

THE USE OF SAWDUST AS FILLER IN THE MODIFICATION OF POLY(LACTIC ACID) BASED COMPOSITE WITH THE POTENTIAL FOR THE 3D PRINTING APPLICATIONS

Le Duy Hung¹, Phung Anh Tuan^{2*}, Nguyen Pham Duy Linh², Vu Minh Duc², Nguyen Thanh Liem²

¹National Banknote Printing Plant, ²Hanoi University of Science and Technology

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 05/10/2022	The paper presents the method for the production of the bio-composite material prepared from Poly(lactic acid) (PLA) and wood sawdust. The bio-composites are produced by the twin-screw extrusion method. The influences of the wood sawdust content on the mechanical properties of the materials, including the impact strength, the tensile strength, Young's modulus, the flexural, flexural modulus, and microscopic observation are studied. The mechanical tests showed that the percent ratio of the wood sawdust effects significantly the mechanical properties of the wood plastic composites. The impact strength of the composite is the highest when the wood sawdust was added at 15 wt%. When the wood sawdust was added at 20 wt% and above, the modified PLA turned out to be more brittle with reductions of the tensile strength, the tensile modulus, and the tensile elongation at break. Furthermore, the flexural strength of the composites containing 20% by weight of wood sawdust is 40% less than that of PLA. Microscopic observations show that composites containing less than 20% by weight of wood sawdust have an even distribution of wood sawdust particles in their structure. Finally, some sawdust particles were observed to agglomerate in composites containing more than 20% by weight of sawdust.
Revised: 19/12/2022	
Published: 21/12/2022	
KEYWORDS	
PLA	
Sawdust	
Bio-composite	
Twin-screw Extruder	
Mechanical Properties	

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG MÙN CƯA LÀM CHẤT Độn TRONG CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT TỪ NHỰA POLY(LACTIC ACID) CÓ TIỀM NĂNG ỨNG DỤNG TRONG KỸ THUẬT IN 3D

Lê Duy Hùng¹, Phùng Anh Tuấn^{2*}, Nguyễn Phạm Duy Linh², Vũ Minh Đức², Nguyễn Thanh Liêm²

¹Nhà máy in tiền quốc gia, ²Đại học Bách khoa Hà Nội

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 05/10/2022	Bài báo trình bày phương pháp chế tạo vật liệu compozit sinh học từ nhựa Poly(lactic acid) (PLA) và mùn cưa gỗ. Vật liệu compozit được chế tạo bằng phương pháp đùn hai trục vít. Ảnh hưởng của tỷ lệ mùn cưa đến các tính chất cơ học bao gồm độ bền va đập, độ bền kéo, mô đun Young, độ bền uốn, mô đun uốn và vi cấu trúc của vật liệu cũng được khảo sát. Kết quả khảo sát cho thấy tỷ lệ bột gỗ ảnh hưởng đến tính chất cơ học của vật liệu compozit PLA và bột gỗ. Độ bền va đập của vật liệu compozit PLA cao nhất khi tỷ lệ bột gỗ thêm vào là 15%. Vật liệu compozit PLA trở nên giòn hơn khi tỷ lệ bột gỗ thêm vào lớn hơn 20%, vì độ bền kéo, mô đun kéo và khả năng giãn dài kéo đều giảm. Ngoài ra, độ bền uốn của vật liệu compozit giảm 40% khi tỷ lệ bột gỗ thêm vào là 20%. Phân tích vi cấu trúc cho thấy bột gỗ có xu hướng phân bố đều trong vật liệu compozit ở tỷ lệ dưới 20%. Cuối cùng, khi tỷ lệ bột gỗ thêm vào lớn hơn 20%, bột gỗ sẽ bị kết tụ trong vật liệu compozit.
Ngày hoàn thiện: 19/12/2022	
Ngày đăng: 21/12/2022	
TỪ KHÓA	
PLA	
Mùn cưa	
Compozit sinh học	
Đùn 02 trục vít	
Tính chất cơ học	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6594>

* Corresponding author. Email: tuan.phunganh@hust.edu.vn

1. Giới thiệu

Hiện nay, các polyme phân hủy sinh học đang thu hút sự chú ý lớn từ các nhà nghiên cứu và các ngành công nghiệp. Ưu điểm của những polyme này là có khả năng phân hủy sau khi sử dụng bởi vi khuẩn hoặc vi sinh vật trong môi trường [1], [2]. Các polyme sinh học có nguồn gốc từ các nguồn nguyên liệu tái tạo như ngô, xenlulo, protein đậu nành và tinh bột đang thu hút sự chú ý của các nhà khoa học để thay thế nhựa từ dầu mỏ truyền thống [3], [4]. Poly(lactic acid) (PLA) là một loại nhựa sinh học nhiệt dẻo, có cấu trúc bán tinh thể hoặc hoàn toàn vô định hình trong tự nhiên [5], [6]. PLA được sản xuất từ axit lactic thông qua quá trình lên men các sản phẩm nông nghiệp như ngô. PLA có thể được điều chế bằng cách ngưng tụ trực tiếp axit lactic và trùng hợp mở vòng của lactide mạch vòng [5], [7]. Sau khi sử dụng, nhựa PLA có thể phân hủy thành nước và CO₂, là các sản phẩm phục vụ trong lĩnh vực nông nghiệp [5].

PLA có tính chất cơ học tốt có thể so sánh với polyethylene terephthalate và polypropylene là những vật liệu phổ biến nhất được sử dụng trong ô tô [8]. Nhiệt độ nóng chảy của PLA là khoảng 180°C vì vậy PLA là sợi tự nhiên khá bền nhiệt. Ngoài ra, PLA là một polyme kỵ nước vì trong mạch polyme có chứa nhóm chức CH₃. Vì tất cả các đặc trưng này, PLA là vật liệu tiềm năng ứng dụng chế tạo màng sinh học, làm vật liệu nền và được sử dụng trong vật liệu tổng hợp xanh [9]. Tuy nhiên, nhựa PLA có nhược điểm là giá thành cao, độ cứng thấp, khả năng chịu nhiệt thấp. Điều này cũng làm hạn chế khả năng ứng dụng của nhựa PLA [10]. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu các vật liệu compozit sinh học gốc PLA kết hợp với sợi tự nhiên làm chất độn [11].

Tính chất cơ học của vật liệu compozit sinh học phụ thuộc vào tỷ lệ phần trăm của hàm lượng chất độn tự nhiên (sợi, bột gỗ), khả năng tương thích giữa chất độn và chất nền, sự có mặt của các chất phụ gia [12]. Các tính chất cơ học của vật liệu compozit sinh học bao gồm độ bền kéo, mô đun Young, cường độ nén, độ bền uốn, mô đun uốn và độ bền va đập. Hình dạng, kích thước, tính chất của các chất độn tự nhiên sẽ ảnh hưởng đến tính chất cơ học của vật liệu compozit sinh học [6], [13], [14]. Vì vậy, các nhà khoa học sẽ chế tạo các vật liệu compozit sinh học có các đặc tính phù hợp theo từng ứng dụng cụ thể, ví dụ như tăng cường tính chất cơ học hay ứng dụng trong công nghệ in 3D [15] - [17]. Gần đây, nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng vật liệu compozit PLA với các chất độn tự nhiên như sợi tre, sợi bông có thể thay đổi các đặc tính cơ học và thân thiện với môi trường [2], [18]. Các nghiên cứu này chủ yếu tập trung vào chế tạo vật liệu compozit PLA và sợi tự nhiên để tăng cường tính chất cơ học cho vật liệu [6]. Tuy nhiên, các vật liệu này bị hạn chế trong kỹ thuật in 3D-FDM (3D-Fused Deposited Modeling) do kích thước sợi tự nhiên lớn gây tắc đầu in. Để khắc phục nhược điểm này, một số nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit PLA với bột gỗ hoặc bột giấy tái chế, phù hợp để ứng dụng trong công nghệ in 3D [19] - [21].

Mùn cưa là chất thải phổ biến của ngành công nghiệp gỗ và sản xuất nội thất gỗ. Hiện nay, mùn cưa chủ yếu được sử dụng làm chất đốt, sản xuất gỗ ép [22], [23]. Các nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit phân hủy sinh học từ nhựa PLA và mùn cưa là rất hạn chế. Bài báo này trình bày nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit PLA sử dụng mùn cưa làm chất độn. Các ảnh hưởng của mùn cưa đến tính chất cơ học và độ bền va đập của vật liệu cũng được khảo sát.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

- Mùn cưa từ gỗ mít được thu thập từ làng nghề điêu khắc gỗ Chàng Sơn tại Thạch Thất, Hà Nội. Mùn cưa sau đó được nghiền thành bột gỗ bằng thiết bị nghiền khô trong phòng thí nghiệm Retsch ZM 200. Bột gỗ sau đó được sàng bởi lưới kích thước mắt lưới 75 μ m. Bột gỗ tiếp tục được rửa sạch bằng nước khử ion và sấy ở 103 °C trong vòng 24h trước khi chế tạo vật liệu compozit.

- Nhựa Poly Lactide acid (PLA) là Ingeo Biopolymer 4043D (Natureworks LLC, Mỹ) dạng hạt, được sấy ở 103 °C trong 24h để loại bỏ hàm lượng ẩm trước khi trộn chế tạo vật liệu polyme compozit.

- Maleic anhydride-grafted polyethylene (MAPE, Fusabond MB 100D, Dupont, Mỹ) có tỷ số trọng lượng nhánh là 0,9% và chỉ số chảy là 1,7 g/10 phút, được sử dụng làm chất trợ tương hợp.

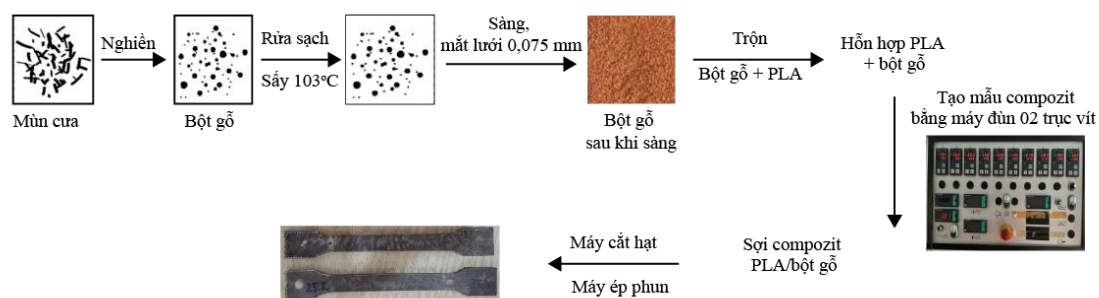
- Axit stearic $C_{18}H_{36}O_2$ (Indonesia) được sử dụng làm chất trợ gia công.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

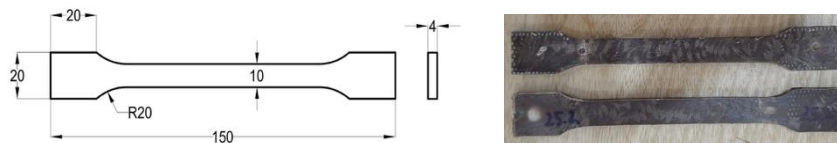
- Chế tạo vật liệu compozit PLA và bột gỗ: Nhựa PLA và bột gỗ sau khi sấy khô được trộn với các tỷ lệ khác nhau, thông số được chỉ ra trong bảng 1. Sau đó, hỗn hợp vật liệu được đùn bởi máy đùn 02 trục vít (Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Nurnberg, Đức). Thông số kỹ thuật của các trạm như sau: 180 °C–185 °C–190 °C–190 °C–180 °C–180 °C–185 °C–185 °C–180 °C (xem hình 1).

Bảng 1. Các mẫu polyme compozit PLA/MAPE/bột gỗ với thành phần khác nhau

Tên mẫu	PLA (% khối lượng)	MAPE (% khối lượng)	Bột gỗ (% khối lượng)	Phụ gia bôi trơn (% khối lượng)
PLA	94	4	-	2
PLA/MAPE/BG-10	84	4	10	2
PLA/MAPE/BG-15	79	4	15	2
PLA/MAPE/BG-20	74	4	20	2
PLA/MAPE/BG-25	69	4	25	2
PLA/MAPE/BG-30	64	4	30	2



Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu compozit PLA và bột gỗ



Hình 2. Thông số kỹ thuật và mẫu ép phun Type-I theo tiêu chuẩn ASTM D638-14

- Xác định độ bền uốn, độ bền kéo và độ bền va đập: Sử dụng máy ép phun ENGEL ES 80/20 HLS (Engel GmbH, Schwertberg, Austria) tạo 06 mẫu Type-I (theo tiêu chuẩn ASTM D638-14 ASTM International, West Conshohocken, PA, USA) (xem hình 2). Thông số kỹ thuật của máy ép phun được chỉ ra trong bảng 2. Độ bền kéo được đo theo tiêu chuẩn ISO 527–1993 trên máy INSTRON 5582–100 KN (Mỹ), với tốc độ đầu đo 5 mm/phút, tại 25 °C, độ ẩm 70%. Độ bền va đập Izod được đo theo tiêu chuẩn ASTM D256 trên máy Tinius Olsen (Mỹ), ở 25 °C, độ ẩm 70%. Độ bền uốn được đo theo tiêu chuẩn ISO178-1993(E) trên máy INSTRON 5582-100 KN (Mỹ), tốc độ uốn 2 mm/phút, nhiệt độ 25 °C, độ ẩm 70%.

Bảng 2. Thông số kỹ thuật tạo mẫu Type-I trên máy ép phun ENGEL ES 80/20 HLS

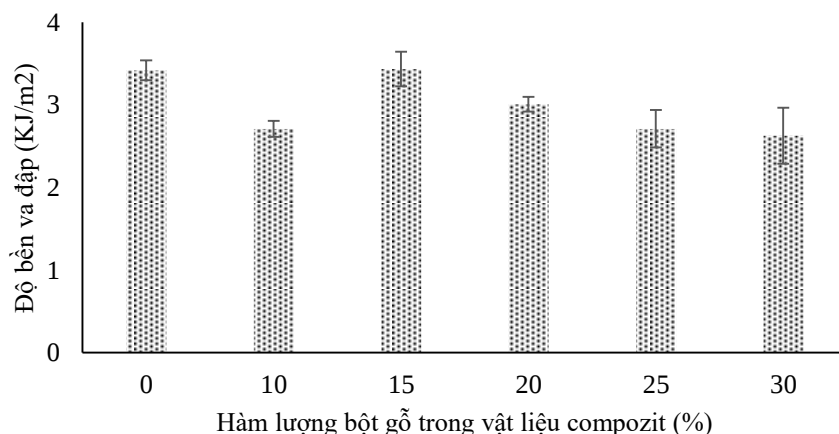
STT	Thông số kỹ thuật	Giá trị
1	Áp lực phun (bar)	1050
2	Áp lực ép (bar)	850
3	Nhiệt độ phun (°C)	190
4	Nhiệt độ khuôn (°C)	25
5	Thời gian ép (giây)	10
6	Thời gian làm lạnh (giây)	70

- Xác định cấu trúc hình thái của vật liệu polyme composit PLA/MAPE/bột gỗ: Kính hiển vi điện tử quét (SEM) (QUANTA 200, FEI, Hillsboro, OR, USA) được sử dụng để quan sát hình thái học của các mẫu composit. Thành phần các hạt bột gỗ được phân tích bằng hệ thống đo phổ phân tán năng lượng (Energy Dispersive Spectrometer (EDS)) được trang bị trong hệ thống SEM. Điện áp gia tốc 20 kV được sử dụng trong phân tích này. Ngoài ra, tất cả các mẫu được chụp trong điều kiện N₂ lỏng và quan sát không có lớp phủ kim loại vàng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ bột gỗ PLA/MAPE/BG đến độ bền va đập của vật liệu

Hình 3 cho thấy ảnh hưởng của bột gỗ đến độ bền va đập của vật liệu composit PLA/MAPE/BG. Độ bền va đập của vật liệu PLA/MAPE/BG giảm khi tỷ lệ bột gỗ trong vật liệu là 10% khối lượng. Tuy nhiên, khi tỷ lệ bột gỗ tăng lên 15% khối lượng, độ bền va đập tăng và đạt giá trị cao nhất là 3,43 KJ/m². Khi tăng tỷ lệ bột gỗ lên đến 30% khối lượng, độ bền va đập của vật liệu giảm đến giá trị thấp nhất là 2,63 KJ/m². Tính chất của vật liệu composit phụ thuộc vào bản chất hoá học và vật lý của nhựa (đóng vai trò chất nền) và bột gỗ (đóng vai trò chất độn). Việc tăng hàm lượng bột gỗ trong vật liệu composit có xu hướng làm giảm độ bền va đập của vật liệu. Điều này có thể giải thích là do khả năng tương thích giữa nhựa và bột gỗ thấp, dẫn đến xuất hiện các khuyết tật và các vùng ứng suất. Các vùng này sẽ hấp thụ ít năng lượng hơn, kết quả là độ bền va đập giảm. Kết quả cũng cho thấy vật liệu composit chứa 15% bột gỗ có độ bền va đập tương đương với độ bền va đập của PLA.

**Hình 3.** Độ bền va đập của vật liệu PLA composit thay đổi theo hàm lượng bột gỗ

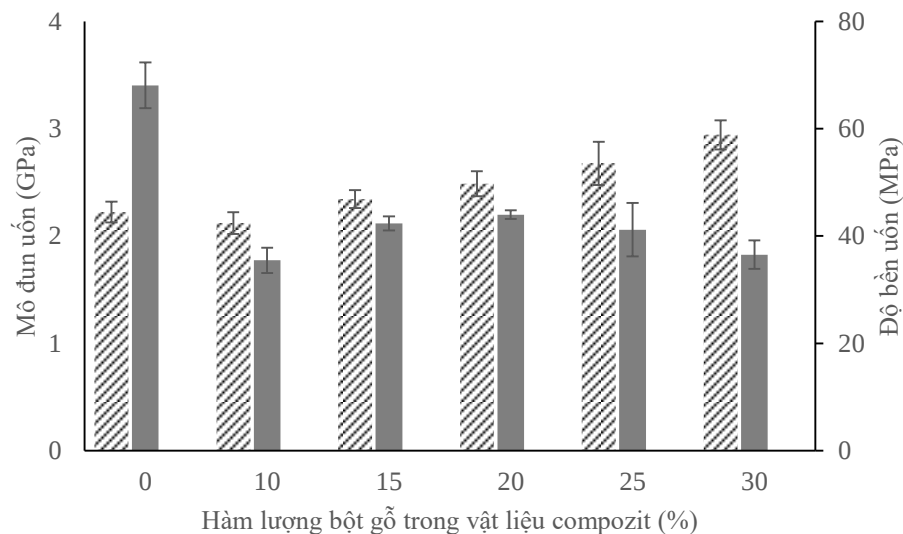
3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ bột gỗ đến độ bền uốn và độ bền kéo của vật liệu composit PLA/MAPE/BG

Tính chất bền kéo bao gồm mô đun Young (E), độ bền kéo (σ_{yield}) và độ giãn dài khi kéo (ϵ_b) của vật liệu composit PLA và PLA/MAPE/BG được tổng hợp trong bảng 2. Kết quả cho thấy các giá trị E , σ_{yield} , ϵ_b của các mẫu vật liệu composit PLA/MAPE/BG giảm khi tỷ lệ bột gỗ tăng lên.

Vật liệu PLA có giá trị mô đun Young (E) và độ bền kéo (σ_{yield}) đo được là $2,39 \pm 0,05$ GPa và $39,65 \pm 0,05$ MPa tương ứng. Khi tăng tỷ lệ bột gỗ lên 25%, giá trị của (E) và (σ_{yield}) giảm, đo được là $1,52 \pm 0,07$ và $17,06 \pm 1,74$ tương ứng. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng tỷ lệ bột gỗ lên 30% thì mô đun Young và độ bền kéo của vật liệu không có sự khác biệt so với giá trị đo của mẫu chứa 25% bột gỗ. Kết quả cũng tương tự với độ giãn dài khi kéo. Độ giãn dài khi kéo của vật liệu compozit giảm khi tỷ lệ bột gỗ tăng lên đến 20%. Tuy nhiên ở tỷ lệ bột gỗ 30% độ giãn dài của vật liệu compozit PLA không giảm và có giá trị $\epsilon_b = 2,04 \pm 0,53$. Có thể nói, với sự có mặt của bột gỗ vật liệu compozit PLA/MAPE/BG trở nên giòn hơn so với nhựa nền PLA. Điều này có thể giải thích là do sự cản trở của bột gỗ đến sự phân chia mạch PLA và khả năng di chuyển phân tử PLA trong mạch [6]. Tuy nhiên, một điều đáng chú ý là độ giãn dài khi kéo thể hiện những thay đổi tương đối nhỏ khi lượng bột gỗ thay đổi trong khoảng từ 2 % đến 30%.

Bảng 2. Tính chất cơ học: độ bền kéo của vật liệu compozit PLA/MAPE/BG

Mẫu vật liệu compozit	Mô đun Young (E , GPa)			Độ bền kéo (σ_{yield} , MPa)			Độ giãn dài khi kéo (ϵ_b , %)		
PLA/MAPE	2,39	$\pm$	0,05	39,65	$\pm$	0,05	5,51	$\pm$	0,47
PLA/MAPE/BG-10	1,62	$\pm$	0,21	21,77	$\pm$	1,35	2,43	$\pm$	0,57
PLA/MAPE/BG-15	1,55	$\pm$	0,14	20,93	$\pm$	1,22	2,25	$\pm$	0,27
PLA/MAPE/BG-20	1,56	$\pm$	0,10	19,89	$\pm$	2,54	1,89	$\pm$	0,40
PLA/MAPE/BG-25	1,52	$\pm$	0,07	17,06	$\pm$	1,74	2,03	$\pm$	0,30
PLA/MAPE/BG-30	1,52	$\pm$	0,05	17,62	$\pm$	2,02	2,04	$\pm$	0,53



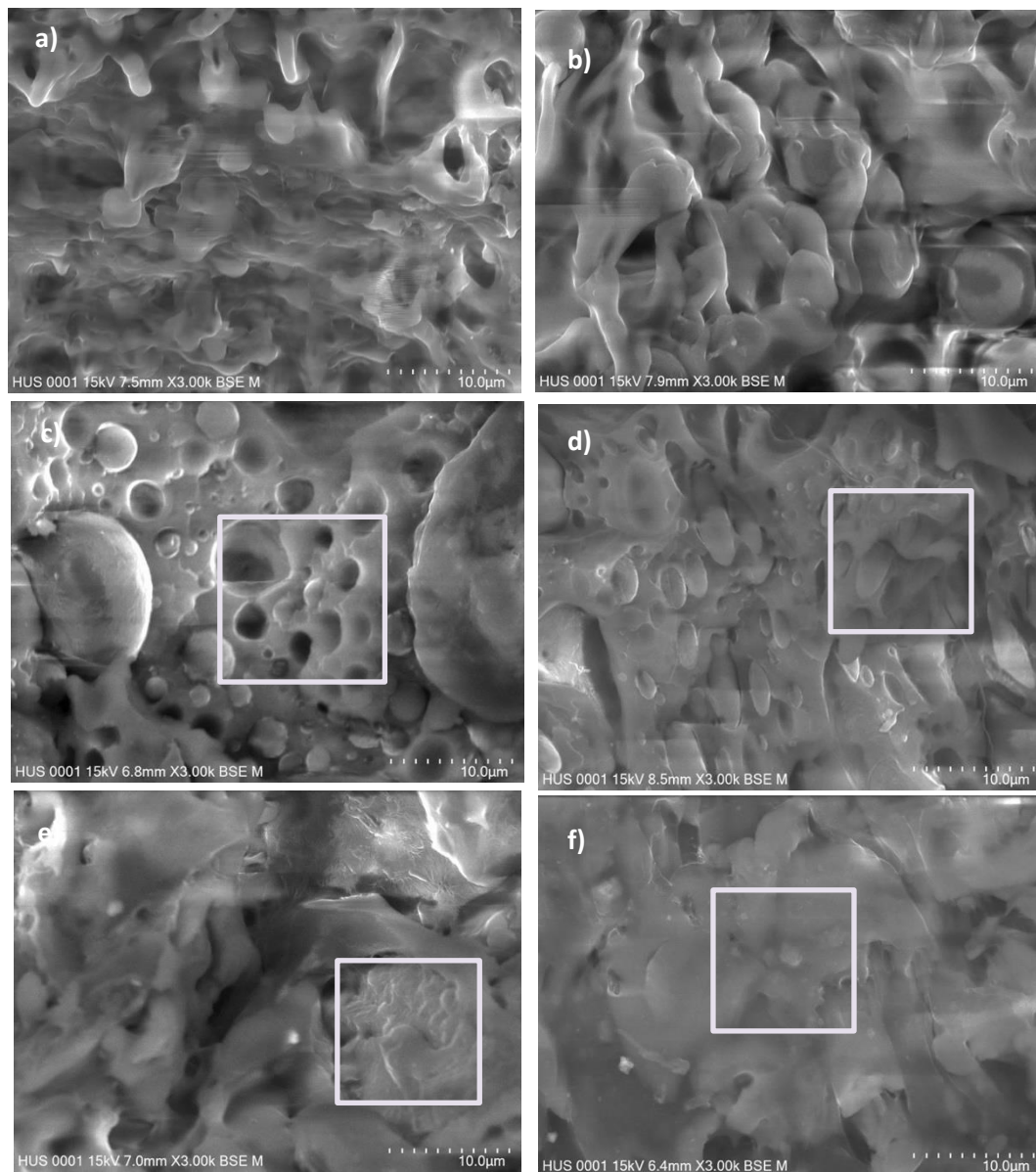
Hình 4. Độ bền uốn và mô đun uốn của vật liệu compozit thay đổi theo tỷ lệ bột gỗ

Tính chất bền uốn của vật liệu compozit bao gồm mô đun uốn và độ bền uốn được chỉ ra trong hình 4. Kết quả cho thấy mô đun uốn có xu hướng tăng theo sự tăng của tỷ lệ bột gỗ trong vật liệu compozit. Với mẫu vật liệu compozit chứa 30% tỷ lệ bột gỗ, mô đun uốn là 2,92 GPa, tăng hơn khoảng 30% so với mẫu compozit không chứa bột gỗ. Mô đun uốn của vật liệu compozit phụ thuộc vào đặc tính riêng của các thành phần trong vật liệu là chất độn và polyme. Vì mô đun của bột gỗ thường cao hơn mô đun của polyme nên mô đun uốn của vật liệu chứa nhiều bột gỗ sẽ cao hơn mô đun uốn của mẫu không chứa bột gỗ [6], [24].

Tuy nhiên, độ bền uốn có xu hướng thay đổi ngược lại so với mô đun uốn. Cũng giống như độ bền kéo, độ bền uốn của vật liệu compozit PLA/MAPE/BG thay đổi theo tỷ lệ bột gỗ trong vật liệu. Độ bền uốn của vật liệu compozit giảm khi có sự xuất hiện của bột gỗ, mức giảm khoảng 40%. Độ bền uốn của vật liệu compozit dao động trong khoảng từ 35 MPa đến 43 MPa với tỷ lệ

bột gỗ từ 5% đến 30%. Độ bền uốn của mẫu compozit đạt giá trị cao nhất là 43,98 MPa với tỷ lệ bột gỗ là 20% khối lượng, sau đó độ bền uốn giảm dần khi tỷ lệ bột gỗ tăng lên 30%. Hiện tượng này có thể được giải thích là do sự kết tụ của bột gỗ trong vật liệu compozit. Ở tỷ lệ 30%, bột gỗ có xu hướng kết tụ cao hơn do diện tích bề mặt cao. Điều này làm cho vật liệu giòn hơn và độ bền uốn giảm.

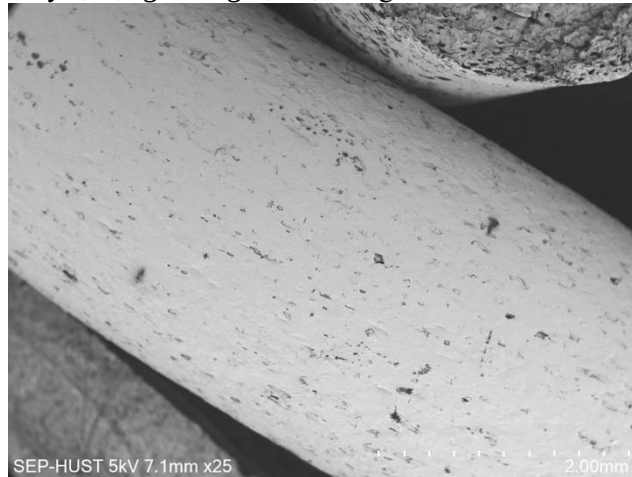
3.3. Quan sát vi cấu trúc



Hình 5. Ảnh chụp SEM của bề mặt vật liệu compozit a) PLA/MAPE, b) PLA/MAPE/BG-10, c) PLA/MAPE/BG-15, d) PLA/MAPE/BG-20, e) PLA/MAPE/BG-25, f) PLA/MAPE/BG-30

Mặt cắt của các sợi compozit PLA/MAPE/BG được chế tạo bằng máy đùn 02 trục vít được kiểm tra bằng cách chụp ảnh SEM. Hình 5 so sánh các hình ảnh SEM của các mặt cắt ngang của các sợi vật liệu compozit PLA/MAPE/BG, trong đó tỷ lệ bột gỗ thay đổi từ 10% đến 30% khối lượng.

Một tỷ lệ các lỗ trống quan sát được trong các hình 4 (c) và (d), cho thấy rằng việc sử dụng 4% khối lượng MAPE làm chất tương hợp là không đủ để khắc phục sự tương thích bề mặt kém giữa polyme kỵ nước và bột gỗ ưa nước. Mặc dù vậy, các hình ảnh cũng cho thấy bột gỗ phân bố khá đồng đều trong vật liệu compozit và có dạng hình tròn. Điều này thể hiện sự phù hợp khi sử dụng phương pháp ép đùn 02 trục vít để tạo vật liệu compozit. Các hình dạng tròn sẽ có sự bám dính tốt hơn giữa nền polyme và bột gỗ. Ngoài ra, khi tỷ lệ bột gỗ trong vật liệu compozit tăng lên 25% và 30%, hình ảnh SEM cho thấy có sự kết tụ của các hạt gỗ trong cấu trúc vật liệu compozit (hình 4 (e) và (f)). Kết quả này góp phần giải thích cho sự suy giảm độ bền uốn và độ bền kéo của vật liệu khi tỷ lệ bột gỗ trong vật liệu tăng lên.



Hình 6. Ảnh chụp SEM hình dạng sợi PLA/BG tạo thành

Kích thước hạt bột gỗ khá nhỏ với đường kính khoảng 10 μm . Đường kính sợi compozit PLA/BG tạo thành là khoảng 2 mm (hình 6) nằm trong khoảng dao động đường kính sợi vật liệu in 3D FDM là từ 1,75 mm đến 3,0 mm [25]. Với đường kính này, vật liệu compozit PLA/BG có tiềm năng ứng dụng trong công nghệ in 3D-FDM.

4. Kết luận

Nghiên cứu sử dụng mùn cưa làm chất độn trong chế tạo vật liệu compozit sinh học gốc PLA góp phần cải thiện môi trường và tăng giá trị sử dụng mùn cưa. Mặc dù sự có mặt của mùn cưa làm ảnh hưởng đến các đặc tính cơ học của vật liệu compozit PLA nhưng kết quả nghiên cứu cho thấy ở tỷ lệ mùn cưa dưới 20% được thêm vào vật liệu compozit PLA độ bền va đập của vật liệu tăng. Các hạt mùn cưa phân bố khá đều trong nền PLA, với đường kính kích thước hạt khoảng 10 μm . Đường kính sợi compozit PLA/BG là khoảng 2 mm. Đây là các kết quả ban đầu rất quan trọng cho thấy vật liệu compozit PLA/BG có tiềm năng ứng dụng trong công nghệ in 3D-FDM. Để có thể ứng dụng trong công nghệ in 3D, các tính chất nhiệt, tính chất lưu biến, cấu trúc tinh thể của vật liệu và khả năng in của vật liệu cần được tiếp tục nghiên cứu.

Lời cảm ơn

Công trình này được tài trợ bởi nguồn kinh phí từ Đại học Bách khoa Hà Nội, qua đề tài mã số T2020-PC-051.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] U. Saeed, M. A. Nawaz, and H. A. Al-Turaif, "Wood flour reinforced biodegradable PBS/PLA composites," *Journal of Composite Materials*, vol. 52, pp. 2641-2650, 2018.
- [2] P. Borysiuk, P. Boruszewski, R. Auriga, L. Danecki, A. Auriga, K. Rybak, *et al.*, "Influence of a bark-filler on the properties of PLA biocomposites," *Journal of Materials Science*, vol. 56, pp. 9196-9208, 2021.

- [3] P. K. Bajpai, I. Singh, and J. Madaan, "Development and characterization of PLA-based green composites: A review," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 27, pp. 52-81, 2014.
- [4] L. García-Guzmán, G. Cabrera-Barjas, C. G. Soria-Hernández, J. Castaño, A. Y. Guadarrama-Lezama, and S. Rodríguez Llamazares, "Progress in Starch-Based Materials for Food Packaging Applications," *Polysaccharides*, vol. 3, pp. 136-177, 2022.
- [5] J. R. Dorgan, H. J. Lehermeier, L. I. Palade, and J. Cicero, "Polylactides: Properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources," *Macromolecular Symposia*, vol. 175, pp. 55-66, 2001.
- [6] N. Petchwattana and S. Covavisaruch, "Mechanical and morphological properties of wood plastic biocomposites prepared from toughened poly(lactic acid) and rubber wood sawdust (hevea brasiliensis)," *Journal of Bionic Engineering*, vol. 11, pp. 630-637, 2014.
- [7] C. Maraveas, "Production of sustainable and biodegradable polymers from agricultural waste," *Polymers*, vol. 12, 2020, Art. no. 1127.
- [8] R. Vardai, T. Lummerstorfer, C. Pretschuh, M. Jerabek, M. Gahleitner, B. Pukanszky, *et al.*, "Impact modification of PP/wood composites: A new approach using hybrid fibers," *Express Polymer Letters*, vol. 13, pp. 223-234, 2019.
- [9] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, "An Overview of Polylactides as Packaging Materials," *Macromolecular Bioscience*, vol. 4, pp. 835-864, 2004.
- [10] C. H. Lee, F. N. B. M. Padzil, S. H. Lee, Z. M. A. A. Ainun, and L. C. Abdullah, "Potential for natural fiber reinforcement in pla polymer filaments for fused deposition modeling (Fdm) additive manufacturing: A review," *Polymers*, vol. 13, 2021, Art. no. 1407.
- [11] J. Andrzejewski, K. Grad, W. Wiśniewski, and J. Szulc, "The use of agricultural waste in the modification of poly(Lactic acid)-based composites intended for 3d printing applications. the use of toughened blend systems to improve mechanical properties," *Journal of Composites Science*, vol. 5, 2021, Art. no. 253.
- [12] A. Wang, R. Qi, C. Xiong, and M. Huang, "Effects of coupling agent and interfacial modifiers on mechanical properties of poly(lactic acid) and wood flour biocomposites," *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, vol. 20, pp. 281-294, 2011.
- [13] V. Figueroa-Velarde, T. Diaz-Vidal, E. O. Cisneros-López, J. R. Robledo-Ortiz, E. J. López-Naranjo, P. Ortega-Gudiño, *et al.*, "Mechanical and physicochemical properties of 3d-printed agave fibers/poly(Lactic) acid biocomposites," *Materials*, vol. 14, 2021, Art. no. 3111.
- [14] Babagowda, R. S. Kadadevara Math, R. Goutham, and K. R. Srinivas Prasad, "Study of Effects on Mechanical Properties of PLA Filament which is blended with Recycled PLA Materials," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 310, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/310/1/012103.
- [15] Y. Huang, S. Lösche, and G. Proust, "In the mix: The effect of wood composition on the 3D printability and mechanical performance of wood-plastic composites," *Composites Part C: Open Access*, vol. 5, 2021, Art. no. 100140.
- [16] S. Li, C. Shi, S. Sun, H. Chan, H. Lu, A. Nilghaz, *et al.*, "From brown to colored: Poly(lactic acid) composite with micro/nano-structured white spent coffee grounds for three-dimensional printing," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 174, pp. 300-308, 2021.
- [17] D. Chaidas and J. D. Kechagias, "An investigation of PLA/W parts quality fabricated by FFF," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 37, pp. 582-590, 2022.
- [18] M. S. Huda, L. T. Drzal, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Wood-fiber-reinforced poly(lactic acid) composites: Evaluation of the physicomechanical and morphological properties," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, pp. 4856-4869, 2006.
- [19] Y. Tao, M. Liu, W. Han, and P. Li, "Waste office paper filled polylactic acid composite filaments for 3D printing," *Composites Part B: Engineering*, vol. 221, 2021, Art. no. 108998.
- [20] X. Song, W. He, H. Qin, and S. Yang, "Fused Deposition Modeling of Poly (lactic acid)/ Macadamia Composites — Thermal, Mechanical," *Materials*, vol. 13, 2020, Art. no. 258, doi: 10.3390/ma13020258.
- [21] Y. Tao, H. Wang, Z. Li, P. Li, and S. Q. Shi, "Development and application of wood flour-filled polylactic acid composite filament for 3d printing," *Materials*, vol. 10, pp. 1-6, 2017.
- [22] K. A. Adegoke, O. O. Adesina, O. A. Okon-Akan, O. R. Adegoke, A. B. Olabintan, O. A. Ajala, *et al.*, "Sawdust-biomass based materials for sequestration of organic and inorganic pollutants and potential

- for engineering applications," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 5, 2022, Art. no. 100274.
- [23] H. Orelma, A. Tanaka, M. Vuoriluoto, A. Khakalo, and A. Korpela, "Manufacture of all-wood sawdust-based particle board using ionic liquid-facilitated fusion process," *Wood Science and Technology*, vol. 55, pp. 331-349, 2021.
- [24] J. Nomai, R. Jarapanyacheep, and K. Jarukumjorn, "Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Sawdust/Poly(lactic acid) Composites: Effects of Alkali Treatment and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) content," *Macromolecular Symposia*, vol. 354, pp. 244-250, 2015.
- [25] Y. Tlegenov, G. S. Hong, and W. F. Lu, "Nozzle condition monitoring in 3D printing," *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, vol. 54, pp. 45-55, 2018.