

In-situ habosodó biopolimer filamentek fejlesztése különböző hatásmechanizmusú habképzőszerek alkalmazásával 3D nyomtatási célokra

Development of in-situ foamable biopolymer filaments using different types of blowing agents for 3D printing

KUNSÁGI Viktória¹, Dr. TOMIN Márton²

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3, Tel: 06-1-463-2003
email: ¹kviktoria20000602@gmail.com, ²tominm@pt.bme.hu

Abstract

Biopolymers, in specific Polylactic Acid (PLA), are gaining more attention due to the stricter sustainability directives, as they are derived from renewable sources and are biodegradable. In our research, we developed biopolymer-based in-situ foaming filaments by investigating the applicability of different blowing agents with different mechanisms of action. After selecting the optimal blowing agent, we analyzed the correlations between printing parameters and the cell structure formed. Understanding these interactions will allow the development of test specimens with controlled porosity and variable density along the cross-section. The aim was to ensure maximum expansion and reduce material use.

Keywords: biopolymer, 3D printing, in-situ foaming filament, environmental protection

Kivonat

A biopolimerek, különösen a polilajsav (PLA), egyre nagyobb figyelmet kapnak a fenntarthatósági direktívák szigorodása miatt, mivel megújuló forrásból származnak és biológiailag lebonthatóak. Kutatásunk során biopolimer alapú, in-situ habosodó filamenteket fejlesztettünk, különböző hatásmechanizmusú habképzőszerek alkalmazhatóságát vizsgálva. Az optimális habképzőszert kiválasztását követően elemeztük a nyomtatási paraméterek és a kialakuló cellaszerkezet közötti összefüggéseket. Az összefüggések megértése lehetővé teszi olyan próbatestek gyártását, amelyek szabályozott porozitással és a keresztmetszet mentén változó sűrűséggel rendelkeznek. A cél a maximális expanzió biztosítása és az anyagfelhasználás csökkentése.

Kulcsszavak: biopolimer, 3D nyomtatás, in-situ habosodó filament, környezetvédelem

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a 3D nyomtatás térnyerése egyre jelentősebb, mivel lehetővé teszi az összetett geometriák és az egyedi alkatrészek gyors előállítását, emellett közel hulladéktelen eljárásnak tekinthető. Az egyik legelterjedtebb eljárás az FDM/FFF technológia, amely rétegről rétegre épít fel alkatrészeket olvasztott polimer szálakból. Műszaki területen való alkalmazhatósága azonban korlátozott, ugyanis gyenge rétegek közötti tapadás és anizotrópia jellemzi a legyártott terméket, ami gyengébb mechanikai tulajdonságokat eredményez [1].

Ennek csökkentésére lehet megoldás az in-situ habosodó szálak alkalmazása. Ezek a szálak fizikai vagy kémiai habképzőszereket tartalmaznak, amelyek a nyomtatás során a fűvóka magas hőmérséklete miatt aktiválódnak, így gázt felszabadítva. Habosodás hatására javul a rétegek közötti adhézió, ezáltal nő a mechanikai teherbírás is [2].

Az elmúlt években több kutatás is megjelent az in-situ habnyomtatás területén, amelyek javarészt a nyomtatás közbeni habosodás előnyeit és hátrányait vizsgálták meg. Zarek Nieduzak és társai [3] kutatásuk során kimutatták, hogy az in-situ habosodás enyhíti a zsugorodást és a vetemedést is. Damanpack és társai [4] megállapították, hogy annak érdekében, hogy elkerüljék a habosodás következményeként létrejövő méretpontatlanságot, a nyomtatási hőmérséklethez mérten kell beállítani az anyag áramlási sebességét. Karun

Kalia és társai [2, 5] több kutatás során is kimutatták, hogy a nyomtatási paraméterek (fúvóka hőmérséklete és a nyomtatási sebesség) nagyban befolyásolják a habosodás mértékét és a kialakuló hab szerkezetét. A korábbi kutatások többnyire expandálni képes mikrogöngyöt (TEM) vagy fizikai habképzést alkalmaznak a habosodás biztosítása céljából. Karun Kalia és társai [5] emellett azt is megállapították, hogy egy egységes polimer-gáz oldat elérése kémiai habképzőszer alkalmazásával kihívást jelent 3D nyomtatással, mivel ez több időt és nagyobb nyomást igényel, amire a hagyományos szálhúzásos elven működő 3D nyomtatók nem alkalmasak. Li Mengya és társai [6][6] megállapították, hogy a CO₂-vel telített PEI (poliéterimid) és PLA szálak esetében az előzetes gázoldódás 24–48 órát igényel, és a gáz megtartása a nyomtatásig kihívást jelent, ami kiemeli a CBA-k (chemical blowing agent, azaz kémiai habképzőszer) alkalmazásának előnyeit.

A TEM-alapú 3D habnyomtatás széles körben kutatott, annak ellenére, hogy a TEM héja jellemzően fosszilis alapú polimer, ami akadályozza a biopolimer mátrix lebonthatóságát, emellett drága. A kémiai habképzőszer alkalmazása kevésbé vizsgált terület. Ha sikerülne javítani a gáz eloszlását és csökkenteni a kidiffundálást, a CBA-k népszerűbbé válhatnának. Ebből kifolyólag a kutatásunk célja in-situ habosodó biopolimer filamentek fejlesztése különböző hatásmechanizmusú habképzőszer alkalmazásával 3D nyomtatási célokra.

2. FELHASZNÁLT ALAPANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT BEREDEZÉSEK

Kutatásunk során mátrixanyagként NatureWorks Ingeo PLA 4043D-t alkalmaztunk, amelyhez négyféle habképzőszert kevertünk. Ezek közül három kémiai habképzőszert vizsgáltunk meg, és egy TEM-et tartalmazó habképzőszert is, amelyeket az adatlapon szereplő ajánlásnak megfelelően adagoltunk a mátrixanyaghoz.

A kutatás első fázisában TA Instruments Q500 típusú TGA berendezéssel meghatároztuk a habképzőszer bomlási hőmérsékletét. A mérés sebessége 10 °C/perc volt. A mérés szobahőmérsékletről (23 °C) indult és 600 °C-ig tartott, nitrogén atmoszférában. A mérési eredményeket a TA Universal Analysis kiértékelő szofver segítségével dolgoztuk fel. Ezt követően a kapott eredményekhez mérten választottuk meg a kompaundálás hőmérsékletét (1. táblázat).

Kompaundálás hőmérsékletprofilja

1. táblázat

Zónahőmérsékletek [°C]										
Szerszám	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
165	165	165	160	160	155	155	150	150	145	145

Ezt követően Labtech LTE 26-44 típusú ikercsigás extruderrel elkészítettük a kompaundokat, amelyből 3Devo Precision 450 típusú nyomtatószálgártó berendezéssel filamenteket gyártottunk a 2. táblázatban szereplő hőmérsékletprofil alkalmazásával.

Filamentgyártás hőmérsékletprofilja

2. táblázat

Zónahőmérsékletek [°C]			
4	3	2	1
170	180	180	170

A kompaundálás és a filamentgyártás során is fontos, hogy ne induljon bomlásnak a habképző, és a gázfejlődés csak az emelt hőmérsékleten történő nyomtatás során kezdődjön el. Az előhabosodás mértékét, mind a kompaundált szálak, mind a legyártott filamentek esetében hidrosztatikai elven történő sűrűségméréssel ellenőriztük, amelyhez egy Sartorius Quintix 125D típusú analitikai mérleget és desztillált víz mérőfolyadék közeget alkalmaztunk. A legkevésbé előhabosodott filamentekből ezt követően egy Original Prusa Mini+ típusú 3D nyomtatóval 20x20-as méretű, 1 réteg magas lapkákat nyomtattunk ki. A beállított rétegmagasság 0,4 mm volt. A tárgyasztal hőmérséklete 60 °C volt. A kerületek száma kettő, míg a kitöltés egyenes vonalú, 0°-os volt. Első lépésben a fúvóka hőmérsékletét változtattuk meg 180-280 °C között, 20 °C lépésközzel. Ekkor a nyomtatási sebesség 20 mm/s volt. Ezt követően az előző beállításokkal alkalmazva további lapkákat nyomtattunk. Ebben az esetben a fúvóka hőmérséklete 240 °C volt, míg a nyomtatási sebességet elsőként 20-100 mm/s között vizsgáltuk meg, 20 mm/s-os léptékkel. A nyomtató adottságai miatt a maximális sebesség

értéke 112,3 mm/s volt. Annak érdekében, hogy teljes képet kapjunk a nyomtatási sebesség expanzióra gyakorolt hatásáról, 5 és 10 mm/s-os sebességen is készítettünk próbatesteket.

A habosodás minőségének az értékelése céljából, a habosodás szempontjából legideálisabb hőmérsékleten egy 80x10x2 mm-es hasáb próbatestet nyomtattunk ki. Ebben az esetben a nyomtatási rétegmagasság 0,2 mm volt, a kitöltés pedig 100%-os, 45°-os volt. A kerületek száma kettő volt. A tárgyasztal hőmérséklete 60 °C, míg a fűvóka hőmérséklete 240 °C volt. A nyomtatási sebesség 20 mm/s volt. A méretpontosság biztosítása érdekében az extrúziós szorzó értékét az alapértéktől (1) 0,91-re csökkentettük, amelyet mérési eredmények alapján határoztunk meg, ezzel kompenzálva a habosodás hatására létrejövő térfogatnövekedést. Az extrúziós szorzó értékének a csökkentésének/növelésének hatására a nyomtató extrudere adott szakaszon kevesebb/több anyagot adagol. Ez a paraméter úgy határozható meg, hogy a nem habosodott filamentből gyártott próbatest falvastagságának a méretét a habosodó filamentből (adott paraméterekkel) gyártott próbatest falvastagságának a méretével elosztjuk. Az adott próbatestek átlagos falvastagságát a nyomtatott lapka próbatest levegőben mért tömegének, sűrűségének, illetve geometriai méreteinek ismeretében határoztuk meg.

Az így legyártott próbatestről Jeol JSM 6380LA típusú berendezéssel pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatot végeztünk 10 kV gyorsítófeszültséggel. Annak érdekében, hogy kriogén töretfelületet állítsunk elő, a mintákat törés előtt folyékony nitrogénben hűtöttük le. A SEM képek elkészítése előtt a polimert aranyozó berendezéssel vékony aranyréteggel vontuk be, ezáltal vezetővé téve azt.

3. EREDMÉNYEK

3.1. Különböző hatásmechanizmusú habképzőszerek bomlási hőmérsékletének meghatározása

A négyféle habképzőszert TGA méréssel meghatározott bomlási hőmérsékletének értékét adja meg a 3. táblázat.

Habképzőszerek mért bomlási hőmérséklete

3. táblázat

Habképzőszertípusa	Bomlási hőmérséklet kezdete [°C]	Maximális tömegcsökkenéshez tartozó hőmérséklet [°C]
G 6903 MS	~135	~150
IM 4201	~188	~229
IM 4201 PBS	~192	~212
IM 4215 PBS	~187	~208

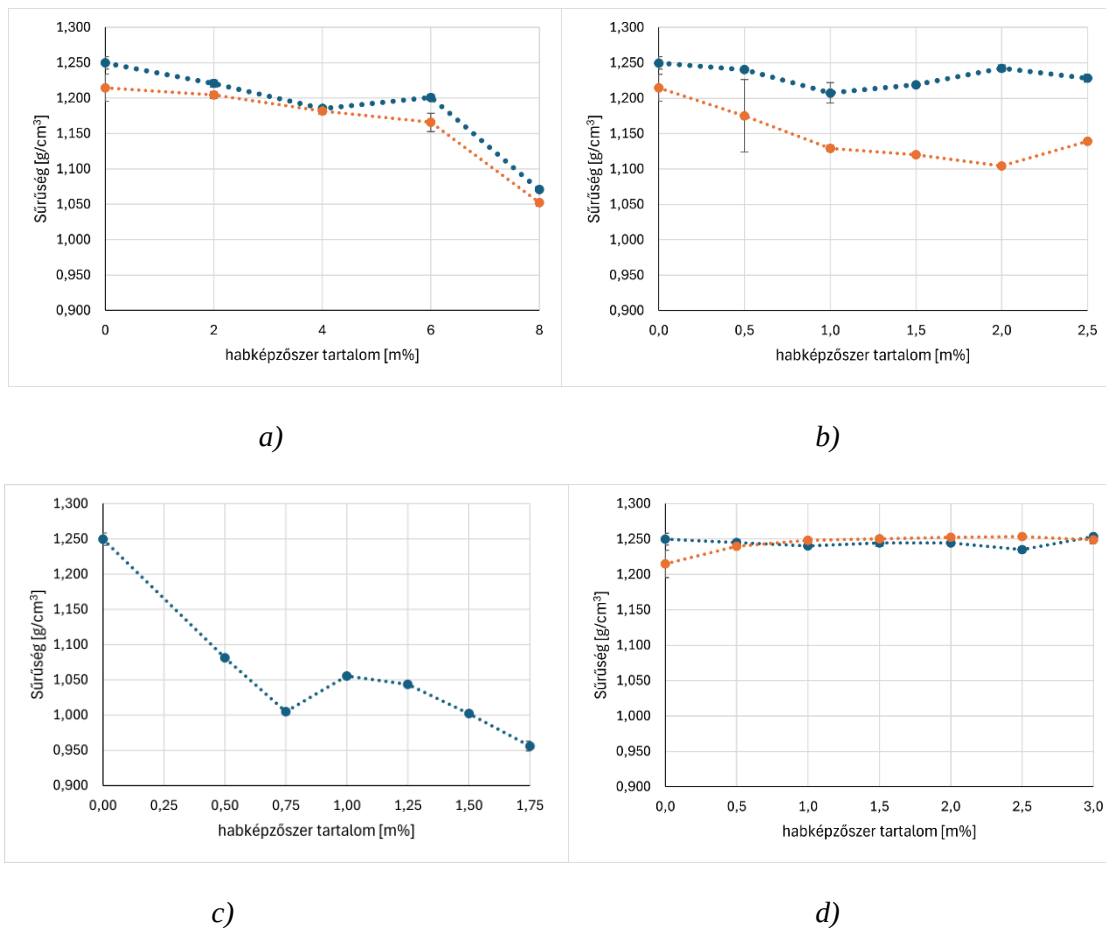
A gyártás során fontos volt, hogy a kompaundálás és a filamentgyártás hőmérsékletprofilját is e szerint határozzuk meg, igyekezve elkerülni a nem kívánatos előhabosodást.

3.2. Kompaundálás és filamentgyártás

A kompaundálás és a filamentgyártás is mind a négy habképzőszert esetében az alacsony hőmérsékletprofil ellenére is sikeres volt. A kompaundált szálak könnyen apríthatóak voltak. A legyártott nyomtatószálak átmérője $1,75 \pm 0,1$ mm volt, így könnyen felhasználhatóak 3D nyomtatóval.

3.3. Előhabosodás mértékének meghatározása sűrűségméréssel

A sűrűségmérés eredményét mutatja be az 1. ábra.



1. ábra. Sűrűségmérés eredménye kompaundált szálak (kék vonal) és filamentek (sárga vonal) esetében G6903MS (a), IM 4201 (b), IM 4201 PBS (c) és IM 4215 PBS (d) esetében

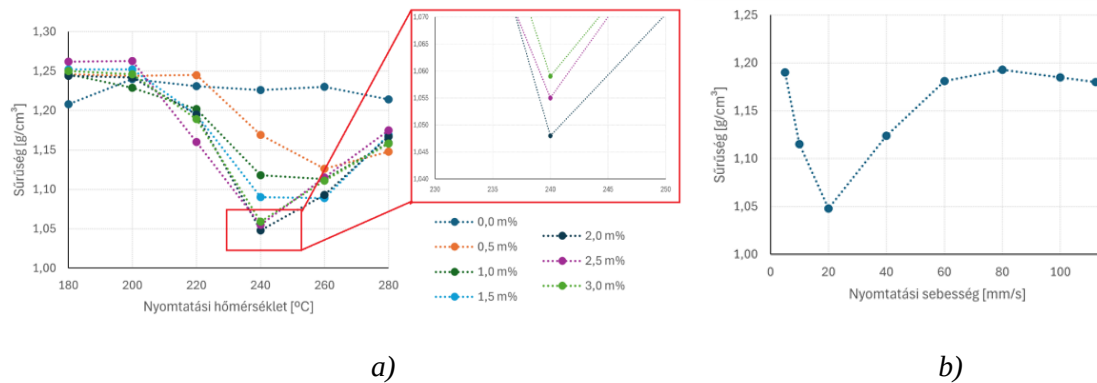
Mivel az IM 4201 PBS típusú habképzőszer esetében már a kompaundált száznál is jelentős előhabosodást tapasztaltunk, így hamar beláttuk, hogy ez a habképzőszer nem felel meg a céljainknak, így ebből a filamenteket nem gyártottuk le. Az eredmények alapján belátható, hogy legtöbb esetben az alacsony hőmérsékletprofil ellenére mind a kompaundált szálaknál, mind a nyomtatószálaknál jelentős előhabosodás ment végbe, amely a gyártott szál sűrűségének csökkenését eredményezte.

Habár a kompaundálás és a filamentgyártás hőmérsékletprofilja a habképzőszer bomlási hőmérsékletei alatt voltak, láthatóan jelentős előhabosodást tapasztalhatunk a legtöbb esetben. Ennek oka a belső nyírásból/súrlódásból fejlődő plusz hő mennyisége. A gyártási hőmérséklet további csökkentése az alapanyag megnövekedett viszkozitását okozta, ami miatt az extrudercsiga motorja túlterhelődött, és nem lehetett folytatni a gyártást, így a hőmérsékletprofil módosítására nem volt lehetőség.

Érdekes módon, bár három habképzőszer (IM 4201, IM 4201 PBS, IM 4215 PBS) hasonló hőmérsékleten bomlik, az előhabosodás mértéke jelentősen eltér. Ez részben a különböző polimer hordozóanyagoknak, részben az eltérő adagolási mennyiségeknek köszönhető. A kisebb dózisban ajánlott habképzőszer gyorsabban reagálnak a hőmérséklet-emelkedésre, így hamarabb bekövetkezik a nem kívánt előhabosodás. Az eredmények alapján egyértelműen kijelenthető, hogy az IM 4215 PBS típusú habképzőszer esetében történt a legkisebb mértékű előhabosodás, így a kutatás további részében kizárólag ezt az egy típusú habképzőszert vizsgáltuk meg.

3.4. Nyomtatási hőmérséklet és sebesség hatásának vizsgálata

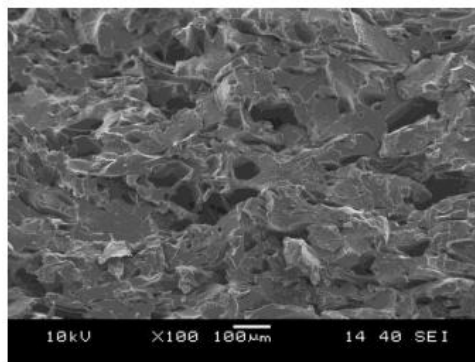
A nyomtatási hőmérséklet és sebesség hatásának vizsgálatának az eredményét mutatja be a 2. ábra.



a) b)
2. ábra. Nyomatási hőmérséklet (a) és sebesség (b) hatásának vizsgálata
(különböző tömegarányú IM 4215 PBS habképzőszer-tartalom esetén)

Habár a TGA mérés alapján az alkalmazott habképzőszer bomlási hőmérséklete $\sim 187^{\circ}\text{C}$ (9. táblázat), a nyomtatás során a habosodás csak 200°C -os nyomtatási hőmérsékleten indult meg, ami a polimer gyenge hővezetési tényezőjének ($0,1\text{--}0,5\text{ W/mK}$) tudható be. Látható, hogy a nyomtatási hőmérsékletnek van egy optimum értéke, ahol a legkisebb a sűrűség. Ennek oka, hogy kisebb hőmérséklet alkalmazásakor nem elegendő a hő ahhoz, hogy teljes mértékben végbemenjen a gáz bomlása és oldódása a polimer mátrixban. Emellett a nagyobb ömledékszilárdság is negatívan befolyásolja a habosodást, korlátozva az expansziót. Az optimumnál nagyobb hőmérséklet beállítása esetében a cellák összeomolhatnak, mivel a polimer megnövekedett folyóképesége miatt a cella fala nem elég merev. A hőmérséklet növelésével emellett nő a gáz diffúziós képessége is, tehát megnő az esély a gáz mátrixanyagból való távozására. A legnagyobb habosodást a $2,0\text{ m\%}$ -os habképzőszertartalom mellett értük el, 240°C -os fűvóka hőmérséklettel.

A nyomtatási sebesség hatásának vizsgálata alapján szintén megállapítható, hogy a nyomtatási sebességnek van egy optimális értéke a habosodás szempontjából, amely 20 mm/s -nál található. Ennél kisebb sebességnél a nyomtatószál hosszabb ideig tartózkodik a fűvókában, ami túlzott hőfelvételt eredményez, és a gáz kidiiffundál a polimerből, így a keletkező cellák összeomlanak. 5 mm/s sebességnél ez a hatás annyira jelentős, hogy a nyomtatott termék sűrűsége szinte megegyezik a töltetlen PLA4043D sűrűségével. Az optimálisnál nagyobb sebesség esetén az anyagnak nem jut elég idő a megfelelő hőfelvételhez, így nem képes maximális mértékű habosodásra. A legnagyobb mértékű habosodás 240°C -os nyomtatási hőmérséklet és 20 mm/s -os sebesség mellett történt. Ebben az esetben a nyomtatott termék sűrűsége $1,048\text{ g/cm}^3$ volt, ami $14,5\%$ -os sűrűségcsökkenést jelent. Az így legyártott próbatest SEM képét mutatja be a 3. ábra.



3. ábra. Habosodott próbatest SEM felvétele

A SEM felvételek szerint a próbatestet gyenge cellagócképződés, alacsony cellasűrűség és szabálytalan morfológia jellemzi. Ez a jövőben cellagócképző alkalmazásával javítható.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatásunk során in-situ habosodó biopolimer filamenteket fejlesztettünk különböző hatásmechanizmusú habképzőszerek alkalmazásával 3D nyomtatási célokra. TGA mérésekkel meghatároztuk a habképzőszerek bomlási hőmérsékleteit, majd a megfelelő arányban adagolt komponensekből kompaundokat, illetve filamenteket készítettünk. Sűrűségmérés alapján kiválasztottuk az előhabosodásra

legkevésbé hajlamos habképzőszert, amelyre optimalizáltuk a nyomtatási paramétereket. A kutatás kimutatta, hogy mind a nyomtatási hőmérsékletnek, mind a sebességnek van egy ideális értéke, amely biztosítja a maximális expanziót. Végül egy habosodott próbatestről készült SEM felvétel segítségével értékeltük a habosodás minőségét.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal K 146236 pályázata támogatta. Ezúton szeretnénk köszönetet mondani az Inderdist Kft.-nek, akik a habképzőszereket biztosították számunka.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Pan A. Q., Huang Z. F., Guo R. J., Liu J. *Effect of FDM Process on Adhesive Strength of Polylactic Acid(PLA) Filament*. Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd., 2015, 667, 181–186.
- [2] Kalia K., Francoeur B., Amirkhizi A., Ameli A. *In Situ Foam 3D Printing of Microcellular Structures Using Material Extrusion Additive Manufacturing*. ACS Applied Materials & Interfaces. ACS Publications, 2022, 14(19), 22454-22465.
- [3] Nieduzak Z., Hart S., Joseph Y., Kalia K., Ameli A. *In-situ foam 3D-printing of recycled HDPE/PP blend*. in SPE FOAMS® 2022. Indianapolis, USA, 2022
- [4] Damanpack A. R., André S., Bodaghi M. *Porous PLAs with Controllable Density by FDM 3D Printing and Chemical Foaming Agent*. Micromachines. MDPI, 2021, 12(8), 866.
- [5] Kalia K., Ameli A. *Additive manufacturing of functionally graded foams: Material extrusion process design, part design, and mechanical testing*. Additive Manufacturing. Elsevier, 2024, 79, 103945.
- [6] Kalia K., Amirkhizi A., Ameli A. *The effect of melt flow rate and print speed on the density and microcellular structure of 3D printed polylactic acid foams*. AIP Conference Proceeding. AIP Publishing, 2023, 2884, 140003.
- [7] Li M., Jiang J., Hu B., Zhai W. *Fused deposition modeling of hierarchical porous polyetherimide assisted by an in-situ CO2 foaming technology*. Composites Science and Technology. Elsevier, 2020, 200, 108454.