Interuniversitäres Department für Agrarbiotechnologie Tulln, IFA-Tulln am Institut für Naturstofftechnik

# Stärke-basiertes fused-depositionmodeling Filament

Herstellung, Untersuchung der Prozessfähigkeit sowie Analyse mechanischer und physikalischer Werkstoffeigenschaften

verfasst von Emanuel-Moritz Cuscoleca, BSc

Tulln, 2018

"Stärke stellt eines der am meisten verbreiteten Kohlenhydrate in der Pflanzenwelt dar." (Richter et al., 1968)

"Die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe, also deren Einsatz in werkstofflicher Form, gewinnt durch die Abnahme endlicher Ressourcen und den Klimawandel mehr und mehr an Aufmerksamkeit und Bedeutung.

Der sinnvolle Einsatz von biogenen Werkstoffen allgemein oder z. B. Biokunststoffen im Speziellen kann einen Beitrag leisten zur Schonung dieser endlichen Ressourcen wie den Vorräten von Öl, Gas und Kohle."

(Türk, 2014)

#### Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein fused deposition modeling 3D-Druck Filament hergestellt und auf die Prozessfähigkeit bei der Verarbeitung sowie mechanische und physikalische Werkstoffeigenschaften untersucht. Als Komponenten für dieses Filament wurden thermoplastische Kunststoffe respektive Biopolymere verwendet, um so Kompostierbarkeit bzw. biologische Abbaubarkeit zu gewährleisten und einen möglichst hohen Anteil an nachwachsenden Rohstoffen im Filament zu erreichen. Als Komponenten wurden auf Grund von, bei in Vorversuchen gewonnenen Kenntnissen mit Materialien und Druckparametern thermoplastische Stärke, Polymilchsäure und Polybutylenadipat-terephthalat gewählt. Um die Auswirkungen der Komponenten sowie deren Konzentration auf mechanische und physikalische Werkstoffeigenschaften bzw. die Prozessfähigkeit zu untersuchen, wurde ein Granulat mit 10 unterschiedlichen Konzentrationen der Komponenten hergestellt. Die unterschiedlichen Konzentrationen, als Rezepturen bezeichnet, wurden im Rahmen der statistischen Versuchsplanung unter Vorgabe von Ober- und Untergrenzen, mittels mixed model design ermittelt und folgend statistisch ausgewertet. Aus den hergestellten Granulaten wurde eine Hälfte zu Filament und in Folge mit einem fused deposition modeling 3D-Drucker per Seriendruck zu Prüfkörpern verarbeitet. Um Referenzwerte zu bei Prüfkörpern gemessener Prozessfähigkeit und den Werkstoffeigenschaften zu erhalten, wurde die andere Hälfte der Granulate über eine Spritzgussmaschine zu Prüfkörpern verarbeitet. Das Ziel war es, aus dem Verhalten des Materials Rückschlüsse auf die Mischungsverhältnisse der Komponenten bei und nach Verarbeitung ziehen zu können. Dies konnte durch quantitative Analyse von resultierenden Parametern, qualitative und quantitative Analyse der Prozessfähigkeit und der statistischen Auswertung von Daten aus Werkstoffprüfungen erreicht werden. Der Test der Prozessfähigkeit von Rezepturen nach Verarbeitung zu Prüfkörpern im 3D-Druck erfolgte qualitativ nach Ausschuss-Analyse und quantitativ durch Analyse der Abweichungen von gewünschten Maßen bei hergestellten Prüfköpern. Um die Homogenität der Verarbeitung von Prüfkörpern zu untersuchen wurden die Bruchflächen an den Probekörpern qualitativ mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Als mechanische Werkstoffeigenschaften wurden die Biegespannung bei 3,5 % Biege-Streckdehnung, der Biege-Elastizitäts-Modul sowie die Charpy-Schlagzähigkeit gemessen. Als physikalische Werkstoffeigenschaften wurden die Wasseraufnahme und die Rohdichte gemessen. Bei der Beobachtung der Prozessfähigkeit und der Prüfung der mechanischen und physikalischen Werkstoffeigenschaften konnte festgestellt werden, dass per Spritzguss hergestellte Prüfkörper größtenteils bessere mechanische und physikalische Werkstoffeigenschaften aufwiesen. Die beobachtete Prozessfähigkeit war bei der Verarbeitung im Spritzguss besser, als bei Verarbeitung im fused deposition modeling 3D-Druck.

Schlagworte: fused deposition modeling, 3D-Druck, Spritzguss, thermoplastische Stärke, TPS, PLA, PBAT

#### Abstract

Within the scope of this thesis, a fused deposition modeling 3D-printing filament was produced and investigated for processing capability as well as mechanical and physical material properties. Thermoplastic plastics or biopolymers were used as components for this filament in order to ensure compost ability or biodegradability and to achieve the highest possible proportion of renewable raw materials in the filament. As components, thermoplastic starch, polylactic acid and polybutylene adipate terephthalate were chosen based on knowledge gained in preliminary tests with materials and printing parameters. In order to investigate the effects of the components as well as their concentration on mechanical and physical material properties or the process capability. a granulate with 10 different concentrations of the components was produced. The different concentrations, referred to as formulations, were determined by means of mixed model design in the context of the statistical experimental design with specification of upper and lower limits that were subsequently evaluated statistically. From the produced granules, one half was processed into filament and, in succession printed by serial printing into test specimens with a fused deposition modeling 3D printer. In order to obtain reference values for tested properties of measured process capability and material properties, the other half of the granules were processed via an injection moulding machine into test specimens. The aim was to draw conclusions from the behaviour of the material on the mixing ratios of the components during and after processing. This could be achieved by quantitative analysis of resulting parameters, qualitative and quantitative analysis of process capability and statistical evaluation of data from material testing. The processability test of formulations after processing into test specimens in 3D printing was carried out qualitatively by analysis of rejected parts and quantitatively by analysing the deviations from desired dimensions in manufactured test specimens. To investigate the homogeneity of the processing of specimens, the fracture surfaces on the specimens were qualitatively examined with a scanning electron microscope. As mechanical material properties, the bending stress at 3,5 % flexural yield strength, the flexural modulus and the Charpy impact strength were measured. As physical material properties, the water absorption and the bulk density were measured. By observing the process capability and testing the mechanical and physical properties of the material, it was found that injection-moulded specimens had mostly better mechanical and physical material properties. The observed process capability was better in injection moulding than in fused deposition modeling 3D printing.

keywords: fused deposition modeling, 3D printing, injection moulding, thermoplastic starch, TPS, PLA, PBAT

## Danksagung

Ich danke für die Unterstützung bei der Konzeption und Durchführung dieser Arbeit, dem gesamten Institut für Naturstofftechnik unter der Leitung von Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Norbert Mundigler am IFA Tulln, sowie Barbara Fahrngruber von der Firma Agrana Research & Innovation Center.

Meinem Betreuer Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Rupert Wimmer an der Universität für Bodenkultur Wien sowie auch meinem Mitbetreuer Prof. Dr. Cordt Zollfrank an der Technischen Universität München, danke ich für die Betreuung dieser Arbeit.

Meiner Familie und insbesondere meinen Eltern danke ich aufrichtigst, für die großzügige Unterstützung während meiner Studienzeit.

%	Prozent
°C	Grad Celsius
А	Ampere
ABS	AcryInitril-Butadien-Styrol-Copolymere
bar	bar (1 bar = $10^5$ Pa)
cm	Zentimeter
cm <sup>3</sup>	Kubikzentimeter
cm <sup>3</sup> /s	Kubikzentimeter pro Sekunde
d	Tage (24 h)
FDM	fused deposition modeling
FG	Freiheitsgrade
g	Gramm
h	Stunden
J	Joule
kg	Kilogramm
kJ	Kilo Joule
kV	Kilovolt
m	Meter
m <sup>2</sup>	Quadratmeter
max.	maximal/e
mm	Millimeter
MPa	Mega Pascal ( $1MPa = 10$ bar)
nm	Nanometer
Pa	$Pascal (1 \times 10^5 Pa = 1 bar)$
PBAT	Polybutylenadipat-terephthalat
PC	Polycarbonate
PE-HD	Polyethylen High Density (Polyethylen hoher Dichte)
PLA	Polymilchsäure
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
$\mathbb{R}^2$	statistisches Bestimmtheitsmaß
REM	Rasterelektronenmikroskop (englisch: scanning electron microscope, SEM)
S	Sekunde
SPG	Spritzguss
TPS	Thermoplastische Stärke
U/min	Umdrehungen pro Minute
vol.	volumetrisch/e
vol%	Volumprozent
wt%	Gewichtsprozent
μm	Mikrometer (1 $\mu$ m = 10 <sup>-6</sup> Meter)

### Abkürzungen und physikalische Einheiten

## Inhaltsverzeichnis

TAE	ELLENVERZEICHNIS
<u>ABE</u>	BILDUNGSVERZEICHNIS
<u>1.</u>	EINLEITUNG9
_	
<u>2.</u>	MATERIAL UND METHODEN14
2.1.	POLYMERKOMPONENTEN14
2.2.	STATISTISCHER VERSUCHSPLAN UND DATENAUSWERTUNG
2.3.	TROCKNEN15
2.4.	FEUCHTEMESSUNG16
2.5.	COMPOUNDIERUNG16
2.6.	FILAMENT HERSTELLUNG
2.7.	FDM DRUCK
2.8.	SPRITZGUSS19
2.9.	WERKSTOFFPRÜFUNG
2.10	D. PRÜFUNG DER PROZESSFÄHIGKEIT
<u>3.</u>	ERGEBNISSE
3.1.	Resultierende Parameter
3.2.	Prozessfähigkeit
3.3.	WERKSTOFFPRÜFUNGEN27
<u>4.</u>	DISKUSSION
4.1.	Resultierende Parameter
4.2.	Prozessfähigkeit
4.3.	WERKSTOFFPRÜFUNGEN
<u>5.</u>	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND POTENTIELLE ANWENDUNGSGEBIETE
<u>6.</u>	LITERATURVERZEICHNIS
7	ANNEY 52
<u>/.</u>	<u></u>
7.1.	G-CODE

## Tabellenverzeichnis

TABELLE 2: DEFINITION DER VARIIERENDEN EXPERIMENTELLEN FAKTOREN AUS STATGRAPHICS
TABELLE 3: MISCHUNGSVERHÄLTNISSE DER KOMPONENTEN15
TABELLE 4: AUSWAHL DES VERSUCHSPLANS AUS STATGRAPHICS15
TABELLE 5 TEMPERATURPROFIL COLLIN-EXTRUDER COMPOUNDIERUNG
TABELLE 6: COLLIN-EXTRUDER PARAMETER COMPOUNDIERUNG
TABELLE 7: COLLIN-EXTRUDER PARAMETER FILAMENT HERSTELLUNG17
TABELLE 8: SPRITZGUSS PARAMETER 19
TABELLE 9: WERKSTOFFPRÜFUNGEN 19
TABELLE 10: REM EINSTELLUNGEN
TABELLE 11: PARAMETER COMPOUNDIERUNG 22
TABELLE 12: PARAMETER SPRITZGUSS
TABELLE 13: REM-AUFNAHMEN DER BRUCHFLÄCHEN VON PRÜFSTÄBEN MC01
TABELLE 14: REM-AUFNAHMEN DER BRUCHFLÄCHEN VON PRÜFSTÄBEN MC03
TABELLE 15: REM-AUFNAHMEN DER BRUCHFLÄCHEN VON PRÜFSTÄBEN MC05
TABELLE 16: SPG-PRÜFKÖRPER QUADRATISCHE MODELLANPASSUNGS-ERGEBNISSE BIEGESPANNUNG BEI 3,5 %
DEHNUNG
TABELLE 17: SPG-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR BIEGESPANNUNG BEI 3,5 % DEHNUNG
TABELLE 18: SPG-PRÜFKÖRPER LINEAR MODELLANPASSUNGS-ERGEBNISSE BIEGESPANNUNG BEI 3,5 %
DEHNUNG
TABELLE 19: FDM-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR BIEGESPANNUNG BEI 3,5 % DEHNUNG
TABELLE 20: SPG-PRÜFKÖRPER SPEZIELL-KUBISCH MODELLANPASSUNGS-ERGEBNISSE FÜR BIEGE E-MODUL 30
TABELLE 21: SPG-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR BIEGE E-MODUL (EN ISO 178)
TABELLE 22: FDM-PRÜFKÖRPER LINEAR MODELLANPASSUNGS-ERGEBNISSE FÜR BIEGE E-MODUL
TABELLE 23: FDM-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR BIEGE E-MODUL (EN ISO 178)
TABELLE 24: SPG-PRÜFKÖRPER QUADRATISCH MODELLANPASSUNGS-ERGEBNISSE FÜR SCHLAGZÄHIGKEIT 33
TABELLE 25: SPG-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR SCHLAGZÄHIGKEIT (ISO 179)
TABELLE 26: FDM-PRÜFKÖRPER LINEAR MODELLANPASSUNGS-ERGEBNISSE FÜR SCHLAGZÄHIGKEIT
TABELLE 27: FDM-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR SCHLAGZÄHIGKEIT (ISO 179)
TABELLE 28: SPG-PRÜFKÖRPER LINEAR MODELLANPASSUNGS-ERGEBNISSE FÜR WASSERAUFNAHME 7D 36
TABELLE 29: SPG-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR WASSERAUFNAHME 7 D (ISO 62)
TABELLE 30: FDM-PRÜFKÖRPER LINEAR MODELLANPASSUNGS-ERGEBNISSE FÜR WASSERAUFNAHME 7D 37
TABELLE 31: FDM-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR WASSERAUFNAHME 7 D (ISO 62)
TABELLE 32: SPG-PRÜFKÖRPER LINEAR MODELLANPASSUNGS-ERGEBNISSE FÜR WASSERAUFNAHME 28D 39
TABELLE 33: SPG-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR WASSERAUFNAHME 7 D (ISO 62)
TABELLE 34: FDM-PRÜFKÖRPER LINEAR MODELLANPASSUNGS-ERGEBNISSE FÜR WASSERAUFNAHME 28D 40
TABELLE 35: FDM-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR WASSERAUFNAHME 7 D (ISO 62)
TABELLE 36: SPG-PRÜFKÖRPER LINEAR MODELLANPASSUNGS-ERGEBNISSE FÜR ROHDICHTE
TABELLE 37: SPG-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR ROHDICHTE (ISO 1183A)
TABELLE 38: FDM-PRÜFKÖRPER SPEZIELL KUBISCH MODELLANPASSUNGS-ERGEBNISSE FÜR ROHDICHTE 44
TABELLE 39: FDM-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR ROHDICHTE (ISO 1183A) 44
TABELLE 40: PROTOKOLLIERTE ABWEICHUNG VON DER BEMAßUNG DER PRÜFKÖRPER
TABELLE 41: PROTOKOLLIERTER AUSSCHUSS BEI FDM SERIENDRUCK

## Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: COLLIN-EXTRUDER	. 17
ABBILDUNG 2: SKIZZE PRÜFKÖRPER	. 18
ABBILDUNG 3: FDM SERIENDRUCK	. 18
ABBILDUNG 4: DELTA-B VON BEMAßUNG PRÜFKÖRPER	. 23
ABBILDUNG 5: DELTA-H VON BEMAßUNG PRÜFKÖRPER	. 24
ABBILDUNG 6: AUSSCHUSS UND ERFORDERLICHE ZYKLEN BEI FDM-SERIENDRUCK	. 24
ABBILDUNG 7: SPG-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR BIEGESPANNUNG BEI 3,5 % DEHNUNG (EN ISO 178)	. 28
ABBILDUNG 8: FDM-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR BIEGESPANNUNG BEI 3,5 % DEHNUNG (EN ISO 178)	. 29
ABBILDUNG 9: SPUREN-DIAGRAMM FÜR BIEGESPANNUNG BEI 3,5 % DEHNUNG (EN ISO 178)	. 30
ABBILDUNG 10: SPG-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR BIEGE E-MODUL (EN ISO 178)	. 31
ABBILDUNG 11: FDM- PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR BIEGE E-MODUL (EN ISO 178)	. 32
ABBILDUNG 12: SPUREN-DIAGRAMM FÜR BIEGE E-MODUL (EN ISO 178)	. 33
ABBILDUNG 13: SPG-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR SCHLAGZÄHIGKEIT (ISO 179)	. 34
ABBILDUNG 14: FDM-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR SCHLAGZÄHIGKEIT (ISO 179)	. 35
ABBILDUNG 15: SPUREN-DIAGRAMM FÜR SCHLAGZÄHIGKEIT (ISO 179)	. 36
ABBILDUNG 16: SPG-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR WASSERAUFNAHME 7 D (ISO 62)	. 37
ABBILDUNG 17: FDM-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR WASSERAUFNAHME 7 D (ISO 62)	. 38
ABBILDUNG 18: SPUREN-DIAGRAMM FÜR WASSERAUFNAHME 7 D (ISO 62)	. 39
ABBILDUNG 19: SPG-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR WASSERAUFNAHME 28 D (ISO 62)	. 40
ABBILDUNG 20: FDM-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR WASSERAUFNAHME 28 D (ISO 62)	. 41
ABBILDUNG 21: SPUREN-DIAGRAMM FÜR WASSERAUFNAHME 28 D (ISO 62)	. 42
ABBILDUNG 22: SPG-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR ROHDICHTE (ISO 1183A)	. 43
ABBILDUNG 23: FDM-PRÜFKÖRPER ANOVA FÜR ROHDICHTE (ISO 1183A)	. 44
ABBILDUNG 24: SPUREN-DIAGRAMM FÜR ROHDICHTE (ISO 1183A)	. 45
ABBILDUNG 25: AUSZUG DATENBLATT INGEO™ 4043D	. 55
ABBILDUNG 26: AUSZUG INGEO™ RESIN PRODUCT GUIDE	. 55
ABBILDUNG 27: AUSZUG PRODUKTINFORMATION ECOFLEX® F BLEND C1200	. 56
ABBILDUNG 28: AUSZUG AGRANA STÄRKE BIOPLASTICS BROSCHÜRE	. 56

## **1. EINLEITUNG**

Umweltfreundliche Polymere können laut Yang et al. (2004) nach Rohstoffen in zwei Gruppen klassifiziert werden: abbaubare synthetische und natürlich erneuerbare Polymere. Natürlich erneuerbare Polymere sind Stärke, Cellulose, Soja und Chitosan. Natürliche Polymere sind unter anderem in Holz, Blättern, Früchten, Samen und Tierpelzen enthalten. Im Jahre 1860 wurde das erste künstliche thermoplastische Polymer "Celluloid" erfunden. Der in der Literatur teilweise angeführte Begriff "Bio-Kunststoff" ist nicht präzise definiert, da dieser für sowohl aus jährlich erneuerbaren Ressourcen gewonnene, als auch für biologisch abbaubare Kunststoffe verwendet wird. Eine Reihe an biobasierten, also aus jährlich erneuerbaren Ressourcen gewonnenen Kunststoffen, wurde bereits in den 1930er und 1940er Jahren entwickelt, die meisten von ihnen verblieben jedoch im Entwicklungsstadium, um ab den großindustriellen 1950er Jahren der Entwicklung erdölbasierter-synthetischer (petrochemischer) Kunststoffe zu weichen. Biobasierte Kunststoffe können demnach, als durch Menschen gemachte oder verarbeitete organische Makromoleküle, definiert werden (Shen et al., 2009).

Biobasierte Kunststoffe erlebten laut Shen et al. (2009) in den letzten Jahrzehnten eine Renaissance und diese, wie auch native Stärke ersetzen zunehmend petrochemische Kunststoffe. Diese Entwicklung trifft auch auf die Polymilchsäure (PLA bzw. polylactic acid) zu. PLA ist ein hydrophober (wasserabweisender) Polyester, der durch Polymerisation von Milchsäuremolekülen gewonnen wird (Shirai et al., 2013). Zum Unterschied zur Polymilchsäure, verhält sich native Stärke nicht thermoplastisch. Der nachwachsende Rohstoff Stärke kann allerdings, unter Zugabe von Additiven, die zur Verarbeitung erforderlichen thermoplastischen Eigenschaften erhalten (Strobel & Wiedmann, 1990).

Jüngste Entwicklungen bei biologisch abbaubaren Kunstoffen zeigen, laut Luckachan & Pillai (2011), signifikante Fortschritte bei der Entwicklung neuartiger Design-Strategien und Herstellungsverfahren, wodurch Kunststoffe mit vergleichsweise guten Werkstoffeigenschaften ermöglicht werden. Konventionelle, erdölbasierte Kunststoffe wurden laut Pfeil (1994) mit dem Ziel der Maximierung der Materialeigenschaften mit sehr langer Lebensdauer entwickelt. Durch die Abnahme endlicher Ressourcen, allen voran Erdöl, gewinnt die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe zunehmend an Bedeutung (Türk, 2014).

Daher ist es laut Pfeil (1994) erforderlich geworden, solche Werkstoffe zu entwickeln, welche "nicht so gut wie möglich, sondern so gut wie nötig" sind. Unter diesem Ansatz produzieren Hersteller aus nativer Stärke, unter Zugabe von plastifizierenden Stoffen wie Glycerin, Polyethern oder Harnstoff, verschiedenste Stärkemischungen aus unterschiedlichen Komponenten mit unterschiedlichen Konzentrationen (Blends). Die Zugabe von Additiven zu nativer Stärke erfüllt die Funktion intermolekulare Wasserstoffbindungen zu reduzieren und damit Produkt-Eigenschaften zu stabilisieren (Weber, 2000). Von der Kunststoffindustrie werden Stärkeblends mit PLA und auch mit PBAT produziert, welche aktuell in der Herstellung von kompostierbaren Folien, Tragtaschen und im Spritzguss für unterschiedliche Produkte Anwendung finden (Shen et al., 2009).

Wie in der Arbeit, über die Entwicklung eines 3D-Druck Materials auf Basis biobasierter Kunststoffe und Naturstoffe von Schönhammer (2016) erläutert, ist es notwendig, neue Materialien für den 3D-Druck zu entwickeln, um dadurch neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Schönhammer (2016) kommt zum Schluss, dass sich biobasierte Füllstoffe, wie etwa native Stärke, im 3D-Druck sowohl positiv, als auch negativ auf die Druckeigenschaften auswirken können. Das auf Marktforschung und Analysen spezialisierte, US-amerikanische Unternehmen Gartner prognostizierte 2016 bei einem explosionsartigen Anstieg von Herstellern, Dienstleistungen, Produkten und Anwendungen einen wachsenden Markt für 3D-Drucker in professioneller und privater Anwendung (Basiliere & Shanler, 2016).

Unter Compoundierung versteht man die "Mischung aus einem oder mehreren Polymeren mit anderen Bestandteilen, wie Füllstoffen, Katalysatoren, Farbstoffen etc., die als Formmasse spanlos geformt werden kann" (AVK, 2014). Bei der Compoundierung wurden im Extruder die Materialkomponenten miteinander verbunden, um daraus Stärkeblend-Granulate herzustellen. Über Heizelemente, Reibung, Scherkräfte und Druck lassen sich die einzelnen Komponenten aufgeschmolzen und homogenisieren. Für diese Arbeit wurden insgesamt zehn Stärkeblend-Rezepturen verwendet. Damit konnten Auswirkungen der Komponenten sowie deren Konzentration auf mechanische und physikalische Werkstoffeigenschaften bzw. die Prozessfähigkeit untersucht werden.

Laut Wang et al. (2017) zeichnet sich der Fused Deposition Modeling Verarbeitungsprozess (FDM-Prozess) unter den verschiedenen 3D-Druck Verfahren, als additives Verfahren aus, mit dem Objekte aus thermoplastischen Kunststoffen (PC, ABS, PLA, Nylon) einfach und mit Als geringen Kosten gefertigt werden können. Nachteile werden anisotrope Materialeigenschaften der hergestellten Objekte, die Anforderung das zu druckende Material in Filament Form (Drahtform) bereitzustellen und das mögliche Verstopfen der Düse des FDM-Druckers, angeführt. Die Oualität von per FDM-Prozess hergestellten Objekten kann laut Sood et al. (2010) über Druckparameter wie, unter anderem Dicke der additiv aufgetragenen Schichten (Layer), Druckausrichtung sowie Weite und Winkel des programmierten Rasters eingestellt werden.

Vor Beginn des eigentlichen Versuchablaufes wurden über mehrere Monate Vorversuche zum Einsatz verschiedenster Materialien im FDM-Prozess durchgeführt. Neben grundlegenden Versuchen zum Einsatz verschiedener Polymere im FDM-Prozess, wurde nach einem Ansatz gesucht, prozessfähiges FDM-Filament mit Neodym, Edelstahl oder Aluminiumoxid (jeweils in Pulverform), durch Extrusion in einen Blend zu verarbeiten, welcher relevante Konzentrationen von >60 vol% Metall- respektive Keramikanteil aufweist. Im Zuge dieser Vorversuche wurde bereits thermoplastische Stärke (TPS), als die beim Sinterverfahren leicht entfernbare Material-Komponente eingesetzt. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde an der Verwendung von TPS für ein prozessfähiges Filament gearbeitet, während der Einsatz von Metall- und Keramikpulvern einstweilen verworfen wurde, da die Zielvorgaben in den protokollierten Vorversuchen nicht erreicht werden konnten.

Auf Grund von diesen, in Vorversuchen gewonnenen Kenntnissen mit Materialien und Druckparametern im FDM-Prozess, entschied sich der Autor auch für den Einsatz von PLA als weitere Komponenten in den Stärkeblends. PLA ist laut Deutsches Institut für Normung (2013) als aus Biomasse hergestelltes synthetisches Polymer zu definieren. Aus Biomasse hergestellte, synthetische Polymere zeichnen sich dadurch aus, dass deren Monomere aus erneuerbaren Ressourcen stammen und die Polymerisation dabei auf chemischem Weg stattfindet (Deutsches Institut für Normung, 2013).

Für den, im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Blend wurde PLA der Type Ingeo<sup>™</sup> 4043D verwendet, welcher von NatureWorks hergestellt wird. Ingeo<sup>™</sup> 4043D ist ein Biopolymer, biogenen Ursprungs und ist biologisch abbaubar. Vor Verarbeitung ist es transparent bzw. transluzent, besitzt eine semi-kristalline Struktur und hat einen Schmelzpunkt von 210±8 °C. Der Auszug eines Datenblattes findet sich unter Abbildung 25 im Annex.

Als weitere Komponente im Stärkeblend wurde Polybutylenadipat-terephthalat (PBAT), ein Copolymer aus der Gruppe der Polyester, hergestellt von BASF unter dem Markennamen Ecoflex® Type F Blend C1200 eingesetzt. Ecoflex® ist ein petrochemischer, biologisch abbaubarer Co-Polyester, besitzt eine semi-kristalline Struktur und hat einen Schmelzpunkt zwischen 110 und 120 °C. Der Auszug eines Datenblattes zum Werkstoff findet sich unter Abbildung 27 im Annex. Ecoflex® wurde eingesetzt, da es laut Rieger et al. (2012) gut geeignet ist, um in Verbindung mit erneuerbaren Rohstoffen wie u.a. Stärke als Blend verarbeitet zu

werden, wobei schlechte mechanische Werkstoffeigenschaften und die schlechte Prozessfähigkeit von Stärke bei der Herstellung von Folien optimiert werden.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete TPS wurde aus nativer Maisstärke gewonnen und unter Zugabe von Additiven plastisch modifiziert. Laut Richter et al. (1968) ist der Rohstoff Stärke eines der am meisten verbreiteten, aus Pflanzen gewonnenen Kohlenhydrate. Somit kann Stärke als nachwachsender Rohstoff bezeichnet werden und es kann angenommen werden, dass diese Ressource auf absehbare Zeit gut verfügbar ist. Laut Deutsches Institut für Normung (2013) sind Biopolymere Polymere, welche von lebenden Organismen, u.a. Pflanzen hergestellt werden. Stärke als Polymer von pflanzlicher Glucose, gewonnen aus Mais, ist demnach ein Biopolymer bzw. ein natürliches Polymer aus Biomasse. Pokhrel (2015) bezeichnet Stärke als erneuerbares, biologisch abbaubares, kostengünstiges natürliches Polymer, welches mit synthetischen Polymeren kombiniert werden kann um die Materialeigenschaften von Stärke signifikant zu verbessern.

Laut Strobel und Wiedmann (1990) kann die Herstellung von TPS als Kombinationsprozess aus Kochextrusion und Kunststoff-Compoundierung angesehen werden. Die Produktqualität überwiegend vom Grad der mechanischen Scherkräfte sowie wird dabei vom Temperaturverlauf im Extruder und dem Wassergehalt bei der Verarbeitung bestimmt. Durch die hydrophilen Eigenschaften von Stärke (gute Aufnahmefähigkeit von Wasser) ist Stärke laut Türk (2014) in feuchter Umgebung nicht sehr stabil, was die Anwendungsmöglichkeiten für Stärke-Biopolymere limitiert, die biologische Abbaubarkeit jedoch steigert. Bei der thermischen Verarbeitung von TPS treten im Vergleich mit konventionellen Kunststoffen, laut weit komplexere chemische und physikalische Liu et al. (2009) Reaktionen wie Wasserdiffusion, granulare Expansion, Verkleisterung, Zersetzung, Schmelzen und Kristallisation auf. Unter den genannten Reaktionen ist die Verkleisterung für die Prozessfähigkeit von essentieller Bedeutung, da diese eng mit den anderen verwandt und dabei die Grundlage für die Umwandlung von Stärke zu einem Thermoplast ist. Fahrngruber et al. (2017) schreiben, dass ein TPS-Blend mit mehr als 50 % Anteil an TPS durch kritische mechanische Ladung und Druckprofil bedingte, schlechtere Prozessfähigkeit bei Verarbeitung in der Folien-Extrusion aufweist. Im Rahmen der Vorversuche konnte dies bei Blends mit einem TPS-Anteil von über 50 wt% bestätigt werden. Daher wurde in dieser Arbeit die Obergrenze des TPS-Anteils einzelner Rezepturen auf 50 wt% gesetzt.

Die im folgend beschriebenen Versuchsaufbau verwendete TPS wurde von der Firma Agrana Research & Innovation Center zur Verfügung gestellt. Die verwendete TPS wird unter dem Markennamen Amitroplast, Type 8940 von der Firma Agrana hergestellt und vertrieben. Amitroplast ist laut Herstellerangaben >80 % biobasierten (biobased) Ursprungs, nach Vincotte S654 OK compost (EN 13432) und OK compost HOME zertifiziert und somit kompostierbar. Aus Amitroplast werden aktuell, unter Zusatz anderer Inhaltsstoffe u.a. Folien für verschiedene Einsatzzwecke, hergestellt. Die verwendete TPS besitzt eine semi-kristalline Struktur und hat einen Schmelzpunkt  $\leq$ 170 °C. Der Auszug einer Broschüre zum Werkstoff findet sich unter Abbildung 28 im Annex. Zu beachten gilt auf dem Gebiet der nachwachsenden Rohstoffe laut Türk (2014) generell die Diskussion ob und in welcher Form Stoffe, welche als Lebensmittel geeignet sind auch als Rohstoffe für die Produktion eigesetzt werden sollten. Laut Fahrngruber et al. (2017) weist TPS eine hohe Brüchigkeit auf und ist hoch sensitiv für Wasser, wobei diese Eigenschaften durch Schmelzmischen (melt mixing) mit biologisch abbaubaren (biodegradable) Polyestern modifiziert werden kann.

Der 3D-Druck als generatives Fertigungsverfahren stellt kein gänzlich neues Gebiet der Technik dar, jedoch finden aktuell auf Seiten der Software und Hardware, wie auch seitens der zum Druck einsetzbaren Werkstoffe, stetig Weiterentwicklungen statt. Laut Gebhardt (2013) werden im 3D Druck Verarbeitungsprozesse, welche erhitztes und thermoplastisches Material kontinuierlich durch eine Düse pressen und per Software definiert, Schicht (Layer) für Schicht auf einem Substrat ablegen, als Extrusionsverfahren bezeichnet. Fused Deposition Modeling, zu deutsch Schichtklebeverfahren gehört in der Klassifizierung verschiedener generativer Fertigungsverfahren zu den Extrusionsverfahren. Aus den für diese Arbeit hergestellten Blends wurden FDM-Filamente und in Folge per FDM-Prozess, in einem Seriendruck Prüfkörper (FDM-Prüfkörper) für die Prüfungen der Werkstoffeigenschaften (Werkstoffprüfungen) hergestellt.

Bis dato dürfte es, nach den in dieser Einleitung zitierten Literaturrecherchen relativ wenig Erfahrung bei der Verarbeitung von TPS in einem FDM-Prozess geben, die Ergebnisse dieser Arbeit sollen hierzu einen Beitrag liefern. Im Rahmen der Vorversuche am Institut für Naturstofftechnik wurde beobachtet, dass aus PLA gefertigte Objekte im FDM-Prozess, je nach Programmierung des FDM-Druckers große Unterschiede in der Beschaffenheit und Verarbeitung aufwiesen.

Aus den für diese Arbeit hergestellten Rezepturen des Blend wurden FDM-Filamente und in Folge per FDM-Prozess, in einem Seriendruck Prüfkörper (FDM-Prüfkörper) für die Prüfungen der mechanischen und physikalischen Werkstoffeigenschaften (Werkstoffprüfungen) hergestellt. Als mechanische Werkstoffeigenschaften wurden die Biegespannung bei 3,5 % Biege-Streckdehnung (Biegespannung), der Biege-Elastizitäts-Modul (Biege E-Modul) sowie die Charpy-Schlagzähigkeit (Schlagzähigkeit) gemessen. Als physikalische Werkstoffeigenschaften wurden die Wasseraufnahme nach 7 Tagen und nach 28 Tagen, sowie im Zuge dessen, die Rohdichte gemessen.

Um Referenzwerte zu den bei FDM-Prüfkörpern gemessenen Werkstoffeigenschaften zu bekommen wurde pro Rezeptur die Hälfte des Blends über eine Spritzgussmaschine mittels Spritzguss-Verarbeitungsprozess (SPG-Prozess) zu Prüfkörpern verarbeitet und diese SPG-Prüfkörper den exakt gleichen Werkstoffprüfungen wie die FDM-Prüfkörper unterzogen. Fastermann (2014) schreibt, dass per FDM-Prozess gefertigte Objekte je nach Material "relativ stabil", jedoch bei geringerer Oberflächenqualität, weniger belastbar wie aus gleichem Material per SGP-Prozess gefertigte Objekte sind.

Die Rezepturen wurden darüber hinaus auf die Prozessfähigkeit im FDM und SPG-Prozess untersucht. Der Test der Prozessfähigkeit von Rezepturen nach Verarbeitung zu Prüfkörpern im SPG-Prozess erfolgte quantitativ durch Analyse der Abweichungen von gewünschten Maßen bei hergestellten SPG-Prüfköpern. Der Test der Prozessfähigkeit von Rezepturen nach Verarbeitung zu Prüfkörpern per FDM-Seriendruck erfolgte qualitativ nach Ausschuss-Analyse und quantitativ durch Analyse der Abweichungen von gewünschten Maßen bei hergestellten FDM-Prüfköpern. Um die Homogenität der Verarbeitung von Prüfkörpern zu untersuchen wurden die Bruchflächen an den Probekörpern qualitativ untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet um entsprechende elektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen zu erhalten. Generell ist bei den für die Versuche verarbeiteten Komponenten zu berücksichtigen, dass diese aus der Umgebungsluft Wasser aufnehmen können, welches vor der thermischen Verarbeitung durch Trocknung entfernt wurde, um dadurch eine optimale Prozessfähigkeit zu gewährleisten sowie Auswirkungen auf das Endprodukt zu minimieren.

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von FDM-Prüfkörpern und SPG-Prüfkörpern mit variierenden Anteilen der TPS-Komponente in 10 unterschiedlichen Rezepturen um diese auf Prozessfähigkeit und Werkstoffeigenschaften zu Prüfen. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sollen in Folge gegenübergestellt werden, um so Erkenntnisse über die Verarbeitung von TPS in einem FDM-Prozess zu erlangen.

Folgende Forschungsfragen werden gestellt;

- 1. Wie verhalten sich die resultierenden Parameter bei variierenden Komponenten-Anteilen in Rezepturen?
- 2. Unterscheidet sich die Prozessfähigkeit von Rezepturen im FDM-Prozess zur Prozessfähigkeit im SPG-Prozess?
- 3. Weisen per FDM-Prozess hergestellte Prüfkörper niedrigere Biegespannung, Biege E-Modul und Schlagzähigkeit auf als per SPG-Prozess hergestellte?
- 4. Weisen Rezepturen mit höherem TPS-Anteil eine höhere Wasseraufnahme auf als Rezepturen mit niedrigerem TPS-Anteil?

Zu den gestellten Forschungsfragen können folgende Nullhypothesen aufgestellt werden;

- I. Es können keine Änderungen der resultierenden Parameter bei variierenden Komponenten-Anteilen in Rezepturen festgestellt werden.
- II. Es können keine Unterschiede zwischen der Prozessfähigkeit von Rezepturen im FDM-Prozess und der Prozessfähigkeit im SPG-Prozess festgestellt werden.
- III. Per FDM-Prozess hergestellte Prüfkörper weisen keine niedrigeren Biegespannungen, Biege E-Module, Schlagzähigkeiten auf, als per SPG-Prozess hergestellte.
- IV. Rezepturen mit höherem TPS-Anteil weisen keine höhere Wasseraufnahme auf als Rezepturen mit niedrigerem TPS-Anteil.

## **2. MATERIAL UND METHODEN**

In diesem Kapitel angeführte Materialien und Methoden beschreiben sämtliche, relevanten Schritte der Versuchsanordnung und der statistischen Auswertung von gewonnen Daten.

### 2.1. Polymerkomponenten

Wie eingangs beschrieben besteht, der für diese Arbeit hergestellte Blend, aus den drei in Tabelle 1 dargestellten Komponenten mit darunter zugeordneten Zertifizierungen. Auszüge aus den Datenblättern der Hersteller zu erwähnten Eigenschaften und Zertifizierungen der Komponenten, finden sich unter Abbildung 25 bis Abbildung 28 im Annex.

Tabelle 1: Auszug aus Herstellerangaben der Komponenten, Quelle: Datenblätter der Hersteller

PLA	РВАТ	TPS
Ingeo™ 4043D	Ecoflex <sup>®</sup> F Blend C1200	Amitroplast 8940
Vinçotte OK biobased	DIN EN 13432, ASTM D 6400,	Vinçotte S654 OK compost (EN
certification, Industrial	GreenPla standard for	13432) und OK compost HOME
Composting nach ASTM D 6400 <sup>1</sup>	compostable and biodegradable	
und DIN EN13432 <sup>1</sup>	polymers	

Vor der Mischung der Komponenten in Rezepturen wurde eine Schneidmühle der Firma Wanner Technik GmbH, Type: C17.26sv mit 5 mm Siebeinsatz verwendet um eine einheitliche Korngröße unter den einzelnen Komponenten herzustellen.

### 2.2. Statistischer Versuchsplan und Datenauswertung

Die Zusammensetzungen der 10 Rezepturen des statistischen Mischungsplans wurden unter der Vorgabe von Maximal- und Minimal- Konzentrationen der einzelnen Komponenten unter Einbindung von statistischen Zentral- und Sternpunkten, durch das Softwarepaket Statgraphics Centurion, Version XVI (Statgraphics) der Firma Statpoint Technologies Inc., ermittelt. Die für den Entwurf des Versuchsplans notwendigen Unter- und Obergrenzen der drei Komponenten wurden in Vorversuchen experimentell auf Verarbeitbarkeit im FDM-Druck überprüft. Als Folge wurde, wie in Tabelle 2 aus Statgraphics dargestellt, Komponente A: PLA in Bereichen von 20 wt% und 70 wt%, Komponente B: PBAT zwischen 20 wt% und 50 wt% variiert. Die Komponente C: TPS wurde im Bereich zwischen 10 wt% und 50 wt% variiert.

Tabelle 2: Definition	der variierenden	experimentellen	Faktoren aus Statgraphics
		1	÷ 1

Name	Einheiten	Тур	Rolle	Unten	Oben
A: PLA	wt%	Mischung	Steuerbar	20,0	70,0
B: PBAT	wt%	Mischung	Steuerbar	20,0	50,0
C: TPS	wt%	Mischung	Steuerbar	10,0	50,0

In Tabelle 3 sind die prozentuellen Anteile sowie die absolut auf Gramm bezogenen Komponenten, der für den Versuch Aufbau durch Statgraphics ermittelten Mischungsverhältnisse der Rezepturen MC01 bis MC10 ersichtlich.

<sup>1</sup> in Teilen bis zu 2,0 mm Dicke

	Prozentuel	le Anteile pr	Einw	aage / 2	2000g	
Rezeptur	PLA	PBAT	TPS	PLA	PBAT	TPS
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[g]	[g]	[g]
MC01	70	20	10	1400	400	200
MC02	40	50	10	800	1000	200
MC03	20	50	30	400	1000	600
MC04	30	20	50	600	400	1000
MC05	20	30	50	400	600	1000
MC06	55	35	10	1100	700	200
MC07	50	20	30	1000	400	600
MC08	20	40	40	400	800	800
MC09	36	34	30	720	680	600
MC10	70	20	10	1400	400	200

Tabelle 3: Mischungsverhältnisse der Komponenten

Die drei Komponenten wurden jeweils mit Hilfe einer digitalen Waage der Firma Sartorius GmbH eingewogen und händisch, in Säcken vermengt. Aus den pro Rezeptur eingewogenen 2 kg wurde in weiterer Folge jeweils eine Hälfte des verbundenen Granulats für die Verarbeitung mittels Spritzguss und die andere Hälfte für die Verarbeitung als Filament und in Folge FDM-Druck verwendet.

Der statistische Versuchsplan für quantitative Werkstoffprüfungen wurde mittels Statgraphics unter den in Tabelle 4 angeführten Kriterien als mixed-model design Experiment mit 6 Zielgrößen und 3 experimentelle Faktoren festgelegt. Die Anzahl der Stichproben pro Versuch beträgt 1. Die Modellgleichungen zur Vorhersage der Zielgrößen sind in Pseudo-Komponenten ausgedrückt.

Tabelle 4: Auswahl des Versuchsplans aus Statgraphics

Typ der Faktoren	Plan Typ	Plan ist randomisiert
Mischung	Äußerste Eckpunkte	Ja

Die Datenauswertung und Darstellung der quantitativen Prüfergebnisse der Werkstoffprüfungen wurde unter Verwendung der Mittelwerte mittels Varianzanalyse (ANOVA) in Statgraphics durchgeführt. Die Varianzanalyse wurde gewählt um aus den Stichprobenwerten der Werkstoffprüfungen Schätzwerte für die Parameter einer Verteilung der gemessenen Zielgrößen zu erhalten (Birk et al., 2014). Die der Datenauswertung zu Grunde liegenden, über Ergebnisse der Werkstoffprüfung gewonnenen Mittelwerte aus Rohdaten finden sich unter Tabelle 42 im Annex.

Die Daten der quantitativen Werkstoffprüfungen wurden auf statistische Signifikanz geprüft. Das Signifikanzniveau (p-Wert) liefert, je nach erforderlicher Sicherheit ein normiertes Maß für die zulässige Irrtumswahrscheinlichkeit (Birk et al., 2014). Für die Werkstoffprüfungen wurde ein Signifikanzniveau von 5,0 % festgelegt, somit ist statistische Signifikanz bei einem p-Wert kleiner oder gleich 0,05 bei einem Konfidenzniveau von 95,0 % gegeben.

Die Daten der quantitativen Werkstoffprüfungen wurden auf statistisches Bestimmtheitsmaß (R<sup>2</sup>) geprüft. Das Bestimmtheitsmaß liefert ein normiertes Maß für die Güte der Anpassung der Regressionsfunktion an die Beobachtungswerte (Birk et al., 2014).

#### 2.3. Trocknen

Um den Wassergehalt der drei Komponenten zu Reduzieren wurden die im Versuchsablauf hergestellten Granulat-Mischungen der Komponenten vor der Verarbeitung in einem Umluft-Trockenschrank, der Firma Heraeus GmbH bei 60 °C für mindestens 24 Stunden aufbewahrt.

### 2.4. Feuchtemessung

Jede Rezeptur wurde jeweils nach dem Trocknen vor Compoundierung und vor Filament-Herstellung einer Messung des Wassergehaltes mittels gravimetrischem Verfahren durch ein Messgerät der Firma Mettler-Toledo GmbH, Type HS153 mit Standardmessprogramm bei 8 g Einwaage unterzogen. Als Abschaltkriterium für die Feuchtemessung ist für das Granulat im Standard Trocknungsprogramm ein konstanterer Wassergehalt von  $\pm 1$  mg über 50 Sekunden festgelegt.

### 2.5. Compoundierung

Für die Versuchsreihe wurde ein parallel-gegenläufiger Doppelschneckenextruder der Firma Dr. Collin GmbH, Typ ZK25 (Collin-Extruder) verwendet. Die Schnecken des Extruders haben einen Durchmesser von 25 mm, ein l/d-Verhältnis von 18, eine offene Entgasung und sind ca. in der Mitte der Verfahrenslänge mit Scherringen ausgestattet (IFA Konfiguration A1). Zur Zufuhr der Rezeptur in den Collin-Extruder, wurde eine volumetrische Dosiereinheit mit angeschlossener Digidrive K-Tron Steuerung der Firma Soder GmbH (vol. Dosierung) verwendet.

Nach jeder Dosierung wurde die Dosiereinheit mit einem Staubsauger gereinigt. Der erste Durchsatz einer jeden Rezeptur wurde verworfen um die Vermischung verschiedener Rezepturen zu verhindern bzw. zu minimieren. Sämtliche Rezepturen wurden mit einem Temperaturprofil über 4 beheizte Zonen, dargestellt in Tabelle 5, im Collin-Extruder verarbeitet.

Tabelle 5 Temperaturprofil Collin-Extruder Compoundierung

T-Z1	T-Z2	T-Z3	T-Z6
[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
130	150	150	145

Folgend in Tabelle 6 sind die nach Trocknung und vor der Verarbeitung gemessenen Feuchten und die für die Compoundierung im Collin-Extruder verwendeten Parameter je Rezeptur ersichtlich.

Deserture	Prozentuelle Anteile pro Rezeptur		Fouchto	val Designung	Cohnoolyondyohnobi		
Rezeptur	PLA	PBAT	TPS	reachte vol. Dosierung		Schneckenurenzahl	
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[%]	[U/min]	[U/min]	
MC01	70	20	10	0,08	1100	200	
MC02	40	50	10	0,11	1000	200	
MC03	20	50	30	0,17	1000	200	
MC04	30	20	50	0,33	800	180	
MC05	20	30	50	0,45	1000	200	
MC06	55	35	10	0,07	1070	200	
MC07	50	20	30	0,12	1000	200	
MC08	20	40	40	0,16	1000	200	
MC09	36	34	30	0,11	1000	200	
MC10	70	20	10	0,06	1000	200	

Tabelle 6: Collin-Extruder Parameter Compoundierung

Die Extrusionsstränge wurden zur Weiterverarbeitung mittels eines Schneid-Granulators der Firma Rieter Automatik, Type: Primo 100S zu Granulat, geschnitten.

### 2.6. Filament Herstellung

Aus 0,9 kg Granulat wurde pro Rezeptur unter Einsatz des Collin-Extruders FDM-Filament hergestellt, in Abbildung 1 ist der Collin-Extruder und weitere Anlagen in Betrieb, bei der Filament Herstellung zu sehen. Die Dosierung der Granulate erfolgte wie bei der Compoundierung über die volumetrische Dosierung. Nach jeder Mischung wurde die Dosiereinheit mit einem Staubsauger gereinigt.



Abbildung 1: Collin-Extruder

Für die Ausformung des Filaments wurde eine Strangdüse mit 4 mm Querschnitt verwendet. Die Einstellung des Filament-Durchmessers erfolgte über Variation der Förderbandgeschwindigkeit. Die Erzielung des Soll-Strangdurchmessers von 2,8 mm wurde mit einer elektronischen Messschraube überprüft. Sämtliche Rezepturen wurden mit einem Temperaturprofil über 4 beheizte Zonen, bereits dargestellt in Tabelle 5 im Collin-Extruder verarbeitet. Aus Tabelle 7 sind die nach Trocknung und vor der Verarbeitung gemessenen Feuchten und die für die Compoundierung im Collin-Extruder verwendeten Parameter je Rezeptur ersichtlich.

Desertur	Prozentuelle Anteile pro Rezeptur		Fouchto	val Designung	Cohnookondrohzahl		
Rezeptur	PLA	PBAT	TPS	Feuchte Vol. Dosierung		Schneckenurenzahl	
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[%]	[U/min]	[U/min]	
MC01	70	20	10	0,09	180	30	
MC02	40	50	10	0,10	160	30	
MC03	20	50	30	0,48	170	30	
MC04	30	20	50	0,29	210	33	
MC05	20	30	50	0,25	210	31	
MC06	55	35	10	0,10	170	30	
MC07	50	20	30	0,21	160	30	
MC08	20	40	40	0,26	150	30	
MC09	36	34	30	0,22	150	30	
MC10	70	20	10	0,02	210	30	

Tabelle 7: Collin-Extruder Parameter Filament Herstellung

## 2.7. FDM Druck

Die für die Versuche hergestellten Filamente wurden mit einem German RepRap X400 CE der Firma German RepRap GmbH (FDM-Drucker) mit installierter Firmware Version 3.2 verarbeitet. Am FDM-Drucker wurde dazu ein DD1 FDM-Extruder unter Einsatz einer 0,5 mm Düse montiert, mit welchem die Filamente verarbeitet wurden. Als Software zur Drucksteuerung wurde Simplify3D der Firma Simplify3D Inc. in Version 3.1.1 mit dem Softwaremodul FFF Slicer zur Generierung des Programmcodes (G-Code) verwendet. Die per FDM hergestellten Prüfkörper (FDM-Prüfkörper) ohne Kerbe mit 80 mm x 10 mm x 4 mm sind in der Skizze in Abbildung 2 dargestellt.



Abbildung 2: Skizze Prüfkörper

Um die Prüfkörper per FDM möglichst homogen herzustellen wurde eigens ein Seriendruck mit 20 identen Objekten programmiert, wobei der Druck eines Objekts unter gewählten FFF Einstellungen etwa 10 Minuten und somit ein Seriendruck von 20 Stück etwa 4 Stunden benötigte. Die Verarbeitung im FDM Seriendruck ist in Abbildung 3 dargestellt. Um eine möglichst konstante Verarbeitung zu erzielen wurde die Druckgeschwindigkeit reduziert, unter Standard Einstellungen wäre ein etwa doppelt so schneller FDM-Prozess möglich. Die Filamente wurden einheitlich mit 215 °C Extruder Temperatur und 0 °C Heizbetttemperatur verarbeitet.



Abbildung 3: FDM Seriendruck

Sämtliche in Simplify3D programmierten Parameter die einheitlich für den FDM-Prozess der Prüfkörper gewählt wurden, finden sich als G-Code unter Annex 7.1. Die Anpassungen sämtlicher Parameter sind ein Ergebnis der in Vorversuchen gewonnen Erfahrungswerte. Alle Prüfkörper wurden unter Einsatz des Haftvermittler Printa Fix Basic der Firma AprintaPro GmbH gedruckt um in Vorversuchen aufgetretene Probleme mit der Haftung der Objekte auf der Arbeitsfläche des 3D-Druckers auszuschließen.

### 2.8. Spritzguss

Pro Rezeptur wurden 0,9 kg der Granulate aus der Compoundierung über eine Spritzgussmaschine der Firma Battenfeld-Cincinnati Austria GmbH, Type: HM 60/210 (Spritzgussmaschine) in ein entsprechendes Spritzgusswerkzeug für Biegestäbe mit Abmessungen 80 mm x 10 mm x 4 mm und unter Abbildung 2 dargestellter Geometrie eingespritzt. Der Spritzguss wurde mit folgend in Tabelle 8 dargestellten Parametern durchgeführt, Zonen sind jeweils in Klammer angegeben. Der Dosierhub wurde pro Rezeptur auf jeweils 38 cm<sup>3</sup> eingestellt.

Temperaturen Zylinder (1, 2, 3, 4)	Werkzeugtemperatur	Einspritzgeschwindigkeit (1, 2)	Umschaltpu	ınkt
[°C]	[°C]	[cm <sup>3</sup> /s]	[cm <sup>3</sup> ]	
160, 160, 160, 150	20	35, 35		9
Nachdruck	Nachdruckzeit (9, 10)	Kühlzeit	Dossier Geschwindigkeit (1, 2)	Staudrücke (4, 5)
[bar]	[s]	[s]	[cm <sup>3</sup> /s]	[bar]
800, 800	15-18	20-25	200, 200	50, 50

Tabelle 8: Spritzguss Parameter

### 2.9. Werkstoffprüfung

Zur Feststellung der quantitativen Werkstoffeigenschaften: Biegespannung bei 3,5 % Biege-Streckdehnung, Biege E-Modul, Schlagzähigkeit, Wasseraufnahme und Rohdichte wurden die für die Versuchsreihe hergestellten Prüfkörper vier verschiedenen Werkstoffprüfungen unterzogen.

Die zur mechanischen und physikalischen Werkstoffprüfung der quantitativen Werkstoffeigenschaften angewandten Prüfungen, ISO-Normen, gemessene Einheiten, eingesetzte Prüfgeräte und die Anzahl der geprüften Proben pro Rezeptur und Prozess sind folgend in Tabelle 9 angeführt.

Prüfung	Norm	Einheit	Prüfgeräte	Probenanzahl in statistischer Auswertung
Biegespannung bei 3,5 % Biege-Streckdehnung	ISO 178	[MPa]	Universalprüfmaschine Cadis (Frank), Type 81816	6
Biege E-Modul	ISO 178	[MPa]	Universalprüfmaschine Cadis (Frank), Type 81816	6
Schlagzähigkeit	ISO 179/1eU	[kJ/m²]	Frank Pendelschlagwerk 53303 mit 7,5 J Schlagpendel	10
Wasseraufnahme (7 Tage, 28 Tage)	ISO 62	[g/cm³]	Dichtewaage, Mettler Toledo PG-S	5
Rohdichte	ISO 1183	[g/cm³]	Dichtewaage, Mettler Toledo PG-S	5

Tabelle 9: Werkstoffprüfungen

Für die mechanischen Werkstoffprüfungen der Biegespannung bei 3,5 % Biege-Streckdehnung, Biege E-Modul und Schlagzähigkeit wurden jeweils FDM und SPG-Prüfkörper mit einheitlicher Bemaßung verwendet. An den Prüfstäben wurde die Biegespannung [MPa] und der Biege E-Modul [MPa] analog zu DIN EN ISO 178 mittels einer Universalprüfmaschine der Firma Cadis GmbH (vormals Frank GmbH), Type 81816 mit Messgerät der Firma Zwick GmbH bei einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min gemessen, der Auflagerabstand betrug dabei 64 mm. Die Biegespannung der Prüfkörper wurde jeweils bei 3,5 % Biege-Streckdehnung<sup>2</sup> (Dehnung) gemessen um so eine einheitliche Betrachtung bei unterschiedlichen Spannungs-Dehnungs-Kurven beim Biegeversuch zu ermöglichen. Die Probenanzahl der statistischen Auswertung pro Rezeptur und Prozess wurde vom Autor, bei Messung der Biegespannung und des Biege E-Moduls, bedingt durch Ausschuss einheitlich von ursprünglich 10 auf 6 herabgesetzt um statistische Fehler bei ungleicher Größe der Grundgesamtheit zu vermeiden.

Die Schlagzähigkeit [kJ/m<sup>2</sup>] wurde analog zu ISO 179/1eU mittels eines Pendelschlagwerks 53303 der Firma Karl Frank GmbH unter Verwendung eines 7,5 J Hammers festgestellt.

Zusätzlich wurde bei Prüfung der Biegespannung, Biege E-Modul und der Schlagzähigkeit eine digitale Schublehre eingesetzt um die tatsächliche Dicke und Breite [mm] der einzelnen Prüfkörper zu ermitteln.

Für die physikalischen Werkstoffprüfungen der Rohdichte und Wasseraufnahme wurden die, durch die Schlagzähigkeitsprüfung halbierten Prüfkörper verwendet. Zur Bestimmung der Rohdichte [g/cm<sup>3</sup>] nach dem Auftriebsprinzip wird analog zu EN ISO 1183 die senkrecht nach oben gerichtete Auftriebskraft in einer Flüssigkeit nach dem archimedischen Prinzip gemessen. Die Bestimmung der Rohdichte wurde mit einer Dichtewaage der Firma Mettler-Toledo GmbH, Typ: PG-S durchgeführt. Für die statistische Auswertung wurde der Mittelwert von 5 Einzelprüfungen herangezogen.

Die Wasseraufnahme wurde analog zu ISO 62 bestimmt. Nach erfolgter Klimatisierung der Proben wurde zunächst das Ausgangsgewicht der einzelnen Prüfköper bestimmt und die Prüfkörper anschließend für insgesamt 28 Tage in einem Wasserbad gelagert, wobei nach 24 Stunden, 7 Tagen und 28 Tagen Prüfungen durchgeführt wurden. Bei der Prüfung der Wasseraufnahme nach 24 Stunden wurde ein methodischer Fehler bei Bedienung des Messgerätes verursacht, daher wurden die Daten aus 24 Stunden Wasseraufnahme in dieser Arbeit nicht weiterverwendet.

### 2.10.Prüfung der Prozessfähigkeit

Auf die gemittelte Abweichung [mm] von der gewünschten Bemaßung mit 80 mm x 10 mm x 4 mm der hergestellten Prüfkörper wurde im Rahmen der Datenauswertung eingegangen um so auf die Prozessfähigkeit einzelner Rezepturen im FDM und SPG-Prozess rückschließen zu können. Um zusätzliche Rückschlüsse auf die Prozessfähigkeit von Rezepturen im FDM-Prozess zu erhalten wurde der Ausschuss und erforderliche Zyklen pro Rezeptur beim Seriendruck über 20 Stück ausgewertet. Als Ausschuss wurde ein Prüfkörper gewertet, wenn er einer Werkstoffprüfung aufgrund seiner Verarbeitung augenscheinlich nicht Stand halten konnte.

Die Darstellung der Daten zu Abweichungen von der gewünschten Bemaßung, Ausschuss und den erforderlichen Zyklen wurde in Microsoft® Excel Version 16.9 (Excel) der Firma Microsoft Corp. durchgeführt. Diese Daten wurden nicht auf statische Signifikanz geprüft. Die, der Darstellung von Abweichungen der gewünschten Bemaßung zu Grunde liegenden Daten, finden sich unter Tabelle 40 im Annex. Die der Datenauswertung von Ausschuss und den erforderlichen Zyklen zu Grunde liegenden, über Protokolle des FDM-Prozess gewonnenen Rohdaten finden sich unter Tabelle 41 im Annex.

Um Rückschlüsse auf die Homogenität der Verarbeitung ziehen zu können wurde die Beschaffenheit der Oberfläche an Bruchflächen von Prüfkörpern einzelner Rezepturen anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen (REM Aufnahmen) qualitativ untersucht. Gewählt

<sup>2</sup> Verformungsfähiger Kunststoff ohne Spannungsmaximum und Bruch nach Erreichen der konventionellen Durchbiegung bei Biegeversuch an Kunststoffen nach DIN EN ISO 178

wurden drei Rezepturen, unter denen vermutlich ausreichende Unterschiede zwischen FDM und SPG-Prozess erkennbar sind. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen, wurden mit einem REM der Firma Hitachi Corp., Type: TM3030 SEM mit Software des Herstellers in Version 01-02-01 gemacht. Da die Prüfkörper nicht elektrisch leitfähig sind, ist es, wie Michler (1993) beschreibt, erforderlich bei angesetztem Vakuum eine dünne Metall Schicht an die zu untersuchende Oberfläche aufzubringen (Sputter-Verfahren). Vor Erstellung der Aufnahmen wurden daher die Bruchflächen mittels Jeol JFC-1200 Fine Coater (Sputter) wie in Merrett et al. (2002) beschrieben unter 29 Pa Vakuum mit 20 bis 30 nm Gold beschichtet. Bei den REM-Aufnahmen konnten bei einer 1000 bis 1800-fachen Auflösung und BSE COMPO Signal mit 15 kV (EDX Observation) gute Ergebnisse erzielt werden, weitere REM-Einstellungen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: REM Einstellungen

Format	JPG
Digital Zoom	No
Data Size	1280x1100
Image Enhance	0
DPI	176.70
Signal Name	BSE COMPO
Accelerating Voltage	15000 Volt
Magnification	1800, 1200, 1000
Working Distance	10200 μm
Observation Condition	EDX
Vacuum	Low
Color Mode	Grayscale

## **3.** ERGEBNISSE

In diesem Kapitel angeführte Ergebnisse basieren auf Messungen bzw. Daten welche anhand der in 2. Material und Methoden beschriebenen Unterpunkte durchgeführt bzw. gewonnen wurden. Anhand dieser Ergebnisse können Effekte unterschiedlicher Konzentrationen von PLA, PBAT und TPS, bei den im FDM und SPG-Prozess verarbeiteten Blends beobachtet werden.

### **3.1. Resultierende Parameter**

#### 3.1.1. Resultierende Parameter Compoundierung

In der folgenden Tabelle 11 sind, als relevant erachtete resultierende Parameter aus der Compoundierung ersichtlich. Die nach der Trocknung und vor der Verarbeitung bei allen Rezepturen gemessene Feuchte betrug durchgehend 0%. Der Massedruck [bar] kann Aufschluss über die Viskosität des verarbeiteten Materials und bei Verarbeitung entstehende Scherkräfte geben. Die Maschinenbelastung [A] kann Aufschluss über die Viskosität des verarbeiteten MC02 und MC03 wurden die niedrigsten Massedrücke gemessen. Bei den Rezepturen MC07, MC04 und MC05 wurden hingegen die höchsten Massedrücke gemessen.

Bei den Rezepturen MC03 und MC05 wurden die niedrigsten Maschinenbelastungen gemessen. Bei den Rezepturen MC04 und MC07 wurden hingegen die höchsten Maschinenbelastungen gemessen. Ausfällig scheint der mit TPS-Anteil positiv korrelierende Massedruck und die mit PLA-Anteil positiv korrelierende Maschinenbelastung.

Desentur	Prozentuel	le Anteile pr	o Rezeptur	Massadrusk	Massatamaaratur	Maashinanhalastung
Rezeptur	PLA	PBAT	TPS	wasseuruck	wassetemperatur	Maschinenbelastung
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[bar]	[°C]	[A]
MC01	70	20	10	44	151	12,8
MC02	40	50	10	29	151	12,0
MC03	20	50	30	34	138	9,4
MC04	30	20	50	50	140	17,8
MC05	20	30	50	50	140	10,7
MC06	55	35	10	35	149	13,0
MC07	50	20	30	55	151	16,9
MC08	20	40	40	42	146	12,3
MC09	36	34	30	44	146	13,2
MC10	70	20	10	47	147	14,8

Tabelle 11: Parameter Compoundierung

#### 3.1.2. Resultierende Parameter Spritzguss

Aus Tabelle 12 sind, als relevant erachtete resultierende Parameter aus der Spritzguss Verarbeitung ersichtlich. Der maximale Einspritzdruck [bar] kann Aufschluss über die Viskosität des verarbeiteten Materials geben. Bei den Rezepturen MC04 und MC05 wurden die höchsten maximalen Einspritzdrücke gemessen. Bei den Rezepturen MC02 und MC06 wurden die niedrigsten maximalen Einspritzdrücke gemessen. Auffällig scheint der mit TPS-Anteil positiv korrelierende maximale Einspritzdruck.

Desentur	Prozentuel	le Anteile pr	o Rezeptur	may Finanzitzdzuck	Deleter	Designatio
Rezeptur	PLA	PBAT	TPS	max. Einspritzuruck	Poister	Dosierzeit
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[bar]	[cm <sup>3</sup> ]	[s]
MC01	70	20	10	943	5,12	6,1
MC02	40	50	10	822	5,18	6,0
MC03	20	50	30	893	5,46	8,5
MC04	30	20	50	1137	5,52	6,3
MC05	20	30	50	1103	5,91	6,2
MC06	55	35	10	856	4,42	6,4
MC07	50	20	30	976	5,25	6,7
MC08	20	40	40	1000	5,70	7,6
MC09	36	34	30	926	5,28	7,1
MC10	70	20	10	916	4,62	6,4

Tabelle 12: Parameter Spritzguss

#### 3.2. Prozessfähigkeit

#### 3.2.1. Abweichungen von Bemaßung

Folgend wird im Rahmen der Datenauswertung in Abbildung 4 die gemittelte Abweichung [mm] von der gewünschten Breite der Prüfkörper mit 10 mm (Delta-b) dargestellt. Bei allen untersuchten Rezepturen wurden durchgehend höhere Delta-b im FDM-Prozess als im SPG-Prozess gemessen. Auffällig scheinen die relativ konvergenten Delta-b bei SPG-Prüfkörpern und zwischen Rezepturen divergierende Delta-b bei FDM-Prüfkörpern.



Delta-b Prüfkörper [mm]

Abbildung 4: Delta-b von Bemaßung Prüfkörper

Folgend wird im Rahmen der Datenauswertung in Abbildung 5 die gemittelte Abweichung [mm] von der gewünschten Höhe der Prüfkörper mit 4 mm (Delta-h) dargestellt. Bei allen untersuchten Rezepturen wurden durchgehend höhere Delta-h im SPG-Prozess als im FDM-Prozess gemessen, wobei im FDM-Prozess auch negative Delta-h gemessen wurden. Auffällig scheinen die relativ konvergenten Delta-h bei SPG-Prüfkörpern und zwischen Rezepturen divergierende Delta-h bei FDM-Prüfkörpern.



Abbildung 5: Delta-h von Bemaßung Prüfkörper

#### 3.2.2. Protokollierter Ausschuss und Zyklen

In Abbildung 6 wird der protokollierte Ausschuss und erforderliche Zyklen pro Rezeptur beim Seriendruck über 20 Stück im FDM-Prozess dargestellt. Auffällig scheint hier der hohe protokollierte Ausschuss bei MC01/FDM und MC06/FDM, erforderliche Zyklen erklären sich jeweils durch protokollierten Ausschuss.



Ausschuss, Zyklen bei FDM Seriendruck

Abbildung 6: Ausschuss und erforderliche Zyklen bei FDM-Seriendruck

#### 3.2.3. REM-Aufnahmen

Folgend in Tabelle 13, Tabelle 14 und Tabelle 15 werden jeweils zwei REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Prüfköpern, nach erfolgter Schlagzähigkeitsprüfung nebeneinander in unterschiedlicher Auflösung dargestellt. Untereinander finden sich zur Gegenüberstellung jeweils gleiche Rezepturen nach Verarbeitung im SPG und FDM-Prozess. Der jeweils rechts unten in den Aufnahmen angezeigte Maßstab ist 100 µm pro Einheit bei 1000-facher Auflösung und 50 µm pro Einheit bei 1200-facher und 1800-facher Auflösung. Auffällig scheint hier, dass die in REM-Aufnahmen von Bruchflächen erkennbaren Unterschiede zwischen FDM und SPG-Prozess gering und zwischen einzelnen Rezepturen relativ hoch sind.



Tabelle 13: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Prüfstäben MC01

Über die in Tabelle 13 mittels Pfeil markierten Zwischenräume, um offenbar schlecht eingebundenes Granulat aus dem Blend, können Rückschlüsse auf die Homogenität der Verarbeitung einer Rezeptur bei SPG und FDM-Prozess gezogen werden. Erkennbar ist hier die sichtbar schlechtere Verbindung von Granulat bei MC01/FDM.



Tabelle 14: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Prüfstäben MC03

Über die in Tabelle 14 mittels Pfeil markierten Zwischenräume um offenbar schlecht eingebundenes Granulat aus dem Blend können Rückschlüsse auf die Homogenität der Verarbeitung einer Rezeptur bei SPG und FDM-Prozess gezogen werden. Erkennbar ist hier, hingegen nur die etwas schlechtere Verbindung von Granulat bei MC03/FDM.



Tabelle 15: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Prüfstäben MC05

Über die in Tabelle 15 mittels Pfeil markierten Zwischenräume um offenbar schlecht eingebundenes Granulat aus dem Blend können Rückschlüsse auf die Homogenität der Verarbeitung einer Rezeptur bei SPG und FDM-Prozess gezogen werden. Es sind hier allerdings kaum Unterschiede in der Verbindung von Granulat zwischen MC05/SPG und MC05/FDM erkennbar.

### 3.3. Werkstoffprüfungen

#### 3.3.1. Biegespannung bei 3,5 % Dehnung

#### a. SPG-Prüfkörper

Die Ergebnisse der mixed-model design ANOVA von SPG-Prüfkörpern finden sich in Tabelle 16 und folgend in Abbildung 7 mit der geschätzten Wirkungsfläche grafisch dargestellt.

		Standard	t	
Parameter	Schätzwert	Fehler	Statistik	p-Wert
A:PLA	62,149100	0,47413		
B:PBAT	1,688540	2,64727		
C:TPS	23,072100	1,08480		
AB	-0,900821	5,74303	-0,156855	0,8830
AC	-15,046800	3,53194	-4,260210	0,0131
BC	22,470700	6,49204	3,461270	0,0258

Tabelle 16: SPG-Prüfkörper quadratische Modellanpassungs-Ergebnisse Biegespannung bei 3,5 % Dehnung



Abbildung 7: SPG-Prüfkörper ANOVA für Biegespannung bei 3,5 % Dehnung (EN ISO 178)

Das angewandte Modell ist in Tabelle 17 dargestellt. Da der p-Wert für dieses Modell kleiner 0,05 ist, existiert eine statistisch signifikante Beziehung zwischen Biegespannung bei 3,5 % Dehnung [MPa] und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %.

Tabelle 17: SPG-Prüfkörper ANOVA für Biegespannung bei 3,5 % Dehnung

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Quadratisches Modell	2528,95000	5	505,791000	1074,62	0,0000
Gesamtfehler	1,88269	4	0,470671		
Total (Korr.)	2530,84000	9			

Für das angewandte Modell wurden folgende Werte ermittelt:

 $R^2 = 99,92\%$ 

 $R^2$  (korrigiert für FG) = 99,83%

Standardfehler der Schätzung = 0,686055

Mittl. Absolutfehler = 0,417009

Die Werte der Komponenten werden in Pseudo-Komponenten spezifiziert. Die Gleichung des angepassten quadratischen Modells lautet:

Biegespannung bei 3,5 % Dehnung = 62,1491\*PLA + 1,68854\*PBAT + 23,0721\*TPS - 0,900821\*PLA\*PBAT - 15,0468\*PLA\*TPS + 22,4707\*PBAT\*TPS

#### b. FDM-Prüfkörper

Die Ergebnisse mixed-model design ANOVA von FDM-Prüfkörpern finden sich in Tabelle 18 und folgend in Abbildung 8 mit geschätzter Wirkungsfläche grafisch dargestellt.

Tabelle 18: SPG-Prüfkörper Linear Modellanpassungs-Ergebnisse Biegespannung bei 3,5 % Dehnung

		Standard
Parameter	Schätzwert	Fehler
A:PLA	48,2721	1,92079
B:PBAT	21,0948	3,68302
C:TPS	23,4665	2,57885



Abbildung 8: FDM-Prüfkörper ANOVA für Biegespannung bei 3,5 % Dehnung (EN ISO 178)

Das angewandte Modell ist in 18 dargestellt. Da der p-Wert für dieses Modell kleiner 0,05 ist, existiert eine statistisch signifikante Beziehung zwischen Biegespannung bei 3,5 % Dehnung [MPa] und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %.

Tabelle 19: FDM-Prüfkörper ANOVA für Biegespannung bei 3,5 % Dehnung

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Lineares Modell	901,5640	2	450,7820	42,57	0,0001
Gesamtfehler	74,1166	7	10,5881		
Total (Korr.)	975,6810	9			

Für das angewandte Modell wurden folgende Werte ermittelt:

R<sup>2</sup> = 92,4036 Prozent

R<sup>2</sup> (korrigiert für FG) = 90,2332 Prozent

Standardfehler der Schätzung = 3,25393

Mittl. Absolutfehler = 1,93665

Die Werte der Komponenten werden in Pseudo-Komponenten spezifiziert. Die Gleichung des angepassten linearen Modells lautet:

Biegespannung bei 3,5 % Dehnung = 48,2721\*PLA + 21,0948\*PBAT + 23,4665\*TPS

#### c. Gegenüberstellung SPG zu FDM-Prüfkörper

Aus der mixed-model design ANOVA von SPG und FDM-Prüfkörpern ist ersichtlich, dass die Biegespannung bei 3,5 % Dehnung in beiden Fällen mit steigendem PLA-Anteil signifikant zunimmt.

Aus dem Spuren-Diagramm für die Referenzpunkte: 1,5 20,0 40,0 40,0 im Faktorbereich -1 bis 1 in Abbildung 9, ist eine positive Korrelation von PLA und TPS-Anteil mit Biegespannung bei 3,5 % Dehnung sowie eine negative Korrelation von PBAT-Anteil mit Biegespannung bei 3,5 % Dehnung ersichtlich.



Abbildung 9: Spuren-Diagramm für Biegespannung bei 3,5 % Dehnung (EN ISO 178)

#### 3.3.2. Biege E-Modul

#### a. SPG-Prüfkörper

Die Ergebnisse der mixed-model design ANOVA von SPG-Prüfkörpern finden sich in Tabelle 20 und folgend in Abbildung 10 mit geschätzter Wirkungsfläche grafisch dargestellt.

		Standard	t	
Parameter	Schätzwert	Fehler	Statistik	p-Wert
A:PLA	2624,96000	17,5503		
B:PBAT	-7,88115	112,7320		
C:TPS	1516,42000	44,9016		
AB	-24,13110	252,8820	-0,0954244	0,9300
AC	984,73300	157,5970	6,2484400	0,0083
BC	315,50300	298,8470	1,0557300	0,3686
ABC	-3726,76000	1007,8100	-3,6978800	0,0343

Tabelle 20: SPG-Prüfkörper speziell-kubisch Modellanpassungs-Ergebnisse für Biege E-Modul



Abbildung 10: SPG-Prüfkörper ANOVA für Biege E-Modul (EN ISO 178)

Das angewandte Modell ist in Tabelle 21 dargestellt. Da der p-Wert für dieses Modell kleiner 0,05 ist, existiert eine statistisch signifikante Beziehung zwischen Biege E-Modul [MPa] und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %.

Tabelle 21: SPG-Prüfkörper ANOVA für Biege E-Modul (EN ISO 178)

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Speziell kubisches Modell	4,51993E6	6	753321,000	1212,57	0,0000
Gesamtfehler	1863,7700000	3	621,258		
Total (Korr.)	4,52179E6	9			

Für das angewandte Modell wurden folgende Werte ermittelt:

 $R^2 = 99,9588$  Prozent

R<sup>2</sup> (korrigiert für FG) = 99,8763 Prozent

Standardfehler der Schätzung = 24,9251

Mittl. Absolutfehler = 11,0951

Die Werte der Komponenten werden in Pseudo-Komponenten spezifiziert. Die Gleichung des angepassten speziell-kubischen Modells lautet:

Biege E-Modul = 2624,96\*PLA - 7,88115\*PBAT + 1516,42\*TPS - 24,1311\*PLA\*PBAT + 984,733\*PLA\*TPS + 315,503\*PBAT\*TPS - 3726,76\*PLA\*PBAT\*TPS

#### b. FDM-Prüfkörper

Die Ergebnisse der mixed-model design ANOVA von FDM-Prüfkörpern finden sich in Tabelle 23 und folgend in Abbildung 11 mit geschätzter Wirkungsfläche grafisch dargestellt.

Tabelle 22: FDM-Prüfkörper linear Modellanpassungs-Ergebnisse für Biege E-Modul

		Standard
Parameter	Schätzwert	Fehler
A:PLA	1915,370	65,9305
B:PBAT	451,162	126,4180
C:TPS	1404,820	88.5182



Abbildung 11: FDM- Prüfkörper ANOVA für Biege E-Modul (EN ISO 178)

Das angewandte Modell ist in Tabelle 23 dargestellt. Da der p-Wert für dieses Modell kleiner 0,05 ist, existiert eine statistisch signifikante Beziehung zwischen Biege E-Modul [MPa] und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %.

Tabelle 23: FDM-Prüfkörper ANOVA für Biege E-Modul (EN ISO 178)

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Lineares Modell	1,28479E6	2	642396,0	51,50	0,0001
Gesamtfehler	87322,8000000	7	12474,7		
Total (Korr.)	1,37211E6	9			

Für das angewandte Modell wurden folgende Werte ermittelt:

 $R^2 = 93,6359$  Prozent

R<sup>2</sup> (korrigiert für FG) = 91,8176 Prozent

Standardfehler der Schätzung = 111,69

Mittl. Absolutfehler = 74,0992

Die Werte der Komponenten werden in Pseudo-Komponenten spezifiziert. Die Gleichung des angepassten linearen Modells lautet:

Biege E-Modul = 1915,37\*PLA + 451,162\*PBAT + 1404,82\*TPS

#### c. Gegenüberstellung SPG zu FDM-Prüfkörper

Aus der mixed-model design ANOVA von SPG und FDM-Prüfkörpern ist ersichtlich, dass die Biege E-Module in beiden Fällen mit steigendem PLA-Anteil signifikant zunehmen

Aus dem Spuren-Diagramm für die Referenzpunkt: 1,5 20,0 40,0 40,0 im Faktorbereich -1 bis 1 in Abbildung 12, ist eine positive Korrelation von PLA- und TPS-Anteil mit Biege E-Modul sowie eine negative Korrelation von PBAT-Anteil mit Biege E-Modul ersichtlich.



Abbildung 12: Spuren-Diagramm für Biege E-Modul (EN ISO 178)

#### 3.3.3. Schlagzähigkeit

#### a. SPG-Prüfkörper

Die Ergebnisse der mixed-model design ANOVA von SPG-Prüfkörpern finden sich in Tabelle 24 und folgend in Abbildung 13 mit geschätzter Wirkungsfläche grafisch dargestellt.

		Standard	t	
Parameter	Schätzwert	Fehler	Statistik	p-Wert
A:PLA	0,580015	0,103626		
B:PBAT	3,639160	0,578589		
C:TPS	0,739060	0,237094		
AB	-1,669760	1,255200	-1,33028	0,2542
AC	-1,266960	0,771943	-1,64127	0,1761
BC	-5,308110	1,418910	-3,74099	0,0201

Tabelle 24: SPG-Prüfkörper Quadratisch Modellanpassungs-Ergebnisse für Schlagzähigkeit



Abbildung 13: SPG-Prüfkörper ANOVA für Schlagzähigkeit (ISO 179)

Das angewandte Modell ist in Tabelle 25 dargestellt. Da der p-Wert für dieses Modell kleiner 0,05 ist, existiert eine statistisch signifikante Beziehung zwischen Schlagzähigkeit [kJ/m<sup>2</sup>] und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %.

Tabelle 25: SPG-Prüfkörper ANOVA für Schlagzähigkeit (ISO 179)

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Quadratisches Modell	2,3381100	5	0,4676210	20,80	0,0058
Gesamtfehler	0,0899338	4	0,0224834		
Total (Korr.)	2,4280400	9			

Für das angewandte Modell wurden folgende Werte ermittelt:

 $R^{2} = 96,296$  Prozent

R<sup>2</sup> (korrigiert für FG) = 91,6661 Prozent

Standardfehler der Schätzung = 0,149945

Mittl. Absolutfehler = 0,0803966

Die Werte der Komponenten werden in Pseudo-Komponenten spezifiziert. Die Gleichung des angepassten quadratischen Modells lautet:

Schlagzähigkeit = 0,580015\*PLA + 3,63916\*PBAT + 0,73906\*TPS - 1,66976\*PLA\*PBAT - 1,26696\*PLA\*TPS - 5,30811\*PBAT\*TPS

#### b. FDM-Prüfkörper

Die Ergebnisse der mixed-model design ANOVA von FDM-Prüfkörpern finden sich in Tabelle 26 und folgend in Abbildung 14 mit geschätzter Wirkungsfläche grafisch dargestellt.

Tabelle 26: FDM-Prüfkörper Linear Modellanpassungs-Ergebnisse für Schlagzähigkeit

		Standard
Parameter	Schätzwert	Fehler
A:PLA	0,463846	0,148706
B:PBAT	2,045380	0,285136
C:TPS	0,377812	0,199652



Abbildung 14: FDM-Prüfkörper ANOVA für Schlagzähigkeit (ISO 179)

Das angewandte Modell ist in Tabelle 27 dargestellt. Da der p-Wert für dieses Modell kleiner 0,05 ist, existiert eine statistisch signifikante Beziehung zwischen Schlagzähigkeit [kJ/m<sup>2</sup>] und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %.

Tabelle 27: FDM-Prüfkörper ANOVA für Schlagzähigkeit (ISO 179)

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Lineares Modell	1,328260	2	0,6641290	10,47	0,0079
Gesamtfehler	0,444232	7	0,0634617		
Total (Korr.)	1,772490	9			

Für das angewandte Modell wurden folgende Werte ermittelt:

 $R^2 = 74,9374$  Prozent

 $R^2$  (korrigiert für FG) = 67,7767 Prozent

Standardfehler der Schätzung = 0,251916

Mittl. Absolutfehler = 0,165408

Die Werte der Komponenten werden in Pseudo-Komponenten spezifiziert. Die Gleichung des angepassten linearen Modells lautet:

Schlagzähigkeit = 0,463846\*PLA + 2,04538\*PBAT + 0,377812\*TPS

#### c. Gegenüberstellung SPG zu FDM-Prüfkörper

Aus der mixed-model design ANOVA von SPG und FDM-Prüfkörpern ist ersichtlich, dass die Schlagzähigkeit in beiden Fällen mit steigendem PBAT-Anteil signifikant zunimmt.

Aus dem Spuren-Diagramm für die Referenzpunkt: 1,5 20,0 40,0 40,0 im Faktorbereich -1 bis 1 in Abbildung 15, ist eine positive Korrelation von PBAT-Anteil mit Schlagzähigkeit sowie eine negative Korrelation von PLA und TPS-Anteil mit Schlagzähigkeit ersichtlich.



Abbildung 15: Spuren-Diagramm für Schlagzähigkeit (ISO 179)

#### 3.3.4. Wasseraufnahme 7 Tage

#### a. SPG-Prüfkörper

Die Ergebnisse der mixed-model design ANOVA von SPG-Prüfkörpern finden sich in Tabelle 28 und folgend in Abbildung 16 mit geschätzter Wirkungsfläche grafisch dargestellt.

Tabelle 28: SPG-Prüfkörper Linear Modellanpassungs-Ergebnisse für Wasseraufnahme 7d

		Standard
Parameter	Schätzwert	Fehler
A:PLA	2,50703	1,23554
B:PBAT	1,27954	2,36909
C:TPS	17,36320	1,65883



Abbildung 16: SPG-Prüfkörper ANOVA für Wasseraufnahme 7 d (ISO 62)

Das angewandte Modell ist in Tabelle 29 dargestellt. Da der p-Wert für dieses Modell kleiner 0,05 ist, existiert eine statistisch signifikante Beziehung zwischen Wasseraufnahme [%] und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %.

Tabelle 29: SPG-Prüfkörper ANOVA für Wasseraufnahme 7 d (ISO 62)

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Lineares Modell	215,6340	2	107,81700	24,61	0,0007
Gesamtfehler	30,6668	7	4,38098		
Total (Korr.)	246,3010	9			

Für das angewandte Modell wurden folgende Werte ermittelt:

 $R^{2} = 87,549$  Prozent

R<sup>2</sup> (korrigiert für FG) = 83,9916 Prozent

Standardfehler der Schätzung = 2,09308

Mittl. Absolutfehler = 1,46303

Die Werte der Komponenten werden in Pseudo-Komponenten spezifiziert. Die Gleichung des angepassten linearen Modells lautet:

Wasseraufnahme 7d = 2,50703\*PLA + 1,27954\*PBAT + 17,3632\*TPS

#### b. FDM-Prüfkörper

Die Ergebnisse der mixed-model design ANOVA von FDM-Prüfkörpern finden sich in Tabelle 30 und folgend in Abbildung 17 mit geschätzter Wirkungsfläche grafisch dargestellt.

Tabelle 30: FDM-Prüfkörper Linear Modellanpassungs-Ergebnisse für Wasseraufnahme 7d

		Standard
Parameter	Schätzwert	Fehler
A:PLA	13,581500	1,33111
B:PBAT	0,343186	2,55234
C:TPS	16,867400	1,78715



Abbildung 17: FDM-Prüfkörper ANOVA für Wasseraufnahme 7 d (ISO 62)

Das angewandte Modell ist in Tabelle 31 dargestellt. Da der p-Wert für dieses Modell kleiner 0,05 ist, existiert eine statistisch signifikante Beziehung zwischen Wasseraufnahme [%] und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %.

Tabelle 31: FDM-Prüfkörper ANOVA für Wasseraufnahme 7 d (ISO 62)

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Lineares Modell	106,8600	2	53,43000	10,51	0,0078
Gesamtfehler	35,5945	7	5,08493		
Total (Korr.)	142,4550	9			

Für das angewandte Modell wurden folgende Werte ermittelt:

 $R^2 = 75,0134$  Prozent

 $R^2$  (korrigiert für FG) = 67,8744 Prozent

Standardfehler der Schätzung = 2,25498

Mittl. Absolutfehler = 1,5724

Die Werte der Komponenten werden in Pseudo-Komponenten spezifiziert. Die Gleichung des angepassten linearen Modells lautet:

Wasseraufnahme 7d = 13,5815\*PLA + 0,343186\*PBAT + 16,8674\*TPS

#### c. Gegenüberstellung SPG zu FDM-Prüfkörper

Aus der mixed-model design ANOVA von SPG und FDM-Prüfkörpern ist ersichtlich, dass die Wasseraufnahme nach 7 Tagen in beiden Fällen mit steigendem TPS-Anteil signifikant zunimmt.

Aus dem Spuren-Diagramm für die Referenzpunkt: 1,5 20,0 40,0 40,0 im Faktorbereich -1 bis 1 in Abbildung 18, ist eine positive Korrelation von TPS-Anteil mit der Wasseraufnahme nach 7 Tagen sowie eine negative Korrelation von PLA- und PBAT-Anteil mit Wasseraufnahme nach 7 Tagen ersichtlich.



Abbildung 18: Spuren-Diagramm für Wasseraufnahme 7 d (ISO 62)

#### 3.3.5. Wasseraufnahme 28 Tage

#### a. SPG-Prüfkörper

Die Ergebnisse der mixed-model design ANOVA von SPG-Prüfkörpern finden sich in Tabelle 32 und folgend in Abbildung 19 mit geschätzter Wirkungsfläche grafisch dargestellt.

Tabelle 32: SPG-Prüfkörper Linear Modellanpassungs-Ergebnisse für Wasseraufnahme 28d

		Standard
Parameter	Schätzwert	Fehler
A:PLA	3,26681	0,467806
B:PBAT	5,67775	0,896994
C:TPS	19,78560	0,628075



Abbildung 19: SPG-Prüfkörper ANOVA für Wasseraufnahme 28 d (ISO 62)

Das angewandte Modell ist in Tabelle 33 dargestellt. Da der p-Wert für dieses Modell kleiner 0,05 ist, existiert eine statistisch signifikante Beziehung zwischen Wasseraufnahme [%] und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %.

Tabelle 33: SPG-Prüfkörper ANOVA für Wasseraufnahme 7 d (ISO 62)

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Lineares Modell	261,52500	2	130,762000	208,21	0,0000
Gesamtfehler	4,39629	7	0,628041		
Total (Korr.)	265,92100	9			

Für das angewandte Modell wurden folgende Werte ermittelt:

 $R^2 = 98,3468$  Prozent

R<sup>2</sup> (korrigiert für FG) = 97,8744 Prozent

Standardfehler der Schätzung = 0,792491

Mittl. Absolutfehler = 0,514275

Die Werte der Komponenten werden in Pseudo-Komponenten spezifiziert. Die Gleichung des angepassten linearen Modells lautet:

Wasseraufnahme 28d = 3,26681\*PLA + 5,67775\*PBAT + 19,7856\*TPS

#### b. FDM-Prüfkörper

Die Ergebnisse der mixed-model design ANOVA von FDM-Prüfkörpern finden sich in Tabelle 34 und folgend in Abbildung 20 mit geschätzter Wirkungsfläche grafisch dargestellt.

Tabelle 34: FDM-Prüfkörper Linear Modellanpassungs-Ergebnisse für Wasseraufnahme 28d

		Standard
Parameter	Schätzwert	Fehler
A:PLA	17,50990	1,70365
B:PBAT	6,65379	3,26665
C:TPS	20,14770	2,28731



Abbildung 20: FDM-Prüfkörper ANOVA für Wasseraufnahme 28 d (ISO 62)

Das angewandte Modell ist in Tabelle 35 dargestellt. Da der p-Wert für dieses Modell größer 0,05 ist, gibt es keine statistisch signifikante Beziehung zwischen Wasseraufnahme [%] und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %.

Tabelle 35: FDM-Prüfkörper ANOVA für Wasseraufnahme 7 d (ISO 62)

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Lineares Modell	71,4992	2	35,74960	4,29	0,0607
Gesamtfehler	58,3060	7	8,32944		
Total (Korr.)	129,805	9			

Für das angewandte Modell wurden folgende Werte ermittelt:

 $R^2 = 55,0819$  Prozent

R<sup>2</sup> (korrigiert für FG) = 42,2481 Prozent

Standardfehler der Schätzung = 2,88608

Mittl. Absolutfehler = 2,0301

Die Werte der Komponenten werden in Pseudo-Komponenten spezifiziert. Die Gleichung des angepassten linearen Modells lautet:

Wasseraufnahme 28d = 17,5099\*PLA + 6,65379\*PBAT + 20,1477\*TPS

#### c. Gegenüberstellung SPG zu FDM-Prüfkörper

Aus der mixed-model design ANOVA von SPG und FDM-Prüfkörpern ist ersichtlich, dass die Wasseraufnahme nach 28 Tagen beim SPG-Prozess mit steigendem TPS-Anteil signifikant zunimmt und beim FDM-Prozess mit steigendem PLA und TPS-Anteil zunimmt, dies jedoch nicht signifikant.

Aus dem Spuren-Diagramm für die Referenzpunkt: 1,5 20,0 40,0 40,0 im Faktorbereich -1 bis 1 in Abbildung 21, ist eine positive Korrelation von TPS-Anteil mit der Wasseraufnahme nach 28 Tagen sowie eine negative Korrelation von PLA und PBAT-Anteil mit Wasseraufnahme nach 28 Tagen ersichtlich.



Abbildung 21: Spuren-Diagramm für Wasseraufnahme 28 d (ISO 62)

#### 3.3.6. Rohdichte

#### a. SPG-Prüfkörper

Die Ergebnisse der mixed-model design ANOVA von SPG-Prüfkörpern finden sich in Tabelle 36 und folgend in Abbildung 22 mit geschätzter Wirkungsfläche grafisch dargestellt.

Tabelle 36: SPG-Prüfkörper Linear Modellanpassungs-Ergebnisse für Rohdichte

		Standard
Parameter	Schätzwert	Fehler
A:PLA	1,26532	0,00245461
B:PBAT	1,24987	0,00470659
C:TPS	1,35755	0,00329555



Abbildung 22: SPG-Prüfkörper ANOVA für Rohdichte (ISO 1183A)

Das angewandte Modell ist in Tabelle 37 dargestellt. Da der p-Wert für dieses Modell kleiner 0,05 ist, existiert eine statistisch signifikante Beziehung zwischen Rohdichte [g/cm<sup>3</sup>] und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %.

Tabelle 37: SPG-Prüfkörper ANOVA für Rohdichte (ISO 1183A)

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Lineares Modell	0,008488960	2	0,00424448	245,47	0,0000
Gesamtfehler	0,000121037	7	0,00001729		
Total (Korr.)	0,008610000	9			

Für das angewandte Modell wurden folgende Werte ermittelt:

 $R^2 = 98,5942$  Prozent

R<sup>2</sup> (korrigiert für FG) = 98,1926 Prozent

Standardfehler der Schätzung = 0,00415825

Mittl. Absolutfehler = 0,0031259

Die Werte der Komponenten werden in Pseudo-Komponenten spezifiziert. Die Gleichung des angepassten linearen Modells lautet:

Rohdichte = 1,26532\*PLA + 1,24987\*PBAT + 1,35755\*TPS

#### b. FDM-Prüfkörper

Die Ergebnisse der mixed-model design ANOVA von FDM-Prüfkörpern finden sich in Tabelle 38 und folgend in Abbildung 23 mit geschätzter Wirkungsfläche grafisch dargestellt.

		Standard	t	
Parameter	Schätzwert	Fehler	Statistik	p-Wert
A:PLA	1,043910	0,0170396		
B:PBAT	1,638730	0,1094510		
C:TPS	1,479350	0,0435949		
AB	-0,761924	0,2455230	-3,10327	0,0532
AC	-0,806529	0,153010	-5,27108	0,0133
BC	-1,117450	0,290150	-3,85128	0,0309
ABC	3,404610	0,978479	3,47949	0,0401

Tabelle 38: FDM-Prüfkörper Speziell kubisch Modellanpassungs-Ergebnisse für Rohdichte



Abbildung 23: FDM-Prüfkörper ANOVA für Rohdichte (ISO 1183A)

Das angewandte Modell ist in Tabelle 39 dargestellt. Da der p-Wert für dieses Modell kleiner 0,05 ist, existiert eine statistisch signifikante Beziehung zwischen Rohdichte  $[g/cm^3]$  und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %.

Tabelle 39: FDM-Prüfkörper ANOVA für Rohdichte (ISO 1183A)

Ursache	Quadratsummen	FG	Mittl.Quadr.	F-Quotient	p-Wert
Speziell kubisches Modell	0,13260300	6	0,022100500	37,74	0,0064
Gesamtfehler	0,00175687	3	0,000585624		
Total (Korr.)	0,13436000	9			

Für das angewandte Modell wurden folgende Werte ermittelt:

 $R^2 = 98,6924$  Prozent

 $R^2$  (korrigiert für FG) = 96,0772 Prozent

Standardfehler der Schätzung = 0,0241997

Mittl. Absolutfehler = 0,0100024

Die Werte der Komponenten werden in Pseudo-Komponenten spezifiziert. Die Gleichung des angepassten speziell-kubischen Modells lautet:

Rohdichte = 1,04391\*PLA + 1,63873\*PBAT + 1,47935\*TPS - 0,761924\*PLA\*PBAT - 0,806529\*PLA\*TPS - 1,11745\*PBAT\*TPS + 3,40461\*PLA\*PBAT\*TPS

#### c. Gegenüberstellung SPG zu FDM-Prüfkörper

Aus der mixed-model design ANOVA von SPG und FDM-Prüfkörpern ist ersichtlich, dass die Rohdichte bei SPG-Prozess mit steigendem TPS-Anteil signifikant zunimmt und bei FDM-Prozess mit steigendem PBAT und TPS-Anteil signifikant zunimmt.

Aus dem Spuren-Diagramm für die Referenzpunkt: 1,5 20,0 40,0 40,0 im Faktorbereich -1 bis 1 in Abbildung 24, ist eine negative Korrelation von PLA-Anteil mit der Rohdichte ersichtlich.



Abbildung 24: Spuren-Diagramm für Rohdichte (ISO 1183A)

## 4. DISKUSSION

Wie bereits beschrieben, wurden in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen verschiedene Rezepturen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen verwendet. Das Ziel war es, aus dem Verhalten des Materials Rückschlüsse auf die Mischungsverhältnisse der Komponenten bei und nach Verarbeitung per FDM und SPG-Prozess ziehen zu können. Dies konnte durch die quantitative Analyse von resultierenden Parametern, die qualitative und quantitative Analyse der Prozessfähigkeit und durch die statistische Auswertung der Daten aus Werkstoffprüfungen erreicht werden.

Bezugnehmend auf die, in der Einleitung formulierte 1. Forschungsfrage, wie sich resultierende Parameter bei variierenden Komponenten-Anteilen in Rezepturen verhalten, konnte anhand der Ergebnisse in 3.1 festgestellt werden, dass TPS-Anteil mit dem Massedruck [bar] bei der Compoundierung bzw. mit maximalem Einspritzdruck [bar] beim SPG-Prozess positiv korrelierte. Die Maschinenbelastung [A] bei der Compoundierung korrelierte positiv mit PLA-Anteil. Die Nullhypothese I konnte somit verworfen werden.

Bezugnehmend auf die 2. Forschungsfrage, ob sich die Prozessfähigkeit von Rezepturen im FDM-Prozess zur Prozessfähigkeit im SPG-Prozess unterscheidet, konnte anhand der Ergebnisse in 3.2 beobachtet werden, dass die hergestellten Rezepturen im SPG-Prozess bessere Prozessfähigkeit als im FDM-Prozess aufwiesen. Die Nullhypothese II konnte verworfen werden.

Die formulierte 3. Forschungsfrage, ob die per FDM-Prozess hergestellten Prüfkörper niedrigere Biegespannungen [MPa], Biege E-Module [MPa] und Schlagzähigkeiten [kJ/m<sup>2</sup>] aufweisen als die per SPG-Prozess hergestellten, konnte anhand der Ergebnisse in 3.3.1, 3.3.2 und 3.3.3 positiv bestätigt werden. Dies dürfte vermutlich an den höheren Verarbeitungsdrücken und der generell höheren Homogenität der Verarbeitung beim SPG-Prozess liegen. Wie in Fastermann (2014) beschrieben sind per FDM-Prozess gefertigte Objekte je nach Material "relativ stabil", jedoch bei geringerer Oberflächenqualität, weniger belastbar wie aus gleichem Material per SGP-Prozess gefertigte Objekte. Dies konnte durch die, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Werkstoffprüfungen bestätigt werden, wobei bei einigen Rezepturen nur geringe Unterschiede zwischen FDM und SPG-Prüfkörpern festgestellt wurden. Die Nullhypothese III konnte verworfen werden.

Zur formulierten 4. Forschungsfrage, ob Rezepturen mit höherem TPS-Anteil eine höhere Wasseraufnahme [%] aufweisen, konnte anhand der Ergebnisse in 3.3.4 und 3.3.5 eine positive Korrelation von TPS-Anteil und Wasseraufnahme nach 7 Tagen respektive 28 Tagen festgestellt werden. Bei der Wasseraufnahme nach 28 Tagen gibt es jedoch keine statistisch signifikante Beziehung zwischen Wasseraufnahme und den Komponenten bei einem Konfidenzniveau von 95,0 %. Die Nullhypothese IV konnte verworfen werden.

Als relevanteste einzelne Einflussgröße auf die Prozessfähigkeit und gemessene Werkstoffeigenschaften darf, aus Sicht des Autors bei FDM-Prozess und SPG-Prozess der TPS-Anteil einer Rezeptur im Blend betrachtet werden. Interessant scheint in diesem Zusammenhang, dass die Rezeptur MC05 mit einem TPS-Anteil an der gewählten Obergrenze von 50 wt% unter Einbeziehung der Ergebnisse aus 3.2 und 3.3 bessere Prozessfähigkeit und Werkstoffeigenschaften aufweist als verglichene Rezepturen mit geringerem TPS-Anteil. Zusätzlich zeigen die unter 3.3.1, 3.3.2 und 3.3.3 angeführten Ergebnisse der mechanischen Werkstoffprüfungen einen direkten Zusammenhang vom Verhältnis PLA/PBAT im Blend zu Festigkeiten (Biegespannung, Biege E-Modul, Schlagzähigkeit) einer Rezeptur.

#### 4.1. Resultierende Parameter

Der, wie in 3.1.1 angeführt, mit TPS-Anteil einzelner Rezepturen positiv korrelierende Massedruck [bar] bei der Compoundierung ist vermutlich auch, wie von Liu et al. (2009) beschrieben auf generell komplexes Verhalten der Rheologie und hohe Viskosität der TPS zurückzuführen. Die, wie ebenfalls in 3.1.1 angeführt, mit PLA-Anteil einzelner Rezepturen positiv korrelierende Maschinenbelastung [A] bei der Compoundierung ist vermutlich, wie in Murariu et al. (2008) beschrieben auf die hohe Sprödigkeit von PLA zurückzuführen. Der, wie in 3.1.2 angeführt, mit TPS-Anteil einzelner Rezepturen positiv korrelierende maximale Einspritzdruck [bar] im SPG-Prozess ist vermutlich wieder, wie von Liu et al. (2009) beschrieben auf generell komplexes Verhalten der Rheologie und hohe Viskosität der TPS zurückzuführen.

### 4.2. Prozessfähigkeit

Vor der Beurteilung von Prozessfähigkeit einzelner Rezepturen ist anzumerken, dass bei generellen Unterschieden der Verfahrensweisen im SPG-Prozess bessere Prozessfähigkeit als im FDM-Prozess beobachtet und gemessen wurde. Woraus der Autor die Annahme trifft, dass untersuchtes Material in der Verarbeitung aufgrund generell höherer Homogenität der Verarbeitung im SPG-Prozess bessere Prozessfähigkeit aufweist.

Diese Annahme bestätigt sich bei den gemittelten Abweichungen [mm] von Breite und Höhe wie unter 3.2.1 in Abbildung 4 und Abbildung 5 dargestellt. Delta-b und Delta-h fallen bei SPG-Prüfkörpern konvergent und bei FDM-Prüfkörpern divergent aus, woraus auf höhere Homogenität der Verarbeitung und in Folge Prozessfähigkeit im SPG-Prozess geschlossen wird. Zu beachten gilt auch, dass unter Umständen gemessene Abweichungen von gewünschter Breite und Höhe auch durch die Rezepturzusammensetzung bzw. den jeweiligen Polymeranteil beeinflusst werden, da die verwendeten Polymere eventuell voneinander unterschiedliche thermische Schwindungen besitzen. Weiters außer Acht gelassen wurde, dass erste Layer in einem FDM-Prozess, prozessbedingt etwas breiter ausfallen als darauffolgende.

Aus dem, unter 3.2.2 protokollierten Ausschuss bei Herstellung der FDM-Prüfköper, in Abbildung 6 dargestellt ist ersichtlich, dass MC01/FDM und MC06/FDM hohen Ausschuss aufweisen, woraus auf schlechtere Prozessfähigkeit in Relation zu übrigen Rezepturen geschlossen wird. Bei Fertigung im FDM-Prozess wurde beobachtet, dass innerhalb einer Rezeptur einzelne Prüfkörper ohne Unterbrechung, konstant gedruckt werden konnten, während beim folgenden Prüfkörpern Probleme bei der Extrusion zu beobachten waren, welche beim, in der Serie darauffolgenden Prüfkörper, wieder ausblieben. In Liu et al. (2009) wird das komplexe Verhalten von TPS bei Extrusion beschrieben. Vermutlich lässt sich beobachtetes Phänomen auf eine durch Inhomogenität der Komponenten im Blend hervorgerufene Konzentration von TPS im Filament in Folge eine Expansion in der FDM-Extruder Düse begünstigt. Die Homogenität des Filaments wird wesentlich von der Homogenität der Rezeptur aus dem das Filament hergestellt wird beeinflusst.

Die Homogenität einer Rezeptur wird wiederrum durch die Herstellung im Collin-Extruder beeinflusst. Wie Strobel & Wiedmann (1990) erwähnen, wird die Produktqualität von TPS durch mechanische Scherkräfte sowie vom Temperaturverlauf im Extruder und dem Wassergehalt bei der Verarbeitung beeinflusst. Gleiches Verhalten wird vom Autor auch für die drei Komponenten des Blends bei der Compoundierung im Collin-Extruder vermutet.

Somit wird angenommen, dass die Produktqualität bzw. die Homogenität der Verarbeitung einer Rezeptur durch Scherkräfte bei der Compoundierung im Collin-Extruder beeinflusst wurden. Mechanische Scherkräfte lassen sich wie in Strobel & Wiedmann (1990) erwähnt aus

Massedruck [bar] ablesen. Die unter 3.1.1 angeführten resultierenden Parameter bei der Compoundierung in Tabelle 6 weisen Unterschiede im Massedruck [bar] auf, woraus sich die, auf Homogenität der Verarbeitung auswirkenden mechanischen Scherkräfte ableiten lassen.

Die Homogenität der Verarbeitung einer Rezeptur lässt sich an den Unterschieden in Homogenität der Oberfläche und der Verbindung von Granulat in den REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Prüfkörper in 0 erkennen. Dabei fallen die erkennbaren Unterschiede zwischen FDM und SPG-Prozess geringer aus, als die erkennbaren Unterschiede zwischen einzelnen Rezepturen. Daraus kann schließlich auf eine positive Korrelation von Scherkräften und Produktqualität bei einzelnen Rezepturen im FDM und im SPG-Prozess geschlossen werden. Aus den REM-Aufnahmen der Bruchflächen unter 0 der per SPG-Prozess verarbeiteten Rezepturen lässt sich erkennen, dass diese eine homogenere Struktur aufweisen und die Verbindung von Granulat bei den per SPG-Prozess hergestellten Prüfkörpern höher ist. Besonders auffällig ist dies zwischen MC01/SPG und MC01/FDM zu erkennen. Wichtig zu erwähnen ist an dieser Stelle, dass es sich bei REM-Aufnahmen der Bruchflächen jeweils lediglich um eine stichprobenartige Beobachtung handelt und daher nicht direkt auf Verhalten bei anderen Bruchflächen der gleichen Rezeptur geschlossen werden kann. Bei Trocknung und Beschichtung von Proben mittels Sputter-Verfahren kann es, wie von Merrett et al. (2002) beschrieben, zu relevanten Veränderungen und Rissen an der Oberfläche von Polymeren kommen.

### 4.3. Werkstoffprüfungen

Als mechanische Eigenschaften wurden die Biegespannung bei 3,5 % Dehnung, der Biege E-Modul sowie die Charpy-Schlagzähigkeit (Schlagzähigkeit) gemessen.

Zur Bestimmung der Biegeeigenschaften wird, wie in Klein & Krieg (1997) beschrieben "ein Probekörper (wie ein Träger auf zwei Stützen) in der Mitte durch eine festgelegte, gleichbleibende Geschwindigkeit der Druckfinne relativ zu den Auflagern Stoß frei beansprucht" und in Prüfkörper-Mitte gemessen. Die Biegespannung bei 3,5 % Dehnung und der E-Modul sind umso höher, je steifer ein Werkstoff ist. In 3.3.1 dargestellte Biegespannungen bei 3,5 % Dehnung sowie unter 3.3.2 dargestellte Biege E-Module zeigen, dass der PLA-Anteil die untersuchte Biegespannung bei 3,5 % Dehnung und Biege E-Modul vermutlich wie von Kanzawa & Tokumitsu (2011) beschrieben, durch die Compoundierung mit PBAT reduziert wurden. Dies erklärt die gemessene negative Korrelation von PBAT-Anteil und gemessenen Biegeeigenschaften. Auffällig ist die höhere Biegespannung, bei 3,5 % Dehnung und höherer Biege E-Modul bei im SPG-Prozess hergestellten Prüfkörpern in Relation zu im FDM-Prozess hergestellten Prüfkörpern. Diese Ergebnisse können vermutlich auf höhere Homogenität, hervorgerufen durch höhere Drücke bei der Verarbeitung im SPG-Prozess zurückgeführt werden.

Zur Messung der Charpy-Schlagzähigkeit wird, wie in Klein & Krieg (1997) beschrieben ein Prüfkörper "als waagrechter Balken gelagert, und durch einen einzelnen Schlag eines Pendels gebrochen, wobei die Aufschlaglinie in der Mitte zwischen den beiden Probekörper-Wiederlagern liegt". Die Charpy-Schlagzähigkeit bezeichnet daher die Fähigkeit eines Werkstoffes, eine Stoßenergie oder Schlagenergie abzufangen, ohne zu brechen. Wie im Handbook of biodegradable polymers von Bastioli (2005) beschrieben ist die Schlagzähigkeit von PLA im Vergleich zur Schlagzähigkeit petrochemischer Thermoplasten (PS, PP, PE-HD) für ähnlichen Einsatz durchwegs niedriger. Die unter 3.3.3 dargestellten Ergebnisse der Schlagzähigkeitsprüfung bestätigen, dass die niedrige Schlagzähigkeit [kJ/m<sup>2</sup>] von TPS wie in Rieger et al. (2012) beschrieben durch die Compoundierung mit PBAT im FDM und SPG-Prozess gesteigert werden konnte.

Die unter 2.5 in Tabelle 6 und unter 2.6 in Tabelle 7 gemessene positive Korrelation von TPS-Anteil im Blend und Feuchte konnte bei, unter 3.3.4 und 3.3.5 dargestellten Ergebnissen aus der Prüfung der Wasseraufnahme über 7 und 28 Tage im FDM und SPG-Prozess bestätigt werden. Daraus trifft der Autor die Annahme, dass die von Shen et al. (2009) untersuchten hydrophilen Eigenschaften von TPS auch in für diese Arbeit untersuchten Blends, bedeutsam sind.

Bei den per FDM-Prozess verarbeiteten Rezepturen ist generell anzunehmen, dass bei der Verarbeitung entstandene Poren und Risse in den Prüfkörpern, die Ergebnisse der Werkstoffprüfungen wesentlich beeinflussten. Dies ist vor allem für die Prüfung der Rohdichte nach archimedischem Prinzip in 3.3.6 relevant, da durch Lufteinschlüsse in Poren Messfehler verursacht werden. Laut Heine (2003) können diese als Kavitäten zusammengefassten Poren und Risse u.a. mittels Penetrationsverfahren (Farbeindringverfahren) detektiert werden. Dies könnte bei künftigen Untersuchungen von Werkstoffeigenschaften, vor allem der per FDM hergestellten Prüfkörper zielführend sein um somit Informationen über Ausmaß und Anordnung von Kavitäten bei unterschiedlichen Rezepturen zu gewinnen. Weiters können, wie in Shirai et al. (2013) beschrieben, hydrophile Werkstoffeigenschaften der TPS und hydrophobe Werkstoffeigenschaften von PBAT und PLA im Blend die Entstehung von Mikro-Poren verursachen, welche die gemessene Rohdichte von Rezepturen ebenfalls beeinflusst haben könnte.

## 5. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND POTENTIELLE ANWENDUNGSGEBIETE

Alle eingesetzten Komponenten im untersuchten Blend sind jeweils für sich, laut Herstellerangaben unter 2.1 in Tabelle 1 kompostierbar bzw. auch biologisch abbaubar. Weng et al. (2013) untersuchten die biologische Abbaubarkeit von Folien im Erdboden, hergestellt aus einem PLA/PBAT Blend (Nature Works, Ecoflex). Dabei wurde festgestellt, dass bei einem Mischungsverhältnis von 40:60 (PLA/PBAT) im Blend gleiche Abbauprozesse festgestellt wurden, wie jeweils in purem PLA respektive PBAT. Aus Sicht des Autors wäre ein ähnliches Verhalten im, für diese Arbeit hergestellten, Blend aus drei Komponenten zu erwarten, dies könnte in künftigen Versuchen spezifisch zu biologischer Abbaubarkeit, etwa durch Prüfung der Kompostierbarkeit nach DIN EN 13432 untersucht werden. Vorstellbar scheint daher aufgrund vorangehend im Kapitel Ergebnisse ausführlich beschriebenen Eigenschaften ein Einsatz des hergestellten Blends in individuellen, per FDM-Prozess hergestellten kompostierbaren Verpackungen für spezielle Anwendungsbereiche.

Für künftige Anwendungen von TPS im FDM-Prozess spielen, unter anderem, die niedrigen Materialkosten von nativer Stärke eine entscheidende Rolle. Eine Entkopplung der Komponenten vom Erdölpreis kann durch die Zusammensetzung des hergestellten Blends bereits weitgehend erreicht werden. Bei gesteigertem Erdölpreis könnte sich daher die strategische Marktposition zu konkurrierenden Kunststoffen weiter verbessern. In, auf dieser Arbeit basierenden Folge-Untersuchungen, könnte versucht werden den maximalen Anteil an TPS im Blend von 50 wt% weiter zu steigern, um sohin einen größeren Anteil an günstiger nativer Stärke im Produkt zu erhalten.

Im Einsatz als biologisch abbaubarer Kunststoff könnte thermoplastisches Chitosan (TPC) als, aus Chitin gewonnenes Polymer, eine interessante Kombination im Einsatz mit TPS ergeben, wenn dadurch Werkstoffeigenschaften optimiert werden. TPS-Blends können aktuell mit TPC über Extrusion verbunden und zu Folien verarbeitet werden. Werkstoffprüfungen und die Analyse von REM-Aufnahmen zeigen hier gute thermische Stabilität und optimierte Einbindung in umliegende Matrix (Mendes et al., 2016). Ob sich ein TPS/TPC Blend per FDM-Prozess verarbeiten lässt wäre in entsprechenden Versuchen festzustellen.

Ein weiteres, aktuell in Entwicklung befindliches Anwendungsgebiet für biologisch abbaubare Kunststoffe ist wie von Luckachan & Pillai (2011) angemerkt die Medizin. Der Einsatz von per FDM-Prozess hergestellten biomedizinischen Implantaten ist, laut Chia & Wu (2015), stark durch prozessfähige Materialen limitiert. Laut Peters & Klocke (2003) kann die Porosität generativ erstellten Knochenersatzes positiv auf das Anwachsen menschlichen Gewebes auswirken. Grundsätzlich vorstellbar scheint ein Anwendungsgebiet für in vorliegender Arbeit untersuchten Blend in der Medizin zur individuellen Herstellung von Implantaten und Knochenersatz per FDM-Prozess. Vorausgesetzt es können dafür die erforderlichen mechanischen und physikalischen Werkstoffeigenschaften erreicht bzw. die in dieser Arbeit über die Werkstoffprüfungen gemessenen Werkstoffeigenschaften durch neue Erkenntnisse wesentlich verbessert werden. Laut DIN SPEC 1206:2010-06 3.1.2.9 wird der Terminus Biokompatibel für "mit menschlichem oder tierischen Geweben verträglich und für die therapeutische Behandlung geeignet" empfohlen. Laut Herstellerangaben sind sämtliche verwendete Komponenten biokompatibel. Laut Gebhardt (2013) gilt jedoch, bei durch generative Verfahren gewonnen Produkten zu beachten, dass diese nicht zwingend Biokompatibilität aufweisen, auch wenn die eingesetzten Werkstoffe diese aufweisen. Weiters sind für einen Einsatz als Medizinprodukt individuelle Nachweise über die Biokompatibilität zu erbringen.

## 6. LITERATURVERZEICHNIS

- AVK Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V 2014, Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen, 4th edn., Springer Vieweg, Wiesbaden: 29.
- Basiliere, P. & Shanler, M. 2016, "Hype Cycle for 3D Printing, 2016", URL: https://blogs.gartner.com/petebasiliere/2016/07/27/hype-cycle-for-3d-printing-2016-from-the-trigger-to-the-mainstream-almost/ [aufgerufen am: 12.4.2018]
- Bastioli, C. 2005, Handbook of biodegradable polymers, 1. publ. edn, Rapra Technology, Shrewsbury.
- Birk, C., Ruge, P. & Wermuth, M. 2014, Das Ingenieurwissen: Mathematik und Statistik: Mathematik und Statistik (1), Springer Berlin Heidelberg.
- Chia, H. & Wu, B. 2015, "Recent advances in 3D printing of biomaterials", Journal of Biological Engineering 9(1): 4.
- Deutsches Institut für Normung 2013, Bio-Kunststoffe: Terminologie, Deklaration, Bioabbaubarkeit, 1., Aufl., Stand der abg Normen April 2013 edn, Beuth, Berlin: 276-284
- Fahrngruber, B., Siakkou, E., Wimmer, R., Kozich, M. & Mundigler, N. 2017, "Malic acid: A novel processing aid for thermoplastic starch/poly(butylene adipate - co - terephthalate) compounding and blown film extrusion", Journal of Applied Polymer Science 134(48): 1.
- Fastermann, P. 2012; 2014;, 3D-Druck/Rapid Prototyping: Eine Zukunftstechnologie ; kompakt erklärt, 1. Aufl. edn, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Gebhardt, A. 2013, Generative Fertigungsverfahren: Additive Manufacturing und 3D Drucken für Prototyping, Tooling, Produktion, 4., neu bearb. und erw. Aufl. edn, Hanser, München: 1-17, 249, 495.
- Heine, B. 2003, Werkstoffprüfung: Ermittlung von Werkstoffeigenschaften; mit zahlreichen Tabellen, Hanser, Leipzig München Wien: 98-99.
- Kanzawa, T. & Tokumitsu, K. 2011, "Mechanical properties and morphological changes of poly(lactic acid)/polycarbonate/poly(butylene adipate - co - terephthalate) blend through reactive processing", Journal of Applied Polymer Science 121(5): 2908-2918.
- Klein, M. & Krieg, K.G. 1997, Einführung in die DIN-Normen, 12., neubearb. und erw. Aufl. / Bearb. von K. G. Krieg. Unter Mitw. von H. W. Geschke. edn, Teubner, Stuttgart; Berlin; Wien: 598-599.
- Liu, H. Xie, F. Yu, L. Chen, L. Li, L. 2009, Thermal processing of starch-based polymers. Progress in Polymer Science 34(12): 1348-1368.
- Luckachan, G.E. & Pillai, C.K.S. 2011, "Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives", Journal of Polymers and the Environment 19(3): 637-676.
- Mendes, J., Paschoalin, R., Carmona, V., Neto, A., Marques, A., Marconcini, M., Mattoso, L., Medeiros, E. & Oliveira, J. 2016, "Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion", Carbohydrate Polymers 137: 452-458.
- Merrett, K., Cornelius, R.M., McClung, W.G., Unsworth, L.D. & Sheardown, H. 2002, "Surface analysis methods for characterizing polymeric biomaterials", Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition 13(6): 593-621.
- Michler, G. 1993, "Electron-Microscopy in Polymer Science", Applied Spectroscopy Reviews 28(4): 327-384.
- Mülhaupt, R. 2013, "Green polymer chemistry and bio-based plastics: Dreams and reality", Macromolecular Chemistry and Physics 214(2): 159-174.
- Murariu, M., Da Silva Ferreira, A., Alexandre, M. & Dubois, P. 2008, "Polylactide (PLA) designed with desired end use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester like plasticizers and related performances", Polymers for Advanced Technologies 19(6): 636-646.
- Peters, S.; Klocke, F.: Potenziale generativer Verfahren für die Individualisierung von Produkten, in: Zukunftschance Individualisierung. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2003.
- Pfeil, A. 1994, Biologisch abbaubare Kunststoffe, Expert-Verl, Renningen-Malmsheim: 46, 54-62.
- Pokhrel, S. 2015, A review on introduction and applications of starch and its biodegradable polymers. International Journal Of Environment 4(4): 114-125.
- Richter, M., Augustat, S. & Schierbaum, F. 1968, Ausgewählte Methoden der Stärkechemie: Isolierung, Charakterisierung und Analytik von Stärkepolysacchariden, Wiss. Verl.-Ges, Stuttgart: 1, 11-13.
- Rieger, B., Künkel, A., Coates, G.W., Reichardt, R., Dinjus, E. & Zevaco, T.A. 2012, Synthetic Biodegradable Polymers, 2012th edn, Springer, Berlin: 93, 106, 108.
- Schönhammer, S. 2016, Entwicklung eines FDM-3D-Druckfilaments auf Basis biobasierter Kunststoffe und Naturstoffen.

- Shen, L., Haufe, J., & Patel, M. K. 2009, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009. Report for European polysaccharide network of excellence (EPNOE) and European bioplastics: 13-43.
- Shirai, M.A., Olivato, J.B., Garcia, P.S., Müller, C.M.O., Grossmann, M.V.E. & Yamashita, F. 2013, "Thermoplastic starch/polyester films: effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition", Materials science & engineering. C, Materials for biological applications 33(7): 4112.
- Sood, A.K., Ohdar, R.K. & Mahapatra, S.S. 2010, "Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts", Materials and Design 31(1): 287-295.
- Türk, O. 2014, Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe: Grundlagen Werkstoffe Anwendungen, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden: 58.
- Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J. & Hui, D. 2017, "3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective", Composites Part B 110: 442-458.
- Weber, R. 2000, "Bio-based packaging materials for the food industry: status and perspectives", KVL Department of Dairy and Food Science, Frederiksberg.
- Weng, Y., Jin, Y., Meng, Q., Wang, L., Zhang, M. & Wang, Y. 2013, "Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions", Polymer Testing 32(5): 918-926.
- Wiedmann, W. & Strobel, E. 1991, "compounding of thermoplastic starch with twin-screw extruders", starch-stärke 43(4): 138-145.
- Yang, J., Park, J., Kim, D. & Lee, D. 2004, "Effects of calcium carbonate as the expanding inhibitor on the structural and mechanical properties of expanded starch/polyvinyl alcohol blends", Journal of Applied Polymer Science 93(4): 1762-1768.

## 7. ANNEX

Tabelle 40: Protokollierte Abweichung von der Bemaßung der Prüfkörper

Rezeptur/Prozess	Delta h	Delta b
MC 01/SPG	0,164	0,21
MC 02/SPG	0,146	0,18
MC 03/SPG	0,155	0,17
MC 04/SPG	0,170	0,22
MC 05/SPG	0,162	0,21
MC 06/SPG	0,142	0,19
MC 07/SPG	0,152	0,20
MC 08/SPG	0,133	0,19
MC 09/SPG	0,165	0,22
MC 10/SPG	0,168	0,22
MC 01/FDM	0,133	0,29
MC 02/FDM	0,101	0,34
MC 03/FDM	0,077	0,43
MC 04/FDM	0,056	0,36
MC 05/FDM	0,077	0,43
MC 06/FDM	0,020	0,23
MC 07/FDM	-0,079	0,22
MC 08/FDM	-0,008	0,33
MC 09/FDM	-0,009	0,47
MC 10/FDM	-0,069	0,54

Tabelle 41: Protokollierter Ausschuss bei FDM Seriendruck

Rezeptur/Prozess	Prüfkörper im ersten Zyklus	Zyklen
MC 01/FDM	11	2
MC 02/FDM	20	1
MC 03/FDM	20	1
MC 04/FDM	17	2
MC 05/FDM	20	1
MC 06/FDM	9	3
MC 07/FDM	18	2
MC 08/FDM	20	1
MC 09/FDM	18	2
MC 10/FDM	20	1

Tabelle 42: Mittelwerte der Rohdaten aus Werkstoffprüfungen

Rezeptur	Prozess	PLA	РВАТ	TPS	Biegespann ung bei 3,5 % Biege- Streckdehn ung	Biege E- Modul	Schlagzähig -keit	Wasserauf nahme 7d	Wasserauf nahme 28d	Rohdichte
	(SPG, FDM)	%	%	%	MPa	MPa	kJ/m²	%	%	g/cm³
MC01	1	70	20	10	62,6	2618	0,62	3,66	3,71	1,26
MC02	1	40	50	10	26,1	1050	2,13	3,52	4,50	1,26
MC03	1	20	50	30	15,2	659	1,11	6,78	11,66	1,29
MC04	1	30	20	50	27,9	1900	0,37	14,98	16,15	1,34
MC05	1	20	30	50	22,9	1247	0,61	17,60	18,18	1,34
MC06	1	55	35	10	43,4	1818	1,00	2,51	4,46	1,26
MC07	1	50	20	30	43,4	2415	0,41	6,05	9,42	1,30
MC08	1	20	40	40	20,1	1011	0,61	9,02	13,98	1,31
MC09	1	36	34	30	29,9	1470	0,63	6,22	9,14	1,30
MC10	1	70	20	10	61,7	2637	0,57	2,32	3,37	1,27
MC01	2	70	20	10	47,7	1930	0,46	15,37	19,09	1,02
MC02	2	40	50	10	32,0	1038	1,87	4,53	7,52	1,22
MC03	2	20	50	30	20,0	764	1,24	7,60	12,92	1,30
MC04	2	30	20	50	29,6	1610	0,61	15,51	17,82	1,27
MC05	2	20	30	50	25,9	1238	0,79	13,24	17,44	1,32
MC06	2	55	35	10	41,5	1580	0,63	11,90	18,69	1,06
MC07	2	50	20	30	31,5	1515	0,40	17,49	20,37	1,02
MC08	2	20	40	40	22,3	948	0,90	10,80	16,21	1,29
MC09	2	36	34	30	31,8	1425	0,67	9,18	14,28	1,21
MC10	2	70	20	10	51,4	1885	0,54	9,86	13,89	1,07

Processing Temperature Profile		
Melt Temp.	410±15⁰F	210±8 ⁰C
Feed Throat	113ºF	45⁰C
Feed Temp.	355ºF	180ºC
Compression Section	375⁰F	190ºC
Metering Section	390ºF	200ºC
Adapter	390ºF	200°C
Die	390ºF	200ºC
Screw Speed	20-100 rpm	
MD Draw Temp.	140-160ºF	60-70⁰C
TD Draw Temp.	160-175ºF	70-80ºC

Abbildung 25: Auszug Datenblatt Ingeo™ 4043D

Quelle: Ingeo™ Biopolymer 4043D Technical Data Sheet, NatureWorks LLC

#### Ingeo Regulation Information and Scope/Specifications

#### Food Packaging Materials Compliance X,Ø

- Ingeo products have food contact compliance in many regions of the world including the US (FDA) and EU (exception, see below). For conditions or limitations and information on other regions of the world please refer to the Regulatory Affairs Compliance Information (RACI) document\* or contact directly.
- The formulation for 3801X is not approved for use in food contact applications in any region of the world.

#### **Chemical Control Law Compliance**

 Ingeo products are compliant with chemical control laws in many regions of the world including US, EU, Japan, China, etc. For more details or other regions of the world please refer to RACI document\* or contact directly.

#### **Biobased Content**

NatureWorks carries the "OK blobased" certification from Vincotte. Certification based on the blobased content of Ingoe which can be determined through radiocarbon dating according to ASTM D6866-5. Vincotte's certification requires that both the raw materials and the final article carry certification in order to claim compliance.

#### Industrial Composting according to ASTM D6400 and EN13432

Composting is a method of waste disposal that allows organic materials to be recycled into a product that can be used as a valuable soil amendment. Ingeo is a compostable material in municipal and industrial composting facilities where available. Ingeo carries certification through various organizations including:

- US: BPI (Biodegradable Products Institute) certificate, (see notes)
- EU: DIN CERTCO (see notes)
- For further information refer to RACI document\* or contact
- directly.
- Fiber applications have grown complex. Raw materials, final articles, and finished use all need to be considered. For this reason our fiber grades are not certified.

#### Certification Notes:

BPI and DIN CERTCO certification programs require both plastic articles and polymer products be certified. Therefore, NatureWorks certification cannot be leveraged by downstream customers.

#### BPI - ASTMD6400:

- 3001D, 4032D,4043D, 4060D, 7001D, in parts up to 2.0 mm thickness
- 2003D, 3052D, 3251D, in parts up to 3.2 mm thickness

#### DIN CERTCO EU 13432:

 2003D, 3001D, 3052D, 4032D, 4043D, 4060D, 7001D in parts up to 2.0 mm thickness

<sup>III</sup> Shown is a sample of data from the US and Europe, if you need data for other geographic regions please contact NatureWorks LLC. @ Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements. \* RACI document is located at: www.natureworkslic.com/RACI

#### Abbildung 26: Auszug Ingeo<sup>™</sup> resin product guide Quelle: Ingeo<sup>™</sup> resin product guide, 2011 NatureWorks LLC

- Transparent to translucent, semi-crystalline structure with DSC melting point in the range of PE-LD: 110-120°C
- High ultimate elongation at break and high failure energy (dart drop)
- High, but controllable water vapour transmission rate (WVTR)
- MVR (190°C, 2.16 kg): 2.5 4.5 ml/10 min
- Good thermostability up to 230°C
- regular predrying of pellets
- Good processability on blown film lines
- Down gaging to 10 µm possible
- Weldable and printable

ecoflex® F Blend C1200 fulfils the requirements of the European standard DIN EN 13432, the US standard ASTM D 6400 and the Japanese GreenPla standard for compostable and biodegradable polymers, because it can be degraded by micro-organisms. The biodegradation process in soil depends on the specific environment (climate, soil quality, population of micro-organisms).

ecoflex® F Blend C1200 is one of the few biodegradable plastics, which complies in its composition with the European and American food stuff legislation for food contact: EU Directive 2002/72/EC (as amended) and US food contact notification FCN 907. Specific limitations and more details are given on request. The converter or packer has to check the suitability of the article for the application.

Abbildung 27: Auszug Produktinformation ecoflex® F Blend C1200 Quelle: Product Information ecoflex® F Blend C 1200, BASF SE, Biodegradable Polymers

				PROCESSING TEMPERATURES		
	RAW MATERIAL BASE	BIOBASED CONTENT	MOISTURE CONTENT	BARREL ZONES	MELT TEMPERATURE	
AMITROPLAST 8935	Corn starch	> 8o %	< 10 %	130 – 160 °C	≤ 170 °C	
AMITROPLAST 8940	Corn starch	> 80 %	< 7 %	130 – 160 °C	≤ 170 °C	



Valid for AMITROPLAST 8940; certification for AMITROLAST 8935 currently pending

Abbildung 28: Auszug Agrana Stärke Bioplastics Broschüre Quelle: Agrana Stärke GmbH

#### 7.1. G-Code

<?xml version="1.0"?> <profile name="MC" version="2017-10-18 11:15:41" app="S3D-Software 3.1.1"> <baseProfile></baseProfile> <printMaterial></printMaterial></printMaterial> <printQuality></printQuality> <printExtruders></printExtruders></printExtruders> <extruder name="Primary Extruder"> <toolheadNumber>0</toolheadNumber> <diameter>0.5</diameter> <autoWidth>1</autoWidth> <width>0.6</width> <extrusionMultiplier>1</extrusionMultiplier> <useRetract>1</useRetract> <retractionDistance>2.6</retractionDistance> <extraRestartDistance>0</extraRestartDistance> <retractionZLift>0</retractionZLift> <retractionSpeed>6000</retractionSpeed> <useCoasting>0</useCoasting> <coastingDistance>0.2</coastingDistance> <useWipe>0</useWipe> <wipeDistance>5</wipeDistance> </extruder> <extruder name="Secondary Extruder"> <toolheadNumber>1</toolheadNumber> <diameter>0.5</diameter> <autoWidth>1</autoWidth> <width>0.6</width> <extrusionMultiplier>1.1</extrusionMultiplier> <useRetract>1</useRetract> <retractionDistance>2.6</retractionDistance> <extraRestartDistance>0</extraRestartDistance> <retractionZLift>0</retractionZLift> <retractionSpeed>6000</retractionSpeed> <useCoasting>0</useCoasting> <coastingDistance>0.2</coastingDistance> <useWipe>1</useWipe> <wipeDistance>7</wipeDistance> </extruder> <primaryExtruder>0</primaryExtruder>

<layerHeight>0.2</layerHeight> <topSolidLayers>3</topSolidLayers> <bottomSolidLayers>3</bottomSolidLayers> <perimeterOutlines>3</perimeterOutlines> <printPerimetersInsideOut>1</printPerimetersInsideOut> <startPointOption>2</startPointOption> <startPointOriginX>0</startPointOriginX> <startPointOriginY>0</startPointOriginY> <startPointOriginZ>300</startPointOriginZ> <sequentialIslands>0</sequentialIslands> <spiralVaseMode>0</spiralVaseMode> <firstLayerHeightPercentage>120</firstLayerHeightPercentage> <firstLayerWidthPercentage>100</firstLayerWidthPercentage> <firstLayerUnderspeed>0.3</firstLayerUnderspeed> <!!seBaft>0</!!seBaft> <raftExtruder>1</raftExtruder> <raftLayers>3</raftLayers> <raftOffset>3</raftOffset> <raftSeparationDistance>0.1</raftSeparationDistance> <raftInfill>85</raftInfill> <disableRaftBaseLayers>0</disableRaftBaseLayers> <useSkirt>1</useSkirt> <skirtExtruder>0</skirtExtruder> <skirtLavers>1</skirtLavers> <skirtOutlines>2</skirtOutlines> <skirtOffset>2</skirtOffset> <usePrimePillar>0</usePrimePillar> <primePillarExtruder>999</primePillarExtruder> <primePillarWidth>12</primePillarWidth> <primePillarLocation>7</primePillarLocation> <primePillarSpeedMultiplier>1</primePillarSpeedMultiplier> <useOozeShield>0</useOozeShield> <oozeShieldExtruder>999</oozeShieldExtruder> <oozeShieldOffset>2</oozeShieldOffset> <oozeShieldOutlines>1</oozeShieldOutlines> <oozeShieldSidewallShape>1</oozeShieldSidewallShape> <oozeShieldSidewallAngle>30</oozeShieldSidewallAngle> <oozeShieldSpeedMultiplier>1</oozeShieldSpeedMultiplier> <infillExtruder>0</infillExtruder>

<internalInfillPattern>Rectilinear</internalInfillPattern> <externalInfillPattern>Concentric</externalInfillPattern> <infillPercentage>100</infillPercentage> <outlineOverlapPercentage>0</outlineOverlapPercentage> <infillExtrusionWidthPercentage>100</infillExtrusionWidthPercentage> <minInfillLength>3</minInfillLength> <infillLayerInterval>1</infillLayerInterval> <infillAngles>180,-180</infillAngles> <overlapInfillAngles>0</overlapInfillAngles> <generateSupport>0</generateSupport> <supportExtruder>1</supportExtruder> <supportInfillPercentage>30</supportInfillPercentage> <supportExtraInflation>1</supportExtraInflation> <denseSupportLavers>0</denseSupportLavers> <denseSupportInfillPercentage>70</denseSupportInfillPercentage> <supportLayerInterval>1</supportLayerInterval> <supportHorizontalPartOffset>0.6</supportHorizontalPartOffset> <supportUpperSeparationLayers>1</supportUpperSeparationLayers> <supportLowerSeparationLayers>1</supportLowerSeparationLayers> <supportType>0</supportType> <supportGridSpacing>4</supportGridSpacing> <maxOverhangAngle>45</maxOverhangAngle> <supportAngles>45</supportAngles> <temperatureController name="Primary Extruder"> <temperatureNumber>0</temperatureNumber> <isHeatedBed>0</isHeatedBed> <relayBetweenLayers>0</relayBetweenLayers> <relayBetweenLoops>0</relayBetweenLoops> <stabilizeAtStartup>1</stabilizeAtStartup> <setpoint layer="1" temperature="215"/> </temperatureController> <temperatureController name="Heated Bed"> <temperatureNumber>0</temperatureNumber> <isHeatedBed>1</isHeatedBed> <relayBetweenLayers>0</relayBetweenLayers> <relayBetweenLoops>0</relayBetweenLoops> <stabilizeAtStartup>1</stabilizeAtStartup> <setpoint laver="1" temperature="0"/> </temperatureController> <temperatureController name="Secondary Extruder"> <temperatureNumber>1</temperatureNumber> <isHeatedBed>0</isHeatedBed> <relayBetweenLayers>0</relayBetweenLayers>

<relayBetweenLoops>0</relayBetweenLoops> <stabilizeAtStartup>1</stabilizeAtStartup> <setpoint layer="1" temperature="0"/> </temperatureController> <fanSpeed> <setpoint layer="1" speed="0"/> <setpoint layer="3" speed="100"/> </fanSpeed> <blipFanToFullPower>0</blipFanToFullPower> <adjustSpeedForCooling>0</adjustSpeedForCooling> <minSpeedLayerTime>15</minSpeedLayerTime> <minCoolingSpeedSlowdown>20</minCoolingSpeedSlowdown> <increaseFanForCooling>0</increaseFanForCooling> <minFanLaverTime>45</minFanLaverTime> <maxCoolingFanSpeed>100</maxCoolingFanSpeed> <increaseFanForBridging>0</increaseFanForBridging> <bridgingFanSpeed>100</bridgingFanSpeed> <use5D>1</use5D> <relativeEdistances>0</relativeEdistances> <allowEaxisZeroing>1</allowEaxisZeroing> <independentExtruderAxes>0</independentExtruderAxes> <includeM10123>0</includeM10123> <stickySupport>1</stickySupport> <applyToolheadOffsets>0</applyToolheadOffsets> <gcodeXoffset>0</gcodeXoffset> <gcodeYoffset>0</gcodeYoffset> <gcodeZoffset>0</gcodeZoffset> <overrideMachineDefinition>1</overrideMachineDefinition> <machineTypeOverride>0</machineTypeOverride> <strokeXoverride>300</strokeXoverride> <strokeYoverride>300</strokeYoverride> <strokeZoverride>300</strokeZoverride> <originOffsetXoverride>0</originOffsetXoverride> <originOffsetYoverride>0</originOffsetYoverride> <originOffsetZoverride>0</originOffsetZoverride> <homeXdirOverride>-1</homeXdirOverride> <homeYdirOverride>-1</homeYdirOverride> <homeZdirOverride>-1</homeZdirOverride> <flipXoverride>-1</flipXoverride> <flipYoverride>1</flipYoverride> <flipZoverride>1</flipZoverride> <toolheadOffsets>0,0|0,0|0,0|0,0|0,0|0,0</toolheadOffsets> <overrideFirmwareConfiguration>1</overrideFirmwareConfiguration>

<firmwareTypeOverride>RepRap (Marlin/Repetier/Sprinter) </firmwareTypeOverride> <GPXconfigOverride>r2</GPXconfigOverride> <baudRateOverride>115200</baudRateOverride> <overridePrinterModels>0</overridePrinterModels> <printerModelsOverride></printerModelsOverride> <startingGcode>G28 ; home all axes</startingGcode> <layerChangeGcode></layerChangeGcode> <retractionGcode></retractionGcode> <toolChangeGcode></toolChangeGcode> <endingGcode>G28 X0 ; home X axis,G28 Y0 ; home Y axis,M104 S0 ; turn off extruder,M140 S0 ; turn off bed,M106 S0 ; turn off fan,M84 ; disable motors</endingGcode> <exportFileFormat>gcode</exportFileFormat> <celebration>0</celebration> <celebrationSong>Random Song</celebrationSong> <postProcessing></postProcessing> <defaultSpeed>2500</defaultSpeed> <outlineUnderspeed>1</outlineUnderspeed> <solidInfillUnderspeed>1</solidInfillUnderspeed> <supportUnderspeed>1</supportUnderspeed> <rapidXYspeed>6000</rapidXYspeed> <rapidZspeed>300</rapidZspeed> <minBridgingArea>50</minBridgingArea> <bridgingExtraInflation>0</bridgingExtraInflation> <bridgingExtrusionMultiplier>1.05</bridgingExtrusionMultiplier> <bridgingSpeedMultiplier>0.8</bridgingSpeedMultiplier> <filamentDiameter>2.76</filamentDiameter> <filamentPricePerKg>0</filamentPricePerKg> <filamentDensity>1.25</filamentDensity> <useMinPrintHeight>0</useMinPrintHeight> <minPrintHeight>0</minPrintHeight> <useMaxPrintHeight>0</useMaxPrintHeight> <maxPrintHeight>0</maxPrintHeight> <useDiaphragm>0</useDiaphragm> <diaphragmLayerInterval>20</diaphragmLayerInterval> <robustSlicing>1</robustSlicing> <mergeAllIntoSolid>0</mergeAllIntoSolid> <onlyRetractWhenCrossingOutline>0</onlyRetractWhenCrossingOutline> <retractBetweenLayers>0</retractBetweenLayers> <useRetractionMinTravel>1</useRetractionMinTravel> <retractionMinTravel>3</retractionMinTravel> <retractWhileWiping>0</retractWhileWiping>

<avoidCrossingOutline>0</avoidCrossingOutline>
<avoidCrossingOutline>0</avoidCrossingOutline>
<maxMovementDetourFactor>3</maxMovementDetourFactor>
<toolChangeRetractionDistance>12</toolChangeRetractionDistance>
<toolChangeExtraRestartDistance>-0.5</toolChangeExtraRestartDistance>
<toolChangeRetractionSpeed>600</toolChangeRetractionSpeed>
<allowThinWallGapFill>1</allowThinWallGapFill>
<thinWallAllowedOverlapPercentage>10

<horizontalSizeCompensation>0</horizontalSizeCompensation>

<onlyWipeOutlines>1</onlyWipeOutlines>