε επίπεδες πλάκες, ακολουθώντας τα ίδια βήματα που περιγράφονται στην παράγραφο 5.1. Η αξιολόγηση της διασποράς των εγκλεισμάτων εντός της πολυμερικής μήτρας έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία (Nova NanoSEM 230 της εταιρίας FEI, με δυναμικό επιτάχυνσης 5 kV),

μέσω παρατήρησης της επιχρυσωμένης θραυσιγενούς επιφάνειας που προέκυψε μετά έκθεση και θραύση σε περιβάλλον υγρού αζώτου.

5.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

5.3.1 Χαρακτηρισμός με Οπτική Μικροσκοπία

Η χρήση οπτικής μικροσκοπίας για την παρατήρηση δειγμάτων προϋποθέτει την κατάλληλη προετοιμασία της προς παρατήρηση επιφάνειας, η οποία πρέπει να είναι λεία. Για την παρατήρηση των δειγμάτων PLA/Λιγνίνης, η προετοιμασία αυτή περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: κοπή, εγκιβωτισμός και λείανση. Το πρώτο στάδιο της προετοι-



Εικόνα 5.4: Δοκίμια οπτικής παρατήρησης, εγκιβωτισμένα μέσα σε ρητίνη.

μασίας είναι η κοπή των δειγμάτων, η οποία γίνεται σε σημεία ενδιαφέροντος, με χρήση δισκοτόμου. Η κοπή έγινε κάθετα ως προς το επίπεδο της πλάκας του υλικού, ώστε να γίνει παρατήρηση των μικροφάσεων στον κύριο όγκο του υλικού και όχι στις επιφάνειες φόρτισης, που ήταν σε επαφή με το καλούπι αλουμινίου. Κατά την κοπή απαιτείται ψύξη (συνήθως με νερό), έτσι ώστε να αποφευχθεί η αλλοίωση του υλικού από την τοπική θέρμανση λόγω τριβής με τον τροχό, αλλά και για να απομακρύνονται τα απόβλητα. Η ταχύτητα κοπής ήταν χαμηλή και έγινε άμεση απομάκρυνση της υγρασίας από το υλικό. Έπειτα, ακολούθησε ο εγκιβωτισμός των δειγμάτων, που εξασφαλίζει την προστασία τους από τη ρωγμάτωση και τη θραύση που μπορεί να επέλθουν στο μετέπειτα στάδιο της λείανσης. Τα δείγματα, μαζί με μια μεταλλική υποστήριξη, εγκιβωτίστηκαν εν ψυχρώ (ψυχρός εγκιβωτισμός) σε ειδικά καλούπια σιλικόνης, κυλινδρικού σχήματος, με την προς εξέταση επιφάνεια του δείγματος προς τα κάτω (**Εικόνα 5.4**). Για τον εγκιβωτισμό χρησιμοποιήθηκε διαυγής εποξειδική ρητίνη, αναμιγμένη με τον σκληρυντή της σε κατάλληλη αναλογία, σύμφωνα με τις οδηγίες του παρασκευαστή.

Μετά τη στερεοποίηση της ρητίνης ακολούθησε η λείανση των δοκιμίων. Η λείανση αποσκοπεί στην εξάλειψη των γεωμετρικών ανωμαλιών της εξεταζόμενης επιφάνειας, καθώς και στην απομάκρυνση των επιφανειακών στρωμάτων του υλικού, που ενδεχομένως να έχουν παραμορφωθεί ή αλλοιωθεί κατά τη διαδικασία της κοπής. Χρησιμοποιώντας λειαντικά χαρτιά με ολοένα και μικρότερους κόκκους, η λείανση γίνεται πιο λεπτομερής και οι επιφανειακές ατέλειες που έχουν μέγεθος μεγαλύτερο του μέσου

μεγέθους των λειαντικών κόκκων εξαλείφονται. Η λείανση έγινε σε μηχανήμα αυτόματης λείανσης (LabPol-2 της εταιρίας Struers), αποτελούμενο από έναν περιστρεφόμενο δίσκο, όπου τοποθετούνται διαδοχικά τα λειαντικά χαρτιά και έναν περιστρεφόμενο βραχίονα συγκράτησης του δειγματοφορέα. Η λείανση διεξήχθη σε 6 στάδια, χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα χαρτιά με κόκκους καρβιδίου του πυριτίου (SiC): 80 grit με 200 μm μέσο μέγεθος κόκκου, 320 grit με 46 μm μ.μ.κ., 800 grit με 22 μm μ.μ.κ., 1200 grit με 15 μm μ.μ.κ., 2000 grit με 10 μm μ.μ.κ. και 4000 grit με 5 μm μ.μ.κ. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται ώστε οι επιφάνειες των δειγμάτων να είναι επίπεδες, ώστε να μην υπάρχει πρόβλημα στην εστίαση της οπτικής δέσμης του μικροσκοπίου. Η κλίση της επιφάνειας των δειγμάτων ελέγχθηκε με ηλεκτρονικό κλισιόμετρο ακριβείας.

Η οπτική παρατήρηση των δειγμάτων έγινε σε οπτικό μικροσκόπιο ανακλώμενης δέσμης (Axio Imager A2m της εταιρίας Zeiss). Η παρατήρηση των δειγμάτων έγινε με την τεχνική φωτισμού φωτεινού πεδίου (BF mode), στην οποία η δέσμη του φωτισμού εστιάζεται επί του δείγματος κατά μήκος του οπτικού άξονα του συστήματος σε γεωμετρία ανάκλασης, συνεπώς ο μηχανισμός απεικόνισης της μορφολογίας της επιφάνειας είναι η σκέδαση του φωτός, ενώ οι χρωματικές διαφοροποιήσεις προκύπτουν από τις οπτικές ιδιότητες των συστατικών. Αυλακώσεις από τη λείανση και μικρές διαφοροποιήσεις της επιφάνειας (π.χ. φυσαλίδες αέρα στη ρητίνη) που βρίσκονται υπό γωνία ως προς τη δέσμη, σκεδιάζουν λιγότερο φως προς τον αντικειμενικό φακό και εμφανίζονται πιο σκοτεινές. Η λήψη των φωτογραφιών της επιφάνειας των δειγμάτων έγινε μέσω CCD κάμερας (AxioCam της εταιρίας Zeiss), η οποία είναι συνδεδεμένη με το μικροσκόπιο και με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου ελέγχεται μέσω του προγράμματος AxioVision.

5.3.2 Δοκιμή Εφελκυσμού

Η δοκιμή εφελκυσμού (tensile testing) περιλαμβάνει την πάκτωση κατάλληλων δοκιμίων στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και τη φόρτισή τους σε μονοαξονικό, προοδευτικά αυξανόμενο φορτίο, μέχρι την τελική τους θραύση. Τα δοκίμια εφελκυσμού κόπηκαν απευθείας από την επίπεδη πλάκα του υλικού σε χειροκίνητη πρέσα, εξοπλισμένη με το απαραίτητο εργαλείο απότμησης (Εικόνα 5.5). Οι κόψεις που συντελούν σε αυτή την καταπόνηση σχηματίζονται από την κλειστή επιφάνεια πίεσης, η οποία συμπίπτει

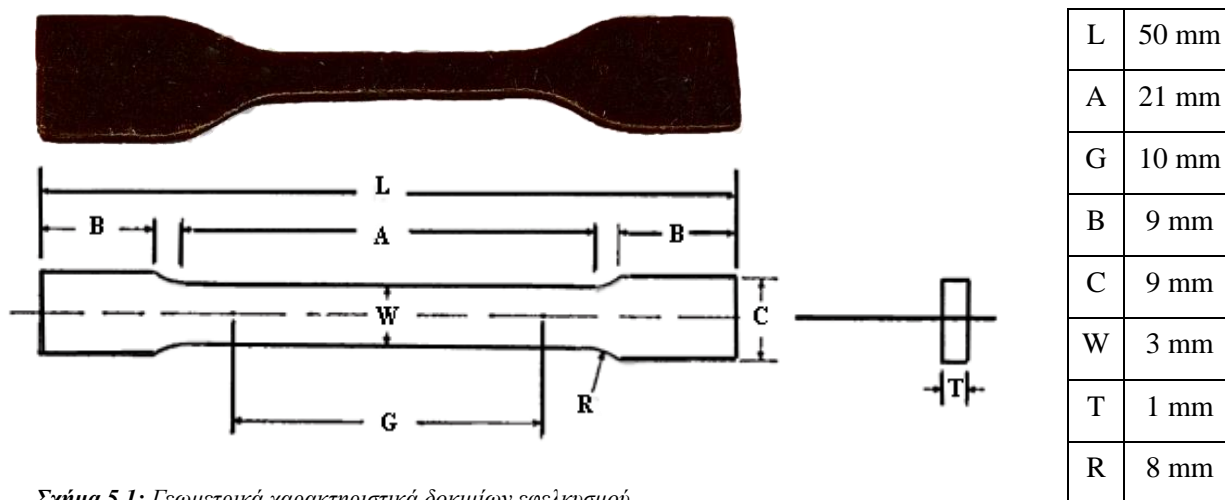


Εικόνα 5.5: Εργαλείο απότμησης δοκιμίων εφελκυσμού

με την περίμετρο του δοκιμίου εφελκυσμού που πρόκειται να κατασκευαστεί και από την ελεύθερη επιφάνεια του δοκιμίου που εσωκλείεται μέσα της. Ο μηχανισμός απότμησης περιλαμβάνει διατμητική καταπόνηση του υλικού μέχρι την αποκοπή του δοκιμίου. Τα στάδια της απότμησης είναι τα ακόλουθα:

- Ελαστική συμπίεση του υλικού μεταξύ εμβόλου/μήτρας συνοδευόμενη από ελαφρά διείδυση των δύο κόψεων μέσα σ' αυτό.
- Περαιτέρω διείδυση του εμβόλου, πλαστική ροή του υλικού, μείωση της διατομής αποχωρισμού.
- Εμφάνιση ζωνών διατμητικής θραύσης στην επιφάνεια απότμησης.
- Επέκταση των ζωνών θραύσης μέχρι συναντήσεώς τους, οπότε προκαλείται ο αποχωρισμός του αποτμήματος.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δοκιμίων ορθογώνιας διατομής που προέκυψαν φαίνονται στο **Σχήμα 5.1**. Οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων εφελκυσμού εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο κατασκευής τους. Στην περίπτωση των ψαθυρών πολυμερών, οι μηχανικές ιδιότητες μπορεί να υποβαθμιστούν σε δοκίμια που έχουν κατασκευαστεί με τη μέθοδο της απότμησης, η οποία εισάγει μικρορωγματώσεις στην επιμήκη περιοχή τους, σε σχέση με άλλες κατασκευαστικές μεθόδους, όπως είναι η έγχυση σε καλούπια, κοπή με laser κτλ.



Σχήμα 5.1: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά δοκιμίων εφελκυσμού.

Οι δοκιμές εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, σε μηχανή εφελκυσμού (1120 μοντέλο της εταιρίας Zwick) με κεφαλή μέγιστου φορτίου 2000 N, η οποία προκαλεί την επιμήκυνση του δοκιμίου με έναν σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης, καταγράφοντας το φορτίο και την προκαλούμενη επιμήκυνση. Λόγω της ψαθυρότητας του υλικού, για την δοκιμή επιλέχθηκε φορτίο προφόρτωσης 0.5 N

και χαμηλός ρυθμός παραμόρφωσης (2 mm/min), που διατηρήθηκε σταθερός κατά τη διάρκεια της δοκιμής, η οποία διήρκησε περίπου 1 λεπτό για κάθε δοκίμιο. Η απόσταση των σφικτήρων της μηχανής ήταν 23 mm (grip-to-grip). Η ευθυγράμμιση των δοκιμίων στις αρπάγες έγινε προσεκτικά ώστε να αποφευχθεί η έκκεντρη φόρτιση του δοκιμίου.

5.3.3 Χαρακτηρισμός με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

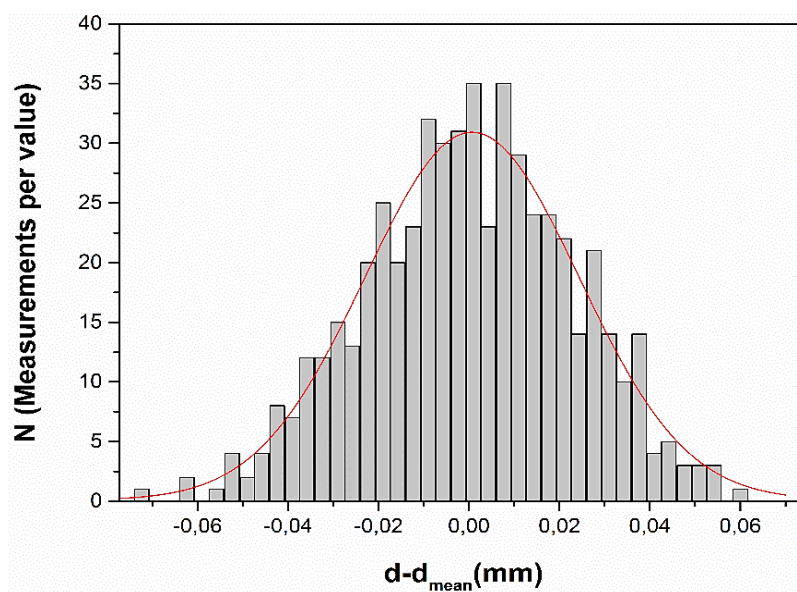
Στη μέθοδο DSC, γίνεται μέτρηση της ροής θερμότητας από και προς το υλικό καθώς αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται με ελεγχόμενο ρυθμό, διατηρώντας ίση θερμοκρασία με ένα δείγμα αναφοράς. Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων με τη μέθοδο DSC, έγινε η κοπή και ζύγισή τους σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας, για τον προσδιορισμό του καθαρού τους βάρους, το οποίο κυμάνθηκε μεταξύ 6.90 και 8.36 (± 0.005) mg. Στη συνέχεια, κάθε δείγμα εγκιβωτίστηκε μέσω χειροκίνητης πρέσας μέσα σε κυψελίδα αλουμινίου (standard pan) και ζυγίστηκε ξανά, για τον προσδιορισμό του μεικτού βάρους. Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το θερμιδόμετρο DSC Q200, της εταιρίας TA Instruments. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με δείγμα ινδίου και ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε μία κενή κυψελίδα αλουμινίου. Η ψύξη έγινε με υγρό άζωτο, που διοχετεύεται στο σύστημα. Πριν τη μέτρηση, κάθε δείγμα θερμάνθηκε μέχρι τους 180°C, για να διαγραφούν τα χαρακτηριστικά της μικροδομής του που σχετίζονται με την θερμική του προϊστορία. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ένας κύκλος ψύξης-θέρμανσης από τους 180 °C ως τους 0 °C και από τους 0 °C μέχρι τους 200 °C, με σταθερό ρυθμό αύξησης/μείωσης της θερμοκρασίας 10 °C/min. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται με τη μορφή διαγραμμάτων της θερμικής ροής συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος.

5.4 Μορφοποίηση νήματος τριδιάστατης εκτύπωσης μέσω εκβολής

Από τα δείγματα που εξετάστηκαν, το μίγμα PLA/Λιγνίνη 5% κρίθηκε κατάλληλο για την παραγωγή νήματος τριδιάστατης εκτύπωσης. Η ανάμιξη των συστατικών και μορφοποίηση του νήματος έγινε σε μονοκόχλιο εκβολέα της εταιρίας Boston-Mathews, με λόγο L:D μήκους προς διάμετρο κοχλία 25:1, διάμετρο κοχλία 50 mm, αφού είχε προηγηθεί ξήρανση, ζύγιση και ξηρή ανάμιξη των συστατικών στην αντίστοιχη αναλογία. Για την μορφοποίηση του νήματος χρησιμοποιήθηκε μήτρα εκβολής κυλινδρικού στόμιου διαμέτρου 1.8 mm. Οι βασικές παράμετροι της διεργασίας ρυθμίστηκαν κατόπιν δοκιμών, ώστε να προκύψει η βέλτιστη δυνατή ανάμιξη σε συνδυασμό με σταθερότητα της διαμέτρου του παραγόμενου νήματος κοντά στην επιθυμητή ονομαστική τιμή

(1.75 mm). Το θερμοκρασιακό προφίλ στον εκβολέα ήταν 185-195-205-205-195 °C από τη ζώνη τροφοδοσίας προς τη μήτρα εκβολής, σε συνδυασμό με ταχύτητα περιστροφής 16 rpm. Μετά την έξοδο του από τη μήτρα εκβολής, το νήμα συλλέχθηκε σε κινούμενο ιμάντα με ενσωματωμένους ανεμιστήρες για την ψύξη του υλικού. Με παρόμοιο τρόπο και με θερμοκρασιακό προφίλ 180-190-200-200-190 °C έγινε μορφοποίηση νήματος καθαρού PLA, για να χρησιμοποιηθεί ως μέσο σύγκρισης. Τα νήματα που παρήχθησαν διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου παρουσία silica gel.

Όπως αναλύθηκε στην **παράγραφο 3.2.1**, είναι σημαντικό να υπολογιστεί η μέση τιμή και η διασπορά της διαμέτρου του νήματος πριν την κατασκευή των δοκιμών, για να ελαχιστοποιηθεί το σφάλμα στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των ινών που εξωθούνται λόγω της αυξομείωσης της ογκομετρικής παροχής γύρω από την ονομαστική τιμή που υπολογίζει το πρόγραμμα CAM. Η διάμετρος των τμημάτων του νήματος που χρησιμοποιήθηκαν για την τριδιάστατη εκτύπωση δοκιμών και μεμονωμένων ινών μέσω του συστήματος FFF, μετρήθηκε κάθε 1 cm με ψηφιακό παχύμετρο ακριβείας. Η απόκλιση των διαμέτρων που μετρήθηκαν από τη μέση τιμή (1.78 mm) φαίνεται στο διάγραμμα του **Σχήματος 5.2**. Η ικανοποιητική προσαρμογή της γκαουσιανής καμπύλης ερμηνεύει το 93% της μεταβλητότητας των δεδομένων και επιτρέπει τον υπολογισμό της διασποράς (0.02 mm) και της συνολικής ανοχής της διαμέτρου του νήματος (± 0.04 mm).

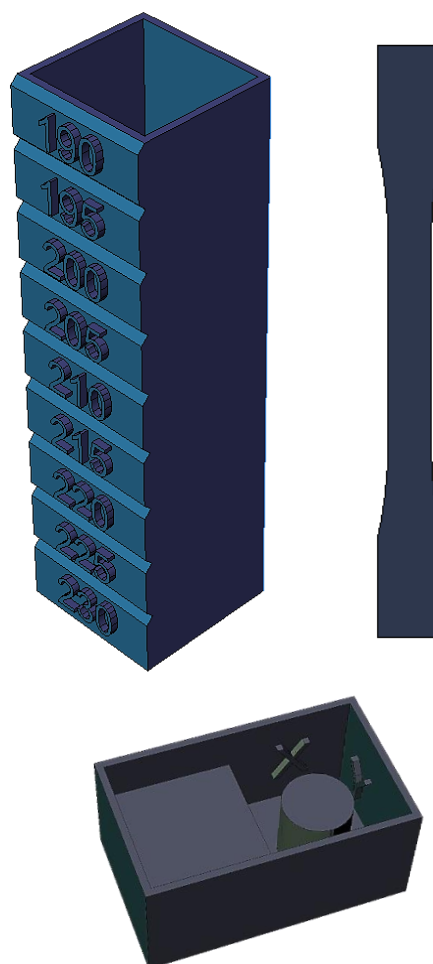


Σχήμα 5.2: Κατανομή των διαμέτρων που μετρήθηκαν από το νήμα που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή δοκιμών μέσω της μεθόδου FFF.

5.5 Μελέτη εκτυπωτικής συμπεριφοράς

Πριν από την εκτύπωση των δοκιμίων και των μεμονωμένων ινών, έγινε οριζοντίωση της πλατφόρμας εκτύπωσης με τη βοήθεια αισθητήρα επαφής της εταιρίας Zmorph, που προσαρμόζεται στην κεφαλή εκτύπωσης και ελέγχεται μέσω Η/Υ και ειδικού λογισμικού (Voxelizer). Η απόσταση του ακροφυσίου από την πλατφόρμα εκτύπωσης ρυθμίστηκε όταν αυτό είχε θερμανθεί μέσω του κοχλία του z-endstop και ενός φύλλου χαρτιού πάχους 0.09 mm. Τέλος, έγινε βαθμονόμηση του συστήματος τροφοδοσίας του εκτυπωτή, ρυθμίζοντας στο firmware τον αριθμό των βημάτων του βηματικού κινητήρα της κεφαλής που αντιστοιχούν στην εξώθηση 1 cm νήματος. Όλα τα δοκίμια κατασκευάστηκαν ξεχωριστά, στην ίδια θέση κοντά στο κέντρο της πλατφόρμας, με κλειστό το κέλυφος του θαλάμου εκτύπωσης. Δεν έγινε θέρμανση της πλατφόρμας εκτύπωσης και η πρόσφυση σε αυτή βελτιώθηκε με την τοποθέτηση μπλε χαρτοταινίας μασκαρίσματος στην επιφάνειά της. Η ισχύς του ανεμιστήρα για την ψύξη του υλικού ήταν ίδια για όλα τα δοκίμια (20% της μέγιστης).

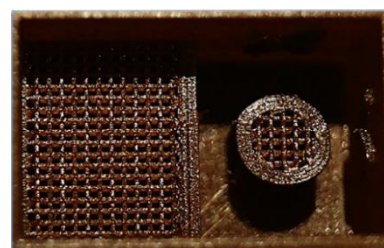
Τα δοκίμια για τη μελέτη της εκτυπωτικής συμπεριφοράς του νήματος που παράχθηκε (Σχήμα 5.3) σχεδιάστηκαν με το λογισμικό Fusion 360 της Autodesk, το οποίο χρησιμοποιήθηκε και για την δημιουργία της πολυεδρικής απεικόνισης της επιφάνειας των αντικειμένων (υψηλής ακρίβειας) με την αυτόματη προσαρμογή τριγωνικού πλέγματος (STL αρχεία). Στη συνέχεια, έγινε επεξεργασία των STL αρχείων με CAM λογισμικό (Voxelizer 1.4), για τη ρύθμιση των παραμέτρων της κατασκευής με FFF και την εξαγωγή του G-κώδικα. Στην περίπτωση του δοκιμίου για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας εκτύπωσης (θερμοκρασία θαλάμου τήξης), έγινε τροποποίηση του G-κώδικα για την προσθήκη της εντολής M104 S(230-190), για την αυτόματη αύξηση κατά



Σχήμα 5.3: (a) Ορθογώνιο κέλυφος διαστάσεων 20 x 20 x 72 mm για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας του θαλάμου στο υλικό κατασκευής, (b) δοκίμιο μέτρησης διαστατικής ακρίβειας και οπτικής παρατήρησης της διασποράς της λιγνίνης, (c) δοκίμιο εφελκυσμού (προσαρμογή του ASTM D638 Type I).

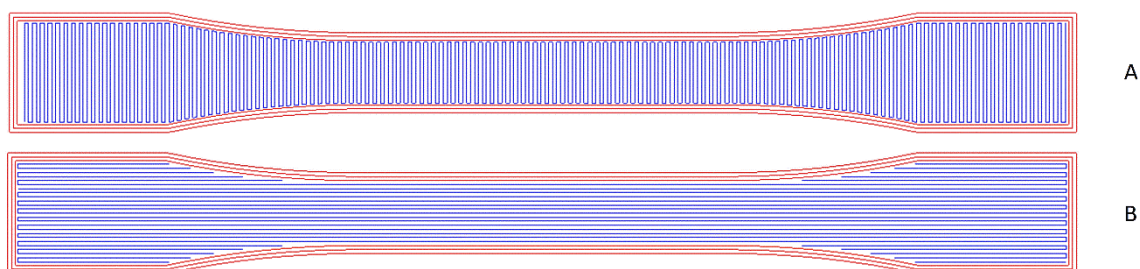
5 βαθμούς της θερμοκρασίας για κάθε 0.8 mm αύξησης του ύψους του δοκιμίου. Η κατασκευή του δοκιμίου έγινε με 0.2 mm ύψος στρώσης, πλάτος ίνας 0.4 mm (ίσο με τη διάμετρο του ακροφυσίου) και 30 mm/s ταχύτητα εκτύπωσης.

Η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας έγινε μέσω οπτικής παρατήρησης της τραχύτητας της επιφάνειας του αντικειμένου, η οποία αυξήθηκε σε μεγάλες θερμοκρασίες λόγω της θερμικής αποικοδόμησης των συστατικών. Η θερμοκρασία που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή δοκιμίου για την μελέτη της διαστατικής ακρίβειας και διασποράς της λιγνίνης στον κύριο όγκο του υλικού, η οποία έγινε με ψηφιακό παχύμετρο και οπτική μικροσκοπία ανακλώμενης δέσμης πολωμένου φωτός (POM). Έπειτα έγινε εξώθηση μεμονωμένων ινών PLA/Λιγνίνης και καθαρού PLA, με διαφορετικές ταχύτητες (20, 30 και 60 mm/s) από τρία ακροφύσια διαφορετικής διαμέτρου (0.2, 0.3 και 0.4 mm). Οι ίνες εξώθηκαν στον αέρα, παράλληλα στον X άξονα, μεταξύ δύο στηριγμάτων ύψους 0.2 cm. Η μορφολογία της επιφάνειας, η διασπορά της λιγνίνης και η διάμετρος των ινών μελετήθηκε με POM. Τέλος, κατασκευάστηκαν δοκίμια εφελκυσμού από τα τρία διαθέσιμα ακροφύσια, σύμφωνα με προσαρμογή του πρότυπου ASTM D638 Type I, το οποίο σμικρύνθηκε ομοιόμορφα κατά ένα παράγοντα 0.6, ώστε η κατασκευή του να γίνει κοντά στο κέντρο της πλατφόρμας και να αποφευχθούν σφάλματα σχετικά με την κίνηση της κεφαλής στις ακραίες θέσεις των αξόνων. Η κύρια επιφάνεια του δοκιμίου ήταν παράλληλη με το XY επίπεδο της πλατφόρμας και ο επιμήκης άξονάς του παράλληλος με τον άξονα X. Κάθε δοκίμιο αποτελούνταν από δύο είδη συμπαγών στρώσεων (100% infill density), αποτελούμενων από παράλληλες ίνες (rectilinear infill pattern), που διαδέχονταν η μία την άλλη σχηματίζοντας γωνία 90° (infill angle), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.4**. Το εξωτερικό κέλυφος του κάθε δοκιμίου αποτελούνταν από τρεις διαδοχικές περιμέτρους. Οι βασικές παράμετροι κατασκευής των δοκιμίων εφελκυσμού φαίνονται στον **Πίνακα 5.3**. Ένα δεύτερο λογισμικό CAM (Slic3r 1.2) με δυνατότητα



Εικόνα 5.6: Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν από τα τριδιάστατα μοντέλα του σχήματος 5.3

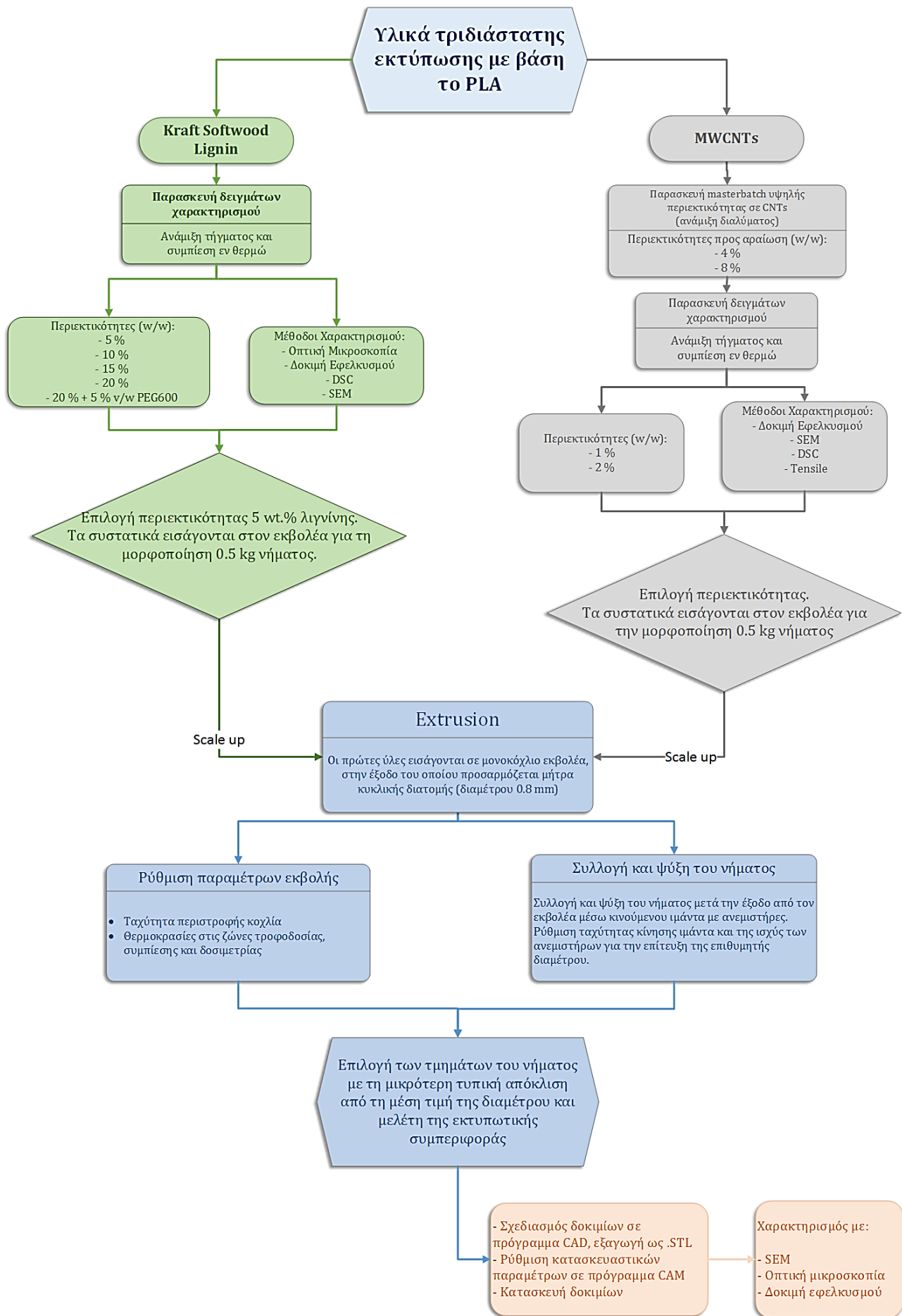
ρύθμισης ίδιων κατασκευαστικών παραμέτρων με το Voxelizer χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή όμοιων δοκιμίων, για αξιολόγηση της επίδρασης που έχουν στις μηχανικές ιδιότητες οι διαφορετικοί αλγόριθμοι υπολογισμού της τροχιάς και της ογκομετρικής παροχής. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τις ιδιότητες του bulk υλικού ίδιας σύστασης. Τέλος, έγινε παρατήρηση με SEM (Nova NanoSEM 230 της εταιρίας FEI, με δυναμικό επιτάχυνσης 5 kV) της θραυστιγενούς επιφάνειας των δοκιμίων, κατόπιν επιχρύσωσης.



Σχήμα 5.4: Τα δύο είδη εναλλασσόμενων στρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δοκιμίων εφελκυσμού με τρεις περιμέτρους, *rectilinear* πλέγμα πλήρωσης, πυκνότητας 100% και 90° γωνία μεταξύ των ι-νών διαδοχικών στρώσεων.

Πίνακας 5.3: Παράμετροι κατασκευής δοκιμίων εφελκυσμού με τη μέθοδο FFF

Παράμετροι τροχιάς				Παράμετροι κατεργασίας	
Ύψος στρώσης (mm)	0.1	Ταχύτητα μεταφορικής κίνησης κεφαλής (mm/s)	100	Διάμετρος νήματος (mm)	1.78 ± 0.04
Αριθμός περιμέτρων κελύφους (#)	3	Ταχύτητα εκτύπωσης (mm/s)	20	Παράγοντας ρύθμισης ογκομετρικής παροχής	1 (100 %)
Αριθμός πάνω/κάτω συμπαγών στρώσεων (#)	0	Επικάλυψη εξωτερικού κελύφους/πλέγματος πλήρωσης (mm)	0.15	Θερμοκρασία θαλάμου τήξης (°C)	205
Σημείο εκκίνησης κάθε στρώσης	Εγγύτερο στο (0,0)	Ταχύτητα εκτύπωσης πρώτης στρώσης (mm/s)	10	Θέρμανση πλατφόρμας εκτύπωσης	Off
Πυκνότητα πλήρωσης (%)	100	Πλάτος ίνας (mm)	Ίσο με τη διάμετρο του ακροφυσίου (0.2, 0.3 and 0.4 mm)	Ισχύς ανεμιστήρα (%)	20
Πλέγμα πλήρωσης	Rectilinear	Ελάχιστο μέγεθος απόδοσης λεπτομέρειας (mm)	0.02	Απενεργοποίηση ανεμιστήρα στις πρώτες στρώσεις (#)	2 στρώσεις
Γωνία μεταξύ ινών διαδοχικών στρώσεων (deg)	90				



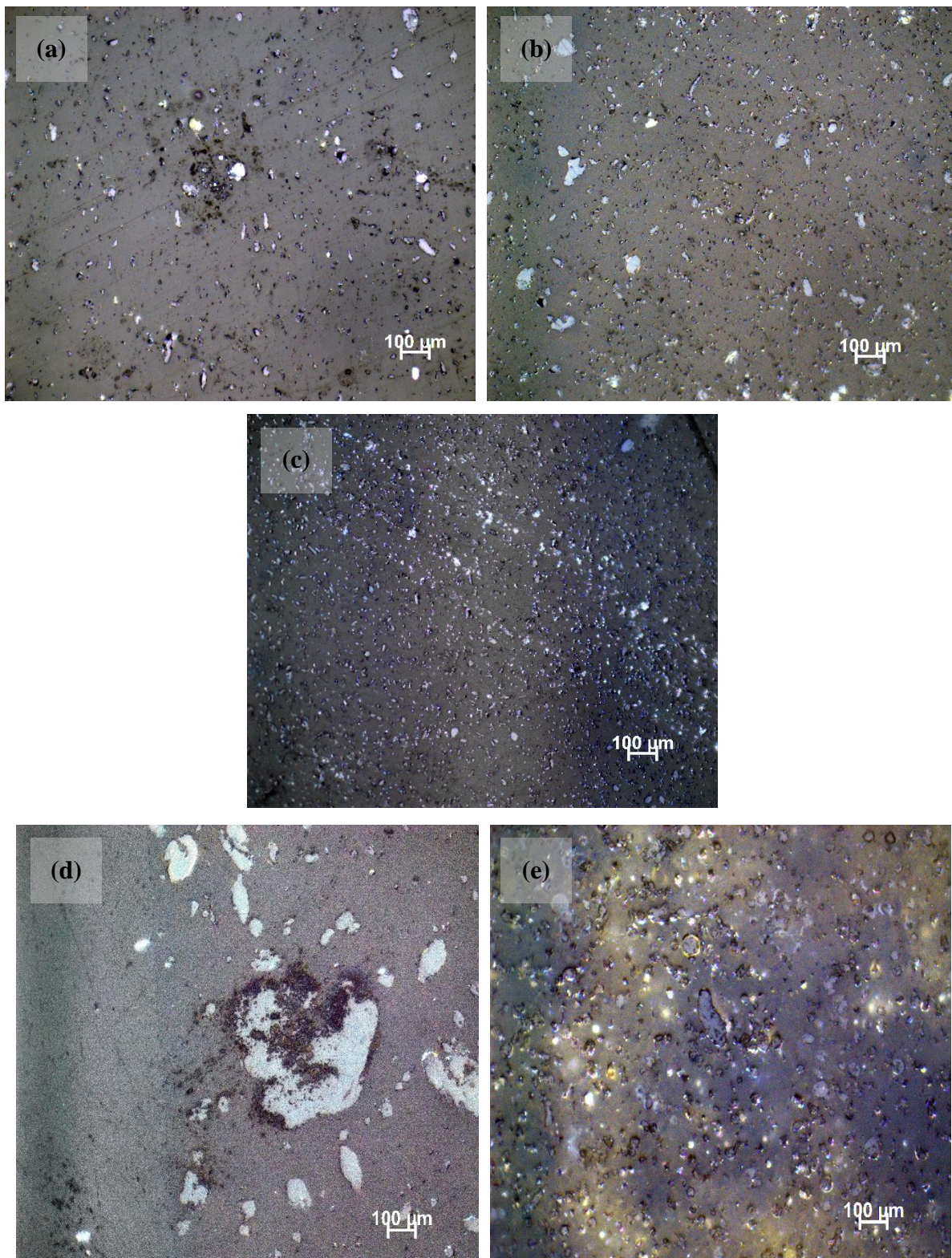
Σχήμα 5.5: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.

6 Αποτελέσματα

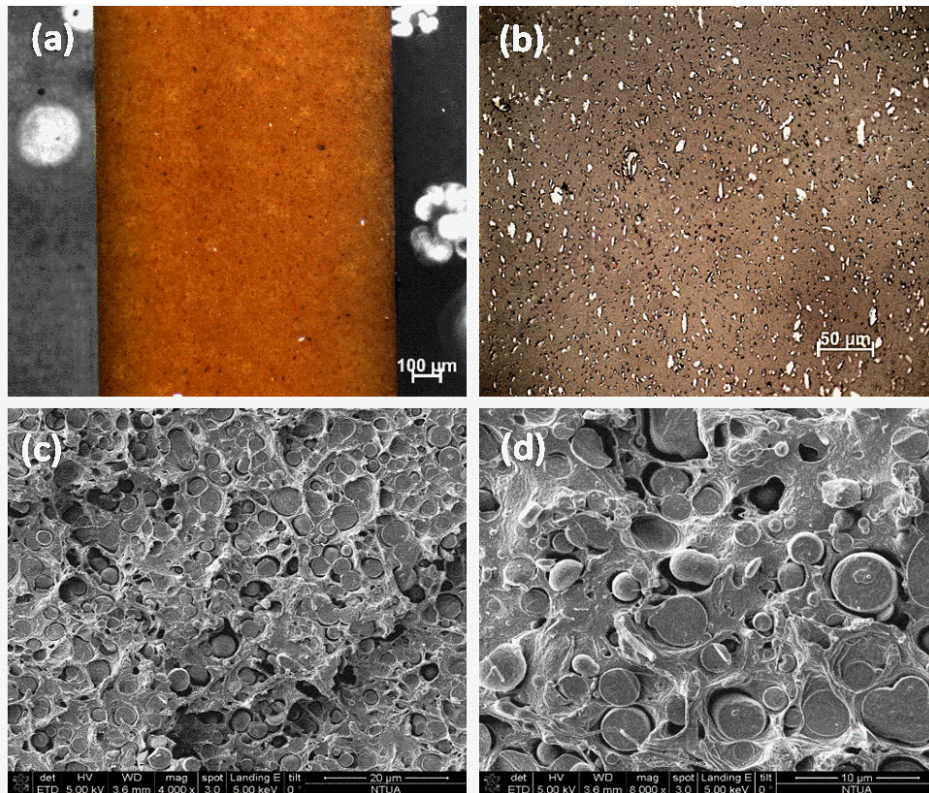
6.1 Χαρακτηρισμός δειγμάτων

6.1.1 Μίγματα PLA/Λιγνίνης

Η παρατήρηση της μορφολογίας της επιφάνειας των δειγμάτων έγινε με οπτική μικροσκοπία ανακλώμενης δέσμης (Brightfield και πολωμένου φωτός), καθώς επίσης και με SEM. Όσον αφορά τα συστατικά, το μέσο διασποράς είναι το PLA και η διασπαρμένη φάση είναι η λιγνίνη. Όπως αναφέρθηκε στην **παράγραφο 4.5.1**, τα αλειφατικά και φαινολικά υδροξύλια στα μακρομόρια της λιγνίνης μπορούν να δημιουργήσουν δεσμούς υδρογόνου με τα καρβονύλια της κύριας αλυσίδας του PLA, αυξάνουν όμως την τάση συσσωμάτωσής της μέσα στην πολυμερική μήτρα, λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα του PLA. Συνεπώς, για τις δεδομένες συνθήκες ανάμιξης, όλες οι συστάσεις σχημάτισαν ετερογενή συστήματα. Στο οπτικό μικροσκόπιο, οι φάσεις του PLA είναι ανοιχτόχρωμες, ενώ οι αντίστοιχες της λιγνίνης εμφανίζονται πιο σκούρες, κατά αντιστοιχία με τις οπτικές τους ιδιότητες. Φάσεις ενδιάμεσης σύστασης έχουν διάφορες χρωματικές διαβαθμίσεις. Στα δείγματα με χαμηλά ποσοστά λιγνίνης, εμφανίζεται μια ομοιόμορφη διασπορά συσσωματωμάτων μικρού μεγέθους και ακαθόριστου σχήματος, με στενή κατανομή διαμέτρων (**Σχήμα 6.1**). Όσο αυξάνεται το ποσοστό της λιγνίνης, μεγαλώνει και ο αριθμός των συσσωματωμάτων, σε συνδυασμό με τη σποραδική εμφάνιση συσσωματωμάτων μεγαλύτερης διαμέτρου, το οποίο σχετίζεται με τη διαδικασία ανάμιξης τήγματος που έγινε, η οποία γίνεται πιο δύσκολη όσο αυξάνει το ποσοστό της λιγνίνης. Πλαστικοποίηση του PLA με την προσθήκη του ολιγομερούς PEG600 διευκολύνει την ανάμιξη και μικραίνει τη διάμετρο των συσσωματωμάτων (**Σχήμα 6.1-e**). Δεδομένης της αλλοίωσης που μπορεί να προκαλεί η διαδικασία της λείανσης στην μορφολογία των φάσεων, προσεκτικότερη εξέταση των φάσεων σε μεγαλύτερη κλίμακα έγινε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (εικόνες c, d, **Σχήμα 6.3**), όπου φαίνεται ότι τα συστατικά έχουν έντονη τάση διαχωρισμού και μείωσης της μεταξύ τους διεπιφάνειας, ενώ τα κενά μεταξύ των φάσεων επιδεικνύουν την απουσία μεταφοράς εξωτερικών φορτίων από την μήτρα στα εγκλείσματα, τα οποία δρουν σαν σημεία συσσώρευσης τάσεων αυξάνοντας την ψαθυρότητα του υλικού.

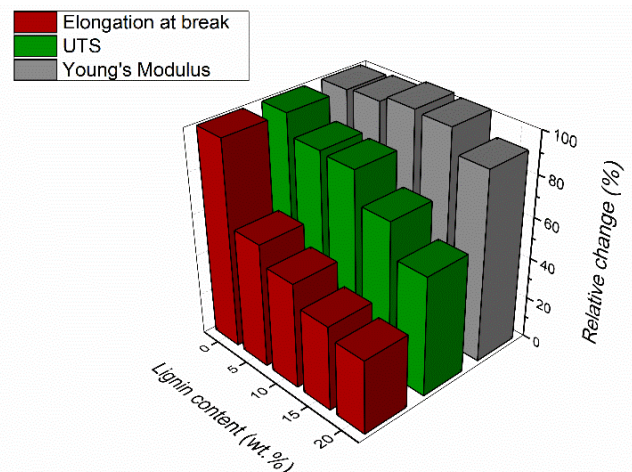


Σχήμα 6.1: (a-c) Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας (x500) δειγμάτων PLA με περιεκτικότητες σε λιγνίνη: 5 wt. % (a), 10 wt. % (b), 15 wt. % (c), 20 wt. % (d) χωρίς πλαστικοποιητή. (d,e) Μεγέθυνση x1000 δειγμάτων PLA με περιεκτικότητες σε λιγνίνη 20 wt. % (d) χωρίς πλαστικοποιητή και (e) με πλαστικοποιητή.

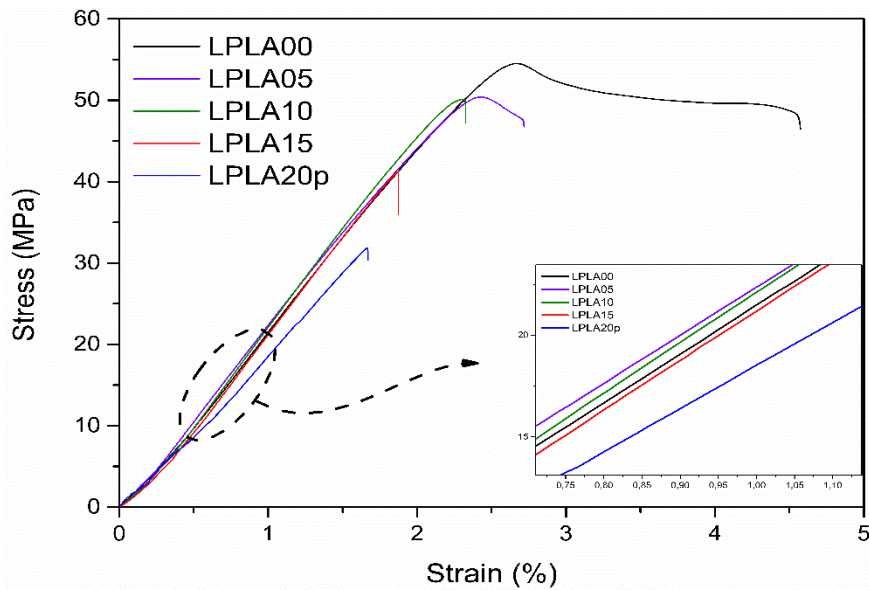


Σχήμα 6.3: (a, b) Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας (BF και πολωμένου φωτός) σε μεγέθυνση $\times 100$ και $\times 500$. (c, d) Εξέταση της μορφολογίας των φάσεων σε μεγαλύτερη μεγέθυνση: εικόνες SEM ($\times 4000$, $\times 8000$) των δειγμάτων με 5 και 15 wt.% λιγνίνη.

Στο **Σχήμα 6.4** παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης που προέκυψαν από τη δοκιμή εφελκυσμού δειγμάτων με πέντε διαφορετικές περιεκτικότητες σε λιγνίνη. Όπως αναφέρθηκε, η σύσταση με 20 wt.% καθαρής λιγνίνης ήταν ιδιαίτερα εύθραυστη, καθιστώντας αδύνατη την απότμηση δοκιμίων εφελκυσμού. Για τον λόγο αυτό έγινε προσθήκη 5 % v/w πλαστικοποιητή. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.2**, η προσθήκη ακόμα και μικρής ποσότητας λιγνίνης (5 wt.%) αυξάνει αισθητά την ψαθυρότητα του υλικού, μειώνοντας κατά 38% την τιμή της επιμήκυνσης πριν τη θραύση. Αντίθετα, το μέτρο ελαστικότητας, που αντιστοιχεί στην κλίση της γραμμικής περιοχής των καμπυλών (νόμος Hooke), δε φαίνεται να επηρεάζεται αισθητά, εκτός από την περίπτωση του δείγματος LPLA20p, που περιέχει πλαστικοποιητή σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία.



Σχήμα 6.2: Ποσοστιαία μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας, της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό και της μέγιστης επιμήκυνσης αυξανόμενου του ποσοστού της λιγνίνης.

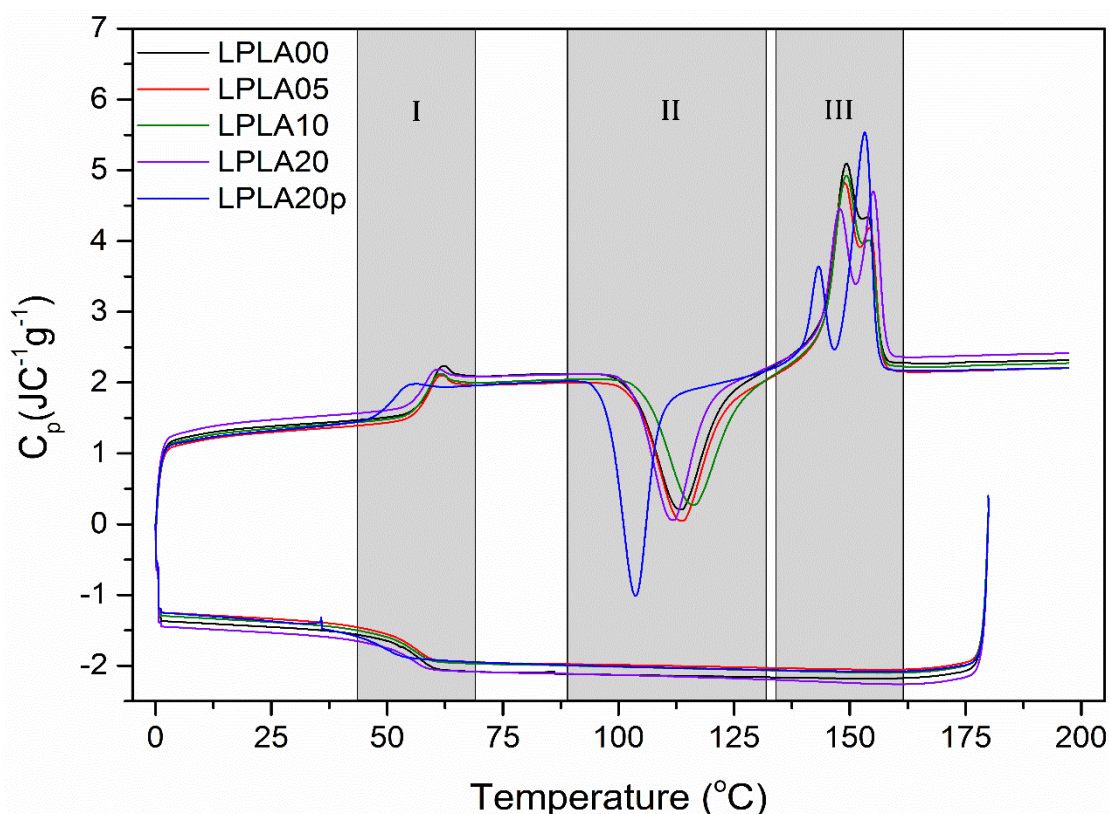


Σχήμα 6.4: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των δειγμάτων με πέντε διαφορετικές περιεκτικότητες σε λιγνίνη: 0, 5, 10, 15 και 20 wt%. Το δοκίμιο LPLA20p περιέχει 5% v/w πλαστικοποιητή.

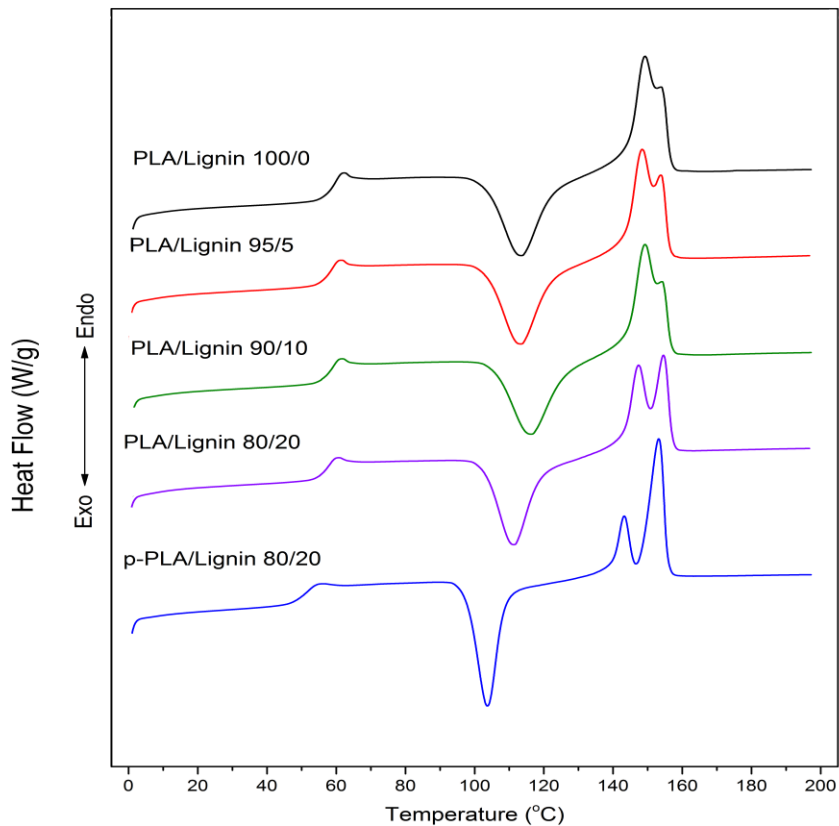
Ο υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας έγινε μέσω υπολογισμού της κλίσης της γραμμικής περιοχής των καμπυλών, μέσω γραμμικής προσαρμογής των δεδομένων, με τιμές του τετραγώνου του δειγματικού συντελεστή συσχέτισης πολύ κοντά στη μονάδα. Ο περιέχει συγκεντρωτικά τις τιμές για το μέτρο ελαστικότητας, το όριο αντοχής σε εφελκυσμό και την επιμήκυνση πριν τη θραύση, που προέκυψαν από τον μέσο όρο και τη διασπορά πέντε δοκιμών κάθε σύστασης με θραύση στην επιμήκη περιοχή. Θεωρώντας πως το υλικό έχει αμελητέα ελαστική επαναφορά μετά τη θραύση, η επιμήκυνση λίγο πριν τη θραύση συμπίπτει με τη μέγιστη επιμήκυνση. Επίσης, λόγω του ψαθυρού χαρακτήρα των μιγμάτων, η τιμή του ορίου διαρροής και της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό είναι πολύ κοντά. Για τα δείγματα του καθαρού PLA (0 wt.% λιγνίνη) και 5 wt.% λιγνίνη η τάση θραύσης ήταν 51,5 MPa και 54,4 MPa αντίστοιχα, ενώ στα υπόλοιπα δοκίμια η τάση θραύσης είναι και η μέγιστη τάση που εμφανίζεται.

<i>Πίνακας 6.1: Μηχανικές ιδιότητες μιγμάτων PLA/Λιγνίνης</i>			
Δείγμα	E (GPa)	UTS (MPa)	el %
LPLA00	2.31 ± 0.04	55.9 ± 0.6	4.57 ± 0.22
LPLA05	2.33 ± 0.05	50.3 ± 0.9	2.81 ± 0.10
LPLA10	2.41 ± 0.06	50.1 ± 0.5	2.32 ± 0.17
LPLA15	2.39 ± 0.06	41.3 ± 0.5	1.88 ± 0.34
LPLA20p	2.12 ± 0.06	31.8 ± 0.6	1.66 ± 0.28

Στο διάγραμμα του **Σχήμα 6.5** φαίνεται η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας, που μετρήθηκε με τη μέθοδο DSC. Για τη μελέτη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του υλικού πρέπει να γίνει κανονικοποίηση της ροής της θερμότητας που καταγράφεται από το όργανο ως προς το γινόμενο (μάζα δείγματος) \times (ρυθμό ψύξης), ώστε τα διαγράμματα να αναπαριστούν τη μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από την ολοκλήρωση κάθε κορυφής στα διαγράμματα $C_p(T)$ μπορούμε να βρούμε τη διαφορά στην ενθαλπία που σχετίζεται με την κάθε μετάβαση. Διακρίνονται οι περιοχές της υαλώδους μετάπτωσης (I), της ψυχρής κρυστάλλωσης και της τήξης της κρυσταλλικής φάσης, ενώ με τον συγκεκριμένο ρυθμό ψύξης ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) τα δείγματα δεν εμφάνισαν εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης και ήταν σε άμορφη, θερμοδυναμικά ασταθή κατάσταση, η οποία σχετίζεται με την μικρή εξώθερμη κορυφή μετά την T_g , ως αποτέλεσμα της ενθαλπικής χαλάρωσης των πολυμερικών αλυσίδων (φυσική γήρανση).



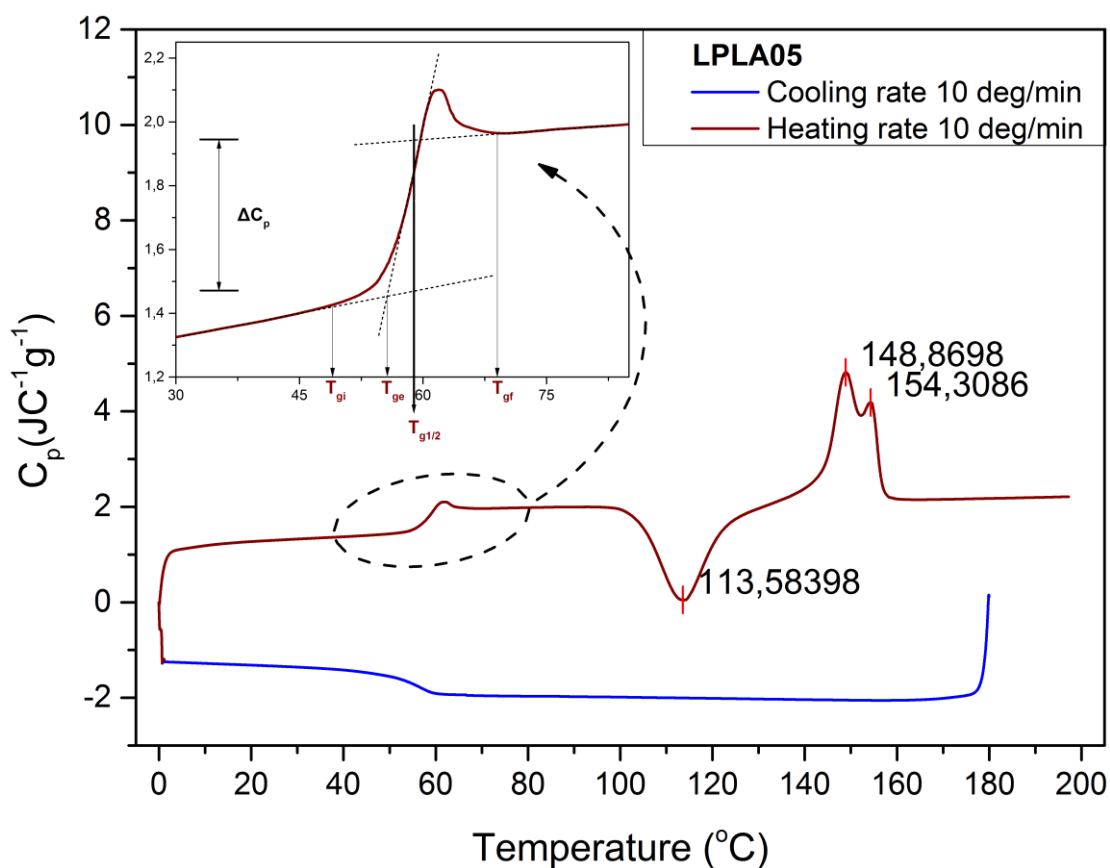
Σχήμα 6.5: Μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα με 0, 5, 10 και 20 wt.% περιεκτικότητα σε λιγνίνη. Το δοκίμιο LPLA20p περιέχει 5% v/w πλαστικοποιητή. Διακρίνεται η περιοχή υαλώδους μετάπτωσης (I), ψυχρής κρυστάλλωσης (II) και τήξης (III).



Σχήμα 6.6: Κύκλος θέρμανσης από τους 0 έως τους 200 °C των δειγμάτων PLA/Λιγνίνης.

Στο **Σχήμα 6.6** παρουσιάζεται ο κύκλος θέρμανσης των δειγμάτων από τους 0 στους 200 °C. Όπως φαίνεται, η προσθήκη λιγνίνης δεν έχει σημαντική επιρροή στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και στην ψυχρή κρυστάλλωση του PLA. Παρόλα αυτά, η αύξηση του ποσοστού της λιγνίνης εντείνει την χαρακτηριστική διπλή κορυφή τήξης του PLA, της οποίας η δημοφιλέστερη ερμηνεία είναι ότι προκύπτει λόγω της τήξης δύο πληθυσμών κρυσταλλιτών που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ψυχρής κρυστάλλωσης. Η πρώτη κορυφή (LT) οφείλεται στην τήξη ατελών κρυσταλλιτών μικρού μεγέθους, ενώ η δεύτερη (HT) σε μεγαλύτερους κρυσταλλίτες με μεγαλύτερο ποσοστό κρυσταλλικότητας. Η προσθήκη λιγνίνης προκαλεί αύξηση της HT κορυφής και τη μείωση της LT, χωρίς όμως αύξηση του συνολικού ποσοστού της κρυσταλλικής φάσης. Στο **Σχήμα 6.7** φαίνεται το σκαλοπάτι που εμφανίζεται στην ειδική θερμοχωρητικότητα, στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης του δείγματος με 5 wt.% λιγνίνη. Η θερμοκρασία έναρξης (T_{gi}) και λήξης (T_{gf}) της υαλώδους μετάβασης έχουν προσδιοριστεί γραφικά ως τα σημεία που η καμπύλη της $C_p(T)$ αρχίζει να αποκλίνει από τις ευθείες αναφοράς (base lines) πριν και μετά τη μετάβαση. Θεωρώντας ως $T_{g1/2}$ το ημίθροισμα των θερμοκρασιών T_{gi} και T_{gf} , η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας ΔC_p ορίζεται από τις τεταγμένες των σημείων τομής της ευθείας $T = T_{g1/2}$ με τις προεκτάσεις

των δύο ευθειών αναφοράς πριν και μετά τη μετάβαση (half C_p extrapolated). Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των DSC μετρήσεων φαίνονται στον Πίνακα 6.2.



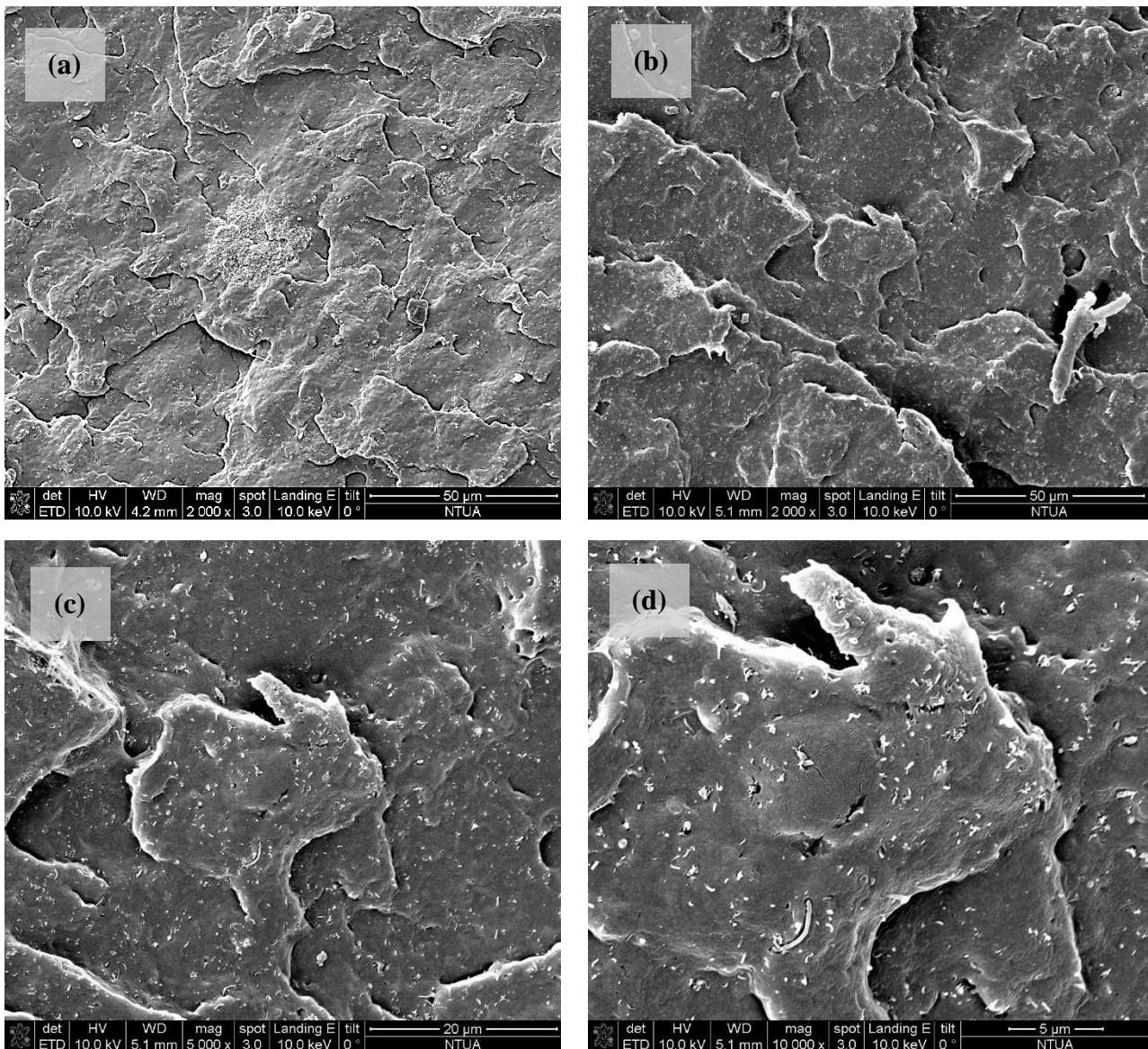
Σχήμα 6.7: Ανάλυση της περιοχής υαλώδους μετάβασης για το δείγμα με 5 wt.% λιγνίνη. Υπολογίστηκαν γραφικά οι θερμοκρασίες έναρξης T_{gi} και λήξης T_{gf} της μετάβασης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g , η διαφορά της θερμοχωρητικότητας ΔC_p πριν και μετά τη μετάβαση, η ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης (ΔH_{cc}) και τήξης (ΔH_m) μετά από ολοκλήρωση των αντίστοιχων κορυφών, καθώς και το ποσοστό κρυσταλλικότητας X_{cc} μετά από ανόπτηση του υλικού (θεωρώντας πως η ενθαλπία τήξης 100% κρυσταλλικού PLA ίση με 93 J/g και αφαιρώντας το εκάστοτε ποσοστό της λιγνίνης [11]).

Πίνακας 6.2: Παράμετροι θερμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων PLA/Λιγνίνης

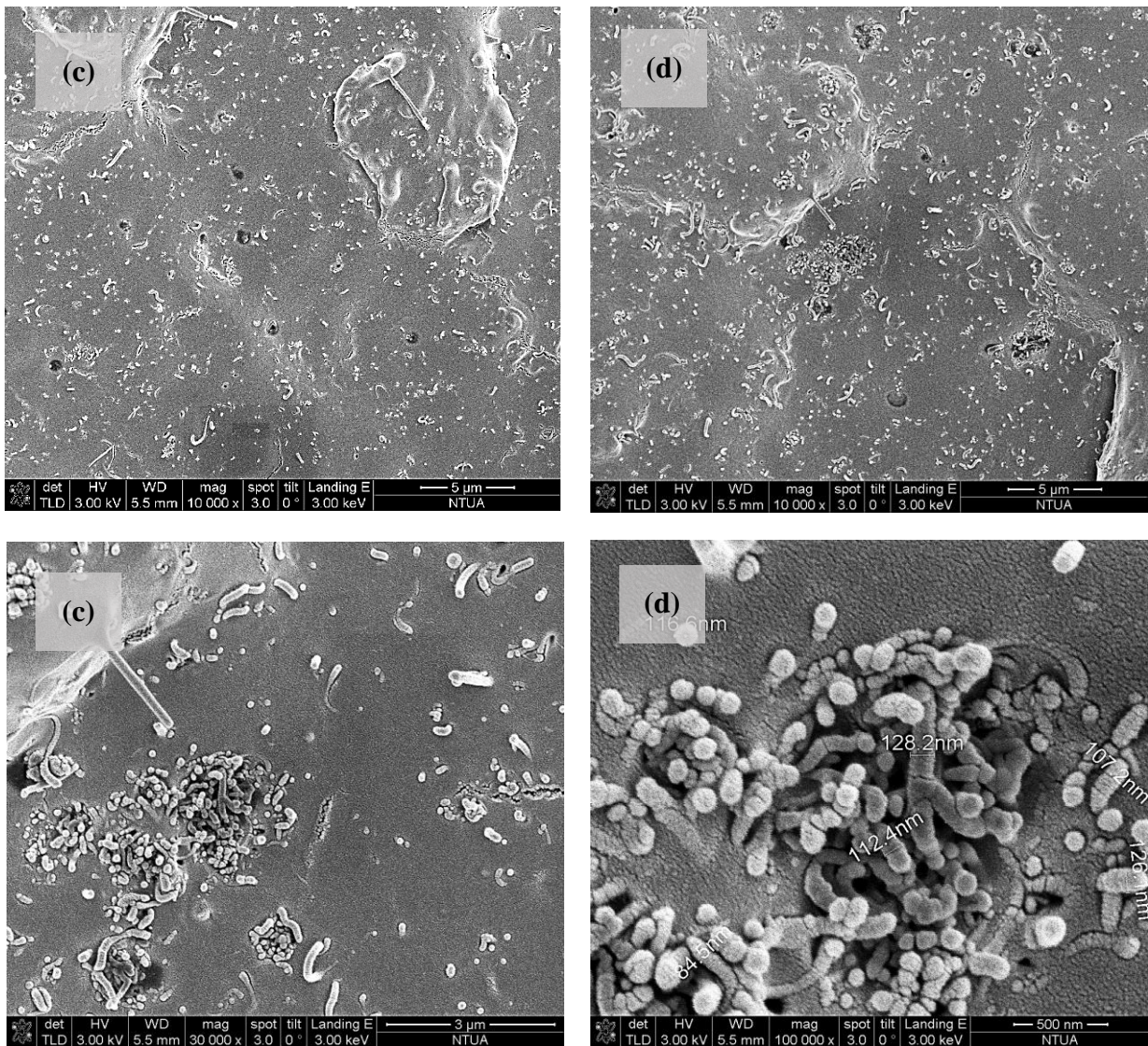
	T_{gi} (°C)	T_{gf} (°C)	$T_{g1/2}$ (°C)	T_g (°C)	ΔC_p (J·C ⁻¹ ·g ⁻¹)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_{cc} %
LPLA00	47,4	71,0	59,2	56,0	0,52	113,4	149,2	153,9	-25,0	26,0	28,0
LPLA05	49,0	69,0	57,4	55,7	0,48	113,6	148,9	154,3	-24,7	25,3	27,2
LPLA10	48,0	70,0	59,0	55,0	0,46	116,3	149,3	154,2	-24,4	25,0	26,9
LPLA20	45,5	69,0	57,3	54,7	0,43	111,8	148,2	155,0	-22,3	22,4	24,1
LPLA20p	41,0	62,4	47,0	51,7	0,42	103,7	143,3	153,2	-22,3	24,2	25,9

6.1.2 Νανοσύνθετα PLA/p-MWCNTs

Για την ποιοτική αξιολόγηση της διασποράς των νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στην πολυμερική μήτρα, τα δοκίμια εκτέθηκαν σε περιβάλλον υγρού αζώτου κι έπειτα έγινε η θραύση τους μέσω κρούσης. Οι θραυστιγενείς επιφάνειες επιχρυσώθηκαν μέσω ιοντοβολής σε περιβάλλον αδρανούς αερίου. Στο **Σχήμα 6.8** και **Σχήμα 6.9** φαίνονται οι εικόνες SEM των νανοσύνθετων με 1 και 2 wt.% p-MWCNTs αντίστοιχα.

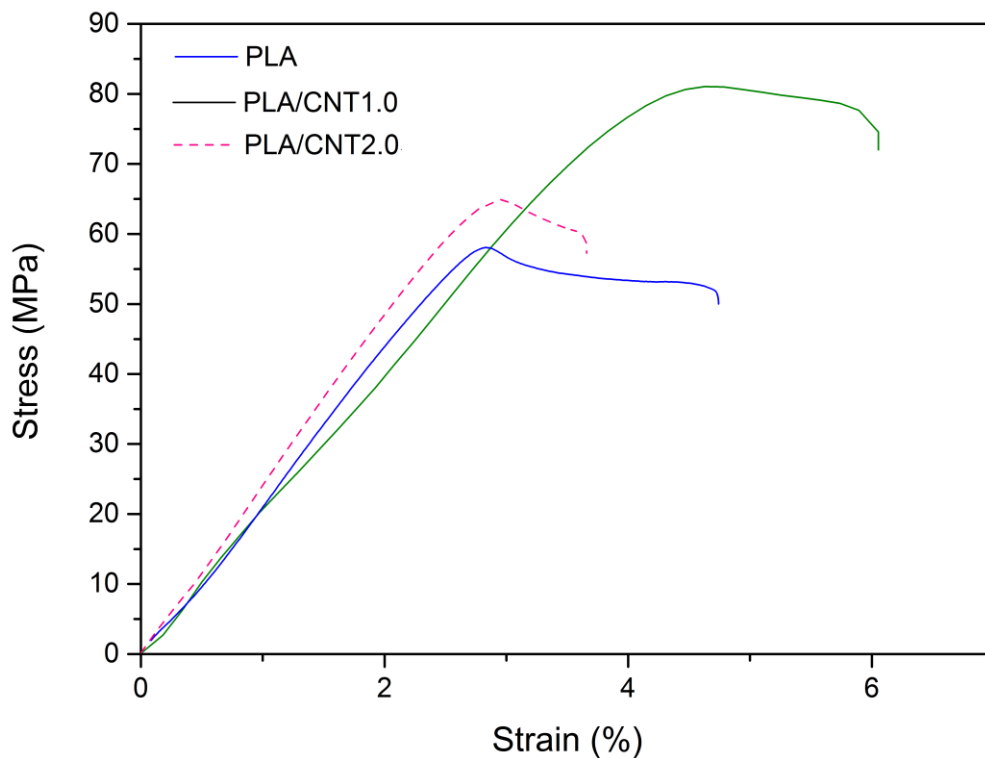


Σχήμα 6.8: Εικόνες SEM της θραυστιγενούς επιφάνειας νανοσύνθετου PLA/MWCNTs με 1 wt.% p-MWCNTs. (a) Μεγέθυνση x2000, όπου διακρίνεται συσσωμάτωμα διαμέτρου 20 μm. (b-d) Μεγέθυνση x2000, x5000 και x10.000 όπου φαίνεται η ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων στην πολυμερική μήτρα.



Σχήμα 6.9: Εικόνες SEM της θραυσίγενους επιφάνειας νανοσύνθετου PLA/MWCNTs με 2 wt.% p-MWCNTs. (a) Μεγέθυνση $\times 10.000$ (b-d) Μεγέθυνση $\times 10.000$, $\times 30.000$ και $\times 100.000$ όπου φαίνεται η χαρακτηριστική μορφολογία των συσσωματωμάτων των CNTs, που εμποδίζουν την εισχώρηση των πολυμερικών αλυσίδων..

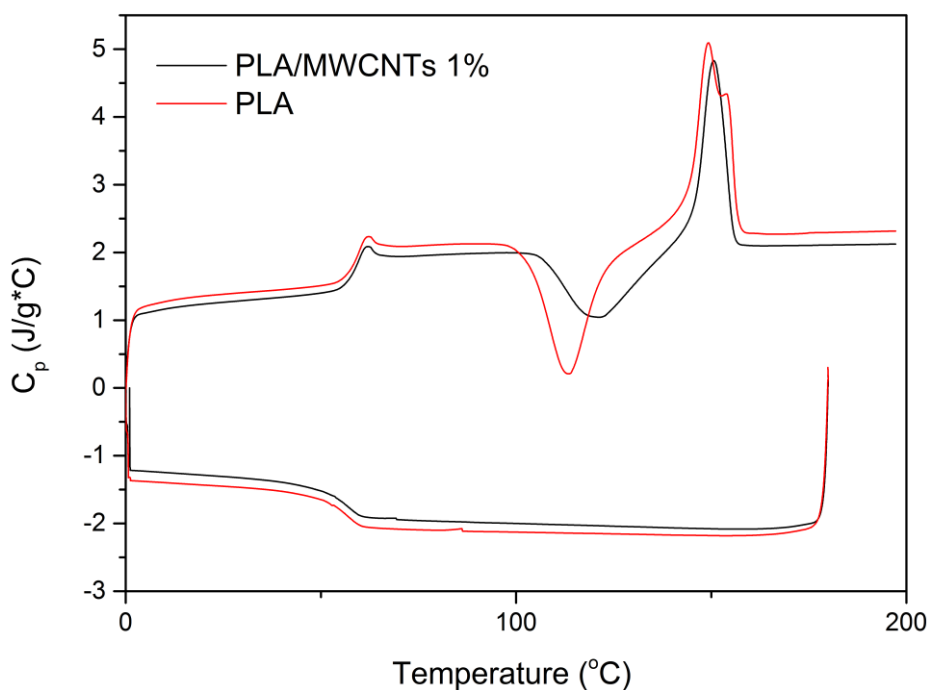
Και οι δύο συστάσεις παρουσιάζουν ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων στην πολυμερική μήτρα και σποραδικά συσσωματώματα κάτω των 20 μm . Φαίνεται πως η μη πολική συμπεριφορά του PLA ευνοεί την αλληλεπίδραση των εγκλεισμάτων με την μήτρα και η διεπιφάνεια μεταξύ τους περιορίζεται μόνο στα σημεία συσσωματωμάτων, όπου δεν μπορούν να εισχωρήσουν οι πολυμερικές αλυσίδες, οπότε δρουν σαν σημεία συσσωρευσης των τάσεων από εξωτερικά επιβαλλόμενα φορτία. Παρατηρείται πως η σύσταση 2% παρουσιάζει περισσότερα συσσωματώματα, γεγονός που αντικατοπτρίζεται και στις μηχανικές της ιδιότητες. Οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των νανοσύνθετων παρουσιάζονται στο διάγραμμα του **Σχήματος 6.10**.



Σχήμα 6.10: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των νανοσύνθετων με 1 και 2 wt.% p-MWCNTs.

Πίνακας 6.3: Μηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων PLA/p-MWCNTs			
Δείγμα	E (GPa)	UTS (MPa)	el %
PLA 00	2.31 ± 0.04	55.9 ± 0.6	4.57 ± 0.22
PLA/CNT 1%	1.98 ± 0.08	81.16 ± 9.81	6.06 ± 1.11
LPA/CNTs 2%	2.55 ± 0.06	50.10 ± 5.31	3.67 ± 0.78

Η προσθήκη 1 wt.% MWCNTs προκαλεί σημαντική αύξηση στη μέγιστη επιμήκυνση και αντοχή σε εφέλκυσμό του PLA (+ 33 και 45% αντίστοιχα) καθώς και μικρή μείωση του μέτρου ελαστικότητας κατά 14%. Αντίστοιχα, η 2 wt.% περιεκτικότητα χαρακτηρίζεται από αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας και στην UTS του PLA (+ 10 και 17% αντίστοιχα), προκαλεί όμως μείωση της μέγιστης επιμήκυνσης κατά 20%, λόγω της αύξησης του αριθμού των συσσωματωμάτων. Τα συσσωματώματα ευθύνονται επίσης και για την αυξημένη διακύμανση των τιμών της UTS και της επιμήκυνσης.



Σχήμα 6.11: Μετρήσεις DSC καθαρού PLA και νανοσύνθετου με 1 wt.% p-MWCNTs.

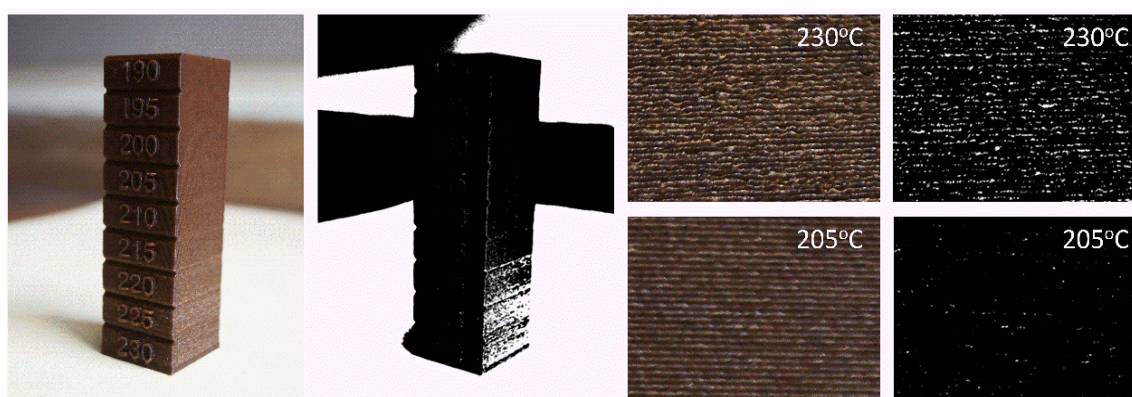
Πίνακας 6.4: Παράμετροι θερμικής συμπεριφοράς νανοσύνθετων PLA/MWCNTs 1 wt.%

	T_{gi} (°C)	T_{gf} (°C)	$T_{g1/2}$ (°C)	T_g (°C)	ΔC_p (J· $^{\circ}C^{-1}$ · g^{-1})	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_{cc} %
PLA	47,4	71,0	59,2	56,0	0,52	113,4	149,2	153,9	-25,0	26,0	28,0
PLA/CNTs 1%	47,8	70,3	58,4	55,8	0,49	121	151	-	-17,7	19,57	21,0

Στο **Σχήμα 6.11** φαίνεται η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας του καθαρού PLA και του νανοσύνθετου με 1% MWCNTs. Η προσθήκη των νανοσωματιδίων φαίνεται να επηρεάζει κυρίως την κινητική της κρυστάλλωσης του PLA και η κορυφή της ψυχρής κρυστάλλωσης αποκτά μεγαλύτερο εύρος, μικρότερο εμβαδόν και μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συνεπώς οι MWCNTs φαίνεται πως περιορίζουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και μειώνουν ελαφρώς το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης (**Πίνακας 6.4**).

6.2 Μελέτη εκτυπωτικής συμπεριφοράς

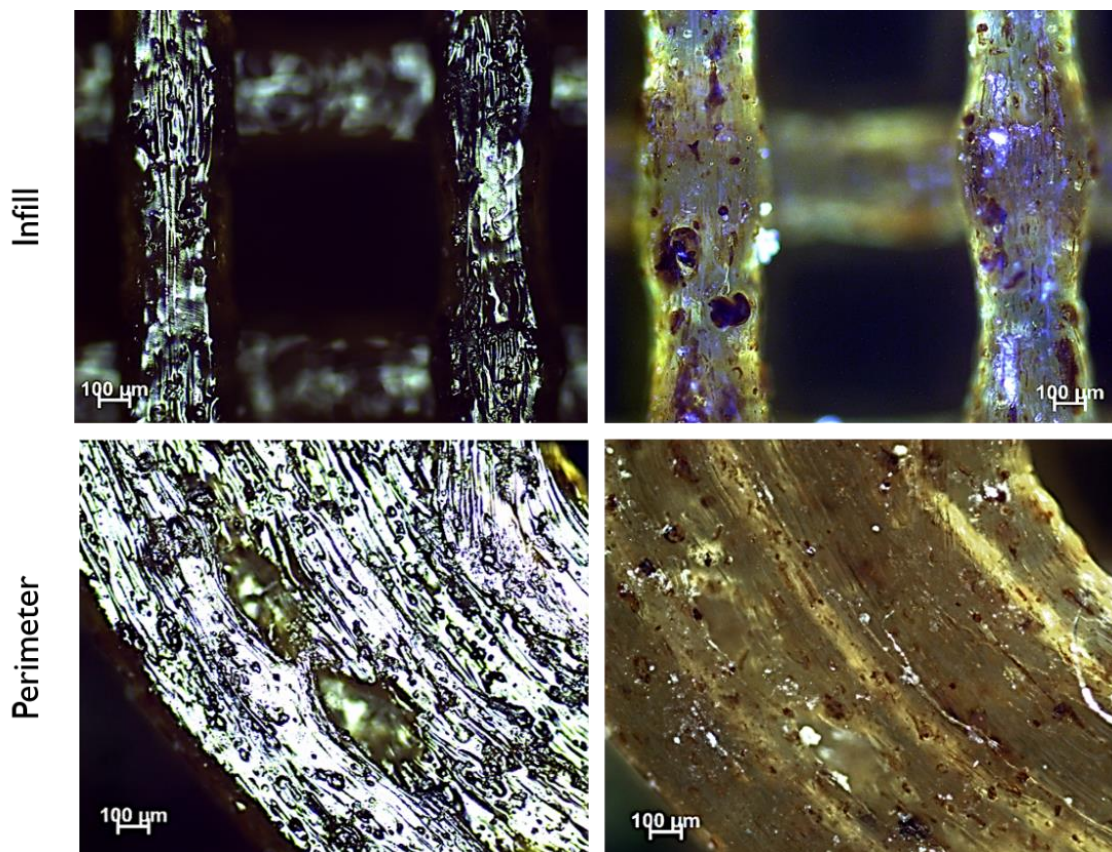
Με βάση τα αποτελέσματα των μεθόδων χαρακτηρισμού, επιλέχθηκε η σύσταση PLA/Λιγνίνη 95/05 για την διεργασία ανάμιξης και μορφοποίησης σε νήμα τριδιάστατης εκτύπωσης μέσω μονοκόχλιου εκβολέα. Μεγαλύτερες συστάσεις ήταν αποτρεπτικές λόγω της αύξησης της ψαθυρότητας του υλικού και του μεγέθους των συσσωματωμάτων της λιγνίνης. Επίσης, λόγω των υψηλών απαιτήσεων των νανοσύνθετων ως προς τις συνθήκες ανάμιξης, οι οποίες δεν καλύπτονται από συστήματα ενός κοχλία, δεν έγινε παραγωγή νήματος PLA/MWCNTs. Η αξιολόγηση της εκτυπωτικής συμπεριφοράς έγινε με βάση την απόκριση του υλικού στην κατεργασία μέσω FFF, όπως περιγράφεται στην **παράγραφο 5.5**.



Εικόνα 6.1: Επίδραση της θερμοκρασίας του θαλάμου στην τραχύτητα της επιφάνειας.

Για τα δεδομένα χαρακτηριστικά των μεμονωμένων ινών (400 μm πλάτος ίνας και 200 μm ύψος στρώσης, από ακροφύσιο διαμέτρου 400 μm) και τη δεδομένη ταχύτητα εκτύπωσης (30 mm/s), η εξώθηση του υλικού ήταν δυνατή σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε, ενώ για θερμοκρασίες κάτω των 190 °C η αύξηση του ιξώδους του μίγματος προκαλούσε μεγάλη πτώση πίεσης κατά μήκος του ακροφυσίου, προκαλώντας τη φράξη του. Η θερμοκρασία κατεργασίας είναι αρκετά μεγαλύτερη από την θερμοκρασία που εμφανίζεται η κορυφή τήξης του υλικού, γεγονός που ισχύει για τις περισσότερες κατεργασίες μορφοποίησης θερμοπλαστικών. Επίσης, η θερμοκρασία του θαλάμου τήξης (όπου είναι τοποθετημένο το θερμίστορ) είναι υψηλότερη από την θερμοκρασία του μεταλλικού ακροφυσίου, το οποίο δεν έχει μόνωση. Στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας του δοκιμίου (**Εικόνα 6.1**), η οποία συμπίπτει με την αρχή του θερμοκρασιακού εύρους που αναφέρεται στην βιβλιογραφία ότι αποικοδομείται η kraft λιγνίνη. Η βέλτιστη θερμο-

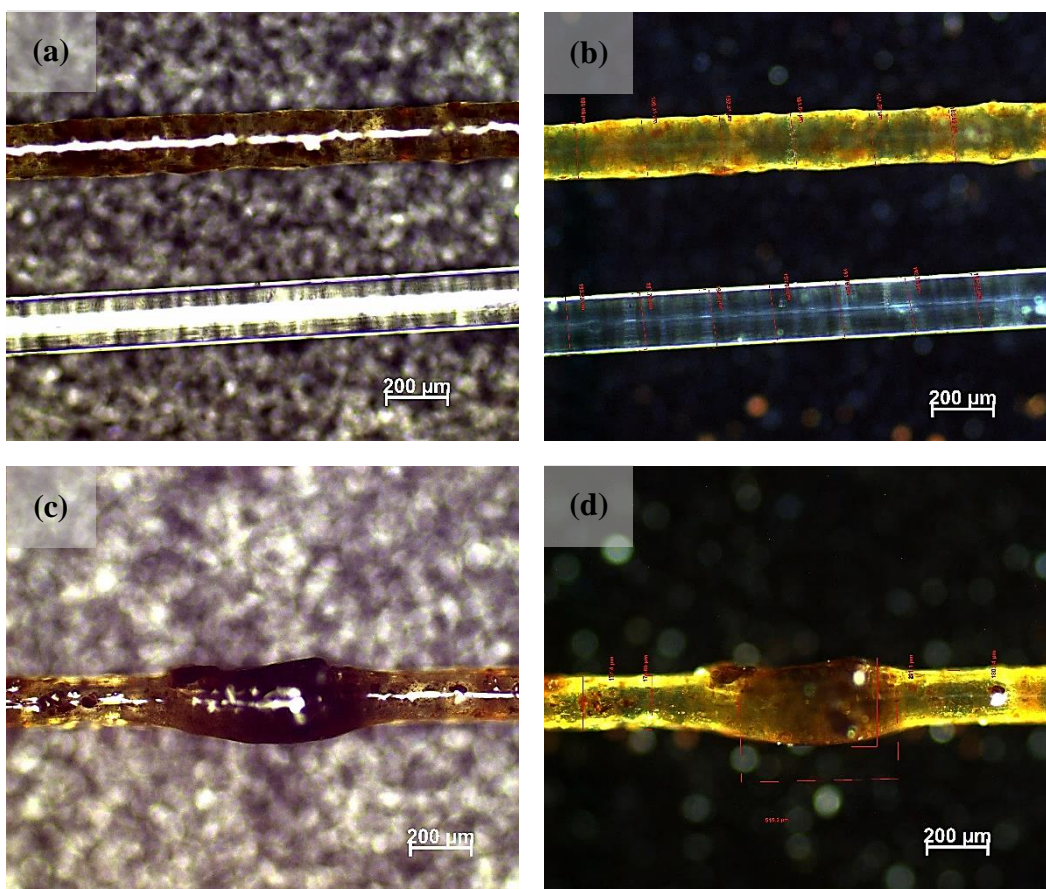
κρασία εκτόπωσης είναι η μέγιστη δυνατή θερμοκρασία στην οποία δεν υπάρχουν εμφανή σημάδια αποικοδόμησης του υλικού, ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός λαίμωσης και ανθεκτικών συγκολλήσεων μεταξύ των ινών, μέσω μη γραμμικών φαινομένων διάχυσης μάζας και θερμότητας. Η θερμοκρασία που επιλέχθηκε με αυτά τα κριτήρια, ήταν οι 205 °C.



Εικόνα 6.2: Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας (x100 BF και PL φίλτρα) του πλέγματος πλήρωσης (με ποσοστό πλήρωσης του χώρου 50%) και της περιμέτρου του δοκιμίου. Παρατηρείται έντονη συσσωμάτωση της λιγνίνης ομοιόμορφα διεσπαρμένης στον κύριο όγκο των ινών, σημαντική αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας των ινών καθώς και περιορισμένα συμβάντα υπο- ή υπερεξώθησης.

Έπειτα έγινε κατασκευή ενός δοκιμίου για την οπτική παρατήρηση του πλέγματος πλήρωσης και αξιολόγηση της διασποράς της λιγνίνης, η οποία καθίσταται δυνατή λόγω της υψηλής διαφάνειας του PLA και του μικρού ποσοστού λιγνίνης που χρησιμοποιήθηκε. Τα συσσωματώματα της λιγνίνης είχαν ακανόνιστο σχήμα με μικρή τάση προσανατολισμού παράλληλα με τη διεύθυνση εναπόθεσης και ευρεία κατανομή μεγεθών, με κάποια εξ αυτών να ξεπερνούν σε μέγεθος τα 200 μm. Λίγες μεμονωμένες περιπτώσεις υπο- ή υπερεξώθησης παρατηρήθηκαν, όπως αυτή που φαίνεται στην περίμετρο του δοκιμίου στην **Εικόνα 6.2**. Για ονομαστικό πλάτος ίνας 400 μm (και ακροφύσιο ίδιας διαμέτρου) η διασπορά γύρω από τη μέση τιμή ήταν $\pm 46 \mu\text{m}$, κυρίως λόγω αύξησης του πλάτος στα σημεία συγκόλλησης.

Στη συνέχεια έγινε εξώθηση μεμονωμένων ινών από τρία ακροφύσια διαφορετικής διαμέτρου (200, 300 και 400 μm , ίσα με τις τιμές του ονομαστικού πλάτους ίνας που ρυθμίστηκε στο πρόγραμμα CAM), μήκους 15 cm και κατά παράλληλα με τον X άξονα, από νήμα καθαρού PLA και μίγματος PLA/λιγνίνης 5 %. Παρατηρήθηκε ότι καθώς μειώνεται η διάμετρος του ακροφυσίου και γίνεται συγκρίσιμη του μεγέθους των συσσωματωμάτων της λιγνίνης αυξάνει η διακύμανση γύρω από τη μέση τιμή, η οποία μειώνεται πριν από τα μεγάλα συσσωματώματα και αυξάνει κατά μήκος τους. Αυτό είναι αποτέλεσμα της τοπικής αύξησης της πίεσης σε περιοχές που αυξάνει η συγκέντρωση της λιγνίνης, λόγω της αύξησης στο ιξώδες του υλικού.



Εικόνα 6.3: Ίνες καθαρού PLA και PLA/λιγνίνης 5% ($\times 100$, BF και PL). Η προσθήκη λιγνίνης αυξάνει σημαντικά την επιφανειακή τραχύτητα των ινών και τα συσσωματώματά της δυσχεραίνουν την εξώθηση του υλικού όσο μικραίνει η διάμετρος του ακροφυσίου και μεγαλώνει η ταχύτητα εκτύπωσης. Στις εικόνες a, b φαίνονται με διαφορετικά φίλτρα δύο ίνες που εξωθήθηκαν με τις ίδιες παραμέτρους, η διακύμανση γύρω από τη μέση τιμή της διαμέτρου είναι $\pm 7 \mu\text{m}$ για την ίνα καθαρού PLA και $\pm 69 \mu\text{m}$ για την ίνα με λιγνίνη. Στις εικόνες c και d φαίνεται η επίδραση των συσσωματωμάτων της λιγνίνης στη διάμετρο της ίνας.

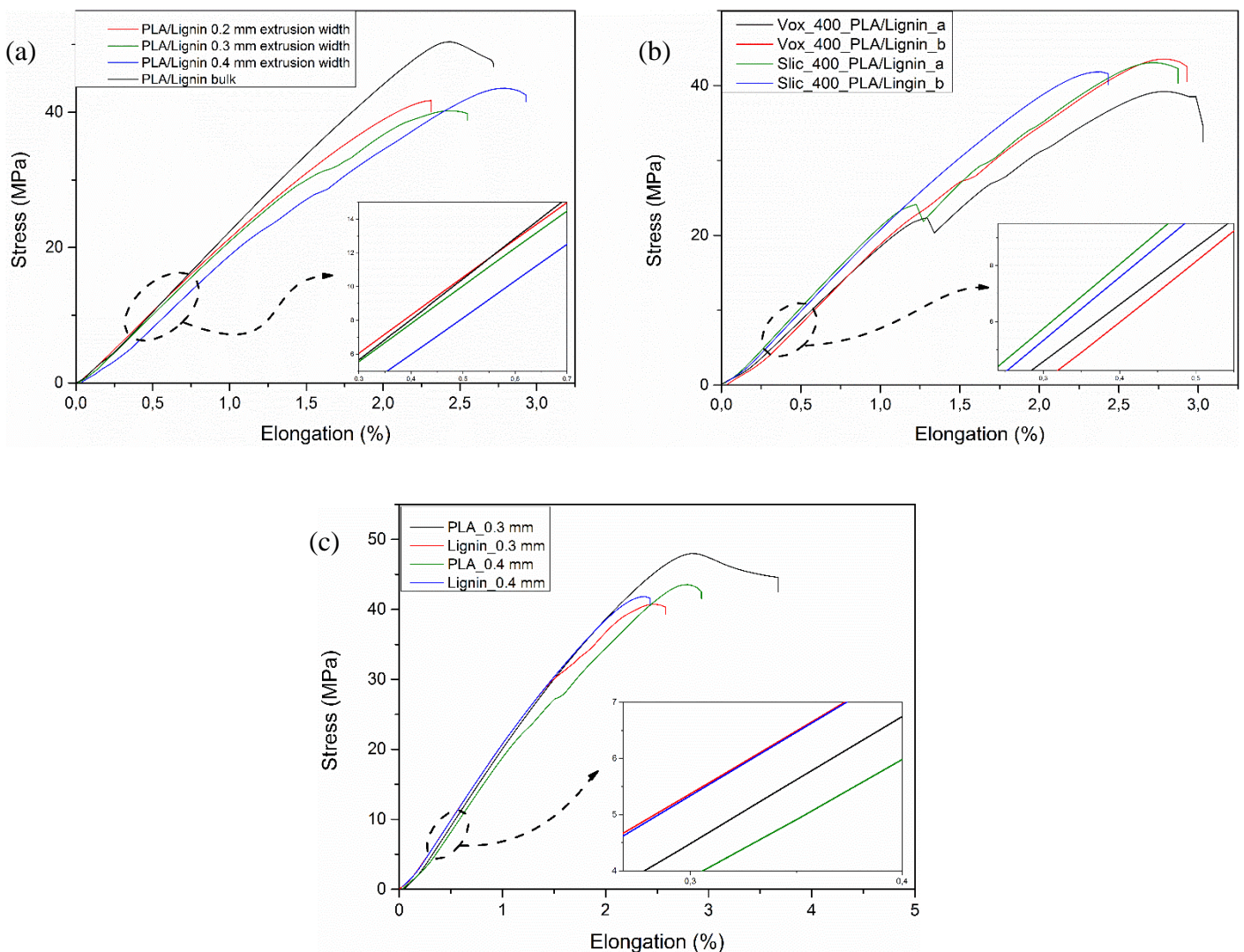
Η δοκιμή έγινε για τρεις ταχύτητες εκτύπωσης (20, 40 και 60 mm/s), οι αντιστοιχούν σε διπλασιασμό και τριπλασιασμό της ογκομετρικής παροχής αντίστοιχα. Η αύξηση της ταχύτητας εκτύπωσης προκάλεσε αύξηση της διακύμανσης και μείωση της μέσης διαμέτρου για τις ίνες PLA/Λιγνίνης. Στην περίπτωση του ακροφυσίου με διάμετρο

200 μm , η απόκλιση πριν και κατά μήκος των συσσωματωμάτων μπορεί να φτάσει έως και τα 100 μm (**Εικόνα 6.3 c,d**), εισάγοντας σημαντικό σφάλμα. Αντίθετα, οι ίνες καθαρού PLA είχαν πολύ μικρή διακύμανση διαμέτρου, ανεξάρτητη του ακροφυσίου και ομαλή επιφάνεια.

Τέλος, έγινε κατασκευή δοκιμίων εφελκυσμού με τα τρία διαφορετικά ακροφύσια, με 100% πυκνότητα πλέγματος πλήρωσης από καθαρό PLA και από PLA/Λιγνίνη. Δεδομένης της επίδρασης των συσσωματωμάτων στην διαδικασία εξώθησης του υλικού, επιλέχθηκε ταχύτητα εκτύπωσης 20 mm/s για όλα τα δοκίμια, αφενός για να μην εισαχθεί σημαντικό σφάλμα στην κατασκευή με το ακροφύσιο των 200 μm , αφετέρου για να μπορεί να είναι ίδιες οι κατασκευαστικές παράμετροι των δοκιμίων και να μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ τους και με το bulk υλικό. Όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία, οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων εμφανίζουν σημαντική εξάρτηση από τις παραμέτρους και τις συνθήκες κατασκευής. Για την αξιολόγηση της επίδρασης που έχει το CAM λογισμικό στη διεργασία, χρησιμοποιήθηκαν δύο λογισμικά (Voxelizer 1.4 και Slic3r 1.2), τα οποία χρησιμοποιούν παρόμοιο ορισμό των παραμέτρων κατασκευής (**Πίνακας 5.3**), ώστε τα δοκίμια να είναι συγκρίσιμα, και διαφέρουν κυρίως ως προς τον αλγόριθμο παραγωγής του G-κώδικα. Τα αντιπροσωπευτικά δείγματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης του **Σχήματος 6.12**. Στους **Πίνακες 6.5** και **6.7** συνοψίζονται οι μηχανικές ιδιότητες, ως μέσος όρος πέντε δοκιμίων, από τα οποία υπολογίστηκαν και οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις. Στον **Πίνακα 6.6** φαίνονται δύο χαρακτηριστικές συμπεριφορές θραύσης των δοκιμίων, που εμφανίστηκαν και στις δύο ομάδες δοκιμίων που κατασκευάστηκαν με διαφορετικά CAM λογισμικά.

Όπως φαίνεται από τον **Πίνακα 6.5**, η μείωση της διαμέτρου του ακροφυσίου προκαλεί σταδιακή μείωση της μέγιστης επιμήκυνσης, γεγονός που αποδίδεται στη βιβλιογραφία στη αύξηση του προσανατολισμού των πολυμερικών αλυσίδων που προκαλείται από την αύξηση των διατμητικών τάσεων [55, 68]. Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν με το ακροφύσιο διαμέτρου 0.4 mm είχαν παρόμοια επιμήκυνση με το bulk υλικό. Η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό (UTS) και το μέτρο ελαστικότητας των FFF δομών είναι ελαττωμένα κατά 13-20 % και 5-7 % αντίστοιχα σε σχέση με το bulk υλικό. Η επίδραση του λογισμικού CAM φαίνεται στον πίνακα 6.6, όπου φαίνεται ότι τα δοκίμια μπορεί να εμφανίζουν μέχρι περίπου 10% απόκλιση στο μέτρο ελαστικότητας και στη UTS, καθώς και 18 % απόκλιση στη μέγιστη επιμήκυνση. Παρόλα αυτά και στα δύο λογι-

σμικά εμφανίστηκαν με την ίδια σχεδόν συχνότητα δυο χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης, όπως αυτές που φαίνονται στο διάγραμμα (b) του Σχήματος 6.12 και σχετίζονται με την πρόωρη αστοχία του δοκιμίου λόγω θραύσης στα σημεία των συγκολλησεων. Η απότομη αλλαγή της κλίσης που φαίνεται στο διάγραμμα 6.12 (b) σχετίζεται με πρόωρη αστοχία στα σημεία συγκόλλησης στο εσωτερικό του αντικειμένου για συγκεκριμένες τιμές τάσης (S_{pf}) και επιμήκυνσης (EI_{pf}), μετά από την οποία συνεχίζεται η φόρτιση του υλικού μέχρι τελικής θραύσης.



Σχήμα 6.12: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των τριδιάστατα εκτυπωμένων δοκιμίων εφελκυσμού, σύμφωνα με παραλλαγή του προτύπου ASTM D638. (a) δοκίμια PLA/Λιγνίνη 5% που κατασκευάστηκαν με ακροφύσια διαφορετικής διαμέτρου, σύγκριση με τις ιδιότητες του bulk υλικού, (b) δοκίμια που κατασκευάστηκαν με διαφορετικό CAM λογισμικό και ίδιες κατασκευαστικές παραμέτρους, δύο χαρακτηριστικές συμπεριφορές κανονικής και πρόωρης θραύσης, (c) σύγκριση μεταξύ δοκιμίων PLA και PLA/Λιγνίνης που κατασκευάστηκαν με ίδιες κατασκευαστικές παραμέτρους.

Πίνακας 6.5: Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων PLA/Λιγνίνης που κατασκευάστηκαν με ακροφύσια διαφορετικής διαμέτρου (ίσης με το ονομαστικό πλάτος ίνας). Σύγκριση με τις ιδιότητες του bulk υλικού.

Δείγμα	Διάμετρος ακροφυσίου (mm)	E (GPa)	UTS (MPa)	el %
Νήμα PLA/Λιγνίνης	0.2	2.18 ± 0.06	41.8 ± 1.6	2.31 ± 0.16
Νήμα PLA/Λιγνίνης	0.3	2.20 ± 0.18	40.2 ± 0.7	2.55 ± 0.19
Νήμα PLA/Λιγνίνης	0.4	2.16 ± 0.10	43.6 ± 2.1	2.83 ± 0.26
PLA/Λιγνίνη (συμπαγές δοκίμιο)	-	2.33 ± 0.05	50.3 ± 0.9	2.81 ± 0.10

Πίνακας 6.6: Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων PLA/Λιγνίνης που κατασκευάστηκαν με διαφορετικό CAM λογισμικό και ίδιες κατασκευαστικές παραμέτρους, δύο χαρακτηριστικές συμπεριφορές κανονικής και πρόωρης θραύσης.

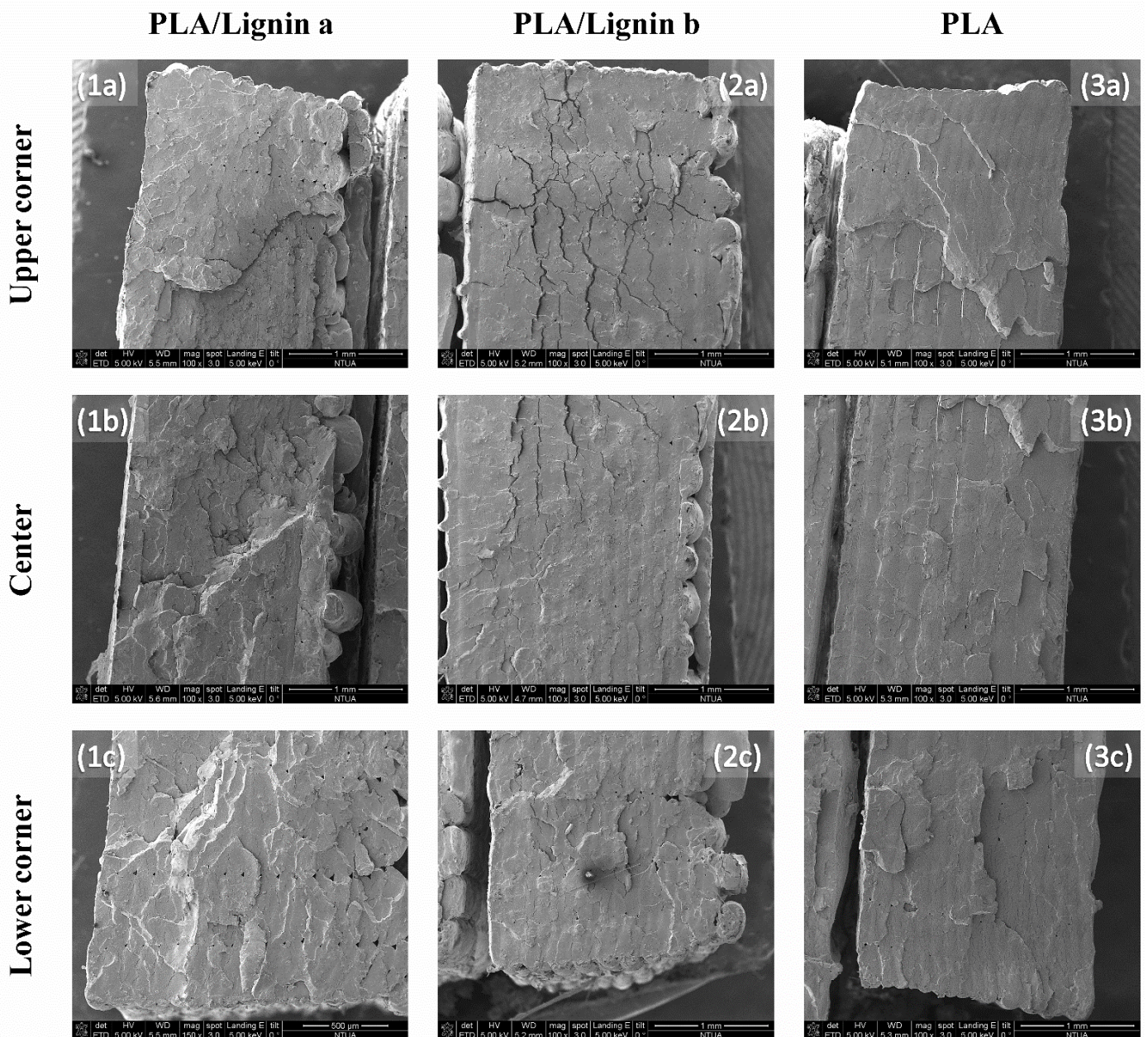
Δείγμα	CAM λογισμικό	E (GPa)	S _{pf} (MPa)	EI _{pf} (%)	UTS (MPa)	Elongation at break (%)
Vox_PLA/Lignin a	Voxelizer	2.03	22.4	1.30 - 1.34	39.2	2.99
Vox_PLA/Lignin b	Voxelizer	2.16	-	-	43.6	2.93
Sli_PLA/Lignin a	Slic3r	2.25	24.0	1.23 - 1.28	43.1	2.88
Sli_PLA/lignin b	Slic3r	2.17	-	-	41.8	2.44

Πίνακας 6.7: Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων μεταξύ δοκιμίων PLA και PLA/Λιγνίνης που κατασκευάστηκαν με ίδιες κατασκευαστικές παραμέτρους

Σύσταση νήματος	Extrusion width (mm)	E (GPa)	UTS (MPa)	Elongation at break (%)
100% PLA	0.3	2.17 ± 0.12	48.2 ± 0.9	3.68 ± 0.35
95/05 PLA/Λιγνίνη	0.3	2.21 ± 0.33	40.9 ± 0.9	2.58 ± 0.16
100% PLA	0.4	2.13 ± 0.08	43.6 ± 1.7	2.93 ± 0.21
95/05 PLA/Λιγνίνη	0.4	2.19 ± 0.10	41.9 ± 1.1	2.44 ± 0.18

Η παρατήρηση της θραυσίγενούς επιφάνειας (**Σχήμα 6.13**) φανερώνει τους ιδιαίτερα πολύπλοκους μηχανισμούς θραύσης που οδηγούν στην αστοχία των δοκιμίων. Παρατηρείται πως με τις δεδομένες συνθήκες εκτύπωσης επετεύχθη ικανοποιητική συγκόλληση των ινών, οι οποίες συμπεριφέρονται σαν ενιαίο σύνολο, όπως προκύπτει από τη

διάδοση ρηγμάτων στον κύριο όγκο των ινών, διαπερνώντας τις στρώσεις. Στα περισσότερα δοκίμια, η ρωγμάτωση φαίνεται να ξεκινάει από το εξωτερικό κέλυφος του δοκιμίου και ιδιαίτερα από τα σημεία συγκόλλησης μεταξύ περιμέτρου και πλέγματος πλήρωσης. Ενδιαφέρον παρουσιάζει, το ότι το καθαρό PLA φαίνεται να έχει πιο ομαλή επιφάνεια θραύσης και αστοχίες στα σημεία συγκόλλησης κυρίως, ενώ στα δοκίμια της λιγνίνης τα όρια των ινών είναι πιο ακαθόριστα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην θετική επίδραση που έχει η αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας των ινών λόγω της παρουσίας της λιγνίνης, η οποία ευνοεί τον σχηματισμό ανθεκτικότερων συγκολλήσεων.



Σχήμα 6.13: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας της θραυσίγενούς επιφάνειας δοκιμίων PLA/Λιγνίνης που κατασκευάστηκαν με διαφορετικά λογισμικά CAM (1a-1c και 2a-2c) και της επιφάνειας δοκιμίου από καθαρό PLA (3a-3c).

Επίσης, στις εικόνες **6.13 3a-c**, φαίνεται επίσης η επίδραση που έχει η τροχιά της κεφαλής στον σχηματισμό των συγκολλήσεων. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.5, κάθε δοκίμιο αποτελείται από ένα περιμετρικό κέλυφος που κατασκευάζεται συνεχόμενα και το οποίο πληρώνεται με ένα σύνολο παράλληλων και αλληλεπικαλυπτόμενων ινών, για να σχηματιστούν οι στρώσεις τύπου Α και Β (**Σχήμα 5.4**). Στις εικόνες της θραυσιγενούς επιφάνειας παρατηρείται καλύτερη συγκόλληση των επιφανειών ανά δύο, γεγονός που οφείλεται στο ότι η κατασκευή της στρώσης τύπου Β απαιτεί την παραμονή της κεφαλής σε μικρότερη επιφάνεια του δοκιμίου για περισσότερη ώρα και η πλεονάζουσα θερμότητα που αποδίδεται ευνοεί και επιταχύνει τη διάχυση υλικού μεταξύ γειτονικών ινών, βελτιώνοντας την ποιότητα των συγκολλήσεων με την υποκείμενη στρώση.

7 Συμπεράσματα - Προτάσεις

7.1 Χαρακτηρισμός ιδιοτήτων μιγμάτων PLA/Λιγνίνης

Για τις δεδομένες συνθήκες ανάμιξης, όλες οι συστάσεις σχημάτισαν ετερογενή συστήματα, λόγω του πολικού χαρακτήρα της λιγνίνης (αλειφατικά και φαινολικά υδροξύλια) και της μικρής αλληλεπίδρασης με το PLA. Στα δείγματα με χαμηλά ποσοστά λιγνίνης, εμφανίζεται μια ομοιόμορφη διασπορά συσσωματωμάτων μικρού μεγέθους και ακαθόριστου σχήματος, με στενή κατανομή διαμέτρων και όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε λιγνίνη μεγαλώνει και ο αριθμός των συσσωματωμάτων, σε συνδυασμό με τη σποραδική εμφάνιση συσσωματωμάτων μεγαλύτερης διαμέτρου, το οποίο σχετίζεται και με τη διαδικασία ανάμιξης τήγματος που έγινε, η οποία γίνεται πιο δύσκολη όσο αυξάνει το ποσοστό της λιγνίνης. Πλαστικοποίηση του PLA με την προσθήκη του ολιγομερούς PEG600 διευκολύνει την ανάμιξη και μικραίνει τη διάμετρο των συσσωματωμάτων. Παρατήρηση της μορφολογίας των φάσεων σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις μέσω SEM, φανερώνει ότι τα συστατικά έχουν έντονη τάση διαχωρισμού και μείωσης της μεταξύ τους διεπιφάνειας, ενώ τα κενά μεταξύ των φάσεων επιδεικνύουν την απουσία μεταφοράς εξωτερικών φορτίων από την μήτρα στα εγκλείσματα, τα οποία δρουν σαν σημεία συσσώρευσης τάσεων αυξάνοντας την ψαθυρότητα του υλικού. Η προσθήκη ακόμα και μικρής ποσότητας λιγνίνης (5 wt.%) αυξάνει αισθητά την ψαθυρότητα του υλικού, μειώνοντας κατά 38% την τιμή της επιμήκυνσης πριν τη θραύση. Αντίθετα, το μέτρο ελαστικότητας, που αντιστοιχεί στην κλίση της γραμμικής περιοχής των καμπυλών (νόμος Hooke), δε φαίνεται να επηρεάζεται αισθητά, εκτός από την περίπτωση του δείγματος LPLA20p, που περιέχει πλαστικοποιητή, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες, η προσθήκη λιγνίνης δεν έχει σημαντική επιρροή στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και στην ψυχρή κρυστάλλωση του PLA. Παρόλα αυτά, η αύξηση του ποσοστού της λιγνίνης εντείνει την χαρακτηριστική διπλή κορυφή τήξης του PLA, της οποίας η δημοφιλέστερη ερμηνεία είναι ότι προκύπτει λόγω της τήξης δύο πληθυσμών κρυσταλλιτών. Η πρώτη κορυφή (LT) οφείλεται στην τήξη ατελών κρυσταλλιτών μικρού μεγέθους, ενώ η δεύτερη (HT) σε μεγαλύτερους κρυσταλλίτες με μεγαλύτερο ποσοστό κρυσταλλικότητας. Η προσθήκη λιγνίνης προκαλεί αύξηση της HT κορυφής και τη μείωση της LT, χωρίς όμως αύξηση του συνολικού ποσοστού της κρυσταλλικής φάσης. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του PLA δεν επηρεάζεται από την παρουσία της λιγνίνης. Για την παραγωγή νήματος επιλέχθηκε η σύσταση με 5 wt.% λιγνίνη, λόγω της έντονης συσσωμάτωσης και

αύξησης της ψαθυρότητας του υλικού, που προκαλούν σημαντικά προβλήματα στο σύστημα τροφοδοσίας της κεφαλής του 3D printer. Επίσης, δεδομένου ότι τα δείγματα δεν εμφάνισαν εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης με ρυθμό ψύξης 10°C/min από την κατάσταση τήγματος, σημαίνει ότι κατά την FFF κατεργασία η όποια κρυσταλλικότητα πιθανόν αναπτύσσεται θα οφείλεται στην άσκηση τάσεων και στον προσανατολισμό των πολυμερικών αλυσίδων, καθώς και στην ανόπτηση που μπορεί να προκαλείται στις χαμηλότερες στρώσεις η κίνηση του θερμαινόμενου ακροφυσίου κατά τη διάρκεια κατασκευής.

7.2 Χαρακτηρισμός ιδιοτήτων νανოსύνθετων PLA/MWCNTs

Για την ποιοτική αξιολόγηση της διασποράς των νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στην πολυμερική μήτρα, τα δοκίμια εκτέθηκαν σε περιβάλλον υγρού αζώτου κι έπειτα έγινε η θραύση τους μέσω κρούσης. Τα δείγματα παρουσιάζουν ικανοποιητική διασπορά, με σποραδικά συσσωματώματα κάτω των 20 μm, τα οποία είναι ελαφρώς αυξημένα για τη σύσταση με 2 wt.%. Φαίνεται πως η μη πολική συμπεριφορά του PLA ευνοεί την αλληλεπίδραση των εγκλεισμάτων με την μήτρα. Η προσθήκη 1 wt.% MWCNTs προκαλεί σημαντική αύξηση στη μέγιστη επιμήκυνση και αντοχή σε εφελκυσμό του PLA (+ 33 και 45% αντίστοιχα) καθώς και μικρή μείωση του μέτρου ελαστικότητας κατά 14%. Αντίστοιχα, η 2 wt.% περιεκτικότητα χαρακτηρίζεται από αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας και στην UTS του PLA (+ 10 και 17% αντίστοιχα), προκαλεί όμως μείωση της μέγιστης επιμήκυνσης κατά 20%, λόγω της αύξησης του αριθμού των συσσωματωμάτων. Τα συσσωματώματα ευθύνονται επίσης και για την αυξημένη διακύμανση των τιμών της UTS και της επιμήκυνσης. Επίσης, η προσθήκη των νανοσωματιδίων φαίνεται να επηρεάζει κυρίως την κινητική της κρυστάλλωσης του PLA και η κορυφή της ψυχρής κρυστάλλωσης αποκτά μεγαλύτερο εύρος, μικρότερο εμβαδόν και μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συνεπώς, οι MWCNTs φαίνεται πως περιορίζουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και μειώνουν ελαφρώς το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης. Παρόλα αυτά, λόγω των υψηλών απαιτήσεων των νανოსύνθετων ως προς τις συνθήκες ανάμιξης, οι οποίες δεν καλύπτονται από συστήματα ενός κοχλίου (απαιτείται σύστημα δύο κοχλίων, όπως ήταν ο εσωτερικός αναμικτήρας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων) δεν έγινε παραγωγή νήματος PLA/MWCNTs.

7.3 Εκτυπωτική συμπεριφορά

Η αξιολόγηση της εκτυπωτικής συμπεριφοράς έγινε με βάση την απόκριση του υλικού στην κατεργασία μέσω FFF, μεταβάλλοντας την θερμοκρασία εκτύπωσης, τη διάμετρο του ακροφυσίου και την ταχύτητα εκτύπωσης και οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή δοκιμίων εφελκυσμού με διαφορετικά ακροφύσια και διαφορετικά CAM λογισμικά, για τον προσδιορισμό της επίδρασης των παραγόντων αυτών στις μηχανικές ιδιότητες του τελικού αντικειμένου. Στον έλεγχο μεταβολής της θερμοκρασίας, για τα δεδομένα χαρακτηριστικά των μεμονωμένων ινών (400 μm πλάτος ίνας και 200 μm ύψος στρώσης, από ακροφύσιο διαμέτρου 400 μm) και τη δεδομένη ταχύτητα εκτύπωσης (30 mm/s), η εξώθηση του υλικού ήταν δυνατή σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε, ενώ για θερμοκρασίες κάτω των 190 $^{\circ}\text{C}$ η αύξηση του ιξώδους του μίγματος προκαλούσε μεγάλη πτώση πίεσης κατά μήκος του ακροφυσίου, προκαλώντας τη φράξη του. Στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας του δοκιμίου, η οποία συμπίπτει με την αρχή του θερμοκρασιακού εύρους που αναφέρεται στην βιβλιογραφία ότι αποικοδομείται η kraft λιγνίνη. Η βέλτιστη θερμοκρασία εκτύπωσης είναι η μέγιστη δυνατή θερμοκρασία στην οποία δεν υπάρχουν εμφανή σημάδια αποικοδόμησης του υλικού, ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός λαίμωσης και ανθεκτικών συγκολλήσεων μεταξύ των ινών, μέσω μη γραμμικών φαινομένων διάχυσης μάζας και θερμότητας. Η θερμοκρασία που επιλέχθηκε με αυτά τα κριτήρια ήταν οι 205 $^{\circ}\text{C}$. Οπτική παρατήρηση των συσσωματώματων της λιγνίνης σε εκτυπωμένο δοκίμιο φανερώνει πως αυτά έχουν ακανόνιστο σχήμα με μικρή τάση προσανατολισμού παράλληλα με τη διεύθυνση εναπόθεσης και ευρεία κατανομή μεγεθών, με κάποια εξ αυτών να ξεπερνούν σε μέγεθος τα 200 μm . Για ονομαστικό πλάτος ίνας 400 μm (και ακροφύσιο ίδιας διαμέτρου) η διασπορά γύρω από τη μέση τιμή ήταν $\pm 46 \mu\text{m}$, κυρίως λόγω αύξησης του πλάτους στα σημεία συγκόλλησης. Λίγες μεμονωμένες περιπτώσεις ύπο- ή υπερεξώθησης παρατηρήθηκαν, λόγω της μικρής ανοχής στη διάμετρο των τμημάτων του νήματος που επιλέχθηκαν. Στη συνέχεια έγινε εξώθηση μεμονωμένων ινών από τρία ακροφύσια διαφορετικής διαμέτρου (200, 300 και 400 μm , ίσα με τις τιμές του ονομαστικού πλάτους ίνας που ρυθμίστηκε στο πρόγραμμα CAM), μήκους 15 cm και κατά παράλληλα με τον X άξονα, από νήμα καθαρού PLA και μίγματος PLA/λιγνίνης 5 %. Παρατηρήθηκε ότι καθώς μειώνεται η διάμετρος του ακροφυσίου και γίνεται συγκρίσιμη του μεγέθους των συσσωματωμάτων της λιγνίνης, αυξάνει η διακύμανση γύρω από τη μέση τιμή, η οποία μειώνεται πριν από τα μεγάλα συσσωματώματα και αυξάνει κατά μήκος τους.

Αυτό είναι αποτέλεσμα της τοπικής αύξησης της πίεσης σε περιοχές που αυξάνει η συγκέντρωση της λιγνίνης, λόγω της αύξησης στο ιξώδες του υλικού. Η δοκιμή έγινε για τρεις ταχύτητες εκτύπωσης (20, 40 και 60 mm/s), οι αντιστοιχούν σε διπλασιασμό και τριπλασιασμό της ογκομετρικής παροχής αντίστοιχα. Η αύξηση της ταχύτητας εκτύπωσης προκάλεσε αύξηση της διακύμανσης και μείωση της μέσης διαμέτρου για τις ίνες PLA/Λιγνίνης, όπως στην περίπτωση του ακροφυσίου με διάμετρο 200 μm , όπου η απόκλιση πριν και κατά μήκος των συσσωματωμάτων μπορεί να φτάσει έως και τα 100 μm . Αντίθετα, οι ίνες καθαρού PLA είχαν πολύ μικρή διακύμανση διαμέτρου ($\pm 7 \mu\text{m}$), ανεξάρτητη του ακροφυσίου και ομαλή επιφάνεια. Η χαμηλότερη ταχύτητα εκτύπωσης (20 mm/s) που εμφάνισε την μικρότερη τυπική απόκλιση για όλα τα ακροφύσια, χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των δοκιμών εφελκυσμού. Η μείωση της διαμέτρου του ακροφυσίου προκαλεί σταδιακή μείωση της μέγιστης επιμήκυνσης, γεγονός που αποδίδεται στη βιβλιογραφία στη αύξηση του προσανατολισμού των πολυμερικών αλυσίδων που προκαλείται από την αύξηση των διατμητικών τάσεων. Η επίδραση του λογισμικού CAM φαίνεται στον **Πίνακα 6.6**, όπου φαίνεται ότι τα δοκίμια μπορεί να εμφανίζουν μέχρι περίπου 10% απόκλιση στο μέτρο ελαστικότητας και στη μέγιστη επιμήκυνση. Η παρατήρηση της θραυσίγενους επιφάνειας φανερώνει τους ιδιαίτερα πολύπλοκους μηχανισμούς θραύσης που οδηγούν στην αστοχία των δοκιμών. Παρατηρείται πως με τις δεδομένες συνθήκες εκτύπωσης επετεύχθη ικανοποιητική συγκόλληση των ινών, οι οποίες συμπεριφέρονται σαν ενιαίο σύνολο, όπως προκύπτει από τη διάδοση ρωγμών στον κύριο όγκο των ινών, διαπερνώντας τις στρώσεις. Στα περισσότερα δοκίμια, η ρωγμάτωση φαίνεται να ξεκινάει από το εξωτερικό κέλυφος του δοκιμίου και ιδιαίτερα από τα σημεία συγκόλλησης μεταξύ περιμέτρου και πλέγματος πλήρωσης. Εν-διαφέρον παρουσιάζει, το ότι το καθαρό PLA φαίνεται να έχει πιο ομαλή επιφάνεια θραύσης και αστοχίες στα σημεία συγκόλλησης κυρίως, ενώ στα δοκίμια της λιγνίνης τα όρια των ινών είναι πιο ακαθόριστα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην θετική επίδραση που έχει η αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας των ινών λόγω της παρουσίας της λιγνίνης, η οποία ευνοεί τον σχηματισμό ανθεκτικότερων συγκολλήσεων.

7.4 Προτάσεις προς διερεύνηση

- Μελέτη της κινητικής της κρυστάλλωσης του PLA υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες και συσχετισμός της με τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της κατασκευής του αντικειμένου μέσω FFF.
- Εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων τροποποίησης της λιγνίνης και του PLA για βελτίωση της μεταξύ τους συμβατότητας.
- Πειραματική και θεωρητική ανάλυση της ρεολογικής συμπεριφοράς του τήγματος στη μέθοδο FFF.
- Σχεδιασμός πειραμάτων (Design of experiment) και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τον προσδιορισμό της επίδρασης των κατασκευαστικών παραμέτρων σε διάφορα ποιοτικά χαρακτηριστικά του αντικειμένου.
- Σχεδιασμός δοκιμών κάμψης και κρούσης με βάση τα υπάρχοντα πρότυπα ASTM και ISO για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων θερμοπλαστικών υλικών και υλικών που έχουν μορφοποιηθεί μέσω FFF.
- Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού κατασκευής με τη μορφή νήματος, μεμονωμένης ίνας και τριδιάστατα εκτυπωμένου δοκιμίου και συσχετισμός με τις παραμέτρους των διεργασιών ανάμιξης και μορφοποίησης.
- Μελέτη εκτυπωτικής συμπεριφοράς νανοσύνθετου υλικού PLA/MWCNTs.

8 Βιβλιογραφία

1. Medical, X. *The world's first 3D printed total jaw reconstruction*. 2011.
2. Pattanayak, D.K., et al., *Bioactive Ti metal analogous to human cancellous bone: Fabrication by selective laser melting and chemical treatments*. *Acta Biomaterialia*, 2011. **7**(3): p. 1398-1406.
3. Kim, J.H., et al., *3D Printing of Reduced Graphene Oxide Nanowires*. *Advanced Materials*, 2015. **27**(1): p. 157-161.
4. Wohlers Associates, I., *Wohlers Report 2016*. 2016.
5. Ltd., A. *Overview over 3D printing technologies*. Available from: <https://www.additively.com/en/learn-about/3d-printing-technologies>.
6. Biron, M., *Chapter 2 - The plastics industry: Economic overview*, in *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*. 2007, Elsevier: Oxford. p. 33-153.
7. Williams, Y.B.a.C.B., *An Exploration Of Binder Jetting Of Copper SFF Symposium Proceedings*.
8. Company, A.P. SPRITAM; Available from: <https://www.spritam.com/#/patient>.
9. Murphy, S.V. and A. Atala, *3D bioprinting of tissues and organs*. *Nat Biotech*, 2014. **32**(8): p. 773-785.
10. Purac, C. *PLA bioplastics: A Significant Contributor To Global Sustainability*. Available from: <http://www.corbion.com/bioplastics>.
11. Shakoor, A. and N.L. Thomas, *Talc as a nucleating agent and reinforcing filler in poly(lactic acid) composites*. *Polymer Engineering & Science*, 2014. **54**(1): p. 64-70.
12. Bauwens, M. *The Political Economy of Peer Production*. Available from: <http://www.ctheory.net/articles.aspx?id=499#bio>.
13. RepRap. *RepRap project*. Available from: <http://reprap.org/>.
14. Diegel, O., *10.02 - Additive Manufacturing: An Overview A2 - Hashmi, Saleem*, in *Comprehensive Materials Processing*, G.F. Batalha, C.J.V. Tyne, and B. Yilbas, Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 3-18.
15. 52900:2015, I.A., *Additive manufacturing -- General principles -- Terminology*. 2015.
16. Wong, K.V. and A. Hernandez, *A Review of Additive Manufacturing*. *ISRN Mechanical Engineering*, 2012. **2012**: p. 10.
17. Gibson, I., W.D. Rosen, and B. Stucker, *Introduction and Basic Principles*, in *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. 2010, Springer US: Boston, MA. p. 20-35.
18. Gibson, I., W.D. Rosen, and B. Stucker, *Direct Write Technologies*, in *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. 2010, Springer US: Boston, MA. p. 275-298.
19. Lewis, J.A., *Direct Ink Writing of 3D Functional Materials*. *Advanced Functional Materials*, 2006. **16**(17): p. 2193-2204.

20. Salonitis, K., *10.03 - Stereolithography A2 - Hashmi, Saleem*, in *Comprehensive Materials Processing*, G.F. Batalha, C.J.V. Tyne, and B. Yilbas, Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 19-67.
21. Bikas, H., P. Stavropoulos, and G. Chryssolouris, *Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015. **83**(1-4): p. 389-405.
22. Newman, S. and T.S. Godfrey, *Uv-curable compositions comprising an acyl phosphine oxide and an optical brightener*. 1997, Google Patents.
23. Autodesk. *Autodesk Standard Clear Resin is now Open Source*. Available from: <http://learn.ember.autodesk.com/blog/open-source-resin>.
24. Eckel, Z.C., et al., *Additive manufacturing of polymer-derived ceramics*. Science, 2016. **351**(6268): p. 58-62.
25. Jacobs, P.F., *Rapid Prototyping and Manufacturing: Fundamentals of StereoLithography*. 1993: McGraw-Hill, Inc.
26. Ovsianikov, A., et al., *Ultra-Low Shrinkage Hybrid Photosensitive Material for Two-Photon Polymerization Microfabrication*. ACS Nano, 2008. **2**(11): p. 2257-2262.
27. Kumar, S., *10.05 - Selective Laser Sintering/Melting A2 - Hashmi, Saleem*, in *Comprehensive Materials Processing*, G.F. Batalha, C.J.V. Tyne, and B. Yilbas, Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 93-134.
28. Sames, W.J., et al., *The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing*. International Materials Reviews, 2016. **61**(5): p. 315-360.
29. Shishkovsky, I. and V. Saphronov, *Peculiarities of selective laser melting process for permalloy powder*. Materials Letters, 2016. **171**: p. 208-211.
30. Seabra, M., et al., *Selective laser melting (SLM) and topology optimization for lighter aerospace components*. Procedia Structural Integrity, 2016. **1**: p. 289-296.
31. Han, Q., R. Setchi, and S.L. Evans, *Characterisation and milling time optimisation of nanocrystalline aluminium powder for selective laser melting*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016: p. 1-10.
32. Kruth, J.P., et al., *Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting*. Rapid Prototyping Journal, 2005. **11**(1): p. 26-36.
33. Das, S., *On Some Physical Aspects of Process Control in Direct Selective Laser Sintering of Metals / Part I*. Department of Mechanical Engineering University of Michigan.
34. Dimitrov, D., et al., *10.08 - Three Dimensional Printing A2 - Hashmi, Saleem*, in *Comprehensive Materials Processing*, G.F. Batalha, C.J.V. Tyne, and B. Yilbas, Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 217-250.
35. packard, h. *HP Jet Fusion 3D Printing Solution* Available from: https://h20435.www2.hp.com/hpg/attachments/hpg/TheShapesOfThingsToCome3DPrinting/22/1/How_HP_Jet_Fusion_3D_Printing_Solution_Works.pdf.
36. Yun Bai, G.W., Christopher B. Williams *Effect of Bimodal Powder Mixture on Powder Packing Density and Sintered Density in Binder Jetting of Metals* SFF Symposium Proceedings.

37. Elliott, A., et al., *Infiltration of Nanoparticles into Porous Binder Jet Printed Parts*. American Journal of Engineering and Applied Sciences, 2016. **9**(1): p. 128-133.
38. Masood, S.H., *10.01 - Introduction to Advances in Additive Manufacturing and Tooling A2 - Hashmi, Saleem*, in *Comprehensive Materials Processing*, G.F. Batalha, C.J.V. Tyne, and B. Yilbas, Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 1-2.
39. Gibson, I., W.D. Rosen, and B. Stucker, *Photopolymerization Processes*, in *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. 2010, Springer US: Boston, MA. p. 78-119.
40. Gao, W., et al., *The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering*. Computer-Aided Design, 2015. **69**: p. 65-89.
41. Wong, K.V. and A. Hernandez, *A Review of Additive Manufacturing*. ISRN Mechanical Engineering, 2012. **2012**: p. 1-10.
42. Kieback, B., A. Neubrand, and H. Riedel, *Processing techniques for functionally graded materials*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **362**(1–2): p. 81-106.
43. Starly, B. and R. Shirwaiker, *Chapter 3 - 3D Bioprinting Techniques*, in *3D Bioprinting and Nanotechnology in Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. 2015, Academic Press. p. 57-77.
44. Min, L.J., et al., *Chapter 6 - Biomaterials for Bioprinting*, in *3D Bioprinting and Nanotechnology in Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. 2015, Academic Press. p. 129-148.
45. Hinton, T.J., et al., *Three-dimensional printing of complex biological structures by freeform reversible embedding of suspended hydrogels*. Sci Adv, 2015. **1**(9): p. e1500758.
46. Kang, H.-W., et al., *A 3D bioprinting system to produce human-scale tissue constructs with structural integrity*. Nat Biotech, 2016. **34**(3): p. 312-319.
47. F42.04, A.S.I.A.D.b.S., *Standard Specification for Additive Manufacturing File Format (AMF) Version 1.2*. 2016.
48. Limited, A.W.E.F.R.i.c.w.D.T.T., *The Future of Manufacturing: Opportunities to drive economic growth*. 2012.
49. Manufacturing), S.S.A.f.S.i.A., *Additive Manufacturing: SASAM Standardisation Roadmap*. 2015.
50. Manufacturing, R.f.t.E.W.o.A. *Additive Manufacturing in FP7 and Horizon 2020*. 2014; Available from: <http://www.rm-platform.com/linkdoc/EC%20AM%20Workshop%20Report%202014.pdf>.
51. Publishing, S. *Polymer Materials: 3D Printing Opportunities - 2015*. 2015; Available from: <https://www.smartechpublishing.com/>.
52. Prof. Dr.-Ing. Jürgen Gausemeier, N.E., Marina Wall, *Thinking ahead the Future of Additive Manufacturing – Innovation Roadmapping of Required Advancements*. Heinz Nixdorf Institute, University of Paderborn, 2013.
53. Hod Lipson, M.K., *Fabricated: The New World of 3D Printing*. 2013.

54. Van-Thao Le, H.P., Guillaume Mandil, *Using additive and subtractive manufacturing technologies in a new remanufacturing strategy to produce new parts from End-of-Life parts*. 22ème Congrès Français de Mécanique 2015.
55. N. Turner, B., R. Strong, and S. A. Gold, *A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling*. Rapid Prototyping Journal, 2014. **20**(3): p. 192-204.
56. Παπαδοπουλου, Ε., *Ηλεκτρομηχανικά Συστήματα Μετατροπής Ενέργειας*. Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα ΜΜ ΕΜΠ.
57. Φιορέτος, Σ.Σ., *Έλεγχος ανοικτού βρόχου βηματικού κινητήρα μέσω του μικροελεγκτή Arduino*. Διπλωματική Εργασία, Τμήμα ΗΜΜΥ Ε.Μ.Π., 2015.
58. Walter, M., *Monoextrusion Dies for Thermoplastics*, in *Extrusion Dies for Plastics and Rubber*. 2003, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. p. 141-235.
59. Bellini, A. and S. Güçeri, *Mechanical characterization of parts fabricated using fused deposition modeling*. Rapid Prototyping Journal, 2003. **9**(4): p. 252-264.
60. Ταραντίλη, Π., *Σημειώσεις μαθήματος: Δυναμικές μηχανικές ιδιότητες υλικών-Ρεολογία*. Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα ΧΜ ΕΜΠ.
61. Walter, M., *Extrusion Dies*, in *Extrusion Dies for Plastics and Rubber*. 2003, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. p. 1-12.
62. Venkataraman, N., et al., *Feedstock material property – process relationships in fused deposition of ceramics (FDC)*. Rapid Prototyping Journal, 2000. **6**(4): p. 244-253.
63. RepRap. *List of electronics*. Available from: http://reprap.org/wiki/List_of_electronics.
64. TinyG. *Jerk Controlled Motion Explained*. Available from: <https://github.com/synthetos/TinyG/wiki/Jerk-Controlled-Motion-Explained>.
65. USA, F.I., *Formlabs Design Guide*. 2015.
66. Μπιλάλης, Ν., *Διδακτικές σημειώσεις: Μελέτη και Σχεδίαση με χρήση Η/Υ (CAD)*. ΤΕΙ Κρήτης.
67. Βαρύτης, Ε.Δ., *Μορφοποίηση πιστών αντιγράφων αρχαίων αντικειμένων με εφαρμογή μεθόδων αντίστροφης μηχανολογίας και ταχείας πρωτοτυποποίησης*. Διδακτορική Διατριβή, (Τμήμα ΜΜ ΑΠΘ).
68. Ahn, S.H., et al., *Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS*. Rapid Prototyping Journal, 2002. **8**(4): p. 248-257.
69. Rodríguez, J.F., J.P. Thomas, and J.E. Renaud, *Mechanical behavior of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) fused deposition materials. Experimental investigation*. Rapid Prototyping Journal, 2001. **7**(3): p. 148-158.
70. Gurralla, P.K. and S.P. Regalla, *DOE Based Parametric Study of Volumetric Change of FDM Parts*. Procedia Materials Science, 2014. **6**: p. 354-360.
71. Olagoke Olabisi, K.A., *Handbook of Thermoplastics, Second Edition*. 2015: CRC Press
72. Biron, M., *2 - The Plastics Industry: Economic Overview*, in *Thermoplastics and Thermoplastic Composites (Second Edition)*. 2013, William Andrew Publishing. p. 31-131.

73. Biron, M., *Chapter 4 - Detailed accounts of thermoplastic resins*, in *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*. 2007, Elsevier: Oxford. p. 217-714.
74. Amass, W., A. Amass, and B. Tighe, *A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies*. *Polymer International*, 1998. **47**(2): p. 89-144.
75. Pilla, S., *Engineering Applications of Bioplastics and Biocomposites — An Overview*, in *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*. 2011, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-15.
76. Ludmila Novakova-Marcincinova, I.K., *Basic and Advanced Materials for Fused Deposition Modeling Rapid Prototyping Technology* *Journal of Manufacturing and Industrial Engineering*, 2012.
77. Azimi, P., et al., *Emissions of Ultrafine Particles and Volatile Organic Compounds from Commercially Available Desktop Three-Dimensional Printers with Multiple Filaments*. *Environmental Science & Technology*, 2016. **50**(3): p. 1260-1268.
78. Singh, R., S. Singh, and K. Mankotia, *Development of ABS based wire as feedstock filament of FDM for industrial applications*. *Rapid Prototyping Journal*, 2016. **22**(2): p. 300-310.
79. Moylan, S., et al., *An Additive Manufacturing Test Artifact*. *J Res Natl Inst Stand Technol*, 2014. **119**: p. 429-59.
80. Sin, L.T., A.R. Rahmat, and W.A.W.A. Rahman, *1 - Overview of Poly(lactic Acid)*, in *Poly(lactic Acid)*. 2013, William Andrew Publishing: Oxford. p. 1-70.
81. Jamshidian, M., et al., *Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2010. **9**(5): p. 552-571.
82. Sin, L.T., A.R. Rahmat, and W.A.W.A. Rahman, *2 - Synthesis and Production of Poly(lactic Acid)*, in *Poly(lactic Acid)*. 2013, William Andrew Publishing: Oxford. p. 71-107.
83. Mekonnen, T., et al., *Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. **1**(43): p. 13379.
84. Sin, L.T., A.R. Rahmat, and W.A.W.A. Rahman, *7 - Degradation and Stability of Poly(lactic Acid)*, in *Poly(lactic Acid)*. 2013, William Andrew Publishing: Oxford. p. 247-299.
85. Tsuji, H., *Poly(Lactic Acid)*. 2013: p. 171-239.
86. Baiardo, M., et al., *Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **90**(7): p. 1731-1738.
87. Sin, L.T., A.R. Rahmat, and W.A.W.A. Rahman, *5 - Mechanical Properties of Poly(lactic Acid)*, in *Poly(lactic Acid)*. 2013, William Andrew Publishing: Oxford. p. 177-219.
88. Auras, R., B. Harte, and S. Selke, *An overview of polylactides as packaging materials*. *Macromol Biosci*, 2004. **4**(9): p. 835-64.

89. Rasal, R.M., A.V. Janorkar, and D.E. Hirt, *Poly(lactic acid) modifications*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(3): p. 338-356.
90. Madhavan Nampoothiri, K., N.R. Nair, and R.P. John, *An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*. Bioresource Technology, 2010. **101**(22): p. 8493-8501.
91. Dell'Erba, R., et al., *Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends*. Polymer, 2001. **42**(18): p. 7831-7840.
92. Imre, B. and B. Pukánszky, *Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends*. European Polymer Journal, 2013. **49**(6): p. 1215-1233.
93. LLC, N. *Technology Focus Report: Blends of PLA with Other Thermoplastics*. 2007; Available from:
http://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Properties_Documents/PropertiesDocument_Blends-of-Ingeo-with-other-thermoplastics_pdf.pdf?la=en.
94. Chieng, B.W., et al., *Plasticized poly(lactic acid) with low molecular weight poly(ethylene glycol): Mechanical, thermal, and morphology properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **130**(6): p. 4576-4580.
95. Rhim, J.-W., S.-I. Hong, and C.-S. Ha, *Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films*. LWT - Food Science and Technology, 2009. **42**(2): p. 612-617.
96. Murariu, M. and P. Dubois, *PLA composites: From production to properties*. Advanced Drug Delivery Reviews.
97. Haghdan, S., S. Renneckar, and G.D. Smith, *1 - Sources of Lignin*, in *Lignin in Polymer Composites*. 2016, William Andrew Publishing. p. 1-11.
98. Calvo-Flores, F.G., et al., *Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials: Chemistry, Technology and Applications*. 2015.
99. Gellerstedt, G., *Softwood kraft lignin: Raw material for the future*. Industrial Crops and Products, 2015. **77**: p. 845-854.
100. Naegele, H., et al., *13 - Applications of Lignin Materials and Their Composites (Lignin Applications in Various Industrial Sectors, Future Trends of Lignin and Their Composites)*, in *Lignin in Polymer Composites*. 2016, William Andrew Publishing. p. 233-244.
101. Φιλίππου, Ι., *Χημεία και Χημικά Προϊόντα Ξύλου*. Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος.
102. Chung, H. and N.R. Washburn, *2 - Extraction and Types of Lignin*, in *Lignin in Polymer Composites*. 2016, William Andrew Publishing. p. 13-25.
103. Schué, F., *Biopolymers from renewable resources*. Edited by D L Kaplan Springer-Verlag, Heidelberg, 1998. pp 417, Price DM278.00 ISBN 3-540-63567-X. Polymer International, 2000. **49**(5): p. 472-473.
104. Duval, A., et al., *Solvent screening for the fractionation of industrial kraft lignin*. Holzforschung, 2015. **0**(0).

105. Wang, K., F. Xu, and R. Sun, *Molecular characteristics of Kraft-AQ pulping lignin fractionated by sequential organic solvent extraction*. *Int J Mol Sci*, 2010. **11**(8): p. 2988-3001.
106. Schorr, D., P.N. Diouf, and T. Stevanovic, *Evaluation of industrial lignins for biocomposites production*. *Industrial Crops and Products*, 2014. **52**: p. 65-73.
107. Pouteau, C., et al., *Lignin-polymer blends: evaluation of compatibility by image analysis*. *Comptes Rendus Biologies*, 2004. **327**(9-10): p. 935-943.
108. Dehne, L., et al., *Influence of lignin source and esterification on properties of lignin-polyethylene blends*. *Industrial Crops and Products*, 2016. **86**: p. 320-328.
109. Soulis, S., *Strategies towards Novel Carbon Fiber Precursors: the Research Results on the Synthesis of PAN Copolymers via AGET ATRP and on Lignin as a Precursor*. *NanoWorld Journal*, 2015. **1**(3).
110. Faruk, O., et al., *6 - Lignin Reinforcement in Thermoplastic Composites*, in *Lignin in Polymer Composites*. 2016, William Andrew Publishing. p. 95-118.
111. Al Mamun, A., et al., *8 - Lignin Reinforcement in Bioplastic Composites*, in *Lignin in Polymer Composites*. 2016, William Andrew Publishing. p. 153-165.
112. Granda, L.A., et al., *Towards a good interphase between bleached kraft softwood fibers and poly(lactic) acid*. *Composites Part B: Engineering*, 2016. **99**: p. 514-520.
113. Wang, S., et al., *Low cost carbon fibers from bio-renewable Lignin/Poly(lactic acid) (PLA) blends*. *Composites Science and Technology*, 2015. **119**: p. 20-25.
114. Chung, Y.-L., et al., *A Renewable Lignin-Lactide Copolymer and Application in Biobased Composites*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013. **1**(10): p. 1231-1238.
115. Kumar Singla, R., S.N. Maiti, and A.K. Ghosh, *Crystallization, Morphological, and Mechanical Response of Poly(Lactic Acid)/Lignin-Based Biodegradable Composites*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016. **55**(5): p. 475-485.
116. Yang, W., et al., *Effect of processing conditions and lignin content on thermal, mechanical and degradative behavior of lignin nanoparticles/poly(lactic acid) bionanocomposites prepared by melt extrusion and solvent casting*. *European Polymer Journal*, 2015. **71**: p. 126-139.
117. Ma, P.-C., et al., *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010. **41**(10): p. 1345-1367.
118. Sathyanarayana, S. and C. Hübner, *Thermoplastic Nanocomposites with Carbon Nanotubes*. 2013: p. 19-60.
119. Huang, Y.Y. and E.M. Terentjev, *Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties*. *Polymers*, 2012. **4**(4): p. 275-295.
120. Liu, C.-X. and J.-W. Choi, *Improved Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers at High Concentrations*. *Nanomaterials*, 2012. **2**(4): p. 329-347.
121. Huang, Y.Y., S.V. Ahir, and E.M. Terentjev, *Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix*. *Physical Review B*, 2006. **73**(12): p. 125422.

122. Chen, C., et al., *Unexpected observation of highly thermostable transcrystallinity of poly(lactic acid) induced by aligned carbon nanotubes*. European Polymer Journal, 2015. **63**: p. 177-185.
123. Pinto, V.C., et al., *Dispersion and failure analysis of PLA, PLA/GNP and PLA/CNT-COOH biodegradable nanocomposites by SEM and DIC inspection*. Engineering Failure Analysis.
124. Mai, F., et al., *Poly(lactic acid)/carbon nanotube nanocomposites with integrated degradation sensing*. Polymer, 2013. **54**(25): p. 6818-6823.
125. Eric Devaux, C.A., Christine Campagne, Maryline Rochery *PLA/Carbon Nanotubes Multifilament Yarns for Relative Humidity Textile Sensor* Journal of Engineered Fibers and Fabrics 2011. **6**(3).
126. Alexandre Ferreira, F.F., M. Conceição Paiva *Textile Sensor Applications with Composite Monofilaments of Polymer / Carbon Nanotubes*. Advances in Science and Technology 2012 **80**.

Παράρτημα Α: Παρασκευή Masterbatch PLA/MWCNTs με τη μέθοδο ανάμιξης διαλύματος

Πριν την παρασκευή των νανოსύνθετων PLA/MWCNTs μέσω ανάμιξης τήγματος στον εσωτερικό αναμικτήρα, έπρεπε να εξασφαλιστεί η διάσπαση των συσσωματωμάτων των CNTs και η ομοιόμορφη διασπορά τους στην πολυμερική μήτρα. Συνεπώς προηγήθηκε ένα προπαρασκευαστικό στάδιο δημιουργίας masterbatch PLA/MWCNTs, το οποίο αραιώθηκε εκ των υστέρων στον εσωτερικό αναμικτήρα. Ο διαλύτης που επιλέχθηκε ήταν το διχλωρομεθάνιο (DCM), στο οποίο μπορεί να γίνει η γρήγορη διάλυση του PLA, ενώ είναι ο λιγότερος τοξικός από τους απλούς χλωροϋδρογονάνθρακες, με μεγάλη πτητικότητα που διευκολύνει την απομάκρυνσή του από το νανosύνθετο. Μελετήθηκαν δύο είδη εμπορικών CNTs ως προς τη δυνατότητα σχηματισμού ευσταθούς αιωρήματος κατόπιν ανάμιξης με υπερήχους. Όπως φαίνεται από την **Εικόνα 5.3**, οι τροποποιημένοι νανosωλήνες παρουσίασαν άμεση καθίζηση αμέσως μετά την ολοκλήρωση της ανάδευσης, εν αντιθέσει με τους ατροποποίητους νανosωλήνες, που διατήρησαν την ευστάθειά τους για χρονικό διάστημα άνω των 2 εβδομάδων, παρά την εξαέρωση ενός μικρού ποσοστού του διαλύτη. Η δημιουργία ευσταθούς αιωρήματος σε έναν καλό διαλύτη του PLA, πέραν από τη διευκόλυνση της ανάμιξης, αποτελεί καλή ένδειξη των διαμοριακών δυνάμεων που αναμένεται να εμφανιστούν μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των εγκλεισμάτων, καθώς οι παράμετροι διαλυτότητας κατά Hildebrand των συστατικών έχουν κοντινές τιμές.

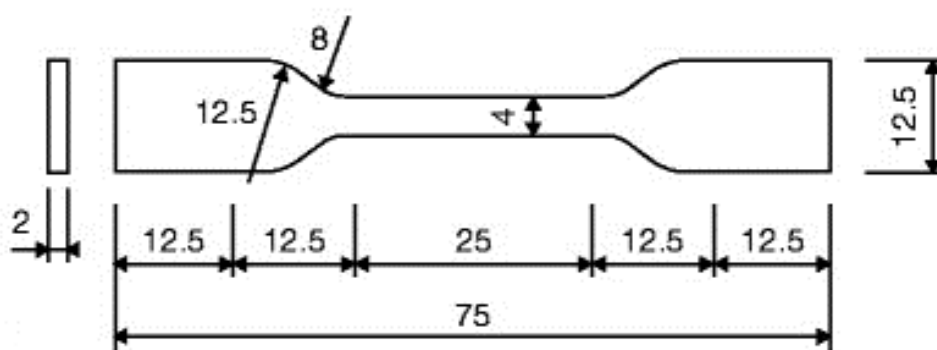


Για την παρασκευή του masterbatch έγινε διάλυση 10 g PLA (Ingeo 2003D) σε 250 ml DCM μέσω μαγνητικής ανάδευσης στα 2000 rpm σε θερμοκρασία 30 °C. Παράλληλα,

δημιουργήθηκε αιώρημα p-MWCNTs συγκέντρωσης 2 mg/ml στις ίδιες συνθήκες ηχοβόλησης για 1 ώρα και προστέθηκε στο διάλυμα του πολυμερούς υπό ανάδευση. Η μαγνητική ανάδευση του διαλύματος, σε συνδυασμό με θέρμανση στους 40 °C για την γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη συνεχίστηκε για 2 ώρες και αντικαταστάθηκε με μηχανική ανάδευση (περιστρεφόμενη προπέλα) όταν αυξήθηκε το ιξώδες του διαλύματος. Μετά τη σταθεροποίηση, το τελικό υλικό τοποθετήθηκε σε πλυντρίδα αερίου για 48 ώρες. Με τον τρόπο αυτό παράχθηκαν νανοσύνθετα 10g με 4 και 8 wt.% περιεκτικότητα σε CNTs. Στη συνέχεια, τα masterbatches κατατεμαχίστηκαν και αραιώθηκαν με την προσθήκη 30 g PLA, μέσω ανάμιξης τήγματος στον εσωτερικό αναμικτήρα.

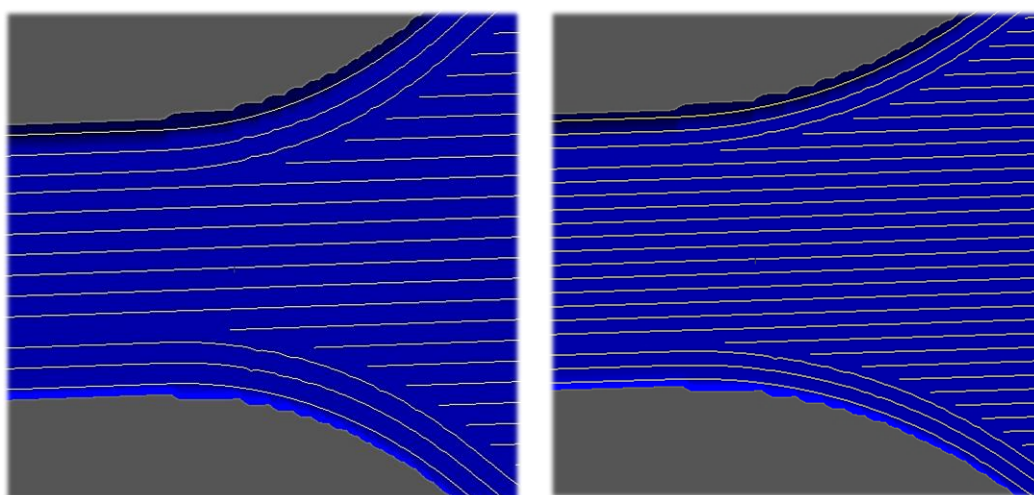
Παράρτημα Β: Σχεδιασμός και κατασκευή δοκιμών εφελκυσμού

Όπως αναφέρθηκε, η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των FFF δομών έγινε μέσω σχεδιασμού και κατασκευής δοκιμών εφελκυσμού και δοκιμής τους κάτω από τις ίδιες συνθήκες, με ίδιο ρυθμό παραμόρφωσης με εκείνων των δοκιμών του bulk υλικού. Όσον αφορά το σχήμα του δοκιμίου, αρχικά επιλέχθηκε το δοκίμιο που περιγράφεται από το ISO 527-2, που φαίνεται στο σχήμα:

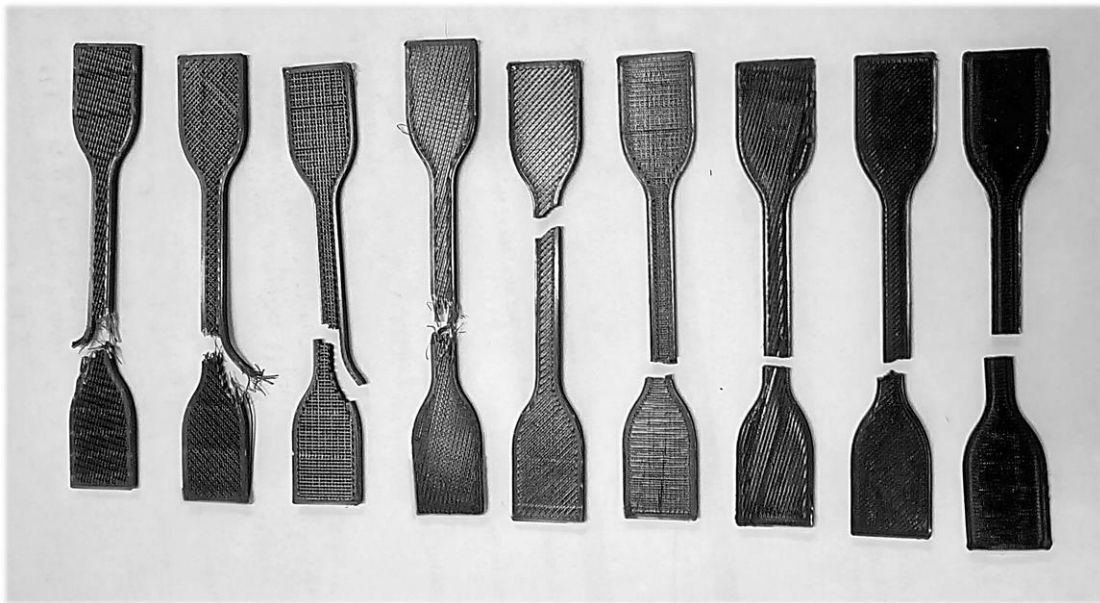


καθώς το σχήμα και οι διαστάσεις του ήταν κοντινές με εκείνες των δοκιμίου εφελκυσμού που αποκόπηκαν από τις πλάκες του bulk υλικού, ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ των δύο. Τα δοκίμια κατασκευάστηκαν αρχικά από εμπορικό νήμα PLA (Formfutura EasyFil™ PLA black). Η στρατηγική κατασκευής που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει την δημιουργία τριών συνεχών περιγραμμάτων για το εξωτερικό κέλυφος,

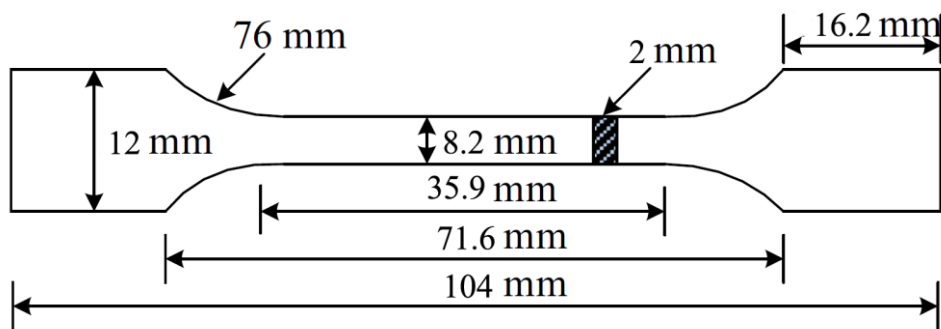
και πλήρωση του εσωτερικού χώρου με rectilinear πλέγμα. Δοκιμάστηκαν τρεις προσανατολισμοί και τρία ποσοστά πλήρωσης των δοκιμίων με 300 μm πλάτος ίνας και η κατασκευή έγινε με το ακροφύσιο των 300 μm. Το μικρό πλάτος της επιμήκους περιοχής, συγκριτικά με το πλάτος των πεπλατυσμένων άκρων του δοκιμίου εισήγαγε σημαντικό σφάλμα στο στάδιο της επιλογής παραμέτρων τροχιάς στο CAM λογισμικό, καθώς οι προσομοιώσεις της τροχιάς της κεφαλής που υπολογιζόντουσαν για πλάτος ίνας 200 και 300 μm δεν χαρακτηρίζονταν από συμμετρική τοποθέτηση των ινών στην επιμήκη περιοχή.



Όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα, όλα τα δοκίμια αστόχησαν στην άκρη της επιμήκους περιοχής, κοντά στα σημεία επαφής με τις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού, αστοχία που σχετίζεται με την παρουσία έκκεντρων φορτίων και δε μπορεί να ληφθεί υπόψη ως μέτρηση. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα δοκίμια που εμφάνισαν αστοχία που να μπορεί να συγκριθεί με το συμπαγές υλικό ήταν τα δοκίμια με 100% ποσοστό πλήρωσης και ορθοκανονική διευθέτηση των ινών των διαδοχικών στρώσεων, ενώ μείωση του infill % και αλλαγή του προσανατολισμού των ινών οδηγούσε σε σταδιακή θραύση ή πλάγια θραύση, αυξάνοντας τη συνεισφορά των μεμονωμένων ινών της FFF δομής.

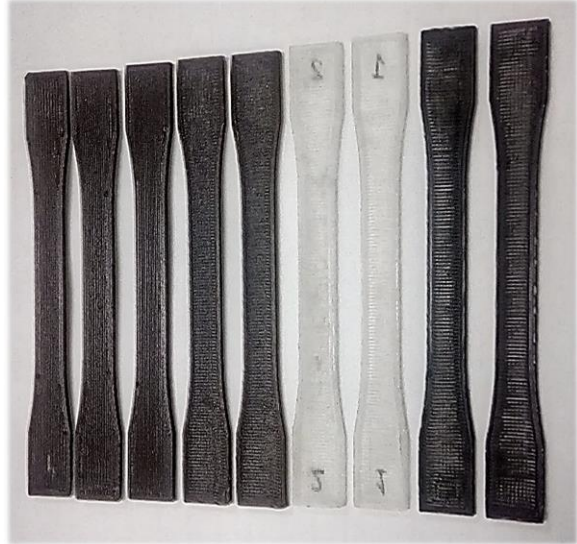


Συνεπώς κρίθηκε αναγκαία η επιλογή ενός δοκιμίου με μεγαλύτερο πλάτος πεπλατυσμένης περιοχής και ομαλότερη μετάβαση από τη μία περιοχή στην άλλη, ώστε να μην είναι έντονη η επιρροή των παραμέτρων τροχιάς του CAM λογισμικού. Επιλέχθηκε το σχήμα που περιγράφεται από το πρότυπο ASTM D638 Type I, το οποίο σμικρύνθηκε ομοιόμορφα ώστε να μπορεί να δοκιμαστεί με την ίδια κεφαλή εφελκυσμού και με τον ίδιο ρυθμό παραμόρφωσης με εκείνους του bulk υλικού, καθώς και για να αποφευχθούν τα άκρα της πλατφόρμας εκτύπωσης όπου η απόδοση του συστήματος τριδιάστατης εκτύπωσης είναι μειωμένη.

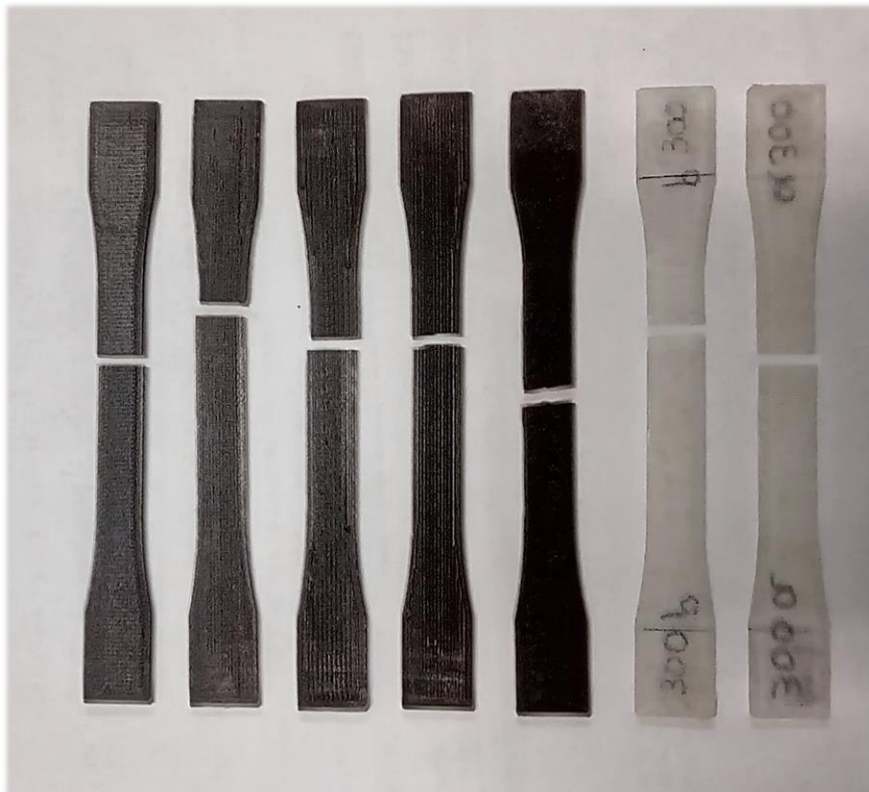


Παράλληλα, για ενίσχυση των συγκολλήσεων μεταξύ του εξωτερικού κελύφους και του πλέγματος πλήρωσης, αυξήθηκε η τιμή της παραμέτρου που ορίζει την αλληλοεπικάλυψη των ινών (infill offset στο Voxelizer, infill/perimeters overlap στο Slic3r).

Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν με το σχήμα αυτό εμφάνισαν σημαντικά λιγότερες περιπτώσεις αστοχίας στα άκρα της επιμήκους περιοχής. Για να μπορέσει να γίνει σύγκριση με το συμπαγές υλικό, η ονομαστική πυκνότητα του πλέγματος πλήρωσης ορίστηκε ως 100% και οι γωνία μεταξύ των ινών διαδοχικών στρώσεων ορίστηκε 90°. Μερικά από τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν και η αστοχία τους φαίνονται στις εικόνες.



Μετά την κατασκευή τους, οι διαστάσεις των δοκιμίων μετρήθηκαν με ψηφιακό παχύμετρο ακριβείας και οι μέσοι όροι των διαστάσεων της επιμήκους περιοχής χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των τάσεων και των παραμορφώσεων.



Λίστα Πινάκων

- **Πίνακας 1.1:** Σύγκριση μεταξύ εμπορικά διαθέσιμων συστημάτων ΠΚ που προορίζονται για βιομηχανική παραγωγή μικρών παρτίδων προϊόντων.....28
- **Πίνακας 1.2:** Ανάλυση SWOT (Strengths, Weaknesses, Opportunities, Threats) της αξιοποίησης των τεχνολογιών προσθετικής κατασκευής στην Ευρώπη.....33
- **Πίνακας 2.1:** Ενδεικτικές διαστάσεις για την επιτυχή κατασκευή διάφορων γεωμετρικών χαρακτηριστικών με τη μέθοδο FFF.57
- **Πίνακας 2.2:** Εντολές G κώδικα για την ψηφιακή καθοδήγηση του 3D printer .65
- **Πίνακας 3.1:** Εμπορικά διαθέσιμα θερμοπλαστικά υλικά σε μορφή νήματος75
- **Πίνακας 4.1:** Φυσικές ιδιότητες διαφόρων τύπων PLLA.....94
- **Πίνακας 4.2:** Ιδιότητες φραγμού PLLA με μικρά ποσοστά D-εναντιομερούς σε άζωτο, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο96
- **Πίνακας 4.3:** Επίδραση διάφορων πλαστικοποιητών στο PLA.....99
- **Πίνακας 5.1:** Τεχνικά χαρακτηριστικά πρώτων υλών109
- **Πίνακας 5.2:** Περιεκτικότητες μιγμάτων PLA/Λιγνίνης.....110
- **Πίνακας 5.3:** Παράμετροι κατασκευής δοκιμίων εφελκυσμού με τη μέθοδο FFF121
- **Πίνακας 6.1:** Μηχανικές ιδιότητες μιγμάτων PLA/Λιγνίνης126
- **Πίνακας 6.2:** Παράμετροι θερμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων PLA/Λιγνίνης.....129
- **Πίνακας 6.3:** Μηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων PLA/p-MWCNTs132
- **Πίνακας 6.4:** Παράμετροι θερμικής συμπεριφοράς νανοσύνθετων PLA/MWCNTs 1 wt.%.....133
- **Πίνακας 6.5:** Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων PLA/Λιγνίνης που κατασκευάστηκαν με ακροφύσια διαφορετικής διαμέτρου139
- **Πίνακας 6.6:** Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων PLA/Λιγνίνης που κατασκευάστηκαν με διαφορετικό CAM λογισμικό139
- **Πίνακας 6.7:** Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων μεταξύ δοκιμίων PLA και PLA/Λιγνίνης με τις ίδιες κατασκευαστικές παραμέτρους.....139

Λίστα Εικόνων

- **Εικόνα 1.1:** Direct Ink Writting σε τρεις διαστάσεις.....6
- **Εικόνα 1.2:** Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μικροδομής που κατασκευάστηκε μέσω πολυμερισμού διφωτονικής απορρόφησης (2PP)..... 10
- **Εικόνα 1.3:** Συνεργασία της ευρωπαϊκής βιομηχανίας κατασκευής αεροσκαφών με τη γερμανική εταιρία προσθετικής κατασκευής EOS..... 13
- **Εικόνα 1.4:** Αριστερά: Πορώδεις δομές τιτανίου, οι οποίες κατασκευάστηκαν με την μέθοδο SLM. Δεξιά: Αντικατάσταση κάτω γνάθου με μόσχευμα τιτανίου .. 14
- **Εικόνα 1.5:** Τριδιάστατη εκτύπωση φαρμακευτικών δισκίων ταχείας αποσάθρωσης με τη μέθοδο Binder Jetting 17
- **Εικόνα 1.6:** Εικόνα SEM του διασυνδεδεμένου δικτύου κόκκων χαλκού (μέσου μεγέθους 15 μm) 18
- **Εικόνα 1.7:** Continuous inkjet (δεξιά) και drop on demand inkjet (αριστερά) 19
- **Εικόνα 1.8:** Μοντέλα χύτευσης ακριβείας από κηρώδες υλικό, που παρήχθησαν με τη μέθοδο MJ 21
- **Εικόνα 1.9:** Τριδιάστατα εκτυπωμένα οπτικά εξαρτήματα υψηλής διαφάνειας από την εταιρία Luxexcel. 22
- **Εικόνα 2.1:** Παράδειγμα μεταλλικού πλαισίου με κλειστό θάλαμο εκτύπωσης (Zmorph 2.0S)..... 36
- **Εικόνα 2.2:** (a) Γραμμική κίνηση της κεφαλής εκτύπωσης κατά μήκος του X άξονα. (b) Γραμμική κίνηση της πλατφόρμας εκτύπωσης κατά μήκος του Y άξονα..... 38
- **Εικόνα 2.3:** Δεξιά πρισματική άρθρωση μεταξύ X και Z άξονα και σύστημα γραμμικής οδήγησης Z άξονα με κινούμενο κοχλία 39
- **Εικόνα 2.4:** Υβριδικός βηματικός κινητήρας 200 βημάτων NEMA 17, μέγιστης στατικής ροπής 45Ncm..... 40
- **Εικόνα 2.5:** Αριστερά: Κοχλίας σύνδεσης της πλατφόρμας εκτύπωσης στο εργαλειοφορείο. Δεξιά: Κοχλίας ενεργοποίησης του τερματικού διακόπτη του Z άξονα. 43
- **Εικόνα 2.6:** Τριδιάστατα εκτυπωμένα δοκίμια με τη μέθοδο FFF και διαφορετικές ταχύτητες εκτύπωσης..... 56
- **Εικόνα 2.7:** Απομάκρυνση υποστηρικτικών δομών FFF. 66
- **Εικόνα 2.8:** Αντικείμενο πριν και μετά την επιφανειακή κατεργασία 67

- Εικόνα 3.1: Χρήση αγώγιμου νήματος PLA/γραφενίου.....	76
- Εικόνα 3.2: Γραμμή παραγωγής θερμοπλαστικού νήματος και καλωδίων (επάνω) και σύστημα εξώθησης μικρής κλίμακας (κάτω).	80
- Εικόνα 4.1: Μίγματα PLA/Λιγνίνης 1 και 5 wt. %, όπου στα d,e έχει γίνει προσθήκη συμβατοποιητή Lignin-g-PLA	104
- Εικόνα 5.1: Εικόνες SEM της kraft λιγνίνης (Indulin AT), (a) ×800 και (b) ×1.600 μεγέθυνση.....	108
- Εικόνα 5.2: Καλούπι αλουμινίου για την παρασκευή επίπεδων πλακών διαστάσεων 150x60x1 mm.....	111
- Εικόνα 5.3: Σταθερότητα αιωρήματος COOH-MWCNTs (στα αριστερά) και p-MWCNTs (στα δεξιά) σε DCM.....	112
- Εικόνα 5.4: Δοκίμια οπτικής παρατήρησης.....	113
- Εικόνα 5.5: Εργαλείο απότμησης δοκιμίων εφελκυσμού.....	114
- Εικόνα 5.6: Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν από τα τριδιάστατα μοντέλα του σχήματος 5.3.....	119
- Εικόνα 6.1: Επίδραση της θερμοκρασίας του θαλάμου στην τραχύτητα της επιφάνειας.....	134
- Εικόνα 6.2: Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας (x100 BF και PL φίλτρα) του πλέγματος πλήρωσης και της περιμέτρου του δοκιμίου.....	135
- Εικόνα 6.3: Ίνες καθαρού PLA και PLA/λιγνίνης 5% (x100, BF και PL).....	136

Λίστα Σχημάτων

- Σχήμα 1.1: Λειτουργία τριδιάστατου εκτυπωτή προσθετικής κατασκευής μέσω Ελεγχόμενης Εναπόθεσης Νημάτων Υλικού (FFF)	5
- Σχήμα 1.2: Λειτουργία top-down εκτυπωτή στερεολιθογραφίας (SLA)	7
- Σχήμα 1.3: Προσθετική κατασκευή μικροδομών περίπλοκης αρχιτεκτονικής από κεραμικά πολυμερικής προέλευσης (polymer-derived ceramics)	8
- Σχήμα 1.4: Λειτουργία τριδιάστατου εκτυπωτή Επιλεκτικής Τήξης με Ακτίνα Laser (SLM/SLS).....	12
- Σχήμα 1.5: Λειτουργία τριδιάστατου εκτυπωτή Ψεκάσμου Συνδετικών Μέσων (BJ).....	16
- Σχήμα 1.6: Λειτουργία τριδιάστατου εκτυπωτή Ψεκάσμου Υλικού (MJ)	20
- Σχήμα 1.7: Βασικά στάδια παραγωγής ιστών και οργάνων μέσω των τεχνολογιών της τριδιάστατης βιοεκτύπωσης.	23

- Σχήμα 1.8: Παράγοντες που επηρεάζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αντικειμένων που κατασκευάζονται μέσω προσθετικής κατασκευής.....	26
- Σχήμα 1.9: Στοιχεία πωλήσεων μονάδων ΠΚ από το 1989 έως το 2015.....	30
- Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης καρτεσιανών και delta FFF τριδιάστατων εκτυπωτών.....	37
- Σχήμα 2.2: Λειτουργία συστήματος ελέγχου κλειστού βρόχου.....	42
- Σχήμα 2.3: Απόσταση ακροφυσίου από την επιφάνεια εκτύπωσης.....	44
- Σχήμα 2.4: Λειτουργία κεφαλών εκτύπωσης άμεσης (direct extruder) και έμμεσης (bowden extruder) τροφοδοσίας.....	47
- Σχήμα 2.5: Ακροφύσιο από ορείχαλκο και σχηματικές απεικονίσεις της πλήρους τομής του.....	49
- Σχήμα 2.6: Γενικό διάγραμμα ροής εργασιών ΠΚ.....	54
- Σχήμα 2.7: Τριδιάστατο ψηφιακό μοντέλο σφαίρας και πολυεδρικές απεικονίσεις χαμηλής, μέτριας και υψηλής ποιότητας.....	59
- Σχήμα 2.8: Σχηματική απεικόνιση του rectilinear πλέγματος πλήρωσης του εσωτερικού του αντικειμένου.....	61
- Σχήμα 2.9: Διάφορα είδη γεωμετρικών μοτίβων (διαθέσιμα από το slicing λογισμικό Slic3r) για την κατασκευή του πλέγματος πλήρωσης.....	62
- Σχήμα 2.10: Συνήθη σφάλματα κατά την εξώθηση και εναπόθεση της ίνας.....	63
- Σχήμα 3.1: Μερίδια της αγοράς που κατέχουν τα διάφορα θερμοπλαστικά υλικά με βάση την παγκόσμια κατανάλωση.....	70
- Σχήμα 3.2: Παραγωγική δυναμικότητα θερμοπλαστικών από ανανεώσιμους πόρους για το 2015.....	72
- Σχήμα 3.3: Εκτίμηση εκπομπών διαφόρων πτητικών οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια κατασκευής αντικειμένου μέσω FFF.....	77
- Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση γραμμής παραγωγής νήματος τριδιάστατης εκτύπωσης.....	79
- Σχήμα 3.5: Μοντελοποίηση της διατομής της ίνας.....	82
- Σχήμα 3.6: Προτεινόμενο δοκίμιο χαρακτηρισμού της απόδοσης των συστημάτων ΠΚ.....	84
- Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων του κύκλου ζωής προϊόντων του πολυ(γαλακτικού οξέος).....	87
- Σχήμα 4.2: Ανθρακικό αποτύπωμα παραγωγής πέντε διαδομένων θερμοπλαστικών πετροχημικής προέλευσης.....	88

- Σχήμα 4.3: Στερεοαπεικόνιση των δύο εναντιομερών μορφών του γαλακτικού οξέος και του κυκλικού διμερούς του (λακτίδιο).	89
- Σχήμα 4.4: Παραγωγή ομοπολυμερών (ισοτακτικών) και στερεοσυμπολυμερών (συνδιοτακτικών, ατακτικών, κατά συστάδες) PLA.....	91
- Σχήμα 4.5: Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου με μηχανισμό συντονισμού-εισαγωγής χρησιμοποιώντας Sn(Oct) ₂ ως εκκινήτη.	92
- Σχήμα 4.6: Σχηματισμός λιγνο-πολυσακχαριτικών συμπλόκων του δευτερεύοντος κυτταρικού τοιχώματος φυτικών κυττάρων.	101
- Σχήμα 5.1: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά δοκιμίων εφελκυσμού.	115
- Σχήμα 5.2: Κατανομή των διαμέτρων του νήματος που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή δοκιμίων μέσω FFF.....	117
- Σχήμα 5.3: (α) Ορθογώνιο κέλυφος διαστάσεων 20 x 20 x 72 mm για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας του θαλάμου στο υλικό κατασκευής, (b) δοκίμιο μέτρησης διαστατικής ακρίβειας και οπτικής παρατήρησης της διασποράς της λιγνίνης, (c) δοκίμιο εφελκυσμού (προσαρμογή του ASTM D638 Type I).....	118
- Σχήμα 5.4: Τα δύο είδη εναλλασσόμενων στρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δοκιμίων εφελκυσμού.....	120
- Σχήμα 5.5: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας	122
- Σχήμα 6.1: (a-c) Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας (x500) δειγμάτων PLA με διάφορες περιεκτικότητες σε λιγνίνη.....	124
- Σχήμα 6.2: Ποσοστιαία μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας, της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό και της μέγιστης επιμήκυνσης, αυξανόμενου του ποσοστού της λιγνίνης.	125
- Σχήμα 6.3: (a, b) Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας (BF και πολωμένου φωτός) σε μεγέθυνση x100 και x500. (c, d) Εξέταση της μορφολογίας των φάσεων σε μεγαλύτερη μεγέθυνση: εικόνες SEM (x4000, x8000)	125
- Σχήμα 6.4: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των δειγμάτων με πέντε διαφορετικές περιεκτικότητες σε λιγνίνη.	126
- Σχήμα 6.5: Μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα με 0, 5, 10 και 20 wt.% περιεκτικότητα σε λιγνίνη.	127
- Σχήμα 6.6: Κύκλος θέρμανσης από τους 0 έως τους 200 °C των δειγμάτων PLA/Λιγνίνης.....	128

- Σχήμα 6.7: Ανάλυση της περιοχής υαλώδους μετάβασης για το δείγμα με 5 wt.% λιγνίνη	129
- Σχήμα 6.8: Εικόνες SEM της θραυσιγενούς επιφάνειας νανοσύνθετου PLA/MWCNTs με 1 wt.% p-MWCNTs.	130
- Σχήμα 6.9: Εικόνες SEM της θραυσιγενούς επιφάνειας νανοσύνθετου PLA/MWCNTs με 2 wt.% p-MWCNTs... ..	131
- Σχήμα 6.10: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των νανοσύνθετων με 1 και 2 wt.% p-MWCNTs.....	132
- Σχήμα 6.11: Μετρήσεις DSC καθαρού PLA και νανοσύνθετου με 1 wt.% p-MWCNTs.....	133
- Σχήμα 6.12: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των τριδιάστατα εκτυπωμένων δοκιμίων εφελκυσμού.....	138
- Σχήμα 6.13: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας της θραυσιγενούς επιφάνειας δοκιμίων PLA/Λιγνίνης και της επιφάνειας δοκιμίου από καθαρό PLA	140

Βιογραφικό σημείωμα

Η Ελένη Γκάρτζου είναι πτυχιούχος Φυσικός (ΕΚΠΑ) με κατεύθυνση Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και μεταπτυχιακό τίτλο σπουδών στην Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, κατόπιν ολοκλήρωσης του ομώνυμου Δ.Π.Μ.Σ. που συντονίζεται από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Εκπόνησε τη διπλωματική της εργασία στην Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο Υλικών και Νανοτεχνολογίας", R-NanoLab από τον Σεπτέμβρη του 2015 έως τον Σεπτέμβρη του 2016. Τα ερευνητικά της ενδιαφέροντα περιλαμβάνουν διάφορες διεργασίες ανάμιξης και μορφοποίησης πολυμερών και νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας για την ανάπτυξη νέων υλικών τριδιάστατης εκτύπωσης (3D Printing). Στόχος της είναι να συσχετίσει τις θερμικές, μηχανικές και ρεολογικές ιδιότητες των υλικών αυτών με τις βασικές παραμέτρους που υπεισέρχονται στην προσθετική κατασκευή αντικειμένων μέσω τεχνολογιών Ελεγχόμενης Εναπόθεσης Υλικού (Fused Filament Fabrication, Direct Ink Writing).

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, προέκυψε δημοσίευση στο διεθνές επιστημονικό περιοδικό *Manufacturing Review*, με τίτλο «Production and 3D Printing Processing of Biobased Thermoplastic Filament», E. Gkartzou, E. P. Koumoulos, C.A. Charitidis.