

Biopolimerblendek fejlesztése szálolvasztásos 3D nyomtatáshoz

Development of biopolymer blends for fused deposition modeling 3D printing

KUNSÁGI Viktória¹, Dr. GERE Dániel², Dr. TOMIN Márton³

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék,
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3, Tel: 06-1-463-2003
email: ¹kunsagi.viktoria@edu.bme.hu, ²gere.daniel@gpk.bme.hu ³tomin.marrton@gpk.bme.hu
beosztás: ¹doktorandusz, ^{2,3}adjunktus

Abstract

In recent years, 3D printing has undergone rapid development. The most widely used raw material for filament extrusion technologies is polylactic acid (PLA), which, despite its good printability, has limited applications due to its poor mechanical and thermal properties. Poly(hydroxybutyrate-valerate) (PHBV) is a biodegradable, biocompatible, and high heat-resistant material, but its low melt strength makes it difficult to process using 3D printing on its own. The aim of the research was to produce a sustainable biopolymer filament that combines the good printability of PLA with the favorable heat resistance of PHBV, using a reactive compatibilizer.

Keywords: biopolymer, 3D printing, reactive compatibilizer, heat resistance, printability, polylactic acid, poly(hydroxybutyrate-valerate)

Kivonat

Az elmúlt években a 3D nyomtatás gyors fejlődésen ment keresztül. A szálhúzásos technológiák legelterjedtebb alapanyaga a politejsav (PLA), amely jó nyomtathatósága ellenére gyenge mechanikai és hőállósági tulajdonságai miatt korlátozottan alkalmazható. A poli(hidroxibutirátvalerát) (PHBV) egy biológiailag lebontható, biokompatibilis és nagy hőállóságú anyag, azonban alacsony ömledékszilárdsága miatt önmagában nehezen dolgozható fel 3D nyomtatással. A kutatás célja egy olyan fenntartható biopolimer filament előállítás volt, amely ötvözi a PLA jó nyomtathatóságát és a PHBV kedvező hőállóságát, reaktív kompatibilizálószer alkalmazása mellett.

Kulcsszavak: biopolimer, 3D nyomtatás, reaktív kompatibilizálószer, hőállóság, nyomtathatóság, politejsav, poli(hidroxibutirátvalerát)

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a 3D nyomtatás térnyerése egyre jelentősebb, mivel lehetővé teszi az összetett geometriák és az egyedi alkatrészek gyors előállítását, emellett közel hulladékmentes eljárásnak tekinthető. Az egyik legelterjedtebb eljárás a szálolvasztásos eljárás, angol nevén fused deposition modeling/fused filament fabrication (FDM/FFF), amely rétegről rétegre épít fel alkatrészeket olvasztott polimer szálakból. Egyik széles körben előszeretettel alkalmazott nyomtatószerű alapanyag a PLA, amelyet könnyű nyomtathatóság és biológiai lebonthatóság jellemez. A műszaki területen való alkalmazhatósága korlátozott, ugyanis alacsony hőállóság, alacsony szívósság és ridegség jellemzi a legyártott terméket [1].

A polimer blendek alkalmazásának célja, hogy valamely kevésbé előnyös tulajdonságát az alapanyagok javítsák, ezzel lehetővé téve a szélesebb felhasználhatóságot. A PLA alacsony hőállóságának javítására lehet megoldás a PHBV adagolása. A PHBV szintén a biopolimerek családjába tartozik, amely PLA-val szemben nemcsak ipari, hanem otthoni körülmények között is komposztálható. A PHBV nagy vetemedése és alacsony ömledékszilárdsága miatt önmagában nem alkalmas 3D nyomtatásra. A PHBV ezen tulajdonságai is javíthatóak a PLA-PHBV blendek alkalmazásával.

Az elmúlt években több kutatás is megjelent a PLA-PHBV blendek 3D nyomtatása területén. Constantini és társai [2] a kutatásuk során bebizonyították, hogy a PLA-PHBV blendek alkalmasak additív

gyártásra, ám a PLA és a PHBV inkompatibilisek egymással [2]. Ezt több korábbi kutatás is alátámasztja [3,4]. Az összeférhetőség javítása érdekében Vigil Fuentes és társai [5] egy sztírol-akrilát kopolimert, mint láncosszövetőt adagoltak a blendhez, amely az eredmények alapján pozitív irányba javította a kompatibilitást [5]. Constantini és társai [2] eredményei alapján PLA-PHBV blendek esetében, amennyiben a PHBV tömegaránya 50% felett van, az a nyomtathatóság és a mechanikai tulajdonságok jelentős romlásához vezet [2].

A kutatás célja egy olyan fenntartható biopolimer filament előállítás volt, amely ötvözi a PLA jó nyomtathatóságát és a PHBV kedvező hőállóságát, reaktív kompatibilizálószer alkalmazása mellett.

2. FELHASZNÁLT ALAPANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

Kutatásunk során NatureWorks Ingeo PLA 4043D-t alkalmaztunk, amelyet a gyártó kifejezetten 3D nyomtatáshoz ajánl, ugyanis könnyen alakítható filamentté, emellett jó nyomtathatóság jellemzi. Felhasználása előtt 80 °C-on 4 órán át szükséges szárítani.

PHBV-ből a Natureplast PHI 002 típusú, fröccsöntéshez ajánlott alapanyagot alkalmaztunk, amely a PLA-tól eltérően nemcsak ipari, hanem otthoni körülmények között is komposztálható. Felhasználása előtt 105 °C-on 8 órán át szükséges szárítani.

Mivel korábbi kutatások [2] is bebizonyították, hogy a PLA és a PHBV nem összeférhető egymással, így kutatásunk során kompatibilizálószerként DuPot Elvaloy PTW nevű etilén-butil akrilát-glicidil metakrilátot alkalmaztunk. Ezt az anyagot általában ütésállóság-növelőként alkalmazzák, ám esetünkben a PLA-PHBV blendeknél reaktív kompatibilizálószerként működik, ugyanis a benne lévő epoxigyűrű a két biopolimer karboxil és hidroxil végsopottjaival reagál.

A különböző blendeket az 1. táblázatban szereplő mennyiségeknek megfelelően készítettük el.

A különböző blendek tömegszázalékos aránya

1. táblázat

Sorszám	PLA [m%]	PHBV [m%]	Elvaloy PTW [m%]
1	100	0	0
2	75	25	0
3	50	50	0
4	25	75	0
5	0	100	0
6	71,25	23,75	5
7	47,5	47,5	5
8	23,75	71,25	5

A különböző blendeket Labtech LTE 26-44 típusú ikercsigás extruderen kompaundáltuk. A feldolgozást megelőzően a nagyobb PLA-tartalmú blendeket 80 °C-on 4 órán át, míg a nagyobb PHBV-tartalmú blendeket 105 °C-on 8 órán keresztül szárítottuk. A volumetrikus adagolót 15 1/min fordulatszámmal alkalmaztuk. Az extrudercsiga fordulatszáma 60 1/min volt, az alkalmazott zónahőmérsékleteket a 2. táblázat foglalja össze.

Kompaundálás hőmérsékletprofilja

2. táblázat

Zónahőmérsékletek [°C]										
Szerszám	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
190	190	190	185	180	180	180	175	170	160	150

A legyártott kompaund szálakat ezt követően Labtech LZ-120/VS típusú granuláló berendezéssel aprítottuk fel, 3 mm-re beállított granulátumhosszal, 72 m/perc eltolási sebességgel.

A kompaundokból ezt követően 3Devo Precision 450 típusú filamentgyártó berendezéssel nyomtatószalakat készítettünk. A csiga fordulatszáma 4 1/min volt. Az 50 m% feletti PLA-tartalmú blendeket a 3. táblázatban szereplő hőmérsékletprofilon gyártottuk le. Ezeket a blendeket a filamentgyártás előtt 80 °C-on 4 órán át szárítottuk.

Filamentgyártás hőmérsékletprofilja 50 m% feletti PLA tartalom esetében

3. táblázat

Zóna	4	3	2	1
Hőmérséklet [°C]	160	170	175	175

A 50 m% feletti PHBV-tartalmú blendeknél a 4. táblázatban szereplő hőmérsékletprofil alkalmaztuk. A nyomtatószal gyártás előtt a blendeket 105 °C-on 4 órán át szárítottuk.

Filamentgyártás hőmérsékletprofilja 50 m% feletti PHBV tartalom esetében

4. táblázat

Zóna	4	3	2	1
Hőmérséklet [°C]	170	175	185	185

A 3D nyomtatáshoz a CraftUnique Craftbot Plus típusú berendezését alkalmaztuk. A nyomtatások során 0,4 mm átmérővel rendelkező N1 típusú acél fűvókát használtunk. A 3D nyomtatás gyártási paramétereit foglalja össze az 5. táblázat. Az alkalmazott rétegvastagság 0,2 mm, a kitöltés értéke 100%, a nyomtatási sebesség 40 mm/s, míg a hűtés értéke 100% volt. A nyomtatott próbatest 80x10x4 mm-es téglalap volt.

3D nyomtatásnál alkalmazott beállítások

5. táblázat

Paraméter		Érték
Fűvóka hőmérséklet	50 m% feletti PLA tartalom	230 °C
	50 m% feletti PHBV tartalom	215 °C
Tárgyasztal hőmérséklet	50 m% feletti PLA tartalom	110 °C
	50 m% feletti PHBV tartalom	70 °C

A különböző blendekből a hajlítóvizsgálathoz 5 db, a HDT mérésekhez 1 db próbatestet gyártottunk. A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatokhoz 1 db, szintén 80x10x4 mm-es téglalapot nyomtattunk ki.

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

A hajlítóvizsgálathoz Zwick Z005 típusú univerzális szakítógépet alkalmaztunk, hárompontos hajlító feltétellel. Az alátámasztási távolság 64 mm volt, a terhelés sebessége 5 mm/perc, míg az előterhelés értéke 0,5 N volt.

A terhelés alatti deformációhőmérséklet (HDT) méréshez Ceast HV3 6911.000 típusú HDT-Vicat berendezést alkalmaztunk. A mérés során alkalmazott fűtés mértéke 120 °C/óra volt, 30 °C indulóhőmérséklettel. A terhelés 0,45 MPa volt.

3. EREDMÉNYEK

3.1. Kompaundálás és filamentgyártás

A kompaundálás minden összetétel esetében sikeres volt. A kompaundált szálak könnyen apríthatóak voltak.

A filamentgyártásnál a nagyobb PLA-tartalommal rendelkező blendeket könnyű gyárthatóság jellemezte, az elkészült nyomtatószalak minimális átmérőingadozással rendelkeztek. A magasabb PHBV-tartalmú blendek gyártása nagyobb odafigyelést igényelt. A filament keresztmetszete ovális volt, ami megnehezítette a pontos átmérőmérést, ám a beállítások módosításával az ovalitás mértéke csökkenthető volt. A nehézségek ellenére minden összetétel esetében sikerült 3D nyomtatásra alkalmas filamentet gyártani.

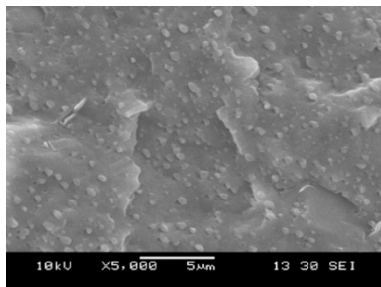
A gyárthatóságbeli különbségnek az oka, hogy 50 m% feletti PLA-tartalom esetében a PLA, míg 50 m% feletti PHBV-tartalom esetében a PHBV tulajdonságai dominálnak. Míg a PLA kifejezetten nyomtatószálygyártásra alkalmas alapanyag, addig a PHBV fröccsöntéshez ajánlott, kisebb viszkozitással rendelkező alapanyag, ami megnehezíti a nyomtatószálygyártást.

3.2. 3D nyomtatás

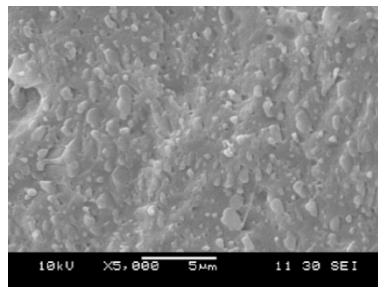
A 3D nyomtatás esetében a magasabb PLA-tartalommal rendelkező blendeket könnyű gyárthatóság jellemezte. Ezzel szemben a magasabb PHBV-tartalmú blendek hajlamosabbak voltak a vetemedésre, ami a tárgyasztalról való felválást eredményezte. Emiatt ezeknél a próbatesteknél a jobb tapadás érdekében 2 mm szélességben, egy réteg vastag szoknyát alkalmaztunk, ezzel növelve a tapadó felületet. Emellett a fűvóka és a tárgyasztal hőmérsékletének az emelésével is csökkenteni tudtuk a vetemedést, illetve ragasztó alkalmazásával növelni tudtuk a tapadást, így a blendek minden összetétel esetében gyárthatóak voltak. A 100 m%-os PHBV filamenttel a nagy vetemedés miatt ezek ellenére sem volt sikeres a termékgyártás.

3.3. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat

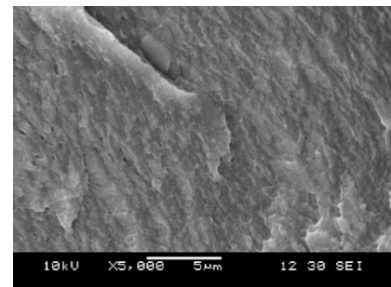
Annak érdekében, hogy értékelni tudjuk a két anyag közötti kapcsolatot, illetve a homogenitást, pásztázó elektronmikroszkópi képeket készítettünk, amelyeket az 1. ábra mutat be.



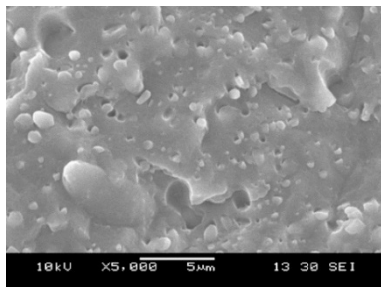
25% PLA + 75% PHBV



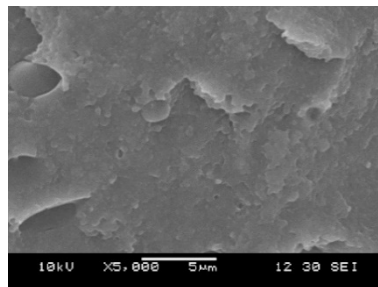
50% PLA + 50% PHBV



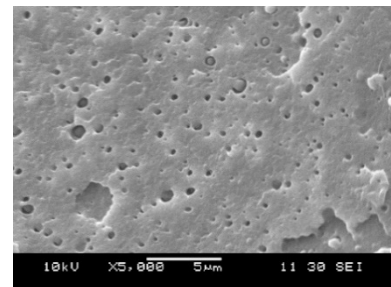
75% PLA + 25% PHBV



25% PLA + 75% PHBV
+ Elvaloy



50% PLA + 50% PHBV
+ Elvaloy



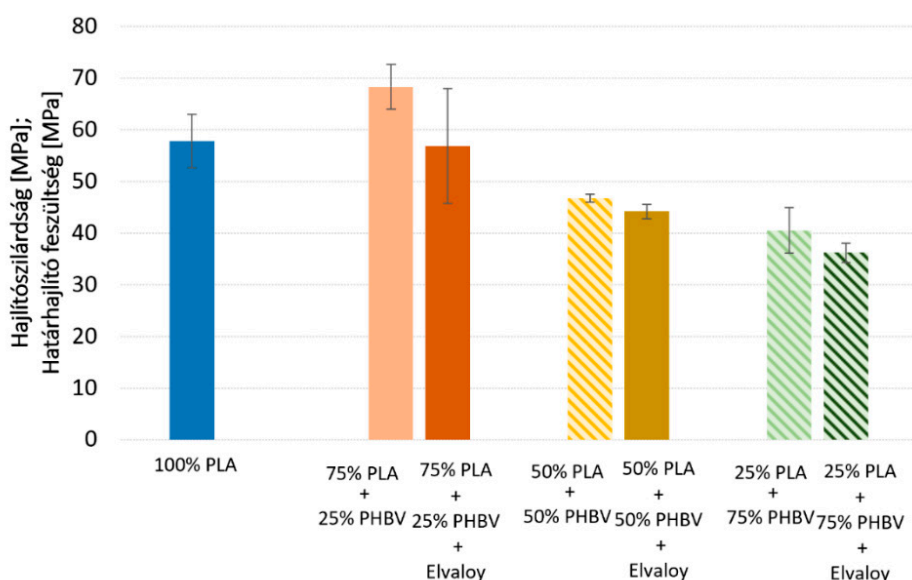
75% PLA + 25% PHBV
+ Elvaloy

1. ábra SEM felvételek

A SEM képeken látható, hogy a kompatibilizálószer nélküli PLA-PHBV blendek esetében diszpergált fázisszerkezetet kapunk. A kisebb mennyiségű komponens diszpergált cseppeként jelenik meg a mátrixban, jól kivehető fázishatárokkal. Látható, hogy a két anyag nem kompatibilis egymással. Míg az Elvaloy-tartalmú minták esetében, amennyiben 75% PLA vagy 75% PHBV-tartalmú mintáink vannak, a kisebb mennyiségű komponens szintén cseppeket alkot, addig 50% PLA+50%PHBV+Elvaloy SEM felvételein látható, ahol a kialakult szerkezet homogénnek tekinthető, tehát a kompatibilizálószer ebben az esetben hatásosnak bizonyult.

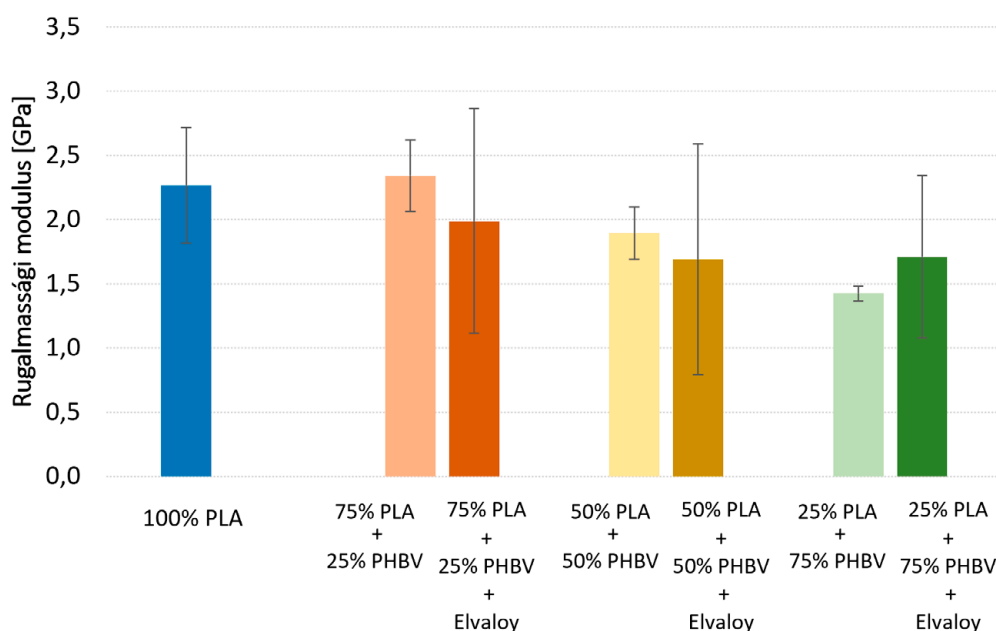
3.4. Hajlítóvizsgálat

A hajlítóvizsgálat során meghatároztuk a hajlítózilárdságot/határhajlító feszültséget a [6]-nak megfelelően (2. ábra).



2. ábra Hajlítószilárdság / Határhajlító feszültség (sátirozott oszlopok) értéke

Az eredmények alapján látható, hogy a nagyobb PHBV-tartalmú blendék (a kompatibilizálószer ellenére is) a határhajlás értéke előtt, azaz 6 mm-es alakváltozás előtt eltörtek, tehát 50 m% feletti PHBV-tartalom esetében romlik a mechanikai tulajdonság. Ez az eredmény összhangban van korábbi kutatási eredményekkel is [2]. Ennek egyik lehetséges magyarázata, hogy a nagyobb PHBV-tartalom esetében a PHBV tulajdonságai dominálnak, ami a nehéz gyárthatóságban és nyomtathatóságban is megmutatkozik. Ebből kifolyólag ezekben a próbatestekben nő a gyártás közbeni hiba előfordulásának a valószínűsége, amely meggyengíti a létrehozott próbatestet. Ez alól kivétel az 50% PLA-50% PHBV kompatibilizált változata, amely nem tört el a határhajlás értéke előtt. Ez a jelenség az 1. ábrán látható homogénabb szerkezetnek és a kompatibilizálószer szívósító hatásának köszönhető. A hajlító rugalmassági modulus értékeit mutatja be a 3. ábra.

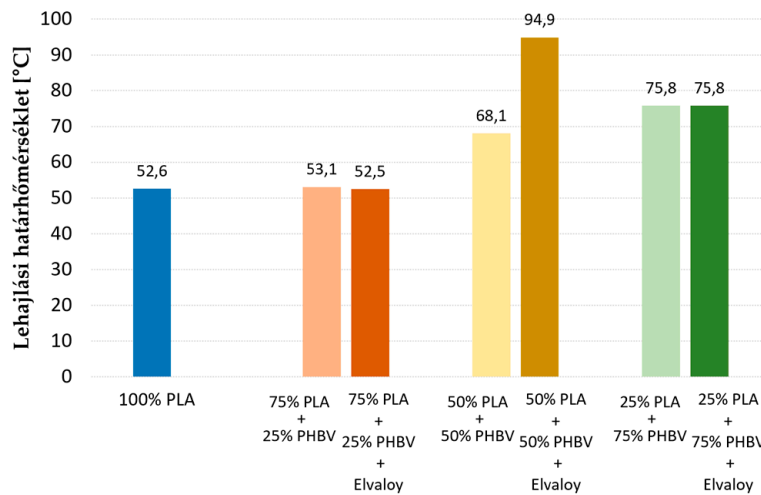


3. ábra Rugalmassági modulus értéke

A 4. ábrán látható, hogy a rugalmassági modulus értéke csökken PHBV-tartalom növelésével, amit a lágyabb PHBV hozzáadásának tudható be.

3.5. Terhelés alatti deformációhőmérséklet vizsgálata

A terhelés alatti deformációhőmérséklet mérésének eredményei láthatóak az 4. ábrán.

4. ábra *Lehajlási határhőmérséklet értéke*

A HDT mérés eredményei alapján elmondható, hogy a 100% PLA-hoz képest, míg 25% PHBV-tartalom mellett nem tapasztalunk jelentős változást, a PHBV-tartalom további növelésével nő a lehajláshoz tartozó határhőmérséklet, ami a PHBV PLA-hoz képesti nagyobb hőállósága miatt van. Megfigyelhető továbbá, hogy a legjobb eredményeket a kompatibilizált 50% PLA-50% PHBV esetben kaptuk, ami a 100% PLA-hoz képest közel 80%-kal magasabb hőmérsékletet jelent.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunk célja olyan 3D nyomtatásra alkalmas kompatibilizált PLA-PHBV blendek előállításának volt, amely ötvözi a PLA jó nyomtathatóságát és a PHBV magasabb hőállóságát. A SEM vizsgálat eredményein látható, hogy habár a PLA és a PHBV önmagában nem kompatibilis egymással, reaktív kompatibilizálószer alkalmazásával 50% PLA-50% PHBV-tartalom mellett homogén rendszert tudtunk létrehozni. A kompatibilizált 50% PLA-50% PHBV blendek esetében közel 80%-os növekedést értünk el a terhelés alatti deformációhőmérsékletben, a sima PLA-hoz képest.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal K 146236 és PD 146135 pályázata támogatta.

A 2025-2.1.2-EKÖP-KDP-2025-00005 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs alaphól nyújtott támogatásával, a EKÖP_KDP-25-1-BME-24 pályázati program finanszírozásában valósult meg. A kutatás a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült (BO/00814/25/6 és BO/00894/23/6).

IRODALMI HIVATKOZÁSOK



- [1] Kamran M., Saxena A.: A comprehensive study on 3D printing technology. MIT International Journal of Mechanical Engineering, 6(2), 63-68 (2016).
- [2] Constantini M., Cognini F., Angelini R., Alfano S., Villano M., Martinelli A., Bolzonella D., Rossi M., Barbetta A.: Study of the interplay among melt morphology, rheology and 3D printability of polylactic acid/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends. J Funct Biometer, 16(1), 9(2025).
- [3] Zembouai I., Kaci M., Bruzaud S., Benhamida A., Corre Y.M., Grohens Y.: A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. Polymer Testing, 32, 842-851 (2013).
- [4] Liu Q., Wu C., Zhang H., Deng B.: Blends of polylactide and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with low content of hydroxyvalerate unit: Morphology, structure, and property. Journal of Applied Polymer Science, 132(42), (2015).
- [5] Vigil Fuentes A. M., Thakur S., Wu F., Misra M., Gregori S., Mohanty K. A.: Study on the 3D printability of poly (3- hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) /poly (lactic acid) blends with chain extender using fused filament fabrication. Scientific Reports, 10, 11804 (2020).
- [6] Kunsági V., Széplaki P., Tomin M.: Exploring the potential of in-situ foam 3D printing: Effects of printing parameters and the development of functionally graded foams. Express Polymer Letters, 19(7), 706-725 (2025).