



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

KUNSÁGI VIKTÓRIA

TDK

KÜLÖNBÖZŐ HATÁSMECHANIZMUSÚ HABKÉPZŐSZEREK
ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA BIOPOLIMER ALAPÚ,
3D NYOMTATÁS SORÁN IN-SITU HABOSODÓ FILAMENTEK
FEJLESZTÉSÉHEZ

Konzulens:

Dr. Tomin Márton

adjunktus

BUDAPEST, 2024

NYILATKOZATOK

Elfogadási nyilatkozat

Ez a TDK munka a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Kara által a TDK feladatokra előírt tartalmi és formai követelménynek megfelelően készült. E TDK-t a nyilvános bírálatra és nyilvános előadásra alkalmasnak tartom.

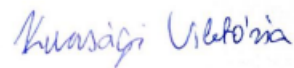
A beadás időpontja: 2024.11.10.


témavezető

Nyilatkozat az önálló munkáról

Alulírott, Kunsági Viktória (D0M4XC), a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Karának hallgatója, büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és sajátkezű aláírással igazolom, hogy ezt a TDK dolgozatot meg nem engedett segítség nélkül, saját magam készítettem, és dolgozatomban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a hatályos előírásoknak megfelelően, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2024.11.10.



TDK hallgató

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani konzulensemnek, Dr. Tomin Mártonnak, Pinke Balázsnak, aki a SEM minták előkészítésében nyújtott segítséget, és az Inderdist KFT-nek, akik a habképzőszert biztosították számomra.

A TDK dolgozat a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal K-146236 számú pályázatának szakmai támogatásával készült.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	iii
Jelölések jegyzéke.....	vi
1. Bevezetés	2
2. Szakirodalmi áttekintés.....	4
2.1. Biológiai úton lebontható polimerek	4
2.2. A 3D nyomtatás és az FDM technológia áttekintése	5
2.3. Polimer habok előállítási módszerei.....	6
2.3.1. Polimer habok gyártása.....	7
2.3.2. Habképzőszerek típusai.....	8
2.3.3. Habok gyártása 3D nyomtatással	10
2.4. In-situ habosodó filamentek előállítása és vizsgálata	12
2.5. Összefoglalás és kritikai elemzés	16
3. Kísérleti rész	18
3.1. Felhasznált alapanyagok.....	18
3.2. Alkalmazott berendezések és vizsgálati módszerek	20
3.2.1. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)	20
3.2.2. Termogravimetrikus analízis (TGA).....	21
3.2.3. Kompaundálás	21
3.2.4. Filamentgyártás.....	22
3.2.5. Sűrűségmérés	23
3.2.6. Páztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálat.....	24
3.2.7. In-situ habosó filamentek 3D nyomtatása	25
3.2.8. Hajlítóvizsgálat	29
3.3. Eredmények és értékelésük.....	31
3.3.1. Hordozóanyag meghatározása	32
3.3.2. Habképzőszert bomlási hőmérsékletének meghatározása	33
3.3.3. Filamentgyártás és előhabosodás elemzése.....	34
3.3.4. Nyomtatási paraméterek optimalizálása	37
3.3.5. Többrétegű habszerkezetek vizsgálata	40
4. Összefoglalás	43
4.1. Magyar nyelvű összefoglaló	43
4.2. Idegen nyelvű összefoglaló.....	43
4.3. További fejlesztési javaslatok	44

Felhasznált források	46
----------------------------	----

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
b	próbatest szélessége (width of test specimen)	mm
f	határlehajlás (limit deflection)	mm
h	próbatest vastagsága (thickness of test specimen)	mm
m	tömeg (weight)	g
A	terület (area)	cm ²
E _h	hajlító rugalmassági modulus (flexural elastic modulus)	MPa
F _h	határlehajláshoz tartozó erő (force at limit deflection)	N
F _t	töréshez tartozó erő (force at break)	N
L	alátámasztási távolság (support distance)	mm
T	hőmérséklet (temperature)	°C
V	térfogat (volume)	m ³
w	falvastagság (wall thickness)	mm

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
$\frac{\Delta F}{\Delta f}$	erő-lehajlás görbe meredeksége (slope of the force-deflection curve)	-
ρ	sűrűség (density)	g/cm ³
σ_{bh}	hajlítószilárdság (flexural strength)	MPa
σ_h	hajlító feszültség (flexural stress)	MPa

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
3D	háromdimenziós (three-dimensional)
ATR	tompított teljes fényvisszaverődés (attenuated total reflection)
CBA	kémiai habképzőszer (chemical blowing agent)
CO ₂	szén-dioxid (carbon dioxide)
EPP	expandált polipropilén (expanded polypropylene)
EPS	expandált polisztirol (expanded polystyrene)
FDM	olvasztott huzalrétegezés (fused deposition modeling)
FFF/FFM	olvasztott szálak gyártás (fused filament fabrication/fused filament manufacturing)
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
G 6903 MS	Tramaco Tracel G6903MS habképzőszer (Tramaco Tracel G6903MS blowing agent)
IM 4201	Tramaco Tracel IM4201 habképzőszer (Tramaco Tracel IM4201 blowing agent)
IM 4201 PBS	Tramaco Tracel IM4201 PBS habképzőszer (Tramaco Tracel IM4201 PBS blowing agent)
IM 4215 PBS	Tramaco Tracel IM4215 PBS habképzőszer (Tramaco Tracel IM4215 PBS blowing agent)
MFI	olvadékáramlási index (melt flow index)
OLA	oleil-amin (oleamine)
PBA	fizikai habképzőszer (physical blowing agent)
PBS	polibutilén-szukcinát (polybutylene succinate)
PEG	polietilén-glikol (polyethylene glycol)
PEI	polietilénimin (polyethyleneimine)
PLA	polilaktosav (polylactic acid)
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp (scanning electron microscope)
TEC	trietyl-citrát (triethyl citrate)

TEM/EMS	expandálható mikrogöngy (expandable microsphere)
TGA	termogravimetrikus analízis (thermogravimetric analysis)

1. BEVEZETÉS

A szigorodó környezetvédelmi direktívák hatására egyre többen figyelnek fel a biopolimerekre, mivel ezek környezettudatos alternatívát nyújtanak a kőolaj alapú, nem lebomló műanyagokkal szemben. Egyik képviselőjük a politejsav (PLA), amelynek előállítása megújuló erőforrásból történik, és biológiai úton lebontható, így tökéletesen illeszkedik a körkörös gazdaságba.

Napjainkban a 3D nyomtatás egyre népszerűbb, és gyors fejlődése miatt széleskörűen alkalmazzák, beleértve az ipari, hadi és otthoni felhasználást is. E technológia alkalmazása során a hulladék mennyisége minimális, és a károsanyag-kibocsátás is elhanyagolható a többi gyártási folyamathoz képest [1]. Továbbá szerszám nélküli gyártást és nagy tervezői szabadságot biztosít.

Emellett a növekvő környezettudatosság miatt egyre nagyobb figyelmet kapnak a polimer habok is, amelyek alkalmazásával jelentősen csökkenthető a termék tömege, így kevesebb alapanyag szükséges. A habok emellett jó hő- és hangszigetelők, valamint kiemelkedő ütécscillapító képességgel és szívóssággal rendelkeznek. Éppen ezért előszeretettel alkalmaznak polimer habokat az építő-, a jármű-, a sportszergyártó-, és a csomagolóiparban is [2, 3]. Mivel habosítás alkalmazásával kevesebb alapanyag szükséges azonos geometria kialakításához, mint habképzőszer nélküli esetben, így ezáltal a termék ára is csökkenthető. Továbbá alkalmazásukkal kisebb zsugorodást, és jobb méretstabilitást lehet elérni a kevesebb anyagbevétel miatt [2].

2019-ben a globális műanyagtermelés 31%-át csomagolásra használták fel [4, 5]. Ezen a területen jelentős a polimer habok alkalmazása, ezért nem elhanyagolható e kutatási terület fontossága, ugyanis jobb mechanikai tulajdonságokkal (pl. ütécscillapítás) rendelkező habok fejlesztésével kevesebb mennyiségű polimer hab felhasználásával is el lehet érni a kívánt hatást.

TDK munkám célja a különböző hatásmechanizmusú habképzőszer alkalmazhatóságának vizsgálata biopolimer alapú in-situ habosodó filamentek fejlesztéséhez. Az optimális habképzőszer kiválasztása után a nyomtatási paraméterek vizsgálata következik, ezzel feltárva a nyomtatási paraméterek és a kialakított cellaszerkezet közötti kapcsolatot, így lehetőség nyílna olyan termékek előállítására, ahol a gyártási paraméterek változtatásával egy gyártástechnológiai lépcsőben a keresztmetszet mentén változó sűrűség és szabályozott porozitás érhető el. Céлом egy olyan paramétersor megtalálása, amellyel maximális expanzió

hozható létre, így jelentős tömegcsökkenés érhető el, ezzel számottevően csökkentve a nyomtatás során felhasznált alapanyag mennyiségét, és növelve az ütésállóságát.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

Annak érdekében, hogy a kutatásom felépítése és lényege könnyebben értelmezhető legyen, áttekintek néhány szakirodalmi forrást, amiben fontosabb fogalmakat, mechanizmusokat, illetve korábbi hasonló témában folytatott kutatási eredményeket foglalkok össze.

2.1. Biológiai úton lebontható polimerek

Az elmúlt negyven évben négyszeresére nőtt a világ műanyagtermelése. Világszinten 2021-ben már elérte a 390,7 Mt-t, amelynek csupán 1,5%-a volt biopolimer, és 8,3%-a volt újrahasznosított műanyag. A világon termelt műanyagnak a legnagyobb részét, azaz 44%-át a csomagolóipar használta fel. Európában ugyanebben az évben 57,2 millió tonna volt a műanyagtermelés, amelynek szintén töredéke volt biopolimer (1,3%) és újrahasznosított műanyag (5,8%). Ekkora értékek mellett nem lehet eltekinteni a műanyagok „láthatatlan” környezetszennyezésétől sem, ami alatt a gyártás és a felhasználás során kibocsátott CO₂ mennyiségét értem [6, 7].

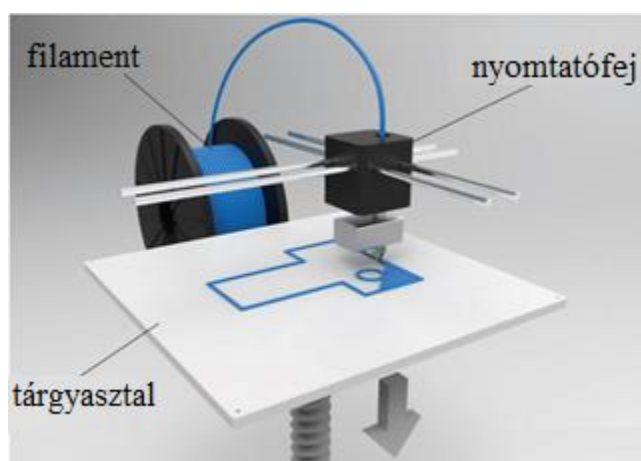
Ez 2015-ben 1,8 gigatonna CO₂ kibocsátást jelentett. Ez az érték a világon kibocsátott CO₂ mennyiségének 3,8%-val egyezik meg. Ha a tendencia nem változik, ez az érték 2050-ben akár a 15%-ot is elérheti. Ennek a csökkentésének az egyik módja a biopolimerek alkalmazásában rejlik, ugyanis ezáltal mérsékelhető a műanyagok ökológiai lábnyoma. Az ökológiai lábnyom megadja, hogy az adott társadalom életszínvonalának fenntartásához mennyi erőforrás, termőföld, víz és levegő szükséges. Mivel a biopolimerek alapanyagaként használt növények termelésekor CO₂ kerül megkötésre, így ezek elterjedésével enyhíteni lehet a klímaváltozást és a globális felmelegedést is [6, 7, 8, 9, 10].

Széleskörű felhasználhatóságának köszönhetően a politejsav (PLA) az egyik legismertebb és legkedveltebb biopolimerek közé sorolható. Előszeretettel alkalmazzák tasakokhoz, fóliákhoz, zacskókhoz vagy akár padlóburkolatokhoz is. Előállításához bármilyen magas keményítőtartalmú növény, mint például kukorica, burgonya, rizs, vagy búza alkalmazható. A közhiedelemmel ellentétben a politejsav csak megfelelő környezeti körülmények között képes a környezetre ártalmatlan anyagokra lebomlani. A PLA elterjedését korlátozza annak szobahőmérsékleten való rideg viselkedése, amelyet a 55-60 °C körüli üvegesedési átmeneti hőmérséklet okoz. Ennek ellenére a politejsav a 3D nyomtatás területén nagy mennyiségben felhasznált anyag, mivel megömlesztéses nyomtatási technológiával könnyen feldolgozható [10, 11].

2.2. A 3D nyomtatás és az FDM technológia áttekintése

3D nyomtatás segítségével térbeli, háromdimenziós alakzat létrehozása lehetséges anyaghozzáadással. Innen származik a technológia rövidítése is, azaz az AM technológia, ami az additive manufacturing kifejezés rövidítéseként jött létre. A 3D nyomtatás felhasználási területei közé tartozik a gépipar, orvostechika, elektronika, sőt még az élelmiszeripar és építőipar is. Egyre gyakoribb ezen technológia otthoni, hobbi szintű felhasználása is [1].

Egyik legszélesebb körben elterjedt 3D nyomtatási technológia a FDM (fused deposition modeling) és az FFF/FFM (fused filament fabrication), amely során olyan anyagot extrudálunk, amelynek megömlesztése hő által történik. Az FDM technológiát S.Scott Crump szabadalmaztatta. Az ő nevéhez fűződik a Stratasys is, ami egy 3D nyomtató, szoftver és anyaggyártó cég. Az FDM technológia pontosabb, nagyobb igénybevételnek is ellenálló termékek előállítását tette lehetővé. Ennek mására dolgozták ki az FFF/FFM technológiát, amely pontosabb volt, éppen ezért alacsonyabb áron lehetett beszerezni, amely nagy szerepet játszott a 3D nyomtatás otthoni, hobbi szintű felhasználásának elterjedésében. Az FDM szabadalom lejárása után, azaz 2012 után, a két megjelölés egybeolvadt; manapság mindkét technológiára FDM-ként hivatkoznak. A 3D nyomtatók tömeges elterjedése 2009-ben kezdődött, ugyanis akkor több 3D nyomtató gyártó cég és több nyomtatófarm is megjelent a piacon. Az FDM technológia sematikus rajza látható az 1. ábrán [1, 12, 13, 14].

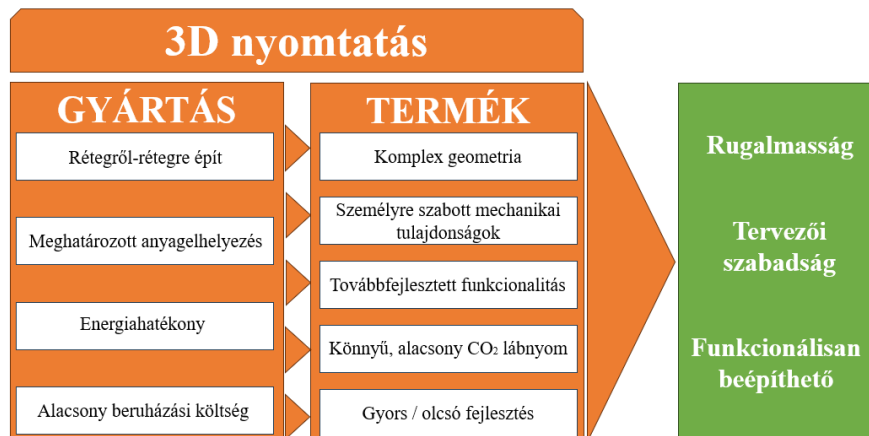


1. ábra FDM nyomtatás sematikus ábrája [14]

Amint az 1. ábrán látható, az FDM nyomtatás során a termoplasztikus műanyag nyomtatószálat, azaz filamentet adagolunk a nyomtatóba, amely a meleg fűvóka által kerül megolvasztásra. Ezután a megolvadt műanyagot a nyomtató a tárgyasztalra helyezi, ahol az

ismét megszilárdul. A legtöbb nyomtatónál az X és az Y irányú mozgást a nyomtatófej, a Z irányú mozgást a tárgyasztal végzi. A különböző irányú mozgásokat G-kód alapján végzi a nyomtató, amelyet különböző, 3D szeletelő szoftverek segítségével lehet előállítani [14].

A 3D nyomtatás gyártás közbeni, és végtermékkel kapcsolatos előnyeit mutatja be a 2. ábra [14].

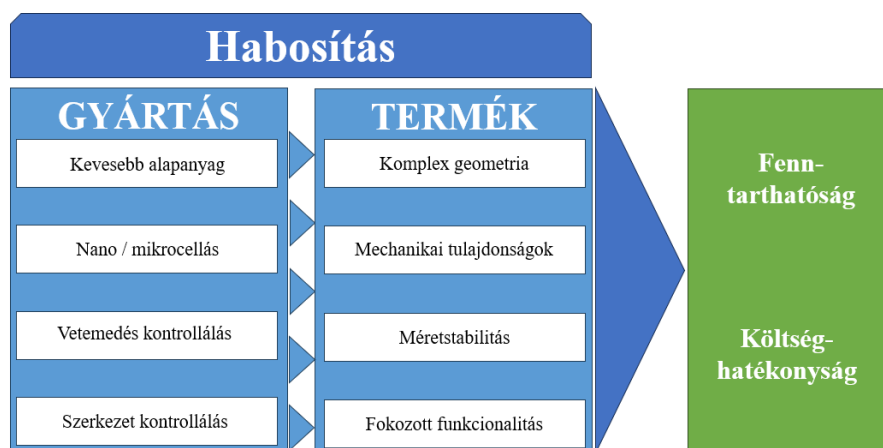


2. ábra 3D nyomtatás előnyei [14]

Amint a 2. ábrán látható a 3D nyomtatás előnyei közé sorolható a rétegről-rétegre való építés, a meghatározott anyagelhelyezés, az erőforrás-hatékonyság és az alacsony berendezési költség. További előny, hogy ezzel a technológiával könnyedén lehet komplex geometriákat kialakítani, emellett személyre szabott mechanikai tulajdonságokat lehet beállítani. Mindezek mellett olcsó és gyors fejlesztési lehetőségeket kínál, ami kimondottan előnyös a prototípusgyártás esetében. Az alacsony CO₂ lábnyom, és az, hogy közel hulladékmentes eljárásnak mondható, szintén csábítóvá teszi a 3D nyomtatási technológiát [14].

2.3. Polimer habok előállítási módszerei

A polimer habok olyan kétfázisú rendszerek, amelyeknél polimer mátrixba ágyazva statisztikus eloszlású, változó méretű gázbuborékok találhatók [15]. A habok gyártás közbeni, és végtermékkel kapcsolatos előnyeit mutatja be a 3. ábra habosítatlan anyagokhoz képest.



3. ábra Habosítás előnyei [14]

Amint az ábrán látható, polimer habok felhasználásával kevesebb alapanyagra van szükségünk azonos geometria kialakításához, ezáltal a termék olcsóbbá és könnyebbé válik. Emellett a tömör anyagokhoz viszonyítva több tulajdonság is javítható, ilyen például az anyag ütés csillapítási- és energiaelnyelő képessége, valamint hő- és hangszigetelése. Habok alkalmazásával a zsugorodás mértéke is csökkenthető [14].

2.3.1. Polimer habok gyártása

A hőre lágyuló polimer habok legjellemzőbb gyártási módszerei az extrúzió, a fröccsöntés, illetve a gyöngyhabsítás [14].

Az extrúziós habosítással alacsony sűrűségű, egyszerű geometriájú habok előállítása lehetséges. Éppen ezért ezzel a technológiával elsősorban habosított lemez termékeket, illetve egyszerű profilokat állítanak elő. Gyakori, hogy az előállított lemezeket valamilyen kötési technológiával (pl. ragasztás, hegesztés (lánglaminálás)) rétegelik, ezáltal olyan többrétegű struktúrákat hoznak létre, ahol rétegrendváltoztatással növelhető a termék funkcionalitása, vagy azonos mechanikai tulajdonságokat lehet biztosítani kisebb tömeg mellett. Ebben az esetben ehhez a folyamathoz két gyártástechnológiai lépés, az extrúzió, majd a hegesztés szükséges [2, 14].

A habfröccsöntéssel ezzel szemben nagy sűrűségű 3D-s habokat gyártanak. Fontos, hogy ebben az esetben úgynevezett struktúrhabot hozunk létre, azaz a termék fala (amely a szerszám falával érintkezik) kevésbé habosodik, mint a termék belseje. Ebből kifolyólag ezzel a technikával csak kicsi tömegcsökkenés érhető. A habfröccsöntést főként vastagfalú termékek esetében alkalmazzák, ugyanis így csökkenthető a beszívódások száma [2, 14].

A gyöngyhabosítással kis sűrűségű, 3D-s termékeket lehet előállítani. A gyöngyhabok (expandált polisztirol (EPS), expandált polipropilén (EPP)) előállítása kétlépcsős folyamat, amellyel kiváló szigetelő képességű (EPS) vagy ütécscillapítási képességű (EPP) termékek állíthatók elő. A technológia lehetővé teszi izotróp tulajdonságú anyagok előállítását, amelyek minden irányban azonos mechanikai jellemzőkkel rendelkeznek. Ez számos alkalmazásban előnyt jelent, ugyanakkor korlátozza annak a lehetőségét, hogy a keresztmetszet mentén változó sűrűségű, funkcionális anyagokat hozzunk létre [2, 14].

Az extrúziós habosítást, a hab fröccsöntést, és a gyöngyhabosítást előszeretettel alkalmazzák magas termelékenységük miatt. Az utóbbi időben azonban egyre nagyobb figyelmet kap a habok 3D nyomtatással történő gyártása is, és egyre több kutató foglalkozik ezzel a témával. Mivel a fröccsöntéssel ellentétben a 3D nyomtatás esetében nincs szükség drága szerszámmra, így nem kell hozzá nagy tőke. Éppen ezért a hobbi felhasználók számára is könnyen elérhető ez a technológia. Emellett pedig nagy tervezői szabadságot enged meg. Mivel a 3D nyomtatás rétegről-rétegre építi fel a terméket, így ebben az esetben lehetőség van a keresztmetszet mentén változó sűrűségű habok előállítására is. Mivel ez a technológia nem igényel nagy beruházást, így akár már kis- és középvállalatok számára is elérhetővé válhat a 3D nyomtatott habok gyártása [2, 14].

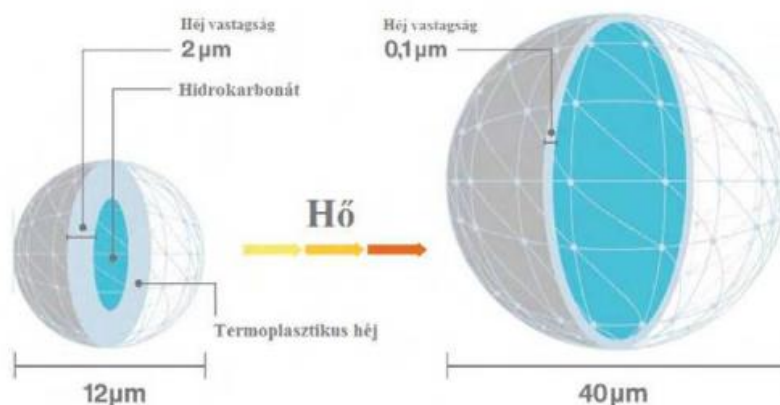
2.3.2. Habképzőszerek típusai

A gázképződésért és a cellaszerkezet kialakításáért felelős anyagot habképzőszeknek nevezzük, amelyből hatásmechanizmus alapján megkülönböztetünk fizikai (Physical blowing agent (PBA)) és kémiai (Chemical blowing agent (CBA)) habképzőszert [2, 14].

A kémiai habképzőszerek esetén a gázképződés (jellemzően CO_2 vagy nitrogén) termikus bomlás vagy kémiai reakció útján jön létre. Ez a gázképződés felelős a habszerkezet kialakításáért. Ezen anyagokat a reakció jellege szerint csoportosítjuk; lehet hőfelvétellel járó endoterm folyamat, vagy hőfelszabadulással járó exoterm folyamat. Kémiai habosítás során a habképzőszert jellemzően szilárd fázisban (por vagy mesterkeverék) adagoljuk a rendszerhez, többnyire már a garatnál. Az adagolás történhet volumetrikus, gravimetrikus adagolással, vagy homogén szárazkeverék képzéssel. Extrúziós habosítás esetén a hőmérsékletprofilot úgy kell megválasztani, hogy a habképzőszert bomlása a kompressziós szakaszban játszódjon le. Gyakran alkalmazott kémiai habképzőszert az azodikarbonamid (exoterm), a szódabikarbóna (nátrium-hidrogén-karbonát, endoterm) és a citromsav (endoterm) [2, 14].

Fizikai habképzőszerek alkalmazása esetén nem játszódik le kémiai reakció, a gázképződést jellemzően halmazállapotbeli változás biztosítja (folyadék-gáz) vagy a habképzőszert közvetlen gáz halmazállapotban kerül bejuttatásba a mátrixanyagba. Ebben az esetben a habképzőszert (extrúzió esetén) a kompressziós szakaszban injektáljuk be és oldjuk a polimerben. Gyakran alkalmazott fizikai habképzőszert például a nitrogén, a szén-dioxid vagy a pentán. Annak ellenére, hogy alapvetően a kémiai habképzőszerek drágábbak a fizikai habképzőszerekhez képest, nagy előnyük, hogy nem szükséges hozzájuk külön egységet felszerelni a feldolgozó gépre, míg fizikai habképzőszert esetében nagyobb kezdeti beruházást jelent egy olyan eszköz beszerzése, amely beinjektálja a habképzőszert. Általánosságban elmondható, hogy fizikai habképzőszert alkalmazásával nagyobb cellasűrűséget és homogén cellaszerkezetet lehet elérni, viszont nehezebben szabályozható a gyártástechnológiai folyamat [2, 14].

Éppen ezért alkották meg az expandálható mikrogöngyöket, azaz a TEM-et (thermally expandable microsphere), amelyet gyakran EMS-ként (expandable microsphere) is rövidítenek (4. ábra) [2, 14].



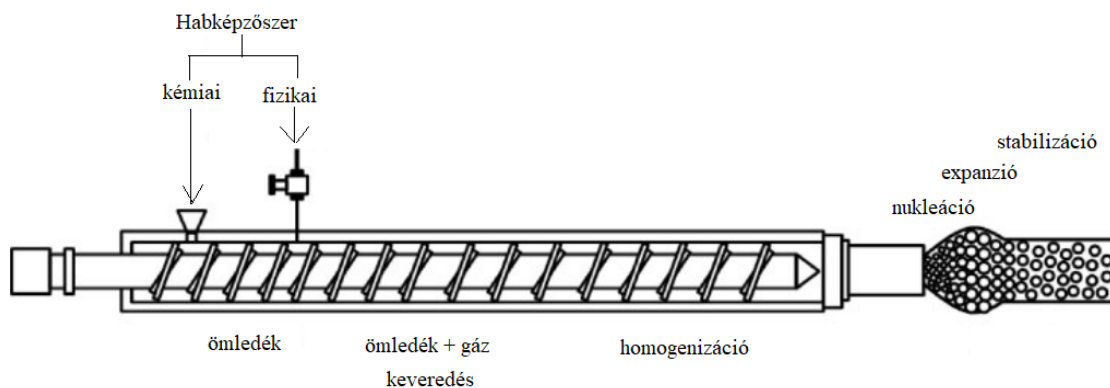
4. ábra Expandálható mikrogöngyök [15]

A mikrogöngyök héjszerkezete jellemzően hőre lágyuló polimer, belsejében pedig fizikai habképzőszert, jellemzően szénhidrogén van. Hő hatására a habképzőszert a kezdeti folyadék halmazállapotából gáz halmazállapotúvá válik, miközben a polimer héj lágyulni kezd, így a gáz nyomásának növekedésével a mikrogöngy méretének akár hatvanszorosára is képes megdagadni. Az így kialakult habszerkezetet gyakran szintaktikus haboknak is nevezik. A módszer előnye, hogy könnyen kézben tartható a habképzés folyamata, és homogén

cellastruktúrát hoz létre. Emellett a héj (bizonyos mértékig) képes megakadályozni a gáz elszökését (kidifundálódását) a rendszerből [14, 16].

A habosítás során maga a habképzés nyomásesés vagy hőmérsékletemelkedés miatt következik be. A habosítási folyamat 4 lépésből áll, amelyek a következők (5. ábra):

- keveredés és oldódás,
- cellaképződés (cellanukleáció),
- cellanövekedés (expanzió),
- stabilizálás.



5. ábra Habosítási folyamat [17]

A keveredés és oldódás magas hőmérsékleten és nyomáson történik, majd a cellagócképződés és a cellanövekedés a szerszámból kilépve, a hirtelen bekövetkező nyomásesés miatt alakul ki. A folyamat végén fontos a hűtéssel történő stabilizáció, hogy elkerüljük az expandálódott cellák összeomlását [16].

2.3.3. Habok gyártása 3D nyomtatással

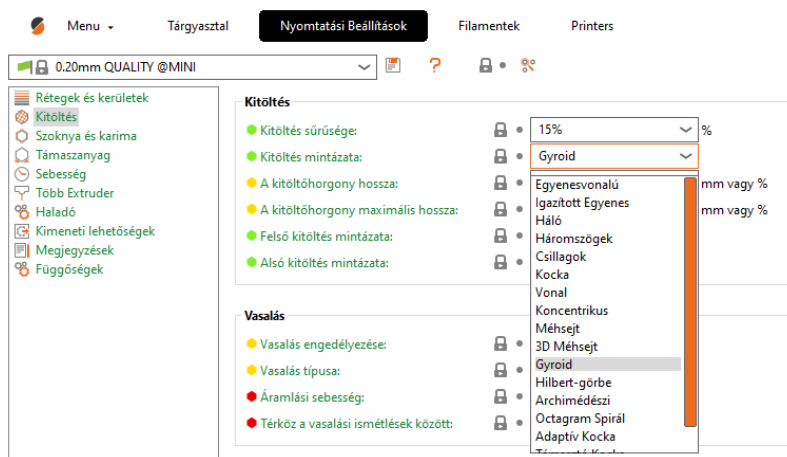
Additív gyártástechnológiával többféle módszerrel lehet habszerkezeteket létrehozni, amelyek a következők;

- tervezett porózus szerkezetek [18, 19],
- előre gyártott nyomtatott alkatrészek utóhabosítása [20, 21],
- habképzőszereket tartalmazó nyomtatósálak alkalmazása [22, 23].

Fontos megjegyezni, hogy 3D nyomtatás során a technológiából eredően még 100%-os beállított kitöltés esetén is pórusok keletkeznek a nyomtatott terméken belül. Ez egyrészt annak

köszönhető, hogy a 3D nyomtatási technológia rétegről-rétegre építi fel a szerkezetet, másfelől, hogy a nyomtatáshoz használt filament kör keresztmetszetű. Ezért a tárgyasztalra letéve az anyagot, nem minden pontra fog ugyanannyi jutni, ami főleg az elhelyezett vonal szélein okoz jelentősebb anyagihiányt [14].

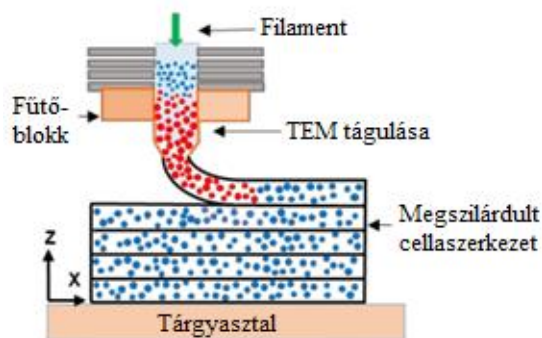
Abban az esetben, amikor nem teljes kitöltést állítunk be a szeletelőprogramban, különböző kitöltési formák közül választhatunk, ami által a terméken belül hézagokat hozunk létre. Ezáltal tervezett porózus szerkezetet állítunk elő, ami szintén értelmezhető habszerkezetnek is (6. ábra) [18, 19].



6. ábra Kitöltés mintázatának beállítása a szeletelőprogramban

Habosított termékek előállításának egy másik módja, hogy egy előre legyártott próbatestet hoznak létre, amelyet utólag habosítanak. Ezt sokszor autókklávos módszernek is nevezik. Ezt az eljárást kis termelékenység jellemzi. Az autókklávos utóhabosítás kétlépcsős folyamat. Első lépésként a terméket egy nagynyomású gázkamrába helyezi, ahol a gáz diffundálódik a polimerben. Ezután a cellaképződést és a cellanövekedést két különböző módszerrel lehet elérni. Egyik, hogy szabályozott nyomáscsökkenés hatására megindul a habosodás. Másik, kevésbé elterjedt módszer, hogy a terméket forró kádba helyezik, ahol a hőmérséklet emelkedés hatására indul meg a habosodási folyamat [20, 21, 24]

További lehetőség a habosított termékek előállítására az in-situ habosítás, azaz olyan nyomtatószal alkalmazása, amely habképzőszert tartalmaz, és nyomtatás közben, a magas hőmérsékletű fűvóka hatására habosodik (7. ábra).



7.ábra In-situ habosítás sematikus ábrája [25]

Ebben az esetben a szálak fizikai, kémiai habképzőszereket, vagy expandálni képes mikrogyöngyöket tartalmaznak. Mivel az alkalmazott nyomtatószálak előállítása több nehézséget is magával hordoz, így ez az eljárás még mindig a kutatások korai szakaszában van. Ezzel a módszerrel lehet a legpraktikusabban 3D nyomtatott habszerkezeteket létrehozni, így egyre több kutató foglalkozik ezzel a témával, mert megoldást kínálhat olyan problémákra, mint a rétegközi adhézió, emellett pedig a nyomtatási paraméterek gyártás közben történő változtatása szabályozott porozitással rendelkező funkcionális termékek előállítását teszi lehetővé. A 3D nyomtatás és a habosítás ötvöztetésével lehetőség nyílna egyedi, személyre szabott sport, illetve védőeszközök gyártására is, mivel ebben az esetben a termékek előállításához a fröccsöntéssel ellentétben nincs szükség költséges szerszámmra, így egy-egy egyedi termék gyártása sem lenne drága. A módszer egyik komoly kihívása olyan nyomtatószálak előállítása, amelyben nem indul be a habosodás egészen a nyomtatás pillanatáig, tehát nem történik nem kívánatos előhabosodás [22, 23].

2.4. In-situ habosodó filamentek előállítása és vizsgálata

Mivel több kutató is nagy pontenciált lát az in-situ habosodó filamentekben, így egyre több kutatás történik ebben a témában.

Karun Kalia és társai [25] kutatásuk során kétféle MFI-vel rendelkező PLA habosítását vizsgálta 5m% TEM (Advancell P501E1) alkalmazásával. A kutatás során egy alacsonyabb, 6 g/10perc MFI (Melt Flow Index)-vel rendelkező (PLA 4043D) és egy nagyobb, 14 g/10perc MFI-vel rendelkező (PLA 3052D) politejsavat alkalmaztak. Az alacsonyabb MFI-vel rendelkező anyagot extrudáláshoz, a magasabb MFI-vel rendelkező alapanyagot pedig fröccsöntéshez szokták alkalmazni. Tapasztalatuk alapján a kisebb MFI-vel rendelkező

alapanyag kedvezőbb hőmérsékleti ablakot biztosít a TEM tágulásának megakadályozására az extrudálási folyamat során. A tanulmány során 2 m% trietil-citrátot (TEC-et) (W308307, Sigma Aldich) adtak a mesterkeverékhez. Megállapították, hogy lágyító alkalmazásával a gyártási hőmérséklet csökkenthető, így jobban elkerülhető az előhabosodás. Emellett a lágyító nem lép hátrányos módon kölcsönhatásba a habképzőszszerrel [25].

Karun Kalia és társai [26] egy további kutatásuk során arra a következtetésre jutottak, hogy egy egységes polimer-gáz oldat elérése gázból vagy kémiai habképzőszszerből kihívást jelent 3D nyomtatással, ugyanis több időt és nagyobb nyomást igényel, mint amire egy szabványos szálhúzásos elven működő 3D nyomtató képes. Éppen ezért ezek használata gyenge cellagócképződést, alacsony cellasűrűséget és szabálytalan, nagy cellával rendelkező morfológiát eredményez. Ebből az alapgondolatból kiindulva a kutatásuk során PLA 4043D-t, 0,0-5,0 m% TEM mesterkeveréket (Advancell P501E1, Sekisui 50 tömegszázalék polietilén hordozóval) és 2,0 m% TEC lágyítót (W308307, Sigma-Aldich) alkalmaztak annak reményében, hogy egységesebb cellaszerkezetet biztosít. A nyomtatáshoz 0,8 mm-es átmérővel rendelkező fűvókát használtak. Kutatásuk során sikerült elkerülni a filament előhabosodását. Nyomtatáskor az előállított alapanyagban megindult a habosodás, ami kompenzálta a 3D nyomtatás technológiájából adódó nem kívánatos porozitást is (lásd 2.3.3 fejezet), ami segít a nyomtatott termékek keresztirányú tulajdonságainak javításában. A nyomtatott habszerkezetek sűrűsége a TEM-tartalom növelésével csökkent. A maximális sűrűségcsökkenés 50% volt, 5,0 m% TEM-tartalom mellett. A sűrűsége fajlagosított szakítószilárdság és modulus csökkent, míg a szívósság többszörösére nőtt a TEM-tartalom növelésével [26].

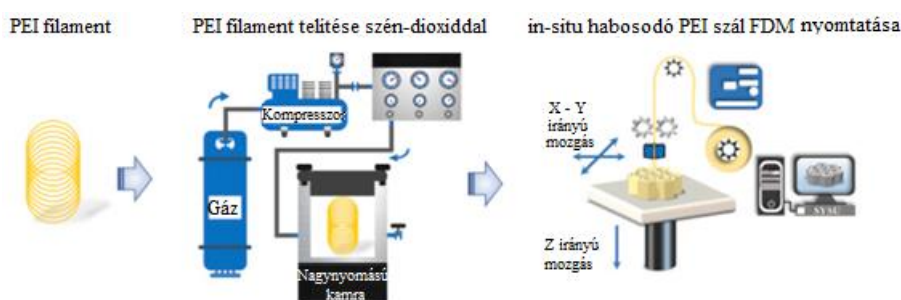
Karun Kalia és társai [27] egy másik kutatás során PLA 4043D-t és 8,0 m% TEM-et (Advancell EM501E1) keverték össze szárazkeverék formájában, majd dolgozták fel egycsigás extruderrel. A 3D nyomtatás során ebben az esetben is 0,8 mm-es fűvókát alkalmaztak. Ezen kutatás során a nyomtatási paraméterek habképződésre gyakorolt hatását vizsgálták. A fűvóka hőmérsékletének hatását 185-215 °C között, az áramlási sebességet 15-45% között vizsgálták meg. Arra a következtetésre jutottak, hogy a fűvóka hőmérsékletnövelésének a hatására a cellasűrűség növekedett – egy bizonyos pontig (ebben az esetben 205 °C-ig). E felett a hőmérséklet növelése negatívan hatott a cellasűrűsége. Hasonló eredményeket kaptak az áramlási sebesség hatásának vizsgálatakor is. Ebben az esetben a cellasűrűség 35%-os áramlási sebességig növekedett. Ennél nagyobb értéknél a cellasűrűség csökkenését tapasztalták [27].

Karun Kalia és Amir Ameli [28] egy további kutatásukban szintén PLA 4043D-t használtak mátrixanyagként, amelyhez 2,0 m% TEC-et (W308307, Sigma Aldich) és 2,5 m% TEM-et (Advancell P501E1) kevertek, szintén egycsigás extruderrel. A keveredés fokozásáért az extruder végén Maddock keverőelemet szereltek fel. A nyomtatás során 0,8 mm-es fűvókát alkalmaztak. Tapasztalatuk szerint a túl magas hőmérséklet, illetve a túl nagy tartózkodási idő deformálódott, ráncos és összeomlott mikrogyöngyöket eredményezett. Ennek oka véleményük szerint a gázvesztesség vagy az összehúzódás lehet. A túl alacsony hőmérséklet vagy túl rövid tartózkodási idő esetében nem volt elegendő energia / idő a mikrogyöngyök teljes kitágulására. Mindkét esetben egyenletlen cellamorfológiát és nagyobb sűrűséget tapasztaltak. Éppen ezért fontos a habnyomtatás során a habképzőszer mennyiségét és a nyomtatási paramétereket megfelelően megválasztani [28].

Zarek Nieduzak és társai [29] a kutatásuk során újrahasznosított HDPE/PP blendhez (80% / 20%) kevertek 0-2,5 m% TEM-et (Advancell P501E1). A gyártás során egycsigás extrudert használtak, amelynek a végére a jobb keveredés érdekében Maddock keverőelemet szereltek fel. A kutatás során azt vizsgálták, hogy az in-situ habosodás nyújthat-e bármilyen előnyt a vetemedéssel és zsugorodással szemben. A vizsgálat eredményei alapján megállapították, hogy a habosodás enyhíti a zsugorodás és a vetemedés mértékét, így jó méretstabilitású és kiváló nyomtatási minőségű alkatrészeket gyártását teszi lehetővé [29].

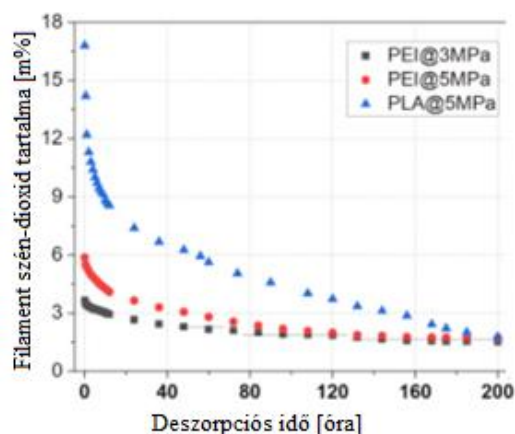
Alireza Daman Pak és társai [30] kutatásuk során kereskedelmi forgalomban lévő, kémiai habképzőszert tartalmazó filamentet használtak, amelyet a ColorFabb B.V. (Belfeld, Hollandia) [31] gyárt, és LW-PLA néven érhető el. Ez az anyag endotermikus habképzőszert tartalmaz, amely 215 °C környéként kezd el bomlani. A kutatásuk során 215-250 °C között vizsgálták meg a nyomtatási hőmérséklet hatását. A hőmérséklet növelésével a keletkezett cellák mérete és mennyisége megnőtt. Éppen ezért arra a következtetésre jutottak, hogy a nyomtatási hőmérséklethez mérten kell beállítani az anyagáramlási sebességet annak érdekében, hogy méretpontos terméket lehessen létrehozni. Az áramlási sebességet 250 °C-os fűvókahőmérséklet mellett vizsgálták. Azt tapasztalták, hogy 25% alatti áramlási sebesség esetében a nyomtatott vonalak nem kapcsolódtak egymáshoz, amit az alulextrudáláshoz kötöttek. A megfelelő paraméterek kiválasztásával 63%-os tömegcsökkenést tudtak elérni. Szakítóvizsgálat során a nyomtatási hőmérséklet függvényében a rugalmassági modulusban 79%-os csökkenést, a szakítószilárdságban pedig 80%-os csökkenést tapasztaltak [30].

Mengya Li és társai [23] a kutatásuk során polietilénimint (PEI-t, ULTEM1000, Sabic) és PLA-t (Ingeo 2003D, NatureWorks) használtak, amelyhez fizikai habképzőszerként a Guangzhou Guangqi Gas vállalattól származó 99,9%-os CO₂-t alkalmaztak. A filamentet 3-5 MPa-on, 60 °C-on, 48 órán át telítettek az adott gázzal, amelyet az állandósult gázkoncentráció elérése céljából ezután 25 °C-on pihentettek. Az így előállított fizikai habképzőszerrel telített szálát használták fel a 3D nyomtatás során (8. ábra).



8. ábra Fizikai habképzőszerrel telített nyomtatószál előállításának lépései [32]

Mivel a CO₂-vel telített filament és a környezet között CO₂ koncentráció különbség van, így ez a szén-dioxid molekulák folyamatos diffúziójához vezet. A CO₂-tartalom folyamatos csökkenésének hatására kevesebb cella képződik, ezáltal a hab térfogattágulási képessége is csökken. Emellett a szén-dioxid tartalom csökkenésével folyamatosan csökken a nyomtatószál átmérője, ami csökkenti a nyomtatási pontosságot is. A kutatás során azt tapasztalták, hogy a PEI filamentben a szén-dioxid értéke 26-szor kevesebb volt, mint a PLA-ban. Ennek az az oka, hogy a PEI magasabb deszorpciós diffúziója miatt kevesebb szén-dioxidot vett fel, illetve annak gyors eltávozásához vezetett. Ezáltal a szén-dioxid tartalom csökkenése hamarabb beáll egy közel állandó értékre (9. ábra) [23].



9. ábra Filament szén-dioxid tartalma a deszorpciós idő függvényében [23]

PLA esetében az első 10 órában jelentős volt a kiáramlott CO₂ mennyisége, viszont ezután a csökkenés sebessége állandósult, azaz lineárisra vált. PEI esetében viszont a kezdeti szakasz meredeksége kisebb volt, tehát kevesebb CO₂ diffundált ki a filamentből. Ennél az anyagnál (a PLA-val ellentétben) 48 óra elteltével a CO₂ tartalom 1-8 órán belül nem változott, ami nagy pontosságú nyomtatást tett lehetővé. PEI filamenteknél 1,5-2,0 m%-os gáztartalmat lehetett stabilan elérni, ami elegendő volt ahhoz, hogy nyomtatás során beinduljon a habosodás. Ezzel a módszerrel nyitott cellás habokat hoztak létre. Megfigyelhető volt, hogy a gyors cellaképződés következtében gáz szökött ki a rendszerből. A nyomtatás hőmérsékletfüggésének vizsgálatakor szintén azt tapasztalták, hogy van a nyomtatásnak egy optimális hőmérséklete, ahol a legnagyobb a sűrűségcsökkenés. A nyomtatott rétegek között erős határfelületi kötés alakult ki [23].

2.5. Összefoglalás és kritikai elemzés

Korábbi kutatások elemzése során feltűnt, hogy minden esetben az alapanyagokat mesterkeverék formájában egycsigás extruderrel dolgozták fel annak ellenére, hogy ezzel nehezebb megfelelő keveredést biztosítani. Mesterkeverékek egyik hátránya, hogy nagyon nehéz a különböző anyagok megfelelő eloszlása, éppen ezért fontosnak tartom, hogy az extrudálási folyamat során biztosítsuk a lehető legnagyobb mértékű keveredést, ami kétcsigás extruder alkalmazásával lényegesen nagyobb, mint egycsigás extruder esetében. Annak ellenére, hogy a kutatások során megállapították, hogy a hőmérsékletnek fontos szerepe van a habosodás folyamatában, minden esetben a nyomtatás során 0,8 mm-es fűvókát használtak. Köztudott, hogy a polimerek gyenge hővezetési tényezővel rendelkeznek. Éppen ezért

véleményem szerint kisebb fúvóka alkalmazásával ez kompenzálható bizonyos mértékig, ugyanis jobban biztosítható, hogy a megömlesztett anyag belseje is elérje a habosodáshoz szükséges megfelelő hőmérsékletet, ezzel elkerülve a keresztmetszet mentén az egyenetlen mértékű habosodást. Emellett a kisebb fúvóka alkalmazása nagyobb nyomást fog biztosítani, ami által a kilépő ömledékben nagyobb lesz a nyomásesés mértéke, ez pedig kedvezően befolyásolja a cellagócképződést és a cellanövekedést.

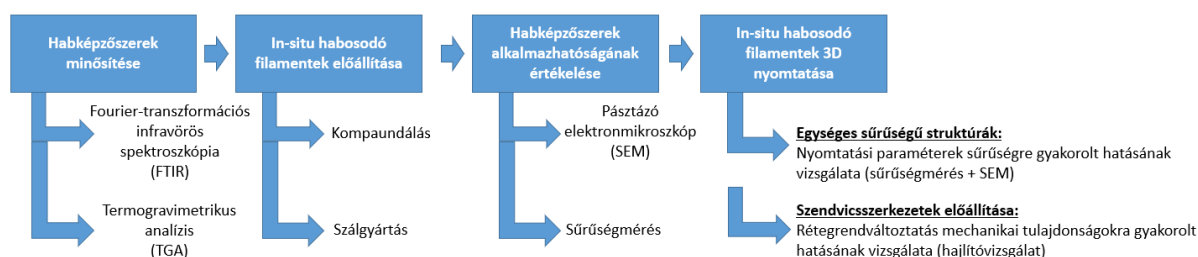
A környezetvédelmi direktívák hatására manapság a fizikai habképzőszerek esetében szénhidrogének habképzőszerként való használata háttérbe szorul, és igyekszik mindenki környezetkímélőbb megoldást alkalmazni, azaz nitrogénnel vagy szén-dioxiddal helyettesíteni. Ezek az anyagok viszont nem oldódnak olyan jól a polimerben, mint a szénhidrogének, ami csökkenti a hatékonyságukat [16].

Láthatóan sokan kutatják a 3D habnyomtatást TEM habképzőszerek alkalmazásával, illetve több próbálkozás is van fizikai habképzőszerekkel kapcsolatban. A kémiai habképzőszereket vizsgáló kutatások száma korlátozott. Abban az esetben, ha sikerülne leküzdeni a képződő gáz eloszlásának, és a gáz levegőbe való kidiffundálásának nehézségeit, a CBA-k nagyobb népszerűsége tehetnének szert, ugyanis nem szükséges az alkalmazásukhoz plusz kezdeti berendezés, ami komolyabb tőkét igényel. Ebből kiindulva érdemes lehet a kémiai habképzőszereket jobban megvizsgálni.

TDK munkám célja, hogy különböző hatásmechanizmusú kémiai habképzőszerek alkalmazhatóságát vizsgáljam biopolimer alapú, in-situ habosodó filamentek fejlesztésében. Az optimális habképzőszert kiválasztását követően a nyomtatási paraméterek hatását elemzem, ezzel feltárva a nyomtatási paraméterek és a kialakított cellaszerkezet közötti kapcsolatot. Az összefüggések megértésével lehetőség nyílna olyan termékek előállítására, ahol a gyártási paraméterek változtatásával egy gyártástechnológiai lépcsőben a keresztmetszet mentén változó sűrűség és szabályozott porozitás érhető el. Céлом egy olyan paramétersor megtalálása, amellyel maximális expanzió hozható létre, így jelentős tömegcsökkenés érhető el. Ezzel számottevően csökkenhet a nyomtatás során felhasznált alapanyag mennyisége, és növelhető az ütésállóság.

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

A kutatásom során különböző hatásmechanizmusú habképzőszereket alkalmaztam. A szükséges esetekben Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR) meghatároztam az alkalmazott habképzőszert hordozóanyagát. Miután termogravimetrikus mérés (TGA) segítségével meghatároztam a különböző habképzőszerek bomlási hőmérsékletablakait, megfelelő arányokban a politejsav mátrixanyaghoz keverve extrudáltam, majd filamentet gyártottam belőlük. Mind az extrudált szálnál, mind a legyártott filamentnél pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálattal, illetve sűrűségméréssel megvizsgáltam, hogy történt-e a gyártás bármelyik szakaszában előhabosodás. Ez alapján kiválasztottam egy habképzőszert, amely esetében megvizsgáltam a nyomtatási paraméterek expanszióra gyakorolt hatását. Végezetül hajlítóvizsgálattal bizonyítottam, hogy a rétegrend változtatásával javíthatók a habszerkezetek mechanikai tulajdonságai. A kísérleti munkám egymást követő lépéseit mutatja be a 10. ábra.



10. ábra Kísérleti munkám lépései

A következő fejezetekben részletezem a felhasznált alapanyagokat, a pontos vizsgálati módszereket, majd bemutatom a kapott eredményeket és összefoglalom a további fejlesztési lehetőségeket.

3.1. Felhasznált alapanyagok

Kutatásom során mátrixanyagként NatureWorks Ingeo PLA 4043D-t alkalmaztam, amelyhez négyféle habképzőszert kevertem. A PLA 4043D fontosabb adatait foglaltam össze az 1. táblázatban.

MFI	6 g/cm ³	
Olvadási hőmérséklet	145-160 °C	
Átmeneti üvegesedési hőmérséklet	55-60 °C	
Ajánlott szárítási paraméterek	4 óra 80 °C	
Főbb alkalmazási terület	3D nyomtatás	
Ajánlott feldolgozási paraméterek	Garathőmérséklet	45 °C
	Behúzó szakasz	180 °C
	Kompressziós szakasz	190 °C
	Homogenizáló szakasz	200 °C
	Adapterhőmérséklet	200 °C
	Szerszámhőmérséklet	200 °C
	Csiga fordulatszám	20-100 rpm

1. táblázat PLA 4043D adatai [32]

A kutatás során háromféle, a Tracel habképzőszerek magyarországi forgalmazója, az Interdist Kft. [33] által a kívánt felhasználási területre ajánlott kémiai habképzőszert vizsgáltam, amelyeknek a jellemzőit a 2. táblázatban foglaltam össze. A kémiai habképzőszerek mellett összehasonlítási célból vizsgáltam továbbá egy TEM típusú, szintén a gyártó által ajánlott habképzőszert is.

	Habképzőszerek			
Gyártó	Tramaco	Tramacol	Tramaco	Tramaco
Típus	Tracel G 6903 MS	Tracel IM 4201	Tracel IM 4201 PBS	Tracel IM 4215 PBS
Habképzőszertípusa	fizikai (TEM)	kémiai (azodikarbonamid)	kémiai (azodikarbonamid)	kémiai (azodikarbonamid)
Formátum	granulátum	granulátum	granulátum	granulátum
Hordozóanyag	nem ismert	nem ismert	PBS (polibutén- szukcinát)	PBS (polibutén- szukcinát)
Expanzió kezdeti hőmérséklete	~170 °C	~200 °C	~200 °C	~185-220 °C
Ajánlott adagolási mennyiség	1,0-5,0%	0,5-3,0%	0,5-1,5%	1,0-2,5%

2. táblázat Különböző habképzőszerek adatai [34, 35, 36, 37]

3.2. Alkalmazott berendezések és vizsgálati módszerek

A kutatásom során különböző berendezéseket és vizsgálati módszereket alkalmaztam, amelyeknek a főbb jellemzőit a következő fejezetben foglaltam össze.

3.2.1. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)

Az FTIR mérés során infravörös fény segítségével különböző kémiai anyagok azonosítása lehetséges. Mivel két habképzőszert esetében sem volt megadva a hordozóanyag, így ezzel a méréssel meghatározhatóak voltak azok. A módszer alapja, hogy különböző anyagok eltérő hosszúságú infravörös fényt nyelnek el, így a spektrum alapján következtetni lehet az adott anyagra [38].

A mérésekhez Bruker Tensor II típusú FTIR berendezést alkalmaztam, amelynek spektrális tartománya $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. A spektrumot 16 mérés átlaga alapján rögzítettem, 4 cm^{-1} felbontással, $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ közötti hullámhossz-tartományban. A mérést Attenuated Total

Reflectance (ATR) módban végeztem. Az ATR mérési mód lényege, hogy a mintát egy nagy törésmutatójú kristályhoz (mérésem során gyémántkristályhoz) nyomják. Az infravörös fény áthalad a kristályon, és ezután a fény mintával való kölcsönhatása alapján meghatározható a minta spektruma [39].

3.2.2. Termogravimetrikus analízis (TGA)

Mivel a feldolgozás során kritikus pont a habképzőszerek bomlásának kezdeti hőmérséklete, így fontosnak tartottam ezt megvizsgálni, és nem az adatlapon szereplő értékekre hagyatkozni. A mérés során az anyag tömegének a változását vizsgáltam a hőmérséklet függvényében, így meghatározható volt az adott anyag hőbomlása [40].

A vizsgálatokhoz egy TA Instruments Q500 típusú berendezést használtam, amelynek hőmérséklet tartománya 23-1000 °C. A mérés sebessége 10 °C/perc volt, és szobahőmérsékletéről (23 °C) 600 °C-ig tartott, nitrogén atmoszférában. A mérési eredményeket a TA Universal Analysis kiértékelő szofver [41] segítségével dolgoztam fel, és határoztam meg az egyes habképzőszerek kezdeti bomlási hőmérsékletét, illetve a legnagyobb tömegesökkenéshez tartozó hőmérsékletet.

3.2.3. Kompaundálás

A habképzőszerek alkalmazhatóságának vizsgálata céljából első lépésben ikercsigás extruderen kompaundokat készítettem. A különböző habképzőszereket a gyártói adatlapon szereplő ajánlásnak megfelelően más-más mennyiségben alkalmaztam, amelyet a 3. táblázatban foglaltam össze.

Habképzőszér típusa	Adagolt mennyiség [m%]					
G 6903 MS	2	4	6	8	-	-
IM 4201	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	-
IM 4201 PBS	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75
IM 4215 PBS	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0

3. táblázat Különböző habképzőszerek adagolt mennyiségei [34, 35, 36, 37]

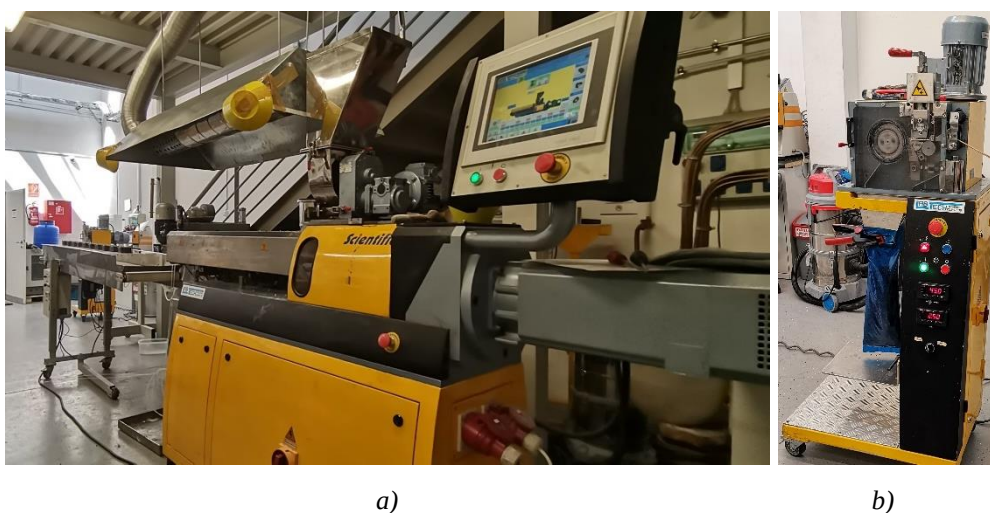
A gyártás előtt a PLA40403D alapanyagot Faithful WGLL-125 BE típusú szárítószekrényben szárítottam 4 órán át 80 °C-on. A kompaundálást Labtech LTE 26-44 típusú ikercsigás extruderrel végeztem, amelynek L/D aránya 44 mm, a csigaátmérője 26 mm (11. ábra).

Annak érdekében, hogy ne történjen nem kívánatos előhabosodás, a kompaundálás során törekedtem a minimális hőmérsékletre. Ennek értékét mutatja be a 4. 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

4. táblázat Kompaundálás hőmérsékletprofilja

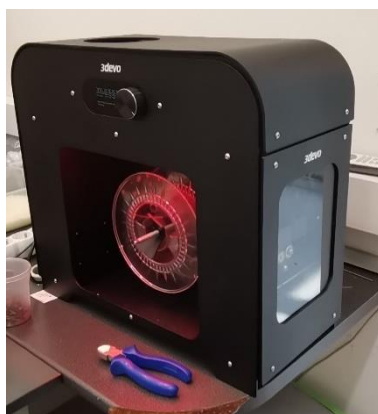
A habképzőszereket és a mátrixanyagot szárazkeverék formájában kevertem össze, és gépi adagolással juttattam az extruderbe. A kompaundálás során az adagolás értéke 8,0 rpm, a motor fordulatszáma 40 rpm volt. A legyártott szálakat Labtech LZ-120/V típusú granuláló berendezéssel vágtam össze (11. ábra).



11. ábra Ikercsigás extruder (a) és granuláló berendezés (b)

3.2.4. Filamentgyártás

A gyártás következő lépéseként az előállított kompaundokból $1,75 \pm 0,1$ mm-es átmérővel rendelkező filamentet állítottam elő, amelyhez egy 3Devo Precision 450 nyomtatószálglyártó berendezést használtam (12. ábra).



12. ábra Filamentgyártó berendezés

Ennél a folyamatnál is törekedni kellett a minimális hőmérsékletre, szintén az előhabosodás elkerülésének céljából. A filamentgyártás során alkalmazott hőmérsékletprofil foglaltam össze a 5. táblázatban. A csiga fordulatszáma 4 rpm volt.

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

5. táblázat Filamentgyártás hőmérsékletprofilja

3.2.5. Sűrűségmérés

Annak érdekében, hogy pontosabb képek kapjak a habosodás mértékéről az egyes gyártási folyamatoknál, a kompaundált szálaknak és a filamenteknek is megvizsgáltam a sűrűségét. A méréshez Sartorius Quintix 125D típusú analitikai mérleget használtam. Az előállított in-situ habosodó filamentek nyomtatási tesztjei során gyártott lapkák esetében a sűrűség- és tömegméréseket szintén ezzel a berendezéssel végeztem (13. ábra).



13. ábra Analitikai mérleg

A sűrűségmérés hidrosztatikai elven történt, a próbatest tömegét a levegőn, valamint a mérőfolyadékban mért tömegből határoztam meg az (1) képlet alapján

$$\rho = \frac{m_l \cdot \rho_v}{(m_l - m_v)} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (1)$$

ahol:

- ρ = minta sűrűsége [g/cm^3]
- m_l = minta levegőben mért tömege [g]
- m_v = minta desztillált vízben mért tömege [g]
- ρ_v = desztillált víz sűrűsége a mérési hőmérsékleten [g/cm^3]

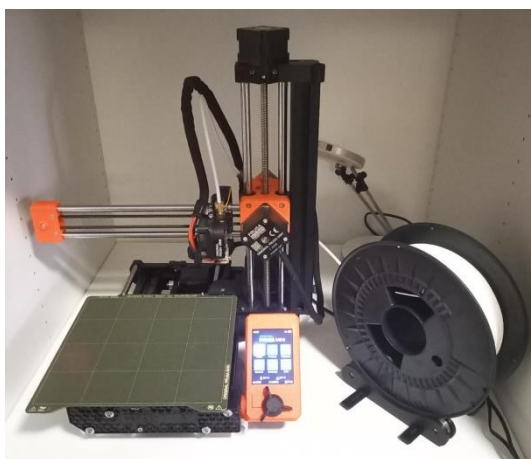
A méréseket szobahőmérsékleten (23 °C) végeztem, és mérőfolyadékként desztillált vizet használtam.

3.2.6. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálat

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatához Jeol JSM 6380LA típusú berendezést alkalmaztam 10 kV gyorsítófeszültséggel. A mintákat törés előtt folyékony nitrogénben hűtöttem le annak érdekében, hogy biztosítani tudjam a kriogénes töretfelületet. Azért, hogy vezetővé tegyem a polimert, a vizsgálat előtt aranyozó berendezéssel vékony aranyréteggel vontam be a mintákat. A SEM felvételek vizsgálatának célja az volt, hogy mind a kompaundált szálak, mind a filamentek esetében következtetni tudjak a gyártás közbeni előhabosodás mértékére. Emellett az optimálisnak ítélt paraméterekkel habosodott próbatestet nyomtattam, amelynél szintén SEM méréssel megvizsgáltam a habosodás minőségét.

3.2.7. In-situ habosó filamentek 3D nyomtatása

A 3D termékek nyomtatásához Original Prusa Mini+ típusú 3D nyomtatót használtam, amelynek építési területe 180x180x180 mm, és 0,05-0,25 mm-es rétegmagasságra képes. A fűvóka maximális hőmérséklete 280 °C (14. ábra) [42].

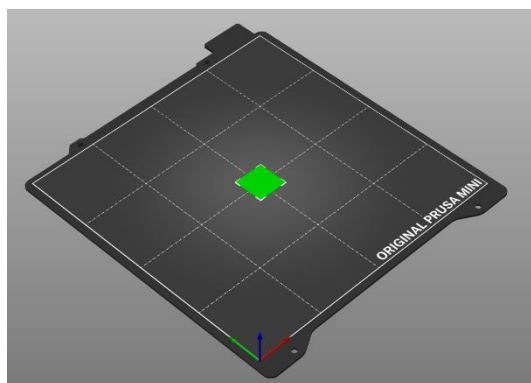


14. ábra 3D nyomtató

A 3D-s modelleket a PuraSlicer [43] programmal szeleteltem fel. A nyomtatáskor minden esetben 0,4 mm-es átmérővel rendelkező réz fűvókát alkalmaztam. A kutatás során a nyomtatási paraméterek közül kettőt optimalizáltam a habosodás szempontjából; egyik a nyomtatási hőmérséklet, másik a nyomtatási sebesség volt. Céloom feltárni a paraméterek és a habosodás mértéke közötti összefüggéseket, és megtalálni egy olyan hőmérséklet és nyomtatási sebesség értéket, ahol a legnagyobb mértékű habosodást tudom elérni. Ezt követően különböző rétegrendű szendvicsszerkezetet, illetve egy azonos rétegrendű habszerkezetet nyomtattam ki, majd vizsgáltam meg a rétegrend-változtatás hatását.

Nyomtatási paraméterek hatásának vizsgálata

A nyomtatási paraméterek hatásának vizsgálatához egy réteg magasságú, 20x20 mm-es kockát nyomtattam, 0,2mm QUALITY beállításokkal (15. ábra).



15. ábra Lapka modellje

Első esetben a hőmérsékletváltoztatás hatását vizsgáltam meg 180 – 280 °C között, 20 °C-os lépésközökkel. A nyomtatási beállításokat foglalja össze a 6. táblázat.

Rétegmagasság	0,4 mm
Első réteg magassága	0,4 mm
Kitöltés	egyenessvonalú, 0°-os
Nyomtatási sebesség az első rétegnél	20 mm/s
Tárgyasztal hőmérséklete	60 °C
Alkalmazott nyomtatási hőmérsékletek [°C]	180 °C
	200 °C
	220 °C
	240 °C
	260 °C
	280 °C

6. táblázat Nyomtatási paraméterek a hőmérsékletváltoztatás hatásának vizsgálatakor

Ezt követően szintén egy réteg magasságú, 20x20 mm-es kockákat nyomtattam. A nyomtatási sebességet elsőként 20-100 mm/s között vizsgáltam, 20 mm/s-os léptékkel. A nyomtató adottságai miatt a maximális sebesség értéke 112,3 mm/s volt. Annak érdekében, hogy teljes képet kapjak a nyomtatási sebesség expanzióra gyakorolt hatásáról, az 5, illetve a 10 mm/s-os sebességet is megvizsgáltam. Ebben az esetben a 7. táblázatban szereplő beállításokat használtam nyomtatáskor.

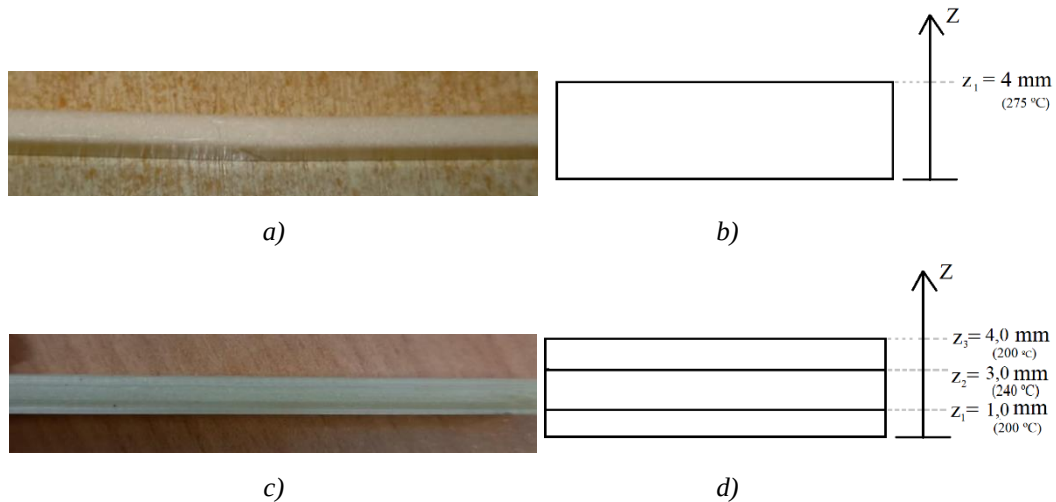
Rétegmagasság	0,4 mm
Első réteg magassága	0,4 mm
Kitöltés	egyenesvonalú, 0°-os
Tárgyasztat hőmérséklete	60 °C
Fúvóka hőmérséklete	240 °C
Alkalmazott nyomtatási sebességek az első rétegnél	5 mm/s
	10 mm/s
	20 mm/s
	40 mm/s
	60 mm/s
	80 mm/s
	100 mm/s
	112,3 mm/s

7. táblázat Nyomtatási paraméterek a nyomtatási sebesség hatásának vizsgálatakor

Rétegrend-változtatás hatásának vizsgálata

Az optimálisnak talált beállításokkal, azaz 240 °C-os nyomtatási hőmérséklettel, és 20 mm/perc-es nyomtatási sebességgel egy 80x10x2 mm-es habot nyomtattam, amelyről SEM vizsgálat segítségével következtetni tudtam a habosodás minőségére.

Ezután hajlító próbatesteket gyártottam a rétegrend-változtatás hatásának vizsgálata céljából. Ebből kiindulva kétféle rétegrendű szabványos hajlító próbatestet nyomtattam ki, amelyeknek a mérete 80x10x4 mm volt. Ennél a nyomtatásnál a rétegmagasságot az alapértelmezett beállítás értékére, azaz 0,2 mm-re csökkentettem, illetve a kitöltés mintázatát is alapbeállítás szerint 45°-ra állítottam. A kerületek száma kettő volt. Egyik esetben az így legyártott próbatest egy szendvicsszerkezet volt, másik esetben a szendvicsszerkezet átlagos sűrűségével megegyező sűrűségű, habosított próbatest volt (16. ábra).



16. ábra Nyomtatott habszerkezet (a, b) és szendvicsszerkezet (c, d)

A habosodás hatására végbemenő térfogatbeli növekedést az extrúziós szorzó alkalmazásával kompenzáltam, így biztosítva, hogy az eltérő hőmérsékleten nyomtatott próbatestek mérete azonos legyen. Habosítatlan alapanyagok esetében ennek a paraméternek az értéke 1,00. Ennek az értéknek a csökkentésének / növelésének hatására a nyomtató extrudere kevesebb / több anyagot adagol. Ennek a paraméternek a meghatározása a következő képlettel történik (2).

$$\text{extrúziós szorzó} = \frac{w_o}{w_i} [-] \quad (2)$$

ahol:

- w_o = nem habosodott filamenttel gyártott próbatest falvastagsága [mm]
- w_i = habosodó filamenttel gyártott próbatest falvastagsága [mm]

A nyomtatott termék magasságát a próbatest levegőben mért tömegének, illetve geometriai méreteinek ismeretben a (3) képlet alapján határoztam meg.

$$w = \frac{m}{A \cdot \rho} [\text{cm}] \quad (3)$$

ahol:

- w = átlagos falvastagság [cm]
- m = próbatest levegő közegben mért tömege [g]
- A = lap területe [cm^2]
- ρ = sűrűség [g/cm^3]

A szükséges helyeken lineáris interpolációval határoztam meg az értékeket, az alábbi képlettel (4):

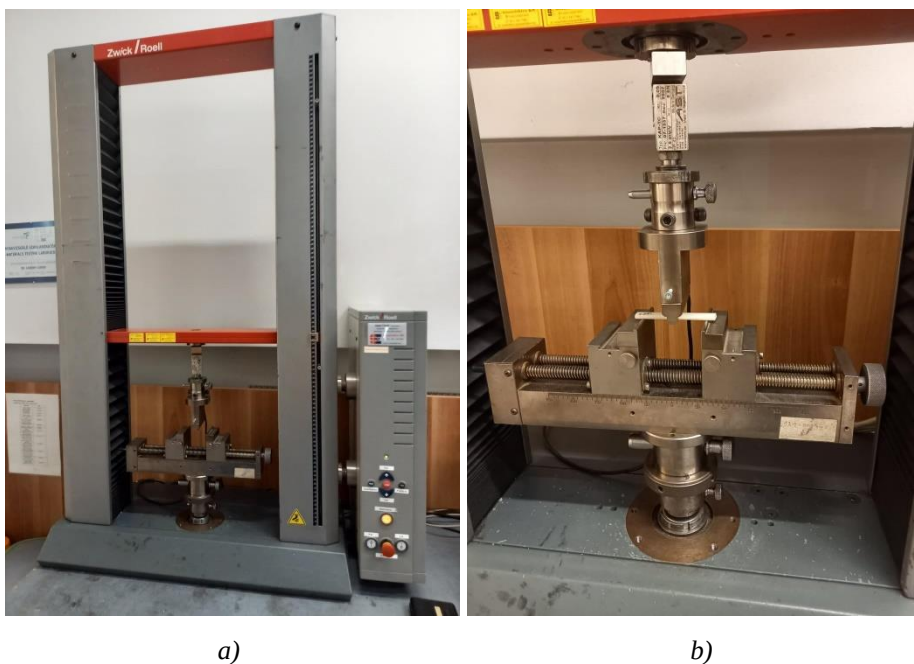
$$y = y_0 + \left(\frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} \right) \cdot (x - x_0) \quad (4)$$

ahol:

- $\left(\frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} \right)$ = a két pont közötti meredekség
- $(x - x_0)$ = vízszintes távolság a kiindulási ponttól az interpolálandó pontig
- y_0 = kiindulási pont értéke az y mentén

3.2.8. Hajlítóvizsgálat

A különböző rétegrendek hatásának vizsgálatához hajlító vizsgálatot végeztem. A mérés során egy homogén habszerkezet és egy többrétegű szerkezet viselkedését vizsgáltam hajlító igénybevételre. A hajlítóvizsgálathoz Zwick Z005 típusú univerzális szakítógépet alkalmaztam hárompontos hajlító feltéttel (17. ábra). A berendezés maximális terhelőereje 5kN, sebességtartománya 0,0005-1000 mm/perc.



17. ábra Szakítógép (a) és a hárompontos hajlító feltét (b)

A mérési körülményeket és a mérés során alkalmazott paramétereket foglalja össze a 8. táblázat.

Paraméter	Érték
Próbatest mérete [mm]	80x10x4
Páratartalom [%]	43,7
Hőmérséklet [°C]	23,6
Alátámasztási távolság [mm]	64
Terhelés sebessége [mm/perc]	5
Előterhelés értéke [N]	1
Előterhelés sebessége [mm/perc]	20

8. táblázat Hajlítóvizsgálat paramétere

A mérés alapja, hogy a próbatest két vége meg van támasztva, és a próbatest közepét meghatározott sebességgel nyomó igénybevétel terheli. A vizsgálat során az erőt és a lehajlást mértem. A polimereket kis rugalmassági modulus jellemzi, így a mérést az alátámasztási távolság 10%-ig mértem ((5) képlet).

$$f^* = L \cdot 0,1 \text{ [mm]} \quad (5)$$

ahol:

- f^* = határlehajlás [mm]
- L = alátámasztási távolság [mm]

Abban az esetben, ha a mérés során az anyag eltört, mielőtt elérte volna a határlehajlás értékét, a hajlítószilárdságot határoztam meg a (6) képlet szerint.

$$\sigma_{bh} = \frac{3 \cdot F_t \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \text{ [MPa]} \quad (6)$$

ahol:

- σ_{bh} = hajlítószilárdság [MPa]
- F_t = töréshez tartozó erő [N]
- L = alátámasztási távolság [mm]
- b = próbatest szélessége [mm]
- h = próbatest vastagsága [mm]

Abban az esetben, amikor nem tört el a határlehajlás előtt a próbatest, úgy a (7) képlet alapján meghatároztam a határhajlító feszültség értékét.

$$\sigma_h = \frac{3 \cdot F_h \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} [MPa] \quad (7)$$

ahol:

- σ_h = határhajlító feszültség [MPa]
- F_h = határlehajláshoz tartozó erő [N]
- L = alátámasztási távolság [mm]
- b = próbatest szélessége [mm]
- h = próbatest vastagsága [mm]

A hajlító rugalmassági moduluszt a (8) képletet alapján határoztam meg.

$$E_h = \frac{1}{4} \cdot \frac{L^3}{b \cdot h^3} \cdot \frac{\Delta F}{\Delta f} [MPa] \quad (8)$$

ahol:

- E_h = hajlító rugalmassági modulus [MPa]
- L = alátámasztási távolság [mm]
- b = próbatest szélessége [mm]
- h = próbatest magassága [mm]
- $\frac{\Delta F}{\Delta f}$ = az erő-lehajlás görbe meredeksége [-]

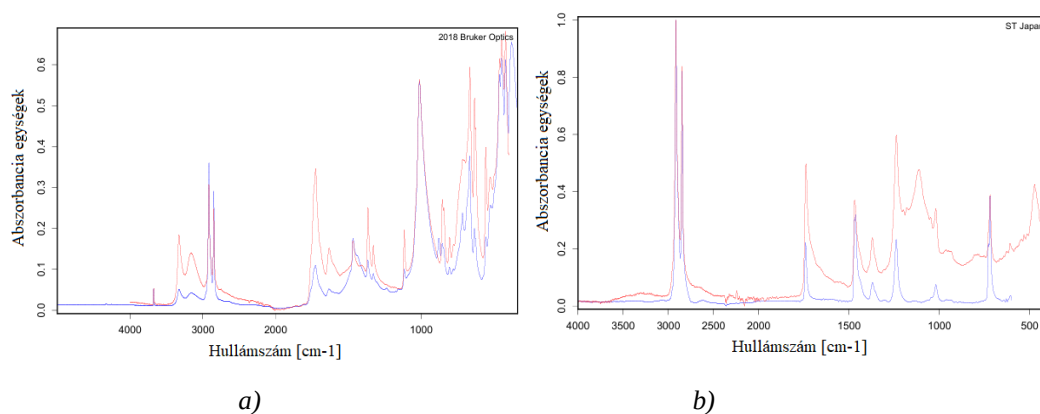
A mérés kiértékelésekor a kezdeti hajlító rugalmassági modulus értékét határoztam meg, ami a szabvány szerint a $\varepsilon_1 = 0,0005$ és $\varepsilon_1 = 0,0025$ nyúláshoz tartozó lehajlásértékeknél van, így e kettő pont között számoltam ki az erő-lehajlás görbe meredekségét.

3.3. Eredmények és értékelésük

A következő fejezetben a kutatásom során alkalmazott kísérleti módszereket, és azok eredményeit fogom bemutatni.

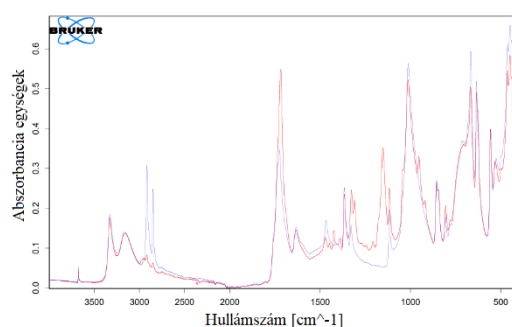
3.3.1. Hordozóanyag meghatározása

Mivel két habképzőszernek sem ismertem a hordozóanyagát, így első lépésként FTIR méréssel meghatároztam azokat. A mérést kettő habképzőszerre, Tracel G 6903 MS és Tracel IM 4201 típusúra végeztem el (18. ábra).



18. ábra FTIR mérés eredménye G6903MS (a) és IM4201 (b) esetében

Az eredmények alapján G 6903 MS esetében polietilén a hordozó anyag, míg IM 4201 esetében a mérési adatbázis nem mutatott egyértelmű egyezést. Annak érdekében, hogy megállapítsam, hogy valóban különbözik-e ez az anyag a PBS hordozóanyagú, azonos típusú habképzőszertől, újabb mérést végeztem el (19. ábra).

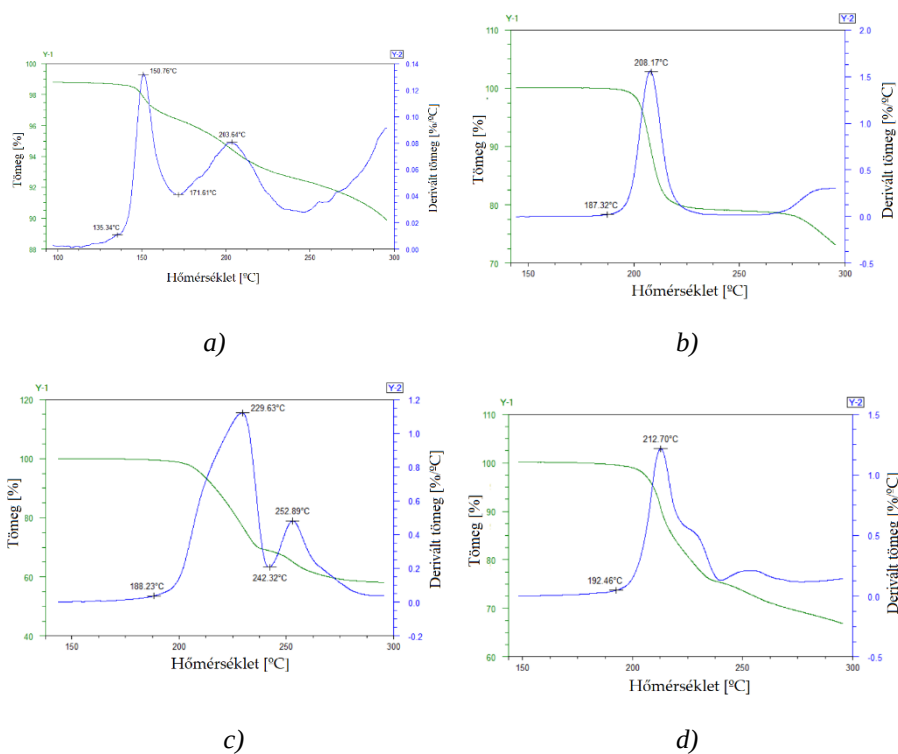


19. ábra FTIR mérés eredménye IM 4201 és IM4201 PBS összehasonlításakor

Habár sok egyezés tapasztalható, mégis több pontban eltérnek a görbék csúcsai, így megállapítható, hogy az IM 4201 és az IM 4201 PBS nem azonos hordozóanyaggal rendelkezik.

3.3.2. Habképzszer bomlási hőmérsékletének meghatározása

A TGA vizsgálatot mind a négy habképzszer esetében elvégeztem, amelynek eredményeit mutatja be a 20. ábra.



20. ábra G6903MS (a), IM4215PBS (b), IM4201 (c) és IM4201PBS (d) típusú habképzszer TGA mérési eredménye

A 20. ábra alapján elmondható, hogy G 6903 MS típusú habképzszeren kívül, a többi habképzszer esetében a kimért és az adatlapon szereplő bomlási hőmérséklet közel azonosak, viszont minden esetben kissé a megadott érték alatt van. A különböző habképzszer és a hozzájuk tartozó jellemző hőmérsékleteket foglalja össze a 9. táblázat.

Habképzőszer típusa	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

9. táblázat Habképzőszerek mért bomlási hőmérséklete

3.3.3. Filamentgyártás és előhabosodás elemzése

Kompaund gyártása

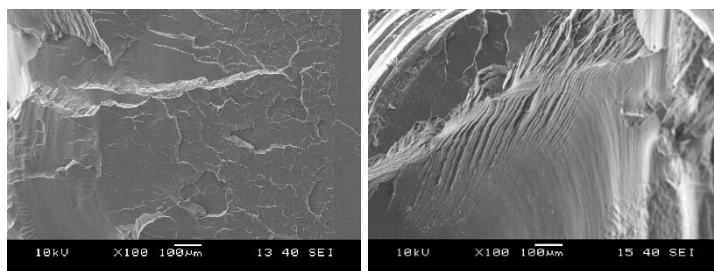
A gyártás mind a négy habképzőszer esetében sikeres volt, és az alacsony hőmérsékletprofil ellenére is stabilan lehetett gyártani. A legyártott szálak könnyen apríthatóak voltak. A kompaundálás során jelentős a nyírásból származó hőnek a mennyisége is, ezáltal az ömledék tényleges hőmérséklete nem egyezik meg a beállított értékekkel (4. táblázat). Jelen kutatásban a tényleges ömledékhőmérsékletet nem vizsgáltam meg.

Filamentgyártás

A gyártás itt is minden összetétel esetében sikeres volt, a szálakat jól lehetett tekercselni, és stabil volt a gyártási folyamat annak ellenére, hogy ebben az esetben is a minimális zónahőmérsékletre törekedtem. A legyártott nyomtatószálak $1,75 \pm 0,1$ mm-es átmérővel rendelkeztek, így könnyen felhasználhatóak 3D nyomtatóval.

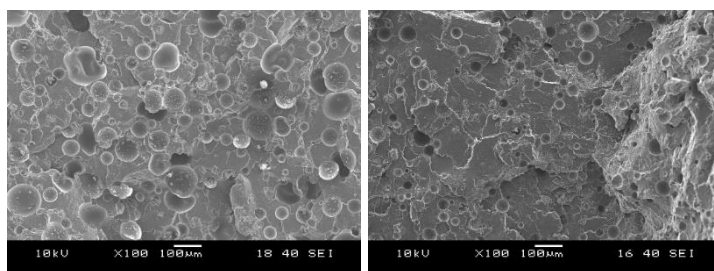
Mikroszkópi vizsgálat

Annak érdekében, hogy megvizsgáljam, hogy történt-e előhabosodás bármelyik gyártási folyamat közben, a kompaundált szálról, és az elkészült filamentről is elektronmikroszkópi képeket készítettem. Összehasonlításképpen a 3.2.3 és a 3.2.4 fejezetben tárgyalt hőmérsékleteken egy referenciaként szolgáló, habképzőszer nélküli kompaundált szálát és filamentet is gyártottam. A képeknél minden esetben az adott habképzőszert legnagyobb arányban tartalmazó szálról készült képeket mutatom be (21. ábra).



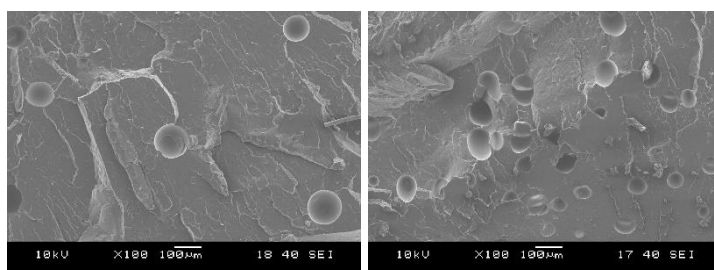
a)

b)



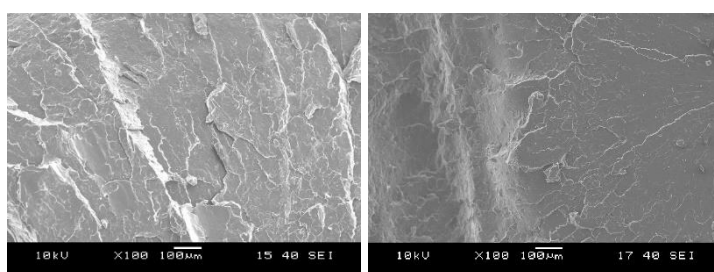
c)

d)



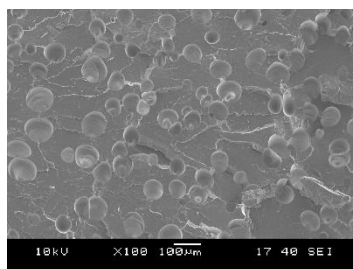
e)

f)



g)

h)



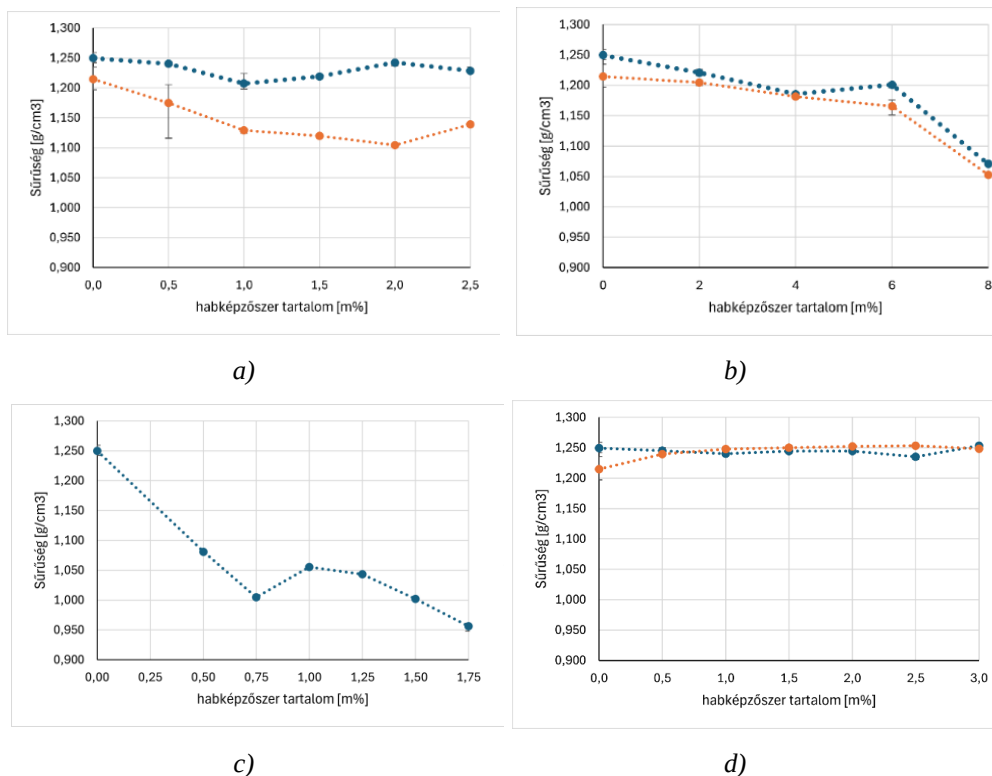
i)

21. ábra SEM képek a kompaundált szálakról (a, c, e, g, i) és a filamentekről (b, d, f, h) 8 m% G6903 MS (a, b), 2,5 m% IM4201 (c, d), 3,0 m% 4215 PBS (g, h) és 1,75 m% IM 4201 PBS (i) habképzőszertartalom mellett

Az eredmények alapján kijelenthető, hogy legtöbb esetben jelentős előhabosodás figyelhető meg, mind a kompaundált, mind a nyomtatószálak esetében. Mivel az IM 4201 PBS típusú habképzőszerről hamar kiderült, hogy gyors reakcióképessége miatt jelentős előhabosodáson megy keresztül, így ebből a filament nem került legyártásra. Az előhabosodás oka lehet, hogy habár a beállított hőmérsékletek a legtöbb esetben a bomlási hőmérsékletek alatt voltak, a nyírásból fejlődött hő értéke jelentős volt, ami által az extruderben uralkodó hőmérséklet az adott habképzőszert bomlási hőmérséklete felé emelkedett. Érdekesség, hogy annak ellenére, hogy három habképzőszert (IM 4201, IM 4201 PBS, IM 4215 PBS) is közel azonos hőmérsékleten kezd el bomlani, szignifikáns eltérés tapasztalható az előhabosodást illetően. Ennek egyik oka, hogy ezek a habképzőszerek különböző polimer hordozóanyaggal rendelkeznek. Másfelől mint ahogyan a 3. táblázatban is látható, az adagolási mennyiségek eltérőek ezeknél az anyagoknál. Ez arra enged következtetni, hogy nem azonos mennyiségű habképzőszert tartalmaznak az egyes mesterkeverékek. Azok a habképzőszerek, amelyeket kisebb mennyiségben ajánlott adagolni, gyorsabban és intenzívebben reagálnak a környezeti hőmérsékletemelkedésre, így rövidebb idő alatt végbemegy a nem kívánatos előhabosodás. Amint a 2. táblázatban is látható, annak ellenére, hogy a két habképzőszert is PBS a hordozóanyaga, jelentős különbség van az ajánlott adagolási mennyiséget illetően, ami előhabosodásbeli különbséget is okozhat. Az eredmények alapján egyértelműen kijelenthető, hogy a legkisebb előhabosodást az IM 4215 PBS típusú habképzőszert alkalmazásával lehetett elérni.

Kompaundált szálak és filamentek sűrűségmérése

Mivel a habképzőszert kiválasztása során nem csak egy mérés eredményére akartam hagyatkozni, így a gyártás közbeni előhabosodás mértékét sűrűségméréssel is megvizsgáltam (22. ábra).

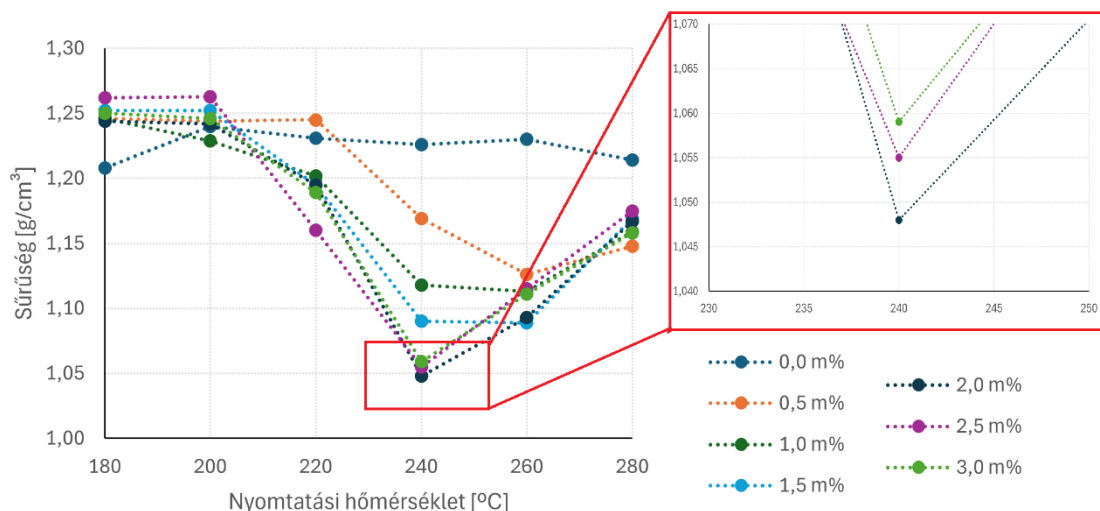


22. ábra Sűrűségmérés eredménye kompaundált szálak (kék vonal) és filamentek (sárga vonal) esetében G6903MS (a), IM 4201 (b), IM 4201 PBS (c) és IM 4215 PBS (d) esetében

A sűrűségmérés során kapott eredmények összhangban vannak a 3.3.3-as fejezetben szereplő SEM vizsgálat eredményeivel. Itt is észrevehető, hogy legtöbb esetben mind a kompaundált szál, mind a filament jelentősen előhabosodott. A 22. ábrán megfigyelhető, hogy IM 4215 PBS esetében sem a kompaundált szál, sem a filament sűrűsége nem változott jelentősen a habképzőszertartalom függvényében. A SEM képek alapján is ennél a habképzőszernél volt a legkisebb az előhabosodás mértéke. Éppen azért a kutatásom további részében már csak ezt az egy habképzőszert vizsgáltam, és erre optimalizáltam a nyomtatási paramétereket is.

3.3.4. Nyomtatási paraméterek optimalizálása

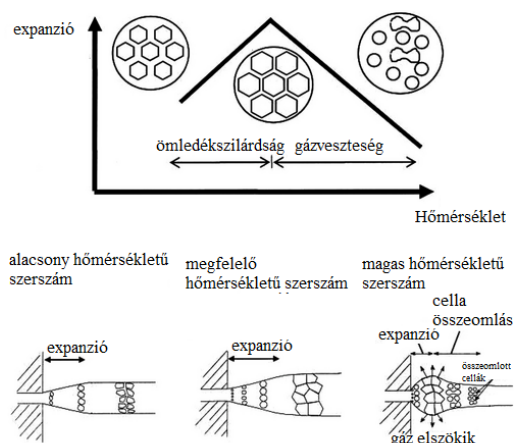
Több korábbi kutatás [26, 27] során is bebizonyosodott, hogy a nyomtatási paramétereknek jelentős szerepe van a habosodás mértékében. Ebből kiindulva a kutatásom során én is megvizsgáltam a különböző paraméterek hatását. Első lépésként a 3.2.7 fejezetben leírtak szerint a nyomtatási hőmérséklet hatását vizsgáltam meg, amelynek eredményét mutatja be a 23. ábra.



23. ábra Nyomatási hőmérséklet hatásának vizsgálata

Annak ellenére, hogy ennek a habképzőszernak a kimért bomlási hőmérséklete $\sim 187^\circ\text{C}$ volt (9. táblázat), a 3D nyomtatási gyártás során a habképzőszert bomlása 200°C körül indult meg, ami szintén a polimer gyenge hővezetési tényezőjének ($0,1\text{--}0,5\text{ W/mK}$) köszönhető [43].

A 23. ábrán látható, hogy a nyomtatási hőmérsékletnek van egy optimum értéke, ahol a sűrűség a legkisebb értéket veszi fel, tehát ahol a legnagyobb a habosodás mértéke. Ezt a tendenciát már extrúziós habosítás területén korábbi kutatások [3] is igazolták (24. ábra).

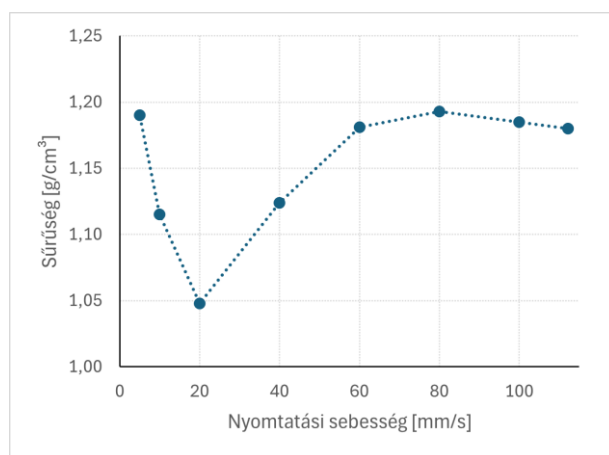


24. ábra Nyomatási hőmérséklet optimuma [3]

A jelenség magyarázata, hogy kisebb hőmérséklet esetében nem elegendő a hőmennyiség ahhoz, hogy a habképzőszert ki tudja fejteni a teljes hatását, illetve az alacsony hőmérséklet nagyobb ömlékszűrés eredményez. Nagyobb hőmérséklet esetében a cella fala nem elég merev, ami a cellák összeomlásához vezet. Emellett nagyobb hőmérséklet esetében

nagyobb a képződő gáz diffúziós képessége, így megnő az esély a gáz mátrixanyagból való elszökésére. A 23. ábra alapján a legnagyobb habosodást a 2,0 m% habképzőszer tartalom mellett értem el, 240 °C-os fűvóka hőmérséklet mellett. Az így nyomtatott termék sűrűsége 1,048 g/cm³ volt, ami 14,5%-os sűrűségcsökkenést jelent.

Mivel korábbi tapasztalatok szerint [27] a sebességnek is van egy optimum értéke, így szükségesnek tartottam a nyomtatási sebesség hatását is vizsgálni, amit a 3.2.7 fejezetben leírtak szerint 240 °C nyomtatási hőmérsékleten végeztem el. Az eredmények a 25. ábrán láthatóak.



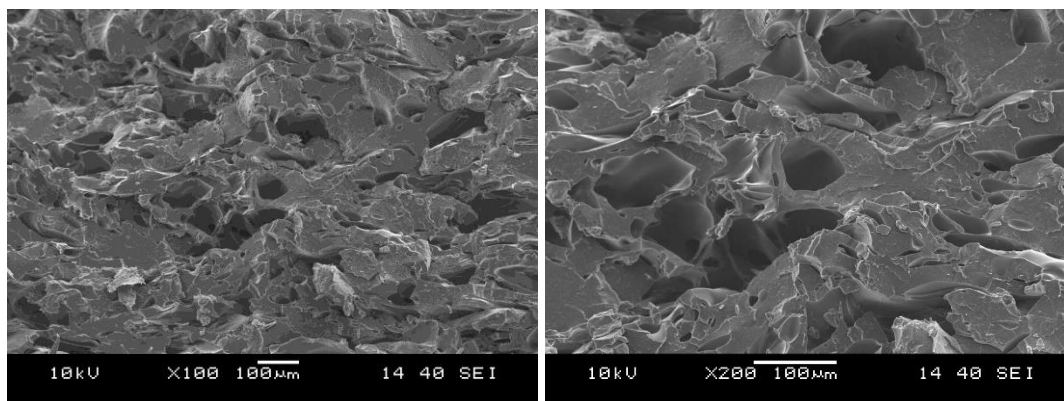
25. ábra Nyomtatási sebesség hatása a habosodásra

Az eredményekből jól látható, hogy a nyomtatási sebességnek is van a habosodás tekintetében egy optimum értéke, amely ebben az esetben 20 mm/s-os sebességnél volt. Ezen értéknél kisebb sebesség esetében a nyomtatószáll tartózkodási ideje a fűvókában megnő, ezáltal a túlzott hőfelvétel hatására a gáz kiszökik a polimerből. Amint látható, 5 mm/s-os nyomtatási sebességnél ennek a hatása olyannyira jelentős, hogy a nyomtatott termék sűrűsége közel azonos a töltetlen PLA4043D-vel. Az optimumnál nagyobb nyomtatási sebesség esetében az anyag tartózkodási ideje nem elegendő ahhoz, hogy a filament megfelelő mennyiségű hőt vegyen fel, ezáltal nem képes maximális mértékű habosodásra az anyag. Ebben szintén jelentős szerepe van a korábban is említett hővezetési tényezőnek, amely polimerek esetében alacsony. Ezek alapján a nyomtatott próbatestek 240 °C-os nyomtatási hőmérséklet és 20 mm/s-os nyomtatási sebesség mellett habosodtak a legjobban.

Amint a bevezetésben is említettem, a nyomtatási paraméterek hatásának megértésével lehetőség nyílik olyan termékek előállítására, ahol a gyártási paraméterek változtatásával egy

gyártástechnológiai lépcsőben a keresztmetszet mentén változó sűrűség és szabályozott porozitás érhető el.

Annak érdekében, hogy értékelni tudjam a habosodás minőségét, a 3.2.7 fejezetben említett paraméterekkel készült próbatest SEM képeit mutatja be a 26. ábra.



26. ábra In-situ habosodott próbatest SEM képei

A SEM felvételek alapján gyenge cellagócképződés, alacsony cellasűrűség és szabálytalan morfológia jellemzi a próbatestet. Ezt a jövőben cellagócképző alkalmazásával kívánom javítani.

3.3.5. Többrétegű habszerkezetek vizsgálata

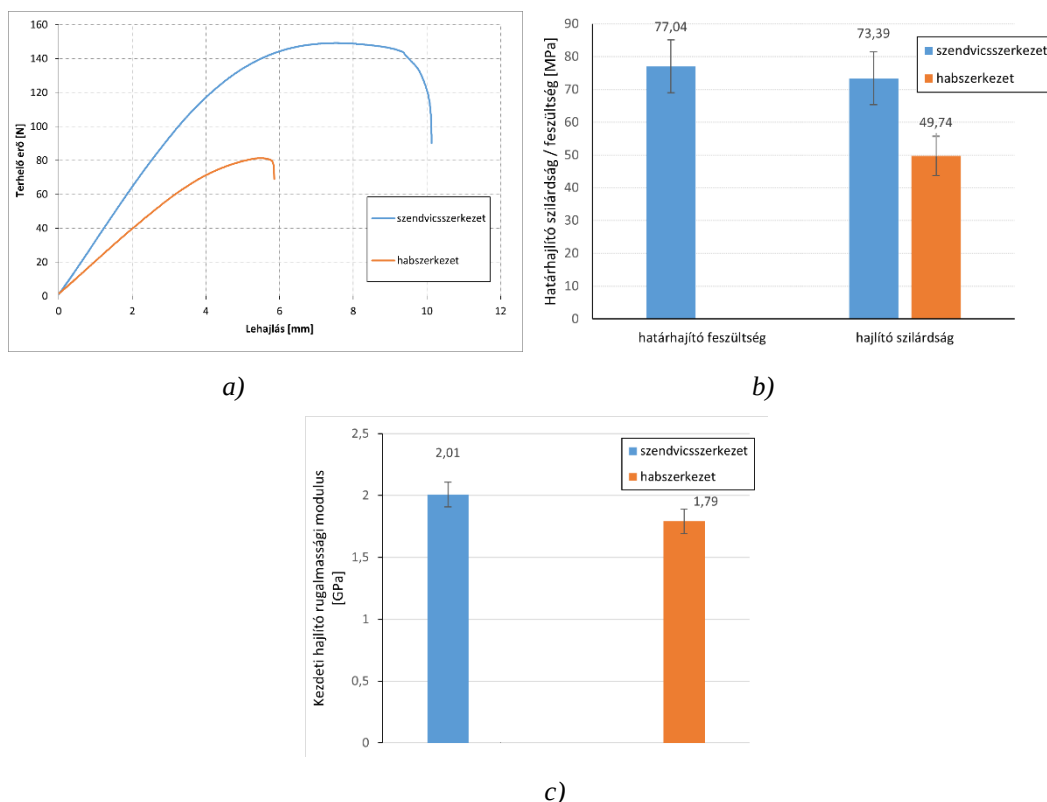
Annak érdekében, hogy a többrétegű szerkezetnél is biztosítani tudjam a megfelelő méretpontosságot, fontos volt a habosodás mértékének megfelelően az extrúziós szorzó beállítása, amelyet a korábban tárgyalt (2) (3) (4) képletek alapján a 3.2.7 fejezetben bemutatottak szerint számoltam ki. Az eredményeket mutatja be a 10. táblázat.

Filament típusa	Nyomtatási hőmérséklet [°C]	Próbatest tömege [g]	Próbatest területe [cm ²]	Mért sűrűség [g/cm ³]	Átlagos falvastagság [cm]	Extrúziós szorzó [-]
natúr	200	156,2	4	1,240	0,0319	1,00
habosított	200	154,7	4	1,242	0,0311	1,03
natúr	240	167,5	4	1,226	0,0342	1,00
habosított	240	158	4	1,048	0,0377	0,91
natúr	275	165,125	4	1,234	0,0324	1,00
habosított	275	148,25	4	1,146	0,0360	0,90

10. táblázat Beállított extrúziós szorzó különböző hőmérsékleteken való nyomtatás esetében

A nyomtatás során habosodó nyomtatószálat alkalmaztam. Amint az eredményeken látható, 200 °C-os nyomtatási hőmérséklet esetében nem habosodik a szál, így ez tömör rétegnek tekinthető. Ezek alapján három tömör próbatestet gyártottam állandó, 275 °C-os nyomtatási hőmérsékleten. A szendvicsszerkezet esetében a nyomtatási hőmérséklet 1 mm-es magasságig 200 °C, ezt követően 3 mm-es magasságig 240 °C, majd 4 mm-es magasságig 200°C volt (lásd 16. ábra). Ebből is három próbatestet gyártottam, majd hajlítottam el.

A 3.2.7 fejezetben leírt paraméterekkel gyártott kétféle próbatesten, egy szendvicsszerkezeten és egy habszerkezeten végeztem el hajlító vizsgálatot, aminek az eredményeit mutatja be a 27. ábra. A vizsgálat célja az volt, hogy megnézzem, hogy az egyszerű habszerkezethez képest a szendvicsszerkezet hogyan viselkedik hajlító igénybevétel hatására (27. ábra).



27. ábra Lehajlás értéke a terhelőerő függvényében (a), a hajlító szilárdság és a határhajlító feszültség értéke (b), illetve a kezdeti hajlító rugalmassági modulus értéke (c)

A lehajlás-terhelő erő diagramm esetében a 3 mérés átlagát ábrázoltam. Amint a 27. ábrán is látható, a szendvicsszerkezet nagyobb terhelő erőt bírt elviselni, emellett nagyobb lehajlást is elviselt. A szendvicsszerkezet átlagos sűrűségével megegyező sűrűségű sima habszerkezet még a határlehajlás (6,4 mm) értéke előtt, 5,47 mm-es lehajlás esetében eltört. Ebben a pontban a terhelő erő értéke 81,32 N volt. Ezzel szemben ugyanekkor lehajlási érték mellett a szendvicsszerkezetet terhelő erő nagysága 139,7 N volt. A habszerkezetnek a hajlító szilárdsága 49,74 MPa volt, míg ugyanekkora lehajlás értéknél a szendvicsszerkezet 73,39 MPa szilárdságot viselt el. A szendvicsszerkezet határhajlító feszültsége 77,04 MPa volt. A 27. ábrán látható, hogy a szendvicsszerkezet diagramja nem csak, hogy nagyobb nyúlás és terhelő erő értékeket vett fel, de a vonal platója is elnyúlt, ami különböző felhasználási területeken előnyt jelenthet. Emellett megfigyelhető, hogy a kezdeti hajlító rugalmassági modulus értéke is megnőtt a szendvicsszerkezet esetében. Míg ez az érték habszerkezet esetében 1,79 GPa volt, addig ez szendvicsszerkezetenél 2,01 GPa-ra nőtt. Ez arra enged következtetni, hogy a szendvicsszerkezetnek nagyobb erő szükséges ugyanakkora mértékű lehajlás eléréséhez, mint az egyszerű habszerkezetnek.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

4.1. Magyar nyelvű összefoglaló

TDK munkám során különböző hatásmechanizmusú habképzőszerek alkalmazhatóságát vizsgáltam biopolimer alapú in-situ habosodó filamentek fejlesztéséhez. Miután FTIR és TGA méréssel meghatároztam a szükséges habképzőszerek esetében a hordozóanyagot, és megvizsgáltam a habképzőszerek bomlási hőmérsékletének kezdetét, a megfelelő mennyiségben adagolt habképzőszereket és a mátrixanyagokat kompaundáltam, majd filamentet készítettem belőlük. Sűrűségmérés és SEM vizsgálat alapján következtettem az előhabosodás mértékére, és kiválasztottam egy habképzőszert, amelyre a nyomtatási paramétereket optimalizáltam, hogy a lehető legnagyobb mértékű expansziót érhessem el. A kutatás során egyértelművé vált, hogy a nyomtatási hőmérsékletnek van egy optimum értéke. Ennél az értéknél nagyobb hőmérséklet esetében a túl kicsi ömledékszilárdság, valamint a keletkezett gáz nagyobb diffúziója a keletkező cellák összeomlásához vezet. Kisebb hőmérsékleti érték esetében pedig a polimer viszkozitása túl nagy, ami gátolja az expansziót, emellett pedig az átadott hő mennyisége nem elegendő a habképzőszer teljes bomlásához. A nyomtatási sebességnél szintén megfigyelhető egy optimum érték, ami az anyag tartózkodási idejével, ezáltal a felvett hőnek a mennyiségével van összefüggésben. Ezt követően szendvicsszerkezetet, és egy azzal azonos tömegű egyszerű habszerkezetet hoztam létre 3D nyomtatási technológiával, amelyeknek hajlítóvizsgálattal megvizsgáltam a viselkedését. Bemutattam, hogy rétegelt szerkezettel ~30%-kal növelhető a hajlítómerevség, ami például a sporteszközök és a csomagolóeszközök esetében előnyös lehet, hiszen azonos tömeg mellett jobb tulajdonságok érhetők el.

4.2. Idegen nyelvű összefoglaló

In my TDK work, I investigated the applicability of blowing agents with different mechanisms of action for developing biopolymer-based in-situ foamable filaments. After FTIR and TGA measurements to determine the carrier material for the required blowing agents and investigate the blowing agents' decomposition onset temperature, I compounded the desired amount of blowing agents and matrix materials and then produced filaments. Based on density measurements and SEM examination, I deduced the degree of pre-foaming and selected a blowing agent for which the printing parameters were optimized to achieve the highest possible

expansion. During the research, it became clear that the printing temperature has an optimum value. For temperatures above this value, a melt strength that is too low and greater diffusion of the generated gas will lead to the collapse of the cells. At lower temperatures, the viscosity of the polymer is too high, which inhibits expansion, and the amount of heat transferred is not sufficient to completely decompose the blowing agent. There is also an optimum value for the printing speed, which is related to the dwell time of the material and, hence, the amount of heat absorbed. Subsequently, I produced a sandwich structure and a simple foam structure of the same mass using 3D printing technology and tested the behavior of these structures by flexural testing. I have shown that layered structures can increase flexural stiffness by ~30%, which can be beneficial for applications such as sports equipment and packaging, where superior properties can be achieved with the same product weight.

4.3. Továbbfejlesztési javaslatok

A kutatás végeztével egyértelművé váltak a gyártás nehézségei és az anyag előnyei, illetve hátrányai. Ezekből a tapasztalatokból kiindulva a következő fejlesztési javaslatokat teszem.

A két lépéses gyártási folyamatot (kompaundálás és filamentgyártás) érdemes lenne egy lépésre lecsökkentenem, tehát már kompaundálás során a 3D nyomtatáshoz megfelelő átmérőjű szálát húzni és feltekercselni. Ezzel csökkenteni lehetne az anyag hőterhelését, és az előhabosodás mértékét.

Szintén az előhabosodás elkerülés / csökkentése érdekében terveim között szerepel a gyártási hőmérséklet csökkentése, lágyító alkalmazásával. Szeretném többféle lágyítószernek (pl.: polietilén-glikol (PEG)[44] , oleil-amin (OLA) [45], trietil-citrát (TEC)) [25] a hatását is megvizsgálni, hogy a célnak legjobban megfelelőt tudjam majd kiválasztani.

A SEM képekből látható volt, hogy a gyártott habszerkezet cellasűrűsége alacsony volt, amit a jövőben cellagócképzőszert (pl.: talkum [46], kalcium-karbonát [47]) alkalmazásával tervezek javítani. Ezzel növelni tudnám a habosodás mértékét, ezáltal nagyobb sűrűségcsökkenést tudnék elérni. Ebben az esetben is érdemes többféle cellagócképzőszert kipróbálnom és a hatásukat megfigyelnem.

Érdemes lehet további nyomtatási paramétereket (pl. tárgyasztal hőmérséklet, ventilátor sebessége) is megvizsgálnom, amelyek befolyásolhatják a habosodási folyamat utolsó, cellastabilizációs szakaszát.

Emellett a fúvóka átmérő méretének a hatását is célszerű megvizsgálni. Kisebb átmérőjű fúvókával nagyobb nyomásesés érhető el, emellett pedig egyenletesebb hőmérsékletű polimer ömledéket tudnék elérni.

FELHASZNÁLT FORRÁSOK

- [1] Huszár I.: Tárgyiasult ötletek. BBS-INFO Könyvkiadó és Informatikai KFT., Budapest (2021)
- [2] Mills N.J.: Polymer Foams Handbook. Butterworth-Heinemann, Egyesült Királyság, Oxford (2007)
- [3] Nofar M., Utz J., Geis N., Altstädt V., Ruckdäschel H.: Foam 3D Printing of Thermoplastics: A Symbiosis of Additive Manufacturing and Foaming Technology. Advanced Science, 9, 2105701 (2022)
- [4] Geyer R., Jambeck JR., Law KL.: Production, use and fate of all plastics ever made. Science Advances, 3, e1700782 (2017)
- [5] <https://ourworldindata.org/faq-on-plastics> (2024.09.27)
- [6] <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (2024.11.04)
- [7] <https://autopro.hu/gazdasag/csokkent-a-vilag-muanyagtermelese/515197> (2024.11.04)
- [8] Pukánszky B., Tátraaljai D.: A műanyagipar és a műanyag-felhasználás környezeti hatásainak csökkentése. Magyar Kémikusok Lapja, Különszám, 28-32 (2020)
- [9] Szabó Á. Zs.: Természetes töltőanyagokkal kezelt politejsav (PLA) lemezek vizsgálata. Szakdolgozat. Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar, Kerámia és Polimermérnöki Intézet (2020)
- [10] Horváth T.: A poli(l-tejsav) szintézise, a politejsav láncok kapcsolódása és a tejsav társítása 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav, 2-etil-2- hidroxivajsav, l-borkősav és borostyánkősav komponensekkel, PhD értekezés. Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar, Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológia Doktori Iskola (2022)
- [11] Pázmán J., Kovács-Bokor É.: Biológiailag lebomló polimerek. Dunakavics, 9, 5, 5-44 (2021)
- [12] Groth C., Kravitz N. D., Jones P. E., Graham J. W., Redmond W. R.: Three-dimensional printing technology. Journal of Clinical Orthodontics, 48, 8, 475-485 (2014)

- [13] Hiemenz J.: 3D printing with FDM: How it works. Stratasys Inc, 1, 1-5 (2011)
- [14] Nofar M., Utz J., Geis N., Altstädt V., Ruckdäschel H.: Foam 3D Printing of Thermoplastics: A Symbiosis of Additive Manufacturing and Foaming Technology. *Science Advances*, 9, 2105701 (2022)
- [15] Litauszki K., Kmetty Á., Bárány T.: Politejsav alapú bio-habok fejlesztése expandálható mikrokapszula felhasználásával. *Polimerek*. 9, 10, 316-321 (2018)
- [16] Tomin M.: Development and investigation of enhanced shock-absorbing polymer foam structures. PhD disszertáció, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Kar. Polimertechnika Tanszék (2023)
- [17] Azdast T., Hasanzadeh R.: Increasing cell density/decreasing cell size to produce microcellular and nanocellular thermoplastic foams. *Journal of Cellular Plastics*, 57, 5, 1-29 (2020)
- [18] Tezel T., Kovan V., Camurlu H. C., Topal E. S.: Designing and Manufacturing of Polymer-Foam Hybrid Materials Using Fused Deposition Modeling. *Advanced Engineering Materials*, 21, 1800840 (2019)
- [19] Jiang H., Ziegler H., Zhang Z., Menh H., Chronopoulos D., Chen Y.: Mechanical properties of 3D printed architected polymer foams under large deformation. *Material & Design*, 194, 108946 (2020)
- [20] Park B. K., Hwang D. J., Kwon D.E., Yoon T.J., Lee Y.-W.: Fabrication and Characterization of Multiscale PLA Structures Using Integrated Rapid Prototyping and Gas Foaming Technologies. *Nanomaterials*, 8, 575 (2018)
- [21] Azdast T., Hasanzadeh R.: Polylactide scaffold fabrication using a novel combination technique of fused deposition modeling and batch foaming: dimensional accuracy and structural properties. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 114, 1309–1321 (2021)
- [22] Zhai W., Hu B., Li M., Jiang J., Zhou M.: Dimensional Accuracy Control and Compressive Property of Microcellular Polyetherimide Honeycomb Foams Manufactured by an In Situ Foaming Fused Deposition Modeling Technology. *Advanced Engineering Materials*, 23, 2001449 (2021)

- [23] 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*, 200, 108454 (2020)
- [24] Reignier J., Gendron R., Champagne M. F.: Autoclave foaming of poly(ϵ -Caprolactone) using carbon dioxide: Impact of Crystallization on cell structure. *Journal of Cellular Plastics*, 43, 6, 459-489 (2007)
- [25] Kalia K., Ameli A.: Understanding the process-microstructure-property relationships in material extrusion additive manufacturing of polylactic acid microcellular foams. *Additive Manufacturing*, 72, 103636 (2023)
- [26] 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*, 2884, 1, 140003 (2023)
- [27] Kalia K., Francoeur B., Amirkhizi A., Amelini A.: In Situ Foam 3D Printing of Microcellular Structures Using Material Extrusion Additive Manufacturing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 19, 22454-22465 (2022)
- [28] Kalia K., Ameli A.: Additive manufacturing of functionally graded foams: Material extrusion process design, part design, and mechanical testing. *Additive Manufacturing*, 79, 103945 (2024)
- [29] Nieduzak Z., Hart S., Joseph Y., Kalia K., Ameli A.: In-situ foam 3D-printing of recycled HDPE/PP blend in ‘SPE Foams. Indianapolis, USA’ 1-5 (2022)
- [30] Kalia K., Francoeur B., Amirkhizi A., Ameli A.: Fabrication of expandable filaments towards in-situ foam 3D printing of microcellular poly(lactic acid). in ‘SPE ANTEC. Charlotte, USA’ 1-6 (2022)
- [31] <https://colorfabb.com/> (2024.11.08)
- [32] https://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_4043D_3D-monofilament_pdf.pdf (2024.11.08)
- [33] <https://www.interdist.hu/> (2024.11.08)
- [34] Tramaco GmbH: Tracel G6903 MS Technikai adatlap (2024.11.05)
- [35] Tramaco GmbH: Tracel IM 4201 Technikai adatlap (2024.11.05)
- [36] Tramaco GmbH: Tracel IM 4201 PBS Technikai adatlap (2024.11.05)

- [37] Tramaco GmbH: Tracel IM 4215 PBS Technikai adatlap (2024.11.05)
- [38] Peter R. G.: Fourier Transform Infrared Spectrometry. Science, 222, 297-302 (1983)
- [39] Smith B. C.: Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. CRC Press, Florida, Egyesült Államok (1995)
- [40] Brown M. E.: Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications. Kluwer Academic Publisher, Alphen aan den Rijn, Hollandia (2001)
- [41] <https://www.tainstruments.com/> (2024.11.08)
- [42] <https://www.prusa3d.com/product/original-prusa-mini-kit-2/> (2024.11.08)
- [43] https://www.prusa3d.com/page/prusaslicer_424/ (2024.11.08)
- [44] Mark J. E.: Polymer Data Handbook: Second Edition. Oxford University Press, Oxford (2009)
- [45] Kumar R., Alex Y., Nayak B., Mohanty S.: Effect of poly (ethylene glycol) on 3D printed PLA/PEG blend: A study of physical, mechanical characterization and printability assessment. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 141, 105813 (2023)
- [46] Burgos N., Martino V. P., Jiménez A.: Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. Polymer Degradation and Stability, 98, 2, 651-658 (2013)
- [47] Pantani R., Volpe V., Titomanlio G.: Foam injection molding of poly(lactic acid) with environmentally friendly physical blowing agents. Journal of Materials Processing Technology, 214, 12, 3098-3107 (2014)
- [48] Abbasi M., Khorasani S.N., Bagheri R., Esfahani J.M.: Microcellular foaming of low-density polyethylene using nano-CaCo₃ as a nucleating agent. Polymer Composites, 32, 1718-1725 (2011)