

3D-Druck nachhaltiger Polymer-basierter Komposite

3D-Printing of Sustainable Polymer-Matrix-Composites

T. Hanemann^{1,2}, M. Hübschen¹, W. Liebig¹, D. Nötzel¹, A. Qazzazie-Hauser²,

¹ Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland

² Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik, Georges-Köhler-Allee 102, 79110 Freiburg, Deutschland, thomas.hanemann@kit.edu

Kurzfassung

Die Verwendung von Biopolymeren anstelle von Kunststoffen fossilen Ursprungs kann eine signifikante Reduzierung der CO₂-Emission bewirken. Dies erfordert jedoch ein Maßschneidern der thermomechanischen Eigenschaften sowie eine umfassende Materialcharakterisierung, um Anwendungen in der Makro- und Mikrowelt zu ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden kommerzielle Polymerfilamente hinsichtlich ihrer Eignung im Fused Filament Fabrication (FFF) 3D-Druck und der Einfluss von biobasierten Füllstoffen, wie Kork oder Holzfasern, untersucht. Beispielsweise führt die Zugabe von Kork zu PLA (Polylactid) zu einer signifikanten Änderung im mechanischen Verhalten von spröde zu duktil. Abschließend wird noch ein Ausblick auf das Mikrospritzgießen von Biopolymeren gegeben.

Abstract

The use of biopolymers instead of fossil-based plastics can lead to a significant reduction in CO₂ emissions. However, this requires a thermomechanical property tailoring and comprehensive material characterization to enable applications in the macro and micro world. As part of this work, commercial polymer filaments were investigated with regard to their suitability for Fused Filament Fabrication (FFF) 3D printing and the influence of bio-based fillers such as cork or wood fibres. For example, the addition of cork to PLA (polylactide) leads to a significant change in mechanical behaviour from brittle to ductile. Finally, an outlook on micro injection molding of biopolymers is provided.

1 Einleitung

Viele Regionen weltweit werden in den kommenden Jahren besonders durch den Klimawandel betroffen sein, welcher einen merklichen Einfluss auf viele Bereiche, wie z.B. Landwirtschaft, haben wird [1]. Daher sind eine Vielzahl an Maßnahmen zur Emissionsreduktion von CO₂ notwendig, dazu gehört eine signifikante Einsparung der Nutzung von Kunststoffen fossilen Ursprungs. Ein möglicher Ansatz ist die Substitution etablierter Thermoplaste durch biobasierte Materialien [2]. Polymilchsäure (Polylactid, PLA) ist ein thermoplastischer Kunststoff, welcher derzeit im technischen Bereich kaum Verwendung findet. Eine Substitution etablierter technischer Thermoplaste scheiterte bisher an einigen ungünstigen physikalischen PLA-Eigenschaften. So weist PLA eine ausgeprägte Sprödeheit sowie eine relative niedrige Erweichungstemperatur von ca. 45 °C - 65 °C auf, welche den technischen Einsatz deutlich einschränkt. Die Zugabe von idealerweise biobasierten Füllstoffen kann die thermomechanischen Eigenschaften modifizieren und die Einsatzmöglichkeiten erhöhen.

2 Materialien

Die thermomechanischen Eigenschaften verschiedener kommerziell verfügbarer PLA-basierter Komposite, bei denen der verwendete Füll- bzw. Verstärkungstoff ebenfalls aus nachhaltigen Quellen stammt, werden ermittelt. Dafür werden Testbauteile ressourcenschonend mittels 3D-Druck, hier Fused Filament Fabrication (FFF) aus

kommerziell verfügbaren PLA-Komposit-Filamenten sowie aus reinem PLA hergestellt und charakterisiert. (Tabelle 1).

Hersteller Eigenschaft	Color- Fabb	Black Forest Filaments	Form- futura	Referenz
Füllstoff	Kork (corkFill)	Holzfasern (wood)	Pinien- fasern	-
Polymermatrix	PLA	PLA	PLA	PLA
Füllstoffanteil	k. A.	k. A.	40 %	-
Formbeständig- keitstemperatur	50 °C	k. A.	46 °C	45-65 °C

Tabelle 1 Verwendete Materialien (PLA: Polylactid; PHA: Polyhydroxyalkanoat) und deren Eigenschaften (Daten wurden den jeweiligen Datenblättern entnommen).

3 Ergebnisse

3.1 Probekörperherstellung über 3D-Druck

Zur Herstellung der Probekörper wurde ein German RepRap X350pro FFF 3D-Drucker unter Nutzung der Slicer-Software UltiMaker Cura (UltiMaker B.V.) eingesetzt. Es wurden quaderförmige Bauteile (20 × 20 × 5 mm³) zur Ermittlung optimaler Druckparameter und zur Bauteilcharakterisierung (**Bild 1**) hergestellt. Die verwendeten FFF-Druckparameter sind in **Tabelle 2** aufgeführt. Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden plattenför-

mige Bauteile ($20 \times 115 \times 2 \text{ mm}^3$) gedruckt und anschließend die Kontur der normgerechten Probekörper (Typ 1BA nach DIN EN ISO 527-2:2012-06) mittels Wasserstrahl-schneiden präpariert (**Bild 2**). Das Herausschneiden aus der Platte vermeidet den meist negativen Einfluss der gedruckten Bauteilrandschichten („envelope“) auf die mechanischen Eigenschaften.



Bild 1 Gedruckte Testkörper aus PLA-Matrix-Kompositen. Von links nach rechts: Pinie, Kork, Holzfasern sowie reines PLA als Referenz. Das sich an der Oberfläche befindliche „V“ gibt die Druckrichtung an

Parameter \ Material	Kork	Referenz PLA
Infill (%)	102	104
Drucktemperatur (°C)	230	210
Druckgeschwindigkeit (mm/s)	20	40
Relative Bauteildichte (%)	99.7	99.6

Tabelle 2 Exemplarische Druckparameter sowie gemessene resultierende Bauteildichte für das Referenz-PLA sowie für das Kork-gefüllte Polymer

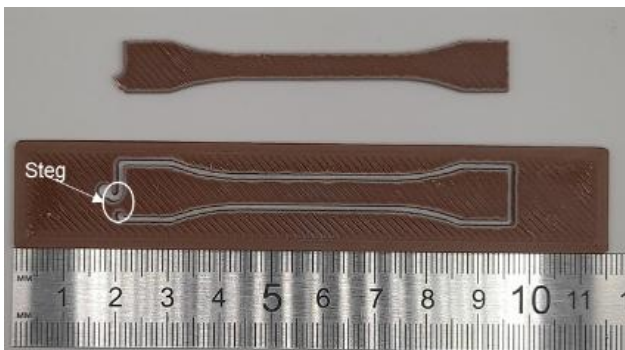


Bild 2 Aus 3D-gedruckter Platte mittels Wasserstrahl-schneiden generierter Zugprüfkörper (PLA/Kork)

3.2 Bestimmung des Füllstoffanteils

Die Quantifizierung eines organischen Feststoff, dispergiert in einer organischen Matrix ist nur mit einem größeren experimentellen Aufwand mittels thermischer Analyse, hier Kopplung von DTA (Differential thermal analysis) und TG (Thermogravimetrie) möglich. Der Feststoffanteil in den Polymer-Matrix-Kompositen wurde thermogravimetrisch durch Messungen unter technischer Luft bzw. unter Inertgasatmosphäre ermittelt. Die thermische Degradation von reinem PLA an Luft ist in **Bild 3** gezeigt. Dies ist ein einstufiger Masseverlust im Temperaturbereich von 300 bis 370 °C. Exemplarisch sind in **Bild 4** die entsprechenden Messkurven für die Zersetzung von PLA/Pinienfasern an Luft und in **Bild 5** unter Stickstoffatmosphäre dargestellt. In beiden Fällen nimmt die Probenmasse im

Temperaturbereich zwischen 300 und 500 °C in zwei Stufen ab, die erste Degradation findet ab 300 °C, die zweite ab ca. 360 °C statt. Die beiden Messungen zeigen ein unterschiedliches Zersetzungsverhalten von organischer Matrix und organischem Füllstoff, welches unter Inertgasatmosphäre deutlicher ausgeprägt ist. Die erste Zersetzungsstufe ist durch den Vergleich mit dem Referenz-PLA dem Polymer zuzuordnen, die zweite dem Füllstoff. Unter Inertgasatmosphäre sollte sich der Füllstoff durch seine kompaktere Morphologie erst bei höheren Temperaturen zersetzen, womit eine Abschätzung des Feststoffanteils möglich ist. Es ergaben sich für das corkFill PLA ein Feststoffanteil von ca. 25 %, das Wood PLA von ca. 33 % und für das in den **Bildern 4** und **5** gezeigte Pinie PLA von ca. 33 %. Die Kenntnis der Feststoffanteile der kommerziellen Produkte ist für eine gezielte Neuentwicklung von Polymer-Matrix-Kompositen unter Verwendung biobasierter Füllstoffe grundlegend wichtig.

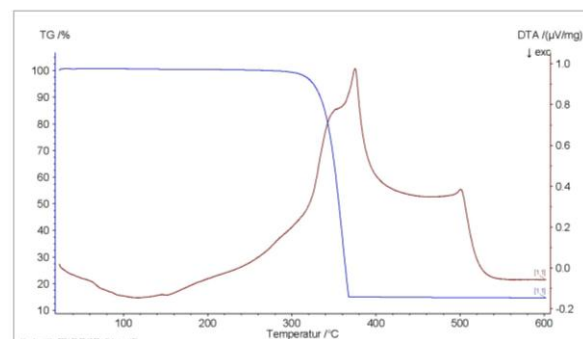


Bild 3 -TG-Messung von reinem PLA (Luft).

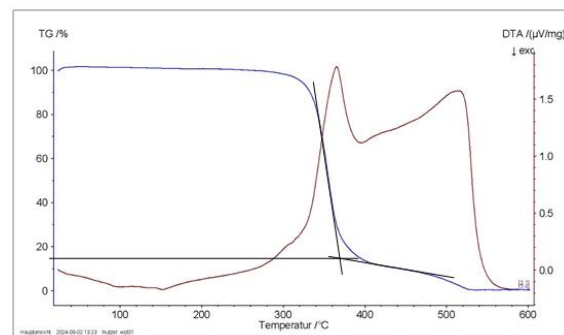


Bild 4 TG-Messung des PLA-Pinie-Komposits (Luft)

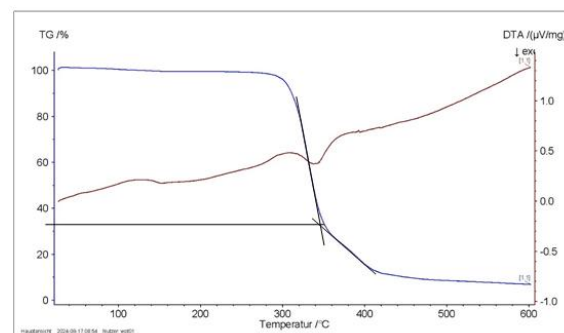


Bild 5 TG-Messung des PLA-Pinie-Komposits (Inertgas)

3.3 Mechanische Kennwerte

Die mechanischen Eigenschaften sind von der Druckstrategie abhängig, daher wurden 4 verschiedene Orientierungen der Füllrichtungen untersucht: V: vertikal (90 °); H: horizontal (0 °); X: alternierend zwischen -45 und +45 ° und +: alternierend zwischen 0 ° und 90 °. **Bild 6** zeigt sowohl für reines PLA als auch für das corkFill PLA den Einfluss der Füllrichtungen auf die mechanischen Eigenschaften. Während das reine PLA eine deutlich ausgeprägte Sprödigkeit mit einer hohen Zugfestigkeit und einer geringen Bruchdehnung aufweist, führt die Zugabe von Kork zu einer deutlichen Reduktion der Zugfestigkeit, jedoch zu einer ausgeprägten Erhöhung der Bruchdehnung. Dies bedeutet eine Änderung des Materialverhaltens von spröde zu duktil. Der höchste Festigkeitswert kann mit der vertikalen Druckrichtung (parallel zur Zugbelastung) erzielt werden, die niedrigsten mit der horizontalen Druckrichtung (senkrecht zur Zugbelastung). **Tabelle 3** zeigt den Vergleich der gemessenen Werte mit den Herstellerangaben. Die gefundenen Werte sind unter Berücksichtigung des Messfehlers sehr nahe beieinander. Die Untersuchungen zeigen, dass die Zugabe von biobasiertem Kork als Füllstoff eine deutliche Änderung der mechanischen Eigenschaften bewirkt.

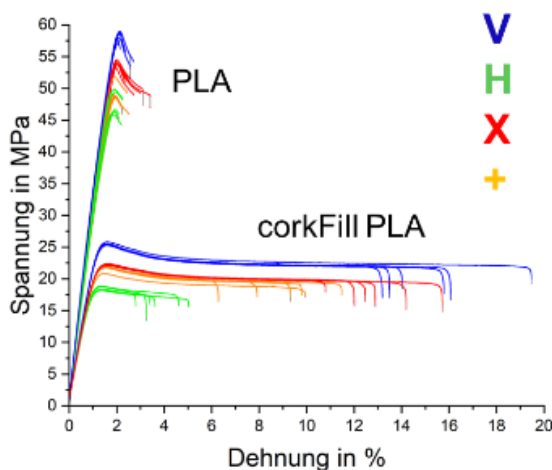


Bild 6 Spannungs-Dehnungs-Diagramm für reines PLA und corkFill PLA

Eigenschaft Material	E-Modul (MPa)	Zugfestig- keit (MPa)	Bruchdeh- nung (%)
PLA (exp.)	3427	58	2.2
PLA (Herst.)	3450	48	5.0
Kork (exp.)	2273	26	15
Kork (Herst.)	2200	30	7.5

Tabelle 3 Vergleich der gemessenen mechanischen Kennwerte (Druckrichtung V) mit Herstellerangaben

4 Zusammenfassung

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass durch Zugabe von nachhaltigen Füllstoffen zu einem Biopolymer, wie PLA, eine signifikante Veränderung der mechanischen Eigenschaften von spröde zu duktil erzielt werden kann. Dies

ermöglicht eine deutliche Erweiterung möglicher Einsatzbereiche auch z.B. in der Mikrosystemtechnik, selbst wenn die Formbeständigkeitstemperatur von PLA relativ niedrig liegt.

5 Ausblick und zukünftige Arbeiten

Zukünftige Arbeiten werden in zwei Richtungen angelegt sein: Zum einen sollen durch Zumischung von nachhaltigen organischen Füllstoffen die thermomechanischen Eigenschaften gezielt eingestellt werden. Zum anderen sollen die Untersuchungen auf Biokunststoffe wie Poly(hydroxyalkanoate) (PHA) ausgeweitet werden, welche sowohl aus nachwachsenden Rohstoffen oder organischen Abfällen hergestellt werden als auch sehr gut biologisch abbaubar sind und damit einen wertvollen Beitrag zur Vermeidung von Plastikmüll und Reduktion von CO₂-Emissionen leisten können [2]. Diese Untersuchung sollen auch den Einsatz des Materials zur Formgebung mittels (Mikro)-Spritzgießens beinhalten, erste vorläufige Ergebnisse sind erfolgversprechend (**Bild 7**). Die gezeigten mikrostrukturierten Bauteile haben ihren Ursprung im von der DFG geförderten SFB 499 [3].

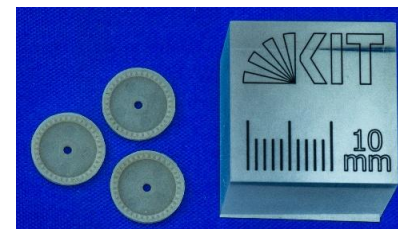
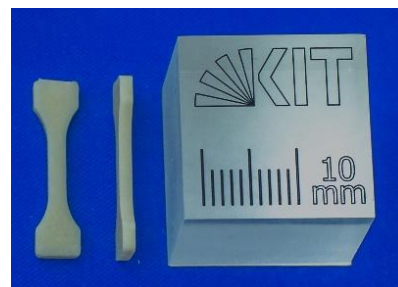


Bild 7 Spritzgegossene Mikrozugprobe (oben) und Mikrogetriebegehäuse (unten) aus einem PHA-Kunststoff

6 Literatur

- [1] https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/2022_fachbrochure_die_risiken_des_klimawandels_fur_deutschland_220218.pdf, Zugriff: 27.11.2023.
- [2] https://www.fnr.de/fileadmin/allgemein/pdf/broschueren/brosch_biokunststoffe_2020_web.pdf, Zugriff: 20.02.2025.
- [3] SFB499 Mikrouformen, Teilprojekte B01 und C01, <https://gepris.dfg.de/gepris/projekt/5484131?context=projekt&task=showDetail&id=5484131&>, Zugriff: 06.08.2025.