

## Nagy sűrűségű polietilén a 3D nyomtatásban

Annak ellenére, hogy a csomagolóanyag hulladék nem jelentéktelen hányada fröccsöntött vagy fűvott HDPE (nagy sűrűségű polietilén) és kézenfekvőnek tűnne a regranulálás után 3D nyomtatáshoz használt nyomtatószállakká feldolgozni, alig hallunk ilyen alkalmazásokról. Itt annak járunk utána, hogy ennek mi az oka, és mit tesznek a kutatók annak az érdekében, hogy a technológia mégis sikeres legyen.

*Tárgyszavak: nagy-sűrűségű polietilén, reciklálás, 3D nyomtatás*

### A HDPE nyomtathatóságának nehézségei, a feldolgozási paraméterek optimalizálása

A HDPE a tömegműanyagok között is jelentős helyet foglal el, ezért meglepőnek tűnhet, hogy amikor a hőre lágyuló műanyagok nyomtatása (amely FFF = Fused Filament Fabrication és FDM = Fused Deposition Modeling néven is ismert) elterjedt, akkor a leggyakrabban használt nyomtatószállak az ABS és a PLA (politejsav) voltak, és csak később jelentek meg a poliamidok, a polikarbonát, a PETG (polietilén tereftalát kopolimer) és más műszaki műanyag szállak a piacon. Ma már ugyan kaphatók HDPE nyomtatószállak, mégsem ajánlják őket kezdő nyomtatóknak. Ennek az oka az, hogy a HDPE erősen zsugorodik hűlés közben (aminek a fő oka nem a hőzsugor, hanem a kristályosodás), a frissen extrudált száll rosszul tapad mind a korábban extrudált rétegre, mind a szokásosan felhasznált alaplemezekre (pedig ez alapvető előfeltétele a nyomtatásnak), vagy ha hozzátapad, akkor a nyomtatás végén nem lehet róla lefejtetni, sok üreg képződik nyomtatás során, erős a vetemedés. A freiburgi **Albert-Ludwigs-University** kutatói a feldolgozási paraméterek finomhangolásával elérték, hogy a nyomtatott HDPE tárgyak a megszokottnál sokkal jobb mechanikai és morfológiai jellemzőket mutassanak. Közismert, hogy a 3D nyomtatott próbatestek mechanikai jellemzői nem érik el a fröccsöntött vagy préselt próbatestekét, de nem mindegy ennek mértéke. Az eltérések legfőbb oka, hogy az egymás után következő nyomtatott rétegek közti tapadáshoz arra van szükség, hogy a friss rétegekben levő polimer molekulák diffúzió révén egymásba hurkolódjanak, összehegedjenek. Ez a részben kristályos polimerek esetében nehezebben valósul meg, mint az amorf polimerek esetében. A HDPE amúgy önmagán kívül kevés anyaghoz tapad, ami megnehezíti a nyomtató alaplemez kiválasztását. A tapadást a poliolefinok (többek között a HDPE) erős zsugorodása, vetemedése is megnehezíti, ami erős nyíróerőket generál a határfelületen. A kutatók a kísérletekhez Ultimaker 2+ nyomtatót és egy 23-as MFI értékű (190 °C, 2,16 kg) HDPE típust (*Hostalen GC7260*) használtak, alaplemezként pedig poliolefin elasztomereket, poliolefin blokk kopolimereket és SEBS kopolimereket (*Kraton*) próbálták ki. A nyomtatószállakat HDPE granulátumból extrudálták, 2,80 mm vastagságban. A nyomtatómotort közvetlenül a nyomtatófejen helyezték el, hogy elég nagy legyen a nyomás, 0,4 és 0,8 mm átmérőjű fűvókákat használtak. A kétféle fűvókához tartozó nyomtatási paramétereket az 1. táblázat foglalja össze.

Összehasonlításként a nyomtatott próbatestek mellett előzőleg extúziós feldolgozáson átesett granulátumokból fröccsöntött szakító próbatesteket is készítettek, és azon is elvégezték a szakítási vizsgálatokat. Különös gondot fordítottak arra, hogy a nyomtatószáll átmérője egyenletes legyen, mert a nyomtatón csak a betáplálás sebessége változtatható. Ezt az egyenletességet csak úgy lehetett elérni, ha szállképző extruder csigája 20 fordulat/perc alatti sebességgel működött. Ami az alaplemezek kiértékelését illeti, az eredmény röviden leírható, a kipróbált anyagok közül csak a *Kraton FG 1901 G* márkanévű SEBS kopolimer bizonyult használhatónak. Ehhez az egész nyomtatás során jól tapadt a nyomtatott anyag és a nyomtatás végén

a próbatest és az alaplemez sérülése nélkül leválasztható volt. Ha állandó extrúziós sebességgel nyomtattak, a 220–250 °C tartományban számos üreg képződött (feltehetőleg azért, mert a nyomtatólemezek közelében a nyomtatott zsinórok eltérően viselkedtek a következő rétegektől). A keresztmetszetek mikroszkópos vizsgálatával kialakítottak egy fokozatosan növekvő extrúziós sebességet (ha az első réteg 100%,

akkor a hatodik rétegegig fokozatosan 107%-ra növelték a 0,4 mm-fűvóka esetében; a 0,8 mm-s fűvóka esetében már a harmadik rétegtől a nagyobb extrúziós sebességet alkalmazták). A rétegek közötti tapadást a nyomtatási hőmérséklet megfelelő beállításával lehet elérni. Ha alacsony a nyomtatási hőmérséklet, kicsi lesz a tapadás, ha túl magas, a HDPE könnyen oxidálódik, ami megint csak rontja a tapadást. A mért modulus értékek 0,4 mm

átmérőjű fűvóka esetében 210 °C feletti, 0,8 mm átmérőjű fűvóka esetében már 200 °C feletti hőmérsékleten érték optimális értéküket. A 2. táblázat a szakítási vizsgálat eredményeit mutatja két, különböző fűvókaátmérővel nyomtatott próbatestre (kétféle nyomtatási orientáció mellett) a fröccsöntött próbatesttel összehasonlítva, a 3. táblázat pedig a nyomtatási sebesség hatását mutatja a szakítási jellemzőkre két különböző fűvókaátmérő mellett.

Jól látható, hogy a nagyobb fűvókaátmérő valamelyes nagyobb modulus ad, de a szakadási nyúlás drasztikusan lecsökken, míg a kisebb fűvókaátmérő mellett a nyomtatás irányban a fröccsöntött próbatesttel vetekedő eredményeket kapunk.

A közölt adatokból látszik, hogy a nyomtatási idő rövidítése (akár a nagyobb fűvókával, akár a gyorsabb nyomtatással) leginkább a szakadási nyúlás értékét rontja.

Az 1. ábra bonyolultabb alakú nyomtatott tárgyakat mutat, amin látható, hogy a mérettartás az optimalizált nyomtatási paraméterekkel fenntartható.

1. táblázat. A HDPE nyomtatásához használt paraméterek tartománya.

Paraméter	0,4 mm fűvóka	0,8 mm fűvóka
Fűvóka hőmérséklete	240–260 °C	200–240 °C
Fűvókahőmérséklet az 1. réteg nyomtatásakor	220–240 °C	220–240 °C
Alaplemez hőmérséklete	60 °C	60 °C
Rétegvastagság	0,1 mm	0,2 mm
1. réteg vastagsága	0,27 mm	0,35 mm
Nyomtatás szélessége	0,2 mm	0,7 mm
Kitöltés	100%	100%
Ömledékáram (fokozatosan)	100–107%	100–107%
Nyomtatott minta	vonalak	vonalak
Nyomtatási sebesség	25–150 mm/s	25–150 mm/s
Nyomtatási sebesség (1. réteg)	25–150 mm/s	25–150 mm/s

2. táblázat. Kétféle fűvókaátmérővel nyomtatott HDPE próbatestek szakítási jellemzői két nyomtatási irány mellett, a fröccsöntött próbatestekkel összehasonlítva. (Az orientáció a nyomtatási iránynak megnyúlással bezárt szögét mutatja).

Feldolgozás	Fűvóka	Orientáció	Húzómodulus [MPa]	Szakítószilárdság [MPa]	Szakadási nyúlás [%]
Nyomtatott	0,4 mm	0°	970±30	25,2±0,7	380±70
		90°	960±80	25,2±1,2	140±30
Nyomtatott	0,8 mm	0°	1020±50	25,8±1,6	90±50
		90°	990±50	26,2±1,7	15,2±1,6
Fröccsöntött	–	–	1010±13	26,8±0,2	360±30

A nyomtatási paraméterek: a fűvókahőmérséklet 240 °C volt 0,4 mm fűvókaátmérőnél és 220 °C 0,8 mm fűvókaátmérőnél, az alaplemez hőmérséklete 60 °C volt, a nyomtatási sebesség 25 mm/s.

3. táblázat. A nyomtatási sebesség hatása a mechanikai jellemzőkre (a nyomtatás mindkét esetben a megnyúlás irányában történt).

Nyomtatási sebesség [mm/s]	Nyomtatás ideje [min:s]	Húzómodulus [MPa]	Szakítószilárdság [MPa]	Szakadási nyúlás [%]
25	5:40	1020±50	25,8±1,6	90±50
150	3:20	1030±70	26,9±0,6	100±70
Fröccsöntött	–	1010±13	26,8±0,2	360±30

A fűvókaátmérő 0,8 mm volt, a fűvóka hőmérséklete 220 °C, az alaplemez hőmérséklete pedig 60 °C.



1. ábra. 3D nyomtatott tárgyak HDPE-ből

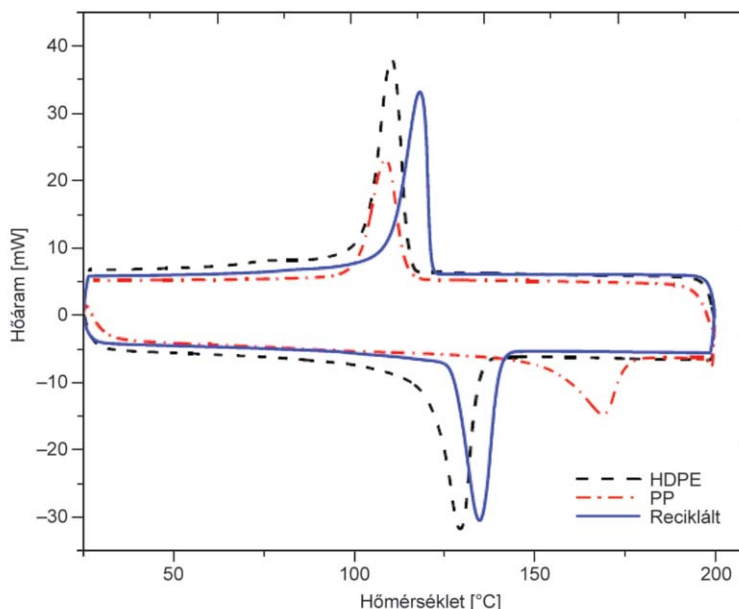
## HDPE hulladék értéknövelt újrahasznosítása 3D nyomtatással

A HDPE hulladék hasznosítása érdekében a szerzők kis móltömegű polipropilén (PP) és maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén (MAH-PP) hozzáadásával módosították a reciklált PP reológiai tulajdonságait. Az ideálisnak a 90% HDPE – 5% PP (12 000 móltömeg), 5% MAH-PP (9100 móltömeg) bizonyult. A műanyagok anyagában történő újrahasznosításának akadálya az úgynevezett „downcycling”, vagyis a tulajdonságromlás, amely részben a molekulák töredezésének, részben oxidációjának a következménye. Értehető, hogy nagy a kereslet olyan újrafeldolgozási módszerek iránt, amelyek javítják és nem rontják a hasznosított műanyag tulajdonságait („upcycling”).

A cél az volt, hogy olyan HDPE reciklátum nyomtató szálát állítsanak elő, amelyek tulajdonságaikban nem maradnak el a megszokott ABS vagy PLA szálaktól. PLA és PET esetében azt figyelték meg, hogy a reciklált anyagok is felhasználhatók a nyomtatáshoz, és a mechanikai jellemzők ugyan nem érik el a fröccsöntött próbatestekét, de ez a 3D nyomtatási technológia általános jellemzője. A kísérletekhez egy 2,2 MFI értékű HDPE-t használtak, a reciklált polietilénhez pedig üres tejespalackokat. A palackokat egy daraboló berendezéssel kezelték, a 8 mm-nél kisebb darabokat használták fel, szappanos vízzel mosták, szárították, majd egycsigás extruderen alakították át nyomtató szálakká. A szálnyomtatáshoz szükséges viszkozitás beállítását számos összetétel mellett végzett MFI és DSC vizsgálatokkal végezték el.

A legjobbnak a 90% LDPE, 5% PP, és 5% MAH-PP összetételű rendszer bizonyult. Az egycsigás extruder hőmérsékletprogramja kismértékben eltért a tiszta HDPE és a reciklált-adalékolt HDPE esetében. A nyomtatáshoz Prusa MK3S nyomtatót használtak, a fűvókahőmérséklet 215 °C volt, az alaplap hőmérséklete 105 °C a zsugorodás csökkentése érdekében. Az alaplaphoz Kores Glue Stick segítségével rögzítették a nyomtatott mintát. A komponensek (friss HDPE, friss PP és a felhasznált palack-anyag) DSC görbéit fűtés és hűtés közben a 2. ábra mutatja.

Fűtés közben a minimum értékek jelzik az olvadáspontot – a referenciaként választott és a reciklált HDPE olvadáspontja csak kismértékben különbözik egymástól, a tiszta PP komponens olvadáspontja jóval magasabb. A felhasznált komponenseken és a referenciaként használt PLA polimeren MFI méréseket is végeztek (lásd a 4. táblázatot, amelyben olyan polimer komponensek is szerepeltek, amelyeket a reciklált HDPE MFI-jének csökkentésére használtak).



2. ábra. A kísérletekben felhasznált friss HDPE, PP és a reciklált HDPE DSC görbéi fűtés (alul) és hűtés közben (felül).

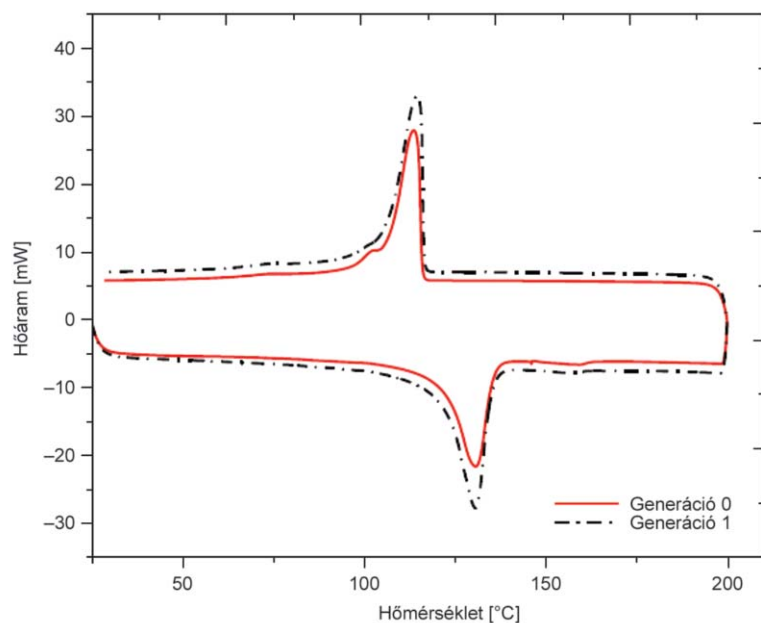
4. táblázat. A kísérletekben használt polimer komponensek MFI értékei (a magyarázatot lásd a szövegben).

Anyag	Terhelés [kg]	Hőmérséklet [°C]	Vágási idő [s]	MFI [g/10 s]
Optimális összetétel	0,325	215	15	22,6
PLA nyomtatószál	0,325	215	15	18,8
Tiszta HDPE	0,325	215	15	2,59
Reciklált HDPE palack	0,325	215	60	1,27
Tiszta LDPE	0,325	215	30	3,73
Tiszta LLDPE	0,325	215	30	3,52
Tiszta kis móltömegű PP	0,325	165	–	66,8

Tekintettel arra, hogy a tiszta HDPE MFI értéke (2,59 g/10 min) sokkal kisebb volt, mint a nyomtatáshoz használt PLA-é (18,8 g/10 min), és a reciklált HDPE palackok MFI értéke még ennél is kisebb volt (1,27), olyan adalékokat kellett keresni, amelyekkel a reciklált HDPE viszkozitása csökkenthető. Az először használt LDPE és LLDPE adalékok MFI értéke csak valamivel nagyobb volt a reciklált HDPE-nél, ezért egy kis móltömegű PP adalékot választottak, amely már 165 °C-on is jóval nagyobb MFI értéket ad. (Ez az anyag 215 °C-on kisviszkozítású folyadékként folyik át az MFI mérőn). A HDPE-hez kis móltömegű PP adalékot adva meglehetősen nehéz volt konzisztensen 1,75 mm átmérőjű nyomtatószálat extrudálni, amelynek ráadásul a felülete meglehetősen rideg volt a két komponens gyenge összeférhetősége miatt. Ekkor további adalékkal próbálkoztak, egy ugyancsak kis móltömegű, maleinsavanhidriddel ojtott PP-vel, amelynek olvadáspontja 100 °C körül volt, de 250 °C-ig termikusan stabil maradt, így feldolgozható és bekeverhető maradt. 5–10% MAH-PP hozzáadása jelentősen javította a nyomtatószal felületi minőségét, de az MFI csak 6,79 g/10 min értékig emelkedett. Végül 5% PP és 5% MAH-PP hozzáadásával sikerült olyan MFI értéket elérni (22,6 g/10 min), ami már elérte, sőt meghaladta a referenciaként használt PLA nyomtatószal értékét. Ez az optimalizált összetétel homogénnek tűnt és megfelelő volt a felületminősége. Az optimalizált összetétel DSC görbéit melegítés és hűtés közben a 3. ábra mutatja.

A 0. generációval jelölt görbe az első keverés eredményét mutatja, amelyben (ha „halványan” is) látszik a PP komponens elkülönülő olvadása. Annak érdekében, hogy megbizonyosodjanak róla, hogy nem rossz keverés történt, még egyszer regranulálták a kapott szálát és újra extrudálták. Az eredmény ugyanaz lett, ami nem csoda, hiszen a HDPE és a PP kristályok nem elegyednek, és külön olvadnak még akkor is, ha a szemrevételezéssel nem azonosítható a fázisszeparáció. A kérdés az eloszlás finomsága. A referencia PLA, a tiszta HDPE és az optimalizált reciklált HDPE kompaund szakítási jellemzőit az 5. táblázat foglalja össze.

Várható, hogy a folyáshatár tovább növelhető, ha sikerül tovább javítani a nyomtatószal átmérőjének egyenletességét. Az első nyomtatási próba során a szál megfelelő folyási viselkedést mutatott, de a későbbiekben növelni kellett a nyomtatófej és az alaplemez közti távolságot, hogy csökkenjen a nyomtatófej zavaró hatása a nyomtatott rétegekre. Ahhoz, hogy a nyomtatott rétegek szélein ne következzen be vetemedés, az alaplemezhez való tapadást növelni kellett. Ha HDPE alaplemezt használtak, túl erős volt



3. ábra. A 90% reciklált HDPE-t, 5% kis móltömegű PP-t és 5% MAH-PP-t tartalmazó nyomtatószal DSC diagramja fűtés közben (alul) és hűtés közben (felül).

5. táblázat. Az összehasonlító PLA, a tiszta HDPE és az optimalizált reciklált HDPE szakítási jellemzői.

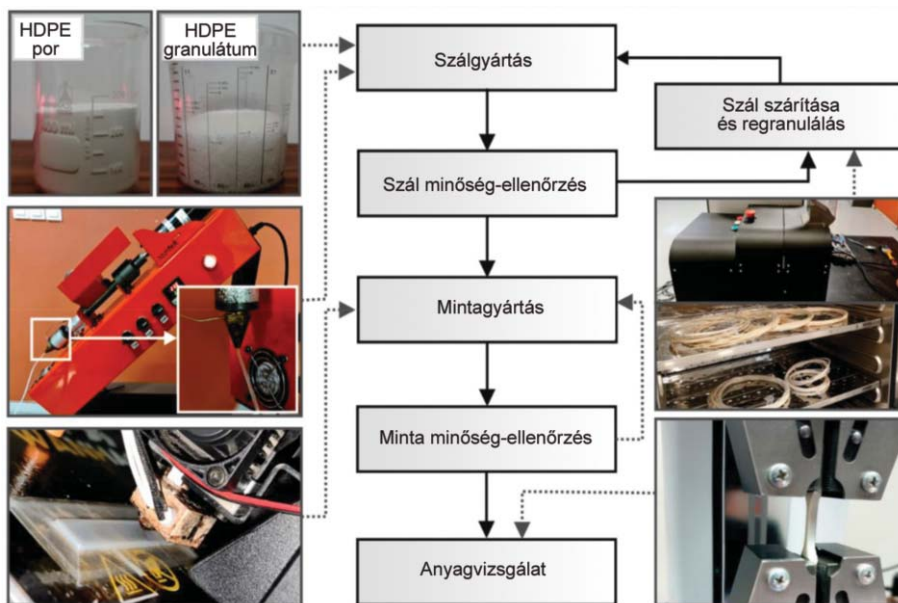
Anyag	Folyáshatár [MPa]	Szakadási nyúlás [%]
PLA (referencia)	13,25	11,9
HDPE (tiszta)	3,43	102,2
HDPE (reciklált, optimalizált)	4,78	38,1

a tapadás és nem lehetett leszedni a nyomtatott tárgyat az alaplemezről, ezért inkább ragasztót használtak a rögzítéshez. Ez javulás hozott, de teljes eredményt még nem, további optimalizálásra van szükség.

### A regranolási ciklusok hatása a HDPE 3D nyomtathatóságára

Mint a korábban hivatkozott vizsgálatokból is kiderül, nagy érdeklődés mutatkozik a hulladék HDPE 3D nyomtatással történő feldolgozására. Az itt ismertetésre kerülő vizsgálatokban friss és ismételten (6 ciklusig) újra feldolgozott HDPE nyomtathatóságát vizsgálták és a reciklási ciklusok számának függvényében és az utóbbiak hatását a nyomtatott próbatestek mechanikai viselkedésére. A vizsgálato-

tokhoz egy por alakban hozzáférhető HDPE típust használtak (*Kritilen*, MFI 7,5 g/10 min 190°C-on, 2,16 kg terheléssel, a Vicat lágyuláspont 127°C). A HDPE porból 1,75 mm átmérőjű nyomtatószálat extrudáltak, a mechanikai jellemzőket 3D nyomtatott próbatesteken határozták meg. Az extrudált nyomtatószal egy részét granulátummá darabolták, és újra extrudálták, hogy kövessék a reciklás hatását. A munkamenetet a 4. ábra mutatja.



4. ábra. Az ismételt reciklás hatása a 3D nyomtatott HDPE próbatestek tulajdonságaira – a munkamenet vázlatja.

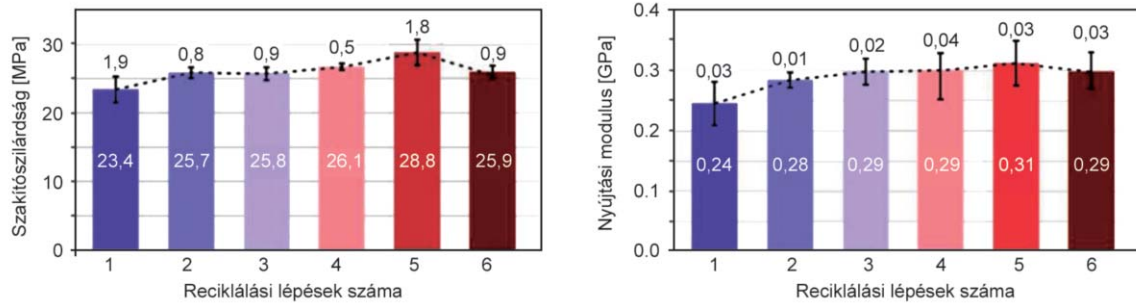
A vizsgálat kimondottan a reciklás hatására fellépő termomechanikai hatásokra koncentrált, hogy az elválasztható legyen a való életben fellépő egyéb hatásoktól (oxidáció, öregedés, szennyeződés). A nyomtatott próbatestek tehát az szálextrúzió (illetve ismételt szálextrúzió) és a nyomtatás során fellépő termomechanikai hatásoknak voltak kitéve. Az extrúziót *Notzek Pro* gyártmányú egycsigás extruderen végezték, amelyet 230°C -ra melegítettek fel és a feldolgozás is ezen a hőmérsékleten folyt. A nyomtatószálból *Wanhao Duplicator i3* 3D nyomtatóval készültek a próbatestek az 5. ábrán bemutatott módon.



Paraméterek	Érték	Egység
Nyomatás iránya	45	°
Rétegvastagság	0,200	mm
Alaplap hőmérséklete	110	°C
Fűvókahőmérséklet	240	
Kerületi zsinórok száma	2	
Folytonos fedőrétegek	2	
Folytonos alsó rétegek	2	
Kitöltés	100	%
Nyomatási sebesség	25	mm/s

5. ábra. A próbatestek nyomtatásának körülményei.

Az ábrán jelzett méréseken kívül mikrokeménységet mértek, valamint TGA-val (termogravimetrikus analízissel) mérték, hogy bekövetkezett-e lényeges romlás az anyag kémiai összetételében, és DSC (differenciális pásztázó kalorimetria) segítségével követték az olvadási jellemzők változását. A rétegek közti

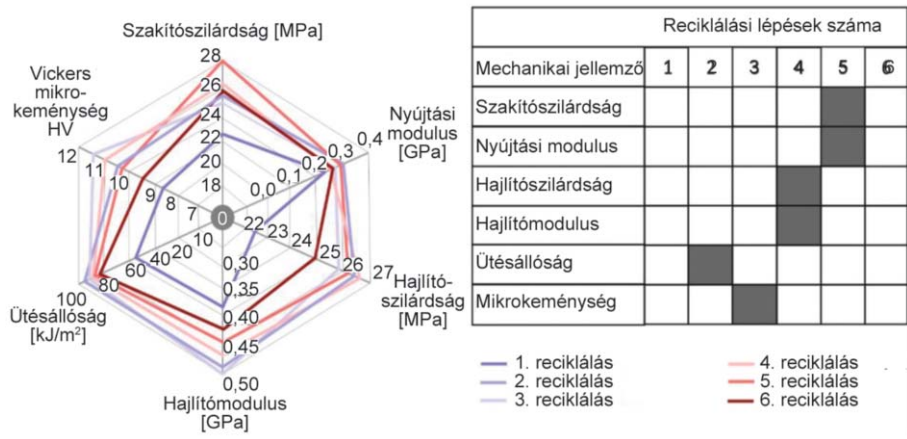


6. ábra. A reciklált HDPE-ből nyomtatott próbatesteken mért szakítószilárdság (bal oldalt) és nyújtási modulus (jobb oldalt) a reciklási ciklusok számának függvényében.

illeszkedés pontosságát SEM (pásztázó elektronmikroszkópia) segítségével vizsgálták. A 6. ábrán látható a szakítószilárdság és a nyújtási modulus változása a reciklási lépések számának függvényében.

A szakítószilárdság fokozatosan nő az 5. ciklusig, és még a 6. ciklus után is fölötté marad az eredeti értéknek. Jellegetben a modulus is hasonlóan változik. A hajlító modulus és hajlító szilárdság a 3. ciklus után mutat maximumot. A szakadási nyulás az erős nyakképződés után a reciklás során csökken, de még az utolsó esetben is 200% fölötti. Az ütészállóság az első reciklás után jelentősen megnő (!), majd fokozatosan csökken, de még mindig az eredeti érték fölött marad. A mikrokeménység a 3. ciklus után tetőzik, egyébként a hajlítómodulushoz hasonlóan változik. A TGA görbékben alig volt kimutatható változás, a DSC görbéken az olvadáspont kismértékben nőtt, a kristályosodási hőmérséklet viszont jelentősen csökkent a reciklási lépések számával. Ami a morfológia változását illeti, a mikroszkópos felvételek tanúsága szerint a többször reciklált anyagokból készült rétegek egyre jobban (!) olvadtak össze. Ez tükröződik az ütészállóság fokozatos javulásában. Meg kell azonban jegyezni, hogy az 5. és 6. reciklási lépés után már szemmel látható inhomogenitások alakultak ki a mintákban. Az is kiderült a morfológiai vizsgálatokból, hogy a jó ütészállóság ellenére a többször reciklált minták ridegebben viselkedtek, mint a kiindulási HDPE minta, ami a fokozatos degradációnak tudható be.

A mechanikai jellemzők változását a 7. ábra foglalja össze.



7. ábra. A 3D nyomtatott HDPE próbatesteken mérhető mechanikai jellemzők változása a reciklási lépések számának függvényében.

Az adatok alapján annyi kijelenthető, hogy van értelme a HDPE hulladék újrafeldolgozásának akár 3D nyomtatással is.

Összeállította: dr. Bánhegyi György

Schirmeister C.G., Hees T., Licht E.H., Mühlaupt R.: 3D printing of high density polyethylene = Additive Manufacturing, 28.k., 2019, 28, 152–159

Meija E.B., Al-Maqdi S., Alkaabi M., Alhammadi A., Alkaabi M., Cherupurakal, N.: Upcycling HDPE Waste using Additive Manufacturing: Feasibility and Challenges = 2020 Advances in Science and Engineering Technology International Conferences (ASET), Dubai, United Arab Emirates, 2020, pp. 1–6

Vidakis N., Petousis M., Maniadi A.: Sustainable Additive Manufacturing: Mechanical Response of High-Density Polyethylene over Multiple Recycling Processes = Recycling, 6.k., 2021, 4