

Universität für Bodenkultur Wien

Institut für Naturstofftechnik

University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna
Institute of Natural Materials Technology



Masterarbeit

Elektrisch leitfähiges Filament für den 3D-Druck

**Herstellung eines elektrisch leitenden Filaments für den 3D-Druck
mit Carbon Black, Graphit und Carbonfasern**

Eingereicht von: Holzweber Julian, B.Sc.

Matrikelnummer: 1040199

Betreuer: Wimmer Rupert, Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn.

Mitbetreuer: Mundigler Norbert, Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn.

Mai 2017

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich in erster Linie meinen Betreuern Prof. Dr. Norbert Mundigler sowie Prof. Dr. Rupert Wimmer meinen herzlichen Dank für ihre tatkräftige Unterstützung während der gesamten Zeit der Masterarbeit aussprechen. Dazu gehörten die Beschaffung von Materialien, Prüfgeräten und das Korrekturlesen der Arbeit. Des Weiteren bedanke ich mich bei Hannes Frech MSc., Dipl.-Ing. Eva Sykacek und Ing. Wolfgang Schlager, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen und mich in die Benutzung der Maschinen und Prüfgeräte einführten. Ein Dank kommt auch Gerhard Emsenhuber zu, der mir das Know-how und die Geräte für die Leitfähigkeitsmessung zur Verfügung stellte. Außerdem möchte ich mich bei meiner Familie bekanken, die während meiner gesamten Studienzeit stets hinter mir stand und mir die Erreichung meines Zieles ermöglichte.

Zusammenfassung

Bei der zukunftssträchtigen 3D-Drucktechnologie des Fused Deposition Modelling (FDM), werden Bauteile schichtweise von unten nach oben hergestellt, indem ein Thermoplast-Filament geschmolzen und extrudiert wird. Die FDM-Technologie kann für professionelle Prototypen und Kleinserien sowie auch im Hobbybereich eingesetzt werden. Ziel dieser Arbeit war es, biobasierte Druck-Filamente für Druckobjekte zu entwickeln, die dann elektrisch leitend sind. Dafür wurde zunächst Polymilchsäure (PLA) als Biokunststoff-Matrix mit Carbon Black/Styrol-Butadien-Styrol Masterbatch in Konzentrationen zwischen 5 bis 30 Gew.-% vermengt, compoundiert und daraus mit dem Extruder Druckfilamente erzeugt. Anschließend wurde PLA mit dem Biokunststoff Polyhydroxybuttersäure (PHB) gemischt und dieser Polymerblend dann mit der Leitrußvariante Lamp Black sowie mit Graphit zu je 40 Gew.-% gefüllt, um weitere Filamente zu produzieren. Mit Carbonfasern zu 5-20 Gew.-% in PLA wurden weitere Filamente hergestellt, die aber weder druckbar noch elektrisch leitfähig waren. Es wurden sowohl mit dem 3D-Drucker, als auch mit der Spritzgussmaschine Biegeprüfstäbe hergestellt, die dann mechanisch und elektrisch geprüft wurden. Die spritzgegossenen Biegestäbe hatten bessere mechanische Eigenschaften, jedoch zeigten die gedruckten Biegestäbe bessere elektrische Werte. Mit „Lamp Black“ wurde als bester Wert ein spezifisch-elektrischer Widerstand von $5,85 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ erreicht. Mit elektrisch-leitenden Druck-Filamenten könnten in der Industrie z.B. leitfähige Bahnen, Potentiometer und Temperatursensoren hergestellt werden. Elektrisch-leitende Filamente für den 3D-Druck erlauben eine Vielzahl neuer Produkte im Bereich der Elektrotechnik und im Energiespeichersektor.

Schlagworte: 3D-Druck, biobasiert, Carbon Black, Carbonfaser, Graphit, leitfähig.

Abstract

With the promising technology of Fused Deposition Modelling (FDM), objects are made by a layer-by-layer deposition of a polymer materials, starting at the bottom, through melting and extruding a thermoplastic filament. The FDM technology can be professionally applied in prototyping, or for small-batch production series. The aim of this thesis was, to develop bio-based filaments for 3D-printing, which are electrically conductive. For this, polylactid acid (PLA) as a biopolymer matrix was filled with a carbon black/styrole-butadien-styrol masterbatch, at concentrations of 5 – 30 wt.-%, then compounded, before extruding printing filaments. Further, PLA was mixed with the biopolymer polyhydroxybutyrate (PHB) and this polymer blend was filled with “lamp black” as well as with graphite, at 40 wt.-% each, to produce also printing filaments. The filaments produced with carbon fibers in PLA did not deliver good results. Bending test samples for mechanical and conductive testing were 3D-printed as well as injection molded, using the various recipes. The injection-molded bending bars had better mechanical properties, but the printed bending bars exhibited better electrical values. With the “lamp black” filler type the best electrical resistance was achieved, being as low as $5,85 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. With electrically-conductive filaments for 3D-printing, a number of new products can be created, with special relevance to the electrical industry, as well as the energy storage technology sector.

Keywords: 3D-print, biobased, carbon black, carbon fibers, conductive, graphite.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. EINFÜHRUNG | 7 |
| 1.1. GESCHICHTE UND TECHNOLOGIE | 7 |
| 1.2. ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT IN KUNSTSTOFFEN | 8 |
| 1.3. LEITFÄHIGKEITSADDITIVE IN KUNSTSTOFFEN | 9 |
| 1.4. ELEKTRISCH LEITFÄHIGE FILAMENTE | 10 |
| 1.5. DRUCKBARE ELEKTRONIK | 10 |
| 1.6. ZIELSETZUNG | 11 |
| 2. MATERIAL UND METHODEN | 12 |
| 2.1. VERWENDETE POLYMERE UND ADDITIVE | 12 |
| 2.1.1. POLYMILCHSÄURE(PLA) | 12 |
| 2.1.2. POLYHYDROXYALKANOATE | 13 |
| 2.1.3. PLA/PHB BLEND | 14 |
| 2.2. VERWENDETE LEITFÄHIGKEITSADDITIVE | 14 |
| 2.2.1. CARBON BLACK | 14 |
| 2.2.2. LAMP BLACK 101 POWDER | 16 |
| 2.2.3. CARBON BLACK/SBS-COMPOUND | 16 |
| 2.2.4. PFLANZENKOHLE | 17 |
| 2.2.5. GRAPHIT | 17 |
| 2.2.6. CARBONFASERN | 18 |
| 2.2.7. CONDUCTIVE PLA-FILAMENT | 19 |
| 2.2.8. REZEPTUREN DER 3D-DRUCK-FILAMENTE | 19 |
| 2.3. HERSTELLUNGS- UND MESSMETHODEN | 21 |
| 2.3.1. COMPOUNDIEREN | 21 |
| 2.3.2. FILAMENTHERSTELLUNG | 21 |
| 2.3.3. SPRITZGUSS | 22 |
| 2.3.4. 3D-DRUCKER UND SOFTWARE | 22 |
| 2.3.5. BEURTEILUNG DER DRUCKBARKEIT | 23 |
| 2.3.6. PRÜFVERFAHREN | 25 |
| 3. ERGEBNISSE | 29 |
| 3.1. COMPOUNDIEREN | 29 |
| 3.2. FILAMENTHERSTELLUNG | 30 |
| 3.3. SPRITZGUSS | 30 |
| 3.4. DRUCKEIGENSCHAFTEN DER FILAMENTE | 31 |
| 3.4.1. DRUCKGESCHWINDIGKEIT | 31 |
| 3.4.2. WARPING UND OOZING | 32 |
| 3.4.3. EMPIRISCHE ÜBERPRÜFUNG DER LEITFÄHIGKEIT | 36 |
| 3.5. RHEOLOGIE | 38 |
| 3.5.1. SCHMELZINDEX MVR | 38 |
| 3.6. REM-AUFNAHMEN | 39 |
| 3.6.1. CARBON BLACK | 40 |
| 3.6.2. LAMP BLACK | 41 |
| 3.6.3. GRAPHIT | 42 |
| 3.6.4. CONDUCTIVE PLA | 42 |
| 3.6.5. CARBONFASERN | 43 |
| 3.6.6. PFLANZENKOHLE | 44 |
| 3.7. ELEMENTARANALYSE | 44 |

| | |
|--|------------------|
| 3.8. MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN | 45 |
| 3.8.1. CARBON BLACK | 45 |
| 3.8.2. LAMP BLACK, GRAPHIT, BASISPOLYMER, CONDUCTIVE PLA | 47 |
| 3.8.3. CARBONFASERN | 49 |
| 3.9. ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN NACH EN ISO 3915 | 50 |
| <u>4. DISKUSSION.....</u> | <u>52</u> |
| 4.1. COMPOUNDIERUNG | 52 |
| 4.2. FILAMENTHERSTELLUNG | 52 |
| 4.3. DRUCKEIGENSCHAFTEN | 52 |
| 4.4. RHEOLOGIE | 54 |
| 4.5. REM-BILDER | 55 |
| 4.6. ELEMENTARANALYSE..... | 55 |
| 4.7. MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN | 55 |
| 4.8. ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN NACH EN ISO 3915 | 56 |
| <u>5. SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK.....</u> | <u>58</u> |
| ABBILDUNGSVERZEICHNIS | 60 |
| TABELLENVERZEICHNIS | 62 |
| LITERATURVERZEICHNIS | 63 |
| ANHANG | 67 |

Verzeichnis der Abkürzungen

| | |
|------|--|
| ABS | Acrylnitril-Butadien-Styrol |
| BC | Biobased Carbon |
| CAD | Computer Aided Design |
| CB | Carbon Black |
| DIN | Deutsches Institut für Normierung |
| EDX | Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy |
| EN | Europäische Norm |
| FDM | Fused Deposition Modelling |
| FFF | Fused Filament Fabrication |
| GR | Graphit |
| HDT | Heat Distortion Temperature |
| HT | Carbonfasern Typ HT.M100 |
| ISO | International Organization for Standardization |
| LB | Lamp Black |
| MVR | Melt Volume Rate |
| PET | Polyethylenterephthalat |
| PHA | Polyhydroxyalkanoate |
| PHB | Polyhydroxybutyrat |
| PLA | Polylactidacid |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| RFID | Radio-Frequency Identification |
| SBS | Styrol-Butadien-Styrol |
| TM | Trockenmasse |

1. EINFÜHRUNG

1.1. Geschichte und Technologie

Der 3D-Druck revolutioniert auch 30 Jahre nach seiner Erfindung die Forschung und Entwicklung. Im Jahre 1986 wurden die ersten 3D-Drucksysteme entworfen und das sog. STereo Lithography (.STL) Format entwickelt, welches den Übergang einer computergestützten Design Software (CAD) zur Druckdatei für den 3D-Druck ermöglichte (Kai et al. 1997, Gross et al. 2014). Im Jahre 1990 wurde das Fused Deposition Modelling (FDM) als Verfahren aus dem Bereich des Rapid Prototyping patentiert (Abbildung 1). Ein thermoplastisches Druckfilament wird dabei durch zwei Rollen zur Druckerdüse befördert, dort aufgeschmolzen, und Schicht für Schicht auf das Druckbett aufgetragen (Gross et al. 2014). Am Massachusetts Institute of Technology (MIT) wurde 1993 der erste 3D-Drucker patentiert, der Plastik, Metall und Keramik drucken konnte. Einfach bedienbare Drucker der Firma German RepRap GmbH® sind seit 2008 auf dem Markt. Der 3D-Druck findet heute zunehmend Anwendungen z.B. in der Automobil- und Flugzeugindustrie und zwar für Prototypen von Bauteilkomponenten. Ebenso breite Anwendung findet der 3D-Druck in der Architekturbranche für gedruckte Modelle sowie in der Konsumgüterindustrie für Kleinserien, die durch den 3D-Druck im Vergleich zum Spritzgussverfahren kostengünstiger produziert werden können, da keine teuren Spritzgussformen gefertigt werden müssen. Selbst für die Herstellung medizinischer Produkte wie Zahnimplantate und Prothesen wird der 3D-Druck seit den 2000er Jahren eingesetzt (Gross et al. 2014). Laut Foster et al. (2017) ist es möglich ein elektrisch leitfähiges Filament aus PLA und Graphen herzustellen, mit dem Energiespeichersysteme gedruckt werden können.

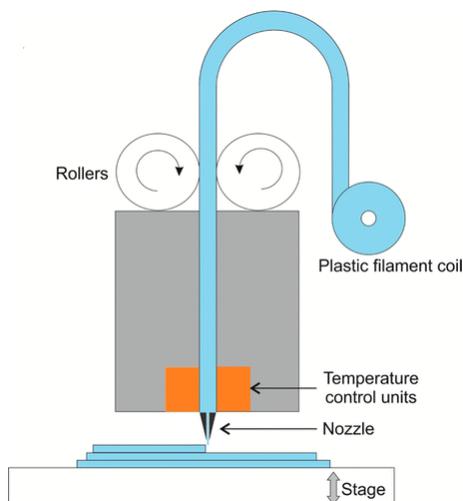


Abbildung 1: Schema eines FDM 3D-Drucker (aus Gross et al. 2014)

1.2. Elektrische Leitfähigkeit in Kunststoffen

Die elektrische Leitfähigkeit ist die Fähigkeit eines Stoffes elektrischen Strom zu leiten. In Abbildung 2 wird anhand eines leitfähigen Füllstoffes die Leitfähigkeit veranschaulicht. Im „Bereich 1“ liegen Füllstoffpartikel einzeln in der Polymermatrix vor. Die elektrische Leitfähigkeit wird hier nur von der Polymerkomponente bestimmt. „Bereich 2“ wird durch das Erhöhen des Füllstoffanteils bestimmt. Es entstehen dadurch leitende Pfade im Polymer, da die Füllstoffpartikel einander berühren. Dies wird als Perkolation bezeichnet (Elsner et al. 2012, Leute 2014). Bei Anstieg des Füllstoffanteils entstehen mehrere solcher Pfade, welche parallel geschaltet sind. Innerhalb eines schmalen Konzentrationsbereichs, welcher über leitfähig oder isolierend bestimmt, steigt die Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen an. Im „Bereich 3“ nimmt die Leitfähigkeit ab den ersten durchgehenden Verbindungen nur mehr wenig zu, bis die Perkolationkurve zunehmend abflacht. Auf diesem Plateauwert wird die maximale Leitfähigkeit großteils von den Eigenschaften der Füllstoffe bestimmt (Elsner et al. 2012, Leute 2014).

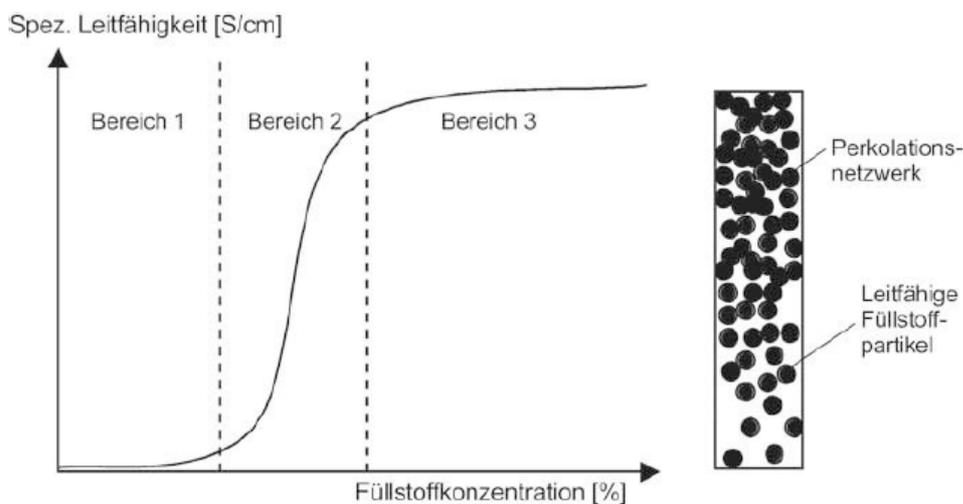


Abbildung 2: Prinzipieller Verlauf der Leitfähigkeit eines gefüllten Kunststoffes (Elsner et al. 2012)

Um elektrische Leitfähigkeit zu erreichen, ist es notwendig, dass sich die leitfähigen Füllstoffe im Polymer berühren bzw. überschneiden, in Abhängigkeit von der Geometrie des Füllmaterials. Leitfähige Füllstoffe sollen im Kunststoff ein geschlossenes Netzwerk durchgehender Partikelstränge bilden, die dann ein sogenanntes Perkolationsnetzwerk bilden. Je mehr durchgehende leitfähige Pfade vorhanden sind, desto besser ist die elektrische Leitfähigkeit des Compounds. Die gängigsten Füllstoffe in Polymeren zur Erzeugung elektrischer Leitfähigkeit sind metallische Fasern, Ruße sowie Graphite (Elsner et al. 2012).

1.3. Leitfähigkeitsadditive in Kunststoffen

Das Filament soll aus einem Thermoplasten bestehen, in den das Füllstoffmaterial eingearbeitet ist. Thermoplaste zeichnen sich durch ihre geringe Molmasse aus, welche eine niedrige Schmelztemperatur und niedrige Schmelzviskosität bedingt. Niedrige Schmelztemperatur und gute Fließeigenschaften sind wichtig, damit gute Druckeigenschaften gewährleistet werden (Elsner et al. 2012).

Carbon Black ist ein schwarzer, pulverförmiger Feststoff, der zu mehr als 97% aus elementarem Kohlenstoff besteht, welcher elektrisch leitfähig ist. Carbon Black wird auch als Leitruß bezeichnet und unterscheidet sich von herkömmlichem Ruß durch den deutlich höheren Kohlenstoffgehalt (Watson und Valberg 2001, IBCA 2016). Je nach verwendetem Leitrußtyp (Carbon Black) lassen sich bei herkömmlichen Polymersystemen spezifische Widerstände von kleiner $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ (10^{-6} S/cm) bis etwa $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ (10^{-1} S/cm) realisieren. Dafür sind Konzentrationen von 5-35 Gew.-% eines Leitrußes erforderlich (Elsner et al. 2012). Weitere Leitfähigkeitsadditive mit Angabe der elektrischen Leitfähigkeit bei der jeweiligen Füllstoffkonzentration sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1: Elektrische Leitfähigkeit einiger gefüllter elektrisch leitfähiger Kunststoffe (Elsner et al. 2012)

| Füllstoff | Elektrische Leitfähigkeit (S/cm) | Füllstoffgehalt [Gew.-%] |
|--------------------------|---|---------------------------------|
| Ruß, Graphit | 10^{-2} - 10^{-1} | 10-20 |
| Carbonfasern | 10^{-1} -10 | 30-50 |
| Ni-beschichteter Glimmer | 1-10 | Keine Angaben |
| Metallfasern | 1-50 | 35-50 |
| Metallplättchen | 1-50 | 35-50 |
| Aluminiumplättchen | 1-50 | Keine Angaben |

In dieser Arbeit werden als Leitfähigkeitsadditive Carbon Black, Graphit und Carbonfasern eingesetzt. Die Einsatzbereiche für elektrisch leitfähige Filamente umfassen beispielsweise die Herstellung von Schaltern, Potentiometern, LEDs, Gamecontrollern, Sensoren für Temperatur/Wasserlevel/Druck/Biegung des Materials bis zu gedruckten Leiterplatten (Leute 2014, Johannes 2014).

Dem Autor ist bewusst, dass mit dem zweidimensional-geschichteten Kohlenstoff Graphen sowie mit ein- oder mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren, sog. Carbon-Nanotubes, wesentlich höhere elektrische Leitfähigkeiten als mit Carbon Black, Graphit und Carbonfasern erreicht werden können und das bereits mit sehr geringen Konzentrationen (Sandler et al. 1999, Lin et al. 2013, Leute 2014, Zhang et al. 2016).

Die Preise dieser Leitfähigkeitsadditive sind zur Zeit noch wenig kompetitiv. Bei der Verarbeitung von Carbon-Nanotubes ist sehr sorgsam vorzugehen, da durch die hohe Lungengängigkeit gesundheitsschädliche Risiken bestehen (Poland et al. 2008).

1.4. Elektrisch leitfähige Filamente

Nach Wissen des Autors gibt es kein elektrisch leitendes 3D-Druckfilament mit Carbonfasern als Leitfähigkeitsadditiv, welches kommerziell erhältlich wäre. Erhältliche Filamente mit Carbonfasern, die allerdings nicht elektrisch-leitfähig sind, werden derzeit für den Hobbybereich angeboten. Die Carbonfasern bewirken eine mechanisch verstärkende Wirkung für Modellbauteile. Elektrisch leitende Filamente mit Carbon Black und PLA werden als „Conductive PLA“ von der Firma Proto Pasta® (www.proto-pasta.com) mit $15 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ ($0,067 \text{ S/cm}$) (Vol.) angeboten; Filamente mit Graphen in PLA werden von Black Magic 3D® mit $0,6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ ($1,67 \text{ S/cm}$) (Vol.) vertrieben. Die Firma Gizmo Dorcs® hat ein Filament mit Acrylnitril Butadien Styrol (ABS) und Carbon Black in ihrem Repertoire. Von Palgma Innovation® wird ein Filament mit Carbon Black und TPU (Thermoplastisches Polyurethan) angeboten. Zhang et al. (2016) zeigt, dass es möglich ist, ein leitfähiges Filament aus PLA und 6 Gew.-% synthetisch reduziertem Graphenoxid mit einer Leitfähigkeit von $4,76 \text{ S/cm}$ herzustellen. Die maximale Leitfähigkeit vom Graphenoxid liegt bei 600 S/cm (Zhang et al. 2016). Mit diesem Filament sind flexible Leitungen druckbar, die in Zukunft eine Alternative zu Kupferleitungen darstellen könnten (Zhang et al. 2016). Román-Manso et al. (2016) hat ein Graphen/Siliziumkarbid Filament hergestellt, aus dem dreidimensionale Objekte gedruckt werden können. Bei einer Beimengung von 20 Vol.-% von Graphen können Leitfähigkeiten bis $6,11 \text{ S/cm}$ erreicht werden. Die Anwendungsbereiche hierfür erstrecken sich von Energiespeicherungs- und Energieumwandlungssystemen über Gas-Sensoren, zu sog. Metamaterialien, die sich durch besondere Durchlässigkeit für elektrische und magnetische Felder auszeichnen. Diese 3D-basierte Drucktechnik eröffnet neue Möglichkeiten in der Elektronik und im Energiespeichersektor (Román-Manso et al. 2016).

1.5. Druckbare Elektronik

Willman (2013) schreibt auf Seite 13: „Der Begriff druckbare Elektronik beschreibt eine Technologie, die mit angepassten Materialien in Kombination mit adaptierten Fertigungstechnologien, neuartige Anwendungen ermöglicht, die der konventionellen Elektronik bisher nur zum Teil zugänglich waren“. In Willmann (2013) wird von einem großen Potential druckbarer Elektronik in den kommenden Jahren ausgegangen. Beispiele dafür sind LED-Beleuchtungen, elektronische Schaltungen, Sensoren, Aktoren (Antriebselemente), Batterien, intelligente Etiketten, Scheckkarten und

Textilien. Die Applikationen können dabei mit Tiefdruck,- Siebdruck,- oder mittels Flexodruckverfahren hergestellt werden.

Willmann (2013) berichtet, dass bereits 1943 in London von Paul Eisler ein Patent zum Drucken elektrischer Schaltungen und Komponenten mittels Siebdruck angemeldet wurde. Mittels Siebdruckverfahren konnten außer Leitbahnen auch Widerstände und Kondensatoren gedruckt werden. Als Druckmaterialien dienten Pasten aus Kupfer, Silber und Gold. Ein heutiges bzw. zukünftiges Einsatzgebiet der 3D-Drucktechnologie stellt die Photovoltaik dar. Hier können Leiterbahnen mit Silberpaste auf konventionelle Solarzellen gedruckt werden. Auch Antennen für RFID-Anwendungen können im Siebdruck mit Silberpasten auf Folien appliziert werden (Willmann 2013).

Gedruckte Sensoren können als Temperatur- oder Feuchtigkeitsfühler sowie für die elektrochemische Analyse eingesetzt werden. Für Applikationen, welche aufgrund des geringen Gewichts sowie der vielseitigen Anwendungsmöglichkeit im mobilen Bereich einsetzbar sind, können leistungsfähige Batterien gedruckt werden (Shi et al. 2011, Wang et al. 2012).

Eine weitere Applikation stellen sog. Smart Labels dar. Man versteht darunter kleine, flache, multifunktionale Geräte. Anwendungen sind Etiketten oder Chipkarten, welche in Kleidung, Verpackungen und anderen Bauteilen integriert werden. Hauptaugenmerk von Smart Labels (auch „smart tags“), liegt auf dem „item-level tagging“ (Artikel-Etikettierung) in Logistik-Anwendungen, in Kombination mit einer RFID-Auslesemöglichkeit (Jakimovski et al. 2012). Außerdem wird gezeigt, dass Smart Labels druckbar sind. Auf die Smart Labels können Sensoren angebracht werden, die mit ihnen ausgelesen werden können. So werden Smart Labels zum Auslesen der Temperatur oder Feuchtigkeitssensoren in Verpackungen entwickelt (Pankalla et al. 2011, Jakimovski et al. 2012, Mantysalo et al. 2012).

1.6. Zielsetzung

Hauptziel dieser Arbeit ist es, ein elektrisch leitendes, bio-basiertes Filament für den FDM-3D-Druck zu entwickeln. Dazu sollen vergleichsweise auch Biegestäbe aus dem selben Material mittels Spritzguss hergestellt werden. Es werden die Biokunststoffe Polymilchsäure (PLA) und Polyhydroxybuttersäure (PHB) als Matrixpolymer mit leitfähigen Füllstoffen wie Carbon Black, Graphit und Carbonfasern gefüllt.

Ein weiteres Ziel ist es, zusätzlich zur elektrischen Leitfähigkeit auch verbesserte mechanische Kennwerte (v.a. Biege-E-Modul und Schlagzähigkeit) der Druckmaterialien zu erreichen. Des Weiteren sollen die zu entwickelnden Filamente weiters flexibel sein, was durch PHB erreicht werden soll, damit Druckspannungen, die beim Einzug in den 3D Drucker auftreten, gut aufgenommen werden können.

Auf Basis der Zielsetzungen wird die Hypothese aufgestellt, dass Carbonfasern eine höhere elektrische Leitfähigkeit im Polymer aufweisen als Carbon Black. Dabei wird angenommen, dass Carbonfasern, durch ihre verbundenen Kohlenstoffatome innerhalb der Fasern, ein besseres Perkolationsnetzwerk im Polymer ausbilden können als Carbon Black Partikel. Carbon Black hat im Vergleich zu Carbonfasern Nachteile und kann bei der Einmischung erhöhte Staubentwicklung bzw. Pigmentabrieb im Werkstoff zeigen. Auch aus diesen Gründen sollen Carbonfasern eingebracht werden, mit der Annahme, dass diese Probleme weniger ausgeprägt sind (Leute 2014).

Zusammenfassend sollen folgende Forschungsfragen beantwortet werden:

- Wie verhalten sich gedruckte und spritzgegossene Biegestäbe hinsichtlich ihrer mechanischen und elektrischen Eigenschaften zueinander?
- Ist die elektrische Leitfähigkeit auch in gedruckten Objekten detektierbar?
- Wie wirken sich die Füllstoffe und Polymere auf die Druckbarkeit bei einer herkömmlichen 0,5mm Düse aus?
- Welche Schmelzflussrate ist notwendig um gute Druckergebnisse zu erzielen?
- Können Unterschiede in den Eigenschaften zwischen den Füllstoffen anhand einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme erklärt werden?

2. MATERIAL UND METHODEN

2.1. Verwendete Polymere und Additive

2.1.1. Polymilchsäure(PLA)

Polymilchsäure ist ein aliphatischer, transparenter Polyester, der aus Milchsäure hergestellt wird. Milchsäure wird heute durch Fermentation von Zucker oder Stärke erzeugt. Der Prozess beinhaltet die Polykondensation aus Milchsäure oder eine Ringöffnungspolymerisation aus dem entsprechenden Lactid. PLA ist außerdem aufgrund seiner Molekülstruktur durch Mikroorganismen biologisch abbaubar (Beier 2009, Elsner et al. 2012).

In dieser Arbeit wurde als PLA 4043D von NatureWorks® gewählt (Tabelle 2), welches gute mechanische Eigenschaften aufweist. Steyrer (2015a) zeigt, dass das PLA 4043D gute Druckbetteigenschaften (Warping) sowie kein sog. Oozing aufweist. Als Oozing wird das Fädenziehen von Punkt zu Punkt am Druckobjekt bezeichnet. Warping beschreibt das Aufziehen der Ränder des ersten Layers oder das Aufwölben

von gedruckten Überhängen. PLA 4043D besitzt einen Schmelzpunkt von $210\pm 8^\circ\text{C}$ und der Wert für die Wärmeformbeständigkeit (HDT) liegt bei 55°C . Im geschmolzenen Zustand zeichnet es sich durch Formbeständigkeit aus, was ein Vorteil für den 3D-Druck ist. Voraussetzung für gute Verarbeitungseigenschaften ist, dass die Extrusions- und Trocknungsparameter eingehalten werden. Durch das Verdampfen von Wasser aus dem Polyester, der hydrophil ist, würden sich sonst bei der Extrusion Blasen im Filament bilden, die die mechanischen Eigenschaften verschlechtern. Empfohlen wird eine Trocknung bei 80°C für 4 Stunden (NatureWorks®).

Tabelle 2: PLA 4043D - Eigenschaften (NatureWorks®)

| Eigenschaften | Werte und Einheitn |
|--|-------------------------------------|
| Schrumpfung | 0,5 % |
| Dichte | 1,24 g/cm ³ |
| Glasübergangstemperatur | 55-60 °C |
| Biegefestigkeit | 83 MPa |
| Dehnung | 6 % |
| Biege E-Modul | 3800 MPa |
| Schlagzähigkeit | 16 kJ/m ² |
| Wärmeformbeständigkeit (HDT) (0,455 MPa) | 55 °C |
| Schmelztemperatur | 210 °C |
| Drucktemperatur | 190-230 °C |
| Druckbetttemperatur | keine, oder 50-70 °C wenn vorhanden |

2.1.2. Polyhydroxyalkanoate

Unter die Polyhydroxyalkanoate gehört unter anderem auch die hier eingesetzte Polyhydroxybuttersäure (PHB). PHB zählt zu den Polyestern, ist biogen und auch biologisch abbaubar. Es kann entweder fermentativ aus Stärke und Zucker oder aus Glycerin mittels Bakterien, die PHB als Speicherstoff verwenden, hergestellt werden (Haftka 2011, Wong et al. 2017).

Die Anwendungsbereiche erstrecken sich im Spritzguss von Kosmetikflaschen, zu Becher- und Bewässerungssystemen. PHB wird außerdem als Fluid im 3D-Druck eingesetzt. In elektronischen Anwendungen steht es zum herkömmlichen Low Density Polyethylen (LD-PE) in Konkurrenz. In dieser Arbeit kommt eine PHB Spritzgusstype zum Einsatz (Tabelle 3), die Schmelztemperatur beträgt $160-165^\circ\text{C}$. Der Wert für die Wärmeformbeständigkeit liegt bei 123°C . Auch hier ist es notwendig, dass das Granulat vor der Verarbeitung getrocknet wird (Haftka 2011, Wong et al. 2017).

Tabelle 3: PHB (Geheimhaltung) – Eigenschaften (Metabolix Mirel Biopolymers®)

| Eigenschaften | Werte und Einheiten |
|--|----------------------------|
| Schrumpfung | 1,25-1,55 % |
| Dichte | 1,3 g/cm ³ |
| Glasübergangtemperatur | ~0 °C |
| Biegefestigkeit | 33 MPa |
| Biege E-Modul | 1300 MPa |
| Schlagzähigkeit | 31 kJ/m ² |
| Wärmeformbeständigkeit (HDT) (0,455 MPa) | 123 °C |
| Schmelztemperatur | 160-165 °C |

2.1.3. PLA/PHB Blend

Laut Steyrer (2014) kann durch die Zugabe von PHB die Fließfähigkeit und die Schlagzähigkeit von PLA deutlich verbessert werden. Außerdem wird durch die Blendung von PLA 4043D mit PHB die Wärmeformbeständigkeit erhöht. Aus diesem Grund wurde ein Blend (Mischung) mit 20 Gew.-% PHB als Polymerbasis für eine 40 Gew.-prozentige Beimischung von Lamp Black und Graphit hergestellt. Die Füllstoffe in PLA allein würden das Filament spröde machen. Durch den PLA/PHB-Blend soll außerdem das Oozing und das Warping an Überhängen stark reduziert werden (Steyrer 2014).

2.2. Verwendete Leitfähigkeitsadditive

Als Leitfähigkeitszusatz wurden vom Typ HT.M100 mit einer Faserlänge von 100µm der Firma Toho Tenax® verwendet. Als Vergleich wurde ein Carbon Black/SBS-Compound in verschiedenen Konzentrationen zu Filamenten verarbeitet. Um verschiedene Füllstoffgrade zu erreichen, wurde PLA 4043D zugemischt. Laut Leute (2014) ist es ratsam, einen geperlten Carbon Black oder wie hier einen Carbon Black-Compound zu verwenden, um eine Staubentwicklung zu vermeiden. Abschließend wurden Compounds mit Lamp Black (einem Carbon Black) und Graphit hergestellt. Diese Leitfähigkeitsadditive wurden in eine PLA/PHB – Matrix eingebettet.

2.2.1. Carbon Black

Bei Carbon Black wird nach Donnet et al. (1993) bzw. Long et al. (2013) in Cannel Black, Lamp Black, Thermal Black, Gas Black, Furnance Black und Acetylene Black unterschieden. In dieser Arbeit wurde die Lamp Black Variante “101 Powder“ von Orion Engineered Carbons® verwendet.

Aufgrund der Porosität hat Carbon Black eine große Oberfläche von 1000m²/g und mehr. Bezugnehmend auf diese Eigenschaft haben Carbon Blacks eine hohe elektrische Leitfähigkeit in Kunststoffen. Deswegen werden sie in leitfähigen Compounds verwendet, bei denen geringe Konzentrationen ausreichen. Conductive Blacks benötigen eine reine Oberfläche, die frei von Oxiden und organischen Materialien ist. Für die erwünschte Oberfläche wird eine spezifische Nachbehandlung angewandt. Gängige Oxidantien sind Ozon, Luft, Stickoxid/Luftgemische und Salpetersäure. Zweck einer solchen Nachbehandlung ist eine Aufreinigung/Entfernung extrahierbarer Materialien und Erhöhung der Porosität (Donnet et al. 1993). „Die Eigenschaften von Pigment- und Leitfähigkeitsrußen (Carbon Black) sind :

- Primärteilchengröße zwischen 10 und 100 nm,
- spezifische Oberfläche zwischen 80 und 1200 m²/g,
- spezifischer Widerstand bei Furnacerußen ca. 0,05 Ω*cm,
- Dichte von 1,8 bis 1,9 g/cm³“ (Elsner et al. 2012, 1339).

Das limitierende Element der elektrischen Leitfähigkeit wird als interpartikulärer Abstand angesehen. Außerdem wird bei steigendem spezifischen Volumen weniger Carbon Black benötigt um einen bestimmten Widerstand zu erreichen. Der spezifische Widerstand kann als Funktion der Menge und Art von Verunreinigungen bezeichnet werden, sowie wird durch die Anwesenheit von chemischen Gruppen an der Oberfläche der Partikel bestimmt. Abbildung 3 zeigt den Logarithmus des elektrischen Widerstandes als Funktion von Carbon Black in unterschiedlichen Konzentrationen in High Density Polyethylen (HD-PE) (Donnet et al. 1993).

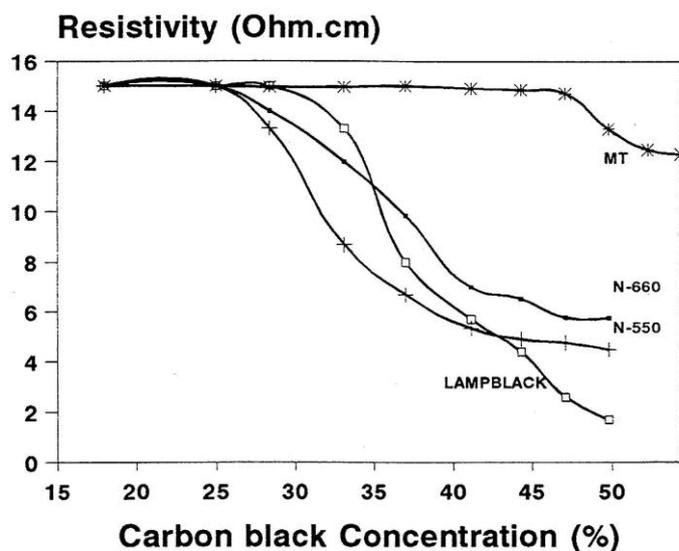


Abbildung 3: Elektrische Widerstände verschiedener Carbon Blacks in HD-PE (aus Donnet et al. 1993)

2.2.2. *Lamp Black 101 Powder*

Der Lamp Black Prozess gehört zu den thermisch-oxidativen Zersetzungsprozessen und wird als sehr simpel beschrieben. Als Rohstoff werden heute aromatische Öle aus Kohlenteer verwendet. Das Prinzip ist die thermisch oxidative Zersetzung und operiert als ein offenes System in dem der Lamp Black durch Verbrennung mit Luft entsteht. Als Ausgangsmaterial wird bevorzugt verdampftes Öl mit Kohlenteerdestillat verwendet. Nach der Verbrennung werden die 10-30nm kleinen Partikel in einem Filter aufgefangen (Donnet et al. 1993).

Lamp Black besitzt große Poren, wodurch die Benetzbarkeit herabgesetzt wird und er aufwendiger, länger und gründlicher in das Polymer eingemischt werden muss (Leute 2014). In Tabelle 4 sind wichtige Eigenschaften von Lamp Black angeführt.

Tabelle 4: Lamp Black 101 Powder - Eigenschaften (Orion Engineered Carbons®)

| Eigenschaften | Werte und Einheiten |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| Dichte | 1,7-1,9 g/cm ³ (20°C) |
| Löslichkeit/Wasser | unlöslich |
| Untere Explosionsgrenze | 50 g/m ³ |
| pH-Wert | ≥6,5 Konzentration: 50 g/l (20°C) |
| Thermische Zerstörung | >250 °C |
| Selbstentzündungstemperatur | >300 °C |
| Schmelzpunkt | >3.000 °C |
| Durchmesser | 10-30 nm |

2.2.3. *Carbon Black/SBS-Compound*

In dieser Arbeit wird als Vorversuch ein Carbon Black/SBS Masterbatch mit PLA beginnend bei 5 Gew.-% Carbon Black bis 30 Gew.-% in Fünferschritten vermischt. Laut Leute (2014) wird durch die Verwendung von geperltem Carbon Black oder Carbon Black – Compound neben der Einstellung der Staubentwicklung die Verarbeitbarkeit deutlich verbessert. In Tabelle 5 sind die wichtigsten Eigenschaften des hier verwendeten Carbon Black – Compounds angeführt. Laut Angaben des Herstellers (Delta Kunststoffe AG®) sind mit dem Produkt Oberflächenwiderstände mit $\geq 10^2$ realisierbar.

Tabelle 5: Deltaplus (Geheimhaltung) - Eigenschaften: Elektrisch leitfähiges Masterbatch auf SBS-Basis zur Ausrüstung von technischen Kunststoffen (Delta Kunststoffe AG®)

| Eigenschaften | Werte und Einheiten |
|-------------------------|----------------------------|
| Carbon Black -Gehalt | ≤42 % |
| Dichte | 1,247 g/cm ³ |
| E-Modul (Zug) | 1780 N/mm ² |
| Zugefstigkeit | 35 N/mm ³ |
| Dehnung bei Höchstkraft | 8,9 % |
| Dehnung bei Bruch | 16 % |
| Kerbschlagzähigkeit | 5 KJ/m ² |

Der Carbon Black-Compound basiert auf dem Thermoplasten Styrol-Butadien-Styrol (SBS). SBS gehört zu den Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, welche alle den gleichen Bauplan haben. Sie werden wegen ihrer Eigenschaften auch als transparentes schlagzähes Polystyrol bezeichnet, deren Moleküle aus Polystyrol- und Polybutadienblöcken aufgebaut sind (Elsner et al. 2012).

2.2.4. Pflanzenkohle

Pflanzenkohle (auch Biokohle) wird durch pyrolytische Verkohlung oder hydrothormaler Carbonisierung rein pflanzlicher Ausgangsstoffe hergestellt. Anstelle der herkömmlichen Verwendung von Pyrolyse zur Produktion von Holzkohle, können mit ihr Produkte für die kathalytische, elektronische und landwirtschaftliche Anwendung hergestellt werden (Libra et al. 2011). In dieser Arbeit wurde ein Compound mit 30 Gew.-% Pflanzenkohle aus Kaffeeresten und einer PLA/PHB-Matrix mit 10 Gew.-% PHB hergestellt. Dies dient zum Vergleich zwischen Carbon Black und nicht aufgereinigtem Kohlenstoff wie in diesem Fall Pflanzenkohle.

2.2.5. Graphit

Nach Schmidt (2001) besteht Graphit aus Kristallen, die in mehreren Schichten aufgebaut sind. Diese Schichten bestehen aus unendlich vielen sechsgliedrigen Ringen von Kohlenstoffatomen. Graphit leitet nur innerhalb der Schichten den elektrischen Strom. Senkrecht zu den Schichten ist Graphit ein Isolator. In käuflichem Graphit sind sehr viele winzige Kristalle regellos angeordnet, so dass sich gegeneinander verkantete Schichten einzelner Kristalle berühren. Stromleitung erfolgt so in alle Richtungen.

Graphit wird auch in Polymerwerkstoffen als Leitfähigkeitsadditiv eingesetzt. Graphite lassen sich über sechs Parameter charakterisieren. Sie stehen in Wechselwirkung

zueinander und beeinflussen sich gegenseitig: Reinheit, Kristallinität, Teilchengröße, Teilchenform, Oberfläche und Porosität. Ausgewählte Eigenschaften von Graphit sind in Tabelle 6 ersichtlich. Weitere Modifizierungen, die durch das Beimischen von Graphit entstehen, sind die Verbesserung der Schmiereigenschaften und die Wärmeleitfähigkeit von Kunststoff. Carbon Black unterscheidet sich von Graphit in der Hinsicht, dass die Secherring-Schichten konzentrisch um die Mitte eines ungefähr kugelförmigen Primärteilchens angeordnet sind, wobei der Schichtebenenabstand etwas höher ist als im Graphit und ihre Anordnung zueinander nicht so regelmäßig ist (Leute 2014, Lipold 2016).

Tabelle 6: Graphit - Eigenschaften (Roth®)

| Eigenschaften | Werte und Einheiten |
|-------------------------|--------------------------------|
| Dichte | 2,26 g/cm ³ (20 °C) |
| pH-Wert | 5-6 (20 °C) |
| Löslichkeit/Wasser | praktisch unlöslich |
| Zündtemperatur | 700 °C |
| Explosionsgefahr | keine |
| Schmelztemperatur | unbestimmt |
| Sublimierungstemperatur | ~3750 °C |
| Toxizität | keine bekannt |

2.2.6. Carbonfasern

Für die Untersuchungen werden hochfeste Fasern der HT-Type verwendet. Der spezifische Widerstand der verwendeten Carbonfasern lag bei 1,380 µOhm*cm. Wegen ihres hohen Aspektverhältnisses L/D sind Fasern aufgrund ihrer guten elektrischen Eigenschaften beliebt. Im Durchschnitt haben jene Carbonfasern, die hier verwendet werden, einen Durchmesser von 7µm und eine Länge von 100µm. Bekannt wurden Carbonfasern für ihre verstärkende Verbundwirkung in Bereichen mechanisch stark beanspruchter Kunststoffteile im Flugzeugbau oder bei Sportgeräten. Die Zugfestigkeit der hier verwendeten Fasern liegt bei ca. 4 GPa und der E-Modul bei 225 GPa wie in Tabelle 7 dargestellt (Toho Tenax®).

Tabelle 7: Carbonfasern HT.M100 - Eigenschaften (Toho Tenax®)

| Eigenschaften | Werte und Einheiten |
|-----------------------------|----------------------------|
| Faserlänge | 100 µm |
| Typische Schüttdichte | 350 g/l |
| Zugfestigkeit | 4,275 MPa |
| Elastizitätsmodul | 225 GPa |
| Bruchdehnung | 1,90 % |
| Filament-Durchmesser (Garn) | 7 µm |
| Elektrischer Widerstand | 1,380 µOhm*cm |
| Feuchte | <0,3 % |
| Dichte | 1,8 g/cm ³ |

2.2.7. Conductive PLA-Filament

Zusätzlich zu den bereits vorgestellten Thermoplasten und deren Zusätzen, die das Filament leitfähig gestalten sollten, wird ein bereits käufliches Filament von der Firma Proto Pasta® auf seine Eigenschaften in dieser Versuchsreihe als Referenz getestet. Von diesem Filament sollen Biegestabe gedruckt und diese auf ihre elektrischen und mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Außerdem soll der Füllstoffgehalt mittels eines Löseverfahrens ermittelt werden.

2.2.8. Rezepturen der 3D-Druck-Filamente

Aus den genannten Polymeren und Leitfähigkeitsadditiven wurden Rezepturen mit jeweils zwei Kilogramm gemischt, einerseits mit einem Carbon Black/SBS-Compound, andererseits mit Lamp Black, Graphit und Carbonfasern.

Carbon Black/SBS-Compound

Um die jeweiligen Mischverhältnisse zu erhalten, wurde PLA 4043D mit dem Carbon Black/SBS-Compound vermischt. Es wurden Rezepturen mit 5 bis 30 Gew.-% Carbon Black hergestellt (Tabelle 8). Die Abkürzung CB steht für Carbon Black und die dahinterstehenden Zahlen geben die jeweiligen Prozentsätze an.

Tabelle 8: Rezepturen - Mischungen Carbon Black (CB)-Reihe; TM=Trockenmasse

| | Anteil in Gew.-% | | | Anteil in Kilogramm TM | | | Total |
|-------------|------------------|-------|-------|------------------------|------|------|-------|
| | Carbon Black | PLA | SBS | Carbon Black | PLA | SBS | kg |
| CB5 | 5,00 | 87,86 | 7,14 | 0,10 | 1,76 | 0,14 | 2,00 |
| CB10 | 10,00 | 75,71 | 14,29 | 0,20 | 1,51 | 0,29 | 2,00 |
| CB15 | 15,00 | 63,57 | 21,43 | 0,30 | 1,27 | 0,43 | 2,00 |
| CB20 | 20,00 | 51,43 | 28,57 | 0,40 | 1,03 | 0,57 | 2,00 |
| CB25 | 25,00 | 39,29 | 35,71 | 0,50 | 0,79 | 0,71 | 2,00 |
| CB30 | 30,00 | 27,14 | 42,86 | 0,60 | 0,54 | 0,86 | 2,00 |

Lamp Black, Graphit und Basispolymer

Das Basispolymer (BP) besteht aus 80% PLA 4043D und 20% PHB. In das Basispolymer wurden jeweils 40% Lamp Black (LB) und Graphit (GR) eingemischt (Tabelle 9).

Tabelle 9: Rezepturen - Mischungen von Lamp Black(LB40), Graphit (GR40) und Basispolymer (BP); TM=Trockenmasse

| | Anteil in Gew.-% | | | | Anteil in Kilogramm TM | | | | Total |
|-------------|------------------|------------|-------|-------|------------------------|------------|------|------|-------|
| | Graphit | Lamp Black | PLA | PHB | Graphit | Lamp Black | PLA | PHB | kg |
| LB40 | | 40,00 | 48,00 | 12,00 | | 0,8 | 0,92 | 0,28 | 2,00 |
| GR40 | 40,00 | | 48,00 | 12,00 | 0,8 | | 0,92 | 0,28 | 2,00 |
| BP | | | 80,00 | 20,00 | | | 1,6 | 0,40 | 2,00 |

Carbonfasern

Zu Beginn der Arbeit wurden die Rezepturen in Tabelle 10 getestet, die verbessernde Wirkung von PHB war hier noch nicht berücksichtigt. Es wurden Mischungen mit 5 bis 20 Gew.-% Carbonfasern und PLA hergestellt.

Tabelle 10: Rezepturen – Mischungen HT-Typ Carbonfasern mit PLA; TM=Trockenmasse

| | Anteil in Gew.-% | | Anteil in Kilogramm TM | | Total |
|----------------|------------------|-------|------------------------|------|-------|
| | Carbonfasern | PLA | Carbonfasern | PLA | kg |
| HT5 | 5,00 | 95,00 | 0,10 | 1,90 | 2,00 |
| HT12,5 | 12,50 | 87,50 | 0,25 | 1,75 | 2,00 |
| HT16,25 | 16,25 | 83,75 | 0,33 | 1,68 | 2,00 |
| HT20 | 20,00 | 80,00 | 0,40 | 1,60 | 2,00 |

2.3. Herstellungs- und Messmethoden

2.3.1. Compoundieren

Zum Compoundieren wurde der parallel läufige Doppelschneckenextruder „Collin ZK25“ verwendet. Der Extruder besitzt vier Heizzonen. Die zuvor an der Waage „MC1 Laboratory LC 6200“ von Satorius gemischten Materialien wurden über das volumetrische Dosierwerk „K2-MV-S60/DR“ von K-Tron Soder dem Extruder über den Einzug zugeführt. Ein Förderband mit variabler Geschwindigkeitseinstellung wurde vor den Extruder gestellt, um die Stränge, die aus zwei 3mm Düsen austraten, darauf abkühlen zu lassen. Zusätzlich konnte mit Druckluft gekühlt werden. Am Ende des Förderbandes befand sich der Stranggranulierer „Primo 100“ von Rieter, der den Strang auf eine Länge von etwa 4mm zerschnitt. Dieser erste Compoundierschritt ist nötig um eine gute Homogenität in den Compounds zu erreichen. Die Compounds wurden jeweils für die Filamentherstellung sowie für den Spritzguss in zwei gleiche Mengen geteilt.

2.3.2. Filamentherstellung

Die Compounds aus dem Compoundiervorgang wurden abermals dem parallel läufigen Doppelschneckenextruder „Collin ZK25“ zugeführt. Für die Filamentherstellung wurde das Werkzeug auf eine 3mm Düse umgebaut. Der Strang aus dem Extruder wurde auf ein Förderband gefahren mit dem es möglich war den Durchmesser des Filaments durch die Abzugsgeschwindigkeit des Förderbandes einzustellen, der bei 2,85mm liegen soll (Abbildung 4). Dies wurde unter ständigem Messen mit einer Bügelmessschraube (Messtoleranz $\pm 0,002$ mm) überprüft. Für eine Schnellmessung der elektrischen Leitfähigkeit wurde das Oberflächenwiderstandsgerät „SRM 200“ verwendet. Mit diesem Gerät konnte bereits am Filament herausgefunden werden ob das Filament leitfähig, ableitfähig oder isolierend war.

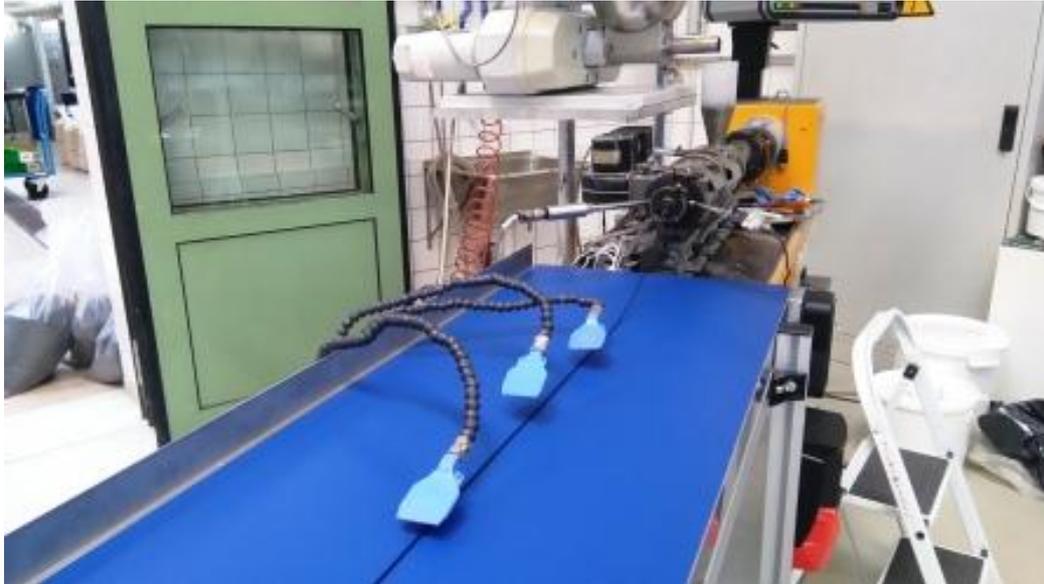


Abbildung 4: „Collin ZK25“ Extruder mit Förderband und aktiver Luftkühlung

2.3.3. Spritzguss

Der zweite Teil der hergestellten Compounds wurde an der Spritzgussmaschine „Battenfeld HM 60/210“ zu Normbiegestäben verarbeitet. Die Compounds gelangten über den Einfülltrichter in die Gänge einer rotierenden Schnecke. Das aufgeschmolzene Material wird unter hohem Druck in die sog. Spritzgussform (Werkzeug), die sich öffnen und schließen lässt, eingespritzt. Nach dem Kühlvorgang, der durch eine Wasserkühlung im Werkzeug erfolgt, öffnet sich die Spritzgussform und der Bauteil wird ausgestoßen.

2.3.4. 3D-Drucker und Software

Beim 3D-Druck handelt es sich um ein computergestütztes Verfahren, bei dem dreidimensionale Objekte Schicht für Schicht mittels eines additiven Herstellungsprozesses erstellt werden. Zuvor muss jedoch ein digitales Modell mit CAD gezeichnet werden. Anschließend wird das 3D – CAD Modell in ein Schichtmodell (.STL Format) umgewandelt und an den Drucker gesendet. Durch das Aufschmelzen des Filaments und der anschließendem Rekristallisation bzw. Aushärtung können Objekte auf dem Druckerbett gestaltet werden (Schmelzschiichtung = Fused Deposition Modelling (FDM)). Übliche Kunststoffe im FDM 3D-Druck sind Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) und PLA. PLA benötigt im Vergleich zu ABS für eine gute Druckbetthaftung keine Druckbettheizung. Unmodifiziertes PLA kann bei der Schmelzschiichtung im 3D-Druck zu mehreren Problemen wie Oozing, Warping oder einem spröden Filament führen. Daher wird in dieser Arbeit ein PLA/PHA Blend eingesetzt. Dadurch soll das Oozing und das Warping verbessert werden. Da es sich

um einen Thermoplast handelt, können Fehldrucke vermahlen und daraus wieder ein neues Filament angefertigt werden (Steyrer 2014, Thielen 2014).

Gedruckt wurde mit dem FDM 3D-Drucker „X400“ der Firma German RepRap®. Dieser ist mit einem 400x400mm großen beheiztem Druckbett ausgestattet, welches mit einer PET-Folie für bessere Haftung beschichtet ist. Sämtliche Druckobjekte und Prüfkörper wurden mit der Software „RepetierHost“ verarbeitet und dem Slicing-Program „Slic3r“ aufbereitet. Hier gibt es sehr viele Druck-Einstellungen, um zu einem zufriedenstellenden Ergebnis zu gelangen. Für die verschiedenen Filamente wurden vor dem Druckvorgang die spezifischen Parameter festgelegt. Dazu gehören die Extruder- und Druckbetttemperaturen, der Durchmesser des Filaments, die prozentuelle Vorschubgeschwindigkeit des Filaments, das Einhalten automatisierter Kühlzeiten („Auto-Cooling“ um ein Verformen zu verhindern), der Rückzug des Filaments (von einer Schicht zur nächsten um Oozing vorzubeugen) u.a.. Die Normbiegestäbe wurden mit einer 100% Infill-Rate und bei einer Geschwindigkeit von 20 mm/s gedruckt. Außerdem wurden die .stl-Dateien der Internetseite www.thingiverse.com entnommen. Die Extrudertemperatur wurde passend gewählt um einen ausreichenden Austritt aus der Düse und ein Verschmelzen der Schichten untereinander zu gewährleisten. Wie von Schönhammer (2016) berichtet entstehen Aussparungen zwischen den einzelnen Schichten, darum wurde mit 15% „overlap“ gedruckt wurde. Die Prüfeigenschaften hängen stark von der Schicht-zu-Schicht Haftung ab. Die Druckbetttemperatur ist deswegen entscheidend, weil manche Kunststoffzusammensetzungen unzureichende Druckbetthaftung aufweisen, welche mit einer Heizung verbessert werden kann. Ebenso kann das Warming („Aufziehen der Ränder“) mit einer Druckbettheizung reduziert oder gar völlig beseitigt werden.

2.3.5. *Beurteilung der Druckbarkeit*

Maximale Druckgeschwindigkeit

Die Druckgeschwindigkeit beim 3D-Drucker wird in mm/s angegeben. Um die maximale Druckgeschwindigkeit für die einzelnen Filamente festzustellen, wurden Karten mit den Maßen l: 84mm, b: 53mm, h: 6,5mm gedruckt. Die Karten bestanden aus zwei Schichten. Dabei wurde die erste Schicht mit 10 mm/s und einer Schichthöhe von 0,35mm gedruckt. Die zweite Schicht hat eine Höhe von 0,3mm, bei der die Geschwindigkeit kontinuierlich in Zehnerschritten erhöht wurde, bis eine Verschlechterung auftrat. Diese Verschlechterung war dadurch erkennbar, dass die Stränge nicht mehr knapp nebeneinander lagen bzw. einzelne Stränge nicht mehr gedruckt wurden. Um sicherzustellen, dass der Drucker die eingegebene Geschwindigkeit erreichte, wurde „Autocooling“ ausgeschaltet.

Warping und Oozing

Als Warping wird das durch internen Stress herbeigeführte Verziehen der Objekte bezeichnet. Dies wird durch die Schwindung von Polymeren herbeigeführt. (N.N. 2016). Es gibt zwei unterschiedliche Arten des Warping, die in Abbildung 5 veranschaulicht werden. (1) Warping des ersten Layers und (2) Warping von überhängenden Bereichen. Diese Erscheinungen können durch Anpassen der Temperatur oder eine aktive Kühlung behoben werden. Da die meisten Desktop-Drucker über keine aktive Kühlung verfügen, gilt es die Filamente gegen Warping zu verbessern. Durch Aufziehen der Ränder beim Warping kann es vermehrt zum Ablösen des Druckobjektes kommen, worauf der Druck abgebrochen werden muss.

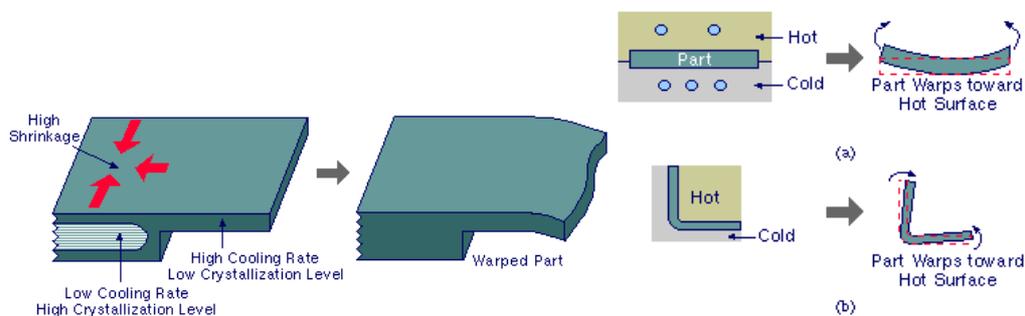


Abbildung 5: Warping bedingt durch Schwindung (N.N. 2016)

Oozing tritt auf, wenn ungewollt Kunststoff aus der Düse des 3D-Druckers austritt. Dies führt dazu, dass zwischen zwei Punkten an einem Objekt Fäden gezogen werden und somit das optische Erscheinungsbild verschlechtern (Steyrer 2015a).

Zur Überprüfung des Warping und Oozing wird der sog. „Captive Ball“ (Abbildung 6) mit zwei Perimetern und einem 25 prozentigen „honeycomb infill“ gedruckt. Die Druckgeschwindigkeit betrug 20 mm/s bei einer Schichtdicke von 0,3mm und drei „top“ und drei „solid layer“. Bei jedem Verfahren der Druckerdüse von Punkt zu Punkt wurde das Filament um 3mm zurückgezogen um den Druck von der Düse zu nehmen und so einem Oozing vorzubeugen. Das Warping und Oozing wurde nach dem von Steyrer (2015b) entwickelten Schema beurteilt.

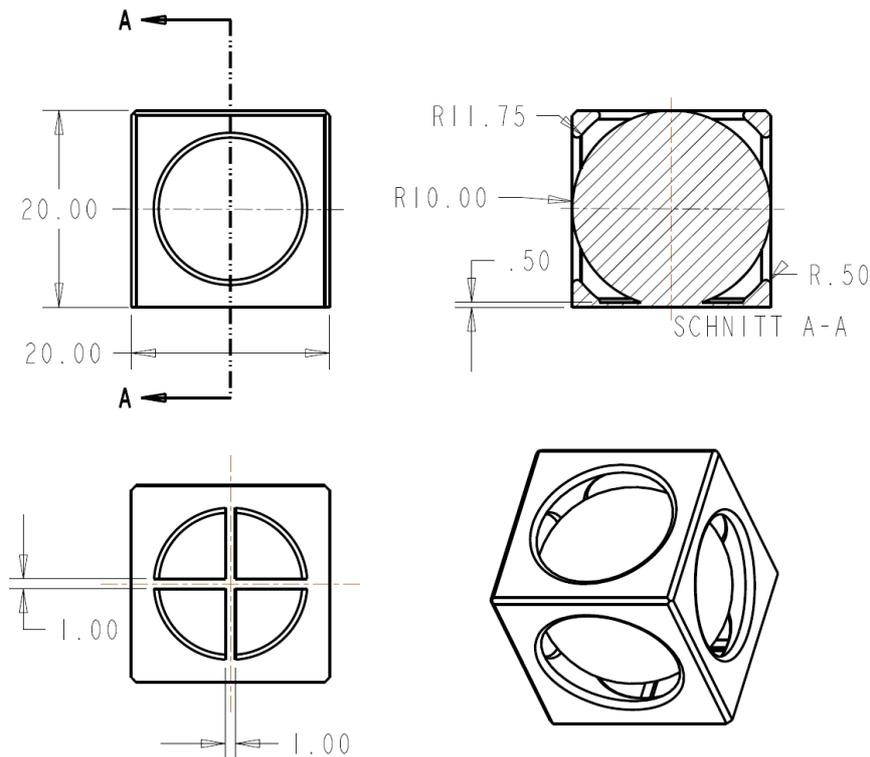


Abbildung 6: Skizze und Geometrie des Captive Ball (Steyrer 2015b)

2.3.6. Prüfverfahren

Biegeversuch DIN EN ISO 178

Die Biegeprüfung wird zur Untersuchung spröder Werkstoffe eingesetzt, die im Zugversuch aufgrund ihres Versagenverhaltens messtechnische Probleme bereiten. Geprüft wurde mit einer Universalprüfmaschine „UPM 81816“ von Frank mit einer 5kN Kraftmessdose und einem Aufbau zur Dreipunktbiegeprüfung mit einer Stützweite von 64mm. Für den Versuch wurden jeweils zehn gedruckte und zehn spritzgegossene Normbiegestäbe mit den Abmessungen 80*10*4 mm³ untersucht. Jeder einzelne Normbiegestab wurde vor der Prüfung mit einem Messschieber (Messtoleranz $\pm 0,02\text{mm}$) gemessen. Die Untersuchung fand bei einer Raumtemperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 50% nach DIN EN ISO 291 statt.

Messung des spezifisch-elektrischen Widerstandes von leitfähigen Kunststoffen nach EN ISO 3915

Für die Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit ist die Anwendung des Vier-Pol-Verfahrens zwingend vorgeschrieben. Ein Gleichstrom der Größe (I) wird durch einen Normbiegestab mittels der an beiden Enden angebrachten Elektroden geleitet. Dazu wurde der Lobornetzteil „BT-305“ von BaseTech verwendet. Die Ampere wurden mit dem Multimeter „37XR-A“ von Amprobe gemessen. Der Potenzialabfall (ΔU) in Volt den

beiden Potentialelektroden wird mit dem Multimeter „7150“ von Schlumberger gemessen. In diesem Abschnitt des Probenstreifens, der zwischen den Potentialelektroden liegt, wird der von den Übergangswiderständen unabhängige elektrische Widerstand bestimmt. Auf diese Weise kann der spezifisch-elektrische Widerstand berechnet werden. Der Kehrwert der elektrischen Leitfähigkeit ist der spezifische Widerstand.

Die Probenkörper wurden vor der Prüfung 16h bei Normklima (23°C; 50% Luftfeuchte) gelagert, was zugleich den Prüfbedingungen entspricht. Die Auswertung der Messergebnisse wurde durch folgende Gleichungen berechnet und:

$$R = \frac{\Delta U}{I}$$

R ... der Widerstand R in Ohm;

ΔU ... der Potentialabfall zwischen den Messelektroden in Volt;

I ... der durch den Probekörper fließende Strom in Ampere.

$$\rho = R * \frac{A}{d}$$

ρ ... der spezifische Widerstand in Ohmzentimeter ;

R ... der errechnete Widerstand in Ohm;

A ... die Querschnittsfläche eines Prüfkörpers, rechtwinkelig zum Stromfluss in Quadratzentimeter;

d ... Abstand der Messelektroden in Zentimeter.

Messung der Oberflächenleitfähigkeit mit dem „SRM200“

Für einen Schnelltest der elektrischen Leitfähigkeit wurde das „SRM200“ verwendet. Das Gerät mit den Abmessungen 145*80*35mm (L*B*H) hat auf der Oberseite eine Bedieneinheit mit LED-Display und auf der Rückseite zwei Elektroden, die 65mm lang, 5mm breit und einen Abstand von 50mm haben. Zusätzlich konnte das „Mini Probe Set Model 840“, das über zwei kleine Elektroden mit einem Abstand von einem Centimeter verfügt, angeschlossen werden. Mit diesem Gerät konnte durch Aufsetzen der beiden Elektroden auf das Filament per Knopfdruck herausgefunden werden ob das Filament elektrostatisch leitend ($<1 \cdot 10^4 \Omega$), elektrostatisch ableitfähig ($\geq 1 \cdot 10^4 \Omega - 9 \cdot 10^{10} \Omega$) oder elektrostatisch isolierend ($\geq 1 \cdot 10^{11} \Omega$) ist.

Bestimmung des Volumen-Fließindex (MVR) von Thermoplasten DIN ISO 1133

Diese Norm erweist sich als sehr nützlich beim Vergleich von gefüllten und ungefüllten Thermoplasten. Für die Bestimmung wurden 7g Compound, das mit dem gravimetrischen Feuchtemessgerät „Mettler Toledo HS 153“ zuvor getrocknet wurde, in den Zylinder des Extrusionsplastometers „Ceast MF20“ eingefüllt. Während des

Füllens wurde das Material mit einem Verdichtungsstab manuell zusammengedrückt. Anschließend wurde ein Kolben unbelastet in den Zylinder eingeführt. Nach einer Vorheizzeit von 240s wurde der Kolben mit einem Prüfgewicht von 10kg beschwert. Das Gerät misst anschließend den Weg im Verhältnis zur Zeit der Kolbenbewegung. Gemessen wurde bei 190°C im Bereich 50-20mm vor null. Pro Rezeptur wurden zwei Versuche durchgeführt. Der MVR wurde durchgeführt um einen Rückschluss auf die Druckbarkeit der Filamente machen zu können.

Bestimmung der Charpy-Schlagzähigkeit ISO 179:1993

Dieses Prüfverfahren wird verwendet, um die Sprödigkeit oder Zähigkeit von Probekörpern festzustellen. Für die Bestimmung wurde der Normbiegestab (nach ISO 3167) verwendet. Das Prüfgerät ist ein stabiles Pendelschlagwerk von Frank mit 390 mm Pendellänge und 7,5 J Hammer, das die Schlagarbeit W , die beim Bruch des Probekörpers aufgenommen wird, misst. Für diese Werkstoffuntersuchung wurden pro Rezeptur jeweils zehn gedruckte und zehn spritzgegossene ungekerbte Normbiegestäbe geprüft. Die Probekörper wurden vor der Prüfung mindestens 16h bei 23°C und 50% relativer Feuchte nach ISO 291 in einem Klimaraum gelagert.

Die Chary-Schlagzähigkeit a_{cN} (von ungekerbten Probekörpern) wird definiert als die beim Bruch aufgenommene Schlagarbeit, bezogen auf die Anfangsquerschnittsfläche des Probekörpers. Sie wird in Kilojoule je Quadratmeter (kJ/m^2) angegeben. Die Auswertung der Ergebnisse für ungekerbte Probekörper erfolgt mit nachstehender Gleichung:

$$acU = \frac{W}{h} * b * 10^3$$

W ... Arbeit, in Joule, die aufgenommen wird, um den Probekörper zu brechen

h ... Dicke des Probekörpers, in Millimeter;

b ... Breite des Probekörpers, in Millimeter.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Für eine optische Beurteilung der gedruckten Objekte werden REM-Aufnahmen gemacht. Dafür wird das „TM3030“ von Hitachi verwendet. Bei diesem Gerät muss zuvor nicht besputtert (vergoldet) werden, um gute Aufnahmen zu erhalten. Es wurden Bilder der Bruchflächen von Normbiegestäben nach der Schlagzähigkeitsprüfung ISO 179 bei 100- und 1.000-facher Vergrößerung und einer Spannung von 15kV aufgenommen. Die Aufnahmen sollen dazu dienen, die Schichthftung der gedruckten Biegestäbe zueinander, sowie die Verteilung der Füllstoffpartikel im Polymer beurteilen zu können.

Elementaranalyse

Zusätzlich zu den elektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte eine Elementaranalyse mit dem „TM3030“ von Hitachi durchgeführt werden. Dafür ist ein energiedispersives Röntgen-Spektrometer (EDX) im Gerät installiert. Die Messung erfolgte an spritzgegossenen Normbiegestäben und mit der Software „Quantax 70“.

Chloroform-Lösungsversuch

Für die Bestimmung des Füllstoffgehalts von Conductive PLA wurde das Filament mit der Schneidmühle „SM1“ von Retsch und einem 1,5mm Siebeinsatz gemahlen. Anschließend wurde etwa ein Gramm mit der Waage „A120S“ von Satorius eingewogen und in einen Rundkolben (250ml) mit 150ml Chloroform gefüllt. Das Chloroform mit dem Mahlgut wurde 3 Stunden lang am Rückfluss gekocht. Mittels einer Filternutsche und einer Wasserstrahlpumpe wurde die Lösung getrennt und mit heißem Chloroform gewaschen. Der Filter mit den festen Rückständen wurde zurückgewogen (Abbildung 7).



Abbildung 7: Beheizter Rundkolben mit Birnenkühler (li.), Filternutsche mit Wasserstrahlpumpe (re.)

3. ERGEBNISSE

3.1. Compoundieren

Für die Compoundierung konnten für alle Rezepturen die gleichen Parameter verwendet werden (Tabelle 11).

Tabelle 11: Einstellungen für Compoundierung am Doppelschneckenextruder

| Parameter | Einstellung |
|---------------------------|-------------|
| Drehzahl Dosierung | 480 Upm |
| Drehzahl Extruderschnecke | 65 Upm |
| Temperatur Zone1 | 120°C |
| Temperatur Zone2 | 165°C |
| Temperatur Zone3 | 165°C |
| Temperatur Werkzeug | 160°C |

Die Drehzahl der Schnecken wurde bei allen Rezepturen mit 65 Upm konstant gehalten. Der Einzug des Extruders wurde wassergekühlt um ein Anhaften des Polymers im Einzug und somit eine Verstopfung zu verhindern. Es wurde beobachtet, dass am Beginn der Extrusion mehr Polymer als Füllstoff in den Einfülltrichter dosiert wurde. Zu Ende hin wurde mehr der Füllstoff dosiert. Dies führte oftmals zu einem Abreißen der Stränge. Um eine Verschneidung der Rezepturen zu verhindern wurden jeweils zwei Förderbandlängen Strang zu Beginn der Extrusion verworfen.

Bei der Zugabe von Lamp Black zu einem Polymer in entsprechend hohen Konzentrationen entstanden erhebliche Beeinträchtigungen in der Verarbeitbarkeit. Eigene Versuche am Extruder zeigten, dass ab einem Füllstoffanteil von 60Gew.-% Lamp Black keine Verarbeitung mehr möglich war. Der Druck stieg so stark an, dass der Sicherheitsmechanismus ausgelöst und die Schnecken zum Stillstand gebracht wurden. Um einen Compound mit 40Gew.-% Lamp Black herzustellen wurde in zwei Schritten gearbeitet, in denen jeweils die Hälfte des Füllstoffes beigemischt wurden. Dies wurde gemacht um die Homogenität im Compound zu erhöhen. Bei der Verarbeitung von Carbonfasern mit PLA stieg der Massedruck bei steigendem Füllstoffanteil am Extruder stetig an. Dabei bewegte sich der Druck von 31-55bar. Es konnte ein einwandfreier Compound hergestellt werden. Die Compoundierung von Graphit mit PLA/PHB konnte positiv abgeschlossen werden. Nach den Compoundiervorgängen musste das gesamte Technikum gesäubert werden weil Lamp Black staubte und Graphit überall seine Schmier Spuren hinterließ.

Der Compound mit Pflanzenkohle zeigte erhöhte Fließgeschwindigkeiten, wodurch die Temperatur am Extruder auf 130°C in Zone 2,3 und am Werkzeug gesenkt werden musste.

3.2. Filamentherstellung

Aus den zuvor hergestellten Compounds konnten Filamente hergestellt werden, außer aus dem mit Pflanzenkohle. Um eine Vermischung der Rezepturen zu verhindern wurden auch hier zu Beginn der Extrusion jeweils zwei Förderbandlängen Filament verworfen. Für die Filamentherstellung wurden die selben Temperaturen wie für die Compoundierung verwendet und die Schneckenumdrehungszahl wurde auf 30 Upm herabgesetzt (Tabelle 12). Durch den langsameren Strangaustritt konnte der angestrebte Filamentdurchmesser besser kontrolliert werden. Bei der Herstellung der Filamente lag der Massedruck etwas unterhalb dem der Compoundierung.

Tabelle 12: Einstellungen für Filamentherstellung am Doppelschneckenextruder

| Parameter | Einstellung |
|---------------------------|-------------|
| Drehzahl Dosierung | 230 Upm |
| Drehzahl Extruderschnecke | 30 Upm |
| Temperatur Zone1 | 120°C |
| Temperatur Zone2 | 165°C |
| Temperatur Zone3 | 165°C |
| Temperatur Werkzeug | 160°C |

Mit dem „SRM200“ konnte die Leitfähigkeit direkt am Filament gemessen werden. Nachdem an den Filamenten mit Carbonfasern keine Leitfähigkeit, sondern Isolation festgestellt wurde, wurde die CB-Reihe getestet um herauszufinden, welche Füllstoffkonzentration notwendig ist, um eine elektrische Leitfähigkeit zu erzeugen. Ausgehend von diesem Ergebnis wurden weitere Rezepturen mit 40% Füllstoffanteil und einem Polymerblend mit 80 Gew.-% PLA und 20 Gew.-% PHB erzeugt. Eine 20-prozentige Blendung mit PLA wurde gewählt, um die Flexibilität aufrecht zu erhalten, da 40 Gew.-% Lamp Black und Graphit mit PLA allein das Filament spröde machen.

Aus dem Compound mit Pflanzenkohle konnte kein Filament hergestellt werden, da erhöhtes Fließen der Schmelze eintrat, sodass kein Strang ausgeformt werden konnte. Es wurde eine Extrudertemperatur von 130°C im Mittel eingestellt.

3.3. Spritzguss

An der Spritzgussmaschine wurden von jeder Rezeptur erfolgreich Biegestäbe hergestellt. Die Biegestäbe wurden mit einer Temperatur von 190 °C am Zylinder und 20 °C am Werkzeug sowie einer Einspritzgeschwindigkeit von 60 cm³/s (84,9 mm/s) hergestellt. Der Druck lag abhängig vom Füllstoffgehalt zwischen 800-1100bar, wobei er bei mehr Feststoffanteil höher lag. Biegestäbe von dem Compound mit Pflanzenkohle wurden mit einer Zylindertemperatur von 140°C hergestellt. Die anderen Parameter blieben gleich. Der Einspritzdruck lag bei 600bar.

3.4. Druckeigenschaften der Filamente

Alle Filamente ließen sich drucken, außer jene mit Carbonfasern. Schon bei 5 Gew.-% Carbonfaseranteil im Filament kam es zu Verstopfungen. Der Druck brach fast jedes Mal ab, weil das Objekt nicht zu Ende gedruckt werden konnte. Bei einem Test mit freiem Auge konnte beobachtet werden, dass der Strang mit wechselnder Geschwindigkeit die Düse verließ. Trotz Variation der Drucktemperatur sowie der Druckgeschwindigkeit konnten mit diesen Filamenten keine Biegestäbe gedruckt werden.

Für die Materialprüfung wurden pro Rezeptur jeweils 20 Biegestäbe gedruckt. Zehn für die Biegeprüfung und zehn für die Schlagzähigkeitsprüfung. Gedruckt wurde bei jeweils 20 mm/s. Die Maße der Biegestäbe betragen $l=80\text{mm}$ $b=10\text{mm}$ $h=4\text{mm}$.

3.4.1. Druckgeschwindigkeit

Die einzelnen Filamente wurden auf ihre maximale Druckgeschwindigkeit (Tabelle 13) untersucht. Das heißt bis zu welcher Geschwindigkeit ein einwandfreies Drucken möglich war. Die maximal möglichen Druckgeschwindigkeiten wurden anhand von gedruckten Karten beurteilt wie in 2.3.5 beschrieben.

Ein limitierender Faktor für die maximale Druckgeschwindigkeit war die Leistung der Heizkanone. Bei zu hoher Fördermenge durch die Druckerdüse konnte die Temperatur auf Dauer nicht gehalten werden. Aus diesem Grund wurde bis maximal 80 mm/s getestet. Abhilfe schafften Filamente mit einer ausreichend hohen Fließfähigkeit. Für hohe Druckgeschwindigkeiten mussten teilweise höhere Temperaturen verwendet werden als bei niedrigen Geschwindigkeiten, da ansonsten die Filamente eine zu geringe Fließfähigkeit aufwiesen.

Tabelle 13: Druckparameter und maximale Druckgeschwindigkeiten

| Filamente | Druckdüse (°C) | Druckbett °C) | max.Geschw.(mm/s) |
|-------------|----------------|---------------|-------------------|
| PLA 4043D | 220 | 0 | 50 |
| CB5 | 220 | 0 | 50 |
| CB10 | 210 | 55 | 40 |
| CB15 | 205 | 55 | 50 |
| CB20 | 205 | 55 | 50 |
| CB25 | 205 | 60 | 50 |
| CB30 | 205 | 60 | 60 |
| LB40 | 225 | 0 | 70 |
| GR40 | 225 | 0 | 70 |
| Proto Pasta | 225 | 0 | 40 |
| BP | 220 | 60 | 80 |

Mit reinem PLA 4043D konnten einwandfreie Druckergebnisse bis 50 mm/s erzielt werden. Die gedruckten Karten konnten außerdem auch mit leitfähigen Bahnen bedruckt werden. Die Geschwindigkeiten bei dem CB/SBS-Compound in Mischung mit PLA bewegt sich die maximale Druckgeschwindigkeit zwischen 40 und 60 mm/s. Bei einem steigendem Anteil vom CB/SBS-Compound konnte mit höherer Geschwindigkeit gedruckt werden. Die Blendung von PLA und PHB bei BP hat die Fließfähigkeit stark verbessert und so waren auch bei 80 mm/s noch keine Fehler zu erkennen. Die Oberfläche ist glatt und die Stränge liegen formschlüssig nebeneinander. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Vergleich zu PLA durch BP in GR40 und LB40 eine verbesserte Fließfähigkeit entsteht, die eine Geschwindigkeit von 70 mm/s zulässt. Das Referenzfilament Conductive PLA schneidet mit 40 mm/s im unteren Feld ab.

3.4.2. *Warping und Oozing*

Zur weiteren Beurteilung der Druckeigenschaften wurden die Filamente auf Oozing und Warping getestet. Dazu wurden Captive Balls gedruckt. Diese wurden anhand des Beurteilungsschemas von Steyrer (2015b) bewertet (Tabelle 14).

Tabelle 14: Skala zur Beurteilung von Oozing und Warping (Steyrer 2015b)

| Skala | Oozing | Warping | Haftung/Ablösung |
|--------------|---------------|--------------------|--|
| 1 | Fehlerlos | Fehlerlos | Fehlerlos |
| 0,6 | - | Überstehende Layer | - |
| 0,5 | ≤3 Fäden | - | Ränder aufgestellt, Druck abgeschlossen |
| 0,3 | - | Einfallstellen | - |
| 0 | >3 Fäden | Bauteil abgelöst | Bauteil abgelöst |

Bei den Filamenten mit reinem PLA 4043D trat Warping in Form von Einfallstellen auf. Ebenso konnte leichtes Oozing in Form von feinen Fäden zwischen Kugel und Rahmen beobachtet werden (Abbildung 8). Die vollständige Beurteilung des Warping und Oozing ist in Tabelle 15 verzeichnet.

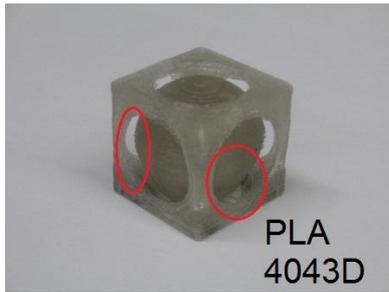


Abbildung 8: Captive Ball mit PLA 4043D



Abbildung 9: Captive Balls der Carbon Black (CB)-Reihe

Wie auf Abbildung 9 zu sehen ist, werden die Druckeigenschaften mit steigendem CB-Anteil schlechter, was sich auch auf das optische Ergebnis auswirkt. Es tritt starkes Oozing auf. Dies ist vor allem bei CB25 und CB30 der Fall. Bei CB30 sind sogar an der Basis viele lose Stränge ersichtlich. Bis CB20 zeigt sich ein ähnliches Bild.

Tabelle 15: Beurteilung von Oozing und Warping

| Filamente | Warping | Oozing | Haftung/Ablösung |
|------------------|----------------|---------------|-------------------------|
| PLA 4043D | 0,3 | 0,5 | 1 |
| CB5 | 1 | 0,5 | 1 |
| CB10 | 1 | 0,5 | 1 |
| CB15 | 1 | 0,5 | 1 |
| CB20 | 1 | 0,5 | 1 |
| CB25 | 1 | 0 | 1 |
| CB30 | 0,6 | 0 | 0,5 |
| LB40 | 1 | 0,5 | 1 |
| GR40 | 1 | 1 | 1 |
| Proto Pasta | 1 | 1 | 1 |
| BP | 0,3 | 0 | 0,5 |

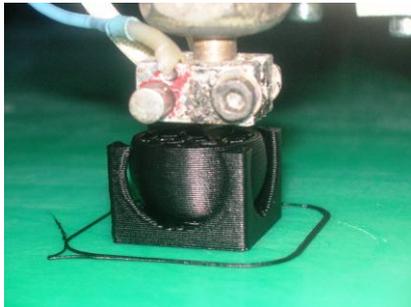


Abbildung 10: Captive Ball während Druckvorgang

Auf Abbildung 10 ist ein Captive Ball während des Druckvorgangs zu sehen. Es wird gezeigt auf welche Weise ein Objekt gedruckt wird. Auch sind die zwei Schleifen zu sehen, die um den Captive Ball gedruckt wurden. Dies wird gemacht um die Düse vor dem eigentlichen Druck gleichmäßig zu füllen.

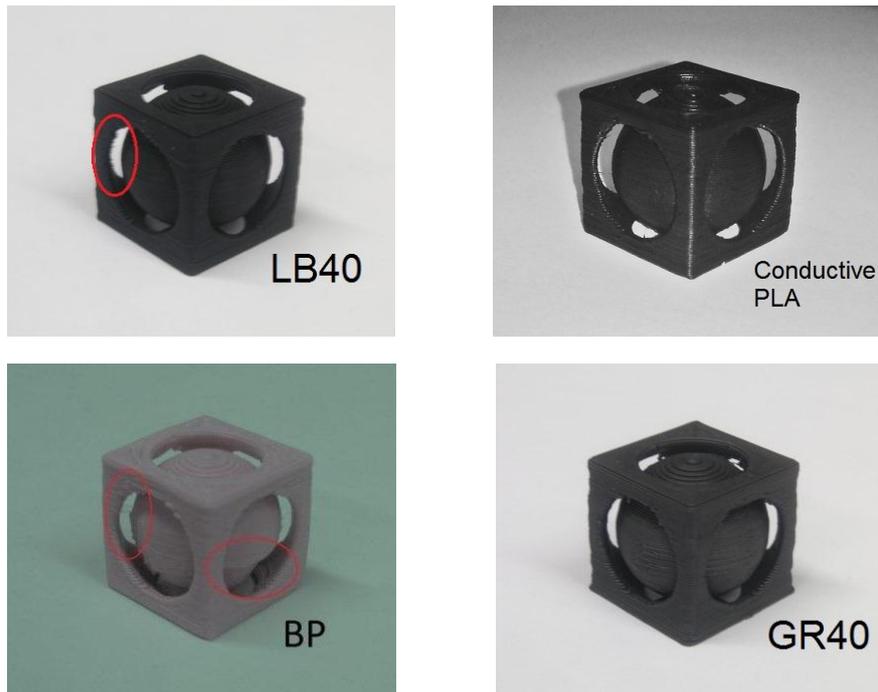


Abbildung 11: Captive Balls mit Lamp Black (LB40), Graphit (GR40), Basispolymer (BP) und Conductive PLA

Die optische Beurteilung anhand des Captive Ball (Abbildung 11) für das Basispolymer (BP) fällt so aus, dass starkes Warping und leichtes Oozing zu erkennen ist. Diese Defizite konnten sowohl bei der Zugabe von Graphit (GR40), als auch durch Lamp Black (LB40) verbessert werden. Bei LB40 tritt leichtes Oozing an der selben Stelle wie bei BP auf. Das Referenzmaterial von Proto Pasta hat sich in diesem Test als zufriedenstellend erwiesen. Es trat weder Oozing noch Warping auf.

3.4.3. Empirische Überprüfung der Leitfähigkeit

Taschenlampen

Aus den Filamenten CB20, CB25 und CB30 wurden jeweils Taschenlampen gedruckt, die als praktischer Anwendungstest dienen sollen. Grund dafür war die Vorabmessung mit dem „SRM200“, die zeigte, dass ab einem Füllstoffanteil von 15 Gew.-% die Rezepturen elektrisch leitend sind (Tabelle 16). Das PLA ist ein Isolat. Das Gehäuse wurde gänzlich aus dem mit Carbon Black gefüllten Polymer gedruckt, nur die obere und untere Abdeckung aus PLA 4043D.

Tabelle 16: Oberflächenwiderstand von Carbon Black in verschiedenen Konzentrationen

| Typ | Oberflächenwiderstand (Ohm) |
|-------|-----------------------------|
| CB 5 | 1E+12 |
| CB 10 | 2E+05 |
| CB 15 | 8E+03 |
| CB 20 | 2E+03 |
| CB 25 | <1E+03 |
| CB 30 | <1E+03 |

Der elektrisch leitende Teil der Taschenlampe besteht aus 3 Teilen – 2 Seitenteile, die eine 9V Blockbatterie aufnehmen können und einem kleineren schmalen Teil, der als Kontaktschalter dient (Abbildung stl.-file im Anhang). In den Schalter und in einen der Seitenteile wird eine Leuchtdiode (LED) implementiert (Abbildung 12). Wird der Kontaktschalter betätigt wird der Stromkreis geschlossen und die Diode brennt. Die Batterie hat 10V bei Messung mit dem Multimeter „Voltkraft 401“.

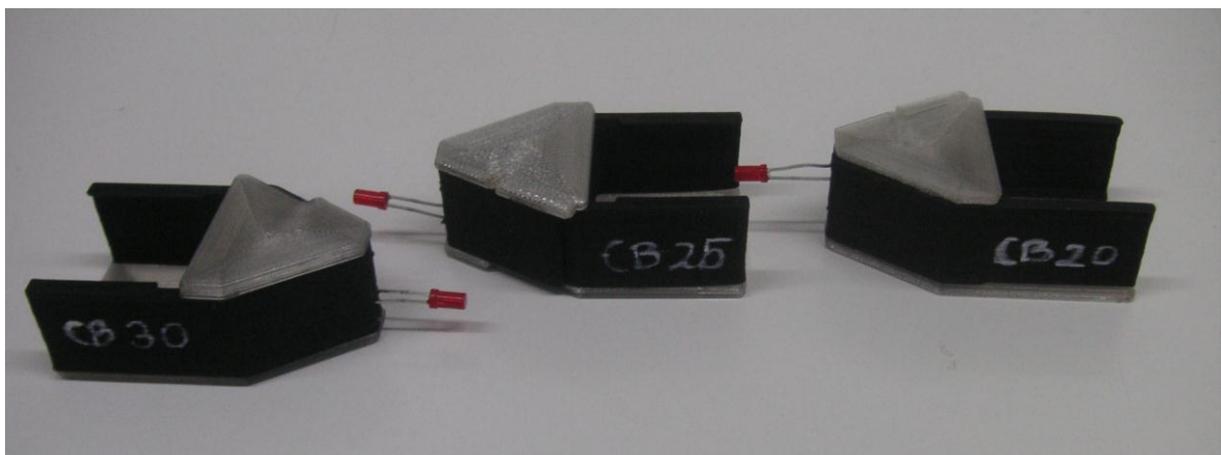


Abbildung 12: LED-Taschenlampen (vgl. thingiverse.com)

Nach Durchfließen der elektrisch leitfähigen Teile der Taschenlampe von CB30 wird an der Diode eine Spannung von 2,6V gemessen. Da die Diode auf 3V Spannung ausgelegt ist, brennt sie. Beim Versuch mit CB25 können 0,8V gemessen werden – die Diode leuchtet leicht. Eine Taschenlampe aus CB20 gedruckt leitet unter gleichen Bedingungen 0,1V an die Diode und brennt nicht.

Handystifte

Zur Veranschaulichung der Ableitfähigkeit von Carbon Black-gefüllten Polymeren wurden Handystifte gedruckt (Abbildung 13). Dafür wurden Vorlagen von der Internetseite Thingiverse verwendet.



Abbildung 13: Ableitfähige Handystifte mit 20Gew.-% Carbon Black (vgl. thingiverse.com)

Mit diesen Stiften sind im Gegensatz zu reinen Kunststoffstiften Smartphones bedienbar. Hier reichen 20 Gew.-% Carbon Black völlig aus.

Bedrucktes Papier

Auf Papier konnten mit allen druckbaren Filamenten Bahnen gedruckt werden, die sowohl flexibel, als auch leitfähig sind. Die Leitfähigkeit wurde mit dem „SRM200“ bestätigt. Die Stränge zeigen eine gute Haftung auf dem Papier. So können leitfähige Bahnen und Widerstände gedruckt werden. Es können geringe Schichthöhen von 0,1mm gedruckt werden. Der Geometrie des gedruckten Objekts sind dabei keine Grenzen gesetzt.

Gedruckte Antenne für Checkkarten

ISO/IEC 14443 definiert Identitätskarten mit kontaktlosem Chip und magnetischer Loop-Antenne mit einer Frequenz von 13,56 MHz (RFID). Aus PLA wurden Karten mit den Maßen: l: 84mm, b: 53mm, h: 6,5mm gedruckt. Auf diese Karten wurde eine Loop-Antenne mit drei Windungen gedruckt. Gedruckt wurde mit 30 mm/s und einer

Schichthöhe von 0,35mm. Durch Induktion könnte ein Chip, der an die Windungen angeschlossen werden würde mit Strom versorgt werden. Diese Anwendung stellt einen Prototypen als mögliche neue Anwendung eines leitfähigen Filaments für den 3D-Druck dar.

3.5. Rheologie

3.5.1. Schmelzindex MVR

Pro Rezeptur wurden jeweils zwei Messungen durchgeführt. Mit zunehmendem Carbon Black-Anteil steigt der MVR von 20,5 cm³/10min bei PLA4043D bis 30,1 cm³/10min bei CB20 an, dann beginnt er jedoch wieder zu sinken (Abbildung 14). Aufgrund dessen, dass der Carbon Black aus einem Compound mit SBS stammt, steigt bei steigendem CB-Anteil auch der Anteil an SBS und der Anteil an PLA sinkt. Deshalb sind hier die Einflüsse der beiden Polymere zu berücksichtigen.

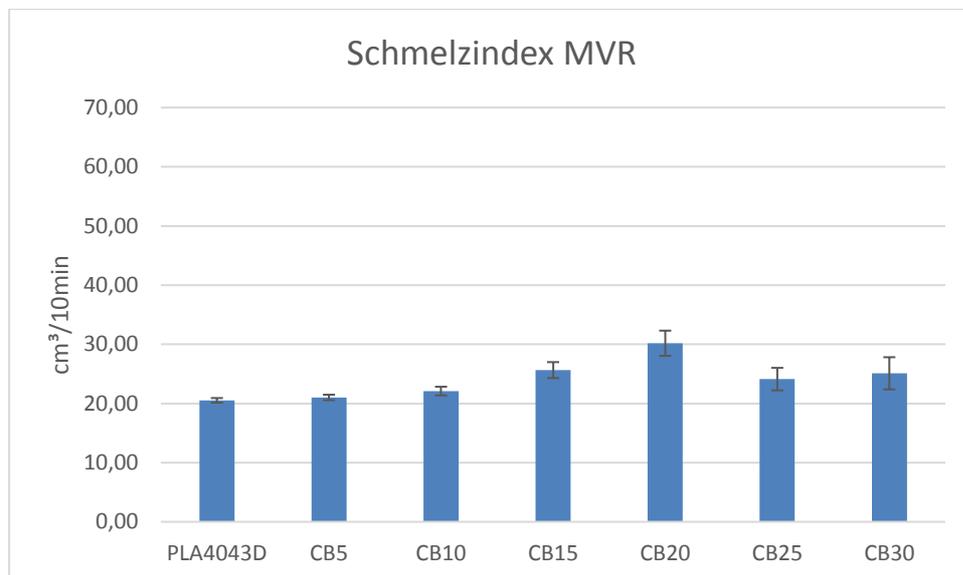


Abbildung 14: Schmelzindex von Compounds mit CB/SBS-Compound

In Abbildung 15 sind die Werte des Schmelzindex von Filamenten auf Basis von PLA und PHB angeführt. Reines PLA 4043D wies einen Wert von 20,5 cm³/10min auf. Dieser wurde bei 10 Gew.-prozentiger Zugabe von PHB auf 24,5 cm³/10min angehoben. Durch die Zugabe von 20 Gew.-% PHB zu PLA ist die Schmelze sehr niederviskos geworden und hat einen MVR von 58,7 cm³/10min. GR40 und LB40 liegen etwas unterhalb von reinem PLA mit 18,3 und 16,6 cm³/10min. Conductive PLA hat einen Wert von 23,06 cm³/10min und liegt somit über den Vergleichsfilamenten GR40 und LB40.

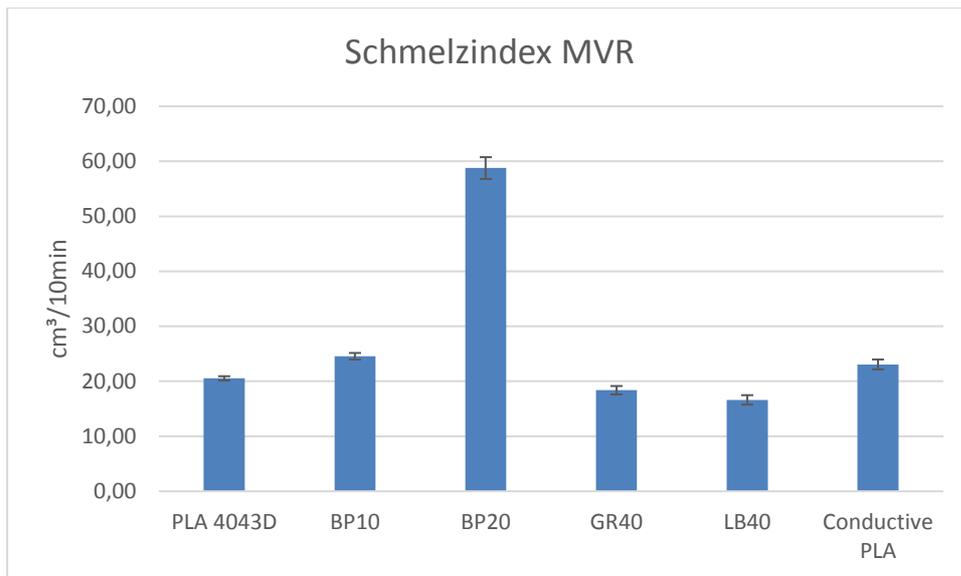


Abbildung 15: Schmelzindex von Compounds mit PLA/PHB-Basis

Die Abbildung 16 zeigt den Schmelzindex von Compounds mit Carbonfasern und PLA. Mit zunehmendem Anteil an Carbonfasern ist zu erkennen, dass der MVR stetig sinkt.

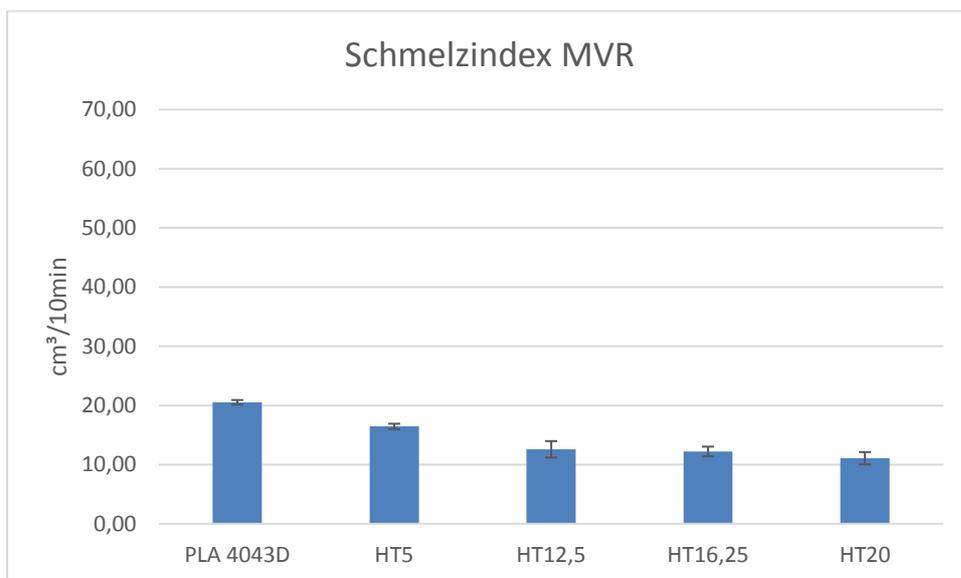


Abbildung 16: Schmelzindex von Compounds mit Carbonfasern und PLA

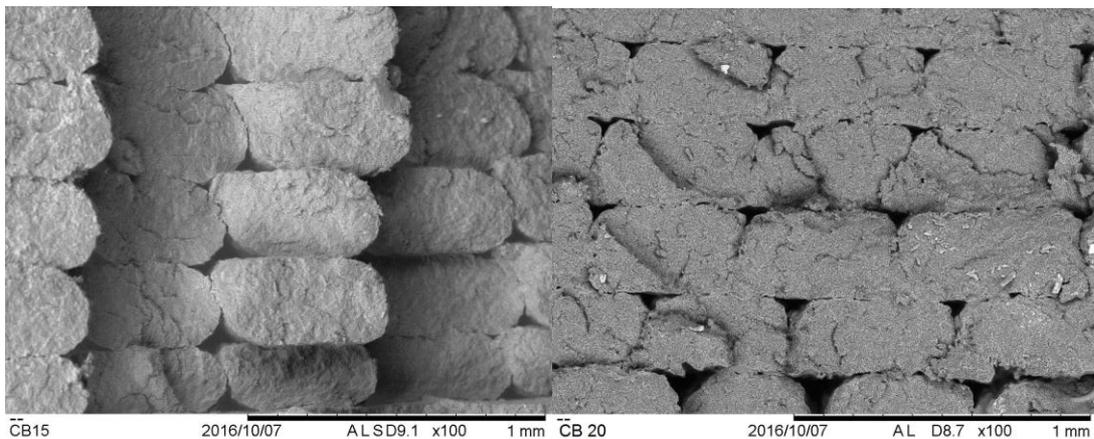
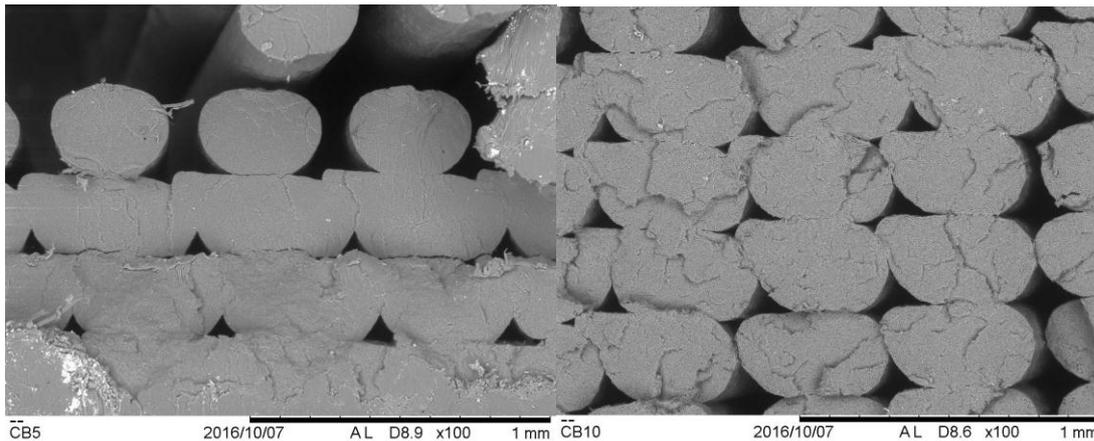
3.6. REM-Aufnahmen

Es wurden Aufnahmen von Carbon Black-Compounds als auch von Compounds mit Lamp Black, Graphit und Carbonfasern aufgenommen. Dazu wurden die Bruchflächen von Biegestäben nach der Schlagzähigkeitsprüfung verwendet. Das REM liefert eine Auflösung von bis zu 20µm. Die dabei entstehenden Bilder sind bei dieser Vergrößerung nicht mehr scharf erkennbar. Die Partikelgröße von Carbon Black liegt zwischen 10 und 100nm, was ein Erkennen erheblich erschwert. Abbildungen mit eingeschlossenen Carbonfasern in einem Polymer sind klar erkennbar, was auch auf

ihren Durchmesser von 7 μ m zurückzuführen ist. Unter den jeweiligen Abbildungen ist ein Maßstab abgebildet und die Vergrößerung angeführt. In den gezeigten REM-Abbildungen steht „?“ für „ μ “.

3.6.1. Carbon Black

Für die Carbon Black-Reihe (Abbildung 17) wurden die gedruckten Biegestäbe für die Bildaufnahme verwendet, da hier die Verbindung der Layer zueinander veranschaulicht werden kann. Die Aufnahmen wurden mit 100- und 1000-facher Vergrößerung gemacht. Für die Abbildungen wurden aber nur jene mit 100-facher Vergrößerung ausgewählt, da auf jenen mit 1000-facher nichts mehr zu erkennen war. Die Bilder sind von oben nach unten und von links nach rechts mit einem steigenden CB-Anteil von 5-30 Gew.-% abgebildet. Mit zunehmendem Anstieg des Füllstoffgehalts scheint es so, als würden die Lücken zwischen den Layern immer kleiner werden. Aufgrund der Leitfähigkeit des Carbon Black mussten die Proben vor der Untersuchung nicht besputtert(vergolddet) werden und konnten bei mittlerer Intensität(15kV) und charge-up reduction mode (low vacuum) aufgenommen werden.



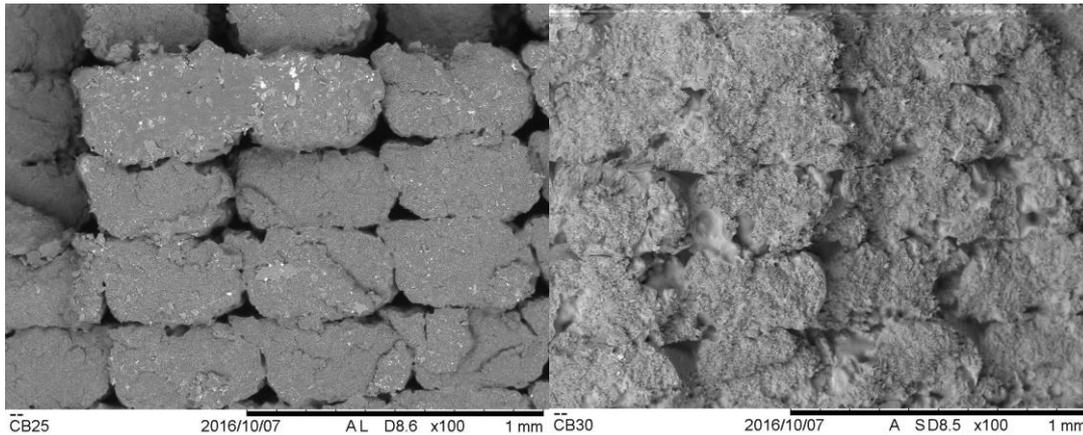


Abbildung 17: REM-Aufnahmen von CB-Reihe (x100, Maßstab 1mm)

Die Abbildung 18 wurde mit der Software „Quantax 70“ von Brucker Nanosystems aufgenommen und zeigt nicht nur auf eindrucksvolle Weise wie der Carbon Black im PLA verteilt ist, sondern auch, dass der Sauerstoff an ihn gebunden ist. Der Carbon Black stellt auf diese Art leitende Pfade durch das Polymer her und macht es zu einem elektrischen Leiter. Diese Bilder wurden ebenfalls mit dem REM aufgenommen und zeigen visuell die Verteilung von Kohlenstoff (oben) und Sauerstoff (unten).

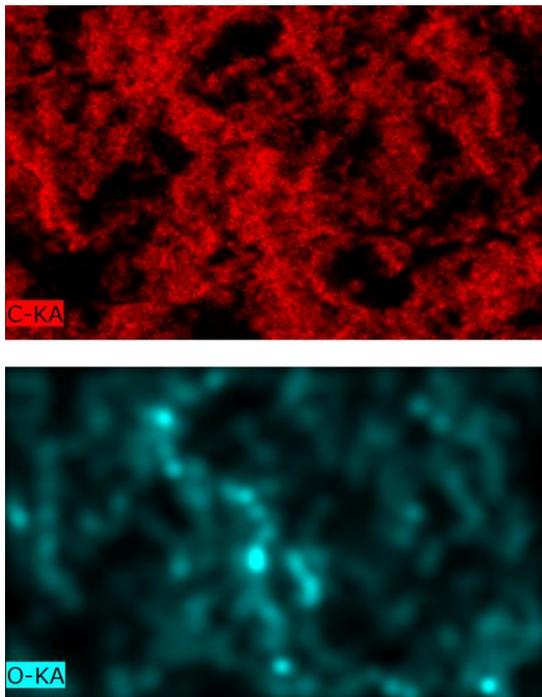


Abbildung 18: Verteilung von Kohlenstoff und Sauerstoff (x180)

3.6.2. Lamp Black

Der Compound mit Lamp Black wurde auf Basis des PLA/PHB-Blends mit einer Füllstoffkonzentration von 40 Gew.-% hergestellt. Auf Abbildung 19 ist die REM-Aufnahme eines gedruckten Biegestabes nach dem Schlagzähigkeitstest ersichtlich.

Das Bild zeigt sich trotz des hohen Füllstoffanteils sehr homogen und ohne Fehlstellen. Die Abstände zwischen den Layern sind sehr gering, was den Biegestab sehr kompakt wirken lässt. Die Struktur ist sehr gleichmäßig und der Lamp Black scheint gut verteilt zu sein. Es wurde mit 15kV und standard mode (high vacuum) gemessen.

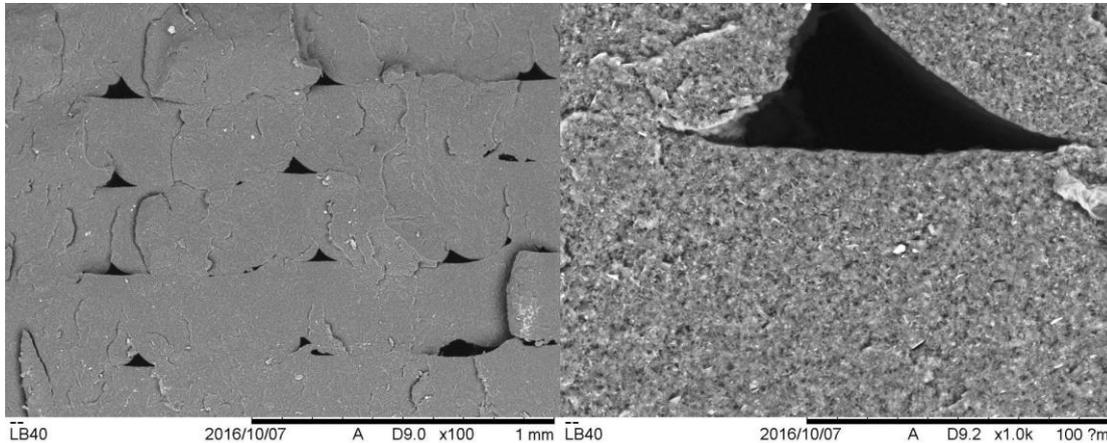


Abbildung 19: REM-Aufnahme von LB40 (x100, Maßstab 1mm (li.); x1000, Maßstab 100µm (re.))

3.6.3. Graphit

Der Schichtaufbau von GR40 wirkt sowie bei LB40 sehr kompakt. Wie in Abbildung 20 zu erkennen ist, ist die Struktur kristallartig und scharfkantig. Es wurde mit 15kV und standard mode (high vacuum) gemessen.

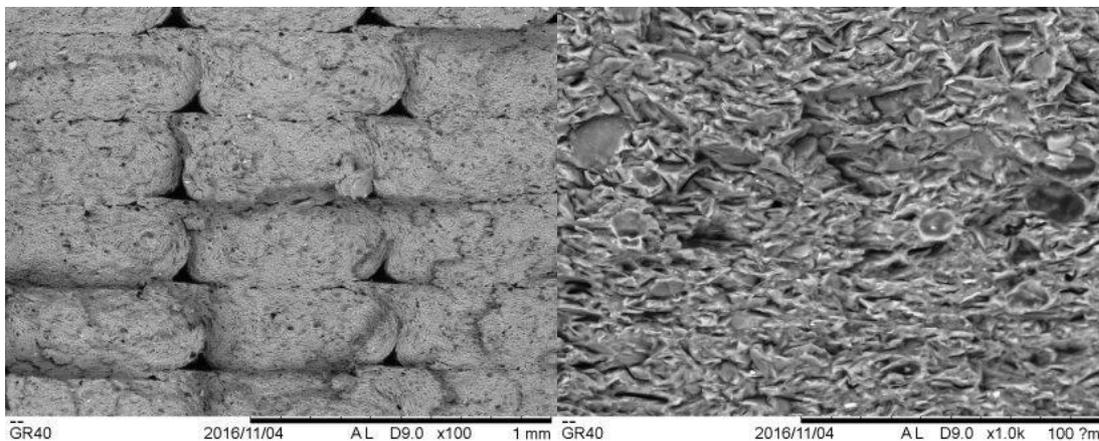


Abbildung 20: REM-Aufnahme von GR40 (x100, Maßstab 1mm (li.), x1000, Maßstab 100µm (re.))

3.6.4. Conductive PLA

Aus dem Chloroform-Lösungsversuch ist hervorgegangen, dass Conductive PLA von Proto Pasta® einen Carbon Black-Anteil von 40 Gew.-% Carbon Black aufweist. Es wurde mit 15kV und standard mode (high vacuum) gemessen.

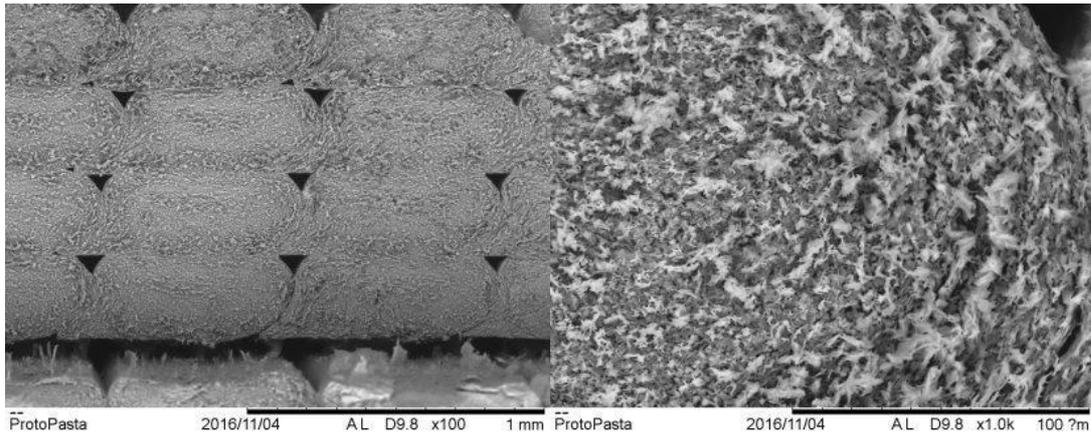


Abbildung 21: REM-Aufnahme von Conductive PLA (x100, Maßstab 1mm (li.); x1000, Maßstab 100µm (re.))

Abbildung 21 zeigt die Bruchfläche eines gedruckten Biegestabes aus Conductive PLA, welcher eine gute Layer-to-Layer Haftung zeigt. Der Kunststoff sieht ausgefranst aus, so als hätte er beim Bruch Fäden gezogen. Dies stellt im Vergleich zu LB40 einen Unterschied dar, weil dessen Bruchfläche einen klaren Bruch zeigt und einen sowohl vergleichbaren Füllstoffgehalt an Carbon Black, als auch Polymermatrix haben sollte.

3.6.5. Carbonfasern

In Abbildung 22 ist eine REM-Aufnahme mit 400-facher Vergrößerung eines spritzgegossenen Biegestabs mit Carbonfasern des Typ HT.M100 in einer 20 Gew.-prozentigen Konzentration zu sehen. Es sind klar die Carbonfasern im PLA zu erkennen. Die Carbonfasern weisen keine Ausrichtung auf und sind quer durcheinander im Polymer verteilt.

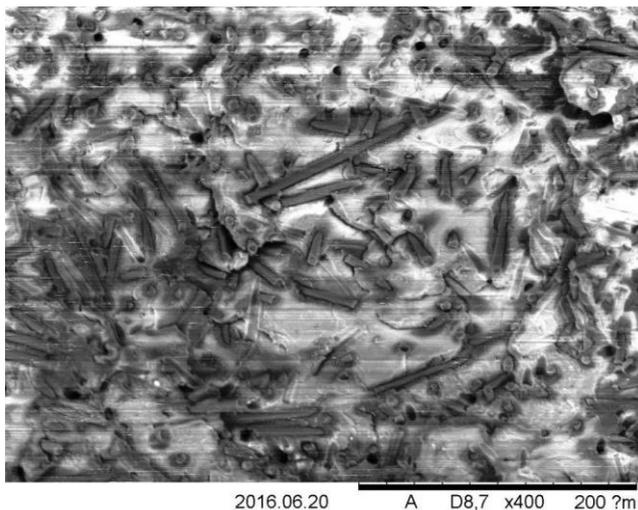


Abbildung 22: REM-Aufnahme HT20 (x400, Maßstab 200µm)

3.6.6. Pflanzenkohle

Die Abbildung 23 zeigt die 1000-fache Vergrößerung der Bruchfläche eines Biegestabes, der mittels Spritzguss hergestellt wurde, mit 30 Gew.-% Pflanzenkohleanteil. Außer einer scharfkantigen Bruchfläche ist auf dieser Abbildung nichts zu erkennen. Der elektrische Widerstand beträgt $7 \cdot 10^8$ Ohm (gemessen mit „SRM200“). Die Messung des pH-Werts der Pflanzenkohle in einer zehn prozentigen Suspension ergab 9,8.

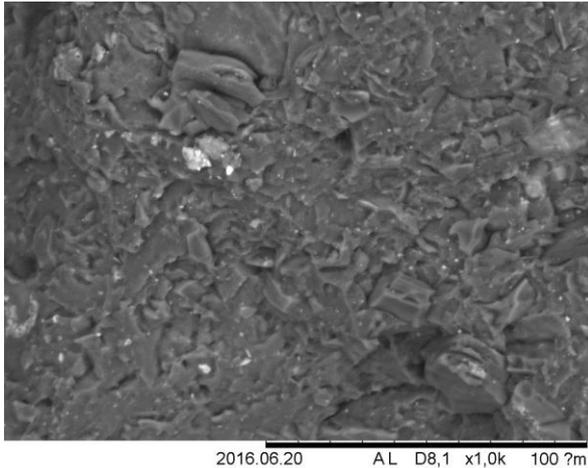


Abbildung 23: Pflanzenkohle in einer PLA/PHB-Matrix (BC30, x1000, Maßstab 100µm)

3.7. Elementaranalyse

Mit dem „TM3030“ Hitachi konnten auch quantitative Elementaranalysen mit dem EDX durchgeführt werden. Die Tabelle 17 beinhaltet die Elementaranalyse von mit 30 Gew.-% Pflanzenkohle in einer PLA/PHB-Matrix mit zehn Prozent PHB.

Tabelle 17: Elementaranalyse Pflanzenkohlencompound

Spectrum: Point

| Element | AN | Series | Net | unn. C | norm. C | Atom. C |
|------------|----|----------|--------|--------|---------|---------|
| | | | [wt.%] | [wt.%] | [wt.%] | [at.%] |
| Carbon | 6 | K-series | 124076 | 53,96 | 37,33 | 48,34 |
| Calcium | 20 | K-series | 121098 | 18,84 | 13,03 | 5,06 |
| Oxygen | 8 | K-series | 95472 | 67,24 | 46,51 | 45,22 |
| Potassium | 19 | K-series | 27020 | 3,15 | 2,18 | 0,87 |
| Phosphorus | 15 | K-series | 8532 | 0,60 | 0,42 | 0,21 |
| Silicon | 14 | K-series | 6487 | 0,42 | 0,29 | 0,16 |
| Magnesium | 12 | K-series | 2925 | 0,23 | 0,16 | 0,10 |
| Aluminium | 13 | K-series | 1613 | 0,11 | 0,08 | 0,04 |
| | | | Total: | 144,56 | 100,00 | 100,00 |

Am Beispiel des analysierten Compounds mit Pflanzenkohle ist zu erkennen dass außer Kohlenstoff und Sauerstoff eine Vielzahl anderer Elemente in ihm vorhanden sind. Dazu zählen Calcium, Kalium, Phosphor, Silizium, Magnesium und Aluminium.

Tabelle 18: Elementaranalyse CB30

Spectrum: Point

| Element | AN | Series | Net un. | C norm. | Atom. C |
|---------|----|----------|---------|---------|---------|
| | | | [wt.%] | [wt.%] | [at.%] |
| Carbon | 6 | K-series | 115406 | 84,19 | 87,64 |
| Oxygen | 8 | K-series | 6386 | 15,81 | 12,36 |
| Total: | | | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Im Vergleich dazu zeigt CB30 (Tabelle 18) ein viel einheitlicheres Ergebnis bei der Elementaranalyse. Außer den 84,19% Kohlenstoffanteil sind lediglich 15,81% Sauerstoff in der Probe detektierbar.

3.8. Mechanische Eigenschaften

3.8.1. Carbon Black

Aus dem Elastizitäts(E)-Modul (in MPa) der Biegeprüfung für die Reihe CB5 - CB30 geht hervor, dass die Materialeigenschaften mit zunehmenden Anteil des CB/SBS-Compound, im Verhältnis zu PLA, sinken (Abbildung 24). Die spritzgegossenen Biegestäbe haben gegenüber den gedruckten Biegestäben bessere Werte.

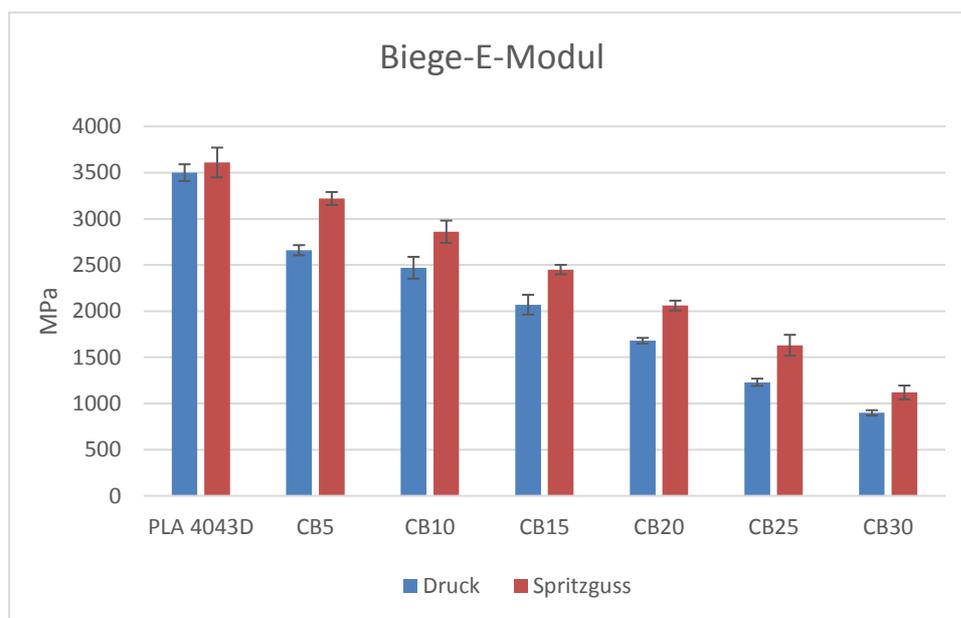


Abbildung 24: Biege-E-Modul: Carbon Black (CB)-Reihe

Das gleiche Bild liefert auch das Diagramm der Biegefestigkeit (Abbildung 25), in MPa angegeben. Die Biegefestigkeit sinkt mit steigendem CB-Anteil, wobei wieder die spritzgegossenen Biegestäbe bessere Werte als die gedruckten Biegestäbe aufweisen. Mit reinem PLA konnten, sowohl beim Druck, als auch beim Spritzguss, annähernd gleiche Festigkeiten und E-Module produziert werden.

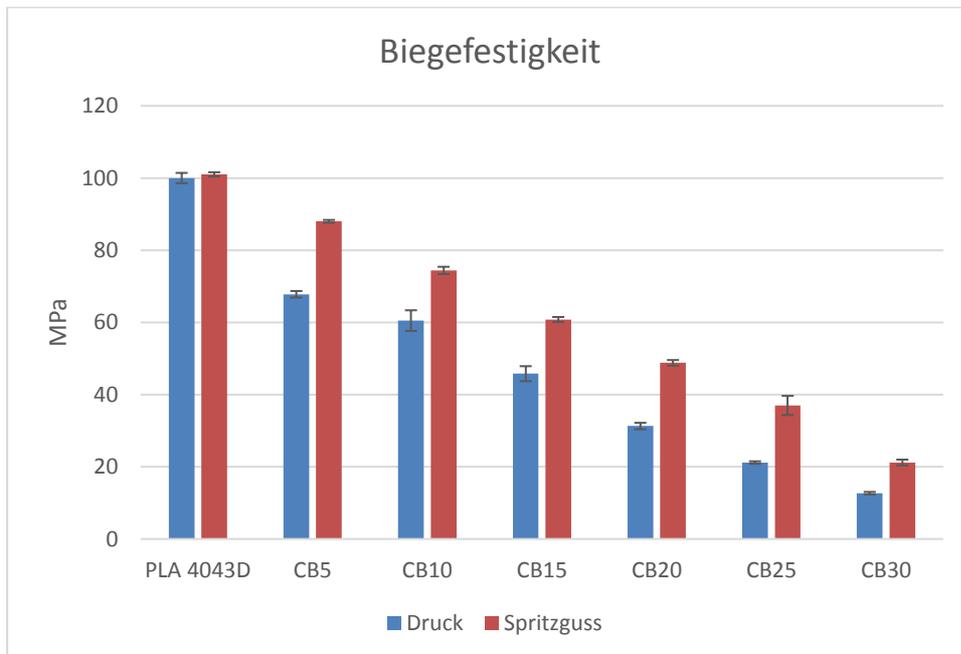


Abbildung 25: Biegefestigkeit: Carbon Black (CB)-Reihe

Bezüglich der Schlagzähigkeit zeigt sich ein gänzlich anderes Bild (Abbildung 26). Die Schlagzähigkeit der gedruckten Biegestäbe steigt bei CB5 im Vergleich zu PLA an. Ab CB10 sinkt die Schlagzähigkeit beim Druck kontinuierlich. Im Fall der spritzgegossenen Biegestäbe steigen die Werte der Schlagzähigkeit, bei einer großen Standardabweichung, bis CB25 an und sinken bei CB30 ab.

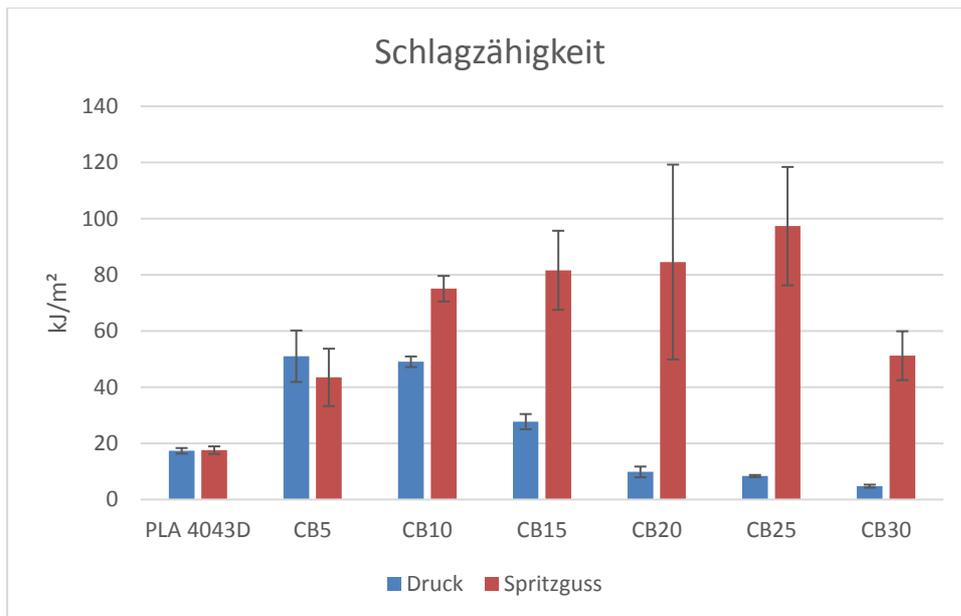


Abbildung 26: Schlagzähigkeit: Carbon Black (CB)-Reihe

3.8.2. Lamp Black, Graphit, Basispolymer, Conductive PLA

Das höchste Biege-E-Modul (Abbildung 27) hat GR40 und hat somit die größte Steifigkeit in diesem Vergleich. LB40 hat ein um etwa die Hälfte verringertes E-Modul. Das käufliche Filament Conductive PLA weist den geringsten E-Modul auf. Die Spannungsbreite der Vergleichsfilamente erstreckt sich von 2060-8550 MPa bei den gedruckten Biegestäben. Die Werte vom Spritzguss sind im Schnitt um 10% höher, mit Ausnahme von BP, wo annähernd gleiche Werte erzielt wurden.

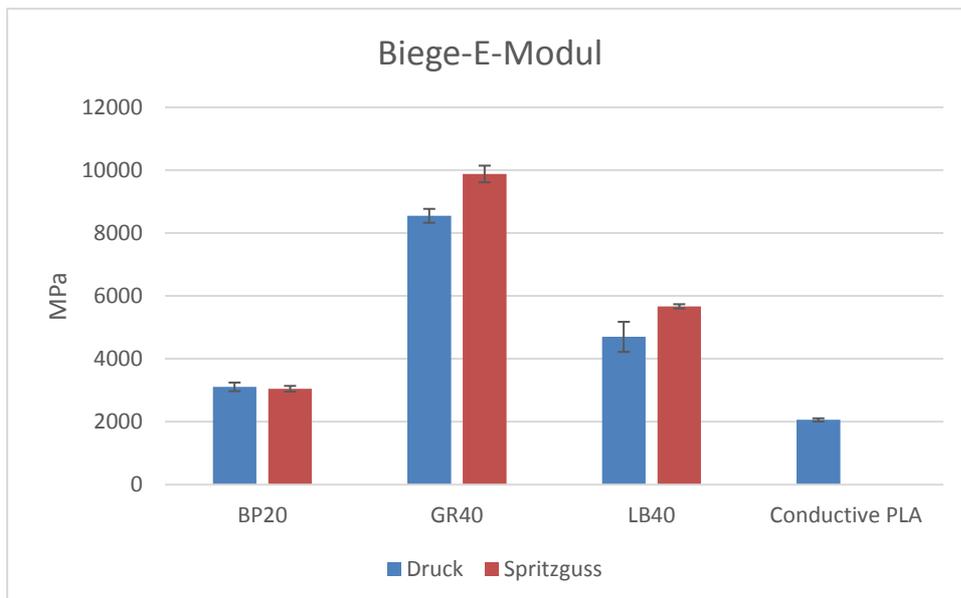


Abbildung 27: Biege-E-Modul: Basispolymer (BP), Graphit (GR40), Lamp Black (LB40), Conductive PLA

Bezugnehmend auf die Biegefestigkeit (Abbildung 28) weißt BP sowohl bei den gedruckten, als auch bei den spritzgegossenen Biegestäben in etwa die selben Werte auf. Bei GR40 und LB40 zeichnen sich wieder die spritzgegossenen Biegestäbe mit besseren Werten aus. GR40 und LB40 sind bei den gedruckten Biegestäben fast gleich auf mit 60-65 MPa. Die geringste Biegefestigkeit hat Conductive PLA mit 46 MPa.

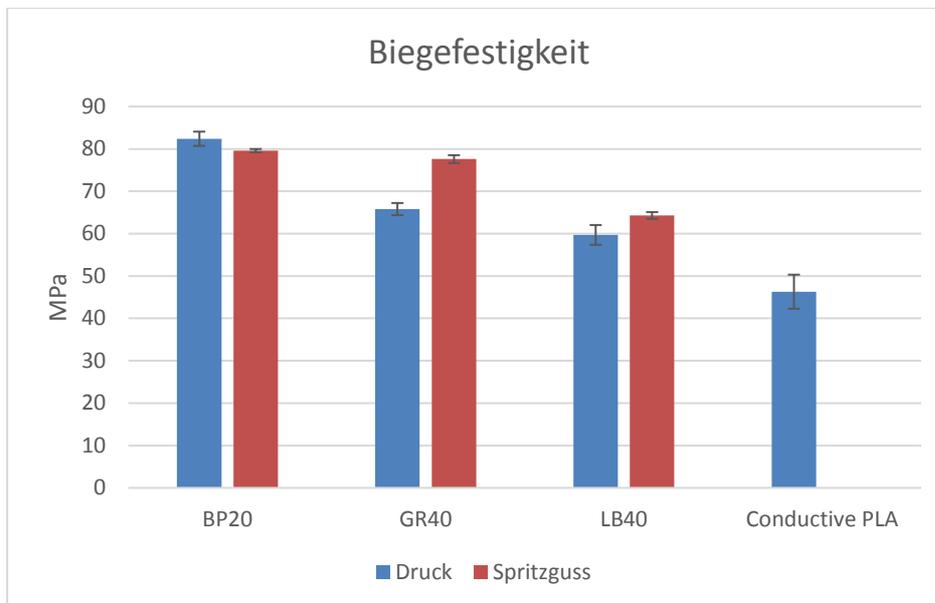


Abbildung 28: Biegefestigkeit: Basispolymer (BP), Graphit (GR40), Lamp Black (LB40), Conductive PLA

Das Referenzmaterial Conductive PLA hat die höchste Schlagzähigkeit mit 48 kJ/m². GR40 und LB40 haben geringe Werte und sind somit eher spröde (Abbildung 29).

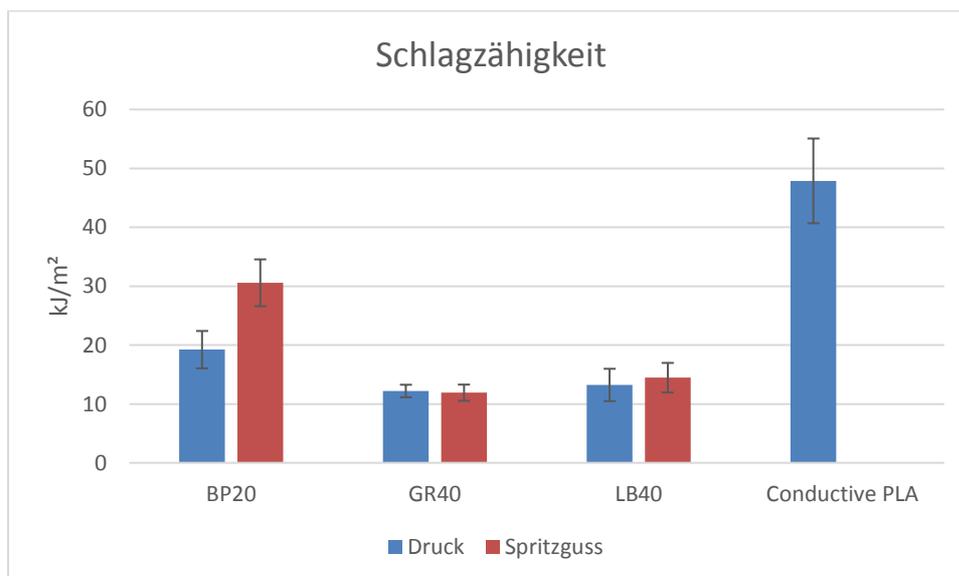


Abbildung 29: Schlagzähigkeit: Basispolymer (BP), Graphit (GR40), Lamp Black (LB40), Conductive PLA

3.8.3. Carbonfasern

Auf Abbildung 30 ist zu sehen, dass der Biege-E-Modul der spritzgegossenen Biegestäbe mit steigendem Anteil an Carbonfasern von 0-20 Gew.-% von etwa 3600 bis knapp 10000 MPa ansteigt. Dies bedeutet eine Verbesserung des Biege-E-Modul durch die Carbonfasern.

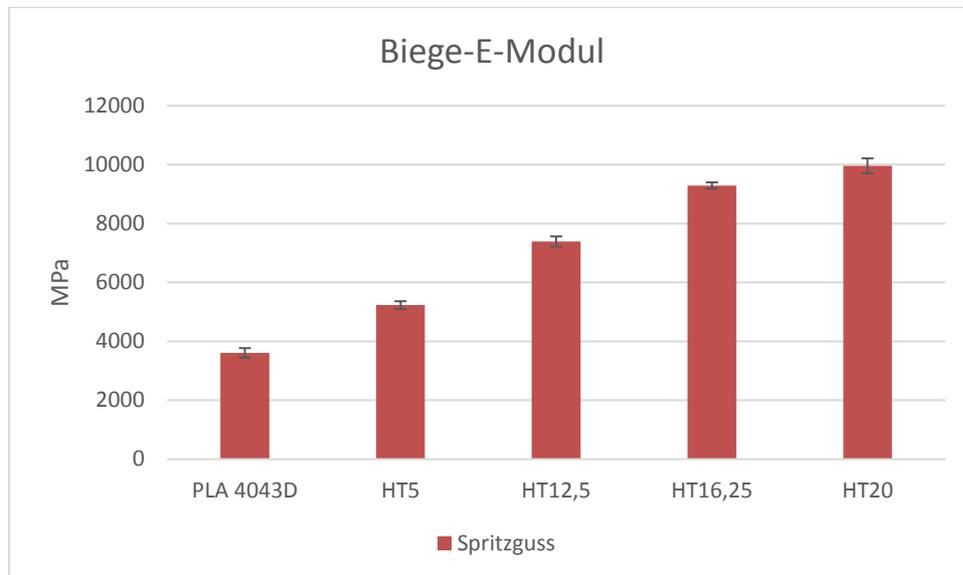


Abbildung 30: Biege-E-Modul Carbonfasern in verschiedenen Konzentrationen

Die Biegefestigkeit der spritzgegossenen Biegestäbe steigt mit steigendem Anteil an Carbonfasern bis zu einem Plateauwert von 119 MPa an (Abbildung 31). Durch die Carbonfasern ist eine Verbesserung der Biegefestigkeit zu verzeichnen.

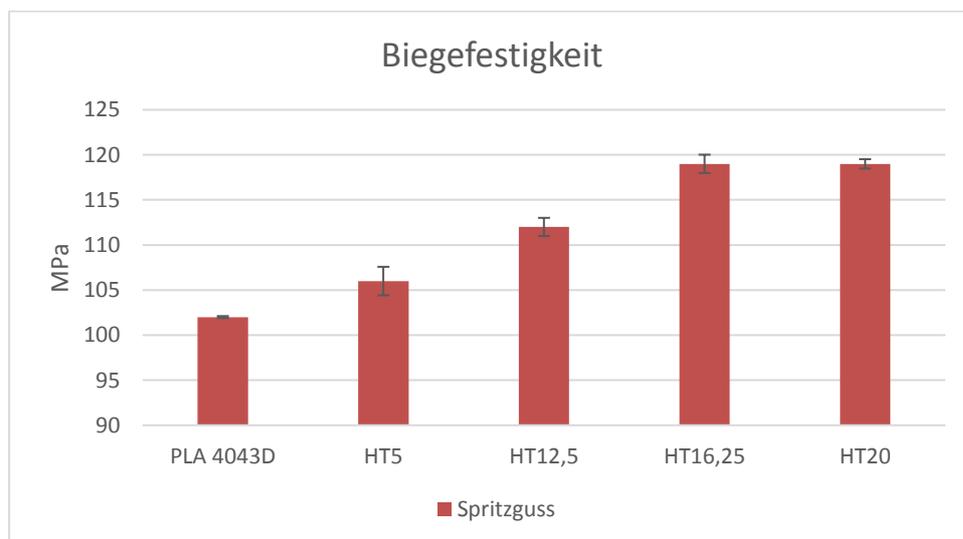


Abbildung 31: Biegefestigkeit Carbonfasern in verschiedenen Konzentrationen

Bezüglich der Schlagzähigkeit der spritzgegossenen Biegestäbe ist zu bemerken, dass von 0-5 Gew.-% an Carbonfaseranteil die Schlagzähigkeit steigt. Von 12,5-20

Gew.-% ist ein Abfall der Schlagzähigkeit zu verzeichnen (Abbildung 32). Die Standardabweichung der Schlagzähigkeit ist höher als jene des Biege-E-Modul und der Biegefestigkeit.

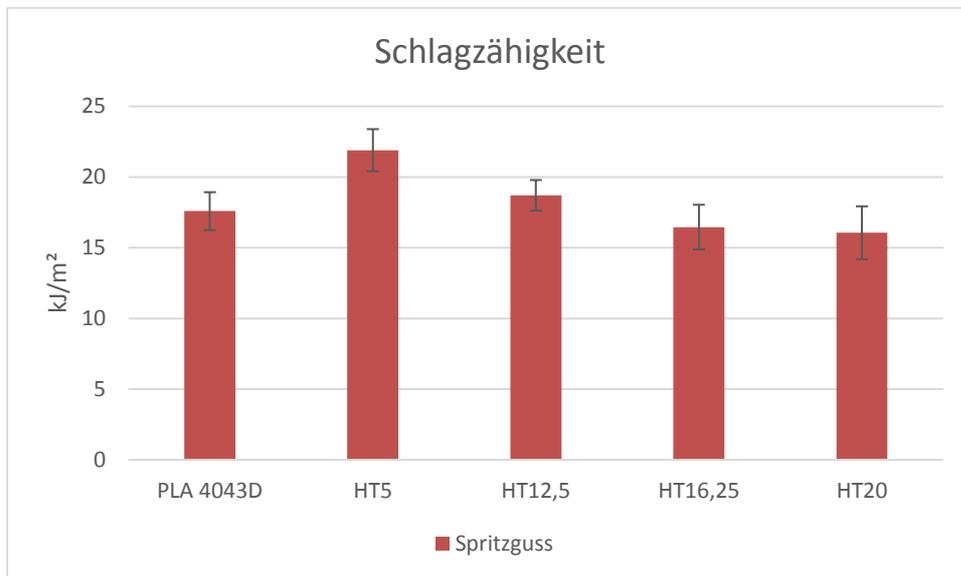


Abbildung 32: Schlagzähigkeit Carbonfasern in verschiedenen Konzentrationen

3.9. Elektrische Eigenschaften nach EN ISO 3915

Es wurden sowohl gedruckte Biegestäbe, als auch spritzgegossene Biegestäbe auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Da die spritzgegossenen Biegestäbe eine niedrigere Leitfähigkeit und eine höhere Standardabweichung als die gedruckten Biegestäbe aufweisen, werden sie hier vernachlässigt. Bei der elektrischen Messung der Biegestäbe wurde eine Spannung von 30V angelegt. Die hochgefüllten Probekörper erwärmten sich dadurch. Aus diesem Grund wurde die Messung mit 15V weitergeführt. Hier kam es nicht mehr zu wärmeinduzierter Verformung, welche sich auf den elektrischen Widerstand auswirken kann. Aus diesem Grund können die Filamente nur im Niedervoltbereich eingesetzt werden. Das ist auf die niedere Wärmeformbeständigkeit von PLA zurückzuführen

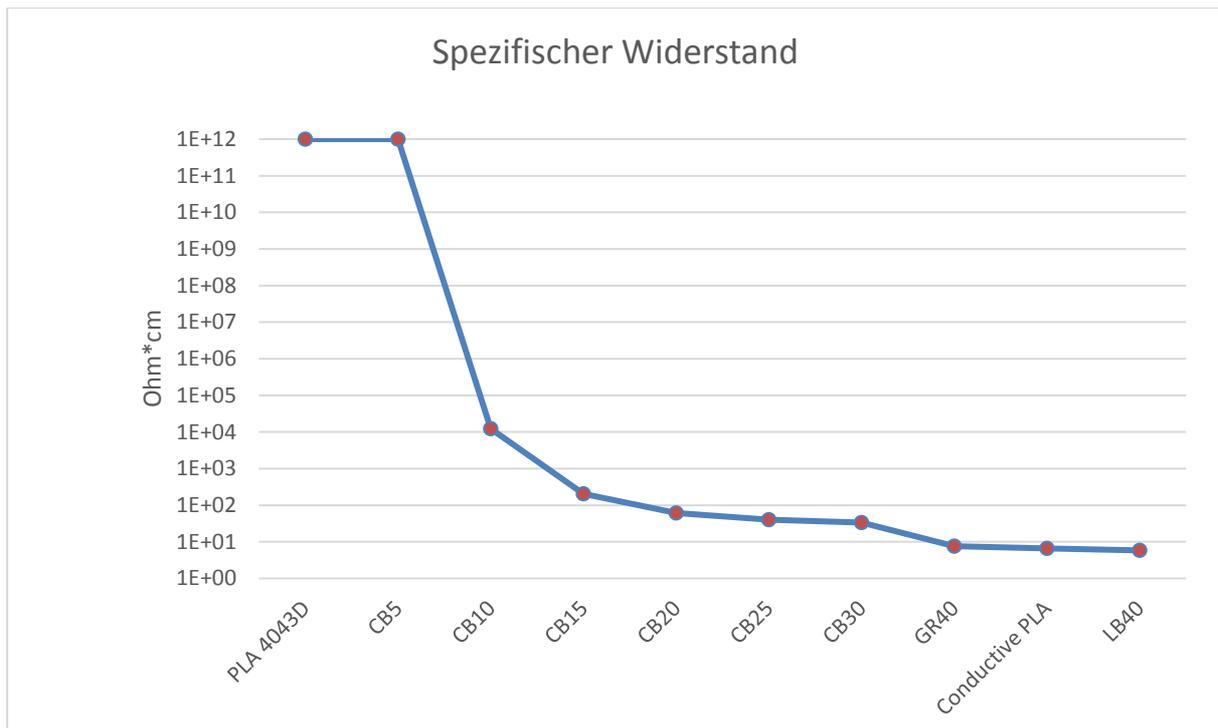


Abbildung 33: Spezifischer Widerstand gedruckter Biegestäbe

Im Liniendiagramm (Abbildung 33) sind die einzelnen Filamente nach ihrem spezifischen Widerstand abgebildet. Der Bereich über 10^{11} Ohm*cm wird als isolierend bezeichnet. Von 10^{11} Ohm*cm bis 10^4 Ohm*cm wird als ableitfähig beschrieben und alles darunter als elektrisch leitfähig. Der Perkulationspunkt befindet sich zwischen 5 und 10 Gew.-% Füllstoffanteil. Hier bilden die Carbon Black-Partikel Pfade durch den Kunststoff und machen ihn ableitfähig. Bereits bei einer Beladung von 15 Gew.-% wird der leitfähige Bereich erreicht. Um in einen Niederspannungsbereich für Anwendungen in der Elektrotechnik operieren zu können, werden höhere Füllstoffgrade und etlich mehr leitende Pfade benötigt. Darum wurden die Füllstoffkonzentrationen schlussendlich bis auf 40 Gew.-% erhöht. Dieser Wert wurde gewählt, um eine bessere Leitfähigkeit zu erreichen und um die Mischung mit dem Referenzmaterial vergleichen zu können. Der geringste spezifisch-elektrische Widerstand beträgt 5,85 Ohm*cm bei LB40. Das Referenzfilament Conductive PLA liegt knapp dahinter mit 6,66 Ohm*cm; GR40 zeigte 7,68 Ohm*cm.

Das soll nicht heißen, dass eine ableitende Wirkung für bestimmte Anwendungen nicht von Vorteil ist bzw. dem Zweck genügt. So kann aus einer breiten Palette von Filamenten jeweils das richtige für die bestimmte Anwendung gewählt werden.

4. DISKUSSION

4.1. Compoundierung

Dadurch, dass die Compoundierung immer unter den selben Prozessparametern durchgeführt wurde, konnten die Rezepturen untereinander besser verglichen werden. Bei dem Versuch mit Lamp Black in einer 60 Gew.-prozentigen Konzentration mit dem Basispolymer (BP) zu extrudieren stieg der Druck so stark an, dass sich die Maschine von selbst abschaltete (der Sicherheitmechanismus wurde ausgelöst). Dies ist auf die Viskositätserhöhung durch den Lamp Black zurückzuführen (Elsner et al. 2012). Bei der Compoundierung der Rezepturen mit Lamp Black, und Graphit kam es zur Staubentwicklung. Ansonsten traten keine Probleme auf. Die Compoundierung des CB/SBS-Compounds mit PLA war von allen die Einfachste, da der Füllstoff schon gebunden im SBS vorlag.

4.2. Filamentherstellung

Im Vergleich zur Compoundierung konnte das zuvor hergestellte Granulat leichter verarbeitet werden. Das war auch notwendig, denn für die Filamentherstellung musste der Einzug des Granulats regelmäßig erfolgen. Die Filamente hatten einen Durchmesser von 2,85mm mit leichten Abweichungen von bis zu 0,2mm, die aber nicht weiter störend waren. Mit steigendem Anteil an Carbonfasern wurden die Filamente immer brüchiger und konnten nur unter großer Vorsicht aufgerollt werden. Ein Grund dafür könnte die geringe Bruchdehnung von 1,9% der Carbonfasern (Toho Tenax®) sein oder die Nichtverwendung von PHB.

4.3. Druckeigenschaften

Für die CB-Reihe konnte ein leicht verbessernder Trend in Richtung Erhöhung der maximalen Druckgeschwindigkeit erkannt werden. Durch das SBS mit steigendem Anteil an CB/SBS-Compound wurde die Fließfähigkeit erhöht. Wie in Doornheim (2016) beschrieben, hängt die maximal mögliche Druckgeschwindigkeit stark von der Drucktemperatur ab. So sind laut Doornheim (2016) zum Beispiel bei einem PLA Filament bei 190°C nur 20 mm/s erreichbar und bei 230°C aber bereits 150 mm/s. Ist die Temperatur zu niedrig und die Geschwindigkeit zu hoch, führt dies zu einer Unterextrusion des Materials. Wenn nun die Temperatur zu hoch und die Geschwindigkeit zu niedrig ist, kommt es zu einem thermischen Abbau des Materials (Doornheim 2016). Mit dem BP konnte eine maximale Geschwindigkeit von 80 mm/s erreicht werden. Durch die Zugabe von 40 Gew.-% Lamp Black und Graphit zu BP konnte trotz der erwarteten Viskositätserhöhung mit einer Geschwindigkeit von 70 mm/s gedruckt werden. Diese Eigenschaft ist auf die Verbesserung der Fließfähigkeit

durch PHB zurückzuführen (Steyrer 2014). Die Filamente mit Carbonfasern ließen sich bei einer 0,5mm Düse nicht drucken. Sie bilden durch ihre statische Anziehung Agglomerate, wodurch die Verstopfungen in der Druckerdüse zu erklären wären. Dies ist jedoch ein gängiges Problem, das sowohl hier bei Carbonfasern als auch bei Carbon Black auftreten kann, wenn das Material nicht gut genug im Polymer dispergiert werden kann (N.N. s.a.).

Das Warping und Oozing der CB-Reihe wurde bei erhöhter Zugabe des CB/SBS-Compounds zu PLA verschlechtert, was sich auf das optische Erscheinungsbild der Captive Balls auswirkte. Bei CB30 war die Haftung am Druckbett schlechter, was sich durch ein erleichtertes Ablösen des Objekts äußerte. Das Warping und das Oozing von BP konnte durch Zugabe von Lamp Black und Graphit verbessert werden. Dies korreliert mit den Ergebnissen von Schönhammer (2016), bei dem durch die Zugabe von Holzpartikeln als Füllstoff das Warping und Oozing verbessert wurde. Wie bei LB40 zu sehen war, trat an der gleichen Stelle wie bei BP Oozing auf. Dies könnte durch ein Absetzen der Druckerdüse immer an der gleichen Stelle erklärt werden.

Weiter gelang es verschiedenste Objekte für alltägliche Anwendungen zu drucken und diese auf ihre elektrische Leitfähigkeit zu testen. Einige hier zu nennende Beispiele sind das Potentiometer, der Gamecontroller, eine LED-Taschenlampe für eine 9V-Blockbatterie und einen Zeichenstift für ein Smartphone oder Tablet (Abbildung 34). Außerdem konnten auf Papier und Karten aus PLA leitfähige Bahnen aufgedruckt werden. Die Idee hinter bedruckten Karten aus PLA mit leitfähigen Bahnen war, die Grundlage für eine Chipkarte zu schaffen und somit die additive Fertigungstechnik in neue Anwendungsbereiche einzuführen. Die Haftung der gedruckten Bahnen auf PLA ist sehr überzeugend.

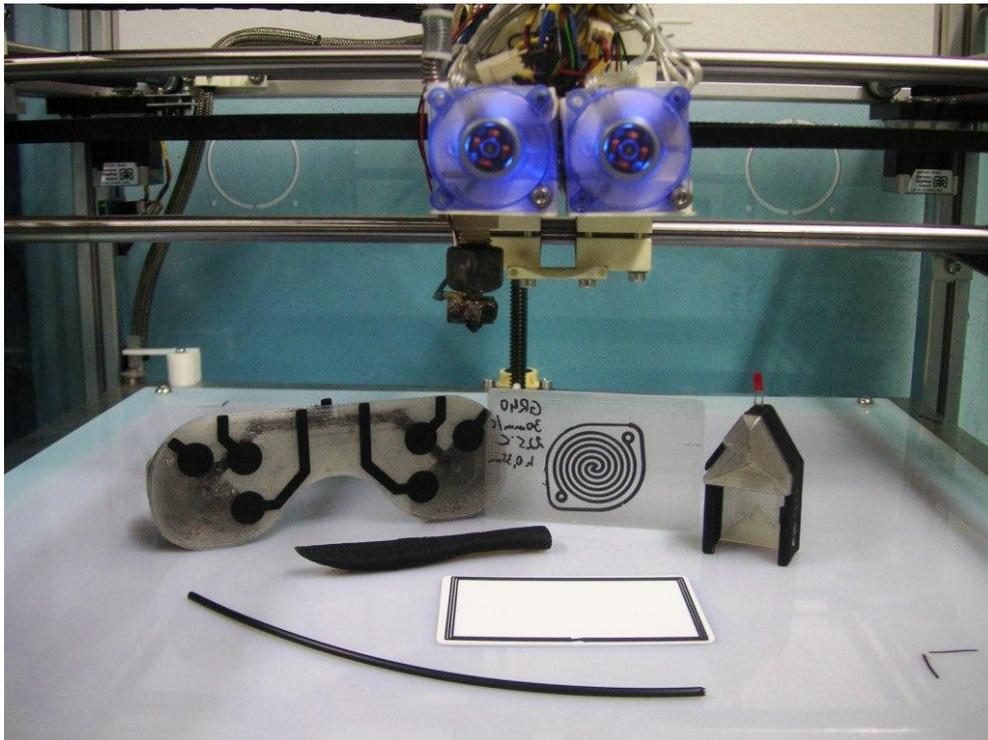


Abbildung 34: Beispieldrucke

4.4. Rheologie

Zuerst war ein Anstieg des Schmelzindex bei der CB-Reihe zu verzeichnen. Ab CB20 ist der Trend jedoch abfallend. Ein Anstieg könnte durch den erhöhten SBS-Anteil erklärt werden und ein Abfall durch den steigenden CB-Anteil. SBS hat einen anderen Schmelzpunkt als PLA. Die Untersuchung wurde aber immer unter gleichen Bedingungen durchgeführt, um die Rezepturen untereinander vergleichen zu können.

Im Vergleich dazu steht die Arbeit von Schönhammer (2016), in der zu sehen ist, dass mit steigendem Füllstoffanteil, in seinem Fall Holzmehl, der MVR sinkt. Dieser Trend kann auch ab CB20 sowie bei den Rezepturen mit Carbonfasern beobachtet werden. GR40 und LB40 haben einen MVR, der nur knapp unter reinem PLA liegt, trotz eines Füllstoffanteils von 40 Gew.-%. Deshalb konnten mit ihnen gute Druckergebnisse erzielt werden. Dies ist auf BP als Basispolymer zurückzuführen, welches sehr niederviskos durch PHB ist. Conductive PLA hat trotz einem 40 Gew.-prozentigen Füllstoffanteil einen höheren MVR, was auf einen anderen Typ von PLA oder eine andere Polymermischung hindeuten könnte. Die rheologischen Ergebnisse deuten darauf hin, dass Filamente, mit einen MVR im Bereich von 15-30 cm³/10min, gut druckbar sind.

4.5. REM-Bilder

Es konnten mittels REM erfolgreich Bilder der gedruckten Biegestäbe hergestellt werden. Dadurch konnte verdeutlicht werden wie die einzelnen Schichten miteinander verbunden sind und dass sich kleine Hohlräume zwischen den gedruckten Strängen bilden. Diese konnten nicht gänzlich beseitigt werden. Es war zu erkennen, dass die Hohlräume zwischen den Strängen mit steigendem CB-Anteil kleiner wurden. Als mögliche Ursache ist hier die Verbesserung der Fließeigenschaften durch den gleichzeitigen Anstieg von SBS anzuführen und oder die geringere Schwindung der Stränge durch Carbon Black und SBS. Bei den Bruchflächen von GR40 war eine scharfkantige kristalline Struktur mit kleinen Fehlstellen zu erkennen. Diese Fehlstellen könnten „Pull-Outs“ von Graphit sein, die beim Brechen der Biegestäbe entstanden sind. Das deutet an, dass Graphit-Agglomerate während des Compoundierens mit der PLA/PHA-Matrix ungeachtet der verbesserten Viskosität nicht aufgelöst werden konnten (Vasileiou et al. 2016). Bei LB40 und Conductive PLA konnten keine Fehlstellen erkannt werden. LB40 wurde im Gegensatz zu GR40 in zwei Compoundierschritten gearbeitet. Die Bruchfläche von Conductive PLA wirkte ausgefranst, was auf eine andere Zusammensetzung des Filaments, als ausschließlich Carbon Black und PLA, schließen lässt. Die Carbonfasern in der PLA-Matrix konnten im REM aufgrund ihres Durchmessers gut ersichtlich gemacht werden, was bei Carbon Black, aufgrund der geringen Größe der Partikel nicht möglich war.

4.6. Elementaranalyse

Von CB30 und BC30 wurden Elementaranalysen durchgeführt. Diese wurden miteinander verglichen und es wurde der Schluss daraus gezogen, dass sie sich sehr voneinander unterscheiden. Der Compound mit Pflanzenkohle hat einen Kohlenstoffanteil von 37,33% und CB30 einen von 84,19%. In BC30 sind außerdem mineralische Rückstände vorhanden, die den elektrischen Widerstand um ein Vielfaches erhöhen. Nachträglich oxidiertes Carbon Black kann laut Schmidt (2003) bis zu 15% Sauerstoff beinhalten, was mit der Analyse des REM bei CB30 korreliert. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind jedoch nur teils repräsentativ, weil immer der gesamte Compound untersucht wurde und nicht das Additiv allein. Der pH-Wert von Pflanzenkohle mit 9,8; im Vergleich zu dem von Lamp Black mit 6,5; könnte ein Grund für die erhöhten Fließeigenschaften des Compounds sein.

4.7. Mechanische Eigenschaften

Aus dem Biege-E-Modul, der Biegefestigkeit und der Schlagzähigkeit ging hervor, dass die spritzgegossenen Biegestäbe bessere Werte als die gedruckten Biegestäbe

aufweisen. Das ist auf den hohen Einspritzdruck und die damit verbundene Verdichtung in der Spritzgussmaschine zurückzuführen.

Bei steigendem CB-Anteil wird eine stetige Verringerung des Biege-E-Moduls und der Biegefestigkeit verzeichnet. Grund dafür könnte das SBS sein, welches ein geringeres Biege-E-Modul aufweist. Die Schlagzähigkeit steigt mit Anstieg des Füllstoffanteils aufgrund des Schlagzähigkeitsmodifikators SBS bei spritzgegossenen Biegestäben an und fällt ab CB20 ab. Ein Grund dafür könnte sein, dass das Polymer zunehmend spröde Eigenschaften durch den Carbon Black aufweist. Dieser ist unweigerlich verbunden mit unterschiedlichen Mengen an Sauerstoff und Wasserstoff. Diese können wiederum verbunden sein mit Atomen von Chlor, Stickstoff und Schwefel. Carbonfasern können ebenfalls solche Oberflächengruppen besitzen, welche deren Adhesion zu Kunststoffmatrixen und Verwendung in Compositen verringert (Donnet et al. 1993). Die Schlagzähigkeit der gedruckten Biegestäbe steigt von 0-5 Gew.-% CB an und sinkt danach stetig. Dabei könnten die Oberflächengruppen eine Rolle spielen.

Das Biege-E-Modul von LB40 und GR40 ist im Vergleich zum Basispolymer gestiegen. Conductive PLA hat hingegen ein viel geringeres Biege-E-Modul. Die Biegefestigkeit von LB40 und GR40 ist fast ident und liegt unter der von BP. Conductive PLA liegt hier mit den Werten wieder darunter. Bezüglich der Schlagzähigkeit hingegen hat Conductive PLA die besten Werte.

Das Biege-E-Modul und die Biegefestigkeit konnte durch die Zugabe von Carbonfasern in unterschiedlichen Konzentrationen gesteigert werden. Dies korreliert mit den Werten der Carbonfasern (Toho Tenax®). Die Werte der Schlagzähigkeit sanken mit einem steigendem Anteil an Carbonfasern. Hier ist wieder der Einfluss der Oberflächengruppen auf die Adhesion zu Kunststoffmatrixen nach Donnet et al. (1993) anzuführen, sowie die Sprödigkeit der Fasern ansich.

4.8. Elektrische Eigenschaften nach EN ISO 3915

Die geringere Leitfähigkeit der spritzgegossenen Biegestäbe nach EN ISO 3915 könnte daher zu erklären sein, dass sich beim Spritzguss eine sogenannte „Spritzschicht“ (erhöhte Ansammlung an Polymer) an der Außenwand der Probekörper gebildet hat und somit den Widerstand erhöhte. Eine andere Erklärung wäre, dass die Einspritzgeschwindigkeit einen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben kann (Leute 2014). Carbon Black-Teilchen sind anisotrop (richtungsabhängig) im Vergleich zu den Carbonfasern. Sie bilden im Polymer Ketten aus, die sich einerseits strecken lassen, aber auch brechen können. Beim Extrudieren durch eine Düse und auch beim Spritzguss ist auf diese Eigenschaften besonders zu achten. Durch hohe Schneckengeschwindigkeiten entstehen Scherkräfte, die zu vermeiden sind,

ansonsten erhält man kürzere Kettenlängen. Kürzere Kettenlängen bedeuten weniger Leitfähigkeit. Dieses Prinzip kann als gleich auf Graphit übertragen werden (Leute 2014, Hopmann und Adamy 2016). Abbildung 35 gibt eine Veranschaulichung, wie sich die Einspritzgeschwindigkeit einer Spritzgussmaschine auf den Widerstand auswirkt. Dies korreliert mit den Ergebnissen, da in dieser Arbeit mit einer Einspritzgeschwindigkeit von 84,9 mm/s gearbeitet wurde. Ein gute Geschwindigkeit wäre aber 10 mm/s gewesen.

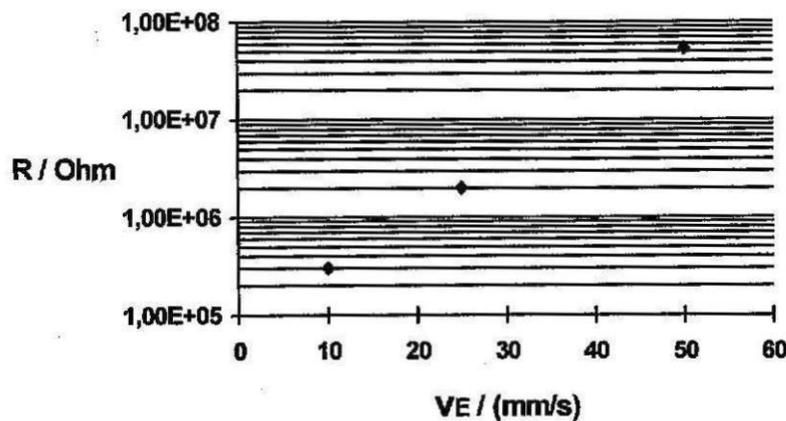


Abbildung 35: Oberflächenwiderstand eines mit Carbon Black gefüllten Kunststoffes in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Leute 2014)

Der endgültige elektrische Widerstand des Spritzgussteils hängt im Wesentlichen von der Wirkung der Scherbelastung auf die Carbon Black-Struktur, die Polymerkristallinität und die Fließwege im Werkzeug ab. Die Polymerkristallinität von PLA ist hoch, was sich negativ auf die Leitfähigkeit auswirkt. Mit amorphen Polymeren wäre bei gleichem Füllstoffgehalt eine höhere Leitfähigkeit erreichbar. Die Kristallinität wird erhöht durch eine langsame Abkühlung der Schmelze, was eine gute Kühlung des Werkzeugs verhindert. Durch die Kristallinität steigt die Dichte, Festigkeit und die Steifigkeit. Das Verformungsvermögen und die Transparenz nehmen ab (Hellerich et al. 2001).

Die gedruckten Biegestäbe zeigten eine höhere elektrische Leitfähigkeit als die spritzgegossenen Biegestäbe. Eine Erklärung dafür wäre, dass die Filamente für den 3D-Druck bei geringer Schneckenumdrehungszahl von 30 Upm extrudiert wurden und so keinen hohen Scherkräften ausgesetzt waren. Beim 3D-Druck selbst wird das Filament ohne große Belastung, lediglich durch den Vorschub einer Rolle durch die Düse befördert.

Mit den Compounds aus Carbonfasern und PLA konnte keine Leitfähigkeit erreicht werden. Aus mehreren Arbeiten ist bekannt, dass Langfasern in einem Kunststoffcompound schon bei niedrigen Konzentrationen zu einer Leitfähigkeit führen

(Thongruang et al. 2002, Riley et al. 2014, Huang et al. 2015). In dieser Arbeit wurden jedoch sehr kurze Faserlängen von $\leq 100\mu\text{m}$ verwendet, um durch die Druckerdüse zu passen.

5. SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK

Es war möglich elektrisch leitende Filamente mit einem CB/SBS-Compound und PLA herzustellen. Diese waren ab einen Füllstoffanteil von 15 Gew.-% elektrisch leitfähig. Außerdem wurden Filamente mit Lamp Black und Graphit erzeugt, die bezüglich ihrer Leitfähigkeit mit dem käuflich erhältlichen Conductive PLA zu vergleichen sind. Es konnten auch Filamente mit Carbonfasern hergestellt werden, die jedoch weder elektrisch leitfähig noch druckbar waren. An der Druckerdüse bildeten sich Agglomerate der Fasern, welche die Düse immer wieder verstopften. Da dies schon bei niedrigen Füllstoffgraden der Fall war, wurden die Versuche bei einem Füllstoffanteil von 20 Gew.-% gestoppt. Die Hypothese, dass Carbonfasern ein besseres Perkolationsnetzwerk im Polymer ausbilden und dadurch eine höhere elektrische Leitfähigkeit als Carbon Black erreichen, konnte nicht bestätigt werden.

Bezüglich der mechanischen und elektrischen Eigenschaften unterschieden sich die gedruckten und die spritzgegossenen Biegestäbe voneinander. Die gedruckten Biegestäbe zeigten bessere elektrische Eigenschaften und die spritzgegossenen Biegestäbe zeigten bessere mechanische Eigenschaften. Für die besseren mechanischen Eigenschaften der spritzgegossenen Biegestäbe ist die hohe Verdichtung des Materials in der Spritzgussmaschine verantwortlich. Bei gedruckten Biegestäben waren am REM Höhlräume zwischen den Strängen zu erkennen, wodurch die schlechteren mechanischen Eigenschaften zu erklären wären. Die schlechteren elektrischen Eigenschaften der wären durch eine „Spritzschicht“ an der Außenseite der spritzgegossenen Biegestäbe zu erklären oder durch eine zu schnelle Einspritzgeschwindigkeit, die zu einem Abreißen der Partikelketten im Polymer geführt haben könnte. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit Normbiegestäben mit der Vier-Pol-Verfahren nach EN ISO 3915 durchgeführt. Mit dem SRM200 konnte ebenfalls eine elektrische Leitfähigkeit an gedruckten Objekten detektiert werden. Dabei ging LB40 mit dem geringsten spezifischen Widerstand von $5,85 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ hervor.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde herausgefunden, dass sich Filamente mit einem MVR im Bereich von $15\text{-}30 \text{ cm}^3/10\text{min}$ gut drucken lassen. Diese Erkenntnis wurde als Ableitung der maximalen Druckgeschwindigkeitsuntersuchung und dem Test über Waring und Oozing gewonnen.

Mit dem REM konnten gute Aufnahmen der Bruchflächen von Biegestäben gemacht werden. Anhand der gedruckten Biegestäbe konnte die Haftung der einzelnen Stränge zueinander veranschaulicht werden und dass sich kleine Hohlräume zwischen ihnen bilden. Die Füllstoffe schienen gut im Polymer dispergiert zu sein, außer bei Graphit, da könnte es zu Agglomeratoren gekommen sein.

Die entwickelten Filamente eröffnen neue Möglichkeiten innovativer 3D-Drucktechnologien. So können Objekte mit unterschiedlichen elektrischen Widerständen gedruckt werden, jeweils für die richtige Anwendung. Auf diese Weise lässt sich dieses additive Verfahren Schicht für Schicht in bestehende Prozesse der Elektrotechnik und im Energiespeichersektor integrieren.

Laut Gindl-Altmutter (2015) ist es möglich, carbonisiertes Lignin als Leitfähigkeitsadditiv in PLA einzusetzen. Lignin als Naturstoff ist zu ca. 30% Bestandteil von Holz – je nach Baumart – und stellt eine nachwachsende Ressource dar. Es fällt in großen Mengen in der Papierproduktion als Kraft-Lignin und als Ligninsulfat, je nach Verarbeitungsprozess, an. Die Carbonisierung von Lignin ist jedoch ein anspruchsvoller technischer Prozess und erfordert eine aufwändige Apparatur. Dieses Thema: „Carbonisiertes Lignin als Leitfähigkeitsadditiv für den 3D-Druck“ stellt jedoch jeden, der sich damit intensiv beschäftigt, vor eine interessante und umfangreiche Aufgabe.

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Schema eines FDM 3D-Drucker (aus Gross et al. 2014)..... | 7 |
| Abbildung 2: Prinzipieller Verlauf der Leitfähigkeit eines gefüllten Kunststoffes (Elsner et al. 2012) | 8 |
| Abbildung 3: Elektrische Widerstände verschiedener Carbon Blacks in HD-PE (aus Donnet et al. 1993) | 15 |
| Abbildung 4: „Collin ZK25“ Extruder mit Förderband und aktiver Luftkühlung | 22 |
| Abbildung 5: Warping bedingt durch Schwindung (N.N. 2016)..... | 24 |
| Abbildung 6: Skizze und Geometrie des Captive Ball (Steyrer 2015b) | 25 |
| Abbildung 7: Beheizter Rundkolben mit Birnenkühler (li.), Filternutsche mit Wasserstrahlpumpe (re.)..... | 28 |
| Abbildung 8: Captive Ball mit PLA 4043D..... | 33 |
| Abbildung 9: Captive Balls der Carbon Black (CB)-Reihe | 33 |
| Abbildung 10: Captive Ball während Druckvorgang..... | 34 |
| Abbildung 11: Captive Balls mit Lamp Black (LB40), Graphit (GR40), Basispolymer (BP) und Conductive PLA | 35 |
| Abbildung 12: LED-Taschenlampen (vgl. thingiverse.com) | 36 |
| Abbildung 13: Ableitfähige Handystifte mit 20Gew.-% Carbon Black (vgl. thingiverse.com)..... | 37 |
| Abbildung 14: Schmelzindex von Compounds mit CB/SBS-Compound..... | 38 |
| Abbildung 15: Schmelzindex von Compounds mit PLA/PHB-Basis..... | 39 |
| Abbildung 16: Schmelzindex von Compounds mit Carbonfasern und PLA | 39 |
| Abbildung 17: REM-Aufnahmen von CB-Reihe (x100, Maßstab 1mm) | 41 |
| Abbildung 18: Verteilung von Kohlenstoff und Sauerstoff (x180)..... | 41 |
| Abbildung 19: REM-Aufnahme von LB40 (x100, Maßstab 1mm (li.); x1000, Maßstab 100µm (re.)) | 42 |
| Abbildung 20: REM-Aufnahme von GR40 (x100, Maßstab 1mm (li.), x1000, Maßstab 100µm (re.)) | 42 |
| Abbildung 21: REM-Aufnahme von Conductive PLA (x100, Maßstab 1mm (li.); x1000, Maßstab 100µm (re.))..... | 43 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 22: REM-Aufnahme HT20 (x400, Maßstab 200µm) | 43 |
| Abbildung 23: Pflanzenkohle in einer PLA/PHB-Matrix (BC30, x1000, Maßstab 100µm)..... | 44 |
| Abbildung 24: Biege-E-Modul: Carbon Black (CB)-Reihe..... | 45 |
| Abbildung 25: Biegefestigkeit: Carbon Black (CB)-Reihe | 46 |
| Abbildung 26: Schlagzähigkeit: Carbon Black (CB)-Reihe | 47 |
| Abbildung 27: Biege-E-Modul: Basispolymer (BP), Graphit (GR40), Lamp Black (LB40), Conductive PLA..... | 47 |
| Abbildung 28: Biegefestigkeit: Basispolymer (BP), Graphit (GR40), Lamp Black (LB40), Conductive PLA..... | 48 |
| Abbildung 29: Schlagzähigkeit: Basispolymer (BP), Graphit (GR40), Lamp Black (LB40), Conductive PLA..... | 48 |
| Abbildung 30: Biege-E-Modul Carbonfasern in verschiedenen Konzentrationen | 49 |
| Abbildung 31: Biegefestigkeit Carbonfasern in verschiedenen Konzentrationen..... | 49 |
| Abbildung 32: Schlagzähigkeit Carbonfasern in verschiedenen Konzentrationen | 50 |
| Abbildung 33: Spezifischer Widerstand gedruckter Biegestäbe | 51 |
| Abbildung 34: Beispieldrucke | 54 |
| Abbildung 35: Oberflächenwiderstand eines mit Carbon Black gefüllten Kunststoffes in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Leute 2014) | 57 |
| Abbildung 36: stl.-Datei Gamecontroller (thingiverse.com)..... | 67 |
| Abbildung 37: stl.-Datei Taschenlampe (thingiverse.com)..... | 67 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 1: Elektrische Leitfähigkeit einiger gefüllter elektrisch leitfähiger Kunststoffe (Elsner et al. 2012)..... | 9 |
| Tabelle 2: PLA 4043D - Eigenschaften (NatureWorks®)..... | 13 |
| Tabelle 3: PHB (Geheimhaltung) – Eigenschaften (Metabolix Mirel Biopolymers®). 14 | |
| Tabelle 4: Lamp Black 101 Powder - Eigenschaften (Orion Engineered Carbons®) 16 | |
| Tabelle 5: Deltaplus (Geheimhaltung) - Eigenschaften: Elektrisch leitfähiges Masterbatch auf SBS-Basis zur Ausrüstung von technischen Kunststoffen (Delta Kunststoffe AG®)..... | 17 |
| Tabelle 6: Graphit - Eigenschaften (Roth®)..... | 18 |
| Tabelle 7: Carbonfasern HT.M100 - Eigenschaften (Toho Tenax®)..... | 19 |
| Tabelle 8: Rezepturen - Mischungen Carbon Black (CB)-Reihe; TM=Trockenmasse | 20 |
| Tabelle 9: Rezepturen - Mischungen von Lamp Black(LB40), Graphit (GR40) und Basispolymer (BP); TM=Trockenmasse..... | 20 |
| Tabelle 10: Rezepturen – Mischungen HT-Typ Carbonfasern mit PLA; TM=Trockenmasse | 20 |
| Tabelle 11: Einstellungen für Compoundierung am Doppelschneckenextruder | 29 |
| Tabelle 12: Einstellungen für Filamentherstellung am Doppelschneckenextruder.... | 30 |
| Tabelle 13: Druckparameter und maximale Druckgeschwindigkeiten | 31 |
| Tabelle 14: Skala zur Beurteilung von Oozing und Warping (Steyrer 2015b)..... | 32 |
| Tabelle 15: Beurteilung von Oozing und Warping | 34 |
| Tabelle 16: Oberflächenwiderstand von Carbon Black in verschiedenen Konzentrationen..... | 36 |
| Tabelle 17: Elementaranalyse Pflanzenkohlencompound | 44 |
| Tabelle 18: Elementaranalyse CB30 | 45 |

Literaturverzeichnis

- Beier, M., 2009. Biologisch abbaubare Kunststoffe. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau. Verfügbar in: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/biologisch-abbaubare-kunststoffe> [Abgerufen am 6.12.2016].
- Debowska, M.; Rudzinska-Girulska, J.; Pasternak, A. und Pozniak, R., 1999. Carbon black-polyethylene composites studied by positron annihilation. ACTA Physica Polonica A., Vol. 95, No. 4. S. 509-514
- Donnet, J. P.; Bansal, R. C. und Wang, M. J., 1993. Carbon black: science and technology. 2.Auflage. Marcel Dekker Verlag. New York und Basel.
- Doornheim, M., 2016. PLA homopolymers for 3D printing. Bioplastics, Vol.11, No. 05, S. 44-46
- Elsner, P.; Eyerer, P. und Hirth, T., 2012. Kunststoffe-Eigenschaften und Anwendungen. 8. Auflage. Springer Verlag, Heidelberg.
- Foster, C. W.; Down, M.P.; Zhang, Y.; Ji, X.; Rowley-Neale, S.J.; Smith, G.C.; Kelly P.J. und Banks C.E., 2017. 3D printed graphene based energy storage devices. Scientific Reports, Vol.7. s.p.
- Gindl-Altmutter, W.; Fürst, C.; Mahendran, A.; Obersriebnig, M.; Emsenhuber, G.; Kluge, M.; Veigel, S.; Keckes, J. und Liebner, F., 2015. Electrically conductive kraft lignin-based carbon filler for polymers. Carbon, Vol. 89, 161-168.
- Gross, B. C.; Erkal, J. L.; Lockwood, S. Y.; Chen, C. und Spence, D. M., 2014. Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. Anal. Chem., Vol. 86, No.7, S. 3240–3253.
- Haftka, S., 2011. Mirel PHB – Bio based Plastics with Performance and Biodegradability. Mirel Bioplastics by Telles. Verfügbar in: <http://www.plastice.org/fileadmin/files/Mirel.pdf> [Abgerufen am: 3.12.2016]
- Hellerich, W.; Harsch, G. und Heanle, S., 2001. Werkstoffführer Kunststoffe. Eigenschaften – Prüfungen Kennwerte. 8.Auflage. Carl Hanser Verlag. München.
- Hopmann, C. und Adamy, M., 2016. Kunststoffe in leitender Position. Spritzgießen von Wärmeleitfähigen Kunststoffen auf Graphit-Basis. Carl Hanser Verlag. München.
- Huang, C.; Lou, C.; Liu, C.; Huang, C.; Song, X. und Lin J., 2015. Polypropylene/graphene and polypropylene/carbon fiber conductive composites: mechanical, crystallization and electromagnetic properties. Applied Sciences, Vol. 5, No. 4, S. 1196-1210.
- IBCA (International Carbon Black Association) 2016. Is carbon black a nanoparticle? Physical characteristics. Verfügbar in: <http://www.carbon-black.org/index.php/faqs/physical-characteristics> [Abgerufen am: 13.07.2016].

- Kai, C. C.; Gan G. K.; Mei, J. und Mei, T., 1997. Interface between CAD and rapid prototyping systems. Part 1: a study of existing interfaces. International Journal of Advanced Manufacturing Technology. No. 13, No.8, S. 566-570.
- Leute, U., 2014. Kunststoffe und EMV. Elektromagnetische Verträglichkeit mit leitfähigen Kunststoffen. 3. Auflage. Expert Verlag, Ulm.
- Lin, W.; Shih, Y.; Lin, C.; Lee, C. und Yu, Y., 2013. The preparation of multi-walled carbon nanotube/polylactic acid composites with excellent conductivity. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 44, No. 3, S. 489-496.
- Lipold, B., 2016. Graphit. Verwendung. Verfügbar in: <http://www.chemie.de/lexikon/Graphit.html> [Abgerufen am: 19.11.2016].
- Long, C.M.; Nascarella, M.A. und Valberg, P.A., 2013. Carbon Black vs. black carbon and other airborne materials containing element carbon: Physical and chemical distinctions. Environmental Pollution, Vol. 181, S. 271-286.
- Jakimovski, P.; Riedel, T. und Hadda, A., 2012. Design of a printed organic RFID circuit with an integrated sensor for smart labels. 9th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices (SSD). Chemnitz, 20.-23 März 2012, S. 1 –6.
- Johannes, 2014. Leitfähiges Filament erlaubt 3D-Druck von elektronischen Sensoren – Update Carbomorph Gen. II. Verfügbar in: <https://3druck.com/forschung/leitfaehiges-filament-erlaubt-3d-druck-von-elektronischen-sensoren-237505/> [Abgerufen am: 8.12.2016]
- Libra, J. A.; Ro, K. S.; Kammann, C.; Funke, A.; Berge, N.; Neubauer, Y.; Titirici, M-M.; Fühner, C.; Bens, O.; Kern, J. und Emmerich, K-H., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. Biofuels, Vol. 2, No. 1, S. 89-124.
- Mantysalo, M.; Xie, L. und Jonson, F., 2012. System integration of smart packages using printed electronics. Electronic Components and Technology Conference (ECTC), San Diego, 29. May-1. Juni 2012, S. 997 –1002.
- N.N., s.a. Leitfähigkeit drucken. Verfügbar in: www.grafe.com [Abgerufen am: 30.06.2016].
- N.N., 2016. Shrinkage and warpage. Santa Clara University/School of Engineering. Santa Clara, Kalifornien/USA Verfügbar in: http://www.dc.engr.scu.edu/cmdoc/dg_doc/develop/process/physics/b3500001.html [Abgerufen am: 10.12.2016].
- Pankalla, S.; Ganesan, R. und Glesner, M., 2011. Ein Smart Label zum Auslesen und Übertragen von Temperaturwerten basierend auf organischer Elektronik Mikro-SystemTechnik - Kongress, 10.-12. Oktober 2011, Darmstadt.

- Poland, C. A.; Duffin, R.; Kinloch, I.; Maynard, A.; Wallace, W. A. H.; Seaton, A.; Stone, V.; Brown, S.; MacNee, W. und Donaldson, K., 2008. Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, S. 423-428.
- Riley, E. J.; Lenzing, E. H. und Narayanan, R. M., 2014. Characterization of carbon fiber composite materials for RF applications. *Proceeding of SPIE-The International Society for Optical Engineering. Conference: SPIE Defence+Security*, Baltimore, MD, 29.May 2014.
- Román-Manso, B.; Figueiredo, F.M.; Achiaga, B.; Barea, R.; Pérez-Coll, D.; Morelos-Gómez, A.; Terrones, M.; Osendi, M.I.; Belmonte, M. und Miranzo, P., 2016. Electrically functional 3D-architected graphene/SiC composites. *Carbon*, Vol. 100, S. 318-328.
- Sandler, J.; Shaffer, M.S.P.; Prasse, T.; Bauhofer, W.; Schulte, K. und Windle, A.H., 1999. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, Vol. 40, No. 21, S. 5967-5971.
- Shi, C. W.P.; Shan, X.; Tarapata, G.; Jachowicz, R.; Weremczuk, J. und Hui, H.T., 2011. Fabrication of wireless sensors on flexible film using screen printing and via filling. *Microsystem Technologies*, Vol. 17, No. 4, S. 661–667.
- Schmidt, J., 2001. Die Leitfähigkeit von Graphit. Verfügbar in: http://www.cumschmidt.de/s_leitf_el01.htm [Abgerufen am: 19.11.2016]
- Schmidt, H., 2003. 129Xe-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Carbon Black und Graphit. Dissertation. Universität Duisburg-Essen (Standort Duisburg).
- Schönhammer, S., 2016. Entwicklung eines FDM-3D-Druckfilaments auf Basis biobasierter Kunststoffe und Naturstoffen. Masterarbeit. Universität für Bodenkultur, Tulln an der Donau.
- Steyrer, B., 2014. PLA/PHA-Blend for 3D-Printing. *Bioplastics*, Vol. 9, No. 6, S. 22.
- Steyrer, B., 2015a. Entwicklung naturstoffbasierter Filamente für den FDM 3D-Drucker. Masterarbeit. FH Wiener Neustadt/ Universität für Bodenkultur, Tulln an der Donau.
- Steyrer, B., 2015b. Beurteilung von Kunststoffen für FDM Drucker. Projektstudie. FH Wiener Neustadt/ Universität für Bodenkultur, Tulln an der Donau.
- Thielen, M., 2014. New tailor-made PLA/PHA compounds for 3D-printing. *Bioplastics*, Vol. 9, No. 6, S. 20.
- Thongruang, W.; Spontak, R. J. und Balik, C. M., 2002. Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber. *Polymer*, Vol. 43, S. 2279-2286.

- Vasileiou, A.; Kontopoulou, M. und Docoslis, A., 2014. A noncovalent compatibilization approach to improve the filler dispersion and properties of polyethylene/graphene composites. *Applied Materials & Interfaces*, Vol. 6, No. 3, S. 1916-1925.
- Wang, X.; Larsson, O.; Platt, D.; Nordliner, S.; Engquist, I.; Berggren, M. und Crispin, X., 2012. An all-printed wireless humidity sensor label. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 166–167, S. 556–561.
- Watson, A. Y. und Valberg, P., 2001. Carbon black and soot: two different substances. *American Industrial Hygiene Association*, Vol. 62, No. 2, S. 218-228.
- Willmann, J., 2013. Innovationen in der druckbaren Elektronik: Von der Idee zur Produktion. Eine technische und wirtschaftliche Analyse. Dissertation. Dr. Hut Verlag, München.
- Wong, J.; W-C.; Tyagi, R. D. und Pandey, A., 2017. Current developments in biotechnology and bioengineering: solid waste management. Elsevier Verlag, Amsterdam.
- Zhang, D., Chi, B., Li, B., Gao, Z., Du, Y., Guo, J., Wei, J., 2016. Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing. In: *Synthetic Metals*, Vol. 217, S. 79-86.

Anhang

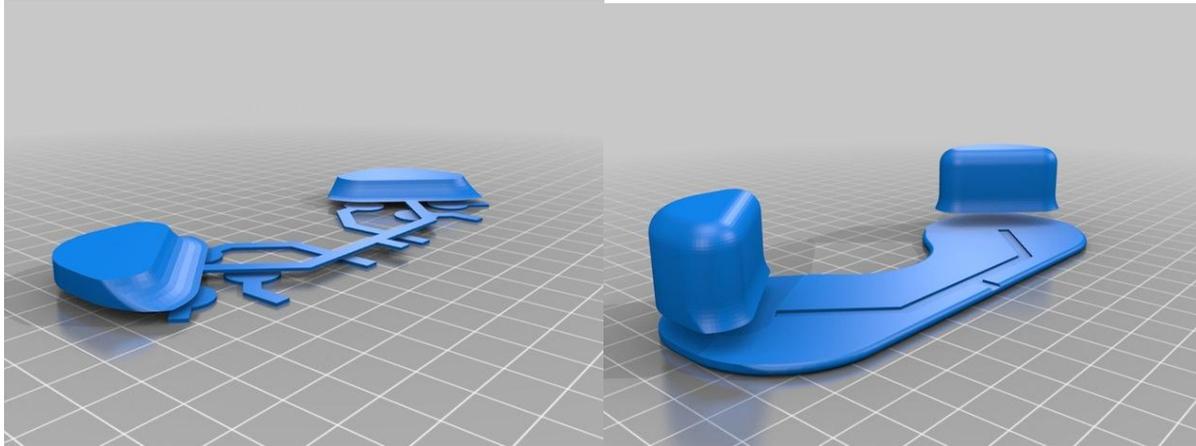


Abbildung 36: stl.-Datei Gamecontroller (thingiverse.com)

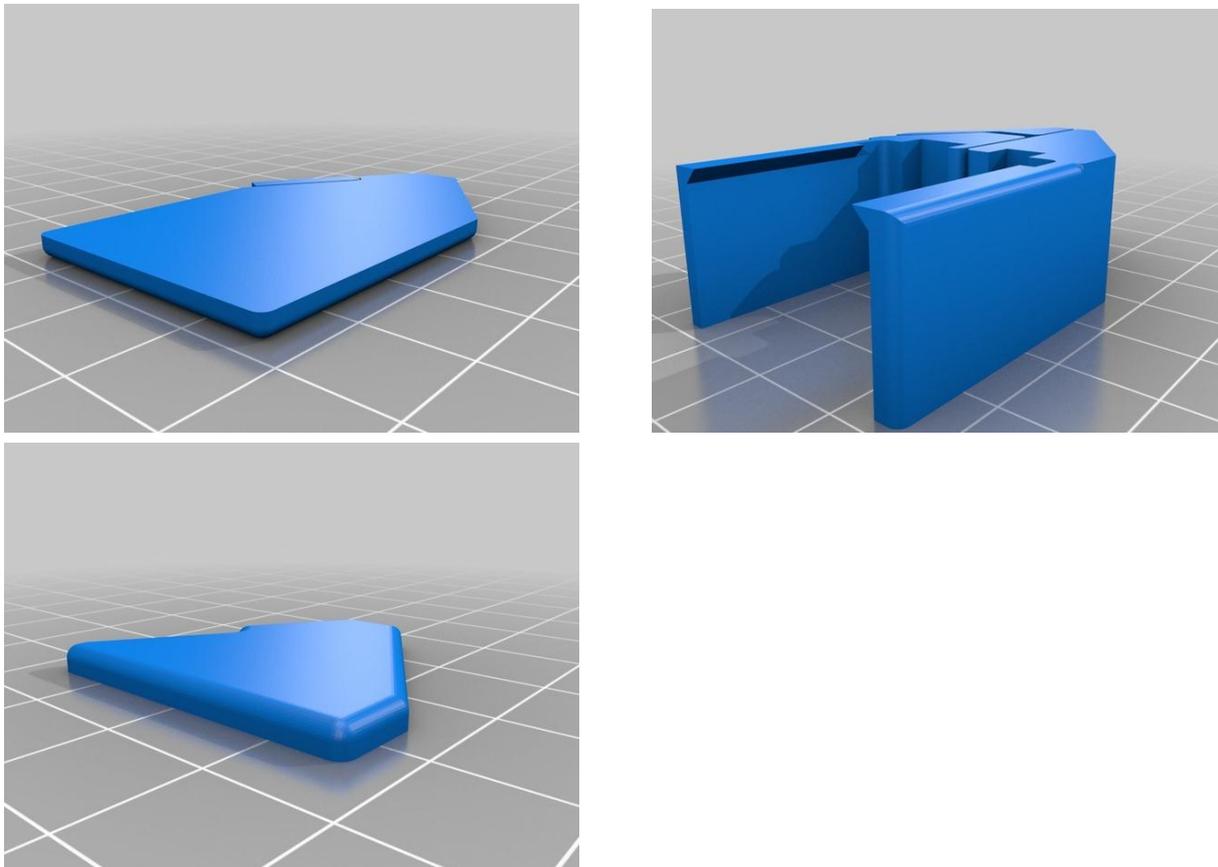


Abbildung 37: stl.-Datei Taschenlampe (thingiverse.com)