

Több komponensű rendszerek 3D nyomtatása

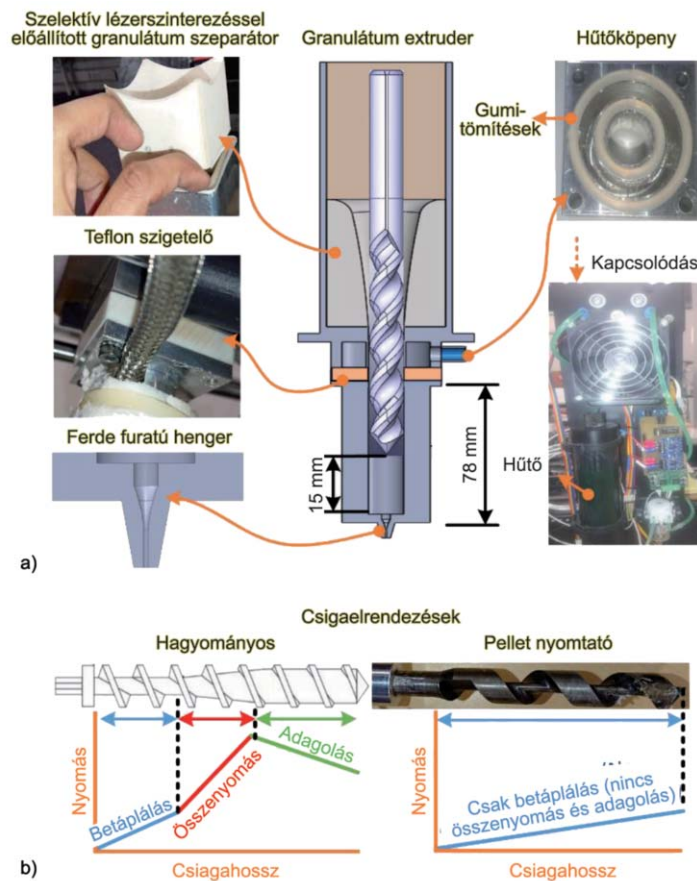
A közleményben néhány olyan vizsgálatot ismertetünk, amelyekben több komponensű (blend jellegű és/vagy erősített) műanyagok nyomtatásával foglalkoznak. Több esetben is megjelenik az a megoldás, hogy nyomtatást nem műanyag szálból, hanem granulátumból végzik. Vezető műanyag kompaundok vagy kompatibilizált polimer blendek esetében a granulátumot több extrúziós lépésben állítják elő. Vannak olyan megoldások is, ahol a nyomtatófejbe két műanyag szálát és egy keverőelemet vezetnek be a homogenitás javítása érdekében.

Tárgyszavak: blendek nyomtatása, granulátum alapú nyomtatás, in situ keverés, dekoratív és szenzor elemek, kompatibilizáló szer

Hőstabilitásra optimalizált PP/PLA blendek 3D nyomtatáshoz

A különböző 3D nyomtatási módszerek közül az egyik leelterjedtebb az ömledékextrúzióra épülő FFF (Fused Filament Fabrication) technika. Ennek egyik oka, hogy ez viszonylag könnyen átvihető a modellgyártásból a nagyobb léptékű gyártásba is. A PLA gyakran használt anyag a 3D nyomtatható szálak között, mert biodegradálható, viszonylag könnyen feldolgozható és mechanikai jellemzői is elfogadhatók. A PLA 55 MPa szakítószilárdsága nagyobb, mint az ABS-é (41 MPa), a polikarbonáté (45 MPa), a poliamidé (35 MPa) vagy a polipropiléné (38 MPa). A PLA főláncában levő észtercsoport azonban érzékeny a hidrolízisre vagy a termikus bomlásra. A PLA stabilitása javítható ömledékállapotú keveréssel (blend készítés), de 25% fölötti nem lebomló adalék jelenléte már megnehezíti vagy lehetetlenné teszi a keverék lebontását. Az itt ismertetett vizsgálatban PLA-t keverték polipropilénnel (PP), maleinsav-anhidriddel ojtott nagy sűrűségű polietilén (HDPE-g-MAH) kompatibilizáló szert használva (az ojtott polimer 95% HDPE-t és 5% maleinsav-anhidridet tartalmazott). A használt PP típus ömledékindexe (MFI) viszonylag nagy volt (11). A kutatás célja a mechanikai „lehorgonyzás” lehetőségének maximális kihasználása a minél nagyobb termikus stabilitás érdekében. A paraméterek optimalizálására a kísérlettervezés módszerét használták. A keverékeket egycsigás extruderrel állították elő. Először 20% PP-vel és 5% HDPE-g-MAH tartalommal próbálkoztak, de az extrudált zsinórnál nagyon nagymértékű szerszámduzzadást tapasztaltak (a megengedhető mérték mintegy tízszeresét). A másik szélsőségként a 7,5% PP-t és 0,5% HDPE-g-MAH kompatibilizáló szert tartalmazó összetételt választottak, amelyet már elhanyagolható duzzadással lehetett nyomtatni. A keveréshez azért használtak egycsigás extrudert, hogy minél kisebb mértékű legyen a feldolgozás során felépő termikus degradáció. Az így kapott keveréket granulálták, és egy speciális, granulátumból kiinduló 3D nyomtatóban nyomtatták, amelynek felépítését az 1. ábra mutatja. A csiga csak betápláló szakaszt tartalmaz a nyíró igénybevétel csökkentése érdekében. Ugyancsak a termikus degradációt csökkenti a hűtőrendszer és a granulátum szeparátor. A hőhatásokat egy kísérletterv alapján vizsgálták. A vizsgált paraméterek a következők voltak: a granulátum-ágy hőmérséklete (3 szint, 25, 55 és 85 °C), nyomtatási hőmérséklet (3 szint, 161, 166, 171 °C), 75 °C-os termikus öregítés időtartama (0 nap és 15 nap). A granulátum-ágy hőmérsékleti szintjeit úgy választották

meg, hogy az a szobahőmérséklet és egy, a PLA üvegesedési hőmérséklete fölötti hőmérséklet között változzon, a nyomtatási hőmérsékletet pedig egy olyan tartományba helyezték, ahol a folyamatos nyomtatás elvégezhető (155 °C-on a nyomtató eldugult, 177 °C-on pedig komoly degradáció volt megfigyelhető). A nyomtatott szakító próbatesteket szakítási, infravörös spektroszkópiai, termoanalitikai (differenciális pásztázó kalorimetria = DSC és termogravimetrikus analízis = TGA), valamint morfológiai (pásztázó elektronmikroszkópia = SEM) vizsgálatoknak vetették alá. A statisztikai analízis azt mutatta, hogy a szakítószilárdságra a nyomtatási hőmérséklet és az öregítési idő van szignifikáns hatással. Az is kiderült, hogy a PLA/HDPE-g-MAH/PP blend még így is kevésbé öregszik a hőkezelés hatására, mint a tiszta PLA. Az infravörös adatok arra utalnak, hogy 160 °C-on a HDPE-g-MAH komponens ráójtódik a PLA láncre, ami növeli a szilárdságot, 171 °C-on viszont inkább a lánccszakadás lép előtérbe. A nyomtatás előtti és utáni, valamint a termikus öregítésnek kitett granulátumok DSC és TGA vizsgálata (az infravörös adatokkal összhangban) arra utalt, hogy a blend mintákban fizikai lánchurkolódás és/vagy ojtási folyamatok játszódtak le, ami jelentősen növelte a blend minták hőstabilitását a tiszta PLA-hoz képest. Az ojtási folyamatok még a nyomtatás utáni hőkezelés folyamán is folytatódnak. (Azt mindenesetre meg kell jegyezni, hogy ojtás ebben az anyagrendszerben csak a PLA és a kompatibilizáló szer, a HDPE-g-MAH között lehetséges, ezt egészítheti ki a fizikai lánchurkolódás a PP komponenssel). Az egyébként nem kompatibilis PLA és PP fizikai egymásba hurkolódását a SEM felvételek is megerősítették. Ez a szilárdságnövelő mechanizmus azonban a legalacsonyabb nyomtatási hőmérsékleten (161 °C) még nem észlelhető, csak ennél magasabb hőmérsékleten, ahol a PP komponens viszkozitása is alacsonyabb.



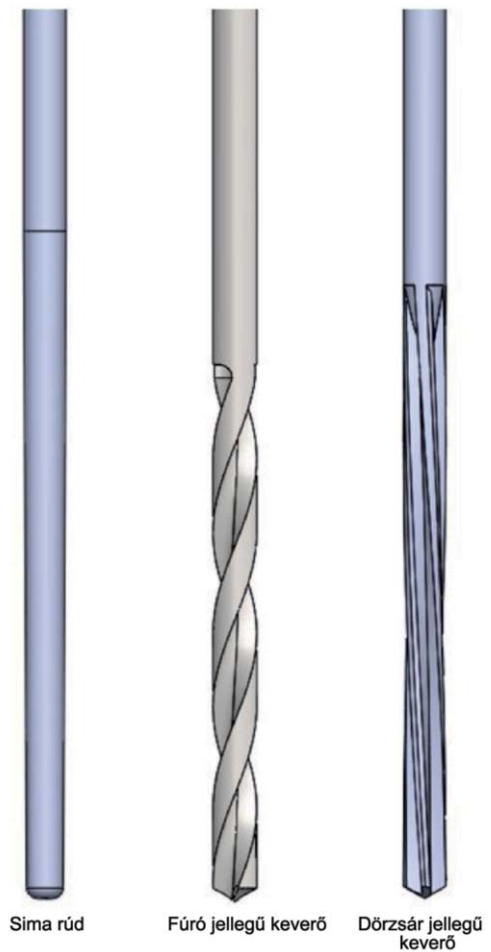
1. ábra. Laboratóriumi, granulátumokat használó 3D nyomtató. (a) egyedi megoldások; (b) egy hagyományos extrudercsiga és a granulátum extruder csigája közti különbség. (Forrás: Harris (2021), lásd. a hivatkozásjegyzéket.)

Két szál keverése 3D nyomtatás során

A stabil alapanyagokból kiinduló, kényelmesen alkalmazható FFF ömledékfeldolgozás gyakori alapanyagai a PLA mellett a PP, ABS, különböző poliamidok, bár az utóbbi időben egyre jobban terjednek a nagyteljesítményű műanyagok, mint a PPS, PSU vagy a PEEK és ezek szálerősített változatai. A megfelelő reológiai jellemzők kialakításához, vagy éppen a nagyobb termelékenység eléréséhez gyakran használnak adalékokat (pl. lágyítókat, kenőanyagokat vagy stabilizátorokat).

Az új összetételek kialakítása jelentős fejlesztési munkát igényel, és az összetételeket szabadalmakkal, márkanevekkel védik. Az utólag eltávolítható támasztékok könnyebb kialakítása érdekében elterjedtek az olyan nyomtatók, amelyek több szálát is tudnak nyomtatni, eltérő összetételű anyagokból, de olyan nyomtatófejek is elérhetők, amelyek nyomtatás közben össze is tudják keverni a kétféle szál anyagát és így folyamatos összetétel-gradiens is kialakítható. Ennek leg egyszerűbb esete a két különböző színű, de azonos mátrixanyagú szálak nyomtatása. Ha valóban két különböző mátrixot kívánunk keverni, jelentős nehézségekbe ütközünk, mert a nagy viszkozitású ömledékek a lamináris áramlás körülményei között, viszonylag rövid és nem túl nagy nyíróerejű csigák alkalmazása esetén, amit a nyomtatófej megenged, nem tudnak homogén módon elkeveredni. Az egyik lehetséges megoldás két extruderfej alkalmazása, amelyet egy statikus keverőfej vagy más keverő egység követ. Itt olyan keverőfej kialakítását ismertetjük, amely viszonylag kevés átalakítás után alkalmazható szokásos nyomtatókon, de lehetővé teszi a két szál aktív keverését a nyomtatás során. A szokásos extruder-egységeket egy hőelnyelő egység követi a túlfűtés elkerülésére, majd következik a keverőelem és végül a fűtött fej magához a nyomtatáshoz. A keverőelemet külön léptetőmotor mozgatja, hogy a betáplálás sebességét és a keverés, valamint a nyomtatás sebességét egymástól függetlenül is lehessen szabályozni. Tehát a komponensek aránya, a keverés és a nyomtatás sebessége külön szabályozhatók. Keverő elemből háromfélét próbáltak ki: a sima rudat (SR), a fúró jellegű (DB) és a dörzsár jellegű (RB) rudat, amelyek geometriáját a 2. ábra mutatja. Ezek hatását vetették össze azzal, hogy ha egyáltalán nem alkalmaztak keverő elemet. A vizsgálatban 1,75 mm átmérőjű szálakat használtak: hőre lágyuló poliuretánt, PLA-t, poliamidot és szén nanocsővel vezetőt tett PLA-t. A nyomtatott tárgyak piskóta alakú szakítópróbatestek voltak, amelyekben a rászterirány egyik esetben merőleges volt a húzás irányára, a másik esetben párhuzamos volt vele. A vezető és nem vezető PLA keverése jó lehetőséget kínált a keverőelemek hatékonyságának becslésére. (A nagyobb ellenállás azt jelzi, hogy nincsenek folytonos vezető „csíkok” az anyagban, tehát a keverés hatékonyabb). Az 1. táblázat mutatja a különböző keverőelemek használatával készült minták fajlagos ellenállását.

A 3D nyomtatók lényegében egy háromdimenziós mozgó szerkezetből, és a nyomtatófejből állnak, amelyet nem túl pontosan extrudernek is szoktunk nevezni. A nyomtatószál rendszerint egy forgó dörzsmeghajtás táplálja be a fejbe, és alul van egy fűtött elem, amely megömlészteti a szálát. Az itt leírt, két szál keverés közben feldolgozó nyomtatófejnek három bemenete van: kettő a két szálnak, a harmadik a keverőelemnek. A feldolgozási kísérletekben használt komponenseket úgy választották meg, hogy azok színe eltérjen, mert így vizuálisan is értékelni



2. ábra. Két, különböző összetételű hőre lágyuló műanyag szál nyomtatás során történő összekeverésére alkalmazott keverő-geometriák.
(Forrás: Kennedy, 2020.)

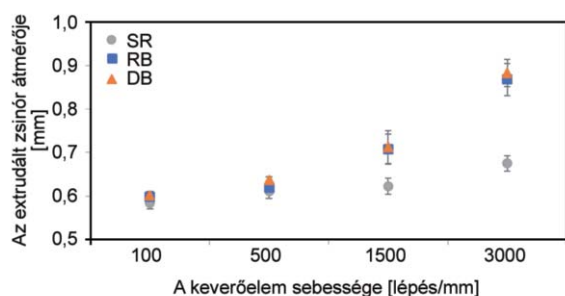
1. táblázat.

Szén nanocsővel vezetővé tett és nem vezető PLA keverésével létrehozott nyomtatott próbatetek ellenállása.*

Keverő típusa	Vezető/nem vezető PLA arány	Ellenállás [kΩ/cm]
Nincs	50:50	2,28±0,13
SR-1000	50:50	0,87±0,14
DB-1000	50:50	2,19±0,17
RB-1000	50:50	2,01±0,05
Nincs	100:0	0,053±0,001
RB-1000	70:30	0,35±0,03
Nincs	30:70	4,23±0,95
SR-1000	30:70	3,64±0,40
DB-1000	30:70	12,35±2,99
RB-1000	30:70	29,41±3,69

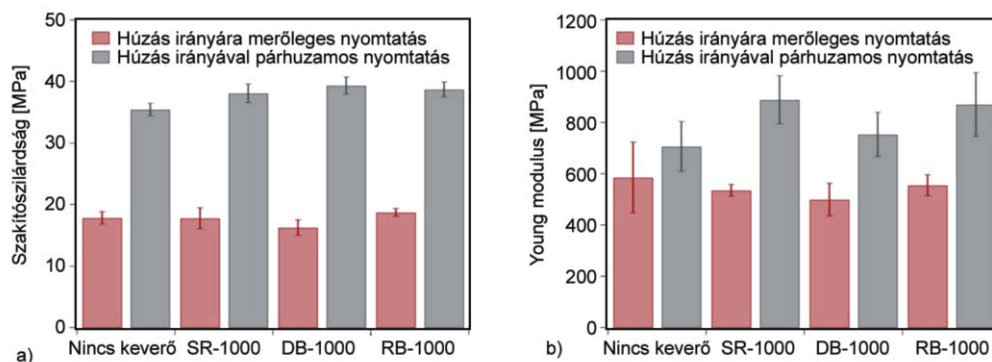
* A keverő típusa után megadott szám a keverőt mozgató léptetőmotor lépéseinek számát jelzi 1 mm-en. A léptetőmotor forgási sebessége össze van hangolva a betáplálás sebességével. (Forrás: Kennedy, 2020.)

lehetett a keverés hatékonyságát. A TPU/PLA pár esetében a TPU-szál fekete, a PLA szál piros színű volt. A TPU egy ShA98 keménységű poliészter-poliuretán volt, amelynek javasolt nyomtatási hőmérséklete 230 °C, a PLA komponensre javasolt nyomtatási hőmérséklet pedig 205±15 °C. A keveréssel egybekötött nyomtatás 230 °C-on végezték, ahol a PLA még nem bomlik, de TPU is jól feldolgozható. Az irodalom vizsgálata azt mutatta, hogy noha a hagyományos ömledékkeverési módszerekkel készített TPU/PLA blendék részben elegyednek (a komponensek között kialakuló hidrogénhidak miatt), 10–100 µm nagyságrendű domének megmaradnak az eredeti polimerekből. Termogravimetriás (TGA) módszerrel ellenőrizték, hogy a különböző keverőelemek használata során a blend összetétele állandó marad-e és arra a következtetésre jutottak, hogy igen, és a DTG görbék csúcsai (a TGA görbe hőmérséklet szerinti deriváltjai) az aktív keverőelemek használatakor kissé magasabb hőmérsékletre tolódtak, ezzel jelezve a komponensek közti kölcsönhatást. A keverés hatására a szerszámduzzadás mértéke is nőtt (ez nem volt megfigyelhető azokon a mintákon, ahol nem volt keverőelem). A keverőelem típusának és a forgás sebességének hatását a szerszámduzzadásra a 3. ábra mutatja. Látható, hogy a keverőelem sebességének növekedése növeli a szerszámduzzadást és a sima keverőelem kisebb hatást gyakorolt, mint az alakos elemek (lásd a 2. ábrát). Ez azzal van összefüggésben, hogy ezekben az esetekben nagyobb a lokális nyírósebesség, ami viszkozitáscsökkenést okoz. A két különböző színű komponens használata lehetővé tette, hogy egy 0,4 mm átmérőjű fúvókán át extrudált szál (amely 0,9 mm-re duzzadt nyomtatás után) keresztmetszetét optikai mikroszkóppal vizsgálják. A várakozásnak megfelelően látszott, hogy az aktív keverőelemek alkalmazásával és a forgási sebesség növelésével javult a



3. ábra. A keverőelem típusának és sebességének hatása a TPU/PLA szálak keverés utáni szerszámduzzadására (a jelöléseket illetően lásd az 1. táblázatot). (Forrás: Kennedy, 2020.)

keverék homogenitása. Kisebb forgási sebességnél a keverőgeometriára jellemző, reprodukálható színezési minták alakultak ki, 3000 lépés/mm keverési sebességnél azonban a DB és RB keverőgeometria estében gyakorlatilag vizuálisan homogén a nyomtatott zsinór. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy a mintákat tartalmazó keverőfelszínek eltérő irányú nyírásnak teszik ki a bedolgozott komponens szálakat és ez hatékonyabb keveredést eredményez. Az 50:50 TPU/PLA tartalmú, különböző keverők használatával, 1000 lépés/mm keverősebesség mellett nyomtatott szakító próbatestek mechanikai jellemzőit a 4. ábra mutatja, amely a húzás irányában és rá merőlegesen nyomtatott minták jellemzőit is összehasonlítja. Talán némileg meglepő, de a mechanikai jellemzőkre igen kevés hatása van a keverő geometriájának. Ahol a nyomtatási irány megegyezik a húzási iránnyal, egy kis javulás észlelhető a szakítószilárdságban, amit a nagyobb homogenitásnak tulajdoníthatunk, de merőleges irányban nincs javulás, ami azt jelzi, hogy a keverés nem javítja az egymás mellett nyomtatott zsinórok közti tapadást. Ez azzal is kapcsolatban lehet, hogy az adott TPU húzószilárdsága (yield strength, ahol a mért erő maximális) jóval kisebb, mint a PLA komponensé, úgyhogy mire a PLA elszakad, a TPU már nem tud csillapító hatást kifejteni. A keverő nélkül és keveréssel nyomtatott minták tönkremeneteli típusában azonban határozott eltérés van: a keverő nélkül nyomtatott mintákon sokkal erősebb delamináció figyelhető meg, mint a kevert mintákon. A berendezés adagolóképeségét TPU/PLA és poliamid/PLA keverékeken vizsgálták 90:10–10:90 arányok között, termogravimetriásan ellenőrizték az adagolás pontosságát, és jó egyezést kaptak a beállított adagolási arányokkal.



4. ábra. 50:50 TPU/PLA összetétellel, különböző keverők alkalmazásával, 1000 lépés/mm keverési sebességgel, húzás irányában és arra merőlegesen nyomtatott húzó próbatesteken mért szakító szilárdság (a) és Young modulus (b) értékek.

(A jelöléseket illetően lásd az 1. táblázatot).

(Forrás: Kennedy, 2020.)

Intelligens eszközök és dekoratív elemek előállítása polimer blendek textilre nyomtatásával

A francia **GEMTEX** laboratórium, a svéd **Borås Egyetem** és a kínai **Soochow Egyetem** összefogásával kifejlesztettek egy sor vezető kormot (CB), szén nanocsövet (CNT), LDPE-t és PP-elasztomereket (PBE) tartalmazó blendet, amelyeket két lépcsős extrúziós folyamatban hordtak fel textilekre. Az így kapott termékek olyan szilárdsági jellemzőket mutattak, mint a szokásos, polimerrel átitatott szövetek. A vezető adalékokat (CB, CNT) külön-külön dolgozták be kétcsigás extruderrel az LDPE és a PBE mátrixba, majd az így kapott granulátumokat egy újabb kompaundálási lépésben kétcsigás extruderrel homogenizálták. Ezeket a granulátumokat használták fel arra, hogy 3D nyomtatást végezzenek textil szubsztrátumra. A textilre történő hőre lágyuló anyag nyomtatása önmagában nem új, ezzel a technikával már eddig is sok szenzort, antennát és egyéb

terméket állítottak elő. Az egyik fő problémát az jelenti, hogy ha pl. PLA-t nyomtatnak PET szövetre, a nyomtatott rész sokkal merevebb, mint a szövet, így hordás vagy mosás során könnyen összetörik, roncsolódik. A kissűrűségű polietilén (LDPE) alkalmasabb nyomtatásra, mert merevsége nem tér el annyira a szövetétől. Készítettek úgynevezett vezető polimerből nyomtatott szerkezeteket is, de itt azt figyelték meg, hogy a villamos jellemzők túlságosan függenek a hőmérséklettől. A szénalapú vezetőket tartalmazó polimer kompozitoknál jól ismert, hogy az úgynevezett kettős perkoláció (amikor két, egymással nem keveredő polimerbe keverve a kormot vagy egyéb vezető elemet) felhasználásával kevesebb vezető adalékkal lehet elérni azonos vezetőképességet. Ennek oka az, hogy a vezető adalék hajlamos a határfelületen feldúsulni, és így könnyebben kialakul a vezető hálózat. Az itt ismertetett vizsgálatban a polimer pár az LDPE és a PP alapú elasztomer (PBE) volt, amelyhez kétféle vezető adalékot adtak (Ketjenblack EC vezető korom és többfalú szén nanocső MWCNT). Az is régóta ismert, hogy a többféle méretű és alakú vezető töltőanyag alkalmazása elősegíti a villamos kontaktusok könnyebb kialakulását, így megint csak csökkenteni lehet a perkolációs küszöböt (azt a töltőanyagmennyiséget, amely fölött stabil, a mátrixénál sok nagyságrenddel nagyobb vezetőképesség alakul ki). A szükséges vezető adalék mennyiségét négy különböző receptúrában határozták meg, majd még öt változatot készítettek a reológiai tulajdonságok beállítására. A nyomtatáshoz *Pollen AM* nevű granulátumot és 3D nyomtatót használtak, a szubsztrátum egy PET szövet volt. Amint az várható volt, a vezető adalék mennyiségével nőtt a vezetőképesség, de a két lépcsős extrúziós folyamat során a villamos kontaktusok egy része a vezető töltőanyagok között megszakadt, ezért gondosan optimalizálni kellett az LDPE/PBE arányt is, hogy a kellő vezetőképességi szint fennmaradjon nyomtatás után is. Ami a rugalmasságot illeti, a PBE komponensben gazdagabb összetételek ellenállóbbak voltak a deformációval szemben, és a vezető hálózatok sem szakadtak meg olyan könnyen.

A textilekre történő nyomtatás a divatiparban is megjelent és terjed. A **Stratasys** cég *PolyJet* technológiája lehetővé teszi a közvetlen textilre nyomtatást, amivel divatos dekorációk készíthetők. A **GE Additive** és a **Protolabs** cégek is előálltak egy hasonló megoldással, egy divatos ruha bemutatója nagy siker hozott a Met Gálán. Mondjuk a ruhaköltemény előállítása jelentős időt vett igénybe (a nyomtatást, polírozást, bevonást figyelembevéve 200 órát), ami arra utal, hogy ezt egyelőre nem a konfekcióipar fogja használni. A londoni Royal Art College két kínai hallgatója a **Sinterit** cég 3D nyomtatóját használva komplex geometriájú, személyre szabott kosztümöket hozott létre a Pekingi Opera előadásai számára.

Feszültségmérő kompozit szerkezetek előállítása 3D nyomtatással

A leggyakrabban feszültségmérésre használt műanyag kompozitok azok, amelyeknek villamos ellenállása, kapacitása vagy mágneses jellemzői változnak meg nyúlás hatására, de vannak olyan rendszerek is, amelyek úgynevezett „mechanofor” csoportokat, vegyületeket használnak (a kromofor analógiájára). Ezeknek a vegyületeknek vagy a lumineszcens jellemzői, vagy a színe változik meg, de vannak olyan polimerek, amelyekben kémiai reakció indul meg a mechanikai feszültség hatására. Mivel az ilyen rendszerekben több komponenst kell használni, a 3D nyomtatás jól használható pl. arra, hogy az érzékelő alkatrész a feszültség irányába essen. A kémiai reakciót kiváltó mechanoforok esetében pl. egy fém-ligandum kapcsolat szakad fel, amelynek hatására kémiai reakció következik be, és ez megváltoztatja egy addig nem színes vagy nem fluoreszcens molekula spektrális jellemzőit. Így a nyújtás, ultrahang vagy őrlés hatására történő mechanikai feszültség láthatóvá tehető. Egy csoport olyan polikaprolakton alapú mikrokapszulákat fejlesztett ki, amelyek tartalmazzák a katalizátort és mechanikai hatásra megváltozott katalizátorral reagálni

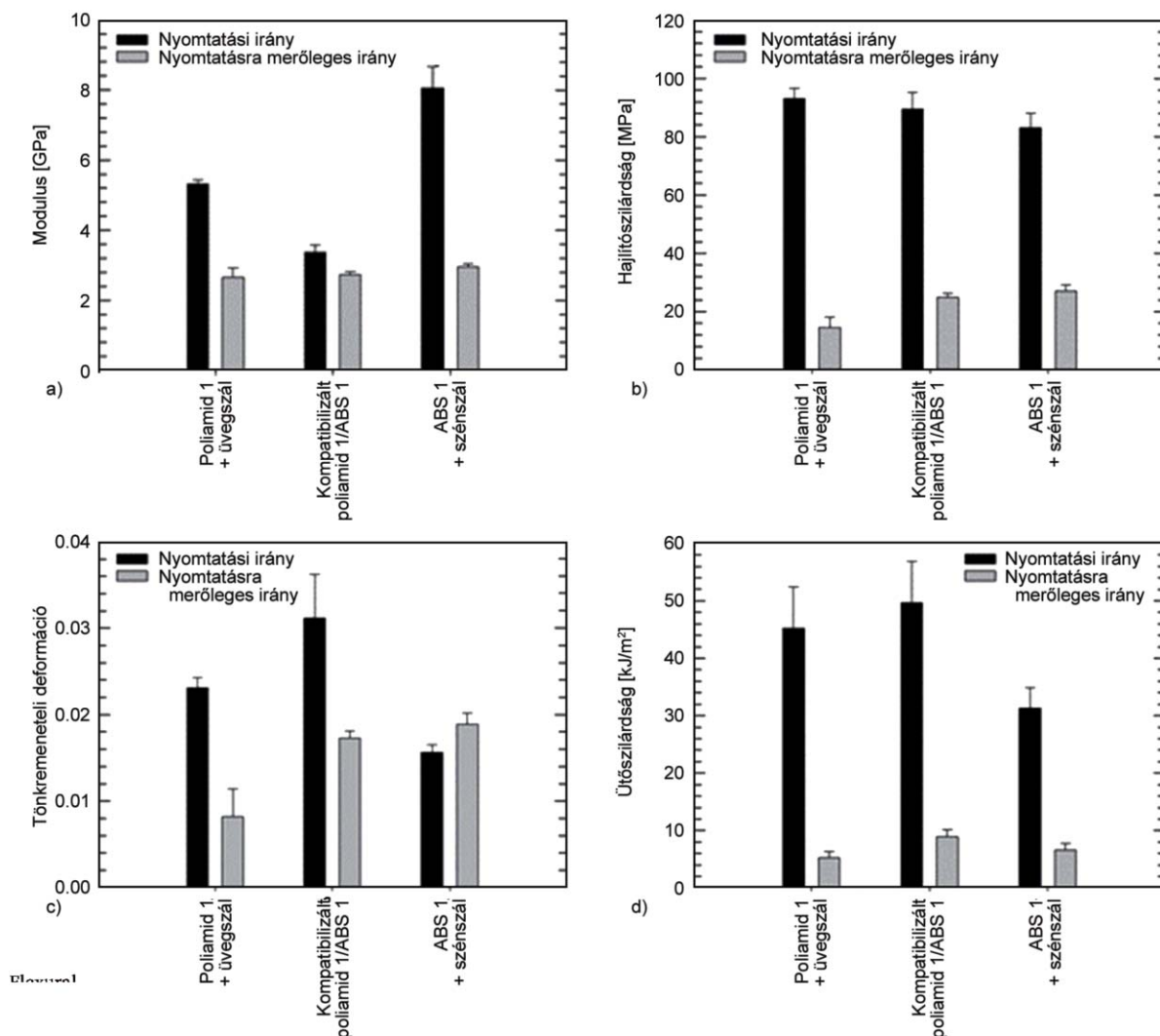
képes festéket is, ezeket pedig 3D nyomtatással alakítja. A folyadék állapotú komponenst 3D nyomtatással oszlatják szét, hogy elkerüljék a katalizátor termikus aktiválását. A katalizátort és a fluorofort tartalmazó PCL-t felhasználva 3D nyomtatással kialakítottak egy alaplapot, majd erre nyomtattak egy olyan négyzethálót, amelynek 5×5 mm-s üregeibe egy folyadék állapotú másik reagenst juttattak, amelyre ugyancsak szükség van a mechanokémiai reakció lezajlásához, és erre jött egy második, fedő réteg. Az így előállított, nyomtatott réteges szerkezet a mechanikai igénybevétel után erős fluoreszcenciát mutatott. A módszer azonban meglehetősen érzékenynek mutatkozott a nyomtatási hőmérséklet beállítására, mert ha túl magas volt a hőmérséklet, a reakció termikusan is aktiválódott, tehát a sorozatgyártáshoz még további fejlesztésekre van szükség.

A kompatibilizáló anyagok szerepe polimer blendek nyomtatásánál

A műanyag blendekben a részben kompatibilis komponensek közti tapadást már régen javítják olyan kompatibilizáló szerekkel, amelyek a két fázis határán dúsulnak fel, részben bediffundálnak minkét anyagba és mechanikai kapcsolóként szolgálnak a két anyag között. Blendek 3D nyomtatása során még egy szerepet játszanak: javítják az egymás mellé nyomtatott zsinórok egymáshoz tapadását. Itt poliamid 6/ABS blendek kompatibilizálását írjuk le sztirol-maleinsavanhidrid (SMA) kopolimerek segítségével. A nyomtatott zsinórok közti tapadás fontos a kisméretű nyomtatott tárgyaknál is, de a nagyfelületű nyomtatásnál (ami mostanában kezd elterjedni) még nagyobb jelentősége van. Egy korábbi, fröccsöntéssel végzett vizsgálatban, ahol ugyancsak poliamid 6/ABS polimert párt dolgoztak fel (az ABS komponens volt szétszlatva a PA6 fázisban), az figyelték meg, hogy már néhány százalék SMA kompatibilizátor az ütésállóságot mindkét komponens értéke fölé növelte. Ez a javulás a diszpergált ABS részecskék kisebb szemcseméretének következménye. A maleinsav anhidrid csoportok kémiai reakcióba is lépnek a poliamiddal, ami növeli a határfelületi szilárdságot. Tekintettel arra, hogy a nyomtatott zsinórok közti határfelület nem felel meg teljesen a két komponens közti határfelületnek, nem lehetett előre tudni, hogy a kompatibilizátor ezen a területen is olyan sikeresnek bizonyul-e, mint a fröccsöntött blendek esetében. A nagy felületű nyomtatásban (BAAM = big area additive manufacturing) szívesen alkalmaznak magas hőmérsékleten nyomtatható műszaki vagy nagy teljesítőképességű műanyagokat, mint amilyen a poliamid, a PEEK, az Ultem poliimid, polikarbonátok, poliszulfon – sokszor szénszállal töltött verzióban, ami jelentősen növeli a szilárdságot. Az anyagösszetétel mellett természetesen a nyomtatási paramétereknek is nagy hatásuk van az elért szilárdsági paraméterekre. Egy **Stratasys** berendezéssel végzett szisztematikus vizsgálat azt mutatta ki, hogy a nagyobb raszter-szög és a nagyobb rétegvastagság javította a szilárdságot. Tekintettel azonban arra, hogy a feldolgozási paraméterek egymással is összefüggenek, nem mindegyiket lehet egymástól függetlenül felhasználni a tulajdonságok javítására. Természetesen, ha a húzó próbatestek zsinórait a húzás irányával párhuzamosan nyomtatjuk, nagyobb szilárdságot kapunk, mint ha merőlegesen – az utóbbi esetben a zsinórok közti szilárdság a leggyengébb láncszem. Az anizotrópia még erősebb, ha szénszálat is adunk a nyomtatott anyaghoz, mert a szálak is orientálódnak a nyomtatás irányában, tovább növelve a szilárdságot és a modulust. Az erősítőszálak hozzáadása csökkenti a nyomtatott tárgyak vetemedését is. A vizsgálatban kétféle poliamid, kétféle ABS és kétféle SMA kompatibilizátor terméket használtak, mert a BAAM alkalmazásokban más reológia jellemzőkre van szükség, mint a normál méretű 3D nyomtatásban. A vizsgálat egyik célja az volt, hogy felderítsék: mennyire használható a normál méretű 3D nyomtatás előkísérletként a BAAM nyomtatáshoz. A BAAM technológiában használt műanyagok erősítőszálakat tartalmaztak: a PA üvegszálat, az ABS szénszálat, a normál nyomtatásnál használt típusok nem tartalmaztak erősítőanyagot. A kompatibilizátort nem tartalmazó minták szilárdsága gyakorlatilag nulla, tehát adalékot

mindenképpen hozzá kell adni a rendszerhez. A BAAM nyomtatáshoz granulátumot használtak, amelyet több kompaundálási lépésben állítottak elő: először összekeverték a PA és ABS komponenseket, és utána a kompatibilizátort. BAAM nyomtatóként úgynevezett *Blue Gantry* nyomtató használtak (**Cincinnati Instruments**). A nyomtatást 250 °C-on végezték 4,6 cm/sec sebességgel, a zsinór szélessége 0,73 cm volt, a falvastagság ennek duplája (két réteg). A BAAM kísérletekben nem próbáltak meg egyedi szakító próbatesteket előállítani, inkább hatszögű hasábokat nyomtattak (34 cm egy falhossz) és ebből forgácsolással vágták ki a próbatesteket. Az eredetileg kör keresztmetszetű zsinórokat egy mechanikus szerkezettel ovális alakúra lapították. A mintatestek kivágásakor a falat először 0,53 cm vastagságra síkolták és ez után vágták ki a négyponos hajlító próbatesteket a nyomtatás irányában és arra merőlegesen. A minták szélessége 2,1 cm volt, hossza 9,75 cm. A négyponos hajlítás mellett Charpy ütésállóságot is mértek hornyolatlan mintákon. A normál méretű nyomtatáshoz használt (erősítőanyagot nem tartalmazó) extruder-szálat ugyancsak két lépésben állították elő, de ebben az esetben egyedi szakító próbatestet nyomtattak, ahol a nyomtatott zsinórok iránya vagy megegyezett a terhelés irányával, vagy arra merőleges volt.

A BAAM módszerrel nyomtatott próbatesteken mért mechanikai jellemzőket az 5. ábra mutatja. A kompatibilizálás hatására minden jellemzőben javultak az anizotrópia-értékek (vagyis



5. ábra. A nagy felületű nyomtatással kapott kompatibilizált poliamid/ASM/SMA rendszereken mért mechanikai jellemzők (Forrás: Spreman, 2019.)

a nyomtatás irányában és rá merőlegesen mért értékek hányadosai), de pl. a modulus csökkent a csak PA-t tartalmazó mintához képest. A szilárdsági adatok értékelésekor figyelembe kell venni, hogy ezt nemcsak a határfelületi adhézió, de a porozitás is erősen befolyásolja. A kompatibilizálás hatása leginkább a megnövelt ütésállóságban mutatkozik. A tönkremeneteli felszínnek optikai mikroszkópos vizsgálata is azt igazolta, hogy sokkal kevesebb repedés, pórus volt a kompatibilizált mintákban. A határfelületeken és a nyomtatott zsinórok belsejében végzett röntgen-diffrakciós és infravörös spektroszkópiai vizsgálat nem jelzett mérhető eltérést sem a felületi kristályosságban, sem nem detektált kémiai reakciót az SMA és a poliamid között (ehhez valószínűleg nem volt elég meleg a határfelület).

A kisméretű nyomtatást *Markerbot 2x* típusú nyomtatóval végezték. A hosszirányban nyomtatott piskóta szakító próbatest közepén és a befogó szakasz szélein a zsinórok orientációja párhuzamos volt a terhelés irányával, de a befogó kiszélesedő szakaszán $-45, 0, 45$ és 90° -os rétegeket nyomtattak, hogy ne ott szakadjon a próbatest. A kisméretű nyomtatást arra használták, hogy megvizsgálják a komponens-összetétel és a kompatibilizátor hatását a szilárdsági jellemzőkre. Kétféle SMA adalékot használva 5% mennyiségben a nyomtatási irányban egyik esetben 32%, másik esetben 54% javulást kaptak szakítószilárdságban a poliamidhoz képest. Ha már viszont 10% adalékot adtak a rendszerhez, csökkent a szakadási nyúlás, tehát az adalék mennyiségének optimuma van. Ami a szakadási nyúlást illeti, az a poliamid esetében volt a legnagyobb – ez az ár, amit a szilárdságnövekedésért fizetni kellett. Ez határozottan eltér a BAAM mintákon megfigyelt viselkedéstől, aminek ahhoz is köze lehet, hogy a BAAM nyomtatás esetében rövid üveg- és szénzálakkal erősített polimereket használtak. A hajlító deformáció javulása mind a nyomtatás irányában, mind arra merőlegesen annak köszönhető, hogy a nyomtatott zsinórok jobban egymáshoz simulnak, kevesebb a pórus, nagyobb az érintkezési terület. Azért azt meg kell jegyezni, hogy a normál méretű 3D nyomtatásnál és a BAAM nyomtatásnál a modulusok viselkedése nem teljesen egyforma, ezért bizonyos óvatosság szükséges, ha a kisléptékű nyomtatást használjuk a BAAM technológiában használt összetétel optimalizálására. Ennek oka az erősítőszálak jelenléte és az, hogy az egyik esetben a húzó- a másik esetben a hajlítómodulus változását követjük.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Harris M., Potgieter J., Moshin H., Chem J.Q., Ray S., Arif K.M.: Partial Polymer Blend for Fused Filament Fabrication with high Thermal Stability = *Polymers*, 2021, 13.k., 3353

Kennedy Z.C., Christ J.F.: Printing polymer blends through in situ active mixing during fused filament fabrication = *Additive Manufacturing*, 2020, 36.k., 101233

Eutionnat-Diffö P., Chen Y., Guan J., Nierstrasz V., Cayla A., Campagne C: Development of Flexible and Conductive Immiscible Thermoplastic/Elastomer Monofilament for Smart Textiles Applications Using 3D Printing = *Polymer*, 2020, 12, 2300;

<https://3dprintingindustry.com/news/scientists-develop-flexible-new-polymer-blends-for-3d-printing-smart-textile-devices-177340/>

Rupp H., Binder W.H.: Multicomponent Stress-Sensing Composites Fabricated by 3D-Printing Methodologies = *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42. k., 2000450

Spreeman M.E., Stretz H.A., Dadmun M.D.: Role of compatibilizer in 3D printing of polymer blends = *Additive Manufacturing*, 2019, 27.k., 267-277