

PLA 3D NYOMTATÓSZÁL ANIZOTERM DSC VIZSGÁLATA

NON-ISOTHERM TESTING OF PLA FILAMENT OF 3D PRINTING BY DSC

Ádám Balázs^{1*}, Ádámné Dr Major Andrea¹

¹Anyagtechnológia Tanszék, GAMF Műszaki és Informatikai Kar, Pallasz Athéné Egyetem, Magyarország

Kulcsszavak:

3D nyomtatás
PLA
DSC
hűtési sebesség
fűtési sebesség

Keywords:

3D printing
PLA
DSC
cooling rate
heating rate

Cikktörténet:

Beérkezett 2016. szeptember 7.
Átdolgozva 2016. október 21.
Elfogadva 2016. november 5.

Összefoglalás

DSC vizsgálatunkhoz PLA-t választottunk, ami egy gyakran használt alapanyag 3D nyomtatáshoz. A PLA részben kristályos polimer. A kristályos anyagok szerkezetének változása nyomon követhető DSC vizsgálattal, mert érzékenyek a fűtés-hűtés változásaira. Változtattuk a felfűtés és a lehűtés sebességeit több lépcsőben és vizsgáltuk milyen hatást gyakorol az olvadási és a kristályosodási folyamatokra.

Abstract

We chose PLA for our DSC test. PLA is often used for 3D printing. PLA is a semi-crystalline polymer. The change of the structure can be measured by DSC method because these materials are very sensitive for the change of heating and cooling. Different heating and cooling rate were used and melting and crystallization properties were investigated.

1. Bevezetés

A 3D nyomtatás napjainkra egyre népszerűbbé és egyúttal elérhetőbbé is vált. Már nemcsak cégek alkalmazhatják prototípusok előállítására, hanem gyakorlatilag bárki megvásárolhatja és saját terv vagy internetről letöltött modell alapján előállíthat különféle tárgyakat, eszközöket. Ezeknek a nyomtatóknak az elve az ömledékrétegezés, ami szálhúzásos technológia, vagyis hőre lágyuló polimer szálból építi fel a nyomtató mini-extruder feje a modellt rétegenként [1]. A legtöbb nyomtatóhoz a gyártó gyári beállítást kínál, ami állításuk szerint az optimális minőséget biztosítja, de természetesen van lehetőségünk a paramétereket módosítani, például a nyomtatás hőmérsékletét, a nyomtatás sebességét, vagy a hűtőventillátor teljesítményét. Ha növeljük vagy csökkentjük ezeknek a paramétereknek az értékeit, akkor tulajdonképpen megváltoztatjuk a hűtési folyamatot is, ami nagymértékben befolyásolja például egy kristályos polimer esetén a kialakuló kristályszerkezetet, ezzel a nyomtatott tárgy minőségét, esztétikáját és mechanikai szilárdságát is. A nyomtatáshoz többféle alapanyag használható, de nem találunk róluk részletes adatokat, mert az alapanyaggyártó cégek üzleti titokként kezelik, hogy milyen a pontos szerkezete, felépítése, milyen mechanikai tulajdonságokra számíthatunk a belőlük készült termékek esetén, pedig ezeknek az ismerete fontos lenne.

A 3D nyomtatáshoz felhasználható alapanyagok közül kiemelkedik egy különleges polimer, a PLA (Poly-Lactic-Acid, polilátsav). A PLA biopolimer, vagyis természetes anyagokból előállítható, és ipari körülmények között, komposztálással biológiailag lebomló polimer. Napjainkban a környezetvédelem kiemelt szerepet játszik, ezért a környezetet kímélő tulajdonságai nagyon

* Kapcsolattartó szerző. Tel.: +36 76 516 395
E-mail cím: adam.balazs@gamf.kefo.hu

fontosak. Ezek mellett a mechanikai tulajdonságai (60 MPa húzószilárdság, 3 GPa rugalmassági modulus) is szerepet játszottak abban, hogy elterjedt nyomtató alapanyaggá vált. [2-4]

A PLA hőre lágyuló, részben kristályos poliészter, előállításának az alapja a fermentálás, a tejsavas erjesztés. Két izomerje fordul elő: az L-laktid és a D-laktid. A kereskedelemben kapható PLA anyagok kopolimerek, melyek L-laktidot (PLLA, Poly-L-Lactic-Acid) és D,L-laktidot (PDLLA, Poly-D,L-Lactic-Acid) tartalmaznak. Ezek különböző arányai miatt eltérő tulajdonságokkal, üvegesedési és olvadási hőmérsékletekkel (1. táblázat) rendelkeznek. [3-6]

1. Táblázat. *Eltérő kopolimer arányok T_g , T_m hőmérsékletei [5]*

<i>Kopolimer arány</i>	<i>Üvegesedési hőmérséklet [°C]</i>	<i>Olvadási hőmérséklet [°C]</i>
100/0 (L/D,L)-PLA	63	178
95/5 (L/D,L)-PLA	59	164
90/10 (L/D,L)-PLA	56	150
85/15 (L/D,L)-PLA	56	140
80/20 (L/D,L)-PLA	56	125

Jelen cikkünkben kereskedelmi forgalomban kapható PLA-ból készült 3D nyomtatószal termikus analízisét végeztük el anizoterm körülmények között, arra keresve választ, hogy különböző fűtési-hűtési sebességek alkalmazása esetén milyen változásokat tapasztalunk az anyag kristályszerkezetében.

2. Kísérleti rész

2.1. Alapanyag

Az Orbi-Tech GmbH metáلكék, 1,75 mm átmérőjű PLA szálára esett a választásunk, amit a Bitshapes Webáruházon keresztül rendeltünk meg. Mindkét cég weboldala csak általánosságokat ír az alapanyagról, és inkább a nyomtatás beállításaihoz kínál tanácsokat. Jellemzésük szerint műszaki célokra is alkalmas erős, de rideg anyag, fényes felülettel, és alacsony nyomtatási hőmérsékleten is szépen folyik. [7-8]

2.2. Mérési eljárás

A méréseinkhez hőáram fluxusos TA Q200 DSC berendezést használtunk. A PLA szálból 5,37 mg tömegű mintát vizsgáltunk. A méréseket nitrogén atmoszférában végeztük a szokásos 50 ml/perc áramlási sebességgel. A vizsgálatok 30 és 200°C között történtek. [9-11]

A fűtési sebesség hatásának vizsgálatánál a felfűtést megelőző hűtési ciklusban állandó hűtési sebességet (2,5°C/perc) alkalmaztunk, majd négy különböző fűtési sebességet, ezek 2,5; 5; 10 és 20°C/perc voltak.

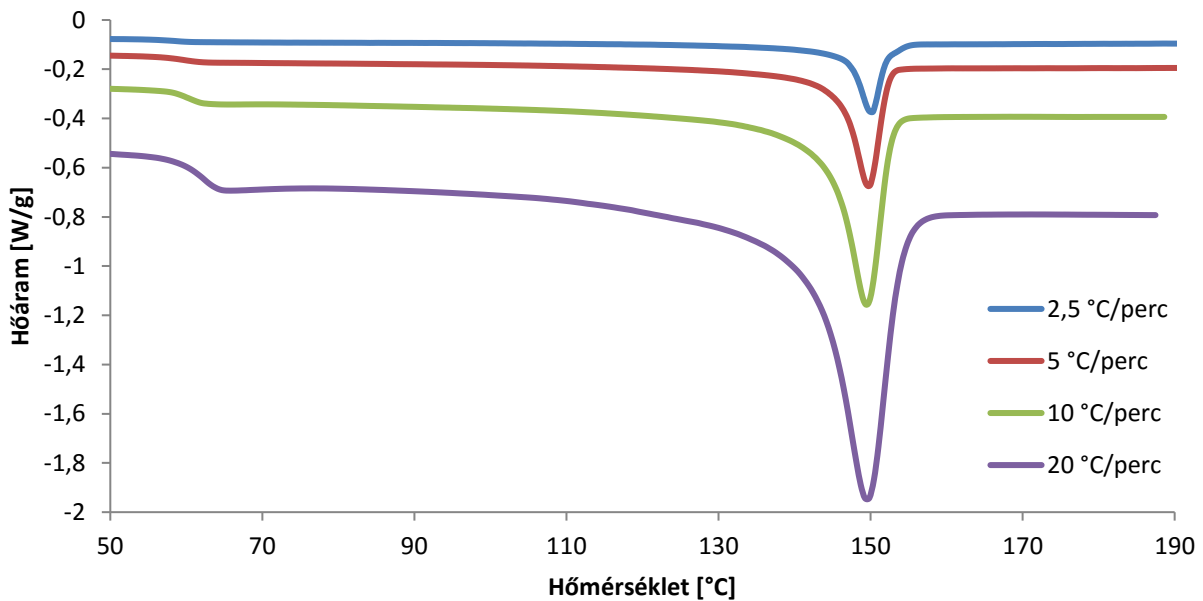
A hűtési sebesség hatásának vizsgálatánál a hűtési sebességek 2,5; 5; 10 és 20°C/perc voltak, majd 20°C/perc fűtési sebességgel olvasztottuk meg a létrejött kristályos szerkezetet. A választott 20°C/perc fűtési sebesség alkalmazásával próbáltuk az átkristályosodási folyamatokat megakadályozni. [12]

3. Eredmények és kiértékelés

3.1. Fűtési sebesség változtatásának hatása

A különböző fűtési sebességek hatását az olvadási görbére az 1. ábrán szemléltetjük. Jól látható, hogy a sebesség növelésével az olvadási csúcsok egyre hangsúlyosabbak lesznek, egyre jobban kivehetővé válnak, egyre nagyobb hőárameltérést láthatunk az alapvonal és az olvadási csúcs között. Az olvadási intervallum kiszélesedik, hamarabb indul meg az olvadás folyamata.

Ezenkívül az is megfigyelhető, hogy az üvegesedési hőmérséklet is egyre kivehetőbbé válik 60°C körül, egyre nagyobb fajhőkülönbség alakul ki a sebesség növelésével.



1. ábra. Fűtési sebesség hatása az olvadási görbére

Az olvadási görbék jellegzetes értékei közül az olvadás extrapolált kezdő és véghőmérséklete közötti intervallum, az olvadási csúcshőmérséklet, valamint az olvadáshő számszerű értékeit tartalmazza a 2. táblázat.

2. Táblázat. Az olvadási görbék jellegzetes értékei

Fűtési sebesség [°C/perc]	Extrapolált olvadási hőmérséklet intervallum [°C]	Olvadási csúcshőmérséklet [°C]	Olvadáshő [J/g]
2,5	5,57	150,20	36,90
5	6,64	149,72	35,69
10	8,48	149,37	35,35
20	11,66	149,26	35,59

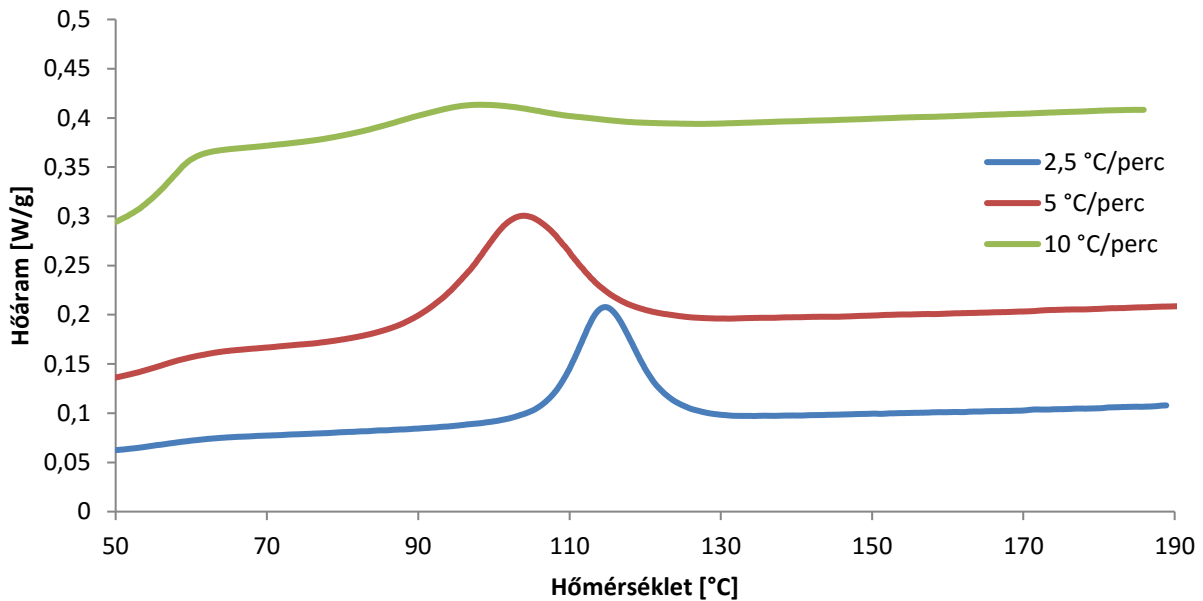
A pontos értékekből látható, hogy a sebesség növelésével az olvadás extrapolált intervalluma kiszélesedett, a csúcshőmérsékletek pedig kis mértékben, de folyamatosan csökkentek. Az olvadáshők esetén az 5, 10, és 20°C/perc sebességnél mért értékek gyakorlatilag azonosak, kicsivel nagyobb érték csak a 2,5°C/perc sebességnél tapasztalható.

A kis eltérések oka valószínűleg az, hogy az állandó lassú hűtés alkalmazásával gyakorlatilag mindig ugyanazt a kristályszerkezetet vizsgáltuk, de a lassú fűtési sebességek esetén nem zárhatjuk ki az átkristályosodás jelenségét, amivel szabályosabb, magasabb olvadáspontú kristallitok jönnek létre. [13]

3.2. Hűtési sebesség változtatásának hatása

A különböző hűtési sebességek hatása a kristályosodási görbére a 2. ábrán látható. A hűtési sebesség növelésével a kristályosodási folyamat alacsonyabb hőmérséklet felé tolódik, a kristályosodási csúcsok egyre alacsonyabb hőmérsékleten láthatóak. Az alacsonyabb csúcshőmérséklet mellett látható, hogy a görbe kiszélesedik, laposabbá válik, és kisebb hőárameltérés látható az alapvonal és a csúcs között.

20°C/perc hűtési sebesség esetén nem volt kimutatható a kristályosodás, így nem ábrázoltuk.



2. ábra. Hűtési sebesség hatása a kristályosodási görbére

A kristályosodási görbék jellegzetes értékei közül a kristályosodás extrapolált kezdő és vég hőmérséklete közötti intervallum, a kristályosodási csúcshőmérséklet, valamint a kristályosodási hő számszerű értékeit tartalmazza a 3. táblázat.

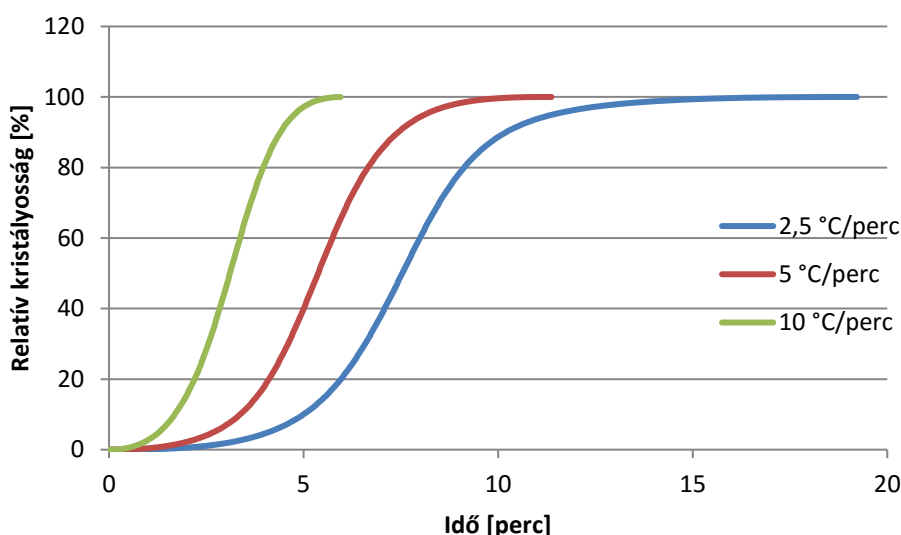
3. Táblázat. A kristályosodási görbék jellegzetes értékei

Hűtési sebesség [°C/perc]	Extrapolált kristályosodási hőmérséklet intervallum [°C]	Kristályosodási csúcshőmérséklet [°C]	Kristályosodási hő [J/g]
2,5	16,39	114,66	31,12
5	26,70	103,89	25,59
10	37,72	97,32	4,67

A hűtési sebesség növelésével a kristályosodást jellemző értékekben jól látható, számottevő eltérés következik be. A kristályosodás extrapolált hőmérséklet intervallumánál minden egyes sebességváltásnál körülbelül 10-10°C növekedés tapasztalható. Az 5 és a 10°C/perc sebességek esetén a kristályosodási csúcshőmérsékletek között körülbelül 6°C a különbség. Ennek majdnem a duplája, körülbelül 11 °C a különbség a 2,5 és az 5°C/perces értékek között. A legnagyobb eltérés a kristályosodási hők között volt mérhető. Ott is a 10°C/perc sebesség alkalmazásánál

tapasztaltunk drasztikus kristályosodási hő csökkenést. A 2,5 és az 5°C/perc sebességeknél mérhető 31 és 25 J/g értékek 4 J/g körüli értékre csökkentek.

A hűtési sebesség változásának további hatását szemlélteti a 3. ábra, amin a relatív kristályosság látható a kristályosodás idejének függvényében. A relatív kristályosság a kialakuló kristályos fázis mennyiségét tekinti 100%-nak, az időbeni ábrázolásával tulajdonképpen a kristályosodás sebességét láthatjuk [14]. A görbék meredekségének változásából megállapíthatjuk, hogy a hűtési sebesség növelésével a kristályosodás egyre gyorsabban játszódik le.



3. ábra. Relatív kristályosság a kristályosodási idő függvényében

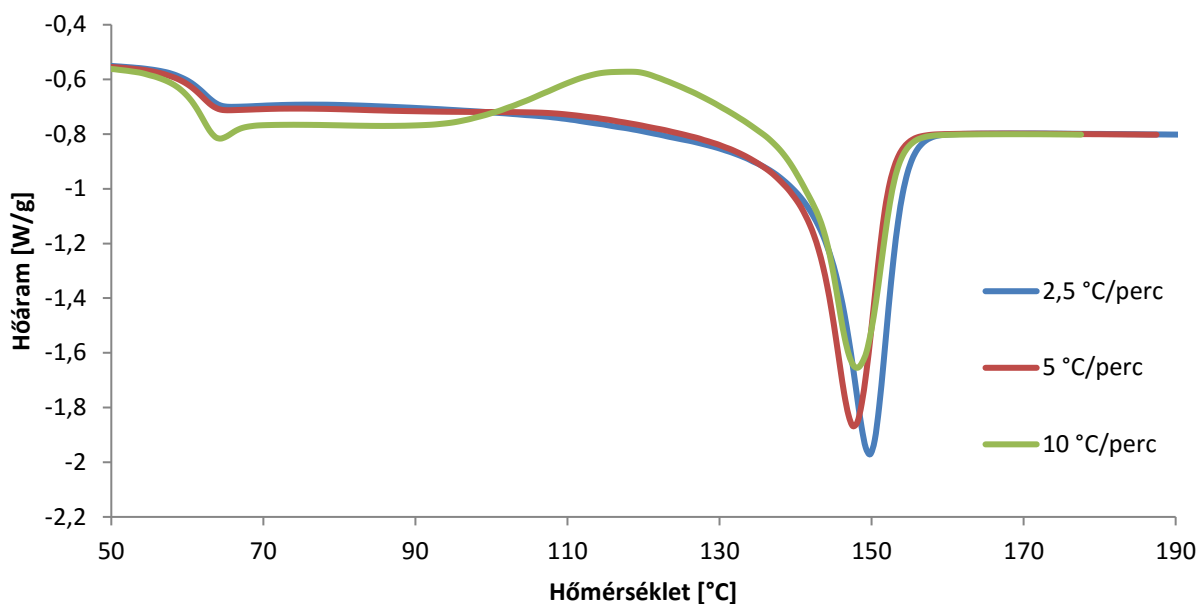
A mért értékekből látható, hogy a hűtési sebességnek nagyon jelentős befolyásoló hatása van a kristályos szerkezet kialakulására. A hűtési sebesség növelésével rövidebb idő alatt zajlik le a kristályosodás, és mennyiségileg kevesebb, ráadásul termodinamikailag kevésbé stabil és több hibahelyet tartalmazó kristályok jönnek létre. [13]

3.3. Hűtési sebesség változtatásának hatása az olvadási folyamatra

A hűtési sebesség változtatásával eltérő kristályos szerkezeteket lehet létrehozni. Ezeket az eltérő szerkezeteket az olvadási görbék változása alapján is meg tudjuk vizsgálni. A különböző hűtési sebességek hatása az olvadási görbékre a 4. ábrán látható.

A legfeltűnőbb eltérés a 10°C/perc sebesség esetén tapasztalható, ott kiugró egyrészt az üvegesedési hőmérséklet átmenete is, valamint az olvadás előtt egy úgynevezett hidegkristályosodás látható, ami a nagymértékű túlhűtés következménye. A gyors hűtés miatt az ömledék kisebb hányada kristályosodott ki, és az üvegesedési hőmérsékletet átlépve, a szegmensmozgásnak köszönhetően valószínűleg a láncok átrendeződtek, az olvadás előtt új kristályos részek is kialakultak. [9]

A 2,5 és az 5°C/perc sebességgel hűtött görbék esetén az olvadási görbe különbsége minimális.



4. ábra. Hűtési sebesség hatása az olvadási görbékre

A különböző hűtési sebességeket követő olvadási görbék jellegzetes értékei közül az olvadás extrapolált kezdő és véghőmérséklete közötti intervallum, az olvadási csúcshőmérséklet, valamint az olvadáshő számszerű értékeit tartalmazza a 4. táblázat.

4. Táblázat. Az olvadási görbe jellegzetes értékei eltérő hűtés esetén

Hűtési sebesség [°C/perc]	Extrapolált olvadási hőmérséklet intervallum [°C]	Olvadási csúcshőmérséklet [°C]	Olvadáshő [J/g]
2,5	11,45	149,82	36,98
5	11,52	147,54	32,12
10	11,68	148,21	6,60

A hűtési sebesség változtatása esetén az eltérések minimálisak az extrapolált olvadási hőmérséklet intervallumban, és az olvadási csúcshőmérsékletben is, ez valószínűleg a hidegkristályosodás kompenzáló hatása miatt következett be. A csúcshőmérsékletek esetén a hűtési sebességek alapján várható sorrend látható a két lassabb hűtési sebesség esetén. Jelentős eltérés látható viszont az olvadáshőben. Bár a hidegkristályosodás miatt az olvadási görbék területe hasonlóknak tűnik, de az alkalmazott TA Universal Analysis kiértékelő program kivonja a hidegkristályosodáskor kibocsátott hőt az olvadáshőből, így kapjuk a hűtés során valóban kialakult kristályos szerkezet 6 J/g körüli olvadáshőjét, ami jócskán elmarad a két másik lassabb hűtés hatására mért körülbelül 32 és 36 J/g értékektől. Az olvadáshők sorrendje megfelel a hűtés során mért értékekkel, a lassabb hűtés elősegíti a kristálygócok kialakulását és a kristályok növekedését.

Az olvadási csúcshőmérsékletek ismeretében (1. és 4. ábra) azt is meg tudtuk állapítani, hogy a különböző L- és D,L-laktidot tartalmazó kopolimerek közül (1. táblázat) az általunk vizsgált PLA L/D,L aránya 90/10.

4. Összefoglalás

A méréseink eredményeiből egyrészt megállapítható, hogy a fűtési sebesség megválasztásának szempontjából a 20°C/perc tűnik a legideálisabbnak, mert jobban kivehetőbbé válnak apróbb eltérések is, és kisebb az esély az átkristályosodásra.

A hűtési sebesség változtatására a 3D nyomtatáshoz kapható PLA anyag érzékenyen reagál. A sebesség növelésével, a kristályosodás folyamata alacsonyabb hőmérsékleti tartomány felé tolódik, hőmérséklet szempontjából kiszélesedik, valamint a kristályosodási görbe ellaposodik, a létrejövő kristályos fázis mennyisége csökken. A kristályok mennyiségi eltéréseit nemcsak a hűtés során kapott kristályosodási görbéből, hanem az azt követő felfűtés során mért olvadási görbékből is láthatjuk.

Mivel a 3D nyomtatás során van lehetőségünk megváltoztatni a nyomtatás hőmérsékletét, sebességét, és a hűtőventillátor teljesítményét, így eltérő fűtési és hűtési körülményeket tudunk létrehozni, és az eltérő hűtésekkel különböző mennyiségű kristályos fázis állítható elő. Ha növelni tudjuk a kristályosság mértékét, akkor merevebb, nagyobb rugalmassági modulussal rendelkező terméket kapunk és növekedni fognak a szilárdsági értékek is. Ha épp a rugalmasság növelése a cél, akkor gyorsabb hűtés alkalmazásával csökkenteni tudjuk a kristályosság mértékét. [15]

Amit sikerült még megállapítanunk a vizsgálataink során kapott olvadási csúcshőmérsékletek alapján (147-150°C), figyelembe véve az 1. táblázat értékeit, hogy az a PLA, amivel dolgoztunk, a 90/10 L/D,L arányú kopolimer.

További kutatómunkát igényel a nyomtató paramétereinek széles spektrumú változtatása, és azok hatásának vizsgálata a készült termék szerkezetére. Előzetes méréseink szerint a nyomtatott próbatesteken hidegkristályosodás fedezhető fel, a kristályos fázis mennyisége alapján a hűtés sebessége 10°C/percnél magasabb és megközelíti, de nem éri el a 20°C/perc értéket.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk megköszönni Dr. Belina Károlynak a termikus analízis elsajátításában nyújtott felbecsülhetetlen segítségét, valamint Polgár Balázsnak, a PLA szál beszerzéséért, és a 3D nyomtatásban való segítségért.

Irodalomjegyzék

- [1] Czvikovszky Tibor, Nagy Péter, Gaál János: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000.
- [2] Pál Károlyné: Komposztálható és az élő szervezetben lebomló politejsav alkalmazása
<http://www.muanyagipariszemle.hu/2012/01/komposztalhato-es-az-elo-szervezetben-lebomlo-politejsav-alkalmazasa-17.pdf>
- [3] Dr. Tábi Tamás: Biopolimerek, biopolimer kompozitok, Budapesti Műszaki Egyetem előadás
www.pt.bme.hu/futotargyak/57_BMEGEPTMG12.../Biopolimerek_eloadas_2015.pdf
- [4] Dr. Bodnár Ildikó: Lebomló polimerek, Debreceni Egyetem előadás
- [5] www.eng.unideb.hu/userdir/bodnari/lebonthato%20muanyagok/lbm-ea-2014.pdf
- [6] L.-T. Lim, R. Auras, M. Rubino: Processing technologies for poly(lactic-acid), Progress in Polymer Science 33 (2008) 820-852
- [7] www.elsevier.com/locate/ppolysci
- [8] Anders Södegard, Mikael Stolt: Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, Progress in Polymer Science 27 (2002) 1123-1163
- [9] www.elsevier.com/locate/ppolysci
- [10] Orbi-Tech GmbH honlapja
http://www.orbi-tech.de/shop/3D-Filaments/PLA/1-75-mm-PLA:::72_107_108.html
- [11] Bitshapes Webáruház honlapja
<http://bitshapes.hu/shop/alapanyagok/pla-szines-filamentek/pla-175/pla-175-metal-kek-orbi-tech-750g>
- [12] Gottfried W. Ehrenstein, Gabriela Riedel, Pia Trawiel: Thermal Analysis of Plastics Theory and Practice, Hanser Publishers, Munich, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, 2004.
- [13] MSZ EN ISO 11357-1 Műanyagok. Páztázó differenciálkalorimetria (DSC) 1. rész: Alapelvek
- [14] MSZ EN ISO 11357-3 Műanyagok. Páztázó differenciálkalorimetria (DSC) 3. rész: Az olvadás és a kristályosodás hőmérsékletének és entalpiájának meghatározása
- [15] Dr. Belina Károly, Dr. Halász László, Dr. Olof C. Vorster, Dr. Juhász Péter: α -olefin homo- és kopolimerek kristályosodási tulajdonságai, Műanyag és Gumi, 2006. 43. évfolyam, 8. szám
- [16] A. M. Ádámné, K. Belina, M. Pósa, B. Kecskés: Investigation of mechanical and thermal properties of oriented polyamid copolymer, DOI 10.1007/s12289-008-0324-5, Springer/ESAFORM 2008.
- [17] G.S. Deshmukh, D.R. Peshwe, S.U. Pathak, J.D. Ekhe: Nonisothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(butylene-terephthalate) (PBT) composites based on different types of functional fillers, Thermochemica Acta 581 (2014) 41-53
- [18] www.elsevier.com/locate/tca
- [19] Pukánszky Béla, Móczó János: Műanyagok, Egyetemi tananyag, Typotex Kiadó, elektronikus kiadás, 2011.
www.tankonyvtar.hu