

Kinga MAJEWSKA-LAKS

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE
ELEMENTÓW DRUKOWANYCH Z POLILAKTYDU
O STRUKTURZE POROWATEJ

Streszczenie: Wykonano cztery filamenty z PLA do druku przestrzennego, różniące się zawartością poroforu: 0, 1, 1,5 i 2% mas. Wytłaczanie wykonano w temperaturze niższej od temperatury aktywacji modyfikatora. Następnie wykorzystano je do wykonania próbek technologią druku przestrzennego *Fused Filament Fabrication* – FFF. Podczas druku przekroczono temperaturę rozkładu i została utworzona wtórna porowata struktura w drukowanych elementach. W pracy przedstawiono badania wpływu dodatku poroforu na właściwości mechaniczne elementów wytwarzanych w technologii przyrostowej FFF. Wydrukowane elementy poddano próbom statycznego rozciągania i zginania w celu oznaczenia ich cech wytrzymałościowych.

Słowa kluczowe: właściwości mechaniczne, drukowanie FFF, polilaktyd (PLA), porofory chemiczne, filament

1. WSTĘP

Technologie wytwarzania przyrostowego rozwijane są od 35 lat. Początkowo znajdowały zastosowanie w szybkim prototypowaniu, z czasem zaczęto je wykorzystywać do wytwarzania produktów finalnych i narzędzi. Drukowanie przestrzenne redukuje czas kształtowania prototypów i końcowych elementów oraz związane z tym koszty. Daje możliwość szybkiego reagowania na potrzeby konsumentów, ponieważ pozwala na tworzenie modeli o lepszej jakości i skomplikowanych kształtach, w pełni spersonalizowanych [2, 10].

2. TECHNOLOGIA FDM/FFF

Najbardziej rozpowszechnioną metodą modelowania przestrzennego jest osadzanie stopionego materiału FDM (ang. *Fused Deposition Modeling*) lub FFF (ang. *Fused Filament Fabrication*). Metoda ta polega na wytwarzaniu modelu poprzez nakładanie uplastycznionego materiału, przyrostowo warstwa po warstwie. Nagrzewany w głowicy filament o nominalnej średnicy (najczęściej 1,75 mm, 2,85 mm, 3 mm), wytłaczany jest przez dyszę na stół roboczy. Najpopularniejszy model opiera sposób działania na układzie kartezjańskim, pozwala to na tworzenie skomplikowanych brył poprzez ruch głowicy w osiach X i Y oraz platformy roboczej w osi Z. W technologii FDM zapewniona jest stała temperatura druku poprzez zastosowanie zamkniętej komory, czym odróżnia się od metody FFF [7, 8].

Podczas druku metodą FFF materiał opuszczając dyszę jest szybko chłodzony. Powoduje to mniejszą przyczepność między warstwami i poszczególnymi nitkami filamentu. W strukturze wykonanych tą technologią produktów stwierdzono występowanie pustych przestrzeni, tzw. pustek, które oddzielają od siebie wytłaczane strugi materiału. Wewnętrzne pustki są obszarami kumulacji naprężeń, co w efekcie prowadzi do inicjowania i propagacji pęknięć w próbce na skutek oddziaływania na nią obciążeń zewnętrznych. Występowanie obszarów nieciągłości jest główną przyczyną pogorszenia się właściwości mechanicznych próbek drukowanych technologią addytywną względem elementów wtryskiwanych [3].

3. INNOWACYJNE ROZWIĄZANIA W ZAKRESIE TECHNOLOGII FDM/FFF

Doniesienia literaturowe wskazują, że podejmowano próby polepszenia cech użytkowych drukowanych elementów i poprawy jakości powierzchni poprzez m.in. lakierowanie, piaskowanie, polerowanie oraz waporyzację acetonową. Aceton rozpuszcza zewnętrzną warstwę materiału, np. ABS, tworząc na powierzchni cienką warstwę wzmacniającą, która polepsza twardość elementu. Badania wykazały, że waporyzacja acetonem zmniejszyła również puste przestrzenie w próbkach drukowanych na skutek częściowego rozpuszczenia ABS przez aceton. Dłuższa ekspozycja próbek w acetonie, w niektórych przypadkach nieznacznie zwiększyła wytrzymałość na rozciąganie badanych próbek [6].

W celu poprawy właściwości mechanicznych drukowanych elementów wykonywano również mechaniczną modyfikację filamentu poprzez utworzenie linii śrubowej na jego powierzchni zewnętrznej. W ten sposób ujednolicono przekrój żyłki materiału podawanej przez dyszę na stół roboczy, czyli zniwelowano zmiany objętości tworzywa wytłaczanego podczas druku. Poprzez zmianę chropowatości filamentu zmniejszono również ryzyko poślizgu materiału w ekstruderze. Zmianę właściwości drukowanych elementów uzyskuje się również poprzez dodatek modyfikatorów oraz wypełniaczy do wytwarzanego filamentu. W technologiach FDM/FFF wykorzystuje się materiały kompozytowe na podstawie ABS lub PLA, zawierające jako wypełniacz m.in. proszek miedziany, z brązu lub stali. Elementy drukowane z takiego materiału wsadowego wyglądem do złudzenia przypominają detale metalowe [4, 10].

Jednym ze sposobów modyfikacji tworzyw sztucznych jest porowanie, odpowiadające za zmianę struktury materiału z litej na porowatą. Wprowadzenie poroforu do materiału oraz zapoczątkowanie jego rozkładu odbywa się w temperaturze niższej od temperatury procesu porowania. Przetwórstwo w temperaturze niższej od temperatury aktywacji modyfikatora, powoduje jedynie częściowe porowanie materiału. Pewna ilość nieaktywowanego poroforu pozostaje w materiale i podczas ponownego przetwarzania w temperaturze wyższej od temperatury rozkładu poroforu, następuje jego rozkład i tworzenie się wtórnej porowatej struktury w próbkach. Stwierdzono, że czas od momentu zasypu granulatu do układu uplastyczniającego do osiągnięcia przez stop polimerowy temperatury

rozkładu poroforu ma istotny wpływ na morfologię oraz właściwości fizyczne i mechaniczne wytworu [1, 5, 9, 11].

Dotychczas modyfikacja tworzyw polimerowych poprzez porowanie wykonywana była najczęściej w procesie wtryskiwania oraz wytłaczania. W przeprowadzonych badaniach podjęto innowacyjną próbę wytworzenia filamentu napełnionego poroforem chemicznym, który został użyty do wytworzenia wytworu metodą przyrostową FFF. Założono, że intensywny rozkład substancji czynnej i uzyskanie struktury porowatej w PLA nastąpi w czasie uplastyczniania materiału w głowicy drukującej. Celem doświadczenia było zbadanie wpływu dodatku poroforu do filamentu na właściwości mechaniczne drukowanych elementów.

4. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

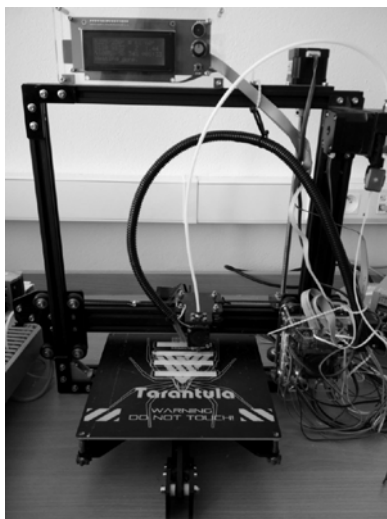
Do procesu wytłaczania filamentu wykorzystano krystaliczny polilaktyd o nazwie handlowej Ingeo™ Biopolymer 2500HP. Granulat przed procesem przetwórczym suszono w temperaturze 50°C przez 10 godzin. Dodatek stanowił porofor chemiczny na bazie pochodnych kwasu cytrynowego o nazwie firmowej Plastronfoam D40. Temperatura początku rozkładu poroforu podana przez producenta wynosi <200°C, a temperatura procesu porowania tworzywa powinna wynosić między 210 a 240°C. Koncentrat poroforu w formie granulatu dodawano do tworzywa zgodnie z kartą charakterystyki, w ilości 0%, 1%, 1,5% i 2% mas. przed wsypaniem do cylindra wytłaczarki.

Filament o średnicy nominalnej $1,75 \pm 0,05$ mm wytłaczano na wytłaczarce laboratoryjnej W25-300 w Katedrze Techniki Wytwarzania UTP w Bydgoszczy. Wytwarzany był z mieszanin o składzie podanym w tabeli 1. Temperatury stref grzewczych wytłaczarki, począwszy od strefy zasilania wynosiły: 135°C, 175°C, 180°C, a temperatura głowicy 175°C. Prędkość obrotowa ślimaka wytłaczarki wynosiła 54 obr·min⁻¹.

Tabela 1. Skład mieszaniny materiałów użytych do wytłaczania filamentów (opracowanie własne)
Table 1. Components of materials used for extrusion of filaments (own study)

Oznaczenie filamentu	Zawartość PLA [g]	Zawartość poroforu [g]
PLA	250	0
PLA+1%	247,5	2,5
PLA+1,5%	246,25	3,75
PLA+2%	245	5

Elementy przeznaczone do badań wytworzono na drukarce Tevo Tarantula metodą przyrostową FFF (rys. 1). Parametry drukowania przedstawiono w tabeli 2. Wytworzono 12 belek o wymiarach $80 \times 10 \times 4$ mm oraz 12 wiosełek typu 1BA zgodne z normą PN-EN ISO 527-2 (rys. 2).



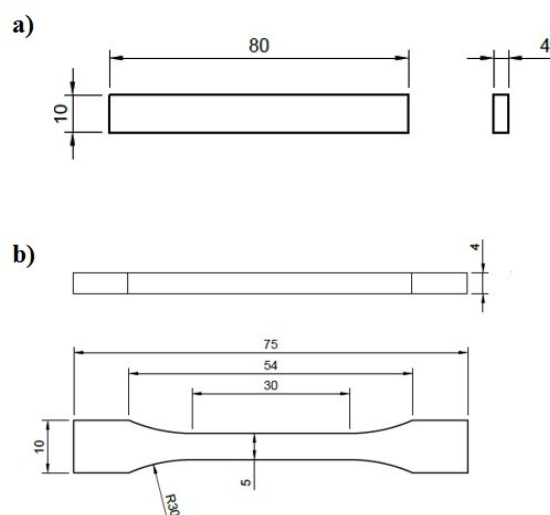
Rys. 1. Drukarka Tevo Tarantula zastosowana w badaniach (fot. autorka)

Fig. 1. Tevo Tarantula printer used in research (photo author)

Tabela 2. Parametry drukowania zastosowane w badaniach (opracowanie własne)

Table 2. Printing parameters used in tests (own study)

Średnica dyszy	0,04 mm
Prędkość druku	10 mm·s ⁻¹
Wysokość warstwy	0,2 mm
Temperatura dyszy	230°C
Temperatura stołu	60°C



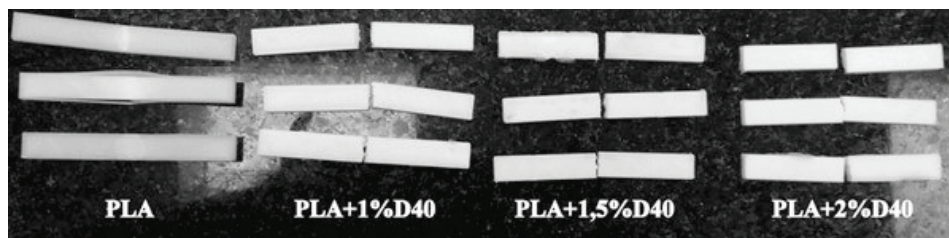
Rys. 2. Kształt i wymiary próbek użytych w badaniach: a) trójpunktowego zginania, b) przy statycznym rozciąganiu (opracowanie własne)

Fig. 2. Shape and dimensions of samples used in the tests: a) three-point bending, b) static tensile (own study)

Wydrukowane próbki poddano próbom trójpunktowego zginania oraz statycznego rozciągania z użyciem maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell model Z030. Wytrzymałość na zginanie oznaczono z prędkością $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, odległość między podporami wynosiła 64 mm. W próbach statycznego rozciągania prędkość trawersy wynosiła $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, a odległość między uchwytami 58 mm.

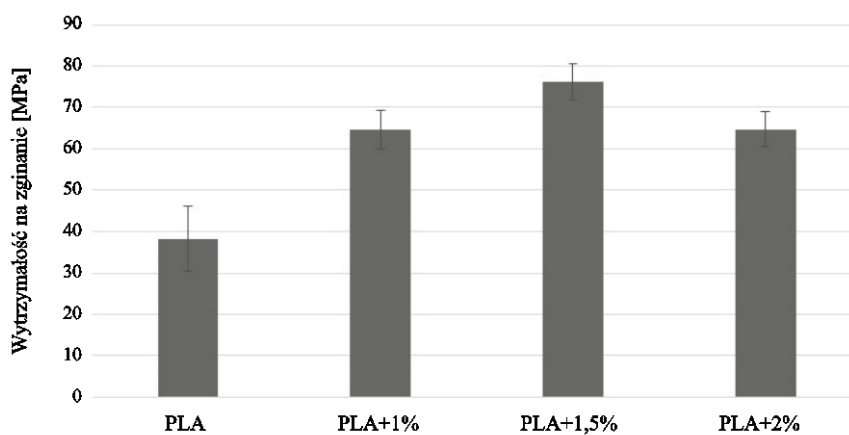
5. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

W badaniu trójpunktowego zginania belki drukowane z litego PLA wykazały dużą elastyczność, obserwowano jedynie ich wygięcie bez pęknięcia (rys. 3). Natomiast próbki zawierające w składzie porofofor pękały, co wskazuje na większą sztywność i kruchość. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresach (rys. 4-5).



Rys. 3. Widok próbek po zrealizowaniu trójpunktowego zginania (opracowanie własne)

Fig. 3. View of samples after three-point bending (own study)

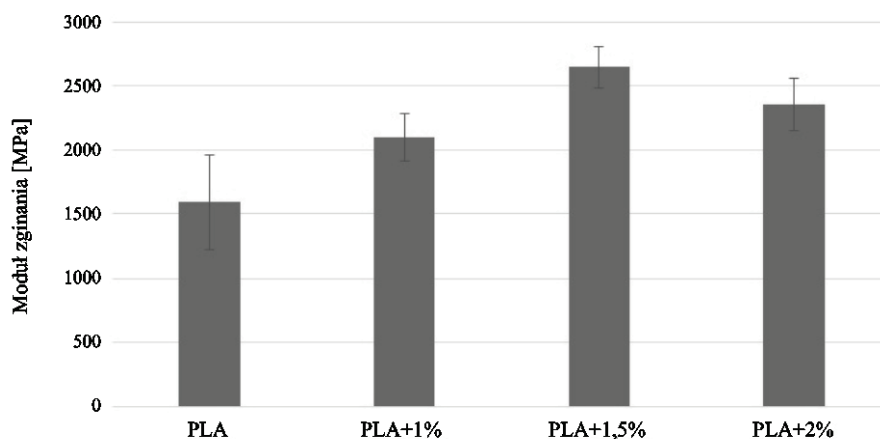


Rys. 4. Wytrzymałości na zginanie próbek drukowanych metodą FFF w zależności od zawartości porofoforu (opracowanie własne)

Fig. 4. Bending strength of samples printed by the FFF method depending on the blowing agent content (own study)

Najlepsze właściwości wykazały próby zawierające w składzie 1,5% mas. modyfikatora. Wytrzymałość na zginanie wzrosła w tym przypadku dwukrotnie, a moduł sprężystości przy zginaniu o 66% w porównaniu z serią PLA. Przekrocze-

nie zawartości poroforu 1,5% mas. powoduje spadek właściwości przy trójpunktowym zginaniu. Wartość wytrzymałości na zginanie serii PLA+2% zmniejszyła się o 15% względem prób z dodatkiem 1,5% poroforu, natomiast moduł zginania o 11%.



Rys. 5. Zmiany modułu sprężystości przy zginaniu w zależności od zawartości poroforu (opracowanie własne)

Fig. 5. Changes in the modulus of elasticity when bending depending on the blowing agent content (own study)

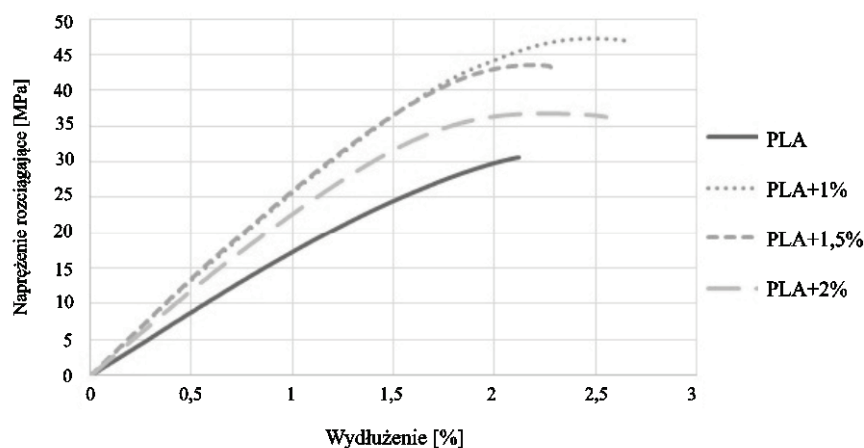
Bardzo podobne zależności wytrzymałościowe uzyskano w próbie statycznego rozciągania. Stwierdzono istotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie R_m oraz modułu sprężystości dla porowatych próbek PLA (tab. 3). Maksymalną wartością modułu Younga charakteryzują się próbki PLA zawierające 1,5% mas. poroforu. Wartość ta jest o 45% większa niż w próbach referencyjnych wykonanych z litego filamentu. Dalszy wzrost ilości modyfikatora powoduje nieznaczny spadek wartości tej cechy wytrzymałościowej. Różnica ta wynosi 9% dla PLA+2% w odniesieniu do materiału zawierającego 1,5% poroforu. Można stwierdzić, że dla wszystkich badanych próbek dodatek poroforu do litego PLA spowodował znaczące podwyższenie sztywności materiałowej próbek – do poziomu charakterystycznego dla bardzo dobrych termoplastycznych tworzyw konstrukcyjnych, takich jak poliwęglan PC czy polioksymetylen POM.

Największą wytrzymałość na rozciąganie wykazały próbki z PLA+1%, wartość ta przewyższa PLA o 54%. Wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora D40 powyżej 1% mas., wartość maksymalnego naprężenia rozciągającego badanych próbek maleje, jednak przewyższa wartości otrzymane dla elementów drukowanych z filamentu litego (rys. 6). Największe wartości wydłużenia względnego wykazują próbki wytworzone z PLA+1% oraz z PLA+2%, a najmniejsze wykazały wiasełka z serii PLA oraz PLA+1,5%. Jednak można zauważyć, że różnica między wydłużeniem przy maksymalnym naprężeniu dla próby referencyjnej a dla PLA+1% wynosi zaledwie 0,53%.

Tabela 3. Właściwości mechaniczne próbek oznaczone w próbie statycznego rozciągania (opracowanie własne)

Table 3. Mechanical properties of the samples determined in the static tensile test (own study)

Seria	Moduł Younga [MPa]	Maksymalne naprężenie [MPa]	Wydłużenie przy maks. naprężeniu [%]
PLA	1922 ± 217	29,61 ± 4,33	1,99 ± 0,42
PLA+1%	2669 ± 128	45,56 ± 4,83	2,52 ± 0,23
PLA+1,5%	2788 ± 141	41,88 ± 4,77	1,86 ± 0,31
PLA+2%	2551 ± 125	40,56 ± 3,81	2,27 ± 0,02



Rys. 6. Przykładowe wykresy zmian naprężeń rozciągających od wydłużenia względnego dla próbek drukowanych metodą FFF z użyciem filamentu PLA napełnionego poroforem (opracowanie własne)

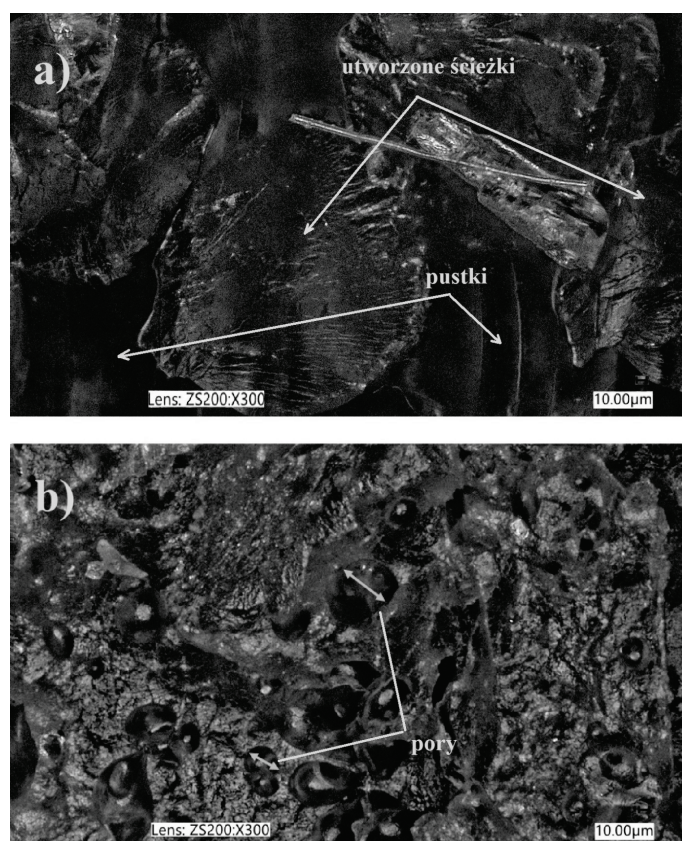
Fig. 6. Exemplary diagrams of changes in tensile stress from relative elongation for samples printed by the FFF method using a PLA filament filled with blowing agent (own study)

W celu pełniejszej analizy uzyskanych wyników wykonano pomiar gęstości wydrukowanych elementów, a wyniki przedstawiono w tabeli 4. Próbki zawierające w składzie porofor wykazały mniejszą gęstość w porównaniu z serią PLA litego, na co miały wpływ występujące pory. Wśród próbek o strukturze porowatej największą gęstość wykazała seria PLA+1,5%; przy dodatku 2% poroforu nastąpił spadek gęstości. Podczas wytłaczania filamentu następowało porowanie materiału, na skutek czego likwidowane były puste przestrzenie w objętości próbek (wcześniej opisane pustki), wynikające z istoty tworzenia modeli 3D metodą FFF. Powodowało to polepszenie właściwości mechanicznych w stosunku do serii PLA. Na zdjęciach mikroskopowych elementów drukowanych z PLA łatwo odróżnić warstwy oraz ścieżki materiału drukowanego (rys. 7a). Natomiast zdjęcie próbki wydrukowanej z użyciem filamentu zawierającego porofor przedstawia bardziej jednolitą strukturę (rys. 7b). Większa zawartość porów w strukturze litej pogarsza cechy mechaniczne, dlatego też seria PLA+2% wykazała niższe wartości wytrzymałości mechanicznej (rys. 8).

Tabela 4. Gęstość dla badanych serii próbek (opracowanie własne)

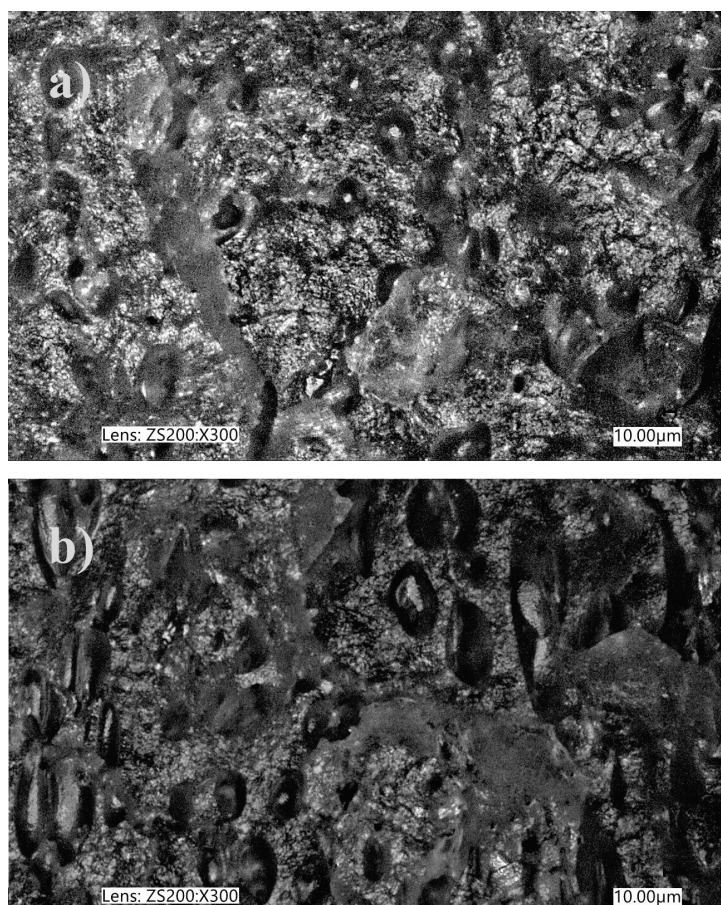
Table 4. Density for tested series of samples (own study)

Oznaczenie	Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
PLA	$1,227 \pm 0,032$
PLA+1%	$1,075 \pm 0,007$
PLA+1,5%	$1,120 \pm 0,010$
PLA+2%	$1,072 \pm 0,014$



Rys. 7. Zdjęcia mikroskopowe elementów drukowanych z filamentu: a) PLA z widocznymi pustymi przestrzeniami między warstwami, b) PLA+1% o strukturze porowatej (opracowanie własne)

Fig. 7. Microscopic photos of filament printed elements: a) PLA with visible empty spaces between layers, b) PLA + 1% porous structure (own study)



Rys. 8. Zdjęcia mikroskopowe elementów drukowanych z filamentu: a) PLA+1,5%, b) PLA+2% (opracowanie własne)

Fig. 8. Microscopic photos of filament printed element: a) PLA+1,5%, b) PLA+2% (own study)

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania i ich analiza pozwalają na stwierdzenie, że materiał wykorzystany w technologii przyrostowej o strukturze porowatej zwiększa wytrzymałość mechaniczną drukowanych elementów. Wskutek powstania struktury mikroporowatej drukowane próbki zwiększają także swoją sztywność. Wytwarzanie przyrostowe poprzez spajanie sąsiednich ścieżek uplastycznionego tworzywa opuszczającego głowicę w postaci wstęgi jest nieefektywne, powoduje powstawanie wolnych przestrzeni w elemencie, odpowiadających za obniżenie właściwości mechanicznych. Porowanie filamentu w trakcie druku przyczynia się do zmniejszenia tych pustek, wskutek czego element jest bardziej wytrzymały. Następuje ujednoludzenie jego struktury i zmniejszenie obszarów nieciągłości kumulujących naprężenia wewnątrz wytworu, odpowiedzialnych za inicjowanie pęknięć. Określono korzystny przedział zawartości porofora, powy-

żej którego zaobserwowano obniżenie cech mechanicznych próbek PLA wytworzonych metodą FFF.

LITERATURA

- [1] BOCIĄGA E., PALUTKIEWICZ P.: Wtryskiwanie mikroporujące. *Przetwórstwo Tworzyw* 4(154), 2012, 309–317.
- [2] BORYSIEWICZ A., GONERA P., ŁĘGOWIK D., DEMBICZAK T., GOSPODAREK K.: Wykorzystanie metody przyrostowej w prototypowaniu. *Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie t. VI*, 2018, 45–56.
- [3] CZYŻEWSKI P., BIELIŃSKI M., SYKUTERA D., JUREK M., GRONOWSKI M., RYL Ł., HOPPE H.: Secondary use of ABS co-polymer recyclates for the manufacture of structural elements using the FFF technology. *Rapid Prototyping Journal* 9(24), 2018, 447–1454.
- [4] DUDEK P.: FDM 3D printing technology in manufacturing composite elements. *Archives of metallurgy and materials* 58, 2013, 1415–1418.
- [5] GARBACZ T., CZARNECKA-KOMOROWSKA D., MENCEL K.: Efektywność przetwórstwa porowanych rur osłonowych z PVC. *Przetwórstwo Tworzyw* 4(178), 2017, 285–293.
- [6] MARCINIAK D., SZEWCZYKOWSKI P., CZYŻEWSKI P., SYKUTERA D., BIELIŃSKI M.: Effect of Surface modification by acetone vaporization on the structure of 3D printed acrylonitrile-butadiene-styrene elements. *Polimery* 11-12(63), 2018, 785–789.
- [7] MAZURKIEWICZ A.: Analiza jakości wydruku elementu z termoplastu ABS wykonanego w technologii FDM. *Autobusy* 6, 2017, 956–960.
- [8] SHILPESH R., HARSHIT K.: Analysis of tensile strength of a fused filament fabricated PLA part using an open-source 3D printer. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 101, 2019, 1525–1536.
- [9] SYKUTERA D., BIELIŃSKI M.: Selected properties of recycled polypropylene obtained from porous injection molded parts. *Polimery* 7–8(59), 2014, 602–605.
- [10] SZMIDT A., REBOSZ-KURDEK A.: Sposoby doskonalenia druku 3D w technologii FDM/FFF. *Mechanik* 3, 2017, 258–261.
- [11] TOR-ŚWIĄTEK A., GARBACZ T., SEDLARİK V., STLOUKAL P., KUCHARCZYK P.: Influence of polylactide modification with blowing agents on selected mechanical properties. *Advances in Science and Technology Research Journal* 4(11), 2017, 206–214.

MECHANICAL PROPERTIES OF PRINTED ELEMENTS FROM A POLYLACTIDE WITH A POROUS STRUCTURE

Summary: Four PLA filaments for 3D printing were made, differing in blowing agent content: 0, 1, 1.5 and 2% by mass. Extrusion was carried out at a temperature below the activation temperature of the modifier. Then they were used to make samples using Fused Filament Fabrication-FFF 3D printing technology. During printing, the decomposition temperature was exceeded and a secondary porous structure was created in the printed elements. The work examined the impact of blowing agent addition on the mechanical properties of elements produced in FFF incremental technology. The printed elements were subjected to static stretching and bending tests in order to determine their strength characteristics.

Key words: mechanical properties, FFF printing, polylactide (PLA), chemical blowing agents, filament