

FORSCHUNGSBERICHT

# Qualifizierung von funktionalen Additiven für das filamentverarbeitende 3D-Druckverfahren

3D-Mics

Patrick Limbach, Alexandra Latnikova, Johannes Rudloff, Benjamin Baudrit,  
Thomas Hochrein, Martin Bastian

## **Danksagung**

Das Vorhaben 21817 BG der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süd-deutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## **Kurzfassung**

Ziel des Forschungsvorhabens war es, den Einsatz von funktionellen partikulären Additiven (mikroverkapselt) für das additive Fertigungsverfahren Fused Layer Modeling (FLM) systematisch zu untersuchen und zu qualifizieren. Auf diese Weise sollen neue Anwendungsmöglichkeiten generiert, die Eigenschaften von additiv gefertigten Bauteilen verbessert und somit neue Optionen für einen Marktzugang eröffnet werden.

Die Vorgehensweise zur umfassenden Erweiterung des Materialspektrums für das FLM-Verfahren basiert auf der Mikroverkapselung von Funktionsadditiven und deren Integration in die Filamente. Neben grundlegenden Informationen zur Einsatzfähigkeit mikroverkapselter Funktionsadditive in Filamenten und additiv gefertigten Bauteilen lag der Fokus der Untersuchungen insbesondere auf smarten Additiven, die durch die Mikroverkapselung von funktionalen Flüssigkeiten entstehen („Pseudo-Feststoffe“). In Phase 1 der Untersuchungen wurden grundsätzliche Informationen zum Einsatz mikroverkapselter Funktionsadditive im FLM-Verfahren generiert. Um ggf. auftretende Wechselwirkungen mit dem Kernmaterial auszuschließen, wurden in der ersten Projektphase (inerte) Modellpartikel mit definierter Größe und Oberflächeneigenschaften unverkapselt eingesetzt. In Phase 2 wurden schließlich 2 Funktionsadditive ausgewählt, verkapselt, aufbereitet und per FLM verdruckt:

- Mit Öl gefüllte Mikrokapseln zur Herstellung von selbst-schmierenden Kompositen
- Mit Induktion-aktivierbaren Partikeln gefüllte Mikrokapseln zur Verminderung der Anisotropie

Für beide Systeme konnte die grundsätzliche Herstellbarkeit der Kapseln, deren Verarbeitbarkeit und das Druckverhalten der mit Mikrokapseln versetzten Kunststoffe nachgewiesen werden. Anschließende anwendungsrelevante Prüfungen der Probekörper auf ihre jeweilige Funktionalität zeigten eine deutliche Verbesserung der tribologischen Eigenschaften (mit den Öl-gefüllten Mikrokapseln) bzw. eine geringfügige Verbesserung der Mechanik (mit den Induktion-aktivierbaren Mikrokapseln).

## **Abstract**

The aim of the research project was to systematically examine and qualify the use of functional particulate additives (microencapsulated) for the Fused Layer Modeling (FLM). This should generate new application possibilities, improve the properties of 3D printed parts and thus open up new options for market access.

The procedure for the comprehensive expansion of the material spectrum for the FLM process is based on the microencapsulation of functional additives and their integration into the filaments. In addition to basic information on the usability of microencapsulated functional additives in filaments and 3D printed parts, the investigations focused in particular on smart additives that are produced by the microencapsulation of functional liquids ("pseudo-solids"). In phase 1 of the investigations, basic information on the use of micro-encapsulated functional additives in the FLM process was generated. In order to avoid possible interactions with the core material, (inert) model particles with a defined size and surface properties were used without encapsulation in the first project phase. Finally, in phase 2, two functional additives were selected, encapsulated, processed and printed using FLM:

- Microcapsules filled with oil for the production of self-lubricating composites
- Microcapsules filled with induction-activatable particles to reduce anisotropy

For both systems, the general manufacturability of the capsules, their processability and the printing behavior of the microcapsule-filled plastics were demonstrated. Subsequent application-relevant tests of the test specimens for their respective functionality showed a significant improvement in the tribological properties (with the oil-filled microcapsules) and a slight improvement in the mechanical properties (with the induction-activated microcapsules).

## Inhalt

|                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Projektsteckbrief .....</b>                                                       | <b>6</b>  |
| <b>1 Einleitung .....</b>                                                            | <b>8</b>  |
| 1.1 Anlass für Forschungsvorhaben .....                                              | 8         |
| 1.2 Problemstellung.....                                                             | 8         |
| 1.3 Zielsetzung .....                                                                | 9         |
| <b>2 Stand der Technik .....</b>                                                     | <b>10</b> |
| 2.1 FLM-Verfahren.....                                                               | 10        |
| 2.1.1 Grundlagen und Funktionsprinzip .....                                          | 10        |
| 2.1.2 Materialien für FLM .....                                                      | 11        |
| 2.2 Mikroverkapselung.....                                                           | 13        |
| 2.3 Anwendungsfelder eingekapselter Funktionsadditive.....                           | 14        |
| 2.3.1 Tribologie.....                                                                | 15        |
| 2.3.2 Induktion-aktivierbare Partikel .....                                          | 18        |
| <b>3 Arbeitshypothese und Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels .....</b>    | <b>21</b> |
| <b>4 Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse.....</b>                         | <b>24</b> |
| 4.1 AP1+AP2: Herstellung und Charakterisierung von Modellpartikeln .....             | 24        |
| 4.1.1 Polymerpartikel.....                                                           | 24        |
| 4.1.2 Glaskugeln .....                                                               | 29        |
| 4.2 AP3: Materialauswahl, Compoundherstellung und Charakterisierung..                | 30        |
| 4.2.1 Materialauswahl.....                                                           | 30        |
| 4.2.2 Compoundherstellung .....                                                      | 30        |
| 4.2.3 Charakterisierung.....                                                         | 36        |
| 4.3 AP4: Filamentherstellung sowie deren Charakterisierung.....                      | 42        |
| 4.3.1 PLA-/Polymerkugel-System .....                                                 | 44        |
| 4.3.2 PLA/Glaskugel-System.....                                                      | 47        |
| 4.4 AP5: 3D-Druck von mikrokapsel-gefüllten Filamenten und<br>Charakterisierung..... | 49        |

---

|              |                                                                                                                                          |           |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4.5</b>   | <b>Zusammenfassung Projektjahr 1 .....</b>                                                                                               | <b>52</b> |
| <b>4.6</b>   | <b>AP6: Herstellung und Charakterisierung von mit Funktionsflüssigkeiten gefüllten Kapseln (smarte / funktionelle Mikrokapseln).....</b> | <b>53</b> |
| <b>4.6.1</b> | <b>Mit Schmierstoff gefüllte Mikrokapseln .....</b>                                                                                      | <b>53</b> |
| <b>4.6.2</b> | <b>Mikrowellen- bzw. Induktion-aktivierbare Partikel.....</b>                                                                            | <b>57</b> |
| <b>4.7</b>   | <b>AP7: Herstellung von Filamenten gefüllt mit funktionellen Mikrokapseln .....</b>                                                      | <b>58</b> |
| <b>4.7.1</b> | <b>Materialeinsatz .....</b>                                                                                                             | <b>58</b> |
| <b>4.7.2</b> | <b>Compoundherstellung.....</b>                                                                                                          | <b>60</b> |
| <b>4.7.3</b> | <b>Filamentherstellung.....</b>                                                                                                          | <b>62</b> |
| <b>4.8</b>   | <b>AP8: 3D-Druck von Filamenten, die die funktionellen Mikrokapseln enthalten, und deren Charakterisierung .....</b>                     | <b>65</b> |
| <b>4.8.1</b> | <b>Schmierstoff-gefüllte Kapseln .....</b>                                                                                               | <b>65</b> |
| <b>4.8.2</b> | <b>Mikrowellen- bzw. Induktion-aktivierbare Kapseln.....</b>                                                                             | <b>82</b> |
| <b>5</b>     | <b>Zusammenfassung .....</b>                                                                                                             | <b>89</b> |
| <b>6</b>     | <b>Abbildungsverzeichnis .....</b>                                                                                                       | <b>91</b> |
| <b>7</b>     | <b>Tabellenverzeichnis .....</b>                                                                                                         | <b>96</b> |
| <b>8</b>     | <b>Literatur .....</b>                                                                                                                   | <b>97</b> |

## Projektsteckbrief

Um die Materialpalette im FLM zu erweitern und neue Anwendungsmöglichkeiten zu eröffnen, wurden im Rahmen des Projekts Untersuchungen durchgeführt, in denen funktionelle partikuläre Additive in eingekapselter Form in Filamente eingearbeitet und verdrückt werden sollten. Bislang sind smarte Additive nur begrenzt zugänglich für das filamentbasierte additive Fertigungsverfahren, insbesondere in Konsistenzen nicht-fester Form. Neben grundlegenden Informationen zur Einsatzfähigkeit mikroverkapselter Funktionsadditive in Filamenten und additiv gefertigten Bauteilen lag der Fokus der Untersuchungen deshalb verstärkt auf Additiven, die durch die Mikroverkapselung von funktionalen Flüssigkeiten entstehen (sog. „Pseudo-Feststoffe“). Es wurden schließlich 2 Funktionsadditive ausgewählt, verkapselt, aufbereitet und per FLM verdrückt:

- Mit Öl gefüllte Mikrokapseln zur Herstellung von selbst-schmierenden Kompositen
- Mit Induktion-aktivierbaren Partikeln gefüllte Mikrokapseln zur Verminderung der Anisotropie

Für beide Systeme konnte die grundsätzliche Herstellbarkeit der Kapseln, deren Verarbeitbarkeit und das Druckverhalten der mit Mikrokapseln versetzten Kunststoffe nachgewiesen werden. Anschließende anwendungsrelevante Prüfungen der Probekörper auf ihre jeweilige Funktionalität zeigten eine deutliche Verbesserung der tribologischen Eigenschaften (mit den Öl-gefüllten Mikrokapseln) bzw. eine geringfügige Verbesserung der Mechanik (mit den Induktion-aktivierbaren Mikrokapseln).

Die Ergebnisse bieten die Grundlage für die Einführung neuartiger funktionaler Werkstoffe für den FLM-Markt. Alle Glieder über die adressierte Prozesskette (Additiv-/Materialhersteller, Compoudeure/Extrudeure, 3D-Druck-Dienstleister) können hieran partizipieren.

AiF/IGF-Projekt *Projektnummer: 21817 BG*

*„Qualifizierung von funktionalen Additiven für den filamentverarbeitenden 3D-Druck“*

*Dauer: 01.06.2021 - 31.05.2023*

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss:

- ALBIS Distribution GmbH & Co. KG
- Apium Additive Technologies GmbH
- Brenntag GmbH
- BYK Chemie GmbH
- Follmann GmbH & Co. KG
- Formicore GmbH
- GalloPrint
- GRAFE Polymer Solutions GmbH
- Herz GmbH
- Kumovis GmbH
- Magnesia GmbH
- Malping GmbH
- NatureWorks BV
- omniTECHNIK Mikroverkapselungs GmbH
- poraComp GmbH
- Pedex GmbH
- Sigmund Lindner GmbH
- SUMTEQ GmbH
- Surflay Nanotec GmbH
- Thermo Fisher Scientific

## **1 Einleitung**

### **1.1 Anlass für Forschungsvorhaben**

Das IGF-Projekt 3D-Mics, das im Verbund SKZ und IAP durchgeführt wurde, zielte auf die Erweiterung der Materialpalette des filamentbasierten additiven Fertigungsverfahren FLM (Fused Layer Modeling) ab. Obwohl die Vielfalt der verfügbaren Materialien im Vergleich zu anderen 3D-Druck-Verfahren vergleichsweise hoch ist, sind funktional additivierte Filamente bis dato nur begrenzt verfügbar. Grund hierfür ist u. a. die fehlende verfahrenstechnische Möglichkeit, Additive unterschiedlicher Konsistenzen konventionell in Compounds bzw. Filamente einzuarbeiten. Hochfunktionelle Anwendungen sind damit immer noch unerschlossen. Die Übertragung der in anderen Bereichen bereits etablierten Technologie der Mikroverkapselung kann dahingehend Abhilfe schaffen und den KMU den Eintritt in den Bereich 3D-Druck erleichtern, wodurch die Innovationsdynamik des deutschen Mittelstandes gestärkt werden soll.

Zu diesem Zweck bündelten die Forschungseinrichtungen SKZ - KFE gGmbH Würzburg und das Fraunhofer IAP Potsdam ihre Expertisen zu dem im Folgenden beschriebenen Aufgabenbereich.

### **1.2 Problemstellung**

Beim FLM-Verfahren liegt das Ausgangsmaterial in Form eines Filaments vor. Ob ein neues Material in diesem Verfahren eingesetzt werden kann, wird somit maßgeblich von seiner Extrudierbarkeit zu einem gleichmäßigen Filament und zudem von der Verarbeitbarkeit im 3D-Druckprozess bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass nicht alle Additive, die für eine klassische Polymerverarbeitung entwickelt wurden, problemlos im FLM-Verfahren eingesetzt werden können. Häufig auftretende Probleme bei der Verarbeitung von Compounds mittels 3D-Druck sind die Agglomeration von Additiven in der Polymer-schmelze und die damit verbundene Verstopfung von Druckdüsen sowie eine nicht ausreichende Adhäsion auf dem Druckbett bzw. zwischen den einzelnen gedruckten Schichten des (additivierten) Filaments. Das bedeutet, dass Polymeradditive für die additive Fertigung ein besonderes Eigenschaftsprofil aufweisen müssen, um deren sinnvollen Einsatz zu gewährleisten.

Durch die im Projekt angedachte Mikroverkapselung (d. h. die Umhüllung von funktionellen Additiven mit einer dünnen funktionellen Polymerwand) können sowohl die Größe der Additivteilchen als auch deren thermische Stabilität und Oberflächeneigenschaften maßgeschneidert werden. Die Mikroverkapselung bietet folglich eine hervorragende Möglichkeit, die Eigenschaftsprofile von Additiven so zu modifizieren, dass sie problemlos im 3D-Druck eingesetzt werden können. Leider finden sich zur Umsetzbarkeit dieser Hypothese in der Fachliteratur nur sehr wenige Informationen. Um diese Lücke zu schließen, sollte die Verarbeitbarkeit und der Einsatz von Mikrokapseln im FLM in diesem Verbundvorhaben untersucht werden.

Die im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Untersuchungen sind für Unternehmen entlang der gesamten Wertschöpfungskette von Nutzen. Es ist zu erwarten, dass auf Basis

der Ergebnisse neue Geschäftsfelder entstehen und bestehende Geschäftsfelder erweitern, wie die oben aufgeführten potenziellen Anwendungen zeigen.

### **1.3 Zielsetzung**

Ziel des Forschungsvorhabens war es, den Einsatz von funktionellen partikulären Additiven für das FLM-Verfahren systematisch zu untersuchen und zu qualifizieren. Neben grundlegenden Informationen zur Einsatzfähigkeit mikroverkapselter Funktionsadditive in Filamenten und additiv gefertigten Bauteilen liegt der Fokus der Untersuchungen insbesondere auf smarten Additiven, die durch die Mikroverkapselung von funktionalen Flüssigkeiten entstehen (sog. Pseudo-Feststoffe). Somit kann das Produktportfolio an FLM-gefertigten Bauteilen durch smarte Additive weitgehend revolutioniert werden. Auf diese Weise sollen neue Anwendungsmöglichkeiten generiert, die Eigenschaften von additiv gefertigten Bauteilen verbessert und somit neue Optionen für einen Marktzugang eröffnet werden.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 FLM-Verfahren

Mit einem Marktanteil von über 19 % ist das filamentbasierte additive Fertigungsverfahren Fused Layer Modelling (FLM) (auch als Fused Filament Fabrication FFF oder Fused Deposition Modeling™ FDM® bekannt) derzeit das vorherrschende Verfahren im Bereich der additiven Fertigung. Das auf dem Extrudieren von Kunststoffen beruhende Verfahren überzeugt zunächst durch eine einfache Handhabung und eine preisgünstige Anlagentechnik. Folglich findet das FLM-Verfahren nicht nur im privaten Sektor (Spielzeuge, Dekorations- und Werkzeugteile) zunehmend Einsatz, sondern auch in vielfältigen Industriebereichen, wie Medizintechnik, Ersatzteilgeschäft, Automobil-, Maschinen- und Flugzeugbau. [1]

#### 2.1.1 Grundlagen und Funktionsprinzip

Beim FLM-Verfahren liegt das Ausgangsmaterial in Form von Kunststoffdrähten, sog. Filamenten, mit einem Durchmesser von 1,75 mm bzw. 2,85 mm vor. Die Herstellung dieser endlosen, runden Filamente mit Abweichungen von maximal  $\pm 0,05$  mm erfolgt im Prozess der Filamentextrusion. Hierbei sind Durchsätze von 45 m/min üblich, bis zu 180 m/min können erreicht werden [2]. Wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt, wird das Kunststoffgranulat bei der Filamentextrusion zuerst über einen Einfülltrichter der Extruderschnecke zugeführt, im beheizten Zylinder gefördert und plastifiziert. Die Schmelze wird anschließend unter Druck aus der runden Öffnung einer beheizten Düse in Filamentform kontinuierlich extrudiert. Für eine pulsationsfreie Extrusion werden ggf. Schmelzepumpen eingesetzt [3]. Das Filament wird mittels eines Bandabzugs auf den Zieldurchmesser gezogen und durch eine Kühlstrecke (Kombination aus beheiztem Wasserbad, Kühlwasserbad, Luftstrecke, ggf. Vakuumkalibriereinrichtung) geführt, wo das Material unter definierten Bedingungen abkühlt bzw. erstarrt und Durchmesser sowie Form beibehalten werden [3]. Zuletzt wird das Filament mittels einer Wickelmaschine auf Spulen aufgewickelt. Ein Verlegerarm garantiert ein sauberes Aufwickeln des Filaments ohne Überkreuzungen.

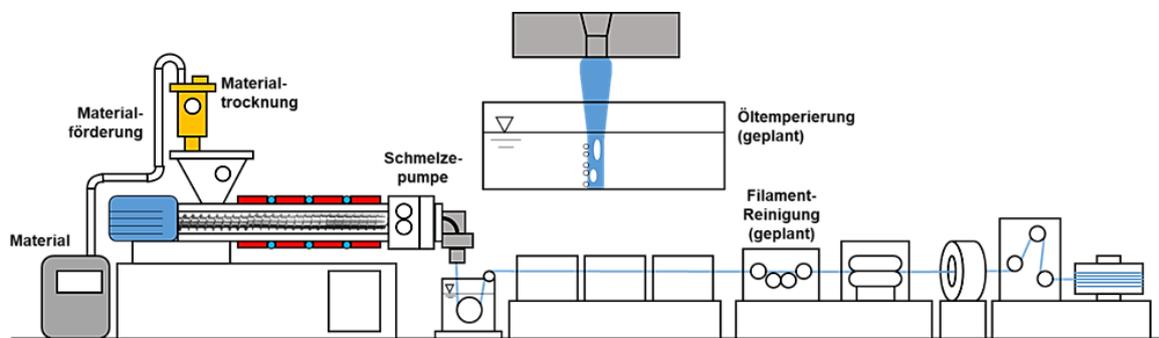


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Filamentextrusionsanlage

Im Anschluss an die Filamentextrusion erfolgt die schichtweise Bauteilherstellung im FLM-Drucker durch Einzug und Aufschmelzen in der Druckerdüse sowie anschließendem Ablegen des Schmelzestrangs auf der Bauplattform (vgl. Abbildung 2).

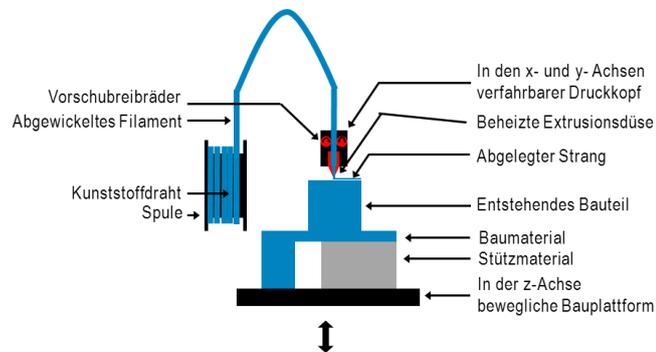


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines FLM-Druckvorgangs

## 2.1.2 Materialien für FLM

Durch die Weiterentwicklung der Filamentdrucker hinsichtlich Prozessstabilität und erreichbarer Bauteilqualität haben sich für diese Technologie neue Anwendungsfelder eröffnet und die Nachfrage nach anspruchsvolleren Materialien steigt zunehmend. Die Materialvielfalt wird daher kontinuierlich erweitert.

### 2.1.2.1 Kommerziell verfügbare Materialien

Neben den amorphen Kunststoffen wie ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer), ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylester), PC (Polycarbonat), PC/ABS, PPSU (Polyphenylsulfon) und PEI (Polyetherimid), welche sich aufgrund ihrer niedrigen Neigung zur Schwindung grundsätzlich besser eignen, werden nun auch teilkristalline Kunststoffe wie PLA (Polylactid), PET (Polyethylenterephthalat), PA (Polyamid), PP (Polypropylen) und PEEK (Polyetheretherketon) angeboten. Der Druck von teilkristallinen Materialien gestaltet sich jedoch meist schwierig und bedarf eines umfassenden Prozess-Know-hows, einer guten Druckerausstattung und Kenntnissen über das Material, was es für ein positives Druckergebnis zu vereinen gilt.

Kommerziell werden oftmals reine Polymere ohne funktionale Additive vertrieben, die jedoch aufgrund verminderter mechanischer Eigenschaften oder einer begrenzten chemischen sowie thermischen Beständigkeit durch ihre Eigenschaften limitiert sind [4–6].

### 2.1.2.2 Funktionsadditive in der filamentverarbeitenden additiven Fertigung

Eine Analyse der **akademischen Literatur** zeigt, dass die Zugabe von verschiedenartigen Additiven bereits punktuell untersucht wurde. Eine Additivierung mit anorganischen und organischen Mikropartikeln bzw. Fasern kann zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beitragen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Adhäsion zwischen den einzelnen Filamentschichten durch die Partikelzugabe nicht beeinträchtigt wird. So wurde beispielsweise festgestellt, dass die Zugabe von Carbonfasern in ABS zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften von 3D-gedruckten Teilen führt [7],

obwohl bekannt ist, dass eine Additivierung mit Carbonfasern normalerweise positive Verstärkungseffekte hat. Grund dafür war die schlechte Adhäsion zwischen den Filamentschichten. In anderen Publikationen wird darauf verwiesen, dass sich eine Adhäsion zwischen den gedruckten Schichten generell mit wachsendem Anteil an Partikeln verschlechtert und die Rauigkeit der Filamente verstärkt wird. [8–12]

Neben der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften können Füllstoffe in partikulärer Form auch weitere positive Effekte in 3D-gedruckten Geometrien generieren. So kann ein Verziehen von Polymeren (Warping), wie es beispielsweise beim Druck von PP sehr häufig auftritt, durch Zugabe von anorganischen Füllstoffen in Kombination mit organischen Molekülen deutlich reduziert werden [13]. Auch eine Funktionsintegration in die 3D-gedruckten Teile durch Zugabe von funktionellen Additiven wurde für verschiedene Materialien bereits beschrieben. ABS, PLA und PS werden nach Zusatz von Kupferpartikeln mit hohem Füllgrad (85%) in der Polymermatrix elektrisch leitend [14]. Eine Möglichkeit zur Herstellung von additiv gefertigter Elektronik wurde basierend auf der Integration von mit flüssigem Metall gefüllten Mikrokapseln in die 3D-gedruckten Teile realisiert [15]. Auch das Einbringen von Additiven zur Einstellung bestimmter optischer Eigenschaften der Komposite war bereits Gegenstand von Untersuchungen [16].

Die generelle Möglichkeit, Funktionsadditive in Partikelform im FLM-Verfahren einzusetzen, ist ebenfalls Gegenstand von **Patentanmeldungen**.

In [WO16164566A1](#) werden mikroverkapselte Substanzen (z. B. Wachstumsfaktoren, BMPs) in ein(e) biokompatible(s) Matrix/Gerüst (z. B. aus PCL) eingearbeitet, um eine gezielte Freigabe von verkapselten Substanzen im Körper zur gewährleisten. Als Kapselwandmaterial wird ein Polylactid-Typ genutzt, der einen höheren Schmelzpunkt als das Matrixpolymer aufweist. Die Kapseln werden mittels Extrusion in das Filament integriert, das gefüllte Filament anschließend 3D-gedruckt. [17]

[KR101350993](#) beschreibt eine Herstellungsmethode von 3D-Druck-Filamenten auf der Basis von PLA, additiviert mit Mikrokapseln. Die Mikrokapseln (Kapselwand Melaminharz) haben eine Größe von 5 bis 10  $\mu\text{m}$  und können Aromaöl, thermo- oder photochrome Pigmente als Kernmaterial enthalten. Es wird zunächst per Compoundierung ein Masterbatch gefertigt, der aus den Mikrokapseln (60-70 %) und PLA mit niedrigem Schmelzpunkt zusammengesetzt ist. Die Filamente werden anschließend basierend auf dem funktionellen Masterbatch (30-50 %) und PLA mit höherem Schmelzpunkt bei 170-190 °C hergestellt. [17]

Weitere Patente (z. B. US2015231825A1 [18], US2015320158 [19]) beschreiben den Einsatz der Mikrokapselungstechnologie im Zusammenhang mit anderen 3D-Druckverfahren, die im aktuellen Projektantrag nicht zum Einsatz kommen.

Zusammengefasst bleibt festzuhalten, dass in relevanten wissenschaftlichen und Patentschriften der Einsatz von Mikrokapseln in additiven Fertigungsverfahren jeweils für spezielle Anwendungen beschrieben wird. Systematische Untersuchungen hinsichtlich der Potenziale und Grenzen von Mikrokapseln im FLM-Verfahren zur Erweiterung des Materialspektrums für Filamente wurden bisher in keiner Weise durchgeführt.

## 2.2 Mikroverkapselung

Mikroverkapselung ist eine etablierte Technologie zur Umhüllung von Flüssigkeiten oder Feststoffen mit einer dünnen Wand. Die Kapselwand kann sowohl aus organischen als auch aus anorganischen Materialien mit filmbildenden Eigenschaften oder deren Kombination (Hybride) bestehen. Die Verkapselung basiert auf chemischen, physikochemischen und/oder physikalischen Prozessen/Mechanismen. Je nach Prozess und eingesetztem Wandmaterial kann eine sehr unterschiedliche Morphologie resultieren (vgl. Abbildung 3). Die Größe der Mikrokapseln ist vom sub- $\mu\text{m}$ - bis in den mm-Bereich einstellbar. Die wichtigsten und in diesem Vorhaben bevorzugten Prozesse sind *In-situ* Polymerisation (Melaminharz, MF), Grenzflächenpolymerisation (Polyurethan, PU) und Komplexcoacervation (Gelatine/Gummi Arabicum, Gel/GA), vgl.

Abbildung 3 und Abbildung 4. Es handelt sich in allen Fällen um Heterophasenprozesse.

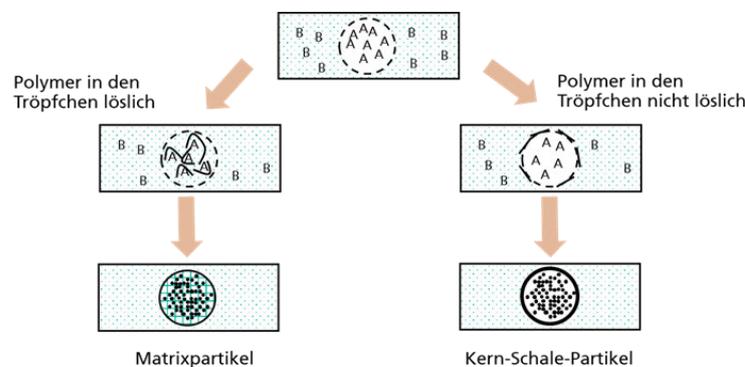


Abbildung 3: Grenzflächenpolymerisation (Kapselwand Polyurethan / „A“ Isocyanat, gelöst in der organischen Phase = zu verkapselndes Material, Kapselkern / „B“ Amin oder Alkohol in der wässrigen kontinuierlichen Phase)

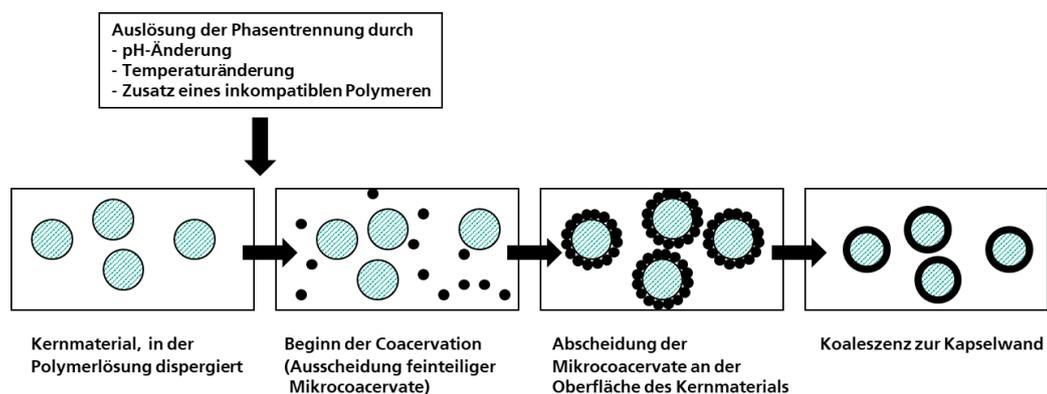


Abbildung 4: Prinzip Komplexcoacervation (Gelatine/Gummi Arabicum) und in situ Polymerisation (Melaminharz - ausgehend von einem wasserlöslichen Melaminharz-Vorpolymer)

Für eine optimale Funktionalität ist die Wahl eines passenden Kapselwandmaterials essenziell. In Abhängigkeit des Kernmaterials, des Matrixmaterials, den Anforderungen an die Kapseln und dem gewählten Herstellungsverfahren kann zwischen verschiedenen

Ausgangsmaterialien, wie zum Beispiel pflanzlichen Polysacchariden oder synthetischen Polymeren gewählt werden [20, 21]. Zudem bestimmt die Kapselwand auch den Freisetzungsmechanismus des Füllstoffs. Je nach Struktur und Material kann der Füllstoff entweder aus der Kapsel diffundieren oder durch den Bruch bzw. die Zersetzung der Kapsel freigesetzt werden. Bruch und Zersetzung der Kapsel müssen durch einen mechanischen, chemischen oder thermischen Trigger initiiert werden [21, 22].

Die Verkapselung von Funktionsadditiven kann aus vielen Gründen erforderlich sein [20, 21, 23]. Durch die Abkapselung von umgebenden Medien kann das Kernmaterial vor möglichen Umgebungseinflüssen, wie Temperatur, Strahlung oder der Atmosphäre geschützt werden. Degradation oder chemische Reaktionen infolge dieser Einflüsse fallen daher aus. Des Weiteren kann die Handhabung von toxischen, flüssigen oder gasförmigen Zuschlagstoffen durch die Verkapselung erleichtert oder erst ermöglicht werden. Besonders bei flüssigen Stoffen kann durch die Kapsel das Verdampfen oder Auslaufen aus der Wirkstelle verhindert werden. Außerdem kann durch die Verkapselung eine kontrollierte Freisetzung (on demand) des Zuschlagstoffs ermöglicht werden. Je nach Anwendungsgebiet kann die Kapselwand so angepasst werden, dass der Release des Wirkstoffs nur durch spezifische Trigger initiiert wird [21, 23, 24]. Neben den bisher genannten Aspekten ist auch die Optimierung der chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften des Gesamtsystems ein Grund für eine Verkapselung. Zudem können die Gebrauchseigenschaften des Additivs verbessert und die Aufbereitung sowie Verarbeitbarkeit, bspw. mit einem Extruder, optimiert werden [20, 21, 23].

### **2.3 Anwendungsfelder eingekapselter Funktionsadditive**

Hauptanwendungsgebiet von verkapselten Funktionsadditiven ist die Medizintechnik. Die Verkapselung von Wirkstoffen und Medikamenten ermöglicht den Schutz vor Degradation und eine gezielte Freisetzung am Wirkort [25]. Ein Beispiel ist die Verkapselung von Impfstoffen, die ihren Wirkstoff nach einer vorgegebenen Zeit durch die Zersetzung der Mikrokapseln freisetzen und somit die Boosterimpfung ersetzen [26]. Darüber hinaus ist auch eine Verkapselung von Insulin und eine damit verbundene kontinuierliche Freisetzung im Körper, die eine tägliche Insulin-Injektionen ersetzen könnte, denkbar [27]. Ein weiteres großes Anwendungsgebiet von Mikroverkapselungen ist die Lebensmittelindustrie. Die Verkapselung erzielt hier eine Verlängerung der Haltbarkeit und eine Erhöhung der Stabilität durch den Schutz vor Feuchtigkeit, Bakterien und anderen Umwelteinflüssen [28]. Zudem können durch die Verkapselung eines Lebensmittels gezielte Eigenschaftsveränderungen hervorgerufen werden, die eine breitere Anwendung ermöglichen. So kann beispielsweise das Löslichkeits- oder Mischbarkeitsverhalten verändert werden [20].

Im Kunststoffbereich werden Mikrokapseln hauptsächlich genutzt, um Funktionsadditive einzukapseln und dadurch eine bessere Handhabung und eine erhöhte Wirksamkeit des Funktionsadditivs zu realisieren. Die Einarbeitung der Mikrokapseln in eine Polymermatrix führt zu einer Verbesserung der bestehenden oder zur Einbringung neuer Materialeigenschaften. Die Herstellung von Bauteilen mit eingearbeiteten verkapselten Funktionsadditiven ist für konventionelle Fertigungsverfahren, wie das Spritzgießen, bereits

grundlegend erforscht. Im Bereich der Additiven Fertigung gibt es jedoch nur wenige Publikationen, die sich mit Mikrokapseln im FLM-Prozess beschäftigen. *Aumnate et al.* beschäftigten sich mit der Einarbeitung von PLA-Kapseln gefüllt mit Graphen, um die rheologischen Eigenschaften von Polypropylen zu verbessern. Zusätzlich konnten durch die Modifizierung mit den Kapseln die mechanischen Eigenschaften verbessert und der Verzug, sowie die Delamination im Bauteil verringert werden [29]. Eine weitere Veröffentlichung beschreibt den Druck von selbstheilenden Polystyrol-Kompositen. Die selbstheilenden Eigenschaften werden durch lösungsmittelgefüllte Mikrokapseln erreicht, die eine Regeneration des Materials infolge der Freisetzung des Füllstoffs hervorrufen. Die Kapseln wurden hier jedoch nicht direkt im Filamentextrusionsprozess eingearbeitet, sondern im Anschluss über ein Bad an der Oberfläche adsorbiert [30].

Der Einsatz von verkapselten Funktionsadditiven in FLM bietet noch genügend Raum für weitere Forschungen und ist eine vielversprechende Möglichkeit, verbesserte funktionale Bauteile per FLM herzustellen. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden folgende Funktionsadditive untersucht:

- Der Einsatz von mit **Schmieröl gefüllten Kapseln** zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften und
- Der Einsatz von mit **magnetischen, Induktion-aktivierbaren Partikeln gefüllten Kapseln** zur Verbesserung der Schichthaftung durch eine elektromagnetische Nachbehandlung

Im Folgenden werden die beiden Systeme näher erläutert.

### 2.3.1 Tribologie

Die Wissenschaft der Tribologie befasst sich mit der Untersuchung von Reibung, Verschleiß und Schmierung von Systemen, bestehend aus mindestens zwei Wirkflächen in Relativbewegung. In einem tribologischen Kontakt treten aufgrund von räumlicher Nähe der Kontaktpartner chemische und physikalische Wechselwirkungen auf, die der Einleitung oder Aufrechterhaltung einer Relativbewegung entgegenwirken. Dies führt zu einer Energiedissipation von mechanischer Energie in andere Energieformen. Dabei können thermische oder chemische Prozesse, sowie verschiedenste Umwandlungen oder Formänderungen stattfinden [31]. Aufgrund der Oberflächenrauigkeit der Kontaktpartner treten die Oberflächen eines tribologischen Systems nur an diskreten Stellen in Berührung. Diese Berührungspunkte werden als Mikrokontakte bezeichnet. Die Summe der Mikrokontakte definiert die wahre Kontaktfläche des tribologischen Systems.

#### 2.3.1.1 Tribologie von Kunststoffen

Die Tribologie von Kunststoffen unterscheidet sich aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Polymeren von der Tribologie der Metalle und der Keramiken. Polymere sind viskoelastisch und verändern ihre Eigenschaften in Abhängigkeit der Zeit, der Temperatur und der Krafteinwirkung. So verändern sich die Stoffkennwerte auch bei einer tribologischen Beanspruchung, weshalb eine Vorhersage des Verhaltens von Polymeren in tribologischen Kontakten sehr komplex ist. Besonders relevant ist dabei die freiwerdende Reibungswärme. Diese erhöht die Kettenmobilität und lässt den Kunststoff erweichen, wodurch die Reibung verringert, aber der Verschleiß erhöht wird. Neben

der Viskoelastizität spielt auch die Oberflächenspannung der Polymere eine entscheidende Rolle bezüglich der tribologischen Eigenschaften. Es wird beschrieben, dass eine verringerte Oberflächenspannung die tribologischen Eigenschaften eines Polymers verbessert. Die Oberflächenspannung ist u. a. abhängig von der Temperatur [31–33]. Auch die chemische Struktur der Polymere beeinflusst die tribologischen Eigenschaften. Polare Oberflächen bilden starke nicht-kovalente Wechselwirkungen mit dem Gegenkörper aus, wodurch sich die Adhäsion und damit die Reibung erhöht. Bei unpolaren Polymeren bilden sich zwar ebenfalls nicht-kovalente Wechselwirkungen aus, diese sind jedoch betragsmäßig deutlich schwächer [34–36].

### 2.3.1.2 Schmierung

Die Schmierung eines tribologischen Kontakts ist der gezielte Einsatz eines Zwischenmediums, um die Festkörperoberflächen voneinander zu trennen und die Reibung sowie den Verschleiß im tribologischen System zu verringern. Die Zwischenmedien sind dabei die sogenannten Schmierstoffe, die neben der Verringerung von Reibung und Verschleiß auch eine bessere Ableitung der durch die Beanspruchung freiwerdenden Wärme gewährleisten sollten. Je nach Beanspruchungskollektiv und externen Bedingungen werden Schmierstoffe unterschiedlicher Eigenschaften eingesetzt. Differenziert wird dabei zwischen Schmierölen, Schmierfetten und Festschmierstoffen [31, 34]. Da im Rahmen dieser Arbeit mit Schmierölen gearbeitet wird, wird im Folgenden ausschließlich die Schmierung mit Flüssigkeiten genauer beschrieben.

Bei der Schmierung mit flüssigen Schmierstoffen bildet sich aufgrund des Beanspruchungskollektivs aus Normallast und Geschwindigkeit ein Schmierfilm zwischen den beiden Berührungsflächen aus. Dieser Schmierfilm trennt die Kontaktflächen und verringert so die Reibung und den Verschleiß. Je nach Geschwindigkeit, Normallast, Viskosität des Schmiermittels, Oberflächenrauigkeit und Anordnung der Kontaktpartner werden verschiedene Schmierzustände durchlaufen. Die Zustände orientieren sich dabei an den Reibungszuständen. Reiben die Festkörper in einem tribologischen System direkt aufeinander, wird der passende Schmierzustand als Grenzschmierung bezeichnet. Sind die beiden Oberflächen vollständig voneinander getrennt wird das Reibungsverhalten durch die Flüssigkeitsreibung bestimmt. Der passende Schmierzustand wird als Flüssigkeitsschmierung bezeichnet (vgl. Abbildung 5). Zwischen diesen beiden Schmierzuständen gibt es verschiedene Abstufungen, die unter dem Begriff der Mischschmierung zusammengefasst werden können [31, 34].

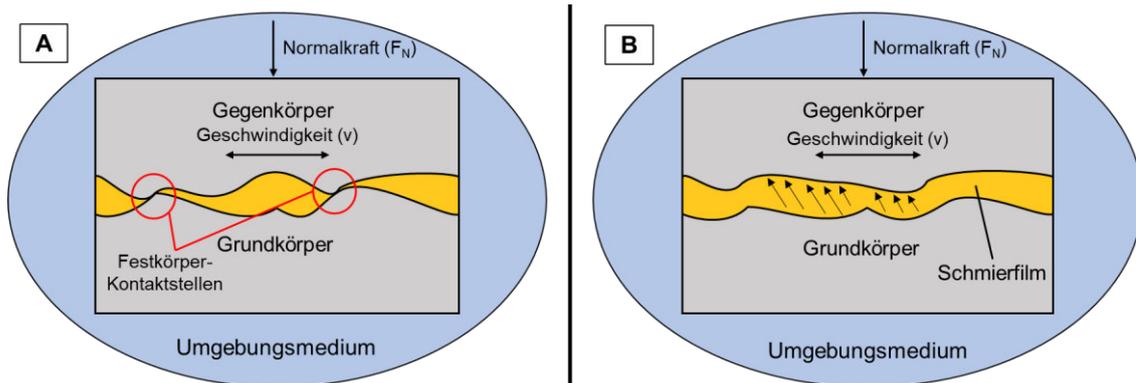


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Schmierzustände: (A) Grenzschnierung: Festkörper reiben direkt aufeinander. (B) Flüssigkeitsschnierung: Festkörperoberflächen werden durch einen Schmierfilm voneinander getrennt.

Um eine effektive Schmierung durch ein Schmieröl zu bewirken ist die Viskosität des Schmiermittels essenziell. Sie ist das Maß für die innere Reibung, die den Energieverlust und den Wirkungsgrad eines tribologischen Systems angibt. Die Viskosität des Schmiermittels ist dabei von mehreren Parametern, wie beispielsweise der Temperatur, dem Druck, der Scherrate und der chemischen Struktur abhängig.

Der Einsatz von Schmierölen als Schmiermittel in einem tribologischen Kontakt hat in gewissen Anwendungsbereichen jedoch seine Grenzen. Die externe Zugabe des Öls auf die Kontaktfläche kann beispielsweise zum Auslaufen des Öls aus dem System und dem Verlust der Schmierwirkung führen. Außerdem muss das Schmiermittel in regelmäßigen Wartungen erneuert werden, um die Wirkung aufrechtzuerhalten. Auch die Handhabung spezifischer Öle ist oftmals nicht einfach, da mögliche chemische Reaktionen oder Verunreinigungen die Wirkung des Schmiermittels verringern könnten [37].

### 2.3.1.3 Kapselbasierende Schmierstoffe

Um die angesprochenen Probleme von Schmierölen zu umgehen, wird zunehmend an der Entwicklung von schmierstoffgefüllten Mikrokapseln gearbeitet. Die Verkapselung des Schmieröls ermöglicht eine einfachere Handhabung des flüssigen Öls und gewährleistet den Schutz des Schmierstoffs vor Einflussfaktoren aus der Umwelt. Durch eine mechanische Krafteinwirkung, einen thermischen oder einen chemischen Trigger, kann die Kapselwand gebrochen bzw. zersetzt werden und das Schmieröl wird freigesetzt (vgl. Abbildung 6)

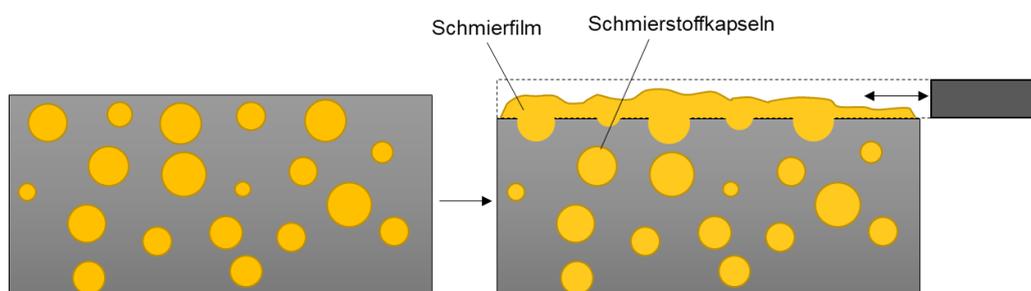


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Wirkung von eingearbeiteten Schmierstoffkapseln bei einer tribologischen Beanspruchung (nach [38]).

Abhängig vom Beanspruchungskollektiv, den eingesetzten Materialien und der Umgebung kann der Freisetzungsmechanismus speziell an die jeweilige Anwendung angepasst werden. Durch die Einarbeitung der Schmierstoffkapseln verringert sich die Reibung und der Verschleiß im System. Die Schmierwirkung kann durch die Füllmenge der Mikrokapseln und den Schmierstoffkapselanteil angepasst werden. Eine höhere Füllmenge und ein größerer Anteil an Mikrokapseln kann mehr Schmieröl freisetzen und führt zu einer geringeren Reibung und einem geringeren Verschleiß. Aufgrund der autonomen Freisetzung des Schmiermittels werden schmierstoffkapselgefüllte Bauteile auch als selbstschmierend bezeichnet [37, 39]. Neben der Verringerung von Reibung und Verschleiß, zeigen selbstschmierende Bauteile im Vergleich zu extern geschmierten Bauteilen eine höhere Lebensdauer. Das Schmieröl wird nur dann freigesetzt, wenn ein externer Stimulus die Kapsel bricht oder zersetzt. Zudem entfallen häufige kostenintensive Wartungen, die der Auffrischung des Schmiermittelhaushalts dienen [37, 40, 41].

Wichtig für die Einarbeitung von Schmierstoffkapseln in ein Bauteil ist dabei die Kompatibilität zwischen Schmieröl und Wandmaterial sowie die Kompatibilität zwischen Wandmaterial und Matrix. Das Schmieröl muss auf die jeweilige Anwendung und das jeweilige Matrixmaterial abgestimmt sein, sodass es einerseits seine Wirksamkeit unter den Prozessbedingungen beibehält und andererseits keine ungewollte chemische Reaktion mit der Matrix oder einem Kontaktpartner eingeht. Außerdem verringert eine schwache Anbindung zwischen Matrix und Kapselwand die mechanischen Eigenschaften des Polymerkomposits. Besonders das Elastizitätsmodul, die Festigkeit und die Bruchdehnung werden durch eine schwache Anbindung der Kapseln an die Matrix verringert [39, 41]. Zudem ist es denkbar, dass durch eine schwache Anbindung zwischen Kapsel und Matrix der Freisetzungsmechanismus nicht optimal ablaufen und demnach kein Schmiermittel freigesetzt werden kann. Ein grundlegendes Verständnis der eingesetzten Materialien und deren Interaktion untereinander ist daher für die Herstellung und Anwendung von Schmierölkapseln in der Praxis relevant [39–41].

Anhand der aufgeführten Aspekte wird deutlich, dass die Forschung und Entwicklung mikroverkapselter Schmierstoffe und die Anwendung der Schmierstoffkapseln in selbstschmierenden Bauteilen einen deutlichen ökologischen und ökonomischen Fortschritt erzielen kann. Für die konventionellen Kunststoff-Aufbereitungs- und -Verarbeitungsverfahren wie Compoundieren und Spritzgießen wurde die erfolgreiche Einarbeitung und Wirksamkeit von Schmierstoffkapseln bereits beschrieben [38]. Nun galt es die Verarbeitung von Schmierstoffkapseln und Polymermatrix sowie die Eigenschaften der gefertigten Bauteile auch für FLM zu untersuchen.

### **2.3.2 Induktion-aktivierbare Partikel**

Neben Schmierstoffen als verkapselte Funktionsadditive wurden im Rahmen dieses Projekts auch verkapselte, magnetische Partikel in Kunststoffe eingearbeitet und anschließend mit FLM verdrückt. Mithilfe von Induktion, konkret einer Mikrowelle, sollten diese magnetischen Partikel in einem Nachbehandlungsschritt aktiviert werden und Wärme freisetzen. Ziel dieser Modifizierung war es, die Haftung zwischen den einzelnen Schichten zu erhöhen.

Durch die elektromagnetische Strahlung der Mikrowelle werden die magnetischen Dipole der Partikel angeregt. Sie rotieren infolgedessen um die Rotationsachse und führen eine sogenannte Präzessionsbewegung, die Larmorpräzession, aus. Die angeregten Partikel relaxieren unter Umkehrung des Drehimpuls in den Grundzustand und setzen ihre überschüssige Energie als Phononen frei. Dies wiederum führt zu einem Temperaturanstieg innerhalb der Partikel [42–44]. Dieser Effekt wird als ferromagnetische Resonanz bezeichnet. In vorangegangenen Untersuchungen wurde die ferromagnetische Resonanz unter anderem dazu genutzt, unpolare Lösungsmittel durch die Mikrowelle aufheizen zu können und damit den Einsatz elektromagnetischer Strahlung als Heizelement in der chemischen Verarbeitung zu etablieren. Dazu wurden feine Kolloide von magnetischen Partikeln in den Medien dispergiert. Die magnetischen Kolloide absorbieren die elektromagnetische Strahlung und geben die Energie in Form von Wärme an das umliegende Medium ab [43].

Wichtig für die technische Anwendung der ferromagnetischen Resonanz sind dabei die Größe und der Volumenanteil der magnetischen Partikel. Je kleiner die Partikel, umso schneller wird die Wärme in die umliegenden Medien weitergeleitet. Dies verhindert einen starken Temperaturgradienten und beschleunigt die Verteilung der Wärme. Für den Volumenanteil wurde in vorangegangenen Untersuchungen festgestellt, dass schon bei einem Füllgrad von 1 % eine ferromagnetische Resonanz und demnach eine Aufheizung der umliegenden Medien möglich ist. Mit zunehmendem Füllgrad wird der Aufheizvorgang beschleunigt [43].

Die Wärme der Partikel, die infolge der ferromagnetischen Resonanz freigesetzt wird, könnte genutzt werden, um die Schichthaftung in mit FLM gefertigten Bauteilen zu verbessern. Nach dem Drucken eines mit magnetischen Partikeln gefüllten Filaments muss der hergestellte Körper in der Mikrowelle nachbehandelt werden. Die unmittelbare Umgebung der Partikel sollte sich erhitzen, die abgelegten Filamente würden aufgrund der erhöhten Temperatur der Partikel erweichen und könnten sich dadurch stärker verbinden. Besonders für die Haftung der einzelnen Schichten könnten dadurch Fortschritte erzielt werden (vgl. Abbildung 7). Aus dieser Betrachtung wurde die Hypothese aufgestellt, dass sich durch die Einarbeitung von magnetischen Partikeln die mechanische Performance der mit FLM gefertigten Bauteile erhöht und die Anisotropie in den Bauteilen verringert werden könnte.

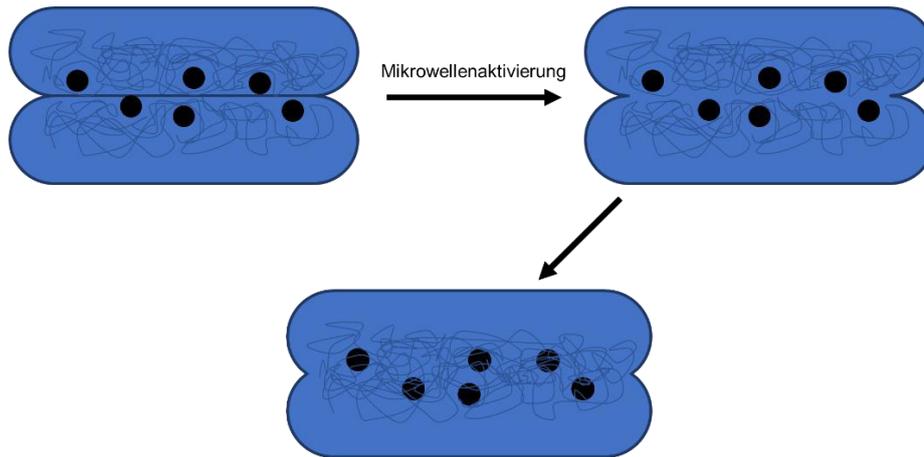


Abbildung 7: Veranschaulichung der Wirkung von magnetischen Partikeln zur Verbesserung der Haftung zwischen den einzelnen Polymersträngen.

Die Verkapselung der magnetischen Partikel ist für die Einarbeitung in Kunststoffe zwar nicht zwingend notwendig, verbessert allerdings die Handhabung der Partikel. Da es sich um Nanopartikel handelt, ist es aus Sicherheitsgründen (Staubexplosionsgefährdung, Lungengängigkeit) vorteilhafter, wenn die Partikel in Mikrokapseln eingeschlossen sind.

### 3 Arbeitshypothese und Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Die Arbeitshypothese kann wie folgt beschrieben werden:

- Durch Mikroverkapselung wird die Verwendung flüssiger Additive ohne hohen Mehraufwand für die Additive Fertigung ermöglicht.
- Die Funktionsflüssigkeiten enthaltenden Partikel (=Mikrokapseln) können mittels klassischer Polymerverarbeitungsprozesse in Kunststoffe eincompoundiert, zu Filamenten verarbeitet und schließlich im FLM-Verfahren verdruckt werden.
- Mikrokapseln sind für die Verarbeitung im FLM-Verfahren relevant, da sie die Realisierung eines breiteren Spektrums an Zusammensetzungen und entsprechenden Eigenschaftsprofilen ermöglichen. Hierdurch werden Bauteileigenschaften verbessert sowie „smarte“ Bauteile mit zusätzlichen, bisher in der additiven Fertigung noch nicht realisierbaren funktionellen Eigenschaften hergestellt.

Für die Prüfung der Arbeitshypothese waren folgende Fragestellungen zu beantworten:

1. *Kompatibilität zwischen Kapselwandmaterial und Kunststoffmatrix*

Die eingesetzten Kapselwandmaterialien müssen auf den jeweiligen Basiskunststoff abgestimmt werden, da andernfalls Inhomogenitäten und Verluste bei den mechanischen Eigenschaften zu erwarten sind. Dabei gilt es zu untersuchen, welche Kombinationen aus Kapselwandmaterial und Matrixmaterial eine gute Adhäsion aufweisen und eine homogene Dispergierung der Additivpartikel im jeweiligen Matrixmaterial ermöglichen.

2. *Stabilität der Mikrokapseln während des Compoundier- und Filamentextrusionsprozesses*

Die mechanische Stabilität der Kapseln kann durch den Kapseldurchmesser beeinflusst werden. Hierbei galt es zu prüfen, ob die Stabilität der eingesetzten Kapseln ausreicht, um die im Extrusionsprozess eingebrachte Scherung und insbesondere die erhöhten Belastungen in der Schmelzpumpe unbeschadet zu durchlaufen.

3. *Stabilität des Filamentierprozesses und Qualität des Filaments*

Durch einen hohen Anteil an Mikrokapseln können Druckschwankungen auftreten, welche zu Problemen hinsichtlich des gleichmäßigen Strangaustritts führen würden. Auch die Oberflächenqualität des Filaments könnte besonders bei hohen Kapsel-Füllgraden durch Auftreten von Unebenheiten auf der Oberfläche und/oder resultierend in einer ungenügenden Durchmesser-/Ovalitätskonstanz gemindert werden. Über diverse Kapselmodifizierungen und Einstellmöglichkeiten am Compounder/Extruder (u.a. Schneckengeometrie, Drehzahl, (Wasserbad-)Temperatur) können die Verarbeitungsprozesse, die Stabilität und somit die Qualität optimiert werden.

4. *Stabilität der Mikrokapseln während des 3D-Druckes*

Im Druckprozess sind oftmals leicht höhere Temperaturen notwendig als bei der Filamentextrusion. Ob diese höhere Temperaturstabilität der Kapseln gegeben ist, muss in Abhängigkeit von relevanten Einflussfaktoren, wie beispielsweise der Kapselgröße, der Kapselwandstärke und dem Kapselanteil im Filament getestet werden. Eine mechanische Schädigung durch die während des Druckvorgangs überwiegend

vorherrschende Druckströmung wird aufgrund der geringen Scherbelastung nicht erwartet, wird jedoch in die Fragestellungen miteinbezogen.

#### 5. *Einfluss der eingebrachten Mikrokapseln auf die Druckbedingungen*

Die Druckbedingungen müssen ebenfalls auf die neu entwickelten kapselgefüllten Materialien angepasst werden. Möglich wäre – analog zum Filamentierprozess – eine durch einen hohen Kapselanteil bedingte Filamentaustagsschwankung, was zu Fehlstellen im Bauteil oder gar einem Filament-/Jobabbruch führen könnte. Auch eine komplette Verstopfung der Düse ist nicht auszuschließen, wie es bspw. bei fasergefüllten Filamenten auftreten kann. Andererseits liegt hier aber auch das Optimierungspotenzial: Während Fasern oder feinskalige Additive zur Agglomeration neigen und Oberflächenrauigkeiten hervorrufen können, kann dies durch die Verkapselung verhindert und ein konstanterer Strangdurchsatz erreicht werden.

Probleme mit der Filamentförderung können durch hohe Oberflächenrauigkeit, hervorgerufen durch zu große Kapseln oder einen zu hohen Kapselanteil auftreten und dadurch eine ungenügende Bauteiloberflächenqualität bewirken. Weitere Komplikationen könnten aus einer vorzeitigen mechanischen Schädigung und folglich aus dem Austreten der Füllung während des Filamentfördervorgangs resultieren. Im Fall von Schmierstoffen als Füllmaterial bspw. könnte das Filament an den Einzugsrädern abgleiten und nicht mehr gefördert werden. Um diese Fragestellungen zu klären, waren Parameter, wie die optimale Druckgeschwindigkeit, Düsendurchmesser, Düsentemperaturen, Druckbett und Bauraum, Umgebungsbedingungen, Füllmuster sowie Schichtdicke, systematisch zu variieren und gezielt einzustellen.

Die Vorgehensweise zur umfassenden Erweiterung des Materialspektrums für das FLM-Verfahren basiert auf der Mikroverkapselung von Funktionsadditiven und deren Integration in die Filamente. Die Untersuchungen sollten in 2 Phasen durchgeführt werden. In Phase 1 sollten grundsätzliche Informationen zum Einsatz mikroverkapselter Funktionsadditive im FLM-Verfahren generiert werden. Um ggf. auftretende Wechselwirkungen mit dem Kernmaterial auszuschließen, sollten in der ersten Projektphase (chemisch inerte) Modellpartikel mit definierter Größe und Oberflächeneigenschaften unverkapselt und in mikroverkapselter Form eingesetzt werden. Diese Projektphase umfasste:

##### 1) *Auswahl und Mikroverkapselung relevanter partikulärer Modelladditive*

Dabei wurden die Parameter, die einen Einfluss auf die Filamentqualität haben könnten, festgelegt und systematisch variiert.

##### 2) *Integration der Modelladditive in Filamente*

Hierbei wurden die Verfahrensparameter und Eigenschaftsprofile variiert und der Einfluss auf die Filamentqualität untersucht.

##### 3) *3D-Druck von Bauteilen*

Die besten resultierenden Filamente sollten zum 3D-Druck von Bauteilen eingesetzt und deren Qualität untersucht werden. → Prototypherstellung

In Phase 2 wurden geeignete smarte Additive (mikroverkapselte Flüssigkeiten bzw. Feststoffe) aus dem Portfolio des Fraunhofer IAP sowie marktverfügbare relevante Mikrokapseln mit entsprechenden Eigenschaftsprofilen ausgewählt, hergestellt und getestet.

Marktverfügbare Mikrokapseln wurden in das Programm aufgenommen, um bei erfolgreicher Umsetzung des Konzeptes möglichst ohne großen Zeitverlust auf Mikrokapseln in ausreichender Menge Zugriff zu haben. Ist der Kapseltyp grundsätzlich geeignet, muss „nur“ auf ein anderes Kernmaterial (zu verkapselndes Additiv) umgestellt werden. Folgende Systeme waren Teil der Überlegungen (1-4). Schließlich wurden 1) und 2) ausgewählt und untersucht (1 + 2):

- 1) *Mit Öl gefüllte Mikrokapseln zur Herstellung von selbst-schmierenden Kompositen*  
Im IGF-Projekt „Dauerhafte Reibungsminimierung von Kunststoffbauteilen durch den Einsatz Schmierstoff-gefüllter Mikrokapseln“ (IGF 19921 BG) wurde bereits erfolgreich nachgewiesen, dass mikroverkapselte Schmieröle in Kunststoffe eincompoundiert und die resultierenden Compounds spritzgegossen werden können bzw. extrudierbar sind. Die Frage war nun, ob auch eine Verarbeitung zu dimensionsstabilen Filamenten und deren Weiterverarbeitung im FLM-Verfahren ohne Schädigung der Mikrokapseln möglich ist.
- 2) *Mit Induktion-aktivierbaren Partikeln gefüllte Mikrokapseln zur Verminderung der Anisotropie*  
Die Einkapselung von ferromagnetischen Partikeln in Kombination mit einer nachgelagerten Aktivierung mittels Mikrowelle soll eine (Wärme)Energieabgabe der Partikel an das umliegende Material bewirken. Idealerweise werden die Grenzflächen der abgelegten Stränge miteinander „verschmolzen“. Somit sollen die beim FLM ausgeprägten anisotropischen Eigenschaften reduziert werden.

Weitere Ideen, die jedoch aufgrund der begrenzten Kapazitäten in diesem Projekt nicht tiefer untersucht werden konnten:

- 3) *Mit einem Farbstoff(system) gefüllte Kapseln zur Defektanzeige*  
Das Wirkprinzip ist vergleichbar mit dem des kohlefreien Selbstdurchschreibepapiers und wäre somit ein neues Anwendungsfeld für Unternehmen, die im Bereich der kohlefreien Durchschreibepapiere aktiv sind und neue Anwendungsbereiche für ihr Mikroverkapselungs-Know-how suchen.
- 4) *Mit PCM gefüllte Kapseln*  
Kapseln mit PCM-Kern dienen der Energiespeicherung, können Abkühlprofile beeinflussen und somit Kristallisationseigenschaften von Polymeren ändern. Hieraus resultiert ggf. eine Chance zur Unterdrückung von Warping-Effekten (Verziehen des 3D-gedruckten Bauteils durch Temperaturgradienten) bzw. neue Energiespeichernde Materialien. Insbesondere (teil-)kristalline Thermoplaste bzw. Materialien, die schnell zur Abgabe von Wärmeenergie und somit zum Aufbau innerer Spannungen und Verzug neigen, stehen diesbezüglich im Fokus der Untersuchungen (z. B. PP, POM).

## 4 Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse

### 4.1 AP1+AP2: Herstellung und Charakterisierung von Modellpartikeln

Ziel der ersten beiden Arbeitspakete war die Herstellung von Modellpartikeln und die Identifizierung der Eigenschaftsprofile von Partikeln, die für das FLM-Verfahren geeignet sind. Hierfür sollten folgende Parameter systematisch variiert werden:

- 1) Mittlere Teilchengröße und Größenverteilung
- 2) Oberflächeneigenschaften der Partikel (Hydrophobie und Zusammensetzung)
- 3) Materialeigenschaften (flexibel/spröde etc.)

Dafür wurden in Projektjahr 1 zunächst Mikropartikel ohne flüssiges, funktionelles Kernmaterial auf die o. g. Einflussfaktoren untersucht und eingesetzt. In Absprache mit dem pbA sollten 2 Arten an Mikropartikel, die sich in ihren grundsätzlichen Eigenschaften unterscheiden, in den Versuchsplan mit aufgenommen werden:

- Chemisch inerte *Glaskugeln* unterschiedlicher Konsistenz, um ausschließlich den Einfluss der physikalischen Parameter der Partikel auf die Aufbereitungs-/Verarbeitungsprozesse und die mechanische Performance zu eruieren.
- Polymerpartikel, synthetisiert aus den Materialien, die in Projektjahr 2 auch das Kapselwandmaterial bilden können. Somit können Rückschlüsse auf geeignete Kompatibilitäten zwischen dem potenziellen Kapselwandmaterial und der Kunststoffmatrix gezogen werden.

Die Beschaffung, Herstellung und Charakterisierung derer Mikropartikel werden im Folgenden vorgestellt.

#### 4.1.1 Polymerpartikel

Zur Partikelbildung wurden fünf Polymermaterialien in Betracht gezogen, die

- 1) an sich eine gute thermische Stabilität aufweisen,
- 2) zu Kapseln mit guter thermischer und mechanischer Stabilität führen und
- 3) final in Größenordnungen herstellbar sind, die praktische Relevanz haben.

Im Arbeitsprogramm wurden bei der Projektplanung folgende Polymermaterialien für die Herstellung von Modellpartikeln berücksichtigt: Polyurethan/Polyharnstoff (Erdöl-basiert, synthetisch), Melamin-Formaldehyd (Erdöl-basiert, synthetisch), Polyacrylat (Erdöl-basiert, synthetisch), Gelatine-Gummi Arabicum Komplex (biobasiert) und Polydopamin (erdölbasiert, biomimetisch).

Die Beratung seitens des PbA hat ergeben, dass Melamin-Formaldehyd (MF) und Polyurethan/Polyharnstoff (PU) weiterhin sehr interessant sind, wobei die drei weiteren Systeme aus folgenden Gründen weniger interessant sind:

- 1) Die Synthese von Polymethylmethacrylat erfordert einen speziellen Reaktor für die Durchführung unter Inertgas. Die Unternehmen des PbA planen keine Nutzung dieser Technologie für die Mikroverkapselung und waren daher an Ergebnissen nicht interessiert.
- 2) Polydopamin wird aus Dopamin hergestellt, das im Vergleich zu den MF- und PU-Präkursoren teuer ist. Andererseits bietet es eine vergleichbare Performance, ist

biomimetisch (sogar biokompatibel) und könnte daher ein hohes Marktpotenzial haben. Da jedoch keine Chance gesehen wurde, dass die Kosten für die Chemikalie in absehbarer Zukunft drastisch reduziert werden können, wurde diese Technologie seitens der Anwender als weniger interessant eingestuft.

- 3) Gelatine-Gummi Arabicum hat in einem verwandten Projekt nicht ausreichend gute Ergebnisse gezeigt (schlechte Kompatibilität mit der Polymermatrix bei Extrusion) und wurde aus diesen Gründen als weniger interessant eingestuft. Auch der Kostenfaktor spielte dabei eine Rolle.

Daher wurden PU-Partikel in unterschiedlichen Größen hergestellt und in einem weiteren Schritt mit MF beschichtet (im Folgenden „PUMF-Partikel“). Es wurde angenommen, dass diese Partikel sich im Wesentlichen nur durch ihre Oberfläche unterscheiden (die Dicke der MF-Schicht ist typischerweise nicht größer als 200 nm), wobei deren Form (fast sphärisch), Härte, Dichte, und thermische Stabilität des Kernmaterials gleich ist.

Durch die Anpassung der Synthese-Prozessbedingungen konnten PU und PUMF-Partikel mit definierten Partikelgrößenverteilung hergestellt werden. Dabei wurden folgende Syntheseparameter variiert:

1. Eingesetztes Tensid (Emulsionsstabilisator) und Menge

- Ionische und nicht ionische Tenside (Polyvinylalkohol z. B. Mowiol 4-88, Mowiol 8-88, Gummi Arabicum, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine usw. von 0,01 Gew.-% bis 3 Gew.-%)
- Tensid-frei mit dem Einsatz von polymeren Aminen (Polyvinylamin, Lupamin)

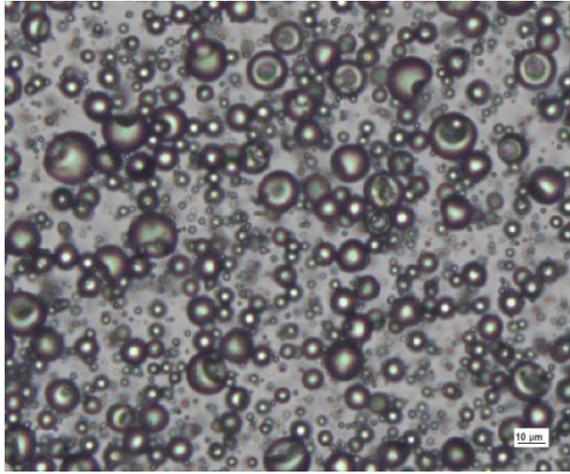
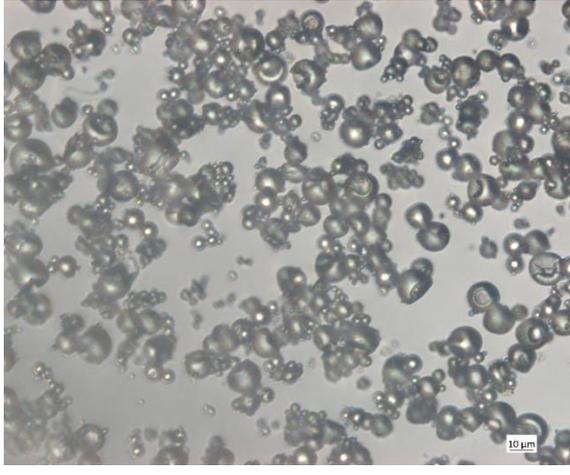
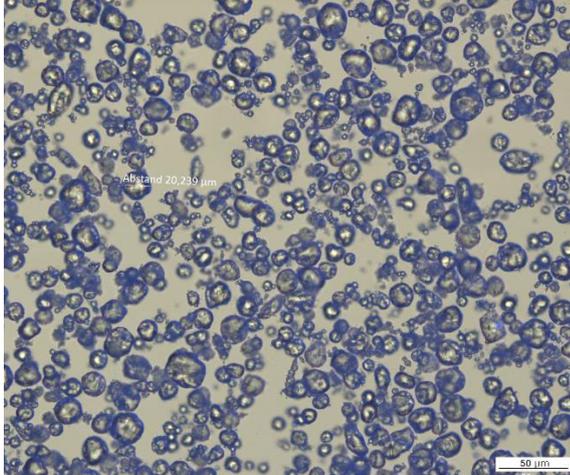
2. Dispergierwerk und Rührgeschwindigkeit (Ankerrührer oder Ultra-Turrax)

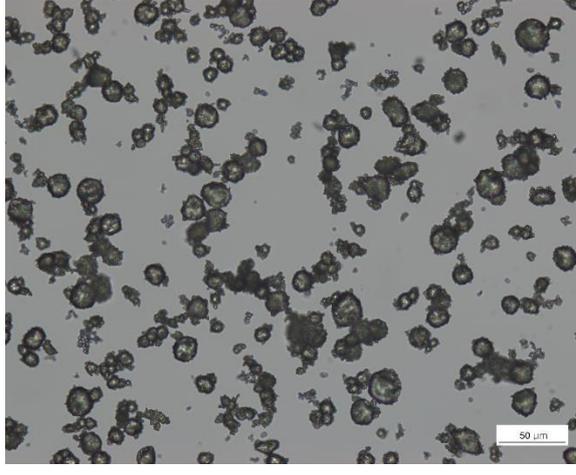
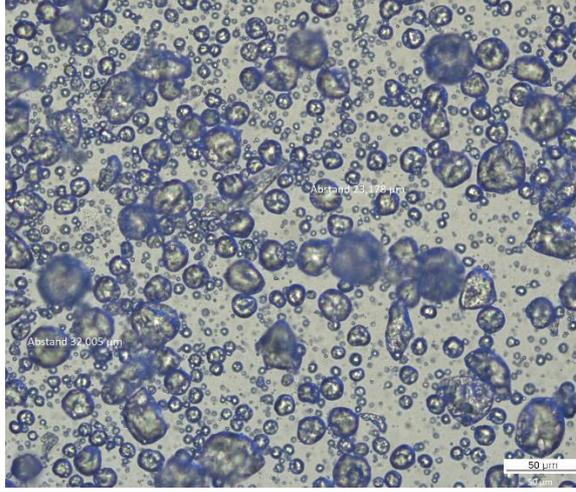
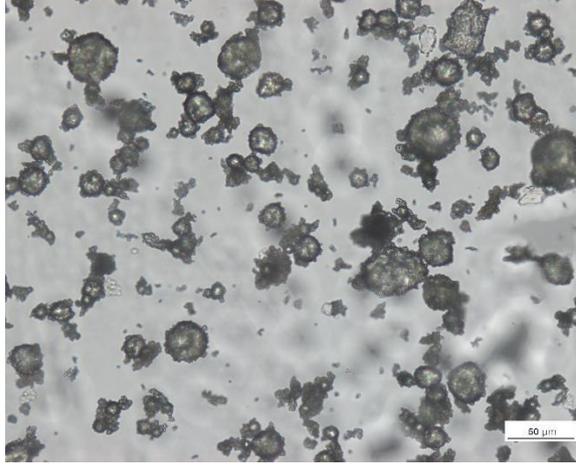
3. Viskosität und Form des Präkursors (Diosocyanat-Monomer oder Isocyanate-Präpolymer bzw. Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat).

Die Synthesen wurden im Maßstab von 10 g bis 500 g durchgeführt.

Nach der Charakterisierung und Priorisierung wurden 6 Muster (je ca. 50 g) für die weitere Einarbeitung in die Kunststoffe hergestellt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Darstellung der gemessenen PGV und der Mikroskopieaufnahmen der hergestellten Polymerpartikel

| Kurzbezeichnung | PGV<br>D <sub>90</sub> | Zweck                                             | Mikroskopieaufnahmen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|-----------------|------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>PUPVP20</b>  | 16 $\mu\text{m}$       | Partikel mit PU-Oberfläche<br>0-20 $\mu\text{m}$  |  <p>Micrograph showing numerous small, spherical particles with a dark, textured surface, characteristic of PU. The particles are densely packed and vary in size, consistent with the 0-20 <math>\mu\text{m}</math> range. A scale bar in the bottom right corner indicates 10 <math>\mu\text{m}</math>.</p>                                                                                                   |
| <b>PUMF20</b>   | 16 $\mu\text{m}$       | Partikel mit MF-Oberfläche<br>0-20 $\mu\text{m}$  |  <p>Micrograph showing numerous small, spherical particles with a smooth, light-colored surface, characteristic of MF. The particles are densely packed and vary in size, consistent with the 0-20 <math>\mu\text{m}</math> range. A scale bar in the bottom right corner indicates 10 <math>\mu\text{m}</math>.</p>                                                                                           |
| <b>PULupa45</b> | 46 $\mu\text{m}$       | Partikel mit PU-Oberfläche<br>10-50 $\mu\text{m}$ |  <p>Micrograph showing numerous larger, spherical particles with a dark, textured surface, characteristic of PU. The particles are densely packed and vary in size, consistent with the 10-50 <math>\mu\text{m}</math> range. A scale bar in the bottom right corner indicates 50 <math>\mu\text{m}</math>. A text label 'Abstand 20,230 <math>\mu\text{m}</math>' is visible in the center of the image.</p> |

|                 |                  |                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-----------------|------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>PUMF45</b>   | 42 $\mu\text{m}$ | Partikel mit MF-Oberfläche<br>10-50 $\mu\text{m}$ |  Micrograph showing numerous dark, irregularly shaped particles of varying sizes (10-50 $\mu\text{m}$ ) against a light gray background. A scale bar in the bottom right corner indicates 50 $\mu\text{m}$ .                                                                                                                      |
| <b>PULupa75</b> | 69 $\mu\text{m}$ | Partikel mit PU-Oberfläche<br>20-75 $\mu\text{m}$ |  Micrograph showing numerous blue-stained, irregularly shaped particles of varying sizes (20-75 $\mu\text{m}$ ) against a light blue background. Two distance measurements are visible: "Abstand 23,178 $\mu\text{m}$ " and "Abstand 32,009 $\mu\text{m}$ ". A scale bar in the bottom right corner indicates 50 $\mu\text{m}$ . |
| <b>PUMF75</b>   | 69 $\mu\text{m}$ | Partikel mit MF-Oberfläche<br>20-75 $\mu\text{m}$ |  Micrograph showing numerous dark, irregularly shaped particles of varying sizes (20-75 $\mu\text{m}$ ) against a light gray background. A scale bar in the bottom right corner indicates 50 $\mu\text{m}$ .                                                                                                                    |

Um die maximale thermische Einsatzgrenze und dementsprechend die Polymermatrix zu bestimmen, wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) durchgeführt. Die TGA-Untersuchungen zeigen, dass alle Polymerpartikel über eine thermische Stabilität bis ca. 270-280 °C verfügen (vgl. Abbildung 8).

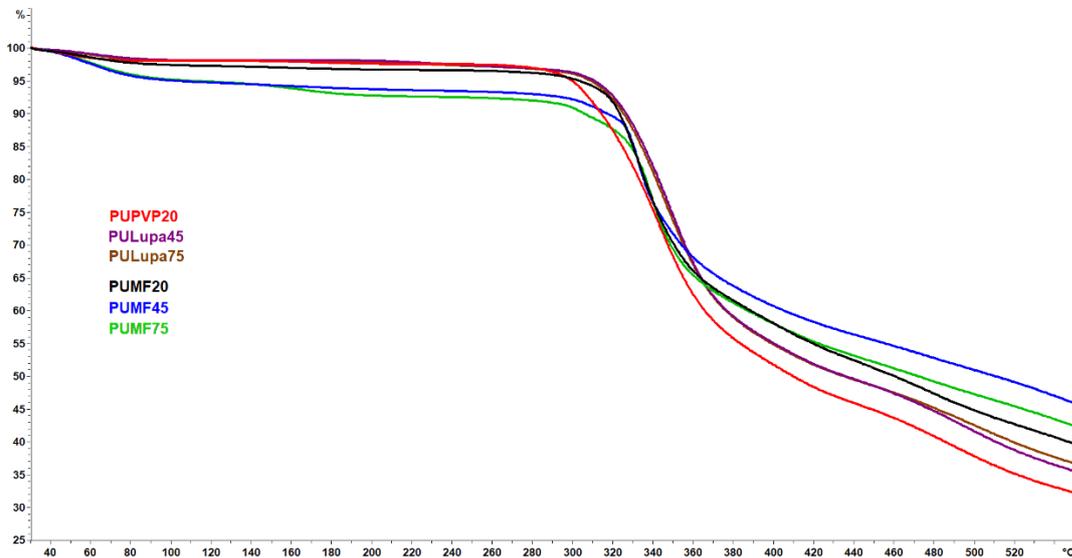


Abbildung 8: TGA-Messungen der Polymerkugeln

Die Gewichtsabnahme bis ca. 100 °C ist durch eine nicht ausreichende Trocknung erklärbar; am SKZ wurde eine zusätzliche Nachtrocknung vor der Compoundierung durchgeführt.

Die Variation des Emulsionsstabilisators führt zu leichten Veränderungen im TGA-Verlauf. Z.B. sind PUPVP20-Partikel, die mit PVP hergestellt wurden, ca. 10-20 °C weniger stabil als jene, die mit Polyvinylamin („Lupa“) hergestellt worden. Das PUPVP-Muster baut bei niedrigeren Temperaturen ab und bildet weniger Asche. Dieser Unterschied könnte auch durch kleinere Partikelgröße erklärt werden.

Mit MF beschichtete PU-Partikel (vor allen PUMF45 und PUMF75) zeigen eine erste Abbaustufe unter 100 °C, was mit der Abdampfung von Wasser (ca. 5% Restwasser) erklärt werden kann. Interessanterweise, obwohl alle 3 Muster unter gleichen Bedingungen getrocknet wurden, zeigt das Muster PUMF20 fast keine Restfeuchte.

Die Muster PUMF45 und PUMF75 zeigen auch einen leichten Massenverlust bei 160-180°C, der der Nachkondensation von Melaminharz zugeordnet werden kann. Interessanterweise zeigt das Muster PUMF20 einen solchen Massenverlust nicht. Auch bei Temperaturen 270-360°C zeigt dieses Muster eine leicht bessere Stabilität.

Darauf basierend könnte man vermuten, dass der Emulsionsstabilisator, der bei der Herstellung von unterliegenden Partikeln verwendet wurde, eine große Rolle bei der Kondensation von MF spielt. PVP scheint zu einer vollständigeren Kondensation als Polyvinylamin zu führen, was sich in den thermischen Eigenschaften widerspiegelt.

Die ermittelte Größenverteilung der resultierenden Partikel ist in Abbildung 9 dargestellt.

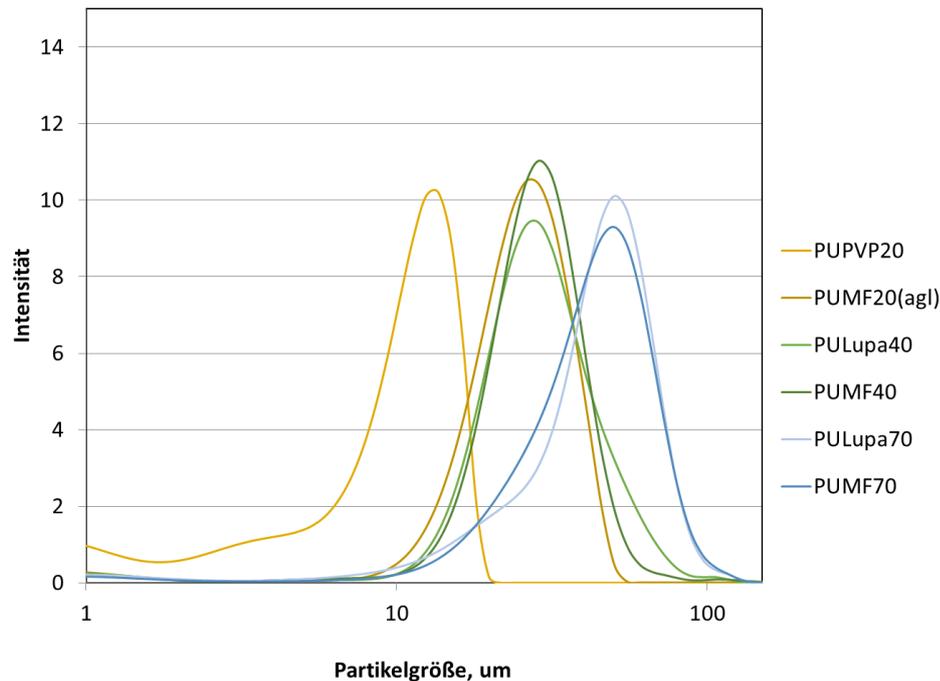


Abbildung 9: TGA-Messungen der Polymerkugeln

Die vorgegebenen Partikelgrößen könnten durch Variation der Synthesebedingungen gut erreicht werden ( $\pm 5 \mu\text{m}$ ). Es ist erkennbar, dass das PUMF20-Muster eine Agglomeration zeigt. Ein Blick auf die Mikroskopiebilder (vgl. Tabelle 1) zeigt aber, dass die Primärpartikelgröße sich nicht geändert hat. Diese Situation ist für Melaminharzpartikel bekannt, wobei die zu beschichtenden Partikel durch Abscheidung von Harz auf deren Oberfläche leicht verkleben. Die Praxis zeigt, dass diese Agglomerate bei der Extrusion wieder in einzelne Partikel zerbrochen werden. Solche leicht agglomerierten Pulver sind bei der Anwendung vorteilhaft, da die sich leichter filtern lassen (mehr leere Räume zwischen den Partikeln) und bei der Dosierung weniger Staub bilden.

#### 4.1.2 Glaskugeln

Seitens Glaskugelherstellern wurde ein deutliches Interesse an der Testung von deren Produkten als Additive im 3D-Druck kommuniziert (Vollglaskugeln waren ursprünglich “nur” als Modellpartikel geplant). Daher wurden Vollglaskugeln, Hohlglaskugeln und poröse Glaskugeln, jeweils hydrophil und hydrophob (bzw. beschichtet zur besseren Matrixanbindung) in das Arbeitsprogramm aufgenommen.

In Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss (pbA) wurden diese unterschiedlichen Glaskugelsysteme beschafft bzw. von diversen Unternehmen zur Verfügung gestellt (poraComp, 3M, Sigmund-Lindner, Magnesia, Mühlmeier). Die Glaskugeln unterscheiden sich neben ihrer Art und Beschichtung vor allem in ihrer Partikelgrößenverteilung (PGV). Da einige der angelieferten Glaskugeln nach einer ersten Messung eine sehr breite PGV aufwiesen, wurden die jeweiligen Batches am SKZ definiert per Vibrationssiebung (AS 200 control, Fa. Retsch) fraktioniert. So konnten klare Größengrenzen generiert werden, was eine verlässlichere Aussage zur Abhängigkeit der PGV auf die nachfolgenden

Verarbeitungsmethoden und die Bauteileigenschaften erlaubt. Alle Partikel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: eingesetzte Glaskugeln mit ihren Eigenschaften

| Bezeichnung                                    | Kurzbezeichnung | Hersteller      | Größenfraktion [ $\mu\text{m}$ ] |        | Größe [ $\mu\text{m}$ ] |     |     |
|------------------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|--------|-------------------------|-----|-----|
|                                                |                 |                 | ursprünglich                     | neu    | D10                     | D50 | D90 |
| Blähglas                                       | BG75_Po         | Poraver         | 40-125                           | 45-75  | 38                      | 58  | 72  |
| Vollglaskugeln                                 | VG20            | Sigmund-Lindner | 0-20                             | 0-20   | 5                       | 8   | 16  |
| Vollglaskugeln 0-45 $\mu\text{m}$              | VG45            | Sigmund-Lindner | 0-50                             | 0-45   | 18                      | 31  | 42  |
| Vollglaskugeln 45-75 $\mu\text{m}$             | VG75            | Sigmund-Lindner | 40-70                            | 45-75  | 43                      | 56  | 70  |
| Vollglaskugeln 75-100 $\mu\text{m}$            | VG100           | Sigmund-Lindner | 70-110                           | 75-100 | 68                      | 88  | 109 |
| hydrophob. Vollglaskugeln 0-45 $\mu\text{m}$   | HVG45           | Mühlmeier       | 0-50                             | 0-45   | 15                      | 28  | 42  |
| hydrophob. Vollglaskugeln 45-75 $\mu\text{m}$  | HVG75           | Mühlmeier       | 40-70                            | 45-75  | 52                      | 64  | 75  |
| hydrophob. Vollglaskugeln 75-100 $\mu\text{m}$ | HVG100          | Mühlmeier       | 70-110                           | 75-100 | 71                      | 88  | 101 |
| hydrophob. Vollglaskugeln >100 $\mu\text{m}$   | HVG100+         | Mühlmeier       | 70-110                           | > 100  | 90                      | 109 | 124 |
| Hohlglaskugeln iM16K                           | HG45_3M         | 3M              |                                  | 0-45   | 12                      | 19  | 28  |
| Hohlglaskugeln iM16K-ASMH                      | HHG45_3M        | 3M              |                                  | 0-45   | 12                      | 19  | 28  |
| Hohlglaskugeln K46                             | HG75_3M         | 3M              |                                  | 45-75  | 29                      | 49  | 66  |
| Blähglas P80/500                               | BG75_Ma         | Magnesia        |                                  | 45-75  | 35                      | 63  | 79  |
| Hohlglaskugeln G70/40                          | HG75_Ma         | Magnesia        |                                  | 45-75  | 37                      | 52  | 68  |
| Hohlglaskugeln G70/46 XP                       | HG45_Ma         | Magnesia        |                                  | 0-45   | 12                      | 19  | 28  |

## 4.2 AP3: Materialauswahl, Compoundherstellung und Charakterisierung

### 4.2.1 Materialauswahl

In Abstimmung mit dem pbA und dem IAP wurden in einem ersten Schritt die Matrixmaterialien für die systematischen Untersuchungen ausgewählt. Aufgrund des eigenen über die Jahre aufgebauten Erfahrungsschatzes und der im FLM-Bereich weiten Verbreitung stellte sich das Polymer **PLA** als geeignet heraus. So konnten langwierige Iterationsschleifen bzgl. der Anpassung von Verarbeitungsparametern auf das Hauptpolymer vermieden und auf dem bereits vorhandenen Erfahrungsschatz am SKZ aufgebaut werden. Zu einem späteren Zeitpunkt des Projekts wurden zudem die Materialien PET, PA12 und PP in die Untersuchungen mit einbezogen.

Um ein breiteres Endeigenschaftenprofil erreichen zu können, wurden zwei unterschiedliche PLA-Typen ausgewählt und beschafft: Während das **Luminy LX575** (Fa. Total Corbion) eine höhere Steifigkeit (3500 vs. 2500 MPa) und Festigkeit (50 vs. 30-40 MPa) aufweist und am SKZ in der Vergangenheit bereits erfolgreich zu Filamenten verarbeitet und anschließend gedruckt werden konnte, stellt das **Ingeo 3D870** (Fa. Nature Works) die wesentlich duktilere Type dar und ist zudem speziell für das FLM entwickelt worden. In Absprache mit dem pbA-Mitglied Nature Works wurde diese Type bereitgestellt.

### 4.2.2 Compoundherstellung

Um den Einfluss des Kugelmaterials (PU, MF, Glas), der Partikelgrößenverteilung sowie des Füllgrades auf die Verarbeitbarkeit mit den anschließenden Verarbeitungsmethoden und die resultierenden mechanischen Eigenschaften (insbesondere Zugverhalten und Schlagzähigkeit) der Bauteile zu ermitteln, sollten die in AP1 beschafften/hergestellten Modellpartikel (Glas- und Polymerkugeln) in die ausgewählten PLA-Matrixmaterialien eingearbeitet werden.

## a) Polymerkugeln

Die beiden PLA-Typen Luminy LX575 und Ingeo 3D870 wurden mit den in AP1 synthetisierten Modellpartikeln aus PU und MF in einem Mikrocompounder (*HAAKE MiniLab II, Fa. Thermo Fisher Scientific*) verarbeitet.

Dieser ermöglicht sowohl die Compoundierung der Polymere und Polymerkomposite per gleichläufigem Doppelschneckenextruder als auch die anschließende Probekörperherstellung. Dabei eignete sich der Mikrocompounder aufgrund der geringen Materialmenge ( $7 \text{ cm}^3$ ), die zur Compoundierung notwendig ist, optimal zur Voruntersuchung der mechanischen Eigenschaften und somit zu einer beschleunigten Materialentwicklung bei geringem Materialeinsatz. Der Aufbau des Mikrocompounders ist in Abbildung 10 dargestellt.

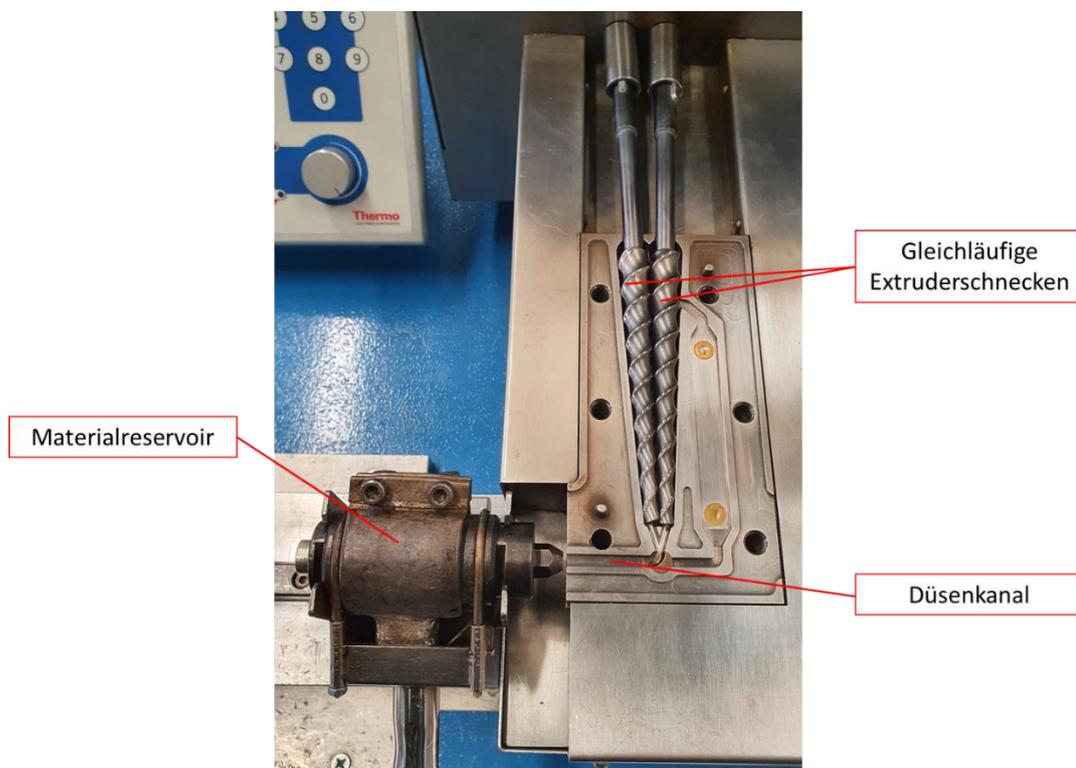


Abbildung 10: Aufbau des Mikrocompounders HAAKE MiniLab II der Firma Thermo Scientific

Vor der Verarbeitung des Compounds im Mikrocompounder wurde das getrocknete Grundmaterial und die jeweilige Menge an Füllstoff (beides in Pulverform) abgewogen und in einem Becher händisch vorgemischt. Nach der Zugabe des Dry Blends über einen Einfülltrichter wurde das Material im Compounder aufgeschmolzen und homogenisiert, bevor es durch den Düsenkanal extrudiert wurde. Beim *HAAKE MiniLab II* kann an die Düse ein beheiztes Reservoir angeschlossen werden, über welches das Material in eine Spritzgussvorrichtung eingeführt werden kann (vgl. Abbildung 11). Die Spritzgussvorrichtung wurde genutzt, um für die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften Zugprobekörper des Typs 5A nach DIN ISO 527 herzustellen.



Abbildung 11: Beheizte Spritzgussvorrichtung, die zur Herstellung der Zugprobekörper des Typs 5A genutzt wurde.

Mithilfe des Mikrocompounders sollten also die Verarbeitbarkeit der Polymercompounds, die Kompatibilität zwischen Polymerkugeln und PLA-Matrix und der Einfluss der verschiedenen Modellpartikel auf die mechanischen Eigenschaften von PLA untersucht werden. Dazu wurden jeweils 10 wt% der verschiedenen Modellpartikel in PLA eingearbeitet. Sowohl die unbeschichteten PU- als auch die MF-beschichteten Polymerkugeln (PUMF) wurden in den drei verschiedenen Größen dem PLA zugegeben und verarbeitet (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3: Zusammensetzung und Bezeichnungen der Compounds zur Untersuchung des Einflusses der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von PLA.

| <b>Matrixmaterial</b>   | <b>Füllstoff<br/>[10wt% Zugabe]</b> | <b>Compoundbezeichnung</b> |
|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| <b>PLA Luminy LX575</b> | -                                   | PLA1                       |
| <b>PLA Luminy LX575</b> | PUPVP 20                            | PLA1 + 10% PUPVP20         |
| <b>PLA Luminy LX575</b> | PUMF 20                             | PLA1 + 10% PUMF20          |
| <b>PLA Luminy LX575</b> | PULupa 45                           | PLA1 + 10% PULupa45        |
| <b>PLA Luminy LX575</b> | PUMF 45                             | PLA1 + 10% PUMF45          |
| <b>PLA Luminy LX575</b> | PULupa 75                           | PLA1 + 10% PULupa75        |
| <b>PLA Luminy LX575</b> | PUMF 75                             | PLA1 + 10% PUMF75          |
| <b>PLA Ingeo 3D870</b>  | -                                   | PLA2                       |
| <b>PLA Ingeo 3D870</b>  | PULupa 45                           | PLA2 + 10% PULupa45        |
| <b>PLA Ingeo 3D870</b>  | PUMF 45                             | PLA2 + 10% PUMF45          |

Nach der Compoundierung zur Untersuchung der Verarbeitbarkeit und der Kompatibilität der verschiedenen Modellpartikel mit dem Grundmaterial, wurde eine Füllgradstudie durchgeführt, um den maximalen Anteil an Modellpartikeln im PLA zu ermitteln, bei der eine Verarbeitung des Polymercompounds mit dem Mikrocompounder noch möglich war. Somit kann näherungsweise bestimmt werden, wie hoch auch der maximal mögliche Anteil an Mikrokapseln im späteren Compound ist. Außerdem konnte mit dieser Füllgradstudie der Einfluss unterschiedlicher Partikelanteile auf die mechanischen Eigenschaften des PLA untersucht werden. Dazu wurden Proben mit einem Füllstoffanteil von 20 wt%, 30 wt% und 40 wt% angefertigt (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4: Rezepturen und Bezeichnungen der Compounds, die für die Füllgradstudie genutzt wurden

| <b>Füllgrad [wt%]</b> | <b>Bezeichnung</b>  |
|-----------------------|---------------------|
| <b>10</b>             | PLA1 + 10% PULupa45 |
| <b>20</b>             | PLA1 + 20% PULupa45 |
| <b>30</b>             | PLA1 + 30% PULupa45 |
| <b>40</b>             | PLA1 + 40% PULupa45 |

Zur Durchführung der Füllgradstudie wurden nur die PU-Partikel der Größe 0-45  $\mu\text{m}$  (PULupa45) in das PLA Luminy LX575 eingearbeitet. Die Kugeln wurden aufgrund ihrer mittleren Größenverteilung, geringer Herstellungszeit und ihrer mechanischen Eigenschaften auf Basis der Ergebnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen ausgewählt. Aus den Polymercompounds verschiedener Füllgrade wurden jeweils sechs Zugstäbe des Typs 5A hergestellt.

Die Verarbeitungsparameter der gefüllten Polymerschmelzen mussten dabei aufgrund der unterschiedlichen rheologischen Eigenschaften individuell angepasst werden. Zu den Verarbeitungsparameter zählen die Temperatur und die Drehzahl, durch welche die Viskosität und die Verweilzeit der Schmelze im Extruder variiert werden kann. Außerdem wurden die Reservoir- und die Spritzgussformtemperatur geändert, um eine verbesserte Kavitätsfüllung und Entformung zu bewerkstelligen. Die jeweiligen Verarbeitungsparameter der Compounds sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: MiniLab-Verarbeitungsparameter bei der Herstellung der Zugstäbe im Zuge der Füllgradstudie (Materiakombination: PLA1+PULupa45)

| <b>PU-Füllgrad [wt%]</b>                    | <b>10</b> | <b>20</b> | <b>30</b> | <b>40</b> |
|---------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Compoundertemperatur [°C]</b>            | 210       | 210       | 215       | 220       |
| <b>Reservoirtemperatur [°C]</b>             | 195       | 195       | 200       | 205       |
| <b>Spritzgießwerkzeug-Temperatur [°C]</b>   | 48        | 48        | 50        | 50        |
| <b>Schneckendrehzahl [min<sup>-1</sup>]</b> | 100       | 100       | 100       | 100       |

## b) Glaskugeln

Analog zu den Versuchen mit den Polymerkugeln war es der Plan, auch die inerten Glaskugeln aus API im Labormaßstab per MiniLab zu verarbeiten, um Einflüsse der Partikelgröße und die Grenzen der Verarbeitbarkeit (u. a. Füllgrad) zu ermitteln und die zuvor erlangten Erkenntnisse des PLA/Polymerkugel-Systems in einem inerten Additivsystem zu validieren.

Es stellte sich heraus, dass bereits die Einarbeitung der Glaskugeln von lediglich 10 Vol-% in die PLA-Typen zu einer erhöhten Viskosität und zu einem Drehmomentanstieg führte, der die Anlagengrenzen überstieg und somit zum Not-Stopp führte. Somit war die Glaskugel-Compoundierung mit dem Mini-Lab nicht möglich. Stattdessen wurden die Möglichkeiten der Compoundierung im Technikumsmaßstab genutzt.

Im Vorfeld der Compoundierung wurde ein Rezepturplan konzipiert mit den Zielen, den Einfluss der Partikelgröße, des Füllgrades und der Oberfläche der Glaskugeln auf die Verarbeitungsschritte und die resultierenden Eigenschaften der gedruckten Probekörper zu untersuchen. Darüber hinaus galt es, Fragestellungen hinsichtlich der Grenzen der Verarbeitungsmöglichkeiten zu bestimmen, darunter, welche maximale Partikelgröße vor allem für die FDM-Verarbeitung noch geeignet ist oder auch die Bestimmung des maximal möglichen Füllgrades. In Tabelle 6 ist der essenzielle Teil des umgesetzten Versuchsplans abgebildet. Veränderliche Parameter waren die Partikelgröße (0-45 µm, 45-75 µm, 75-100 µm), der Füllgrad (20, 35, 50 Vol.-%) und die Oberflächenmodifikation (hydrophil, hydrophobiert). Die Beschreibung der Kugeln gemäß ihrer Kurzbezeichnungen ist in Tabelle 2 in Kapitel 4.1.2 zu finden.

Tabelle 6: Rezepturplan für Compoundierung von PLA und Glaskugeln

|                            | Studie Partikelgröße |        |               |        |                |        | Studie Füllgrad |        |                 |        |                 |        | Vergleich hydrophobiert |        |
|----------------------------|----------------------|--------|---------------|--------|----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|-------------------------|--------|
|                            | PLA1+HVG45_20        |        | PLA1+HVG75_20 |        | PLA1+HVG100_20 |        | PLA1+HG45_3M_20 |        | PLA1+HG45_3M_35 |        | PLA1+HG45_3M_50 |        | PLA1+HHG45_3M_35        |        |
| Komponente                 | Gew.-%               | Vol.-% | Gew.-%        | Vol.-% | Gew.-%         | Vol.-% | Gew.-%          | Vol.-% | Gew.-%          | Vol.-% | Gew.-%          | Vol.-% | Gew.-%                  | Vol.-% |
| PLA Luminy LX575 (= PLA 1) | 67                   | 80     | 67            | 80     | 67             | 80     | 92              | 80     | 83              | 65     | 73              | 50     | 83                      | 65     |
| HVG45                      | 33                   | 20     |               |        |                |        |                 |        |                 |        |                 |        |                         |        |
| HVG75                      |                      |        | 33            | 20     |                |        |                 |        |                 |        |                 |        |                         |        |
| HVG100                     |                      |        |               |        | 33             | 20     |                 |        |                 |        |                 |        |                         |        |
| HG45_3M                    |                      |        |               |        |                |        | 8               | 20     | 17              | 35     | 27              | 50     |                         |        |
| HHG45_3M                   |                      |        |               |        |                |        |                 |        |                 |        |                 |        | 17                      | 35     |

Die Compoundierung erfolgte in einem ersten Schritt auf dem gleichläufigen Doppelschneckenextruder *Pharma 11* (Fa. Thermo Fisher Scientific). Das Tischsystem wurde vom pbA-Teilnehmer Thermo Fisher zur Verfügung gestellt (vgl. Abbildung 12).



Abbildung 12: Compoundherstellung mit Doppelschneckenextruder Pharma 11

Bedingt durch den einfachen Aufbau und der Größe im Labormaßstab konnten mit vergleichsweise geringem Aufwand erste Erkenntnisse bzgl. der optimalen Verarbeitungsbedingungen erlangt werden. Darauf basierend wurden anschließend Compounds in größerer Menge (ca. 5 kg) mittels gleichläufigem Doppelschneckenextruder ZSK 26 Mc18 (Fa. Coperion) hergestellt, um einen Scale-Up und die Übertragbarkeit auf eine in der Industrie weit verbreiteten Anlage zu untersuchen (vgl. Abbildung 13).



Abbildung 13: Compoundherstellung mit Doppelschneckenextruder ZKS26 MC18

Der im Vergleich zum Pharma 11 komplexere Aufbau ermöglicht eine gezieltere Zudosierung der Füllstoffe. Mit Hilfe eines sog. FET-Gehäuses (Feed enhanced technology) und dem anliegenden Unterdruck können auch schlecht rieselfähige Partikel zudosiert und/oder hohe Füllgrade realisiert werden. Während die PLA-Granulate über den Haupteinzug zugegeben wurden (1), erfolgte die Dosierung der Glaskugeln möglichst schonend in der vorletzten Zone (2). Die austretenden Schmelzestränge wurden über ein Wasserbad gekühlt und per Granulator pelletiert. Schließlich konnten alle PLA/Glaskugel-Compounds erfolgreich produziert werden.

### 4.2.3 Charakterisierung

#### a) Polymerkugeln

Die unter 4.2.2 a) hergestellten Probekörper der PLA/Polymerkugel-Compounds wurden mittels Kurzzeitzugversuch nach ISO 527 zerstörend geprüft. Die Zugprüfung erfolgte auf einer Prüfmaschine (Z010 Fa. ZwickRoell). Anschließend wurden die resultierenden Bruchflächen per Lichtmikroskop (VHX-600, Fa. Keyence) und Rasterelektronenmikroskop (REM) (Supra 40 VP, Fa. Carl Zeiss Microscopy) analysiert. Anhand der optischen Aufnahmen konnte die Intaktheit der Partikel (Kriterium: „sichtbarer Bruch der Schalen zu einem überwiegenden Teil der sichtbaren Gesamtmenge an Bruchfläche des Bulk-Materials“) sowie die Anbindung derer an die PLA-Matrix (Kriterium: „sichtbares Ablösen der Schalen zu einem überwiegenden Teil der sichtbaren Gesamtmenge an Bruchfläche des Bulk-Materials“) beurteilt werden, was wiederum der Interpretation der mechanischen Kennwerte aus dem Zugversuch diene.

Die im Mikrocompounder hergestellten Probekörpern der Compounds (PLA1+Polymerkugeln) wurden auf ihre mechanischen Kennwerte untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 dargestellt.

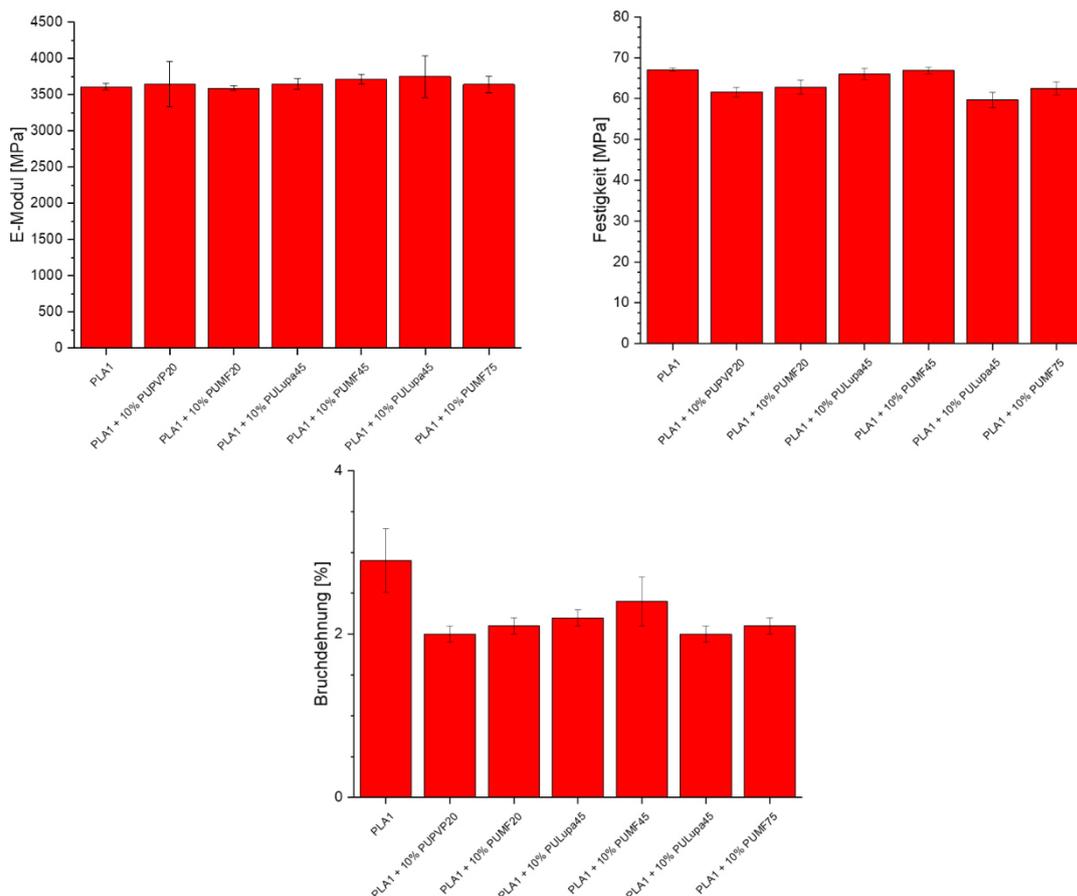


Abbildung 14: Einfluss der unterschiedlichen Polymerkugeln (PU, MF) und Partikelgrößen auf die mechanischen Eigenschaften

Erkennbar ist, dass die Additivierung mit PU- oder MF-Partikeln einen geringen Einfluss auf die Steifigkeit und die Festigkeit hat. Verglichen mit dem technischen Datenblatt des

Materials wird der angegebene E-Modul von 3500 MPa bestätigt bzw. sogar leicht übertroffen, während die Zugfestigkeit mit 60-70 MPa sogar deutlich über dem Datenblattwert von 50 MPa liegt. Lediglich in Bezug auf die Bruchdehnung müssen die Compounds - dem reinen Referenzmaterial gegenübergestellt - leichte Einbußen durch die Zugabe der Polymerkugeln in Kauf nehmen (ca. 18 % Verlust).

Im Vergleich der Additivmaterialien ist tendenziell eine leicht bessere Performance der MF- gegenüber den PU-Kugeln auszumachen, wenn auch nur marginal. Somit sollten beide Materialien auch als späteres Kapselwandmaterial für die funktionellen Mikrokapselfn (in Projektjahr 2) fungieren können, zumindest in Kombination mit dem Matrixmaterial PLA. Die Übertragbarkeit auf andere Matrixmaterialien muss individuell geprüft werden.

Im Hinblick auf die Partikelgröße ist ein - wenn auch geringer - Einfluss zu erkennen. Der "mittlere" Partikelgrößenbereich (0-50  $\mu\text{m}$ ) liefert die höchsten Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Festigkeit von Compounds mit zunehmender Größe der Füllstoffe abnimmt. Aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche der kleineren Füllstoffe ist die Grenzfläche zwischen Matrix und Füllstoff größer und eine höhere Krafteinleitung in den Füllstoff kann erzielt werden. Dies erklärt die geringere Festigkeit der Composite, welche die größten Partikeln (45-75  $\mu\text{m}$ ) beinhalten, gegenüber den mittleren PULupa45- und PUMF45-Proben. Dass die kleinsten Partikel ebenfalls eine geringere Mechanik aufweisen, kann möglicherweise mit einer erhöhten Agglomeration und inhomogeneren Verteilung in der Matrix erklärt werden, was zu Defekten und folglich zu einem kritischen Versagen des Bauteils führen kann.

Unterstützend zu den mechanischen Prüfungen sind in Abbildung 15 die REM-Aufnahmen der Bruchflächen (Sprödbruch bei Raumtemperatur) zu sehen.

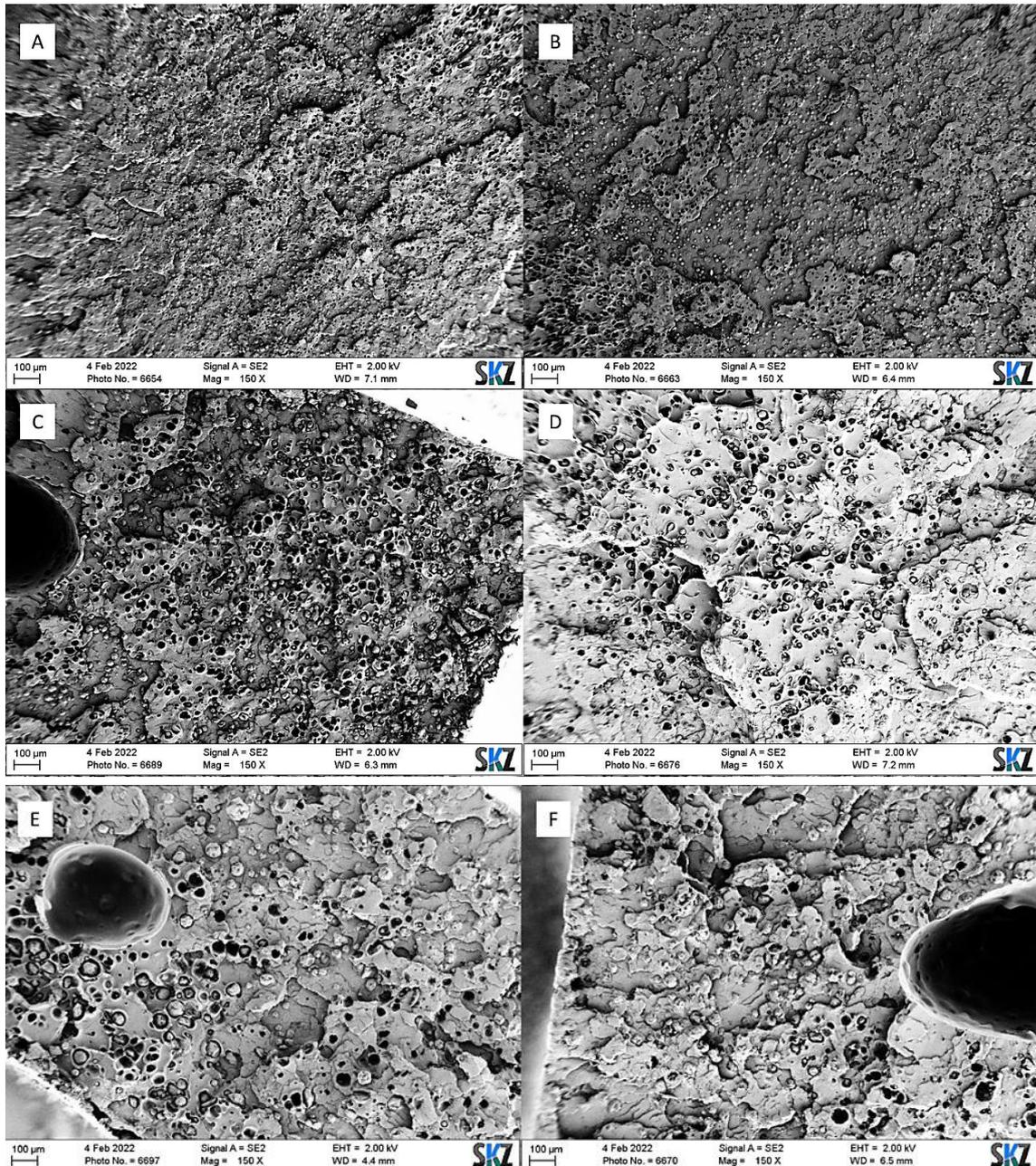


Abbildung 15: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von (A) PLA + PUPVP20 (B) PLA + PUMF20 (C) PLA + PULupa45 (D) PLA + PUMF45 (E) PLA + PULupa75 (F) PLA + PUMF75.

Die Abbildung zeigt eine gleichmäßige Verteilung der Polymerkugeln unterschiedlicher Größen in der PLA-Matrix. Zudem kann die Intaktheit der Kugeln bestätigt werden.

Im Vergleich der Additivmaterialien kann die bessere Anbindung der MF- gegenüber den PU-Partikeln verifiziert werden, was schließlich zu der leicht verbesserten Mechanik führt. Bei der Betrachtung der Aufnahmen fällt auf, dass die Oberfläche der Halbschalen, aus denen sich die MF-Kugeln herausgelöst haben, eine zerklüftete Struktur aufweisen, während diese bei den PU-Kugeln glatt erscheint. Somit wird vermutet, dass bei den MF-Partikeln ein vermehrter Formschluss gegeben ist (vgl. Abbildung 16).

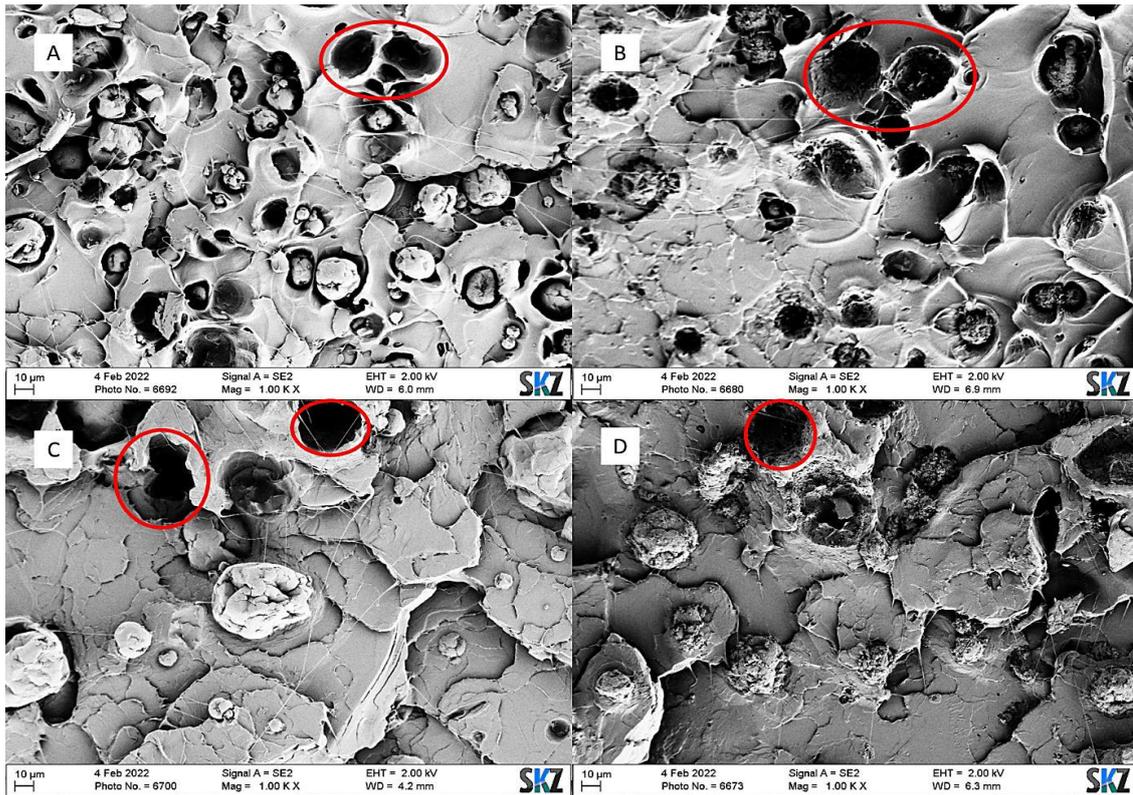


Abbildung 16: REM-Aufnahmen in 1000x Vergrößerung der Bruchflächen von (A) PULupa45 (B) PUMF45 (C) PULupa75 (D) PUMF75. Die rot markierten Bereiche zeigen dabei die Halbschalen, aus denen sich die Kugeln herausgelöst haben.

Neben dem Einfluss des Kugelmateriale (PU, MF) und der Partikelgröße wurde zudem der Füllgrad betrachtet (10, 20, 30 und 40 Gew.-%). In Abbildung 17 ist die Auswirkung auf die Mechanik dargestellt.

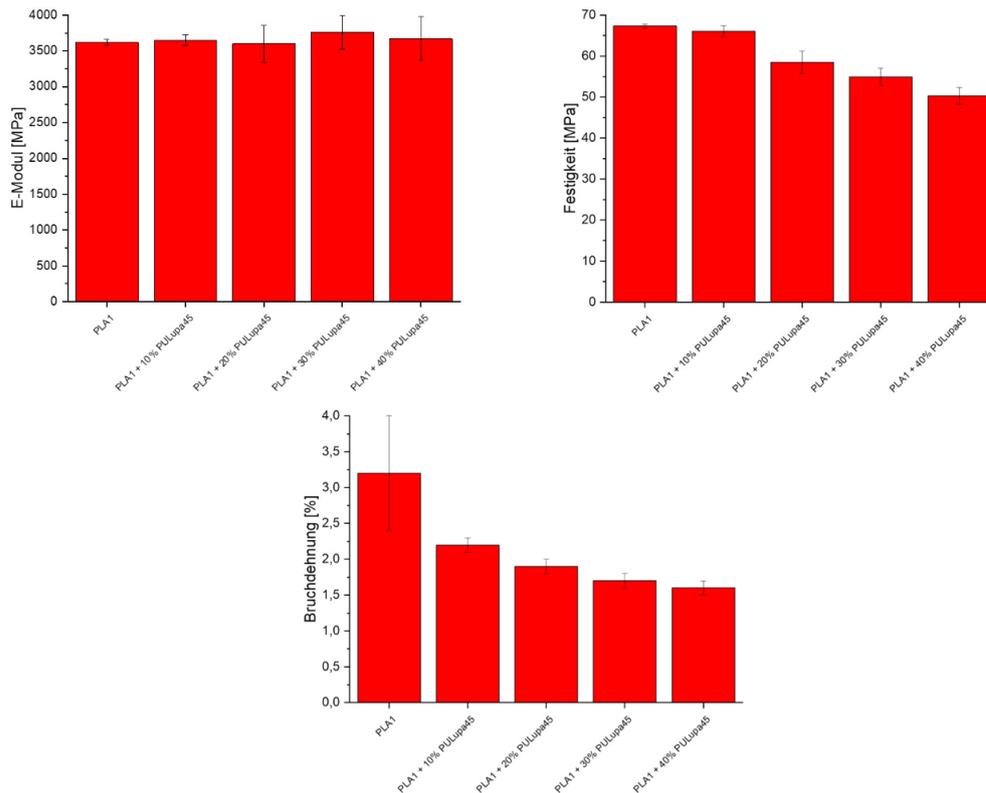


Abbildung 17: Einfluss der unterschiedlichen Füllgarde (10, 20, 30 und 40 wt%) auf die mechanischen Eigenschaften

Während sich der E-Modul nicht signifikant ändert, ist mit zunehmendem Füllgrad eine Abnahme der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung zu erkennen:

Reines PLA Luminy LX575 hat eine Festigkeit von 67,2 MPa, während das Compound mit 40 wt% PULupa45 nur noch eine Festigkeit von 50,3 MPa aufweist. Der Grund für die abnehmende Festigkeit mit zunehmendem Füllgrad ist die schlechte Füllstoff-Matrix-Anbindung. Ein Füllstoff kann durch eine schlechte Anbindung die Festigkeit eines Matrixmaterials verringern und es somit verspröden. Der Grund hierfür sind Defekte, die sich an den Grenzflächen zwischen Verstärkungsphase und Grundmaterial ausbilden und innere Spannungen hervorrufen. Während ein höherer Füllstoffanteil bei einer guten Anbindung die Festigkeit weiter erhöhen würde, verringert sich die Festigkeit mit zunehmendem Füllgrad bei einer schlechten Anbindung [45, 46]. Auch die Bruchdehnung nimmt mit zunehmendem Füllstoffanteil von 3,2% bei reinem PLA auf 1,6% bei der Probe mit 40 wt% Polymerkugeln ab. Ein höherer Füllgrad bedeutet gleichzeitig eine größere Grenzfläche, an der sich mehr Defekte ansammeln, die innere Spannungen induzieren. Des Weiteren können sich die an den Defekten entstehenden Risse schneller ausbreiten. Die Defektdichte ist bei höheren Füllgraden größer, wodurch ein Riss eine kleinere Distanz zurücklegen muss, um auf einen neuen Riss zu treffen. Das Risswachstum wird dadurch gefördert, was zu einer geringeren Festigkeit und einer geringeren Bruchdehnung führt [47].

Die Bruchflächen der Zugprobekörper verschiedener Füllgrade wurden ebenfalls unter dem Mikroskop untersucht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 18 dargestellt.

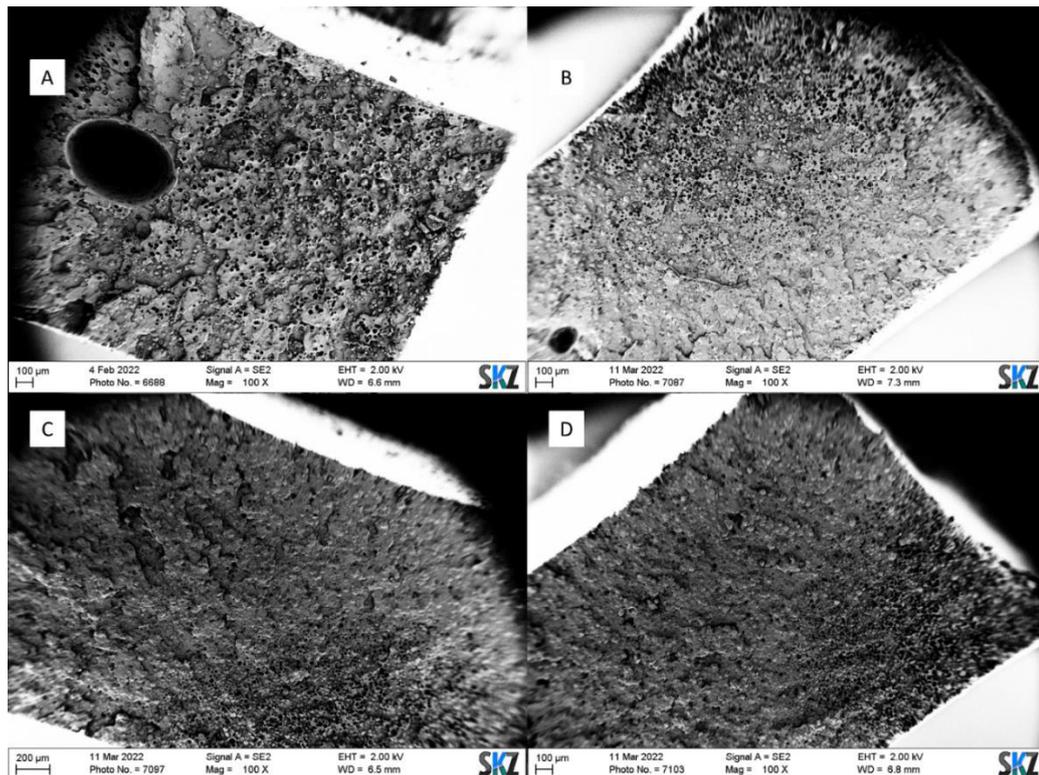


Abbildung 18: Mikroskopieaufnahmen der Bruchflächen der Zugprobekörper verschiedener Füllgrade in einer 100x Vergrößerung. (A) 10 wt% PULupa45 (B) 20 wt% PULupa45 (C) 30 wt% PULupa45 (D) 40 wt% PULupa45.

Auf den Bildern ist zu erkennen, dass Polymerkugeln bei einem höheren Füllgrad inhomogener verteilt sind. Dies wiederum zeigt, dass bei der Verarbeitung von Polymercompounds mit höheren Füllgraden Komplikationen bzgl. Dispergierung und distributivem Mischen auftreten können, es kommt zu einer Clusterbildung. Bei 20 wt%, 30 wt% und 40 wt% Füllgrad sind die Polyurethankugeln in einem kleinen Bereich der Bruchfläche angehäuft, während sie im restlichen Bereich des Zugstabs kaum zu sehen sind. Diese inhomogene Verteilung könnte aufgrund der höheren Viskosität der Polymerschmelze mit zunehmendem Füllstoffanteil hervorgerufen worden sein. Eine höhere Viskosität verschlechtert die Verarbeitbarkeit und verringert auch die Mischwirkung im Extruder. Für eine homogene Verteilung muss die Mischwirkung durch zusätzliche Mischelemente der Extruderschnecke oder größere Mischbereiche erhöht werden. Dies kann jedoch mit dem Mikrocompounder *MiniLab II* aufgrund dessen einfachen Konfiguration nicht bewerkstelligt werden und wurde daher im Laufe des Projekts auf Doppelschneckenextrudern im Technikumsmaßstab noch tiefergehend untersucht.

#### Zusammenfassung:

In diesem AP sollte der Einfluss von Polymerkugeln, die als Modellpartikel für die Mikrokapseln dienten, auf die Verarbeitungs- und mechanischen Eigenschaften von PLA untersucht werden. Ziel war es dabei, durch die mechanische Untersuchung spritzgegosseener Zugprobekörper den Einfluss verschiedener Polymere (MF, PU), Polymerkugelgrößen

ßen und Füllgraden zu analysieren und erste Eindrücke über das Zusammenspiel des Systems PLA/Modellpartikel zu generieren. Außerdem sollte eine Aussage getroffen werden können, welche Materialien (PU und/oder MF) und welche Partikelgrößen sich am besten für die spätere Mikroverkapselung eignen. Folgende Erkenntnisse konnten gewonnen werden:

- Zwischen MF und PU als Polymerkugel bzw. späteres Kapselwandmaterial ist nur ein geringer Unterschied auszumachen. Während mit PU eine leicht höhere Mechanik erreicht werden konnte, sind die MF-Partikel bzw. -Mikrokapseln kosteneffizienter und leichter herzustellen. Eine Empfehlung, welches Kapselmaterial verwendet werden sollte, hängt schließlich vom Kosten/Nutzen-Verhältnis ab und muss grundsätzlich für jede Polymermatrix individuell betrachtet werden.
- Die Einarbeitung verschiedener Partikelgrößen zeigte die besten Eigenschaften bei einer “mittleren“ PGV (bis 45 µm). Zu kleine Partikelgrößen können zu Agglomerationen führen, die durch die Aufbereitung und Verarbeitung nicht mehr getrennt werden können. Zu große Partikelgrößen hingegen können zu einem schlechteren Verarbeitungsverhalten führen und die nachfolgenden Prozesse (wie bspw. Filamentextrusion, FLM-Druck) stören.
- Zwar konnten alle Füllgrade (bis 40 wt%) verarbeitet werden, jedoch war mit zunehmendem Füllgrad eine inhomogenere Verteilung zu beobachten, was zu geringeren mechanischen Eigenschaften führte. Eine Aussage über die Übertragung auf größere Anlagen und andere Verarbeitungsmethoden (Filamentextrusion, FLM-Druck) konnte zu diesem Zeitpunkt noch nicht getroffen werden und war Teil der Forschungstätigkeiten im weiteren Projektverlauf.

#### b) Glaskugeln

Die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien, vor allem hinsichtlich Partikelgröße und -form, erfolgte bereits in AP2 (vgl. Kapitel 4.1.2). Da die in diesem AP aufbereiteten PLA/Glaskugelcompounds nicht per Mikrocompounder hergestellt und zu Probekörpern gespritzt wurden, konnte eine mechanische Untersuchung zu diesem Zeitpunkt noch nicht durchgeführt werden. Die vorliegenden granulatformigen Compounds wurden im Folgenden in AP4 zu Filamenten verarbeitet und charakterisiert.

### 4.3 AP4: Filamentherstellung sowie deren Charakterisierung

Sowohl die PLA/Polymerkugel- als auch die PLA/Glaskugel-Compounds wurden mit dem Desktop-Filamentextruder *Composer 450* der Firma *3devo* zu Filamenten verarbeitet. Der *Composer 450* verarbeitet Kunststoffgranulate und -pulver mittels Einschneckenextruder bis zu einer Temperatur von 350°C. Am Ende des Extruders befindet sich eine Düse, durch die das Material in Form eines Strangs ausgetragen, auf den Zieldurchmesser verstreckt wird und anschließend mithilfe von Lüftern abgekühlt wird. Für die Herstellung eines Filaments mit einem zu erreichenden Durchmesser von 1,75 mm ± 0,05 mm wurde eine Düse mit einem Durchmesser von 3 mm genutzt. Der ausgetragene Polymerstrang wird durch einen Sensor geführt, der inline dessen Durchmesser misst. Im Anschluss an den Durchmessersensor befinden sich zwei Räder, die mit einem Motor verbunden sind. Mit der Drehzahl dieser Räder wird die Kraft, mit der an dem extrudierten

Polymerstrang gezogen wird, variiert. Vom Durchmesserensensor werden dabei Informationen an den Motor weitergegeben, mit der die Drehzahl angepasst und damit der Filamentdurchmesser nahezu konstant gehalten werden kann. Anschließend wird das Filament zur Spule geführt und aufgespult. Der Aufbau des *Composer 450* ist in Abbildung 19 dargestellt.

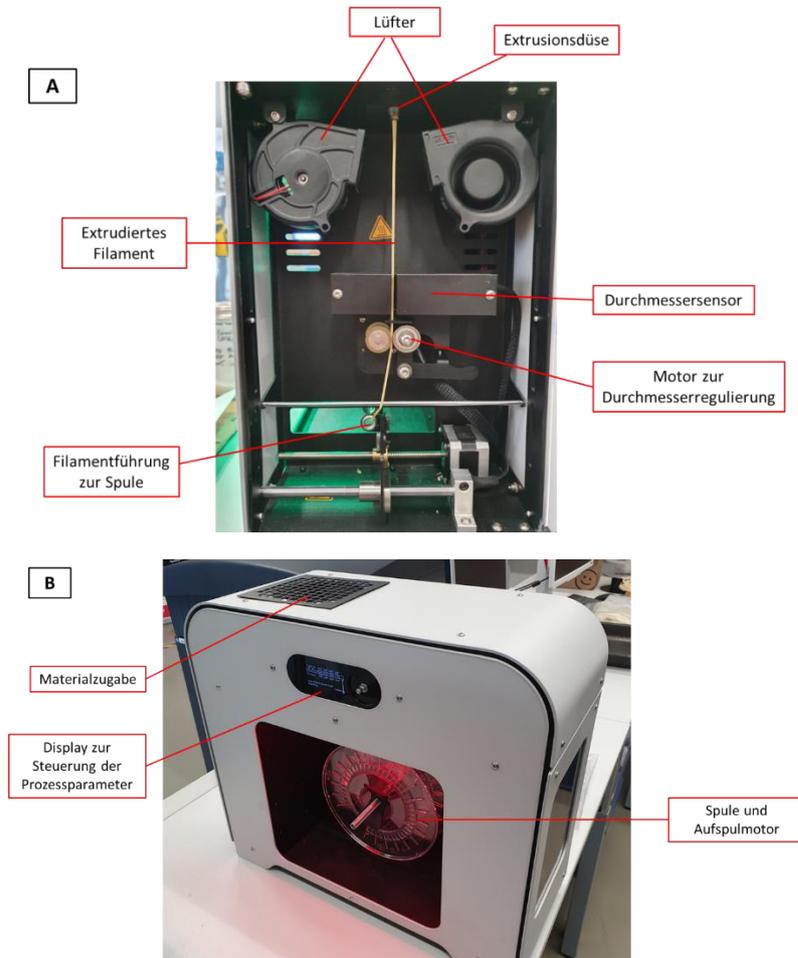


Abbildung 19: Aufbau des Filamentextruders Composer 450:

A: Blickwinkel frontal. Veranschaulichung der Extrusion aus der Düse, der Filamentführung, der Durchmessermessung und der Steuerung des Durchmessers durch den Motor.

B: Blickwinkel seitlich. Abbildung der Materialzugabe, des Displays zur Steuerung der Prozessparameter und der Spule, auf der das Filament aufgespult wird.

Um den Filamentdurchmesser konstant zu halten, spielen neben der Drehzahl der Räder noch andere Parameter eine Rolle. Dazu zählen die Extrudergeschwindigkeit, die Temperaturführung im Extruder und die Kühlung (über die Belüftungsstärke). Die Drehzahl des Extruders und die Temperatur verändern dabei den Volumenfluss an der Düse. Bei höherem Volumenfluss kann der extrudierte Polymerstrang nicht schnell genug durch den Lüfter abgekühlt werden und der runde Polymerstrang wird durch die Räder verformt. Ein zu niedriger Volumenfluss kann hingegen dafür sorgen, dass der Zieldurchmesser nicht erreicht werden kann, da zu wenig Material extrudiert wird. Ein konstanter Materialfluss sorgt für einen konstanten Durchmesser von  $1,75 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$ . Aus diesen

Gründen müssen die Parameter für jedes Polymer und Polymercompound optimal eingestellt werden.

### 4.3.1 PLA-/Polymerkugel-System

Ziel der Filamentherstellung war es, die Verarbeitbarkeit eines Kompositmaterials mithilfe des *Composer 450* der Firma *3devo* zu verifizieren und anschließend FLM gefertigte Zugprobekörper herzustellen. Nachdem in AP3 der Einfluss der verschiedenen Füllstoffe und des Füllgrades auf die mechanischen Eigenschaften anhand eines spritzgegossenen Zugprobekörpers untersucht wurde, wurde auf Basis der erzielten Ergebnisse an einer ausgewählten Zusammensetzung bzw. Rezeptur ein Filament für die nachfolgende Probekörperherstellung im FLM (AP5) hergestellt. So wurde als Polymermatrix das PLA Luminy LX575 gewählt, als Füllstoff die PU-Kugeln mit einer PGV von 0-50  $\mu\text{m}$ . Die PULupa45-Kugeln wurden, wie auch schon für die Füllgradstudie, aufgrund ihrer geringen Herstellungszeit, der im Mittel liegenden Größe und ihrer guten mechanischen Eigenschaften ausgewählt. Um eine technische Relevanz abzubilden, wurde der Füllstoffanteil auf 10 wt% festgelegt. Die beiden Komponenten lagen als Pulver vor und wurden als DryBlend aufbereitet und dem Filamentextruder zugegeben. Als Referenz diente das reine PLA, das ebenfalls zu einem Filament und zu Probekörpern verarbeitet werden sollte.

Schließlich konnten mit beiden Materialien Filamente hergestellt werden. Die dabei jeweils resultierenden Einstellparameter sind Tabelle 7 in dargestellt.

Tabelle 7: Prozessparameter bei der Filamentextrusion von PLA Luminy LX575 und mit 10 wt% PULupa45 versetztem PLA Luminy LX575.

|                                        | <b>PLA Luminy LX575</b> | <b>PLA Luminy LX575 +<br/>10 wt% PULupa45</b> |
|----------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>Lüfterstärke [%]</b>                | 50                      | 65                                            |
| <b>Temperaturverlauf [°C]</b>          | 200 – 210 – 220 - 210   | 200 – 210 – 220 - 210                         |
| <b>Extrudergeschwindigkeit [U/min]</b> | 3                       | 4                                             |

Das daraus resultierende Filament ist in Abbildung 20 dargestellt.



Abbildung 20: Filament eines PLA + 10wt% PULupa45 Compounds, das mithilfe des Compo-ser 450 Desktop-Extruders hergestellt wurde.

Das extrudierte Filament hatte dabei eine, im Vergleich zu dem Filament aus reinem PLA, rauere Oberfläche, die durch die eingearbeiteten Polymerkugeln hervorgerufen wurde (vgl. Abbildung 21).

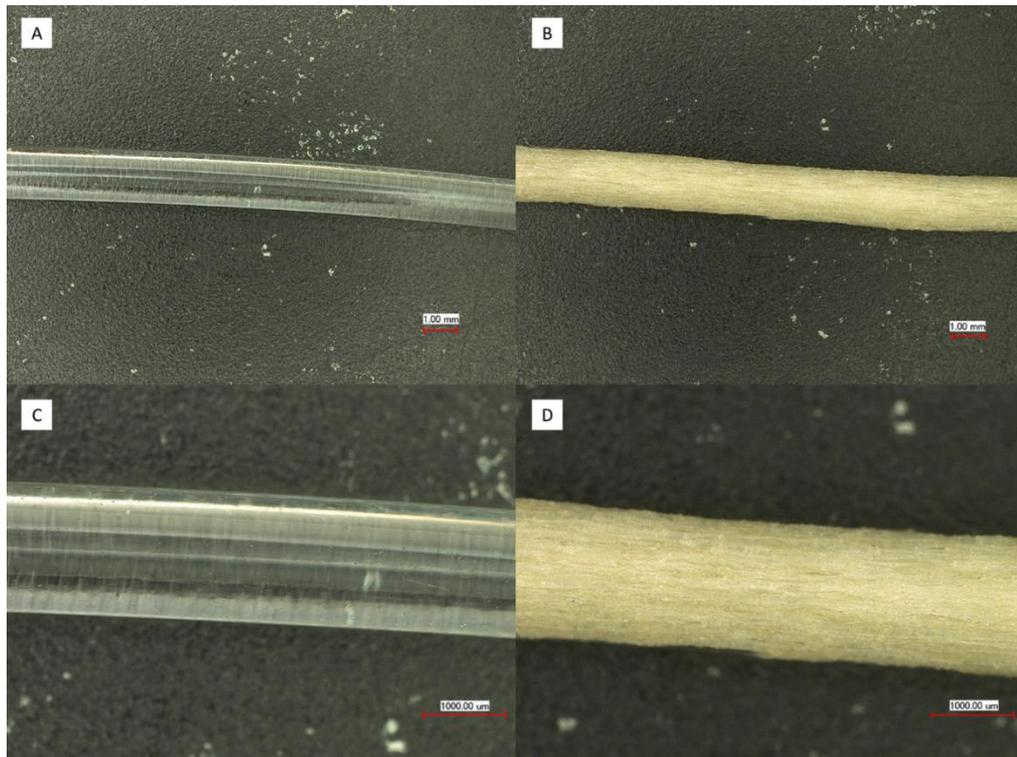


Abbildung 21: Mikroskopieaufnahmen des reinen PLA-Filaments (A, C) und des PLA-Filaments mit 10 wt% PULupa45 (B, D) in einer 20x (A, B) und einer 50x Vergrößerung (C, D).

Zudem verringerte sich durch die Füllstoffzugabe die Biegsamkeit des Filaments und es wurde zunehmend spröder, was grundsätzlich beim FLM-Druck während des Einzugs in

den Druckkopf zu Problemen führen kann und eine Limitation bzgl. des maximalen Füllgrades darstellen könnte. Diese Hypothese wurde zu einem späteren Projektzeitpunkt untersucht.

Eine weitere Auffälligkeit bei der Filamentextrusion des gefüllten PLA war der schwankende Filamentdurchmesser. Während die zuvor durchgeführte Filamentextrusion von reinem PLA mit dem *Composer 450* noch eine Durchmesservarianz von  $\pm 0,1$  mm aufzeigte, bewirkte die Zugabe von 10 wt% PU-Kugeln eine Erhöhung auf teilweise  $\pm 0,2$  mm. (vgl. Abbildung 22).

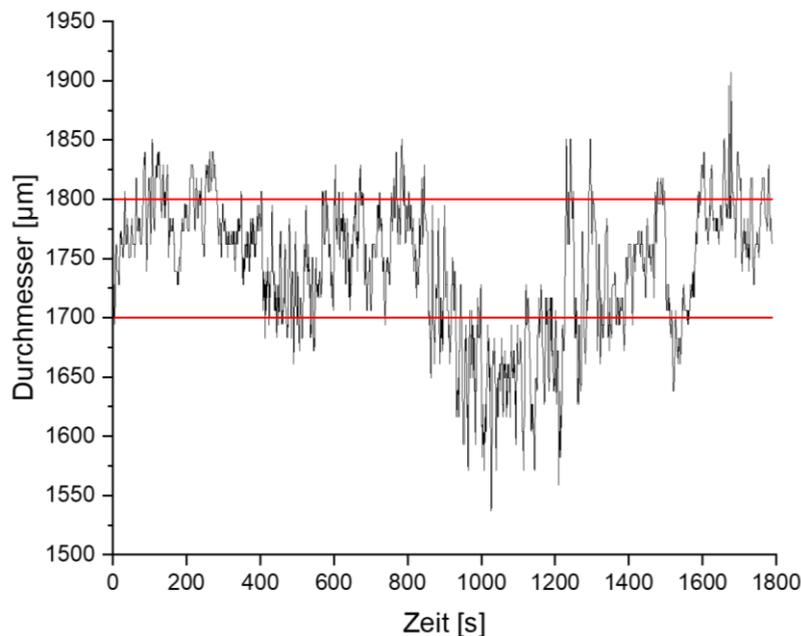


Abbildung 22: Durchmesser des extrudierten PLA/PULupa45 10wt% Filaments

Gründe für die erhöhte Schwankung könnten unter anderem eine durch die Zugabe der Füllstoffe erhöhte Viskosität der Schmelze, eine inhomogene Verteilung der Füllstoffe in der Schmelze und gegebenenfalls eine Entmischung der Partikel im *Dry Blend* sein. Die Schwankungen können erfahrungsgemäß durch eine höhere Verarbeitungstemperatur und eine längere Verweilzeit reduziert werden, was aufgrund der begrenzten Kapazitäten nicht weiter untersucht wurde. Die Dispergierung der Polymerkugeln innerhalb des Matrixmaterial könnten auch durch weitere Mischelemente oder einen größeren Mischbereich verbessert werden. Der *Composer 450* besitzt eine Extruderschnecke, die aus Fördererelementen mit abnehmendem freiem Volumen und einem Mischelement besteht (vgl. Abbildung 23).



Abbildung 23: Extruderschnecke des Composer 450 der Firma 3devo.

Die Konfiguration der Schnecke ist dabei fest und nicht individuell durch den Einbau von neuen Elementen veränderbar. Für eine homogenere Dispergierung und distributive Durchmischung müsste demnach ein anderer Filamentextruder eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit, die Fluktuationen des Filamentdurchmessers bei der Extrusion zu verringern, ist eine vorherige Compoundierung des Grundmaterials und der jeweiligen Füllstoffe. Dies wurde bereits bei den PLA/Glaskugel-Compounds in AP3 und auch im weiteren Projektverlauf bei der Herstellung von funktionellen Mikrokapsel-Compounds umgesetzt.

### 4.3.2 PLA/Glaskugel-System

Die in AP3 hergestellten PLA/Glaskugel-Compounds konnten analog zu den PLA/Polymerkugel-DryBlends per *3DEvo* zu Filamenten verarbeitet werden. Nach jeweiliger Anpassung der Extrusionsparameter konnten sowohl die maximal verfügbare Partikelgröße (75-100  $\mu\text{m}$ ) als auch der maximale Füllgrad (bis zu 50 Gew.-%) mit einem Filamentdurchmesser von  $1,75 \pm 0,05$  mm extrudiert werden (vgl. Abbildung 24 und Abbildung 25).

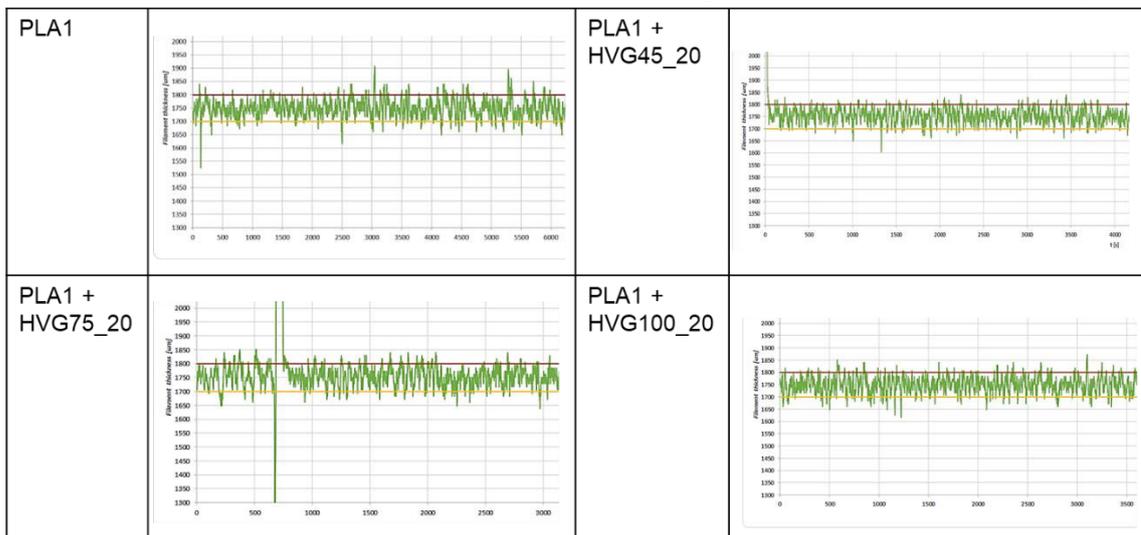


Abbildung 24: gemessener Filamentdurchmesser der PLA/Glaskugel-Filamente im Rahmen der Partikelgrößenstudie (0-45, 45-75 und 75-100  $\mu\text{m}$ )

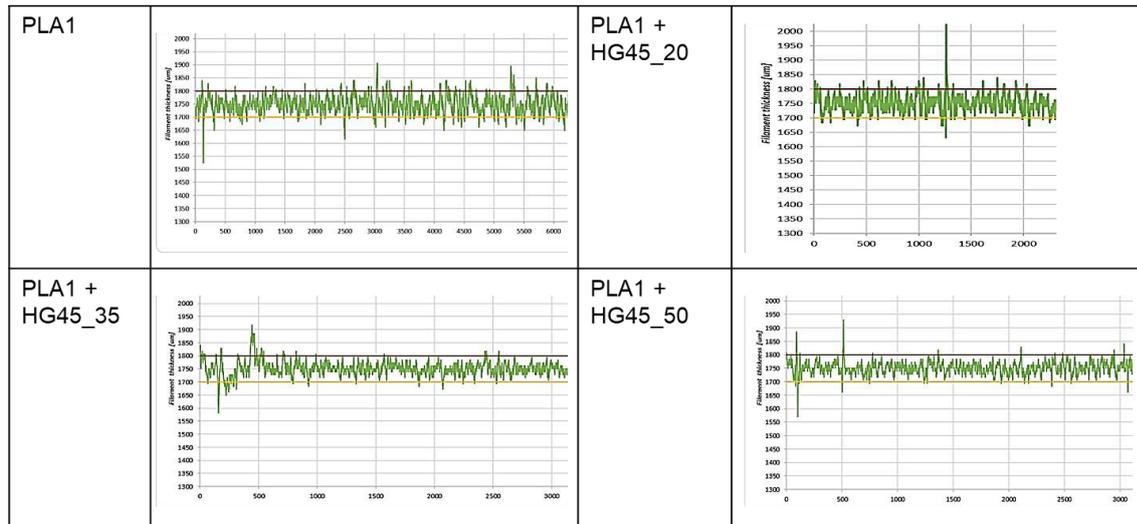


Abbildung 25: gemessener Filamentdurchmesser der PLA/Glaskugel-Filamente im Rahmen der Füllgradstudie (20, 35 und 50 Vol.-%)

Auch wenn alle Compounds zu Filamenten innerhalb des Toleranzdurchmessers extrudiert werden konnten und somit vermeintlich keine Limitationen bzgl. Partikelgröße oder Füllgrad auftreten, wiesen die Filamente Unterschiede in ihrer Sprödig- und Steifigkeit (bedingt durch Füllgrad) sowie in ihrer Oberflächenrauigkeit (bedingt durch Partikelgröße) auf. Im Anschluss an die Filamentextrusion wurden die Filamente optisch unter dem Lichtmikroskop untersucht. In Abbildung 26 ist der Effekt der zunehmenden Oberflächenrauigkeit mit steigender Partikelgröße erkennbar.

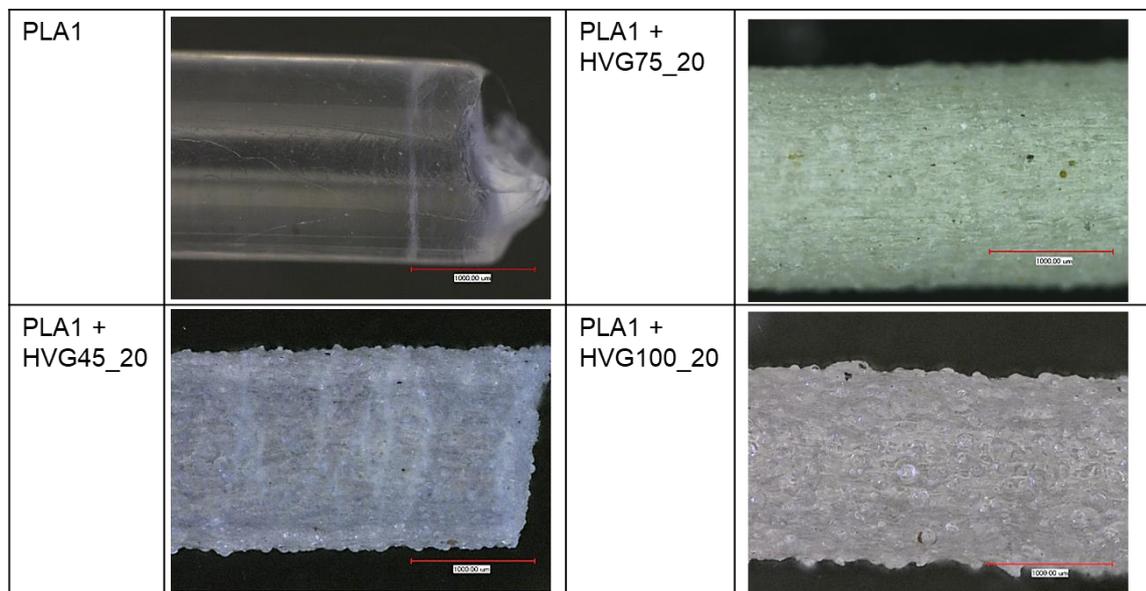


Abbildung 26: Mikroskopieaufnahmen der PLA/Glaskugel-Filamente im Rahmen der Partikelgrößenstudie

Die potenziellen Auswirkungen der Sprödig-/Steifigkeit und der Oberflächenrauigkeit auf den Druckprozess galt es im folgenden AP5 zu untersuchen.

#### 4.4 AP5: 3D-Druck von mikrokapsel-gefüllten Filamenten und Charakterisierung

Die in AP3 hergestellten und in AP4 zu Filamenten verarbeiteten Compounds sollten in AP5 zu Probekörpern verdruckt und anschließend charakterisiert werden, um einerseits die grundsätzliche Verarbeitbarkeit bzw. die material-/prozesstechnischen Grenzen zu ermitteln, andererseits um Abhängigkeiten der Mechanik von den Einflussfaktoren Partikelgröße sowie Füllgrad zu identifizieren. Der Druck erfolgte auf einem MK3 der Firma Prusa. Dessen Aufbau ist in Abbildung 27 dargestellt.

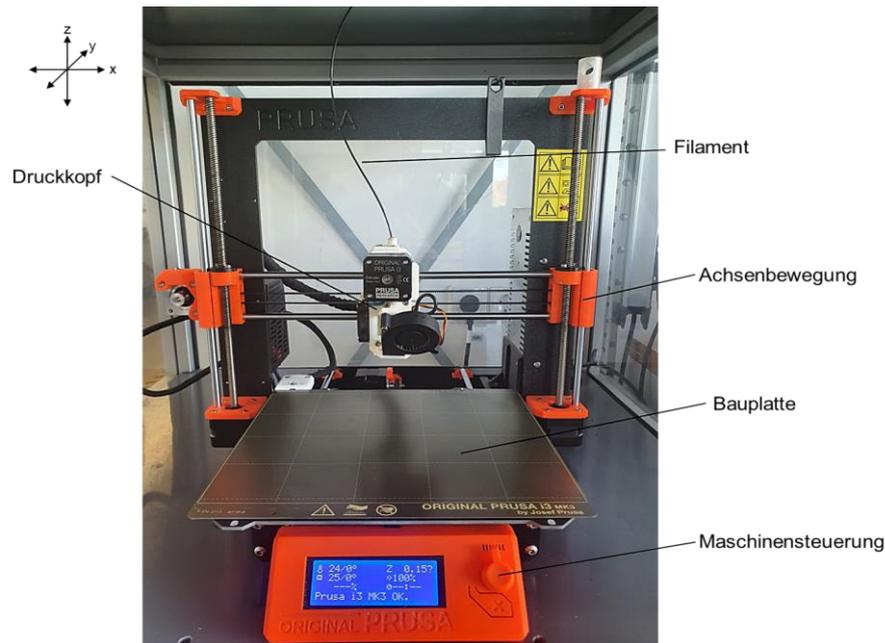


Abbildung 27: Aufbau des FLM-Druckers MK3 (Fa. Prusa)

##### a) PLA/Polymerkugel-System

An den in AP4 hergestellten Filamente des reinen PLA Luminy LX575 und des mit 10 wt% PULupa45 gefüllten PLA Luminy LX575 wurden diverse Druckversuche durchgeführt. Ausgehend von den Erfahrungswerten des PLA mussten leichte Anpassungen der Druckparameter gemacht werden. Im Vergleich mit dem reinen PLA war beim additierten Filament eine um 10 °C höhere Drucktemperatur nötig, um die Viskosität zu senken und so den Materialfluss zu erhöhen. Grund hierfür war die durch die Füllung verminderte Fließfähigkeit, was gelegentlich zu Verstopfungen in der Düse geführt hatte. Schließlich konnten für beide Materialien jeweils 6 Zugprobekörper des Typs 5A für die nachfolgenden mechanischen Prüfungen gedruckt werden (vgl. Abbildung 28).

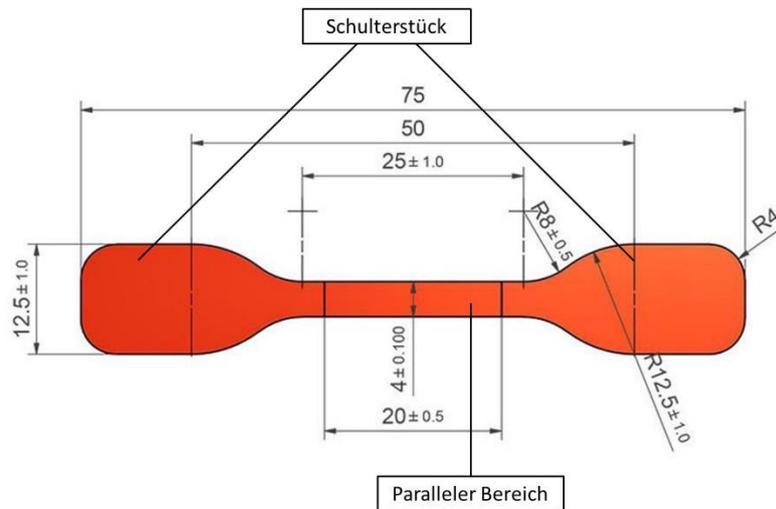


Abbildung 28: Maße des Probekörpertyps 5A nach DIN EN ISO 527-2

Die einzelnen Zugprobekörper wurden liegend mit einer Schichtdicke von 0,15 mm und einem Infill von 100% gedruckt. Die Ablagestruktur betrug  $\pm 45^\circ$ . Zudem wurden eine Drucktemperatur von 215 bzw. 225 °C und eine Bauplattentemperatur von 60 °C eingestellt.

Die Kurzzeitzugprüfung gemäß DIN ISO 527 erfolgte auf der Maschine Z010 (Fa. Zwick-Roell).

Durch die Zugabe von 10 wt% PU-Partikel verringerte sich der E-Modul um 20 %, die Zugfestigkeit sogar um 30 %. Die Bruchdehnung hingegen zeigte keine signifikante Veränderung. Ein Grund für die Abnahme des E-Moduls und der Festigkeit kann die Oberfläche der abgelegten Polymerstränge sein, die sich durch die Einarbeitung der Füllstoffe aufrauen (vgl. Abbildung 29).

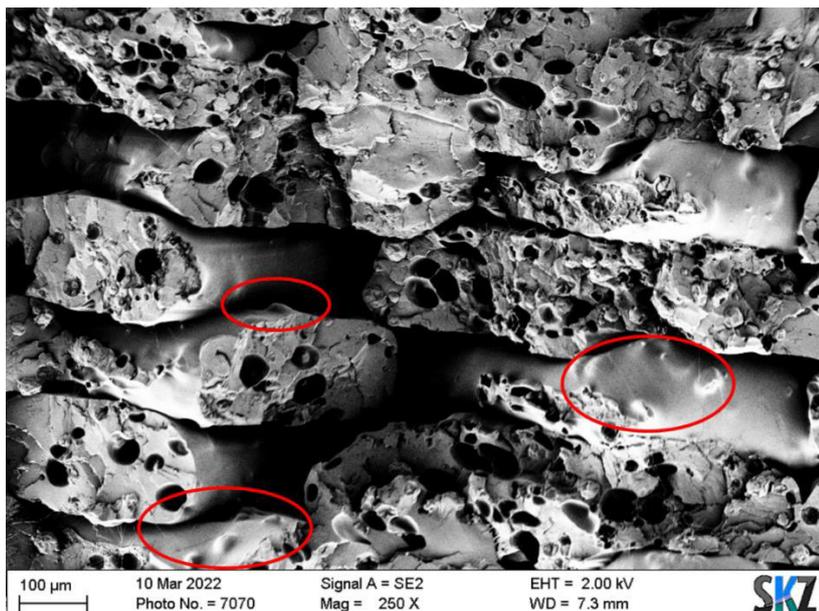


Abbildung 29: Mikroskopieaufnahme eines gedruckten Zugprobekörpers aus PLA Luminy LX575 + 10 wt% PULupa45. Die rot-markierten Bereiche zeigen die Oberflächenrauigkeit der abgelegten Filamente

Aufgrund dieser Oberflächenrauigkeit und der resultierenden verminderten Kontaktfläche könnten zusätzliche Mikroporen bei der Haftung zwischen den einzelnen Schichten entstehen, die die Festigkeit und den E-Modul weiter verringern. Zudem kann die Haftung zwischen zwei abgelegten Polymersträngen durch das unterschiedliche thermische Verhalten von Füllstoff und Matrixmaterial gestört werden.

Ob sich funktionelle Mikrokapseln mit PU als Kapselwandmaterial ähnlich verhalten und eine Übertragbarkeit bzgl. des Einflusses auf die Mechanik gegeben ist, war Gegenstand der Untersuchungen in den folgenden Arbeitspaketen.

#### a) PLA/Glaskugel-System

Analog zum PLA/Polymerkugel-System wurden auch mit den PLA/Glaskugel-Filamenten zunächst Druckversuche zur Ermittlung der geeigneten Druckparameter durchgeführt. Vor allem der Extrusionsfaktor musste auf die unterschiedlichen Materialzusammensetzungen und die folglich veränderten Fließfähigkeiten angepasst werden. Auch hier wurden jeweils 6 Zugprobekörper (Typ 5A nach DIN ISO 527-2) in liegender Position (x-y-Ebene) und einer Ablagestruktur von  $\pm 45^\circ$  für die anschließende Zugprüfung gedruckt. Die Drucktemperatur betrug  $225^\circ\text{C}$ , die Plattformtemperatur  $60^\circ\text{C}$ . Der Infill lag bei 100 %, eine Schichtdicke machte 0,15 mm aus. Der Druck der Probekörper konnte ohne gravierende Probleme durchgeführt werden. Lediglich bei den hochgefüllten Compounds (Füllgrad 50 Gew.-%) kam es aufgrund der zunehmenden Sprödigkeit vereinzelt zu einem Filamentbruch während der Abwicklung von der Spule bzw. der Zuführung in das Hotend.

An den gedruckten Zugprobekörpern wurde eine Kurzzeitzugprüfung nach DIN ISO 527-2 durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Füllgradstudie (mit Hohlglaskugeln) und der Partikelgrößenstudie (mit Vollglaskugeln) dargestellt (vgl. Abbildung 30 und Abbildung 31).

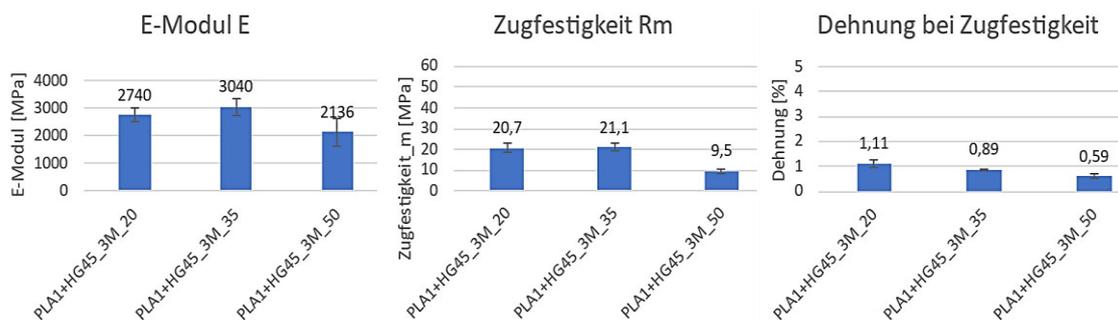


Abbildung 30: ermittelte mechanische Eigenschaften im Rahmen der Füllgradstudie

Es ist erkennbar, dass die Dehnung bei steigendem Füllgrad erwartungsgemäß abnimmt, was sich auch mit der Beobachtung der zunehmenden Sprödigkeit deckt. Auch beim E-Modul und der Zugfestigkeit sind mit dem höchsten Füllgrad die geringsten Werte erzielt worden. Bis 35 Gew.-% Glaskugelanteil steigen E-Modul und Zugfestigkeit allerdings noch leicht an und es kann somit eine Verstärkung des Materialsystems verzeichnet werden. Bei einem Füllgrad von 50 % tritt jedoch eine signifikante Schwächung des Systems auf.

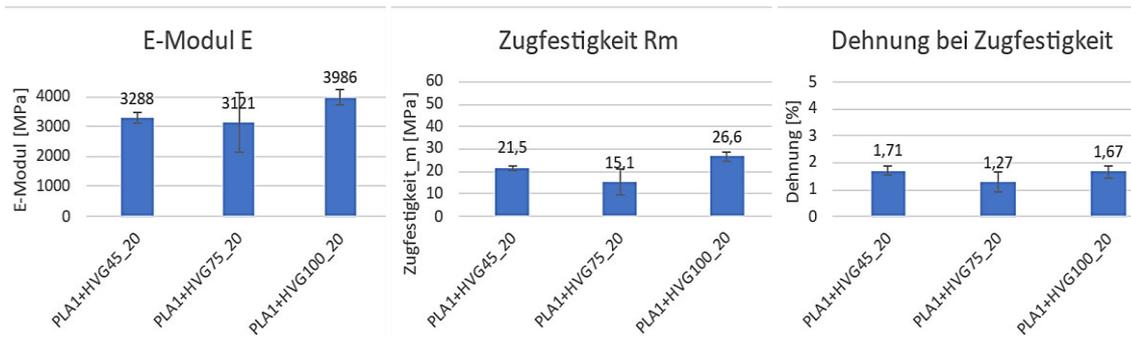


Abbildung 31: ermittelte mechanische Eigenschaften im Rahmen der Partikelgrößenstudie

Die Ergebnisse der Partikelgrößenstudie lassen keine eindeutigen Schlüsse auf die Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften zu. Während mit der “mittleren“ Teilchengröße (45-75  $\mu\text{m}$ ) die Kennwerte sinken, steigen v. a. E-Modul und Zugfestigkeit durch Einarbeitung der größten Partikelfraktion (75-100  $\mu\text{m}$ ) wieder deutlich an. Um die Gründe für die zunächst nicht erklärable Abnahme der Mechanik zu erörtern, wurden im Anschluss an die Zugversuche Lichtmikroskopieaufnahmen von der jeweiligen Oberfläche bzw. Schichtstruktur gemacht (vgl. Abbildung 32).

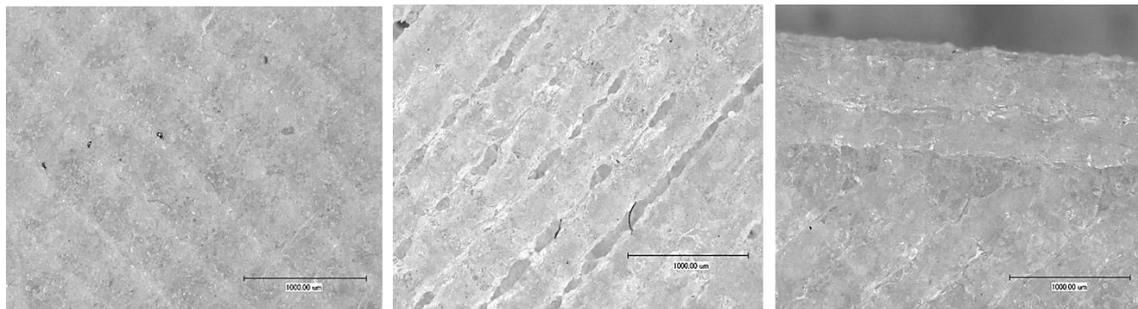


Abbildung 32: Aufnahmen der Schichtstruktur der Zugprobekörper im Rahmen der Partikelgrößenstudie  
links: 0-45  $\mu\text{m}$ ; Mitte: 45-75  $\mu\text{m}$ ; rechts: 75-100  $\mu\text{m}$

Während bei der hohen und niedrigen PGV eine gute Stranganhaftung erkennbar ist, ist bei den Probekörpern mit der “mittleren“ PGV nur eine unzureichende Haftung mit größeren Lücken zwischen den abgelegten Strängen sichtbar. Dadurch sind die verminderten mechanischen Eigenschaften erklärbar. Eine weitere Anpassung der Prozessparameter wäre vonnöten.

Da jedoch die grundsätzliche Verarbeitbarkeit – selbst mit der höchsten PGV - nachgewiesen werden konnte, wurde die vertiefte Untersuchung im Rahmen des Einsatzes der funktionellen Mikrokapseln in Projektjahr 2 unternommen.

#### 4.5 Zusammenfassung Projektjahr 1

Zunächst wurden vom Fraunhofer IAP Polymerkugeln synthetisiert, deren Material das spätere Kapselwandmaterial für die mit Funktionsadditiven gefüllten Mikrokapseln bilden können. Es wurden in Absprache mit dem pbA Kugeln aus Melaminharz (MF) und Polyurethan (PU) hergestellt, welche auch beide in der Industrie als Kapselwandmaterial weit verbreitet sind. Die Kugeln wurden per Doppelschneckenextruder im Labormaßstab

(MiniLab) in die PLA-Matrix eingearbeitet, zu Zugprobekörpern gespritzt und anschließend mechanisch getestet. Es konnte kein signifikanter Unterschied beim Vergleich der beiden Kugel- bzw. Kapselmaterialien festgestellt werden, weshalb für die Einarbeitung der Funktionskapseln in PLA sowohl das PU als auch das MF als Kapselwandmaterial fungieren kann.

Zur Untersuchung der Einflussfaktoren Partikelgröße und Füllgrad auf die Prozessgrenzen und die mechanischen Eigenschaften wurden außerdem verschiedene Glaskugelfractionen im Technikumsmaßstab in PLA eincompoundiert, zu Filamenten verarbeitet, FLM-gedruckt und getestet. Es ließen sich Glaskugeln aller Größen und Anteile erfolgreich verarbeiten. Abhängigkeiten der Einflussgrößen auf die mechanischen Eigenschaften konnten nur bedingt identifiziert werden: Zwar konnte beim höchsten Füllgrad (50 Gew.-%) erwartungsgemäß eine signifikante Abnahme der Bruchdehnung festgestellt werden; eine Übertragung auf die späteren Funktionsmikrokapseln muss jedoch geprüft werden, da sich deren Eigenschaftsprofil (u. a. Struktur, Härte) von dem der Glaskugeln unterscheidet. Auch hinsichtlich der Partikelgröße wurde kein eindeutiger Einfluss auf die Verarbeitbarkeit sowie die mechanischen Eigenschaften registriert.

Deshalb wurde der Entschluss gefasst, die beiden Einflussfaktoren Partikelgröße und Füllgrad auch am konkreten Materialsystem Polymer/Funktionsmikrokapseln in Projektjahr 2 zu untersuchen.

#### **4.6 AP6: Herstellung und Charakterisierung von mit Funktionsflüssigkeiten gefüllten Kapseln (smarte / funktionelle Mikrokapseln)**

Als Anwendungsfelder für funktionelle Mikrokapseln im FLM wurden zwei Systeme identifiziert, die industriell als besonders relevant erachtet werden (vgl. 2.3 **Anwendungsfelder eingekapselter Funktionsadditive**):

- Mit *Schmierstoff gefüllten Kapseln* sollen die tribologischen Eigenschaften von gedruckten Bauteilen verbessert werden, um eine effektive interne Selbstschmierung zu realisieren. Eine externe, ressourcenineffiziente Schmierung würde somit obsolet.
- *Induktion-aktivierbare, magnetische Partikel* im Bauteil sollen bewirken, dass die für FLM charakteristische Anisotropie reduziert wird. Dies soll mittels Nachbehandlung und Aktivierung in der Mikrowelle realisiert werden, indem die ferromagnetische Resonanz der Partikel initiiert wird. Die resultierende Wärmeenergie soll so an die umgebenden Bereiche abgegeben werden und die Schichten bzw. Grenzflächen der abgelegten Stränge miteinander punktuell verschmelzen.

##### **4.6.1 Mit Schmierstoff gefüllte Mikrokapseln**

Die Aufgabe in diesem AP bestand darin, Mikrokapseln mit unterschiedlichen Größen zu generieren und Protokolle zu entwickeln, die die Einstellung von Größen in einem breiten Bereich ermöglichen. Als Grundlage wurden die Vorschriften für Partikel ohne Kern (AP2) verwendet. Es wurde festgestellt, dass eine direkte Übertragung der Vorschriften nicht möglich ist, da die Zusammensetzung und insbesondere die Viskosität der Öl-Phase einen großen Einfluss auf die Emulsionstropfen haben.

Da im Projektjahr 1 noch keine eindeutigen Limitationen bzgl. der Partikelgröße eruiert werden konnte, wurden auch für die funktionellen Mikroapseln diverse Größenverteilungen untersucht. Folgende Größen ( $D_{90}$ ) wurden hergestellt:

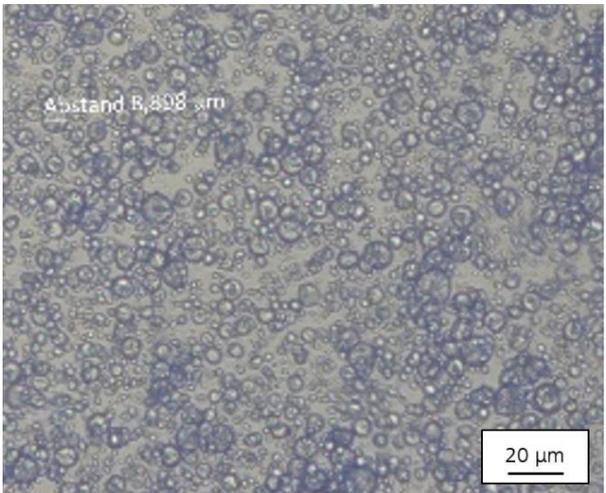
- 15  $\mu\text{m}$
- 45  $\mu\text{m}$
- 155  $\mu\text{m}$
- 215  $\mu\text{m}$

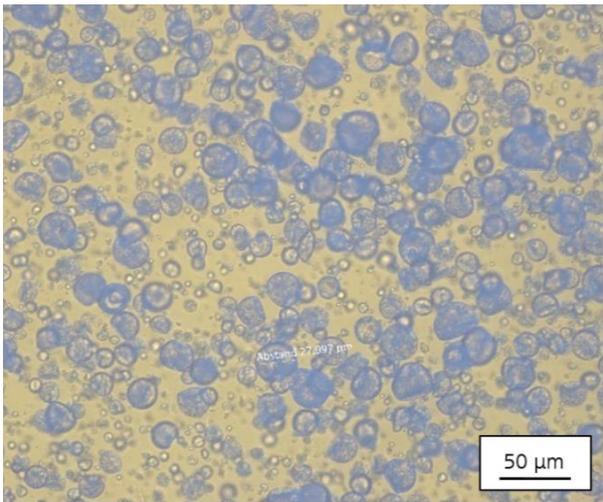
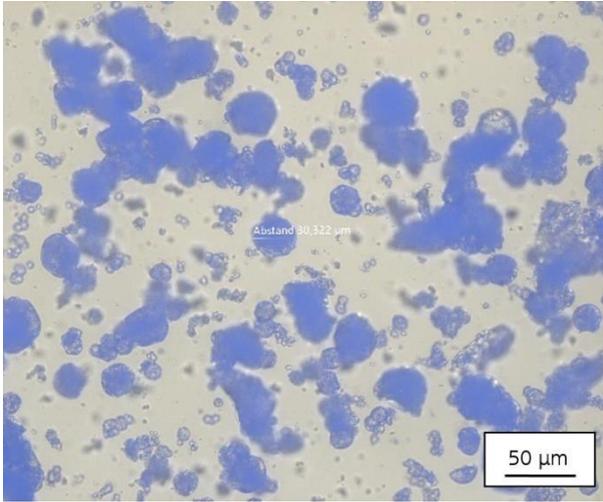
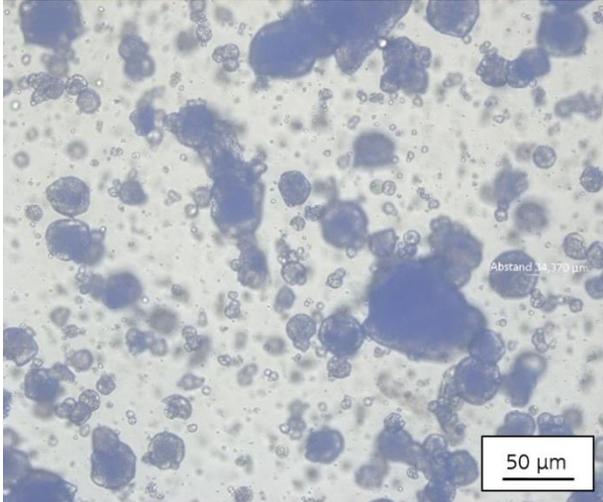
Der Schmierstoff „FoodLube“ (Riedel GmbH) hat in verwandten Projekten eine sehr gute thermische Stabilität und eine gute Schmiereffizienz gezeigt und wurde hier daher weiter genutzt, um eine Vergleichbarkeit mit verwandten Projekten zu gewährleisten und eine effiziente Verwertung der generierten wissenschaftlichen Ergebnisse zu ermöglichen.

FoodLube wurde in Polyharnstoff mittels Oberflächenpolymerisation gekoppelt mit Lösungsmittelverdampfung mikroverkapselt. Für die Einarbeitung im Rahmen der folgenden Arbeitspakete wurden pro Größencharge ca. 500-700 g hergestellt.

Die Mikroapseln mit einem  $D_{90}$  von 15  $\mu\text{m}$  und 45  $\mu\text{m}$  haben eine relativ sphärische Form (vgl. Tabelle 8).

Tabelle 8: Übersicht der mit Schmierstoff gefüllten Mikroapseln

| Bezeichnung         | Anteil Kern,<br>[Gew.-%] | $D_{90}$         | Mikroskopiebild                                                                      |
|---------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>PUPVP-Flub15</b> | 80                       | 15 $\mu\text{m}$ |  |

|                       |    |                   |                                                                                      |
|-----------------------|----|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>PUPVP-Flub45</b>   | 80 | 46 $\mu\text{m}$  |    |
| <b>PULupa-Flub155</b> | 80 | 155 $\mu\text{m}$ |   |
| <b>PULupa-Flub215</b> | 80 | 215 $\mu\text{m}$ |  |

Die größeren Mikrokapselfen hingegen weisen häufig eine asphärische Form auf. Die Bilder zeigen Mikrokapselfen, die getrocknet, gesiebt und anschließend wieder in Wasser redispersiert wurden. Eine irreversible Agglomeration von Partikeln bei der Trocknung kommt öfter vor, dies ist aber normalerweise bei kleinen Partikeln ausgeprägter. Beide größeren Kapseltypen wurden Tensid-frei hergestellt, was eine stärkere Agglomeration erklären könnte. Jedoch konnten keine Öltröpfchen nach der Dispergierung im Wasser

beobachtet werden. Daher wurde davon ausgegangen, dass das Öl erfolgreich verkapselt wurde.

Die jeweilige Partikelgrößenverteilung der hergestellten Schmierstoffkapseln ist in folgender Abbildung 33 dargestellt.

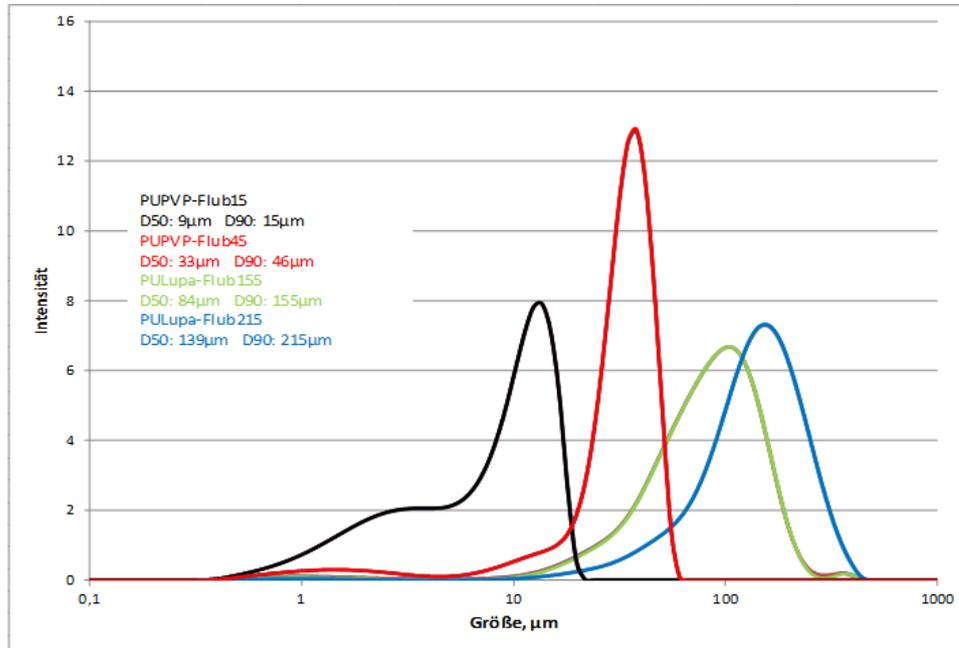


Abbildung 33: Partikelgrößenverteilung der mit Schmierstoff gefüllten Mikro kapseln

Die Größenverteilungen sind für alle hergestellten Partikel monodispers und etwas breiter, was aus der niedrigen Viskosität der Ölphase durch die Verwendung von Lösungsmittel resultiert. Dies hat insbesondere bei größeren Partikeln Relevanz.

Zur Bestimmung der thermischen Einsatzgrenzen wurden TGA-Prüfungen durchgeführt (vgl. Abbildung 34).

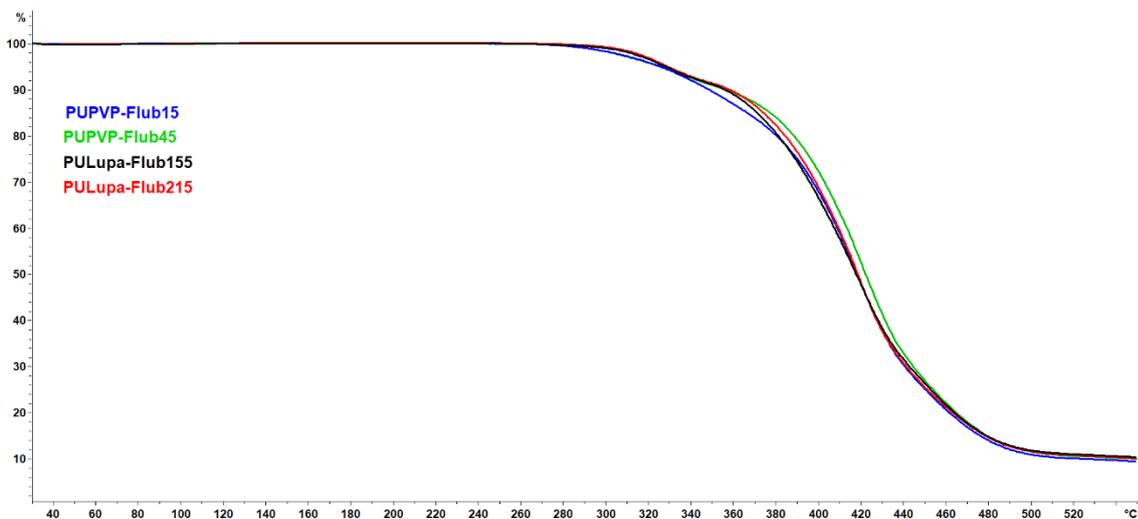


Abbildung 34: TGA-Untersuchungen für mit Schmierstoff gefüllte Mikro kapseln

Die Temperaturstabilität von allen Mikro kapseln liegt auf annähernd gleichem Niveau bei ca. 280 °C. Dies ist für die folgende Planung der Materialsysteme als maximale thermische Einsatzgrenze zu betrachten.

#### 4.6.2 Mikrowellen- bzw. Induktion-aktivierbare Partikel

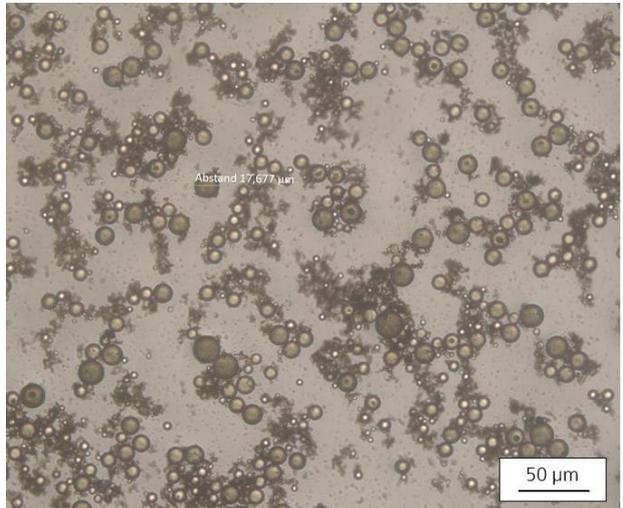
Für die Herstellung von Mikropartikeln, die durch Induktion bzw. Mikrowellen aktivierbar sind, wurden zwei unterschiedliche Nanoformen von Eisenoxid verwendet. Einerseits MagSilica-Partikel der Fa. Evonik (Eisenoxid mit Silica beschichtet) und ein Ferrofluid (Eisenoxid hydrophobiert (ca. 40%) und in einem inerten Lösungsmittel homogen verteilt).

Beide Formulierungen wurden bei der Synthese der Polyharnstoffpartikel in die Ölphase hinzugegeben. Dadurch wurden im Fall des Ferrofluids Kern-Schale-Mikrokapseln mit flüssigem Kern und im Fall von MagSilica Matrixpartikel generiert.

Durch Variation von Emulsionsstabilisatoren und Mischbedingungen sowie des Anteils der Nanoformulierung im Vergleich zum Monomer konnte ein breites Spektrum an Mikropartikeln generiert werden (Größen von 5 bis 100  $\mu\text{m}$ , Nanopartikel-Anteil von 1 bis 40 Gew.-%). Die hergestellten Partikel wurden charakterisiert und darauf basierend für die Upscaling-Versuche priorisiert.

Für die Einarbeitung in PLA wurden ca. 60 g Mikrokapseln mit Triethylcitrat im Kern hergestellt (vgl. Tabelle 9). Triethylcitrat wird oft als Weichmacher für PLA in der Literatur erwähnt. Die Substanz wurde verkapselt, um eine effektivere lokale Aufweichung der PLA-Matrix während der Erwärmung in der Mikrowelle zu erreichen.

Tabelle 9: Eigenschaften der Induktion-aktivierbare Mikrokapseln

| Bezeichnung | D <sub>90</sub>  | Zweck /<br>Zusammensetzung                                                        | Zweck                                                                                |
|-------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| PUMag       | 35 $\mu\text{m}$ | Magnetische PU-Kapseln:<br>ca. 50% Triethylcitrat,<br>40% PU und<br>10% MagSilica |  |

Die Größenverteilung ist relativ breit, wobei der Großteil der Partikel im Größenbereich von 10 bis 20  $\mu\text{m}$  liegt (Abbildung 35).

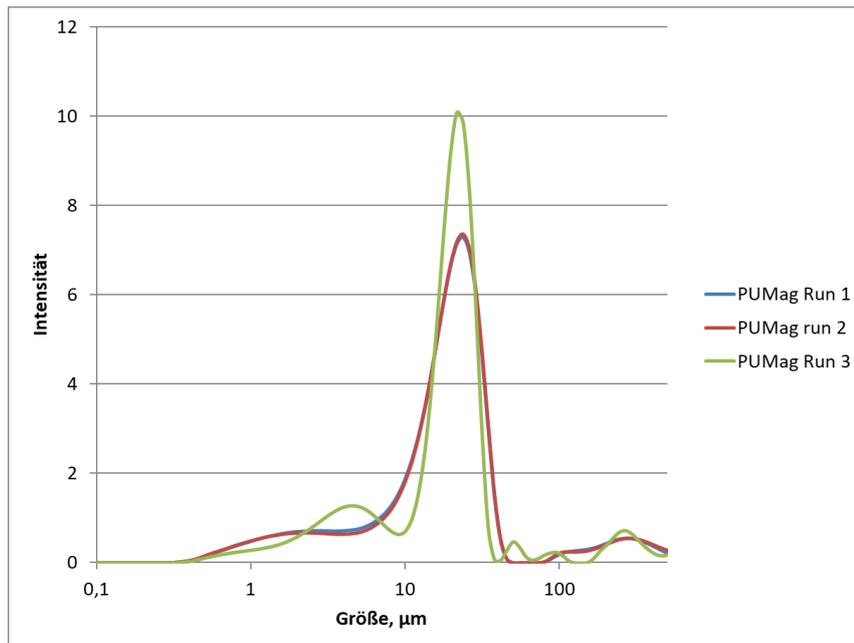


Abbildung 35: Größenverteilung für PUMag-Mikrokapseln

Die thermische Analyse (vgl. Abbildung 36) zeigt, dass diese Mikrokapseln nur bis 160-180°C stabil sind. Oberhalb dieser Temperatur wird Triethylcitrat flüchtig. Im Rahmen der folgenden Arbeitspakete musste darauf besonderes Augenmerk gelegt werden, ob solche Partikel ohne Komplikationen in die PLA-Matrix eingearbeitet werden können.

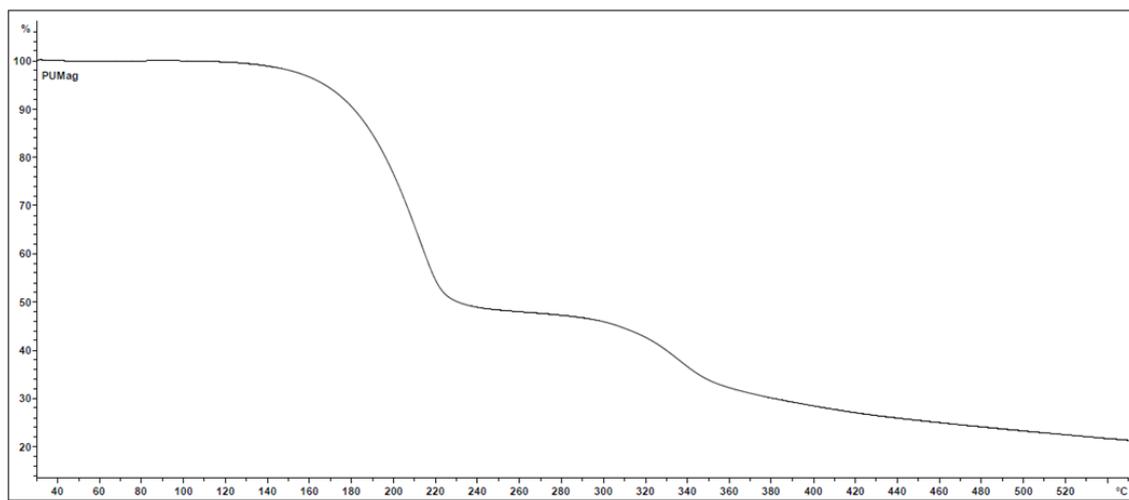


Abbildung 36: TGA-Ergebnisse für PUMag-Mikrokapseln

#### 4.7 AP7: Herstellung von Filamenten gefüllt mit funktionellen Mikrokapseln

Die in AP6 am IAP hergestellten Funktionskapseln (unterschiedlicher Größenfraktionen) sollten per Compoundierung auf industrienahen Anlagen in die jeweilige Kunststoffmatrix eingearbeitet werden, bevor die Filamentextrusion im Technikumsmaßstab erfolgte.

##### 4.7.1 Materialeinsatz

a) Schmierstoff-Partikel

Aufgrund der in der TGA ermittelten Einsatzgrenze der Kapseln von 280 °C wurde neben dem auch im Projektjahr 1 eingesetzten und etablierten PLA (Luminy LX575, Fa. Total Corbion) zusätzlich der im FLM großflächig verdruckte technische Kunststoff PET (XPURE Polyester T04, Fa. Invista) als weiteres Matrixmaterial in das Versuchsprogramm mitaufgenommen. Die eingesetzten Schmierstoffkapseln unterschieden sich in ihrer Größe ( $D_{90}$ : 15, 45, 155 und 215  $\mu\text{m}$ ). Der konzipierte Rezepturplan ist in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Versuchsprogramm unter Angabe der jeweiligen Kunststoffmatrix sowie der Masseanteile und Partikelgrößen der Schmierstoffkapseln

| Matrixmaterial                            | Schmierstoffkapselgröße<br>$D_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ] | Massenanteil<br>[Gewichts-%] | Probenbezeichnung |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------|
| <b>PET</b><br><b>XPURE® Polyester T04</b> | -                                                     | -                            | PET               |
|                                           | 15                                                    | 2                            | PET-Flub-15-2%    |
|                                           | 15                                                    | 5                            | PET-Flub-15-5%    |
|                                           | 45                                                    | 2                            | PET-Flub-45-2%    |
|                                           | 45                                                    | 5                            | PET-Flub-45-5%    |
|                                           | 155                                                   | 2                            | PET-Flub-155-2%   |
|                                           | 155                                                   | 5                            | PET-Flub-155-5%   |
|                                           | 215                                                   | 2                            | PET-Flub-215-2%   |
|                                           | 215                                                   | 5                            | PET-Flub-215-5%   |
| <b>PLA</b><br><b>Luminy LX575</b>         | -                                                     | -                            | PLA               |
|                                           | 15                                                    | 2                            | PLA-Flub-15-2%    |
|                                           | 15                                                    | 5                            | PLA-Flub-15-5%    |
|                                           | 15                                                    | 10                           | PLA-Flub-15-10%   |
|                                           | 45                                                    | 2                            | PLA-Flub-45-2%    |
|                                           | 45                                                    | 5                            | PLA-Flub-45-5%    |
|                                           | 45                                                    | 10                           | PLA-Flub-45-10%   |
|                                           | 155                                                   | 2                            | PLA-Flub-155-2%   |
|                                           | 155                                                   | 5                            | PLA-Flub-155-5%   |
|                                           | 155                                                   | 10                           | PLA-Flub-155-10%  |
|                                           | 215                                                   | 2                            | PLA-Flub-215-2%   |
|                                           | 215                                                   | 5                            | PLA-Flub-215-5%   |
|                                           | 215                                                   | 10                           | PLA-Flub-215-10%  |

Die Massenanteile der Schmierstoffkapseln lagen bei maximal 10 Gew.-%, da sich in einem gemeinsam durchgeführten und abgeschlossenen Forschungsvorhaben des SKZ und IAP (21707 BG) bereits zeigte, dass höhere Füllgrade zu schlechteren Bauteileigenschaften, sowohl hinsichtlich der Tribologie als auch der Mechanik, führten.

b) Mikrowellen- bzw. Induktion-aktivierbare Partikel („PUMag“)

Die vom IAP hergestellten, durch Mikrowellen aktivierbare, weichmagnetische Partikel mit einer Größe von  $D_{50} = 20 \mu\text{m}$  in eingekapselter Form (siehe 4.6.2) sollte in das etablierte PLA Luminy LX575 eingearbeitet werden. Im weiteren Verlauf der Ergebnisdarstellung werden die Mikrokapseln als PUMag-Kapseln bezeichnet.

Aufgrund der begrenzt verfügbaren Kapselmenge konnte für dieses System keine Konzentrationsreihe analog zu den Schmierstoffkapseln durchgeführt werden. Deshalb wurde lediglich eine Materialkomposition untersucht. Der Füllgrad wurde auf 5 wt% PUMag-Kapseln festgelegt. In den folgenden Kapiteln wird die weitere Aufbereitung, Verarbeitung und Charakterisierung beschrieben.

## 4.7.2 Compoundherstellung

### 4.7.2.1 Schmierstoff-Partikel

a) PET

Für die Compoundierung der Verbundwerkstoffe aus PET und den Schmierstoffkapseln wurde der gleichläufige Doppelschneckenextruder ZSK 26 Mc18 der Firma Coperion genutzt. Während der Aufbereitung mit dem Compounder war kein Austritt des Schmieröls oder sonstige Auffälligkeiten, die auf eine Zersetzung der Schmierstoffkapseln oder der Grundmaterialien hinweisen würden, zu beobachten. Einzig die Granulate von PET, versetzt mit 5 Gewichts-% Schmierstoffkapseln der Größe  $155 \mu\text{m}$ , waren verglichen zu den Granulaten der anderen Rezepturen deutlich heller und wiesen eine höhere Oberflächenrauigkeit auf.

Da das Kompositmaterial während der Compoundierung diversen Belastungen ausgesetzt ist (Temperatur, Druck, Scherung), wurden zur Beurteilung der Kapsel-Intaktheit optische Mikroskopie-Untersuchungen (in Transmission und Fluoreszenz) an den resultierenden Granulaten angestellt. Mikrokapselwände aus PU haben eine natürliche Fluoreszenz, sodass man bei Einsatz einer UV-Lampe bei der Mikroskopie zwischen den Kapselschalen, der Polymermatrix und anderen Partikeln und Flüssigkeiten unterscheiden kann. Die Granulate wurden auf einer Heizplatte direkt auf dem Objektträger aufgeschmolzen und sofort unter dem Mikroskop untersucht (bevor die Kristallisation der Polymermatrix einsetzt). Die Aufnahmen des PET-Flub-45-2%-Compounds mit den kleineren Partikelgrößen ( $D_{90} = 45 \mu\text{m}$ ) sind in Abbildung 37 dargestellt.

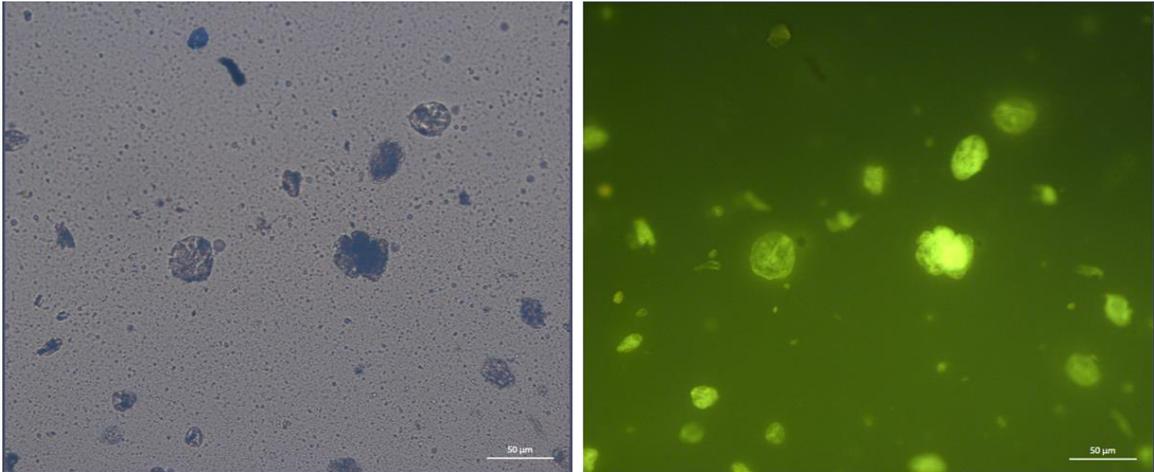


Abbildung 37: Transmittance- (links) und Fluoreszenz-Mikroskopie (rechts) des aufgeschmolzenen PET-Flub-45-2%-Compounds (Größenbalken: 50 µm)

Der Großteil der PUPVP\_Flub45-Partikel scheint intakt zu sein, die Form der Partikel ähnelt denen in Wassersuspensionen. Jedoch sind viele sehr kleine (0.5-2 µm) Objekte sichtbar. Da diese Objekte keine Fluoreszenz zeigen, ist davon auszugehen, dass dies Öltröpfchen sind, die aus den teilweise gebrochenen Kapseln ausgetreten sind. Leider war es nicht möglich, den Anteil an freiem Öl durch Mikroskopie zu definieren.

Auch die Compounds mit größeren Mikrokapseln wurden optisch untersucht. Da die Compounds mit 5 Gew.-% Mikrokapseln der Größe 155 µm (=D<sub>90</sub>) ein helleres Erscheinungsbild aufwiesen, wurden hiervon Aufnahmen gemacht. Diese sind in Abbildung 38 zu sehen.

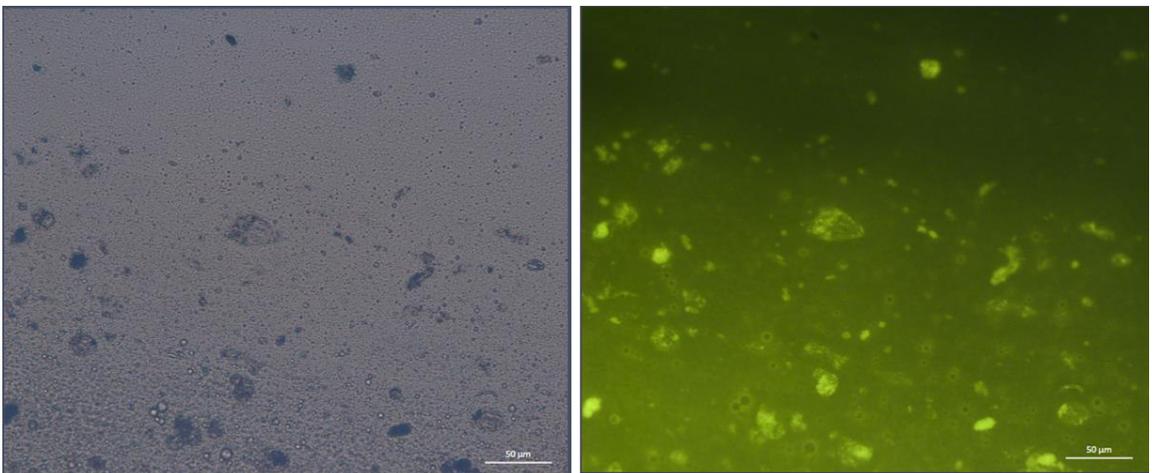


Abbildung 38: Transmittance- (links) und Fluoreszenz-mikroskopie (rechts) des aufgeschmolzenen PET-Flub-155-2%-Compounds (Größenbalken: 50 µm)

Bei Einsatz der größeren PULupa\_Flub155 Partikel ist erkennbar, dass die meisten Partikel zerstört wurden und größere Öltröpfchen (10 µm) gut sichtbar sind. Somit haben die Bedingungen im Extruder (Scherung, Druck, Temperatur) vermutlich dazu geführt, dass das Öl aus den Kapseln ausgetreten und in die PET-Matrix migriert ist.

#### b) PLA

Die Compoundierung von PLA und Schmierstoffkapseln erfolgte im Anschluss an die PET-Compoundierung, allerdings auf dem kleineren Extruder ZSE 18 HPe der Firma

Leistritz. Der für PET eingesetzte größere Doppelschneckenextruder ZSK26 MC18 war zu diesem Zeitpunkt anderweitig belegt. Alle Compounds konnten erfolgreich und ohne Komplikationen hergestellt werden. Einzig die Compoundierung von PLA mit einem Anteil von 2 Gew.-% Schmierstoffkapseln der Größe 15 µm war aus verfahrenstechnischen Gründen nicht möglich. Die notwendige Drehzahl der Dosierschnecken war zu gering, um eine homogene Dosierung zu gewährleisten. Für die nachfolgenden Auswertungen wurde diese Probe daher nicht berücksichtigt.

Analog zu den PET-Untersuchungen erfolgten auch bei den PLA/Schmierstoffkapsel-Compounds Mikroskopieaufnahmen (vgl. Abbildung 39).

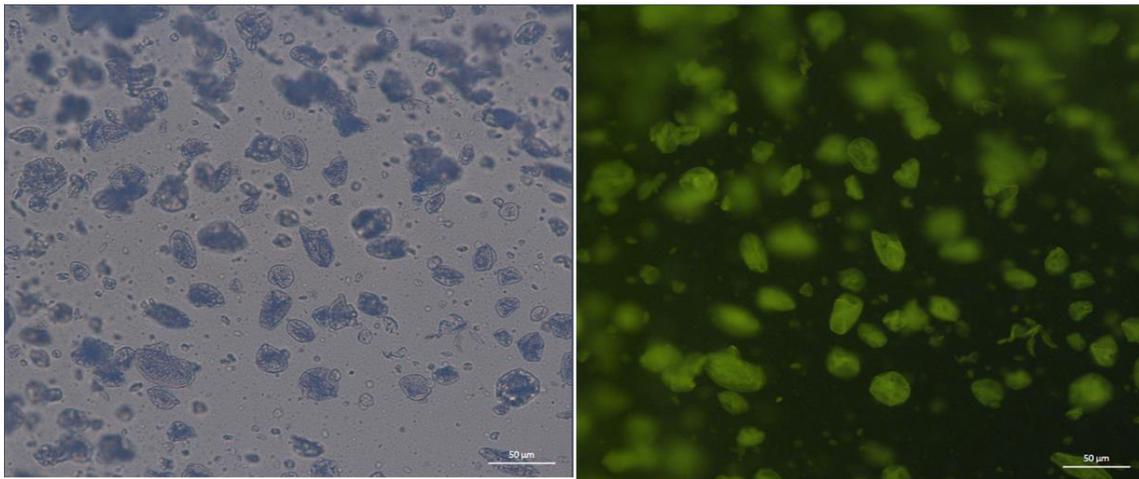


Abbildung 39: Transmittanz- (links) und Fluoreszenz-mikroskopie (rechts) des aufgeschmolzenen PLA-Flub-45-5%-Compounds (Größenbalken: 50 µm)

Die Verarbeitung im PLA als Polymermatrix scheint im Vergleich zu PET für die Mikrokapseln viel weniger disruptiv zu sein. Es können nur einzelne wenige zerstörte Mikrokapseln in der Schmelze beobachtet werden und es sind keine Tröpfchen von freiem Öl erkennbar. Die Verarbeitungsbedingungen scheinen für das PLA geeigneter für die Mikrokapseln zu sein. Vor allem die Massetemperatur lag beim PET (270 °C) deutlich näher an der mittels TGA ermittelten maximalen thermischen Einsatzgrenze (ca. 280 °C, vgl. Abbildung 34) als die beim Compoundieren der PLA-Compounds resultierende Schmelzetemperatur (230 °C).

#### 4.7.2.2 Mikrowellen- bzw. Induktion-aktivierbare Partikel

Auch die magnetischen Kapseln konnten erfolgreich zu Compounds (auf Basis von PLA Luminy LX575 als Matrixmaterial) verarbeitet werden. Aufgrund der geringen verfügbaren Menge an Kapseln (ca. 50 g) konnte die Compoundherstellung allerdings nicht auf den Doppelschneckenextrudern durchgeführt werden. Analog zu AP4 wurde deshalb ein Pulver-DryBlend mit PLA und den magnetischen Kapseln PUMag im Gewichtsverhältnis 95/5 angemischt.

### 4.7.3 Filamentherstellung

#### a) Schmierstoff-Partikel

Die schmierstoffkapselgefüllten Verbundwerkstoffe (PLA- und PET-basiert) sowie die reinen Polymere als Referenz wurden mithilfe einer Filamentextrusionslinie am Extruder

KME 1-30-25 D der Firma KraussMaffei zu Filamenten mit einem Durchmesser von  $1,75 \pm 0,05$  mm verarbeitet (vgl. Abbildung 40).

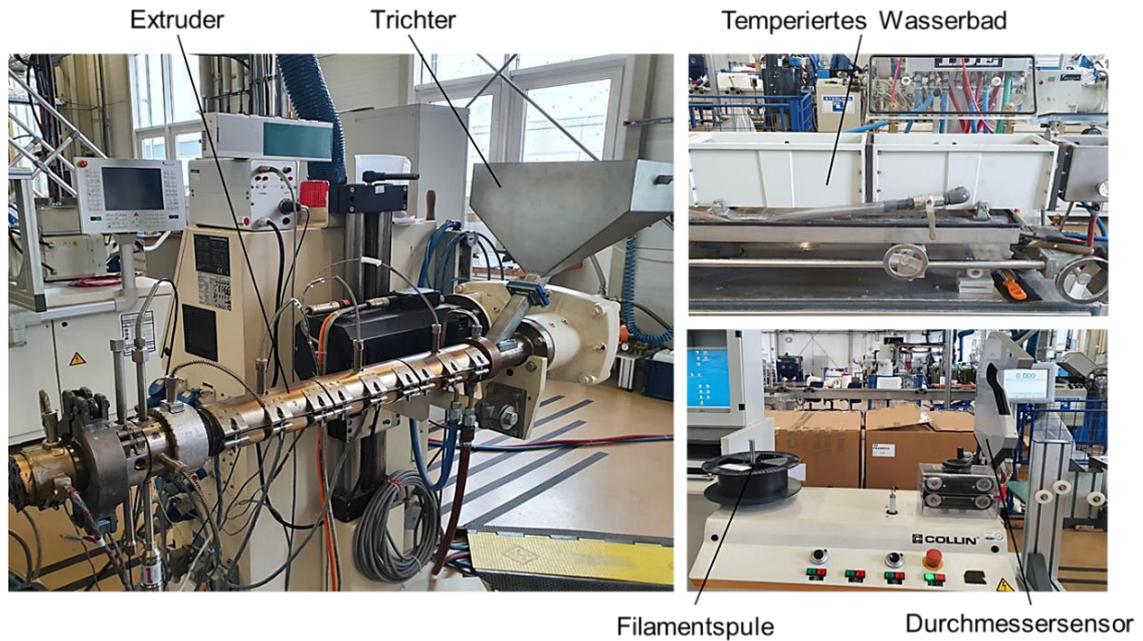


Abbildung 40: Aufbau der Filamentextrusionslinie, die für die Filamentextrusion von reinem PET und den PET-Verbundwerkstoffen genutzt wurde

Dazu wurden die vorcompoundierten Granulate über einen Trichter dem Extruder zugegeben, aufgeschmolzen und über ein Filamentprofil extrudiert. Der extrudierte Polymerstrang mit einem Zieldurchmesser von 1,75 mm wurde im Anschluss durch ein temperiertes Wasserbad abgekühlt und auf eine Spule aufgewickelt.

Die Messung des Filamentdurchmessers erfolgte online mithilfe eines *Laser 2050 T* der Firma *Sikora*. Exemplarisch für die PLA- und PET-Compounds ist in Abbildung 41 die Durchmessermessung des PET-basierten Kompositmaterials mit 5 wt% der 215  $\mu\text{m}$ -Kapseln dargestellt.

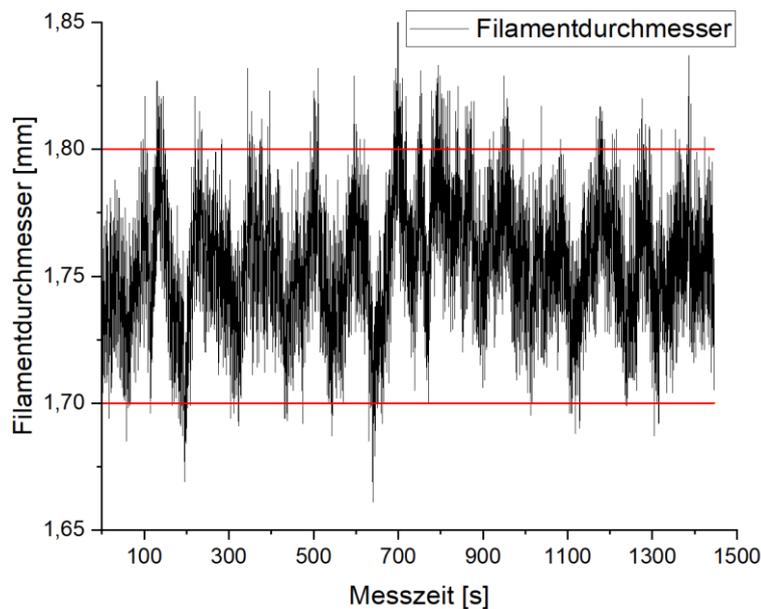


Abbildung 41: Durchmessermessung des PET-Flub215

Selbst die Compounds mit den größten Mikrokapseln (bis zu 215  $\mu\text{m}$ ) konnten sich im Rahmen der Toleranz  $1,75 \pm 0,05$  mm extrudieren lassen und für den nachfolgenden FLM-Druck qualifizieren.

b) Mikrowellen- bzw. Induktion-aktivierbare Partikel

Das Pulver-DryBlend, bestehend aus 95 wt% PLA und 5 wt% PUMag Mikrokapseln - wurde mit dem Desktop-Extruder Composer 450 (Fa. 3Devo) zu einem Filament extrudiert. Wie bei der Einarbeitung der Schmierstoffkapseln traten auch in diesem Fall keinerlei Schwierigkeiten auf. Die Filamente des Verbundwerkstoffs erscheinen erwartungsgemäß schwarz und weisen eine leichte Oberflächenrauigkeit auf. Der Durchmesser war homogen und lag im Zielbereich von  $1,75 \pm 0,05$  mm (vgl. Abbildung 42).

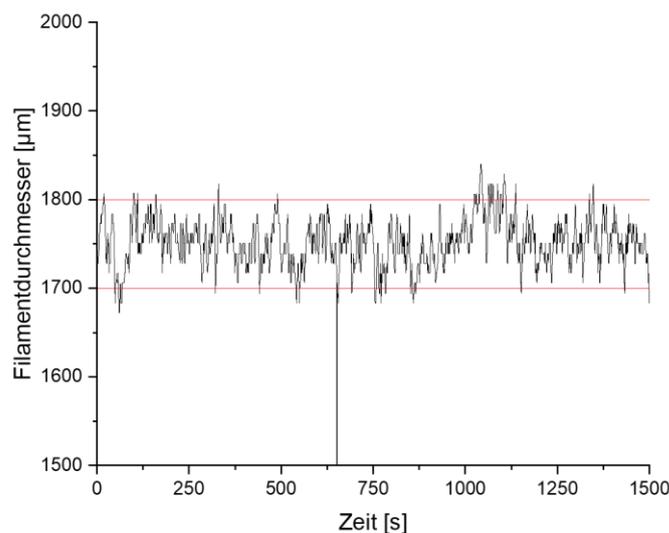


Abbildung 42: Durchmessermessung von PLA + 5 Gew.-% PUMag

Der punktuelle Ausreißer resultiert daraus, dass das Filament von der Laserschranke der Durchmessermessung kurzzeitig nicht erfasst wurde.

## 4.8 AP8: 3D-Druck von Filamenten, die die funktionellen Mikrokapseln enthalten, und deren Charakterisierung

Mit den in AP7 hergestellten Funktionskapsel-Compounds wurden im Folgenden – analog zum FLM-Druck in Projektjahr 1 – zunächst Druckuntersuchungen angestellt, bei denen die grundsätzliche Verarbeitbarkeit und die geeigneten Druckparameter ermittelt wurden. Mit dem besten Parametersatz wurden anschließend anwendungsrelevante Probekörper gedruckt und auf ihre Funktionalität getestet. Für die schmierstoff-gefüllten Compounds wurden primär tribologische Prüfungen durchgeführt, für die Induktions-aktivierbaren Compounds mechanische Prüfungen.

### 4.8.1 Schmierstoff-gefüllte Kapseln

#### 4.8.1.1 FLM-Druck

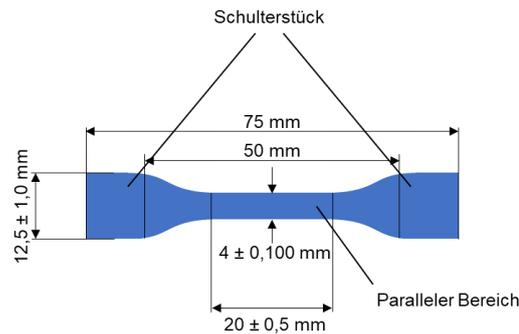
Die extrudierten Filamente der Verbundwerkstoffe wurden per FLM verdruckt. Ziel dabei war es die Druckbarkeit der gefüllten Filamente zu verifizieren und Plättchen für die tribologischen Untersuchungen, sowie Zugprobekörper des Typs ISO 527 5A für die Zugprüfung herzustellen. Als FLM-Drucker wurde der *MK3* der Firma *Prusa i3* genutzt (vgl. Abbildung 27).

Sowohl die Plättchen als auch die Zugprobekörper des Typs 5A wurden mit einem Infill von 100% und einer Schichtdicke von 0,15 mm gedruckt. Die Temperaturen für den Druckkopf und die Bauplatte wurden dabei in Abhängigkeit des Grundmaterials (PET oder PLA) und auf Basis der Vorerfahrungen des *SKZ* mit diesen Materialien gewählt. So wurden für die Probekörper von reinem PET und den Verbundwerkstoffen auf Basis von PET eine Düsentemperatur von 275°C und eine Druckbetttemperatur von 90°C eingestellt. Bei PLA und den mit Mikrokapseln gefüllten PLA-Compounds wurde eine Düsentemperatur von 220°C und eine Druckbetttemperatur von 60°C eingestellt (vgl. Tabelle 11).

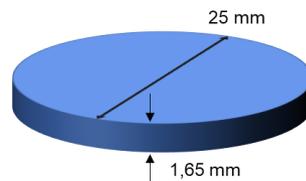
Tabelle 11: Parameter für den FLM-Druck von den Reinmaterialien und Verbundwerkstoffen basierend auf PET und PLA.

|                                 | <b>PET</b> | <b>PLA</b> |
|---------------------------------|------------|------------|
| <b>Schichtdicke [mm]</b>        | 0,15       | 0,15       |
| <b>Infill [%]</b>               | 100        | 100        |
| <b>Düsentemperatur [°C]</b>     | 275        | 220        |
| <b>Druckbetttemperatur [°C]</b> | 90         | 60         |

Für die Analyse der mechanischen Kennwerte der schmierstoffkapselgefüllten Compounds wurden jeweils sechs Zugprobekörper (Typ 5A) und für die tribologischen Untersuchungen je drei Plättchen pro Compound liegend in x-y-Ebene gedruckt (vgl. Abbildung 43).



**Zugstab Typ 5A**



**Tribologieplättchen**

Abbildung 43: Abmessungen der Zugstäbe des Typs 5A sowie die Maße eines Plättchens für die tribologischen Untersuchungen.

Beim Druck der Filamente aus reinem *PET* waren prozessspezifische Herausforderungen zu beobachten. Typische Erscheinungsbilder waren hierbei eine verstopfte Düse und eine unzureichende Haftung des extrudierten Strangs auf der Bauplatte. Nach Anpassung der Temperaturen und des Abstands (Düse-Druckbett) konnten diese Probleme Komplikationen ausgeräumt werden. Eine verstopfte Düse und eine unzureichende Schichthftung wurden beim Druck der mit Schmierstoffkapseln modifizierten *PET*-Compounds nur selten festgestellt. Ein Grund für die leichtere Verarbeitung könnte in bereits zerstörten Kapseln und folglich in eines homogenen Materialflusses liegen. Diese These wurde unter 4.8.1.2 c) untersucht.

Der Druck der *PLA*-basierten Filamente verlief hingegen durchgehend reibungslos. Eine Verstopfung der Düse, wie sie bei der Verarbeitung von *PET* häufig zu beobachten war, trat nicht auf. Einzig die Schichthftung war bei den ersten Druckversuchen aufgrund von Unterextrusion bei den Verbundwerkstoffen teilweise unzureichend. Aus diesem Grund wurde der Extrusionsfaktor, ein Maß für die Menge an Material, die extrudiert wird, für jedes Compound individuell angepasst. Dadurch konnte die Unterextrusion während des Druckprozesses verhindert und die Haftung der einzelnen Schichten verbessert werden. Des Weiteren waren beim Druck der schmierstoffkapselgefüllten *PLA*-Filamente Ölrückstände an der Oberfläche der gedruckten Körper und der Bauplattform zu erkennen (vgl. Abbildung 44).



Abbildung 44: Öl auf der Bauplattform, das während des FLM-Drucks der schmierstoffkapselgefüllten PLA-Filamente ausgetreten ist

Die Untersuchung der Intaktheit der Kapseln wird unter 4.8.1.2 c) erläutert.

#### 4.8.1.2 Charakterisierung

##### a) Tribologie

Der Reibungskoeffizient der verschiedenen Compounds wurde mithilfe eines Tribometers der Firma *csm instruments* untersucht. Die Messungen wurden dabei an einer Kugel-Platte-Anordnung durchgeführt. Dazu wurden die Proben eingespannt und durch einen Antrieb rotiert. Die Stahlkugel wurde durch die Auflagelast auf die rotierende Probe gepresst, wodurch eine tribologische Beanspruchung zwischen Probe und Stahlkugel entstand. Während der Messung wird die horizontale Kraft auf den Tribometerarm mithilfe eines Querkraftsensors gemessen. Aus der horizontalen Kraft kann wiederum der Reibungskoeffizient bestimmt werden. Der Aufbau des Tribometers ist in Abbildung 45 dargestellt.

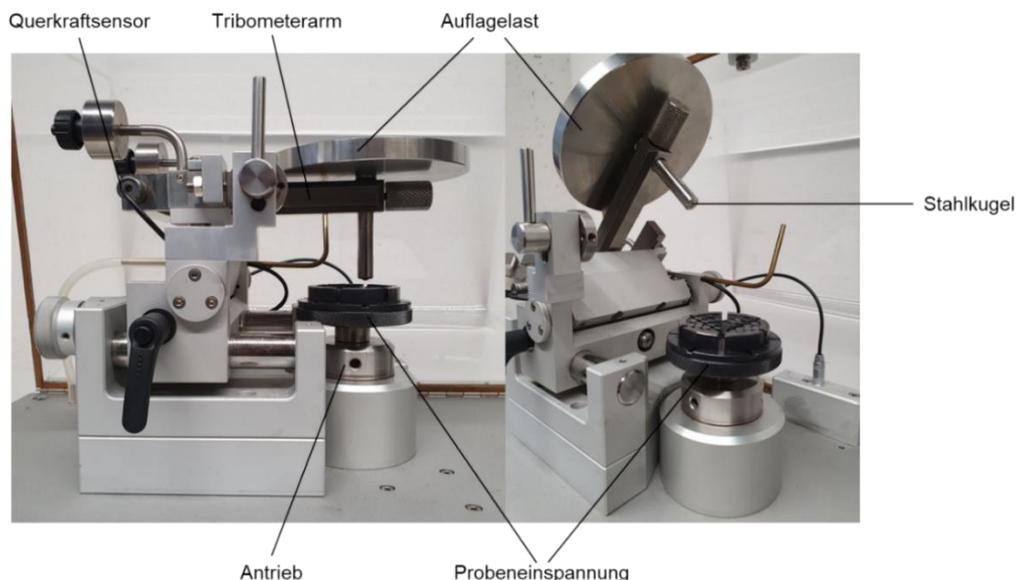


Abbildung 45: Aufbau eines Tribometers der Firma *csm instruments* mit einer Kugel-Platte-Anordnung

Die Auflagelast, mit der die Kugel auf die Prüfkörperoberfläche gepresst wird, kann dabei durch verschiedene Gewichte angepasst werden. Zusätzlich können in der zugehörigen

Software die Beanspruchungsdauer (über Strecke oder Rundenanzahl) und die Lineargeschwindigkeit variiert werden. Der Reibungskoeffizient der Proben von verschiedenen PET-Verbundwerkstoffen wurde dabei mit einer Auflagekraft von 5 N und 10 N gemessen. Da der Verschleiß bei der Messung mit einer Auflagekraft von 10 N zu hoch war, wurden die Reibwerte der PLA-Compounds nur mit einer Auflagekraft von 5 N gemessen. Die Lineargeschwindigkeit betrug in allen Messungen 50 cm/s und die Beanspruchungsstrecke 5000 m (vgl. Tabelle 12).

Tabelle 12: Auflagekraft, Lineargeschwindigkeit und Distanz der tribologischen Messungen von den verschiedenen Probekörpern

| <b>Auflagekraft [N]</b> | <b>Lineargeschwindigkeit [cm/s]</b> | <b>Distanz [m]</b> |
|-------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| <b>5</b>                | 50                                  | 5000               |
| <b>10</b>               | 50                                  | 5000               |

Das Verschleißvolumen der Probekörper wurde im Anschluss an die tribologische Beanspruchung bestimmt. Dazu wurde die Spurbreite der drei Proben eines jeden Compounds jeweils zehn Mal gemessen und zu einem Mittelwert zusammengefasst. Aus der Spurbreite  $s$ , dem Kugelradius  $r$  und der Mitte des Spurradius  $R$  berechnet sich das Verschleißvolumen  $W_V$  wie folgt:

$$W_V = \frac{\pi \cdot s^3 \cdot R}{6 \cdot r} \quad (1)$$

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Reibungs- und Verschleißuntersuchungen für die PLA- und PET-Compounds dargestellt. Analog zur Mechanik werden auch hier die Einflussfaktoren Kapselanteil und Kapselgröße betrachtet.:

- PET

Eine Übersicht der ermittelten Reibungskoeffizienten der PET-Referenz und den mit Schmierstoffkapseln modifizierten PET-Compounds, die bei den Messungen mit 5 N und 10 N Auflagekraft bestimmt wurden, sind in Abbildung 46 dargestellt.

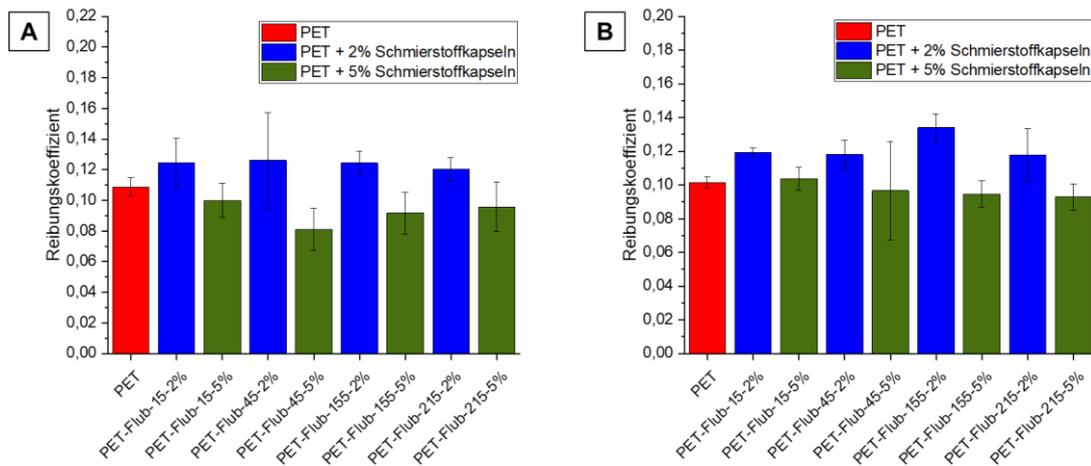


Abbildung 46: Reibungskoeffizienten von PET und den PET-Compounds verschiedener Rezepturen, die bei einer Auflagekraft von 5 N (A) und einer Auflagekraft von 10 N (B) gemessen wurden.

Der Reibungskoeffizient von PET liegt bei einer Auflagekraft von 5 N bei ca. 0,109, während der ermittelte Reibwert bei einer Messung mit 10 N Auflagekraft bei ca. 0,101 liegt. Im Vergleich zur PET-Referenz wurden unabhängig der Auflagekraft für die Compounds mit 2 Gewichts-% Schmierstoffkapseln höhere Reibwerte gemessen. Die Reibwerte dieser Compounds, die bei einer Auflagekraft von 5 N bestimmt wurden, liegen zwischen 0,120 und 0,124 und sind damit ca. 10-12 % höher als der Reibungskoeffizient von reinem PET. Für die Messungen mit einer Auflagekraft von 10 N wurden sogar Werte zwischen 0,118 und 0,134 gemessen, was, verglichen zur PET-Referenz, einer relativen Zunahme von 17-33 % entspricht (vgl. Abbildung 47).

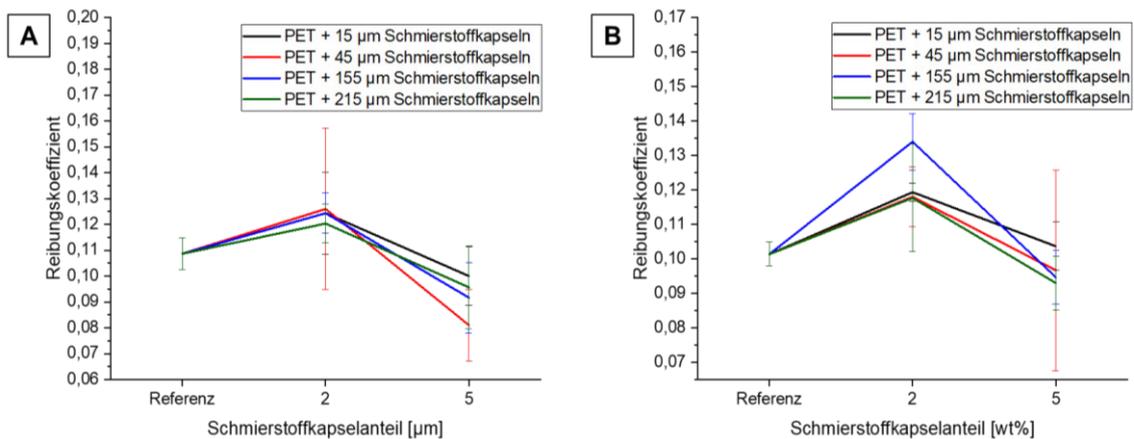


Abbildung 47: Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten der PET-Compounds vom Schmierstoffkapselanteil bei 5 N (A) und 10 N Auflagekraft (B).

Im Gegensatz dazu wurden für die Compounds mit einem Schmierstoffkapselanteil von 5 Gewichts-% verringerte Reibkoeffizienten von 8-25 % (bei der Messung mit 5 N Auflagekraft) bzw. 13-21 % (bei der Messung mit 10 N Auflagekraft) gegenüber der PET-Referenz gemessen. Das System konnte also durch die Zugabe von 5 Gew.-% Kapseln hinsichtlich des Reibungskoeffizienten verbessert werden.

Neben dem Einfluss unterschiedlicher Schmierstoffkapselanteile wurde auch der Einfluss der Kapselgröße auf die tribologischen Eigenschaften analysiert. Die mit einer Auflagekraft von 5 N und 10 N gemessenen Reibwerte sind Abhängigkeit von der Schmierstoffkapselgröße in Abbildung 48 aufgeführt.

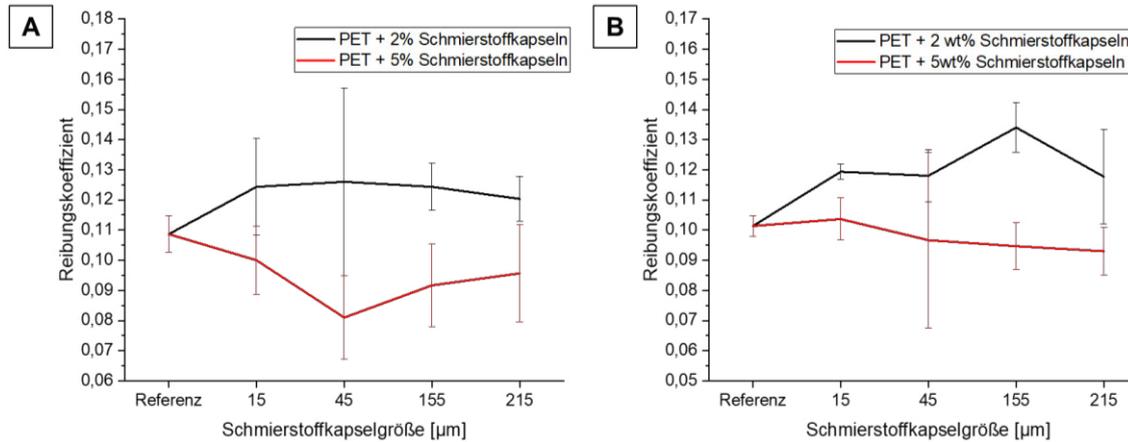


Abbildung 48: Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten der PET-Compounds von der Schmierstoffkapselgröße bei 5 N (A) und 10 N Auflagekraft (B).

Bei einer Auflagekraft von 5 N sind die gemessenen Reibwerte der Compounds mit 2 Gewichts-% Schmierstoffkapseln unabhängig der Kapselgröße nicht signifikant unterschiedlich. Ähnliches wurde auch bei der Messung mit einer Auflagekraft von 10 N festgestellt (Ausnahme: *PET-Flub-155-2%*).

Für die Compounds mit einem Füllgrad von 5 Gewichts-% wurden sowohl für die Messung mit 5 N als auch für die Messung mit 10 N Auflagekraft ähnliche Reibwerte gemessen. Bei einer Auflagekraft von 5 N liegen diese im Bereich zwischen 0,092 und 0,100, während die Werte bei der Messung mit 10 N Auflagekraft zwischen 0,093 und 0,103 liegen. Eine Ausnahme stellt der Reibungskoeffizient der *PET-Flub-45-5%*-Probe dar. Mit einem Wert von 0,081 bei 5 N Auflagekraft weist diese Probe den geringsten Reibwert unter den Compounds auf.

Im Anschluss an die Beanspruchung durch das Tribometer wurden die Spurrinnen auf den Plättchen vermessen. Anhand der Breite der Spur wurde das Verschleißvolumen als zweite tribologische Größe nach (1) berechnet. Bei der Betrachtung der Verschleißspuren mit dem Lichtmikroskop wurde deutlich, dass mit einem Mittelwert aus zehn gemessenen Werten die Breite dieser Spur nur schwer zu bestimmen war. Einerseits war die Verschleißspur zu unregelmäßig, besonders bei den Plättchen mit 10 N Auflagekraft, andererseits war eine genaue Abgrenzung der Spur bei einer maximalen Vergrößerung von 200x nur schwer zu erkennen (vgl. Abbildung 49).

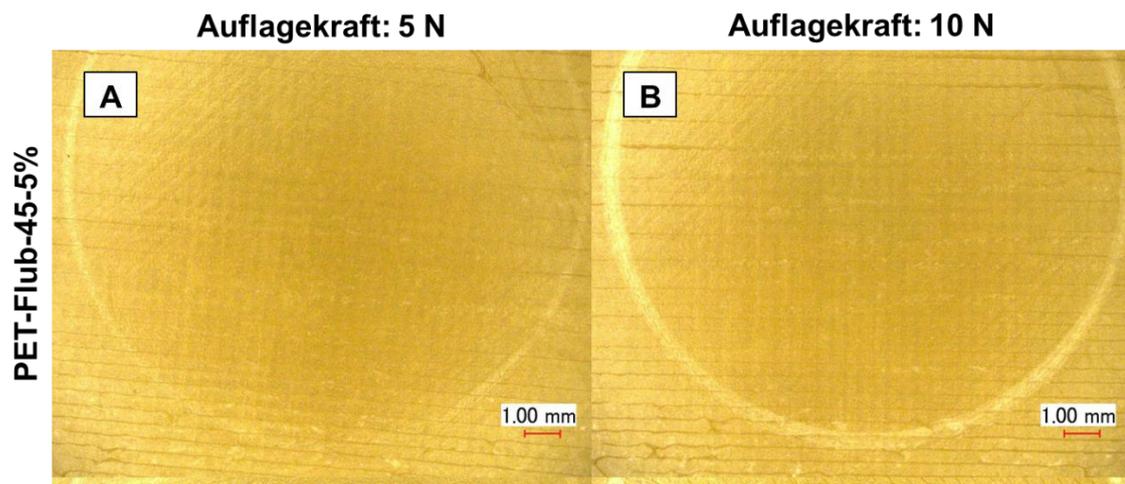


Abbildung 49: Vergleich der resultierenden Verschleißspuren

Aufgrund dessen kam es bereits bei den Messungen der Breite dieser Spur zu starken Schwankungen und hohen Standardabweichungen. Zusätzlich geht die Spurbreite mit der dritten Potenz in das Verschleißvolumen ein, wodurch die Messungenaugigkeit verstärkt in die errechneten Ergebnisse eingeht. Die Verschleißvolumina dieser Proben sind daher nicht dargestellt.

- PLA

Da der Verschleiß bei einer Auflagekraft von 10 N bereits zu hoch war, wurde der Reibungskoeffizient der PLA-basierten Probekörper bei einer Auflagelast von 5 N gemessen. Anhand der dabei erhaltenen Ergebnisse wurde der Einfluss des Schmierstoffkapselanteils und der Schmierstoffkapselgröße auf die reibungs- und verschleißmindernde Wirkung der Kapseln untersucht. Die daraus gewonnenen Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

Eine Übersicht der gemessenen Reibungswerte von PLA und den verschiedenen schmierstoffkapselgefüllten PLA-Compounds ist in Abbildung 50 aufgeführt.

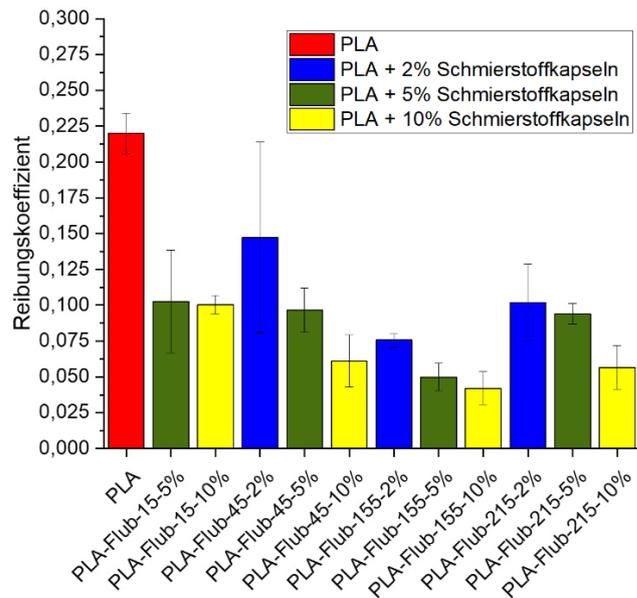


Abbildung 50: Reibungskoeffizienten von PLA und den tribologisch optimierten PLA-Compounds verschiedener Rezepturen, gemessen bei einer Auflagekraft von 5 N

Der gemessene Reibungskoeffizient der PLA-Referenz liegt bei 0,22. Mit Ausnahme von *PLA-Flub-45-2%* (0,147) sind die Reibwerte aller Compounds um mindestens 50 % geringer als der Reibwert von reinem PLA. Die Proben mit einem Schmierstoffkapselanteil von 2 Gewichts-% weisen Reibungskoeffizienten zwischen 0,076 und 0,147 auf, die Proben mit 5 Gewichts-% haben Reibungswerte zwischen 0,050 und 0,103 und für die Proben der Compounds mit einem Schmierstoffkapselanteil von 10 Gewichts-% wurde mit Reibungswerten zwischen 0,042 und 0,100 eine weitere Senkung verzeichnet.

In Abbildung 51 sind die Reibungskoeffizienten von PLA und den PLA-Compounds in Abhängigkeit des Schmierstoffkapselanteils aufgeführt.

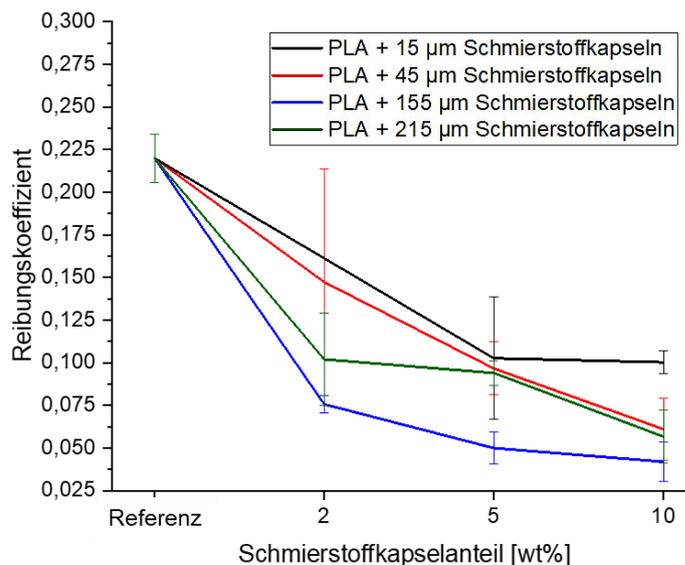


Abbildung 51: Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten der PLA-Compounds vom Schmierstoffkapselanteil bei 5 N Auflagekraft.

Die Reibungswerte der Proben mit einem Schmierstoffkapselanteil von 2 Gewichts-% liegen im Schnitt ca. 33-65 % unter den Reibungswerten der PLA-Referenz. Durch die

Einarbeitung von 5 Gewichts-% Schmierstoffkapseln konnten die Reibwerte (verglichen zu reinem PLA) um 53-77 % verringert werden. Bei den Proben mit einem Schmierstoffkapselanteil von 10 Gewichts-% wurden die geringsten Reibwerte gemessen. Verglichen zur PLA-Referenz konnte durch die Einarbeitung der Schmierstoffkapseln eine relative Reibungsminderung von 55-81% erzielt werden. Die gemessenen Ergebnisse zeigen die Tendenz, dass der Reibungskoeffizient der PLA-Compounds mit steigendem Schmierstoffkapselanteil abnimmt. Eine weitere Minimierung bei einem Kapselanteil > 10 Gew.-% erscheint möglich, wurde im Rahmen des Projekts jedoch nicht überprüft.

Zur Beurteilung der Abhängigkeit der Performance von der Partikelgröße sind die gemessenen Reibungskoeffizienten der PLA-Referenz und der PLA-Compounds in Abbildung 52 dargestellt.

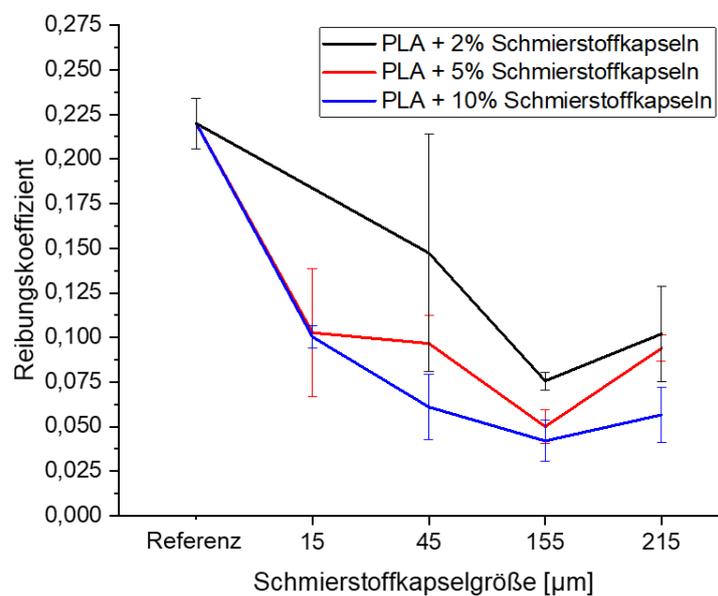


Abbildung 52: Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten der PLA-Compounds von der Schmierstoffkapselgröße bei 5 N Auflagekraft.

Der Reibungskoeffizient fällt mit steigender Kapselgröße für alle Schmierstoffkapselanteile bis zum Minimum bei den Proben von PLA mit Kapseln der Größe 155 µm. Die Reibwerte der Compounds mit den größten Schmierstoffkapseln (215 µm) liegen entgegen dem Trend jedoch etwas höher als mit den nächstkleineren Kapseln (155 µm). Grund hierfür könnte sein, dass ein Großteil der Kapseln bereits während der Compoundierung zerstört wurde und somit die tribologische Leistungsfähigkeit nicht wie erwartet ausfallen kann.

Im Anschluss an die Messung der Reibungskoeffizienten wurde – analog zu den PET-versuchen – die Breite der Spurrinnen auf den Tribologieplättchen mithilfe eines Lichtmikroskops gemessen. Die Messung gestaltete sich, wie auch schon bei den Plättchen der PET-Compounds, aufgrund des resultierenden inhomogenen Spurverlaufs als herausfordernd, was eine valide Ermittlung eines Mittelwerts erschwerte. Eine Übersicht der aus der Breite der Spurrinne berechneten Verschleißvolumina von PLA und den mit Schmierstoffkapseln modifizierten PLA-Compounds ist in Abbildung 53 dargestellt.

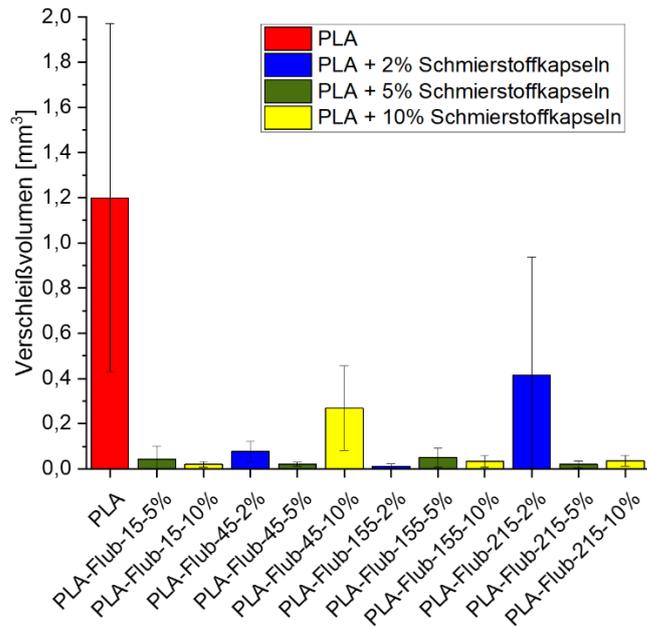


Abbildung 53: Berechneten Verschleißvolumina von PLA und den mit Schmierstoffkapseln modifizierten PLA-Compounds

Trotz der inkonsistenten Messungen und der folglich hohen Standardabweichungen ist eine signifikante Reduzierung der Verschleißvolumina ersichtlich. Mit Ausnahme von 2 Proben konnten mit allen Rezepturen eine Reduzierung des Verschleißvolumens von über 90 % erreicht werden.

#### b) Kurzzeitzugprüfung

Die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Prüfkörper wurden – wie in Projektjahr 1 an den Modellpartikel-Compounds – mit einer Z010 Zugprüfmaschine (Fa. Zwick-Roell) und einer 10 kN Kraftmessdose untersucht. Die Zugprüfung erfolgte nach DIN EN ISO 527 im konditionierten Zustand.

Für die Untersuchung des Einflusses verschiedener Schmierstoffkapselgrößen und Schmierstoffkapselanteile auf die mechanischen Eigenschaften der Probekörper wurden E-Modul, Festigkeit und Streckdehnung gemessen. Im Folgenden wird der Einfluss der Einarbeitung von Schmierstoffkapseln in PET und PLA auf die genannten Kennwerte dargestellt und analysiert.

##### ▪ PET

Eine Übersicht der gemessenen mechanischen Kennwerte ist in Abbildung 54 gegeben.

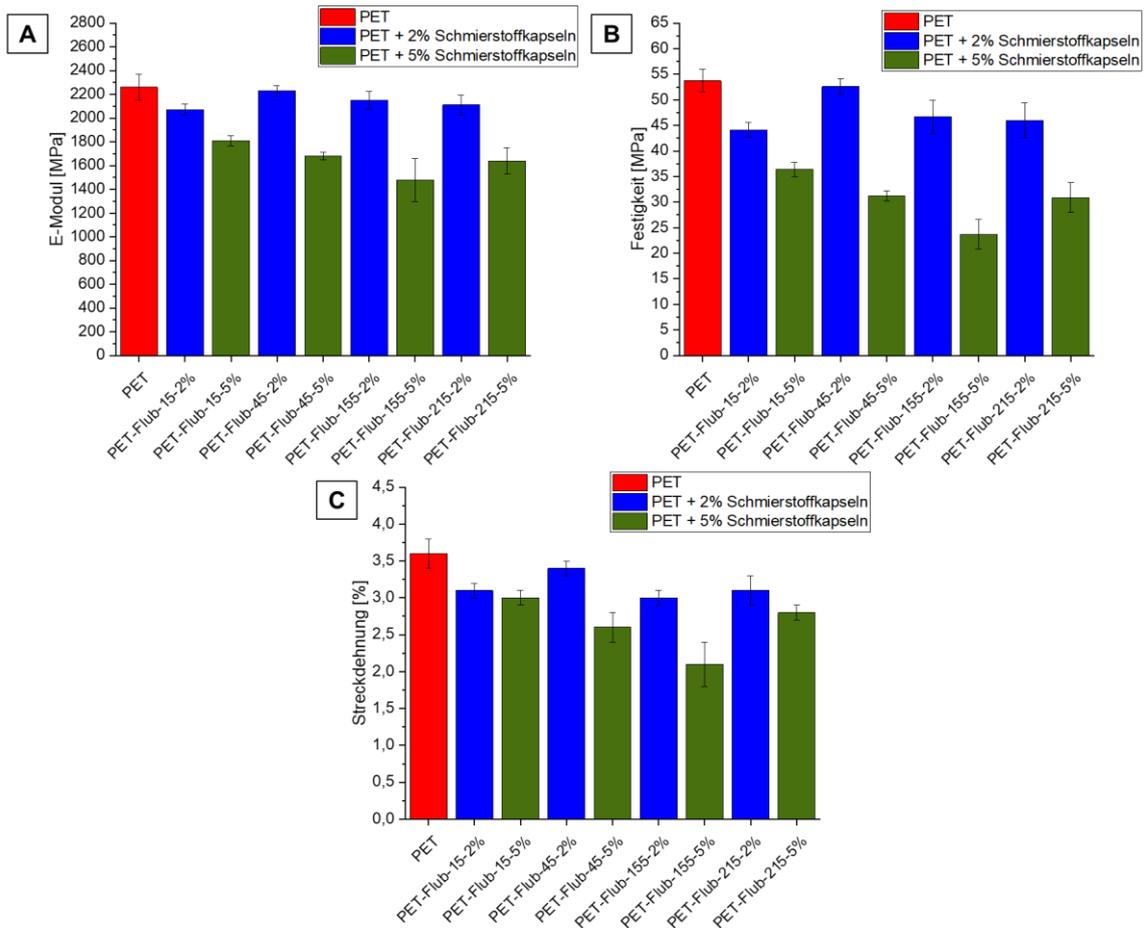


Abbildung 54: Übersicht über die gemessenen mechanischen Kennwerte (A: E-Modul, B: Festigkeit, C: Streckdehnung) der PET-Referenz und den PET-Schmierstoffkapsel-Compounds verschiedener Rezepturen

Beim Vergleich der Ergebnisse ist ersichtlich, dass durch die Zugabe von Mikrokapseln Einbußen bzgl. der mechanischen Performance in Kauf genommen werden müssen. Zudem ist erkennbar, dass die mechanischen Werte mit steigendem Kapselanteil sinken. Während bei 2 Gew.-%-Anteil Kapseln die Kennwerte lediglich um ca. 10 % reduziert werden, sind es bei 5 Gew.-% Kapseln bereits 20-25 % Abnahme.

Vergleicht man die Kapselgrößen miteinander, so ist bei einer 2 %-igen Zugabe an Kapseln keine eindeutige Abhängigkeit der Mechanik von den unterschiedlichen Partikelgrößen auszumachen. Auch bei 5 Gew.-% Kapselanteil ist eine valide Aussage schwierig, tendenziell sinken die Werte mit zunehmender Größe. PET-Flub 215-5 % mit den größten Kapseln fällt jedoch aus der Reihe. In Summe ist keine Korrelation zwischen Kapselgröße und mechanischer Leistungsfähigkeit ersichtlich.

#### ▪ PLA

Analog zu den PET-Versuchen wurde auch bei den PLA-basierten Probekörpern der Einfluss der Schmierstoffkapseln auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Die gemessenen Werte für E-Modul, Festigkeit und Streckdehnung sind in Abbildung 55 dargestellt.

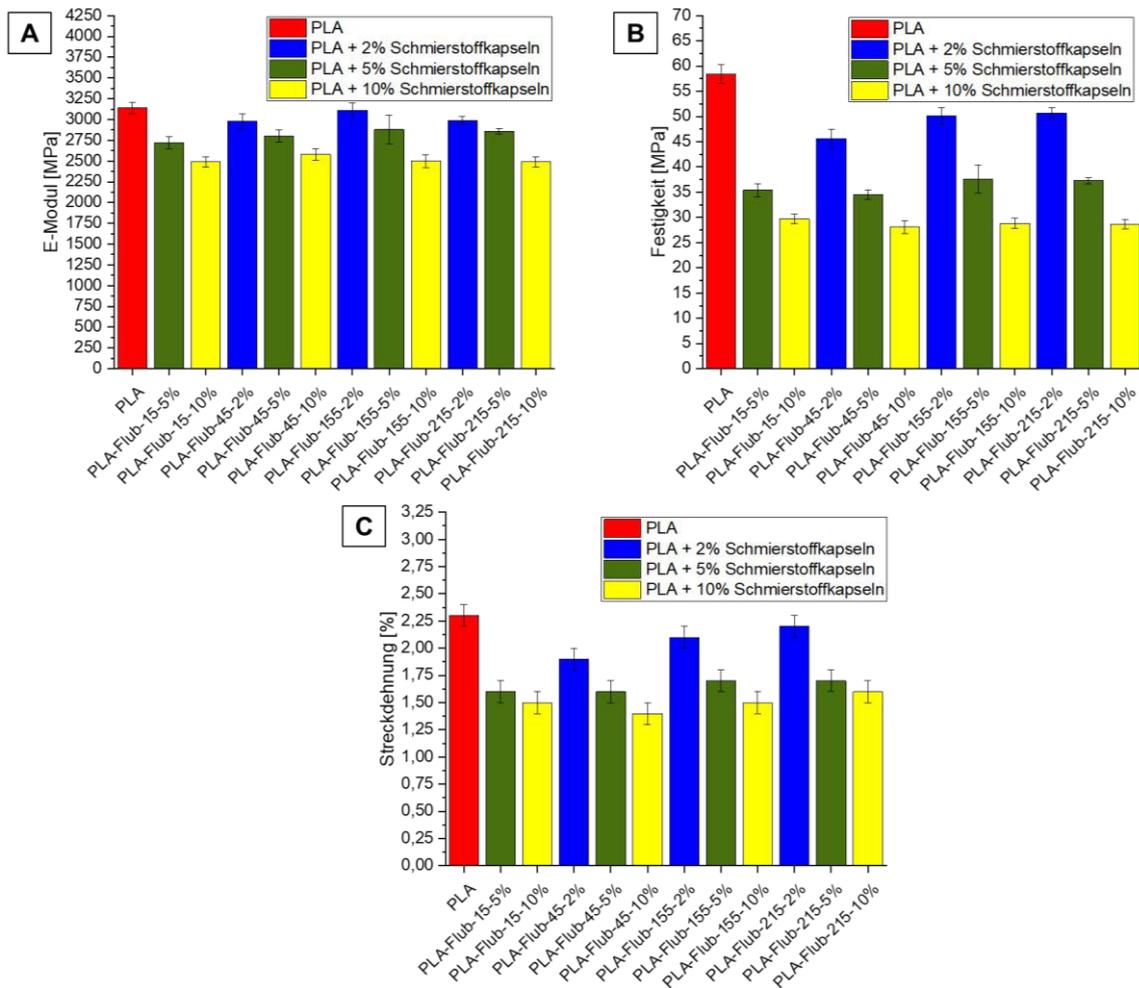


Abbildung 55: Übersicht über die gemessenen mechanischen Kennwerte (A: E-Modul, B: Festigkeit, C: Streckdehnung) der PLA-Referenz und den PLA-Schmierstoffkapsel-Compounds verschiedener Rezepturen

Die Einarbeitung der Schmierstoffkapseln in die PLA-Matrix führt erwartungsgemäß zu einer Abnahme der mechanischen Kennwerte. Auch die Abnahme mit steigendem Kapselanteil ist eindeutig. Stellvertretend hierfür ist in Abbildung 56 die Zugfestigkeit in Abhängigkeit des Kapselanteils dargestellt.

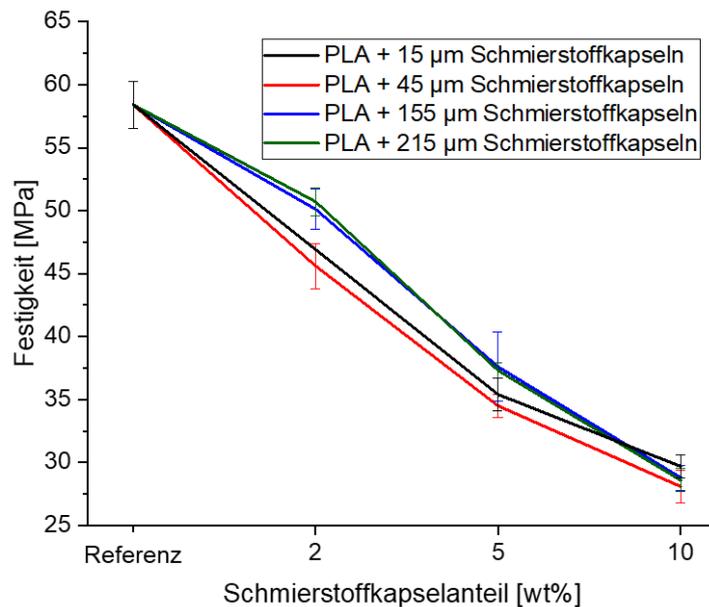


Abbildung 56: Abhängigkeit der Festigkeiten der PLA-Schmierstoffkapsel-Compounds vom Schmierstoffkapselanteil

Mit Werten zwischen 45,6 und 50,7 MPa weisen die Compounds mit einem Schmierstoffkapselanteil von 2 Gewichts-% um 13-22 % geringere Werte als die PLA-Referenz (58,4 MPa) auf. Die Compounds mit einem Füllgrad von 5 Gewichts-% haben mit Werten zwischen 34,5 und 37,5 MPa ca. 36-41 % geringere Festigkeiten als reines PLA. Die Zugprobekörper der Compounds mit 10 Gewichts-% Schmierstoffkapseln weisen Festigkeiten zwischen 28,1 und 29,7 MPa auf, was einer relativen Abnahme von 49-51 % entspricht.

Ein Einfluss der verschiedenen Kapselgrößen ist allerdings nicht ersichtlich, es ist kein signifikanter Unterschied auszumachen.

#### c) Mikroskopie

Im Anschluss an die Druckversuche wurden die hergestellten Bauteile mit einem Heitzschmikroskop untersucht, um die Intaktheit der Kapseln zu verifizieren. Mit dieser Untersuchung sollte bestätigt werden, dass die Schmierstoffkapseln in PET der Temperatur, der Scherung und dem Druck der verschiedenen Verarbeitungsschritte (Compoundierung, Filamentherstellung, FLM-Druck) standhalten können. Zur genaueren Betrachtung der Zugstäbe und der Oberflächen der Tribologieplättchen wurden Lichtmikroskopieaufnahmen mit einem *VHX-600* der Firma *Keyence* aufgenommen. Von den Bruchflächen der Zugprobekörper wurden zudem Bilder mithilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) *Supra 40 VP* der Firma *Carl Zeiss Microscopy* aufgenommen.

##### ▪ PET

An den gedruckten, noch nicht geprüften Probekörpern wurden repräsentative Teilbereiche ausgearbeitet und mittels Heitzschmikroskop über die jeweilige Schmelztemperatur aufgeschmolzen. Die dabei aufgenommenen Bilder der Schmelze sind in Abbildung 57 dargestellt. Repräsentativ für die jeweiligen Compounds sind dabei die Bilder der Proben mit 5 Gewichts-% Schmierstoffkapseln dargestellt.

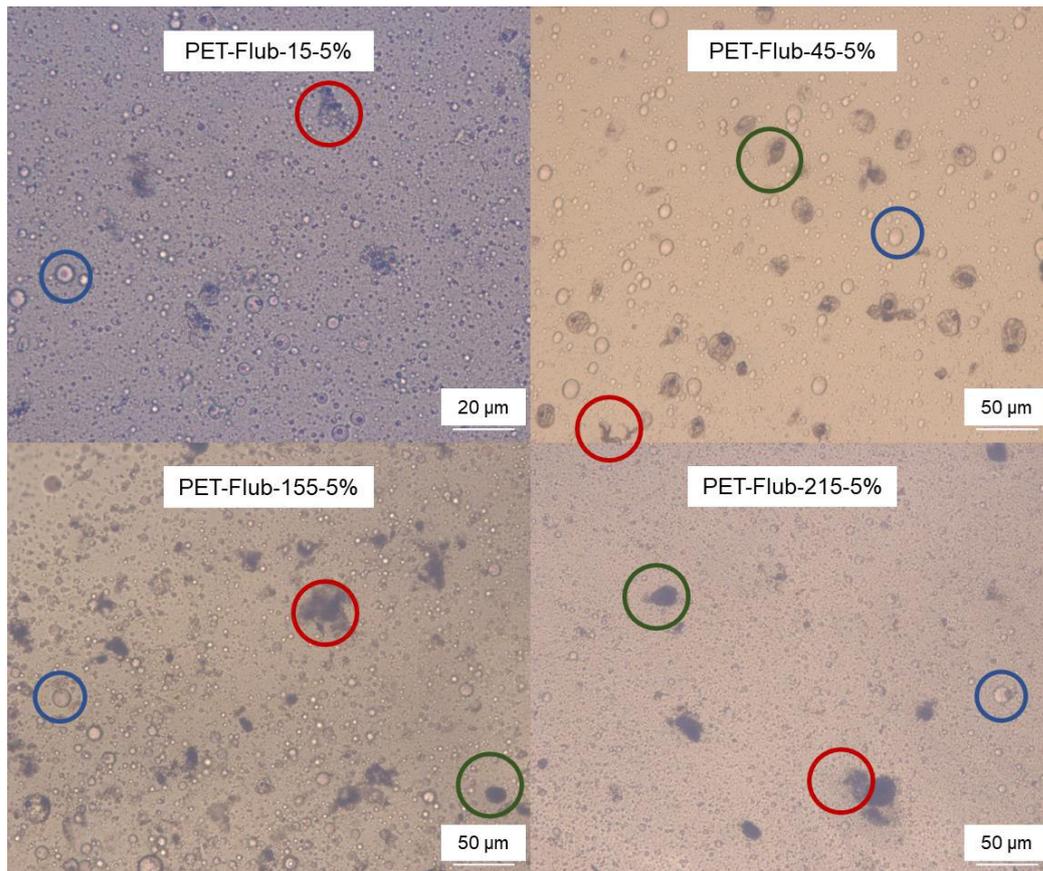


Abbildung 57: Mikroskopieaufnahmen der geschmolzenen PET-Schmierstoffkapsel-Bauteile.  
Grün: Intakte Kapseln, Rot: Unförmige Kapselreste, Blau: freigesetztes Öl

Die Tröpfchen mit einem Durchmesser größer  $10\ \mu\text{m}$  (blau) werden dabei als freigesetztes Öl und die dunklen Teilchen als Kapselwandmaterial interpretiert. Auf den Aufnahmen sind kleine, unförmige Kapselreste (rot) zu sehen, die teilweise agglomeriert vorliegen. Die annähernd runden bzw. ovalen Kapselwände (grün) können als intakte Kapseln interpretiert werden. Hierbei kann jedoch nicht eindeutig bestimmt werden, ob es sich nicht auch um runde Kapselreste handelt. Darüber hinaus sind auf den Aufnahmen keine intakten Kapseln mit einem Durchmesser größer  $40\ \mu\text{m}$  zu sehen. Die unförmigen Kapselreste in den Aufnahmen weisen auf eine teilweise Zersetzung der Kapseln spätestens nach dem FLM-Druck hin. Untersuchungen, die an den Compoundgranulaten im Rahmen von 4.7.2.1 ebenfalls mit dem Heitzmikroskop sowie im Fluoreszenz-Modus durchgeführt wurden, deuten jedoch darauf hin, dass bereits während der Compoundierung ein Großteil der Kapseln größer als  $40\ \mu\text{m}$  zerstört wurden.

Neben der Intaktheit wurde die Anbindung der Schmierstoffkapseln an die PET-Matrix untersucht. Dazu wurden kryogen herbeigeführte Bruchflächen der Probekörper mithilfe des Rasterelektronenmikroskops untersucht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 58 dargestellt.

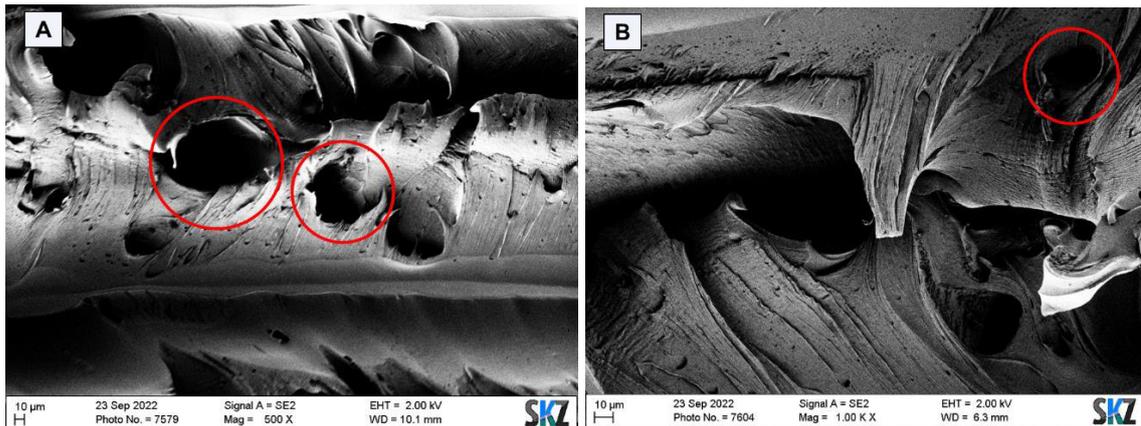


Abbildung 58: REM-Aufnahmen der kryo-Bruchflächen der PET-Schmierstoffkapsel-Compounds. Rot markiert sind die Anbindungsstellen der Polymerkapseln.

Zwar sind in diesen Aufnahmen keine angebondenen Kapseln zu sehen, jedoch können die markierten Aushöhlungen (rot) aufgrund der Erfahrung mit der Arbeit von Mikrokapselfn als leere Halbschalen interpretiert werden, in denen zuvor die Kapseln eingebunden waren. Die Oberflächen der Aushöhlungen, die sich durch das Herauslösen der Kapseln aus der Polymermatrix gebildet haben, sind glatt. Zudem ragen nur wenige „Fäden“, die sich beim Herauslösen der Kapseln bilden könnten, aus den Anbindungsstellen heraus. Beide Faktoren sind dabei Anzeichen für eine schwache Additiv-Matrix-Anbindung. Diese These wird von den Einbußen der mechanischen Eigenschaften im Zugversuch gestärkt. Eine verbesserte Anbindung der Kapseln an die Matrix per Koppler oder Modifizierung der Kapsel-Oberflächenstruktur könnte diesbezüglich Abhilfe schaffen.

- PLA

Analog zu den PET-Versuchen wurden Teile der gedruckten PLA-Schmierstoffkapsel-Probekörper im Heitzschmikroskop aufgeschmolzen und optisch begutachtet. Die Aufnahmen sind in Abbildung 59 dargestellt.

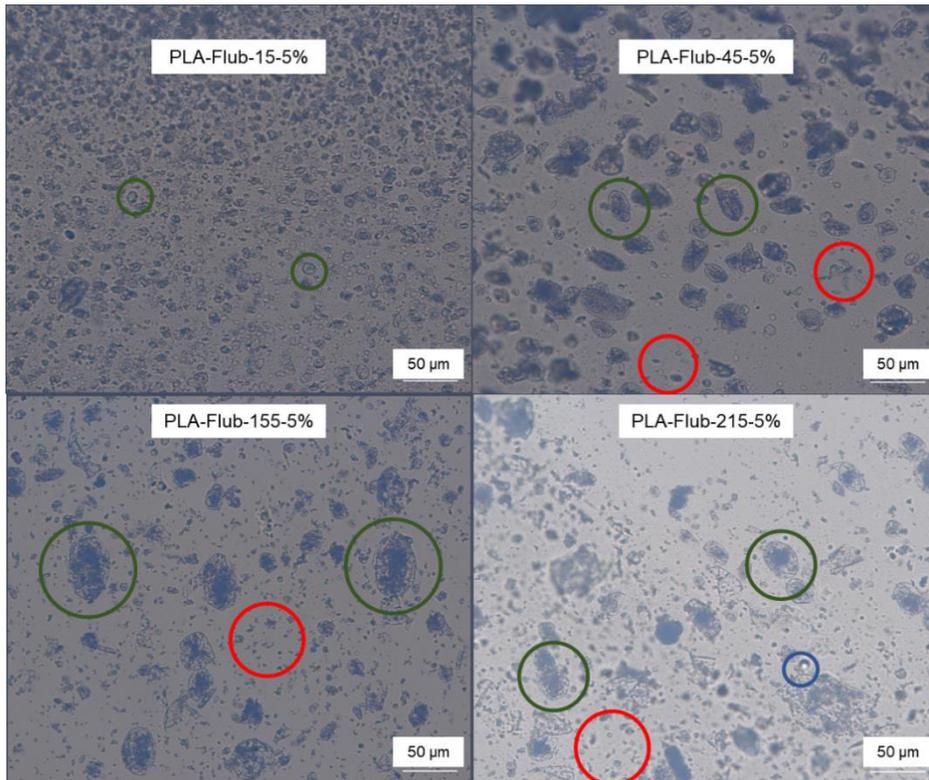


Abbildung 59: Mikroskopieaufnahmen der geschmolzenen PLA-Schmierstoffkapsel-Bauteile  
Grün: Intakte Kapseln, Rot: Unförmige Kapselreste, Blau: freigesetztes Öl

Runde und ovale, dunkle Partikel (rot) können als intakte Kapseln, dunkle Partikel kleiner 10 µm (blau) als Kapselreste interpretiert werden. Besonders bei den Bildern der Compounds mit dem Schmierstoffkapseln der Größe 15 µm und 45 µm ist ein Großteil der Kapseln als intakt zu werten. Die Bilder der Compounds, die mit Schmierstoffkapseln der Größe 155 µm und 215 µm versetzt wurden, zeigen, verglichen zu den Aufnahmen der beiden anderen Compounds, einen höheren Anteil unförmiger Kapselreste. Des Weiteren sind in den Aufnahmen keine intakten Kapseln mit einem Durchmesser größer 50 µm zu sehen.

Zusätzlich zur Intaktheit wurde die Anbindung der Kapseln an die Polymermatrix analysiert. Dazu wurden Zugstäbe kryogen gebrochen und deren Bruchfläche mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. Die dabei erhaltenen Bilder sind in Abbildung 60 dargestellt.

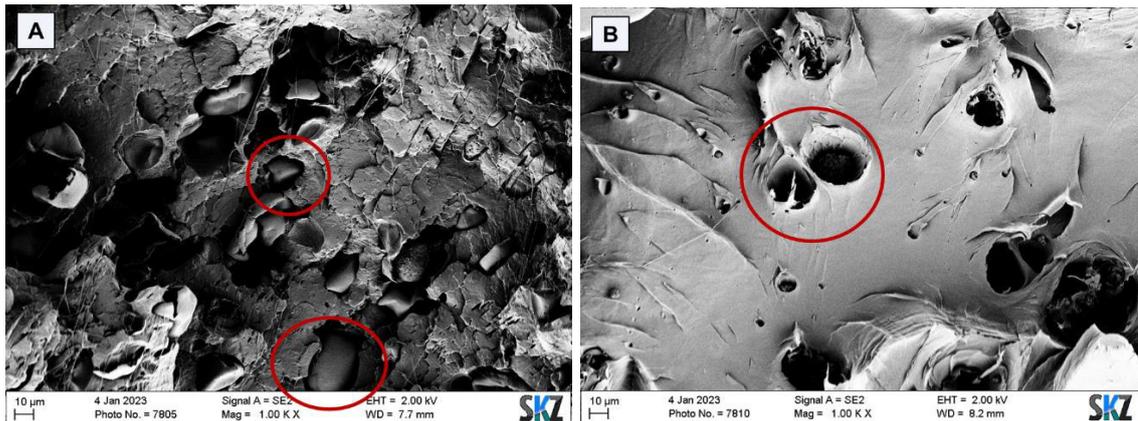


Abbildung 60: REM-Aufnahmen der kryo-Bruchflächen der PLA-Schmierstoffkapsel-Compounds. Rot markiert sind die Anbindungsstellen der Polymerkapseln

Die rot markierten Bereiche in Abbildung 60 A zeigen Mikrokapselfragmente, die an die Matrix gebunden sind. In Teilbereich B der Abbildung sind leere Halbschalen zu sehen (rot), die als ehemalige Anbindungsstellen der Schmierstoffkapseln interpretiert werden können. Die Oberflächen der Hohlstellen sind glatt und auch der Abstand zwischen Matrix und den noch angehängten Kapseln ist relativ groß. Dies deutet darauf hin, dass die Anbindung zwischen Schmierstoffkapsel und Polymer nicht optimal ist.

#### Fazit: Schmierstoffkapseln in FLM

Die aufgeführten Daten und Ergebnisse zeigen, dass der Einsatz von eingekapselten Schmierstoffen in FLM zur Herstellung von additiv gefertigten Bauteilen mit verbesserten tribologischen Eigenschaften möglich ist. Die gemessenen Reibungskoeffizienten und der Verschleiß fast aller schmierstoffkapselmodifizierten Systeme sind geringer als deren jeweiliger Referenzwert. Allerdings wird auch die mechanische Performance durch die Einarbeitung der Schmierstoffkapseln beeinträchtigt. Eine Abnahme von E-Modul, Festigkeit und Streckdehnung infolge der Einarbeitung der Kapseln in die Polymermatrix konnte ermittelt werden. Zudem kann konstatiert werden, dass sich die reibungsmindernde Wirkung der Schmierstoffkapseln in den Compounds mit steigendem Massenanteil erhöht, während sich die mechanischen Eigenschaften mit steigendem Anteil verringern. Die nachteilige Beeinflussung der Zugeigenschaften könnte allerdings durch eine weitere Modifizierung der Kapsel(oberfläche) und/oder diversen Kopplern minimiert werden. Zum aktuellen Stand – unter Einbezug der in diesem Projekt erlangten Erkenntnisse – muss jedoch für eine praxisbezogene Anwendung der schmierstoffkapselmodifizierten, additiv hergestellten Bauteile ein Kompromiss zwischen Mechanik und Tribologie getroffen werden.

Hinsichtlich der Kapselgröße ist es ratsam, für eine erfolgreiche Einarbeitung von Mikrokapselfragmenten in PLA und PET eine maximale Kapselgröße von 40 bis 50 µm zu wählen. Größere Kapseln laufen Gefahr, im Laufe der Prozesskette zerstört zu werden. In diesem Projekt wurde ein Großteil der Kapseln > 50 µm bereits während der Compoundierung aufgrund von Scher- und Druckbelastungen im Extruder beschädigt.

## 4.8.2 Mikrowellen- bzw. Induktion-aktivierbare Kapseln

Neben den tribologisch-optimierten Systemen war es auch das Ziel, einen weiteren Anwendungsfall mittels Mikrokapseln zu erschließen. Zur Behebung der Anisotropie wurden die in AP6 hergestellten Induktion-aktivierbaren, magnetischen Partikel („PUMag“) in AP7 zu einem Filament verarbeitet. In diesem AP war es das Ziel, die grundsätzliche Druckbarkeit nachzuweisen, auf Basis dessen anwendungsrelevante Probekörper zu drucken und diese schließlich auf ihre Funktionalität zu prüfen.

### 4.8.2.1 FLM-Druck

Als FLM-Drucker wurde – wie bei den Schmierstoffkapsel-Compounds – der *MK3* der Firma *Prusa i3* genutzt (vgl. Abbildung 27).

Für die mechanische Untersuchung von PLA gefüllt mit 5 Gewichts-% PUMag-Kapseln wurden Zugprobekörper mit einem Infill von 100% und einer Schichtdicke von 0,2 mm gedruckt. Diese Zugstäbe wurden in z-Richtung („stehend“) gedruckt. So sind deutlich mehr Schichten senkrecht zur Zugrichtung angeordnet und die Schichtenhaftung hat einen stärkeren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Bauteils. Dadurch wird ein verstärkter Effekt der Kapseln auf die Reduzierung der Anisotropie erwartet. Aufgrund der Baurichtung und der damit einhergehenden Instabilität des Drucks aufgrund von Vibrationen wurde ein Zugprobekörper des Typs 1BA anstelle des zuvor hergestellten Typs 5A genutzt. Der Zugstab 1BA ist breiter im parallelen Bereich, wodurch eine höhere Stabilität beim Druck in z-Richtung gewährleistet werden kann. Für die nachfolgende mechanische Analyse konnten pro Serie und Nachbehandlungsparametersatz zehn Zugprobekörper mit dem für die PLA-Schmierstoffkapseln ermittelten Parametersatz (vgl. Tabelle 11) gedruckt werden.

Um die Dispergierung der Kapseln und deren distributiven Mischung der Polymermatrix zu bestimmen, wurden zudem Würfel mit einer Kantenlänge 10 mm gedruckt, die – im Vergleich mit der reinen PLA-Referenz – im Computertomographen geprüft wurden. Die gedruckten Probekörper sind in Abbildung 61 dargestellt.



Abbildung 61: Im FLM gedruckte Zugstäbe und Würfel aus PLA+PUMag

#### 4.8.2.2 Nachbehandlung mittels Mikrowelle

Um die ferromagnetische Resonanz der Mikro kapseln zu triggern, erfolgte die Nachbehandlung der gedruckten Probekörper in einer Mikrowelle (Frequenz von 2,455 GHz, 1000 Watt). Das Versuchsprogramm zur Ermittlung geeigneter Parameter ist in folgender Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Übersicht über die Parameter der Nachbehandlung der gedruckten Probekörper

| Probenbezeichnung         | Materialzusammensetzung | Leistung [%] | Positionierung in der Mikrowelle | Zeit [min] |
|---------------------------|-------------------------|--------------|----------------------------------|------------|
| <b>PLA-Referenz</b>       | PLA                     | -            | -                                | -          |
| <b>PLA-70R-4</b>          | PLA                     | 70           | am Rand                          | 4          |
| <b>PLA-100Z-4</b>         | PLA                     | 100          | zentriert                        | 4          |
| <b>PLA/PUMag-Referenz</b> | PLA+5%PUMag             | -            | -                                | -          |
| <b>PLA/PUMag-20R-10</b>   | PLA+5%PUMag             | 20           | am Rand                          | 10         |
| <b>PLAMag-50R-5</b>       | PLA+5%PUMag             | 50           | am Rand                          | 5          |
| <b>PLA/PUMag-70R-4</b>    | PLA+5%PUMag             | 70           | am Rand                          | 4          |
| <b>PLA/PUMag-70Z-4</b>    | PLA+5%PUMag             | 70           | zentriert                        | 4          |
| <b>PLA/PUMag-100Z-4</b>   | PLA+5%PUMag             | 100          | zentriert                        | 4          |

Die Stäbe wurden auf einem Blatt Filterpapier in der Mikrowelle auf einem Halter, der einen direkten Kontakt mit der Probe vermeiden lässt, platziert (im Zentrum oder am Rand). Die Stäbe wurden für unterschiedliche Zeitperioden (4-10 min) in der Mikrowelle bei unterschiedlicher Leistung (20-100%) behandelt. Die unbehandelten Proben des reinen PLA sowie des mit magnetischen Kapseln additivierten PLA dienten als Referenz. Zudem wurden 2 Probekörpersätze des reinen PLA einer Nachbehandlung unterzogen, um den Einfluss der alleinigen Mikrowellenbehandlung und der Effektsteigerung durch die eingearbeiteten Kapseln voneinander trennen zu können.

#### 4.8.2.3 Charakterisierung

##### a) Bildgebende Analyseverfahren

Zunächst wurden an den unbehandelten PLA- sowie PLA/PUMag-Würfeln CT-Scans durchgeführt. Ziel der computertomographischen Betrachtung war die Analyse der Dispergierung und distributiven Mischung der mit magnetischen Partikeln gefüllten Kapseln

in der Polymermatrix. Um eine optimale Funktionalität der magnetischen Kapseln im Bauteil zu gewährleisten, ist eine gleichmäßige Verteilung der Primärpartikel über das gesamte Bauteilvolumen essenziell.

Die gedruckten Würfel des PLA-PUMag-Compounds und der PLA-Referenz wurden mit dem Computertomographen *exaCT s* (Fa. Wenzel) untersucht. Die dabei entstandenen Bilder einer Querschnittsfläche durch den Würfel sind in Abbildung 62 zu sehen.

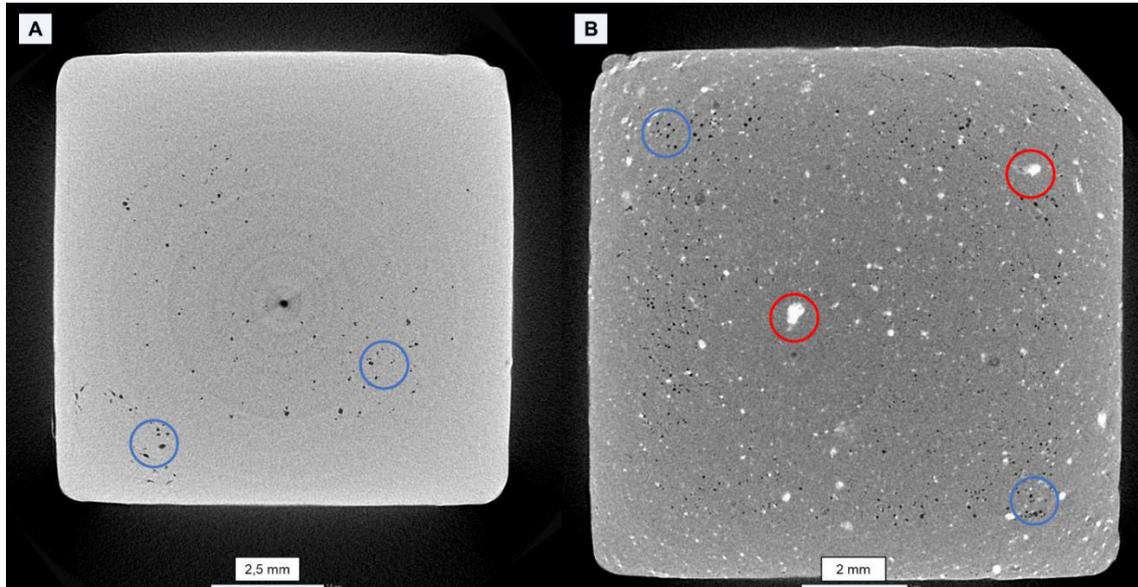


Abbildung 62: CT-Bilder der Würfel der PLA-Referenz (A) und des PLA/PUMag-Compounds (B). Rot: PUMag-Kapseln, Blau: Poren.

Die CT-Aufnahme des mit magnetischen Kapseln gefüllten Würfels (B) zeigt viele helle Punkte, die homogen über die Probe verteilt sind (rot). Somit ist eine gute Dispergierung und gleichmäßige Verteilung der Kapseln über die Prozesskette bzw. nach dem FLM-Druck gegeben. Die hellen Punkte können dabei als magnetische Partikel ausgemacht werden. Zudem sind schwarze Punkte ersichtlich (blau), welche Fehlstellen bzw. Poren innerhalb des Bauteils darstellen.

Um die Intaktheit der Induktion-aktivierbaren Kapseln in der Polymermatrix zu untersuchen, wurde zudem ein gedruckter Zugstab kryogen gebrochen und dessen Bruchfläche unter dem Rasterelektronenmikroskop begutachtet. Eines der dabei aufgenommenen Bilder ist in Abbildung 63 dargestellt.

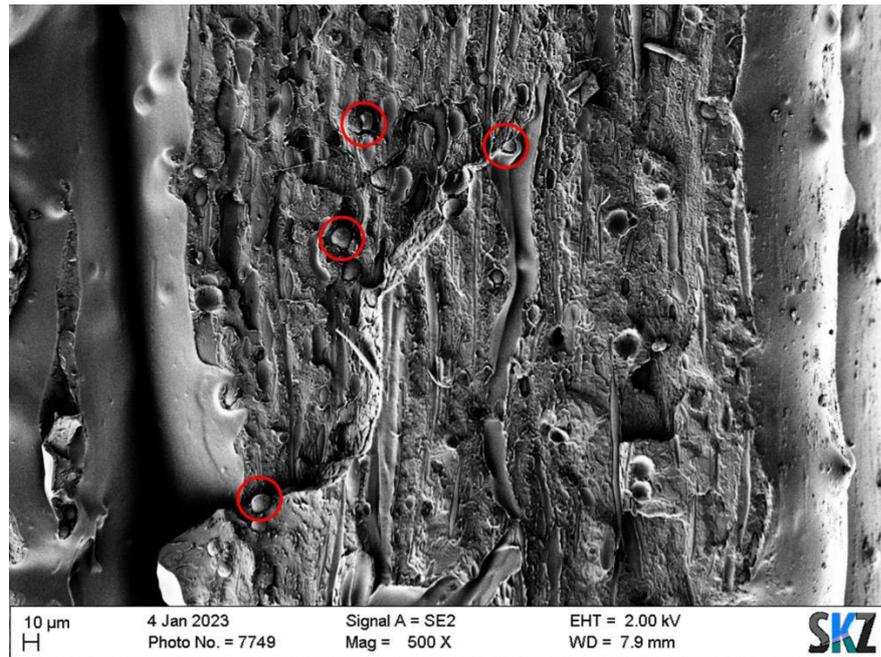


Abbildung 63: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines PLA/PUMag-Zugstabs. Rot: intakte PUMag-Kapseln

Die kugelförmigen Partikel (rot) können dabei als intakte Kapseln interpretiert werden, die in die Matrix eingebunden vorliegen. Des Weiteren sind keine unförmigen Kapselreste zu sehen, die auf eine vorherige Zerstörung hindeuten.

Neben der Intaktheit wurde mit dem REM auch die Anbindung der Kapseln an die Polymermatrix untersucht. Die resultierende Aufnahme in Abbildung 64 dargestellt.

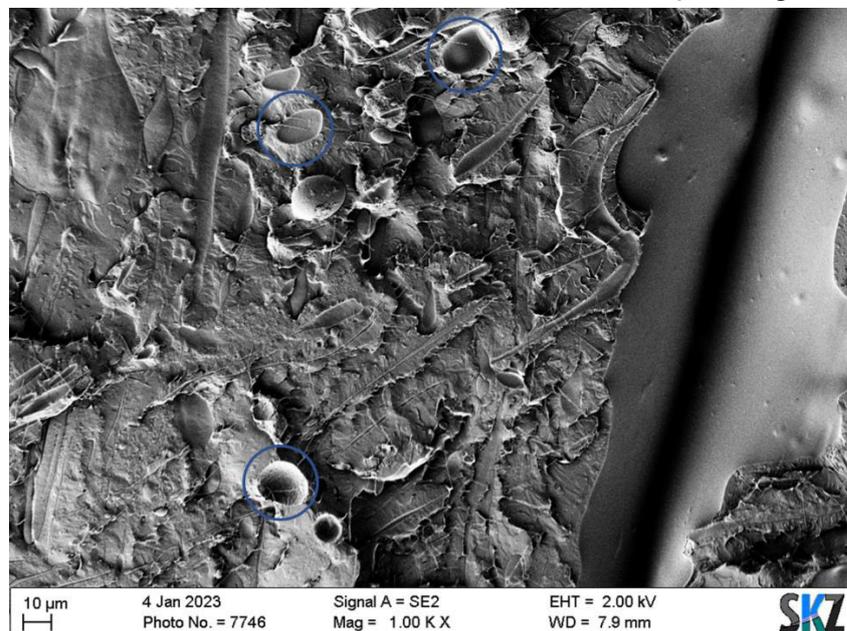


Abbildung 64: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines PLA/PUMag-Zugstabs. Blau: Anbindungsstellen der Kapseln an die Polymermatrix

Es ist erkennbar, dass die Kapseln stark in die Matrix eingebettet sind. Es ist keine Lücke zwischen Kapsel und Matrix ersichtlich, was auf ein leichtes Herauslösen hindeuten würde.

## b) Kurzzeitzugprüfung

Die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Prüfkörper wurden – analog zu den schmierstoffgefüllten Materialsystemen – mit einer Z010 Zugprüfmaschine (Fa. Zwick-Roell) und einer 10 kN Kraftmessdose untersucht. Die Zugprüfung erfolgte nach DIN EN ISO 527 im konditionierten Zustand.

Für die Untersuchung des Einflusses der Induktion-aktivierbaren Mikrokapseln und unterschiedlicher Nachbehandlungsparameter auf die mechanischen Eigenschaften der Probekörper wurden die charakteristischen Kennwerte gemessen. Die resultierenden Werte der Zugfestigkeit sind in Abbildung 65 gegenübergestellt.

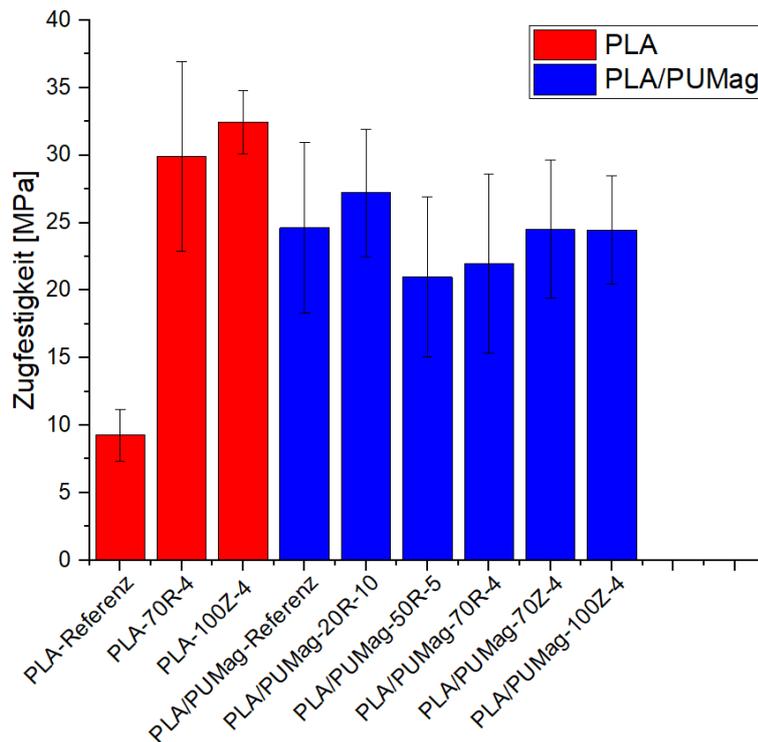


Abbildung 65: Zugfestigkeiten der unbehandelten und Mikrowellen-aktivierten PLA- und PLA/PUMag-Probekörper

Es ist deutlich erkennbar, dass gegenüber der unbehandelten PLA-Probe bei allen Probekörpern durch die Nachbehandlung und die Additivierung die Zugfestigkeit erhöht werden konnte. Allerdings liegen die Werte der behandelten reinen PLA-Probe leicht höher als die additivierten (behandelten) PLA/PUMag-Proben, was den Schluss zulässt, dass bereits die alleinige Behandlung mittels Mikrowelle eine Verschmelzung der Schichten und somit Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirkt. Gestützt wird diese These von Bildern der Zugprobekörper, die nach der Mikrowellenbehandlung aufgenommen wurden (vgl. Abbildung 66).

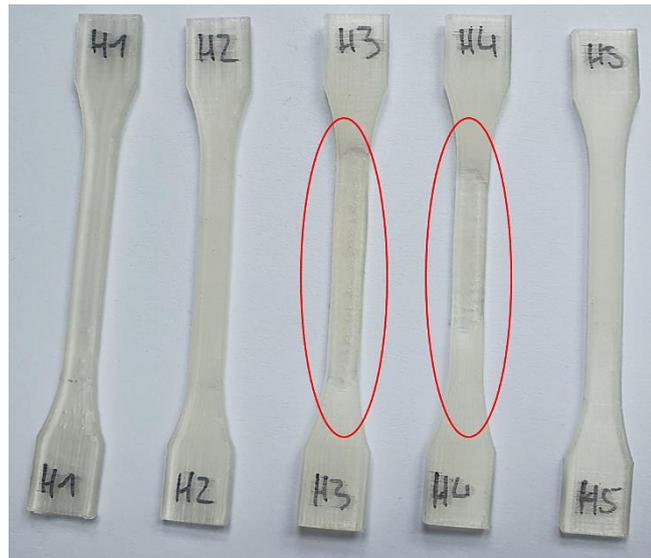


Abbildung 66: Effekte des Verschmelzens durch die Mikrowellenbehandlung (PLA-100Z-4)

Aufgrund des Verschmelzens des reinen, nicht additvierten PLA kann der alleinige Effekt durch die Einarbeitung mit den Induktion-aktivierbaren Mikrokapseln nicht herausgearbeitet werden. Als Grund für das vorzeitige Schmelzen des Kunststoffes wurde die Polarität des PLA ausgemacht, die bereits ausreicht, von der Strahlung angeregt zu werden.

Deshalb sollte für weitere Versuche auf ein Materialsystem basierend auf einem unpolaren Kunststoff zurückgegriffen werden. Aktuell werden bereits vielversprechende Untersuchungen mit PP als Polymermatrix durchgeführt. Die Ergebnisse der mechanischen Prüfung liegen zum Zeitpunkt der Berichtslegung noch nicht vor.

#### Fazit: Induktion-aktivierbare Kapseln in FLM

Die Einarbeitung der verkapselten magnetischen Partikel in PLA konnte erfolgreich durchgeführt werden. Auf Basis der erlangten Erkenntnisse aus den PLA-Versuchen wurden am IAP Kapseln mit Größen  $< 50 \mu\text{m}$  hergestellt. Die Intaktheit der Kapseln im Compound konnte anhand von REM-Aufnahmen bestätigt werden. Neben der Intaktheit der Kapseln wurde auch eine solide Anbindung an die PLA-Matrix detektiert.

Um eine optimale Funktionalität des resultierenden Bauteils zu gewährleisten, ist zusätzlich zur Intaktheit der Kapseln eine homogene Dispergierung über das Bauteilvolumen notwendig. Da die als Funktionskapseln zu interpretierenden hellen Punkte über das gesamte Bauteil verteilt sind, kann die homogene Dispergierung der verkapselten magnetischen Partikel bestätigt werden. Mit diesen Ergebnissen wurde der Grundstein für die Nutzung von verkapselten magnetischen Partikeln in FLM gefertigten Bauteilen gelegt. Im Anschluss wurden die Zugstäbe der Compounds mit der Mikrowelle nachbehandelt, um Erkenntnisse hinsichtlich des Einflusses der Kapseln auf die Mechanik und eine mögliche Reduzierung der Anisotropie zu sammeln. Im Rahmen dessen sollte der Einfluss verschiedener Strahlungsintensitäten und Behandlungsdauern auf die mechanischen Eigenschaften der Bauteile ermittelt werden. Leider wurden selbst die reinen PLA-Proben bereits "angeschmolzen", wodurch der alleinige Effekt der Additivierung mit Induktion-

aktivierbaren Mikrokapseln nicht mehr herausgestellt werden konnte. Eine Anpassung der Materialzusammensetzung (PP+PUMag) und der Nachbehandlungsparameter ist angedacht bzw. läuft bereits zum Zeitpunkt der Berichtslegung. Die daraus hervorgehenden Probekörper weisen keine Verformung mehr auf und eignen sich für die nachfolgende Zugprüfung.

## 5 Zusammenfassung

Ziel des Forschungsvorhabens war es, den Einsatz von funktionellen partikulären Additiven für das FLM-Verfahren systematisch zu untersuchen und zu qualifizieren. Zu diesem Zweck wurden im ersten Projektjahr verschiedene Modellpartikel ausgewählt, um grundlegende Informationen zum Einsatz und zur Verarbeitung von partikulären Additiven entlang der Prozesskette zu sammeln. Als inerte Modellpartikel wurden planmäßig Glaskugeln in verschiedenen Größen und Formen getestet. Zur Untersuchung der Einflussfaktoren Partikelgröße und Füllgrad auf die Prozessgrenzen und die mechanischen Eigenschaften wurden verschiedene Glaskugelfraktionen im Technikumsmaßstab in PLA eincompoundiert, zu Filamenten verarbeitet, FLM-gedruckt und getestet. Es ließen sich Glaskugeln aller Größen und Anteile erfolgreich verarbeiten. Abhängigkeiten der Einflussgrößen auf die mechanischen Eigenschaften konnten nur bedingt identifiziert werden: Zwar konnte beim höchsten Füllgrad (50 Gew.-%) erwartungsgemäß eine signifikante Abnahme der Bruchdehnung festgestellt werden; eine Übertragung auf die späteren Funktionsmikrokapseln galt es in Projektjahr 2 zu untersuchen, da sich deren Eigenschaftsprofil (u. a. Struktur, Härte) von dem der Glaskugeln unterscheidet. Auch hinsichtlich der Partikelgröße wurde kein eindeutiger Einfluss auf die Verarbeitbarkeit sowie die mechanischen Eigenschaften registriert.

Des Weiteren wurden vom Fraunhofer IAP Polymerkugeln synthetisiert, deren Material das spätere Kapselwandmaterial für die mit Funktionsadditiven gefüllten Mikrokapseln bilden sollen. Es wurden Kugeln aus Melaminharz (MF) und Polyurethan (PU) hergestellt, welche auch beide in der Industrie als Kapselwandmaterial weit verbreitet sind. Die Verarbeitung der Kugeln erfolgte per Doppelschneckenextruder im Labormaßstab (MiniLab) in die PLA-Matrix eingearbeitet, zu Zugprobekörpern gespritzt und anschließend mechanisch getestet. Es konnte kein signifikanter Unterschied beim Vergleich der beiden Kugel- bzw. Kapselmaterialien festgestellt werden, weshalb für die Einarbeitung der Funktionskapseln in PLA zu diesem Zeitpunkt sowohl das PU als auch das MF als Kapselwandmaterial in Frage kam. Deshalb wurden auch in Projektjahr 2 die beiden Einflussfaktoren Partikelgröße und Füllgrad am konkreten Materialsystem Polymer/Funktionsmikrokapseln untersucht.

In Projektjahr 2 wurden zwei konkrete Anwendungsfelder ausgemacht:

- tribologisch optimierte Materialsysteme durch Verbesserung der inneren Selbstschmierung
- strukturell optimierte Materialsysteme durch Verbesserung der mechanischen Eigenschaften

Hierzu wurden Schmierstoffkapseln und verkapselte, Induktion-aktivierbare Partikel in verschiedene Polymere (PLA, PET) eingearbeitet, zu Filamenten verarbeitet und anschließend per FLM verdruckt. Dabei wurde die grundsätzliche Herstellbarkeit der Kapseln, deren Verarbeitbarkeit und das Druckverhalten der mit Mikrokapseln versetzten Kunststoffe untersucht. Schließlich erfolgten anwendungsrelevante Prüfungen der Probekörper auf ihre jeweilige Funktionalität. Folgende Erkenntnisse konnten aus den Untersuchungen generiert werden:

- Es konnten neue Synthesewege für die Herstellung von Mikrokapseln eruiert werden, die zu Mikrokapseln mit maßgeschneiderten Eigenschaften führen (Größe, Zusammensetzung und Wandanteil/Wanddicke). Durch eine rationale Auswahl von Komponenten konnten Mikrokapseln mit funktionellem Kern generiert werden, die
  - 0 bis 90 Gew.-% Kernmaterial enthalten
  - als fließfähiges Pulver isoliert werden können
  - einen Durchmesser von  $D_{90}$  10 bis 215  $\mu\text{m}$  haben
  - eine thermische Stabilität zwischen 160 und 280°C verfügen

Melamin-formaldehyd-basierte Mikropartikel (160°C) gestalteten sich weniger thermisch stabil als Polyharnstoff-basierte Mikropartikel (280°C). Die Auswahl der Technologie und des Kapselwandmaterials hängt stark vom konkreten Anwendungsbeispiel ab. Die Vielfalt der getesteten Rezepturen kann als eine Datengrundlage für eine Plattformtechnologie gesehen werden, die eine flexible Variation und Einstellung von Mikrokapselparametern erlaubt.

- Grundsätzlich ließen sich alle Kapselsysteme über die Prozesskette (Compoundierung, Filamentherstellung, FLM-Druck) verarbeiten. Jedoch wurden vor allem größere Kapseln bereits bei der Compoundierung zerstört. Als besonders geeignet für den Filament-basierten 3D-Druck haben sich deshalb Mikrokapseln mit der Partikelgröße 20-50  $\mu\text{m}$  erwiesen. Einerseits sind die Kapseln groß genug und können in einem einfachen Verfahren als fließfähiges Pulver isoliert werden, andererseits sind sie klein genug, um im Extruder nicht mechanisch zerstört zu werden. Bei Mikrokapseln mit flüssigem Kern ist ein Wandmaterialanteil von 20 Gew.-% und mehr zu empfehlen, um eine ausreichende mechanische Kapselstabilität zu erreichen.
- Der Nachweis der Übertragbarkeit bzw. Scale-Up bzgl. der Verarbeitung vom Labormaßstab (Mikrocompounder) auf industriennahe Maschinen (u. a. Doppelschneckenextruder ZSK26) konnte erfolgreich erbracht werden.
- Die Funktionalität von Mikrokapsel-gefüllten, gedruckten Bauteilen konnte nachgewiesen werden.
  - Schmierstoff-Kapseln konnten eine Reibkoeffizientenreduktion von bis zu 81 % und Verschleißreduktion von 87 % erzielen.
  - Die mechanischen Eigenschaften der Induktion-aktivierbaren PLA-Probekörper konnten erhöht werden. Der alleinige Effekt durch die Additivierung konnte allerdings (noch) nicht nachgewiesen werden.
- Durch die Additivierung mit Schmierstoff-gefüllten Mikrokapseln mussten Einbußen hinsichtlich der mechanischen Performance gemacht werden. Ein Kompromiss aus Funktionalität und Mechanik muss deshalb individuell für die jeweilige Anwendung getroffen werden. Allerdings können die mechanischen Eigenschaften bspw. durch weitere Modifizierung der Mikrokapseln (Material, Oberflächenstruktur) und/oder durch Einsatz von geeigneten Kompatibilisatoren - abgestimmt auf das jeweilige Materialsystem - noch optimiert werden.

## 6 Abbildungsverzeichnis

|                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Filamentextrusionsanlage .....                                                                                                                                                        | 10 |
| Abbildung 2: Schematische Darstellung eines FLM-Druckvorgangs .....                                                                                                                                                               | 11 |
| Abbildung 3: Grenzflächenpolymerisation (Kapselwand Polyurethan / „A“ Isocyanat, gelöst in der organischen Phase = zu verkapselndes Material, Kapselkern / „B“ Amin oder Alkohol in der wässrigen kontinuierlichen Phase) .....   | 13 |
| Abbildung 4: Prinzip Komplexcoervation (Gelatine/Gummi Arabicum) und in situ Polymerisation (Melaminharz - ausgehend von einem wasserlöslichen Melaminharz-Vorpolymer).....                                                       | 13 |
| Abbildung 5: Schematische Darstellung der Schmierzustände: (A) Grenzschmierung: Festkörper reiben direkt aufeinander. (B) Flüssigkeitsschmierung: Festkörperoberflächen werden durch einen Schmierfilm voneinander getrennt. .... | 17 |
| Abbildung 6: Schematische Darstellung der Wirkung von eingearbeiteten Schmierstoffkapseln bei einer tribologischen Beanspruchung (nach [38])......                                                                                | 17 |
| Abbildung 7: Veranschaulichung der Wirkung von magnetischen Partikeln zur Verbesserung der Haftung zwischen den einzelnen Polymersträngen. ....                                                                                   | 20 |
| Abbildung 8: TGA-Messungen der Polymerkugeln.....                                                                                                                                                                                 | 28 |
| Abbildung 9: TGA-Messungen der Polymerkugeln.....                                                                                                                                                                                 | 29 |
| Abbildung 10: Aufbau des Mikrocompounds HAAKE MiniLab II der Firma Thermo Scientific .....                                                                                                                                        | 31 |
| Abbildung 11: Beheizte Spritzgussvorrichtung, die zur Herstellung der Zugprobekörper des Typs 5A genutzt wurde. ....                                                                                                              | 32 |
| Abbildung 12: Compoundherstellung mit Doppelschneckenextruder Pharma 11 .....                                                                                                                                                     | 35 |
| Abbildung 13: Compoundherstellung mit Doppelschneckenextruder ZKS26 MC18....                                                                                                                                                      | 35 |
| Abbildung 14: Einfluss der unterschiedlichen Polymerkugeln (PU, MF) und Partikelgrößen auf die mechanischen Eigenschaften.....                                                                                                    | 36 |
| Abbildung 15: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von (A) PLA + PUPVP20 (B) PLA + PUMF20 (C) PLA + PULupa45 (D) PLA + PUMF45 (E) PLA + PULupa75 (F) PLA + PUMF75.....                                                                  | 38 |

|                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 16: REM-Aufnahmen in 1000x Vergrößerung der Bruchflächen von (A) PULupa45 (B) PUMF45 (C) PULupa75 (D) PUMF75. Die rot markierten Bereiche zeigen dabei die Halbschalen, aus denen sich die Kugeln herausgelöst haben..... | 39 |
| Abbildung 17: Einfluss der unterschiedlichen Füllgarde (10, 20, 30 und 40 wt%) auf die mechanischen Eigenschaften.....                                                                                                              | 40 |
| Abbildung 18: Mikroskopieaufnahmen der Bruchflächen der Zugprobekörper verschiedener Füllgrade in einer 100x Vergrößerung. (A) 10 wt% PULupa45 (B) 20 wt% PULupa45 (C) 30 wt% PULupa45 (D) 40 wt% PULupa45. ....                    | 41 |
| Abbildung 19: Aufbau des Filamentextruders Composer 450:.....                                                                                                                                                                       | 43 |
| Abbildung 20: Filament eines PLA + 10wt% PULupa45 Compounds, das mithilfe des Composer 450 Desktop-Extruders hergestellt wurde.....                                                                                                 | 45 |
| Abbildung 21: Mikroskopieaufnahmen des reinen PLA-Filaments (A, C) und des PLA-Filaments mit 10 wt% PULupa45 (B, D) in einer 20x (A, B) und einer 50x Vergrößerung (C, D).....                                                      | 45 |
| Abbildung 22: Durchmesser des extrudierten PLA/PULupa45 10wt% Filaments.....                                                                                                                                                        | 46 |
| Abbildung 23: Extruderschnecke des Composer 450 der Firma 3devo. ....                                                                                                                                                               | 46 |
| Abbildung 24: gemessener Filamentdurchmesser der PLA/Glaskugel-Filamente im Rahmen der Partikelgrößenstudie (0-45, 45-75 und 75-100 µm) .....                                                                                       | 47 |
| Abbildung 25: gemessener Filamentdurchmesser der PLA/Glaskugel-Filamente im Rahmen der Füllgradstudie (20, 35 und 50 Vol.-%).....                                                                                                   | 48 |
| Abbildung 26: Mikroskopieaufnahmen der PLA/Glaskugel-Filamente im Rahmen der Partikelgrößenstudie.....                                                                                                                              | 48 |
| Abbildung 27: Aufbau des FLM-Druckers MK3 (Fa. Prusa) .....                                                                                                                                                                         | 49 |
| Abbildung 28: Maße des Probeköpertyps 5A nach DIN EN ISO 527-2 .....                                                                                                                                                                | 50 |
| Abbildung 29: Mikroskopieaufnahme eines gedruckten Zugprobekörpers aus PLA Luminy LX575 + 10 wt% PULupa45. Die rot-markierten Bereiche zeigen die Oberflächenrauigkeit der abgelegten Filamente.....                                | 50 |
| Abbildung 30: ermittelte mechanische Eigenschaften im Rahmen der Füllgradstudie ..                                                                                                                                                  | 51 |
| Abbildung 31: ermittelte mechanische Eigenschaften im Rahmen der Partikelgrößenstudie.....                                                                                                                                          | 52 |

|                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 32: Aufnahmen der Schichtstruktur der Zugprobekörper im Rahmen der Partikelgrößenstudie .....                                                                                     | 52 |
| Abbildung 33: Partikelgrößenverteilung der mit Schmierstoff gefüllten Mikrokapseln                                                                                                          | 56 |
| Abbildung 34: TGA-Untersuchungen für mit Schmierstoff gefüllte Mikrokapseln .....                                                                                                           | 56 |
| Abbildung 35: Größenverteilung für PUMag-Mikrokapseln .....                                                                                                                                 | 58 |
| Abbildung 36: TGA-Ergebnisse für PUMag-Mikrokapseln .....                                                                                                                                   | 58 |
| Abbildung 37: Transmittance- (links) und Fluoreszenz-Mikroskopie (rechts) des aufgeschmolzenen PET-Flub-45-2%-Compounds (Größenbalken: 50 $\mu\text{m}$ ) .....                             | 61 |
| Abbildung 38: Transmittance- (links) und Fluoreszenz-mikroskopie (rechts) des aufgeschmolzenen PET-Flub-155-2%-Compounds (Größenbalken: 50 $\mu\text{m}$ ) .....                            | 61 |
| Abbildung 39: Transmittance- (links) und Fluoreszenz-mikroskopie (rechts) des aufgeschmolzenen PLA-Flub-45-5%-Compounds (Größenbalken: 50 $\mu\text{m}$ ) .....                             | 62 |
| Abbildung 40: Aufbau der Filamentextrusionslinie, die für die Filamentextrusion von reinem PET und den PET-Verbundwerkstoffen genutzt wurde .....                                           | 63 |
| Abbildung 41: Durchmesser messung des PET-Flub215 .....                                                                                                                                     | 64 |
| Abbildung 42: Durchmesser messung von PLA + 5 Gew.-% PUMag.....                                                                                                                             | 64 |
| Abbildung 43: Abmessungen der Zugstäbe des Typs 5A sowie die Maße eines Plättchens für die tribologischen Untersuchungen.....                                                               | 66 |
| Abbildung 44: Öl auf der Bauplattform, das während des FLM-Drucks der schmierstoffkapselgefüllten PLA-Filamente ausgetreten ist .....                                                       | 67 |
| Abbildung 45: Aufbau eines Tribometers der Firma csm instruments mit einer Kugel-Platte-Anordnung.....                                                                                      | 67 |
| Abbildung 46: Reibungskoeffizienten von PET und den PET-Compounds verschiedener Rezepturen, die bei einer Auflagekraft von 5 N (A) und einer Auflagekraft von 10 N (B) gemessen wurden..... | 69 |
| Abbildung 47: Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten der PET-Compounds vom Schmierstoffkapselanteil bei 5 N (A) und 10 N Auflagekraft (B).....                                              | 69 |
| Abbildung 48: Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten der PET-Compounds von der Schmierstoffkapselgröße bei 5 N (A) und 10 N Auflagekraft (B). .....                                         | 70 |
| Abbildung 49: Vergleich der resultierenden Verschleißspuren.....                                                                                                                            | 71 |

|                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 50: Reibungskoeffizienten von PLA und den tribologisch optimierten PLA-Compounds verschiedener Rezepturen, gemessen bei einer Auflagekraft von 5 N .....                                        | 72 |
| Abbildung 51: Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten der PLA-Compounds vom Schmierstoffkapselanteil bei 5 N Auflagekraft. ....                                                                            | 72 |
| Abbildung 52: Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten der PLA-Compounds von der Schmierstoffkapselgröße bei 5 N Auflagekraft. ....                                                                         | 73 |
| Abbildung 53: Berechneten Verschleißvolumina von PLA und den mit Schmierstoffkapseln modifizierten PLA-Compounds .....                                                                                    | 74 |
| Abbildung 54: Übersicht über die gemessenen mechanischen Kennwerte (A: E-Modul, B: Festigkeit, C: Streckdehnung) der PET-Referenz und den PET-Schmierstoffkapsel-Compounds verschiedener Rezepturen ..... | 75 |
| Abbildung 55: Übersicht über die gemessenen mechanischen Kennwerte (A: E-Modul, B: Festigkeit, C: Streckdehnung) der PLA-Referenz und den PLA-Schmierstoffkapsel-Compounds verschiedener Rezepturen ..... | 76 |
| Abbildung 56: Abhängigkeit der Festigkeiten der PLA-Schmierstoffkapsel-Compounds vom Schmierstoffkapselanteil .....                                                                                       | 77 |
| Abbildung 57: Mikroskopieaufnahmen der geschmolzenen PET-Schmierstoffkapsel-Bauteile. ....                                                                                                                | 78 |
| Abbildung 58: REM-Aufnahmen der kryo-Bruchflächen der PET-Schmierstoffkapsel-Compounds. Rot markiert sind die Anbindungsstellen der Polymerkapseln. ....                                                  | 79 |
| Abbildung 59: Mikroskopieaufnahmen der geschmolzenen PLA-Schmierstoffkapsel-Bauteile. ....                                                                                                                | 80 |
| Abbildung 60: REM-Aufnahmen der kryo-Bruchflächen der PLA-Schmierstoffkapsel-Compounds. Rot markiert sind die Anbindungsstellen der Polymerkapseln. ....                                                  | 81 |
| Abbildung 61: Im FLM gedruckte Zugstäbe und Würfel aus PLA+PUMag. ....                                                                                                                                    | 83 |
| Abbildung 62: CT-Bilder der Würfel der PLA-Referenz (A) und des PLA/PUMag-Compounds (B). Rot: PUMag-Kapseln, Blau: Poren. ....                                                                            | 84 |
| Abbildung 63: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines PLA/PUMag-Zugstabs. Rot: intakte PUMag-Kapseln .....                                                                                                     | 85 |
| Abbildung 64: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines PLA/PUMag-Zugstabs. Blau: Anbindungsstellen der Kapseln an die Polymermatrix .....                                                                       | 85 |

---

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 65: Zugfestigkeiten der unbehandelten und Mikrowellen-aktivierten PLA- und PLA/PUMag-Probekörper ..... | 86 |
| Abbildung 66: Effekte des Verschmelzens durch die Mikrowellenbehandlung (PLA-100Z-4) .....                       | 87 |

## 7 Tabellenverzeichnis

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1: Darstellung der gemessenen PGV und der Mikroskopieaufnahmen der hergestellten Polymerpartikel.....                                              | 26 |
| Tabelle 2: eingesetzte Glaskugeln mit ihren Eigenschaften.....                                                                                             | 30 |
| Tabelle 3: Zusammensetzung und Bezeichnungen der Compounds zur Untersuchung des Einflusses der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von PLA. .... | 32 |
| Tabelle 4: Rezepturen und Bezeichnungen der Compounds, die für die Füllgradstudie genutzt wurden .....                                                     | 33 |
| Tabelle 5: MiniLab-Verarbeitungsparameter bei der Herstellung der Zugstäbe im Zuge der Füllgradstudie (Materiakombination: PLA1+PULupa45) .....            | 33 |
| Tabelle 6: Rezepturplan für Compoundierung von PLA und Glaskugeln .....                                                                                    | 34 |
| Tabelle 7: Prozessparameter bei der Filamentextrusion von PLA Luminy LX575 und mit 10 wt% PULupa45 versetztem PLA Luminy LX575. ....                       | 44 |
| Tabelle 8: Übersicht der mit Schmierstoff gefüllten Mikrokapselfn.....                                                                                     | 54 |
| Tabelle 9: Eigenschaften der Induktion-aktivierbare Mikrokapselfn.....                                                                                     | 57 |
| Tabelle 10: Versuchsprogramm unter Angabe der jeweiligen Kunststoffmatrix sowie der Masseanteile und Partikelgrößen der Schmierstoffkapseln.....           | 59 |
| Tabelle 11: Parameter für den FLM-Druck von den Reinmaterialien und Verbundwerkstoffen basierend auf PET und PLA.....                                      | 65 |
| Tabelle 12: Auflagekraft, Lineargeschwindigkeit und Distanz der tribologischen Messungen von den verschiedenen Probekörpern .....                          | 68 |
| Tabelle 13: Übersicht über die Parameter der Nachbehandlung der gedruckten Probekörper .....                                                               | 83 |

## 8 Literatur

- [1] Grand View Research Inc., „3D Printing Market Size, Share & Trends Analysis Report By Component, By Printer Type, By Technology (FDM, Stereolithography), By Software, By Application, By Vertical, By Region, and Segment Forecasts“, San Francisco, Okt. 2018. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/3d-printing-industry-analysis>. Zugriff am: 16. Oktober 2016.
- [2] D. Czarnik, *Optimizing Precision & Productivity in Extruding 3-D Printing Filament*. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.szk-bildung.de/fileadmin/user\\_upload/Download\\_PDF/Kataloge/Katalog\\_Bildung\\_2020.pdf](https://www.szk-bildung.de/fileadmin/user_upload/Download_PDF/Kataloge/Katalog_Bildung_2020.pdf). Zugriff am: 21. Februar 2020.
- [3] Zamak Mercator, *Challenges in the production of filament for 3D printers*. [Online]. Verfügbar unter: [http://www.zamakmercator.com/news/271/579/Challenges-in-the-production-of-filament-for-3D-printers/d,news\\_detail.html](http://www.zamakmercator.com/news/271/579/Challenges-in-the-production-of-filament-for-3D-printers/d,news_detail.html). Zugriff am: 21. Februar 2020.
- [4] J. P. Hämäläinen, „Semi-crystalline polyolefins in fused deposition modeling“. [Online]. Verfügbar unter: <https://trepo.tuni.fi/handle/123456789/25087>
- [5] S. Wickramasinghe, T. Do und P. Tran, „FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments“ (eng), *Polymers*, Jg. 12, Nr. 7, S. 1529, 2020, doi: 10.3390/polym12071529.
- [6] J. Horvath und R. Cameron, *Mastering 3D Printing in the Classroom, Library, and Lab*. Berkeley, CA: Apress, 2018.
- [7] T. H. Kang *et al.*, „Potentials with small-angle neutron scattering technique for understanding structure-property relation of 3D-printed materials“, *Polym Eng Sci*, Jg. 59, s2, E65-E70, 2019, doi: 10.1002/pen.24960.
- [8] C. Esposito Corcione *et al.*, „Highly loaded hydroxyapatite microsphere/ PLA porous scaffolds obtained by fused deposition modelling“, *Ceramics International*, Jg. 45, Nr. 2, S. 2803–2810, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.297.
- [9] M. Kariz, M. Sernek, M. Obućina und M. K. Kuzman, „Effect of wood content in FDM filament on properties of 3D printed parts“, *Materials Today Communications*, Jg. 14, S. 135–140, 2018, doi: 10.1016/j.mtcomm.2017.12.016.
- [10] E. M. Palmero *et al.*, „Magnetic-Polymer Composites for Bonding and 3D Printing of Permanent Magnets“, *IEEE Trans. Magn.*, Jg. 55, Nr. 2, S. 1–4, 2019, doi: 10.1109/TMAG.2018.2863560.
- [11] E. Çantı und M. Aydın, „Effects of micro particle reinforcement on mechanical properties of 3D printed parts“, *Rapid Prototyping Journal*, Jg. 24, Nr. 1, S. 171–176, 2018, doi: 10.1108/RPJ-06-2016-0095.

- [12] H. K. Sezer und O. Eren, „FDM 3D printing of MWCNT re-inforced ABS nanocomposite parts with enhanced mechanical and electrical properties“, *Journal of Manufacturing Processes*, Jg. 37, S. 339–347, 2019, doi: 10.1016/j.jmapro.2018.12.004.
- [13] M. Dong, S. Zhang, D. Gao und B. Chou, „The study on polypropylene applied in fused deposition modeling“ in *MATERIALS CHARACTERIZATION USING X-RAYS AND RELATED TECHNIQUES*, Kelantan, Malaysia, 2019, S. 30059, doi: 10.1063/1.5088317.
- [14] B. Podsiadły, A. Skalski, B. Wałpuski und M. Słoma, „Heterophase materials for fused filament fabrication of structural electronics“, *J Mater Sci: Mater Electron*, Jg. 30, Nr. 2, S. 1236–1245, 2019, doi: 10.1007/s10854-018-0391-4.
- [15] J. Wang *et al.*, „Printable Superelastic Conductors with Extreme Stretchability and Robust Cycling Endurance Enabled by Liquid-Metal Particles“ (eng), *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Jg. 30, Nr. 16, e1706157, 2018, doi: 10.1002/adma.201706157.
- [16] Y. Wu, D. Isakov und P. S. Grant, „Fabrication of Composite Filaments with High Dielectric Permittivity for Fused Deposition 3D Printing“ (eng), *Materials (Basel, Switzerland)*, Jg. 10, Nr. 10, 2017, doi: 10.3390/ma10101218.
- [17] C. H. Lee, „Spatiotemporal delivery system embedded in 3D-printing,” WO002016164566A1. US 2016026419, Okt 13, 2016.
- [18] R. Swartz, B. Crist, E. Gore und J. M. Jacobson, „Methods and apparatus for three-dimensional printed composites based on flattened substrate sheets,” US2015231825. US 201514703372, Aug 20, 2015.
- [19] P. J. Duffy, Jr., E. D. Jorgensen, E. Mathlowitz und C. Bagnall, „Articles of jewelry containing a personalizing additive such as DNA and methods of marking,” US020150320158A1. US 201514657734, Nov 12, 2015.
- [20] B. Kunz, S. Krückeberg und J. Weißbrodt, „Chancen und Grenzen der Mikroverkapselung in der modernen Lebensmittelverarbeitung“ (de;en), *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 75, Nr. 11, S. 1733–1740, 2003, doi: 10.1002/cite.200306139.
- [21] M. Mishra, *Handbook of Encapsulation and Controlled Release*. CRC Press, 2015.
- [22] W. Sliwka, „Mikroverkapselung“ (de), *Angewandte Chemie*, Jg. 87, Nr. 16, S. 556–567, 1975, doi: 10.1002/ange.19750871603.
- [23] A. Fery und R. Weinkamer, „Mechanical properties of micro- and nanocapsules: Single-capsule measurements“, *Polymer*, Jg. 48, Nr. 25, S. 7221–7235, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.07.050.
- [24] A. Fery, F. Dubreuil und H. Möhwald, „Mechanics of artificial microcapsules“ (en), *New J. Phys.*, Jg. 6, Nr. 1, S. 18, 2004, doi: 10.1088/1367-2630/6/1/018.

- [25] N. K. Varde und D. W. Pack, „Microspheres for controlled release drug delivery“ (eng), *Expert opinion on biological therapy*, Jg. 4, Nr. 1, S. 35–51, 2004, doi: 10.1517/14712598.4.1.35.
- [26] J. Cleland, „Single-administration vaccines: controlled-release technology to mimic repeated immunizations“, *Trends in Biotechnology*, Jg. 17, Nr. 1, S. 25–29, 1999, doi: 10.1016/S0167-7799(98)01272-4.
- [27] P. G. Shao und L. C. Bailey, „Stabilization of pH-induced degradation of porcine insulin in biodegradable polyester microspheres“ (eng), *Pharmaceutical development and technology*, Jg. 4, Nr. 4, S. 633–642, 1999, doi: 10.1081/pdt-100101402.
- [28] S. Moorhouse und V. Grundon, „Encapsulation: A New Concept for the Food Industry?“, *Nutrition & Food Science*, Jg. 94, Nr. 2, S. 17–19, 1994, doi: 10.1108/00346659310051160.
- [29] C. Aumnate, P. Potiyaraj, C. Saengow und A. J. Giacomini, „Reinforcing polypropylene with graphene-poly(lactic acid) microcapsules for fused-filament fabrication“, *Materials & Design*, Jg. 198, S. 109329, 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2020.109329.
- [30] V. V. Shinde, G. Taylor, A.-D. N. Celestine und B. S. Beckingham, „Fused Filament Fabrication 3D Printing of Self-Healing High-Impact Polystyrene Thermoplastic Polymer Composites Utilizing Eco-friendly Solvent-Filled Microcapsules“, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022, doi: 10.1021/acsapm.1c01884.
- [31] H. Czichos und K.-H. Habig, *Tribologie-Handbuch*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020.
- [32] Witold Brostow, Vera Kovačević, Domagoj Vrsaljko, Jenna Whitworth, „Tribology of polymers and polymer-based composites“, *Journal of Materials Education Vol. 32*, S. 273–290, 2010.
- [33] Witold Brostow et al., „Tribology with emphasis on polymers: friction, scratch resistance and wear“, *Journal of Materials Education*, S. 119–132, 2003.
- [34] F. Bauer, *Tribologie*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2021.
- [35] Michael Mäurer, „Tribologische Untersuchungen an Radialgleitlagern aus Kunststoffen“. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Technische Universität, Chemnitz, 2003.
- [36] S. Fouvry, T. Liskiewicz, P. Kapsa, S. Hannel und E. Sauger, „An energy description of wear mechanisms and its applications to oscillating sliding contacts“, *Wear*, Jg. 255, 1-6, S. 287–298, 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00117-0.
- [37] L. Zhang *et al.*, „Ultralow friction polymer composites incorporated with monodispersed oil microcapsules“, *Friction*, Jg. 9, Nr. 1, S. 29–40, 2021, doi: 10.1007/s40544-019-0312-4.
- [38] Moritz Grünewald, „Dauerhafte Reibungsminderung von Kunststoffbauteilen durch den Einsatz schmierstoffgefüllter Mikrokapseln“. Masterarbeit, Fakultät für

- Chemie und Pharmazie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, 2020.
- [39] H. Li, Y. Ma, Z. Li, Y. Cui und H. Wang, „Synthesis of novel multilayer composite microcapsules and their application in self-lubricating polymer composites“, *Composites Science and Technology*, Jg. 164, S. 120–128, 2018, doi: 10.1016/j.compscitech.2018.05.042.
- [40] N. W. Khun, H. Zhang, C. Y. Yue und J. L. Yang, „Self-Lubricating and Wear Resistant Epoxy Composites Incorporated With Microencapsulated Wax“, *Journal of Applied Mechanics*, Jg. 81, Nr. 7, 2014, Art. no. 071004, doi: 10.1115/1.4026941.
- [41] V. I. Kolesnikov *et al.*, „Physicomechanical and Tribological Properties of Polymer Composites Filled with Lubricant-Containing Microcapsules“, *Russ J Appl Chem*, Jg. 91, Nr. 10, S. 1617–1625, 2018, doi: 10.1134/S1070427218100087.
- [42] D. K. Kim *et al.*, „Energy absorption of superparamagnetic iron oxide nanoparticles by microwave irradiation“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 97, Nr. 10, 10J510, 2005, doi: 10.1063/1.1859212.
- [43] A. Holzwarth, J. Lou, T. A. Hatton und P. E. Laibinis, „Enhanced Microwave Heating of Nonpolar Solvents by Dispersed Magnetic Nanoparticles“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Jg. 37, Nr. 7, S. 2701–2706, 1998, doi: 10.1021/ie970819u.
- [44] D. Walton, H. Boehnel und D. J. Dunlop, „Response of magnetic nanoparticles to microwaves“, *Appl. Phys. Lett.*, Jg. 85, Nr. 22, S. 5367–5369, 2004, doi: 10.1063/1.1829771.
- [45] S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke und Y.-W. Mai, „Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites“, *Composites Part B: Engineering*, Jg. 39, Nr. 6, S. 933–961, 2008, doi: 10.1016/j.compositesb.2008.01.002.
- [46] H. Alter, „Filler particle size and mechanical properties of polymers“ (en), *Journal of Applied Polymer Science*, Jg. 9, Nr. 4, S. 1525–1531, 1965, doi: 10.1002/app.1965.070090427.
- [47] M. Mohseni, M. Atai, A. Sabet und S. Beigi, „Effect of plate-like glass fillers on the mechanical properties of dental nanocomposites“ (En;en), *Iran Polym J*, Jg. 25, Nr. 2, S. 129–134, 2016, doi: 10.1007/s13726-015-0407-3.
- [48] R. Arrigo, M. Bartoli und G. Malucelli, „Poly(lactic Acid)-Biochar Biocomposites: Effect of Processing and Filler Content on Rheological, Thermal, and Mechanical Properties“ (eng), *Polymers*, Jg. 12, Nr. 4, 2020, doi: 10.3390/polym12040892.