

Eigenschaftsvergleich von spritzgegossenen und additiv gefertigten Formgedächtnispolymeren

Verfasser des Aufsatzes: Berger, Daniel Michael

Impetus Plastics Engineering GmbH, Bad Aibling, Deutschland

Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Deutschland

Co-Verfasser des Aufsatzes: Prof. Dr. -Ing. Jan T. Sehr, Ruhr-Universität Bochum;

Prof. Dr. -Ing. Thomas Brinkmann, Impetus Plastics Engineering GmbH;

M. Sc. Niclas Norman Henrichs, Ruhr-Universität Bochum;

https://doi.org/10.58134/fh-aachen-rte_2023_003

Zusammenfassung Formgedächtnismaterialien werden seit vielen Jahrzehnten sowohl im technischen als auch im medizinischen Bereich erfolgreich eingesetzt. Aufgrund des Forschungsfortschritts sind Formgedächtnismetalle bzw. Legierungen aus Formgedächtnismetallen seit vielen Jahrzehnten in der Medizin im Einsatz. In den letzten Jahren bzw. Jahrzehnten werden auch vermehrt Formgedächtnispolymere (im Englischen: Shape-Memory-Polymer) eingesetzt. Diese haben aufgrund ihrer Polymerkettenstruktur die Möglichkeit, dass Memory-Effekte (z. B. ein Vergrößern oder Verkleinern des Durchmessers) durch einen externen Stimulus wie beispielsweise Temperatur aktiviert werden können. Da in der Medizin die Möglichkeit der additiven Fertigung (Englisch: Additive Manufacturing, kurz: AM) viele Vorteile hinsichtlich der Individualisierung von patientenspezifischen Implantaten birgt, werden im Rahmen dieser Veröffentlichung Unterschiede zwischen spritzgegossenen Formgedächtnispolymeren und additiv gefertigten Formgedächtnispolymeren untersucht.

Dabei werden sowohl mechanische Eigenschaften nach DIN EN ISO 527-1 als auch das Rückstellungsverhalten aufgrund des Formgedächtniseffektes miteinander verglichen. Ziel der Veröffentlichung ist es zu untersuchen, ob durch die additive Fertigung mittels Materialextrusion eine Änderung der Materialeigenschaften auftritt und somit geänderte mechanische oder „Gedächtnis“-Eigenschaften zu beobachten sind.

Die mechanischen Untersuchungen vergleichen dabei nicht nur spritzgegossene mit additiv gefertigten Vielzweckprüfkörpern, sondern untersuchen auch die verschiedenen Belastungsgrenzen aufgrund des gewählten Strangablagemusters der AM-Bauteile.

Den Abschluss dieser Veröffentlichung stellt ein Vergleich der Ergebnisse und die dazugehörige Zusammenfassung und ein Ausblick hinsichtlich der Anwendung bei medizinischen Implantaten dar.

Schlüsselwörter: Additive Fertigung, Spritzguss, Fused-Granular-Fabrication, Formgedächtnispolymere, Fused-Filament-Fabrication

Abstract *Shape memory materials have been used successfully for many decades in the technical and medical fields. Due to the progress in research, shape memory metals or alloys of shape memory metals have been used in medicine for many decades. In recent years shape memory polymers (in English: shape memory polymers) have also been increasingly used. Due to their polymer chain structure, these have the possibility that memory effects (e.g., an increase or decrease in diameter) can be activated by an external stimulus such as temperature. Since in medicine the possibility of additive manufacturing has many advantages regard to the individualization of patient-specific implants, differences between injection-molded shape memory polymers and additively manufactured shape memory polymers are investigated in this publication.*

Both mechanical properties according to DIN EN ISO 527-1 and the recovery behavior due to the shape memory effect are compared. The aim of the publication is to investigate whether a change in material properties occurs due to additive manufacturing by means of material extrusion and thus whether changed mechanical or "memory" properties can be observed.

In this context, the mechanical investigations not only compare injection molded with additively manufactured multi-purpose test specimens, but also investigate the different load limits due to the selected filling pattern of the AM components.

This publication concludes with a comparison of the results and the associated summary and outlook with regard to the application in medical implants.

Key words: Additive Manufacturing, Injection Molding, Fused-Granular-Fabrication, Shape Memory Polymers, Fused-Filament-Fabrication

Einleitung

Formgedächtnismaterialien werden seit vielen Jahrzehnten sowohl in technischen als auch bei medizinischen Anwendungen eingesetzt. Die Erfindung im Bereich der Metalle wurde bereits im Jahre 1951 von Chang und Read im Rahmen einer Gold-Cadmium-Legierung beschrieben [1]. Erst einige Jahre später wurde der Formgedächtniseffekt bei Nickel-Titan-Legierungen erforscht [2]. Im Bereich der Werkstoffwissenschaften bei Kunststoffen sind Formgedächtnispolymere (Englisch: Shape Memory Polymer, kurz: SMP) ein aktueller Forschungsschwerpunkt [3].

Der Memory-Effekt des Materials kann dabei über verschiedene Wege ausgelöst werden. Ein möglicher Weg startet damit, dass der Probekörper in seiner permanenten Form hergestellt und dann von der Raumtemperatur über seine Glasübergangstemperatur erhitzt wird. Im Anschluss daran wird das Bauteil auf dieser Temperatur gehalten und in seine temporäre Form gebracht und verbleibt dort für eine definierte Einfrierzeit. Unterhalb der Umwandlungstemperatur - bei Kunststoffen ist dies die Glasübergangstemperatur oder Schmelztemperatur - liegt der Probekörper nun in seiner temporären Form vor. Sobald sich die Temperatur des Probekörpers auf den Wert der Umwandlungstemperatur erhöht, nimmt der Prüfkörper wieder seine ursprüngliche Form (permanente Form) ein [4].

SMPs sind meist thermoplastische Elastomere auf Polyurethanbasis (kurz: TPU) [5]. Diese Materialien liegen standardmäßig in Form von handelsüblichen Granulaten vor, welche im Fused-Granular-Fabrication-Verfahren (kurz: FGF, Verfahren der Materialeextrusion, MEX-TRB/P [6]) oder als Filament im Fused-Layer-Modelling-Verfahren (kurz: FLM, Verfahren der Materialeextrusion, MEX-TRB/P [6]) verarbeitet werden können.

Bei beiden Verfahren wird das Material aufgeschmolzen und anschließend durch eine Düse mit kleinem Durchmesser (meist \varnothing 0.4 mm) auf die Bauplattform abgelegt. Dabei wird das Material im verflüssigten Zustand durch eine Engstelle (Düse) gepresst und strangweise abgelegt. Im Vergleich zu konventionellen Verfahren ist aufgrund der Wärmemenge nur in den Randschichten eine ausreichende Polymerkettenbeweglichkeit vorhanden, um die Stränge miteinander zu verbinden [7]. Da dies potentiell Einfluss auf die Eigenschaften der untersuchten SMP hat, werden im Rahmen dieser Veröffentlichung die mechanischen und materialspezifischen Eigenschaften im Unterschied zwischen additiver Fertigung (Englisch: additive Manufacturing, kurz: AM) gegenüber der Fertigung mittels Urformprozess (Spritzguss) beleuchtet.

Die mechanischen Eigenschaften werden bei Kunststoffen nach DIN EN ISO 527-1 unter anderem mithilfe eines Zugversuchs ermittelt [8]. Aufgrund der Belastungsrichtung hat, im Vergleich zu Spritzgussprobekörpern, bei additiv gefertigten Probekörpern das Strangablagemuster eine große Bedeutung. Dies wird auch anhand des Papers von Cicala et al. deutlich [9]. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit fünf verschiedene Strangablagemuster untersucht und miteinander verglichen.

Das Ziel dieser Veröffentlichung ist die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften und des Formgedächtnisverhaltens von additiv gefertigten im Vergleich zu spritzgegossenen Zugprüfkörpern. Dabei werden bei den mechanischen Untersuchungen fünf verschiedene Strangablagemuster eines Materials (ELASTOLLAN 1278) und beim Memory-Verhalten zwei verschiedene Materialien (ENGAGE 8137 und ENGAGE 8407) untersucht. Dies hat den Hintergrund, dass für das ELASTOLLAN 1278 nicht ausreichend Granulat zur Probekörperherstellung vorlag und keine Beschaffung zum Zeitpunkt der Veröffentlichung möglich war. Aus diesem Grund werden die beiden Alternativmaterialien untersucht.

Material und Methoden

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Formgedächtnispolymere und die verwendeten Maschinen genauer dargestellt.

Formgedächtnispolymere

Formgedächtnispolymere besitzen die Eigenschaft durch eine äußere Stimulation, wie beispielsweise Temperaturveränderungen, eine temporäre Formänderung zu erfahren. Im Rahmen dieser Veröffentlichung werden drei verschiedene Formgedächtnispolymere untersucht. Für den Vergleich der spritzgegossenen und der additiv gefertigten Zugprüfkörper (mit unterschiedlichen Strangablagemustern) wird das Material ELASTOLLAN 1278 DU verwendet. Dabei handelt es sich um ein thermoplastisches Polyurethan der Firma BASF. Das Material besitzt eine für thermoplastische Elastomere hohe Shore-Härte (Shore 77D) [10]. Dies ist für die Anwendung in dieser Veröffentlichung von großem Vorteil, da sich das Material als Filament in der additiven Fertigung gut verarbeiten lässt (Materialien < Shore 70A knicken bei der Verarbeitung [11]) und somit den Zweck des Verfahrensvergleichs erfüllen kann. Für die Untersuchungen der Memory-Eigenschaften der Materialien werden neben dem bereits erwähnten ELASTOLLAN 1278 DU noch zwei weichere Materialien der Firma DOW verwendet. Hierbei handelt es sich um die Handelstypen ENGAGE 8137 (Shore 63A / 13D) und ENGAGE 8407 (Shore 72A / 20D) [12] [13]. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Parameter der untersuchten Materialien zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 1: Wichtige materialspezifische Eigenschaften der verwendeten Handelstypen [10] [12] [13]

	ELASTOLLAN 1278 DU	ENGAGE 8137	ENGAGE 8407
Dichte [g/cm³]	1,20 (ISO 1183)	0,864 (ASTM D792)	0,870 (ASTM D792)
Bruchspannung [MPa]	50	2,4	3,3
Bruchdehnung [%]	>300	800	1000
Härte [Shore D]	77	13	20
Verfahren der Probekörperherstellung	Fused-Layer-Modeling mit Filament / Fused-Filament-Fabrication	Fused-Granular-Fabrication	Fused-Granular-Fabrication
Probekörperverwendung	Mechanische Tests	Formgedächtnis Tests	Formgedächtnis Tests

Zugprüfkörper

Um vergleichende mechanische Kennwerte von Kunststoffen zu ermitteln, werden genormte Allzweckprüfkörper nach DIN EN ISO 527 hergestellt. Dabei werden für die Untersuchung sowohl Prüfkörper im Spritzgussverfahren als auch in der additiven Fertigung durch Materialextusion (kurz: MEX) hergestellt. Zur Untersuchung von Kunststoffbauteilen wird, wie in den meisten Tests üblich, ein Prüfkörper

der Kategorie 1A hergestellt [14]. Dieser Prüfkörper weist die in der Abbildung 1 dargestellten Geometrien und Maße auf.

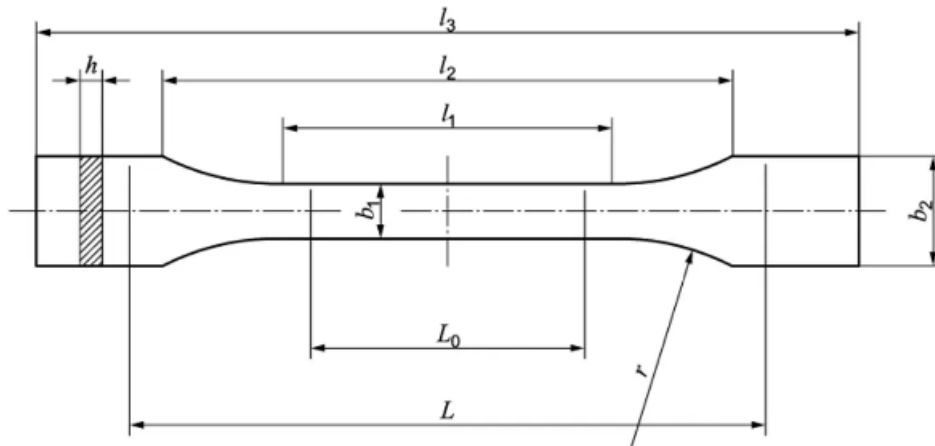


Abbildung 1: Abmaße des Zugprüfkörpers nach DIN EN ISO 527 Typ 1A [8]

Dabei sind zu den angetragenen Größen folgende Nennmaße inkl. Toleranzen einzuhalten:

Probekörpertyp		1A	1B
l_3	Gesamtlänge ^a	170	≥ 150
l_1	Länge des engen parallelen Teils	80 ± 2	$60,0 \pm 0,5$
r	Radius	24 ± 1	$60 \pm 0,5$
l_2	Entfernung zwischen den breiten parallelen Seiten ^b	$109,3 \pm 3,2$	$108 \pm 1,6$
b_2	Breite an den Enden	$20,0 \pm 0,2$	
b_1	Breite des engen Teils	$10,0 \pm 0,2$	
h	Bevorzugte Dicke	$4,0 \pm 0,2$	
L_0	Messlänge (bevorzugt)	$75,0 \pm 0,5$	$50,0 \pm 0,5$
	Messlänge (zulässig auf Anforderung für die Qualitätskontrolle oder wenn festgelegt)	$50,0 \pm 0,5$	
L	Anfangsabstand der Klemmen	115 ± 1	115 ± 1

^a Die empfohlene Gesamtlänge von 170 mm für Typ 1A ist im Einklang mit ISO 294-1 und ISO 10724-1. Für einige Werkstoffe kann es notwendig sein, dass die Schulterbereiche verlängert werden (z. B. $l_3 = 200$ mm), um einen Bruch oder Schlupf in den Klemmen der Prüfmaschine zu verhindern.

^b $l_2 = l_1 + [4r(b_2 - b_1) - (b_2 - b_1)^2]^{1/2}$, aus l_1 , r , b_1 und b_2 , aber innerhalb der angegebenen Toleranzen.

Abbildung 2: Auszug aus DIN EN ISO 527 zur Herstellung der Prüfkörper 1A und 1B [8]

Die Herstellung der spritzgegossenen Prüfkörper wird dabei in einem dafür konzipierten Probekörperwerkzeug auf einer Spritzgussmaschine der Firma Arburg (Allrounder 270 A) hergestellt. Zur einfacheren Verständlichkeit in dieser Veröffentlichung wird lediglich ein Prozess der verarbeiteten Materialien detaillierter beschrieben. Die restlichen Materialien werden analog, der jeweiligen Verarbeitungsempfehlungen der Hersteller aus den Datenblättern folgend, gefertigt.

Tabelle 2: Verarbeitungsparameter des Materials ELASTOLLAN 1278 DU [17]

Zylindertemperaturen [°C]	215 – 230
Einspritztemperatur [°C]	230
Werkzeugwandtemperatur [°C]	40

Nachdruckhöhe [bar]	400
Nachdruckzeit [s]	20
Kühlzeit [s]	30
Trocknungstemperatur [°C] / Trocknungszeit [h]	100 / 3

Bei den hergestellten Probekörpern wird im Anschluss an die Fertigung der Anguss entfernt. Eine der hergestellten Proben mit Anguss ist in Abbildung 3 zu sehen.

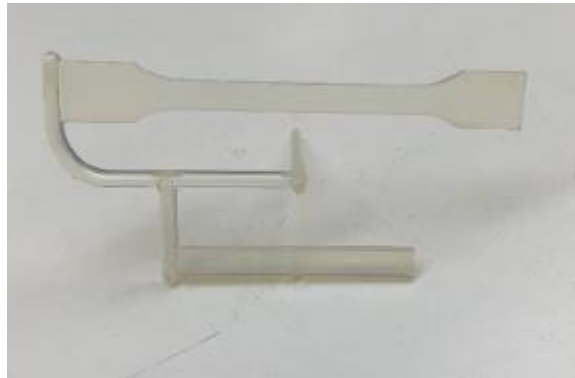


Abbildung 3: Zugprüfkörper mit Anguss nach DIN EN ISO 527 aus ELASTOLLAN 1278 DU [17]

Zur Herstellung der additiv gefertigten Probekörper werden zwei verschiedene Anlagen verwendet. Dies hat den Hintergrund, dass die unterschiedlichen Materialien sich aufgrund ihrer Shore-Härten nur bedingt in einer Fused-Filament-Fabrication-Anlage (kurz: FFF) verarbeiten lassen, da hier kein sauberer Vorschub des Filaments gewährleistet werden kann und das Filament möglicherweise knickt [11]. Die weicheren Materialien werden deshalb auf einer FGF-Forschungsanlage verarbeitet. Da bei handelsüblichen Filamenten häufig die Handelstypen bzw. etwaige Additive nicht bekannt sind, wird im Rahmen dieser Untersuchung das Filament selbst hergestellt. Dabei wird das Grundmaterial (Werkstoffeigenschaften siehe Tabelle 1), welches als Granulat vorliegt, in einem Extruder zu Filament verarbeitet. Dies geschieht mithilfe eines $\frac{3}{4}$ Zoll Einschneckenextruders mit einem L/D-Verhältnis von 25. L/D beschreibt dabei die Länge und den Durchmesser der Extruderschnecke im Verhältnis zueinander. Das Filament wird nach dem Herstellungs- und Abkühlvorgang auf eine Filamentspule gewickelt.

Das hergestellte Filament wird auf einer handelsüblichen FFF-Anlage (Crealty Ender 3) hergestellt. Die wichtigsten Verarbeitungsparameter sind dabei in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Wichtigste Verarbeitungsparameter des hergestellten ELASTOLLAN 1278 DU Filaments [18]

Düsentemperatur [°C]	230
Temperatur Bauplattform [°C]	40
Geschwindigkeit [mm/s]	50
Schichthöhe [mm]	0,2

Düsendurchmesser [mm]	0,4
Fülldichte [%]	100

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Strangablagemuster bzw. Füllrichtungen werden jeweils fünf Probekörper mit fünf verschiedenen Strangablagemustern hergestellt. Dabei soll sowohl der Einfluss der Füllrichtung 0°, 45° und 90° als auch der Einfluss von Winkelwechseln (+/-45°) und Wandlinien untersucht werden. Die Darstellung der im Slicer Ultimaker Cura 4.3. vorbereiteten Prüfkörper wird in Abbildung 4 gezeigt.

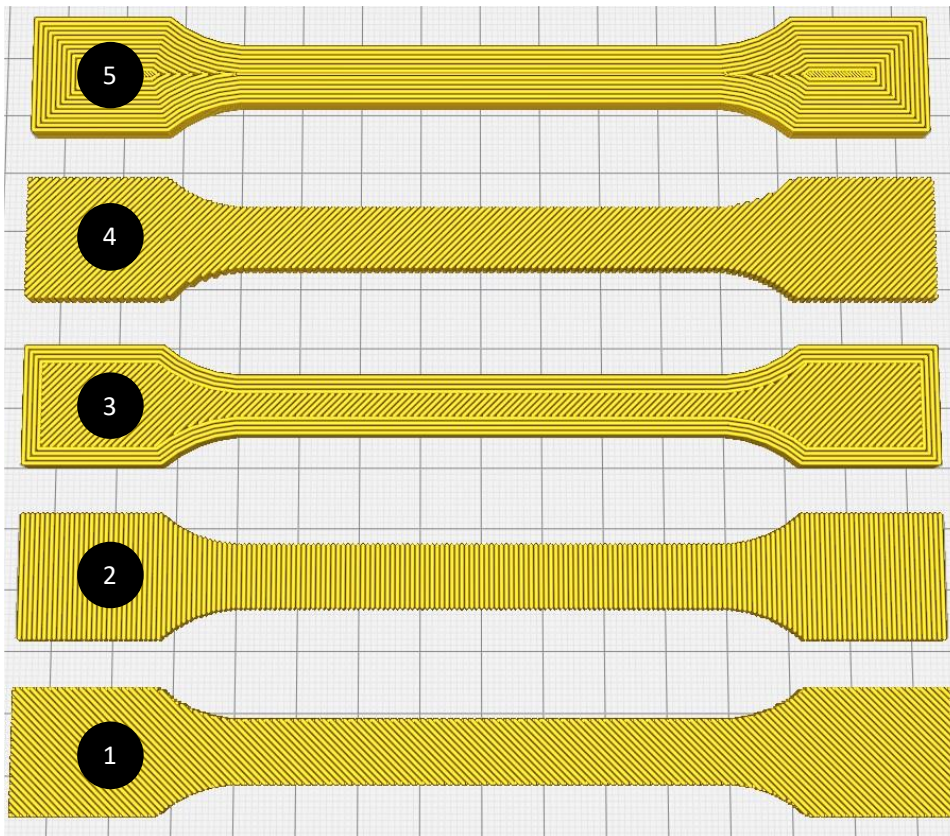


Abbildung 4: Strangablagemuster der verschiedenen Prüfkörper

Tabelle 4: Strangablagemuster der fünf verschiedenen Bauteilreihen

Strangablagemuster 1	+45° / -45°
Strangablagemuster 2	0° durchgängig
Strangablagemuster 3	3 Wandungen 90°, innen +45° / - 45° (typisch für FLM-Bauteile)
Strangablagemuster 4	+45° durchgängig
Strangablagemuster 5	90° durchgängig

In Abbildung 5 sind beispielhaft zwei Detailaufnahmen der gefertigten Prüfkörper zu sehen. Auf der linken Seite eine Probe mit drei Wandlinien und alternierender 45° Füllung im Inneren

(Strangablagemuster 3), auf der rechten Seite ist eine Probe mit +45°/-45° Strangablagemuster (1) zu sehen.

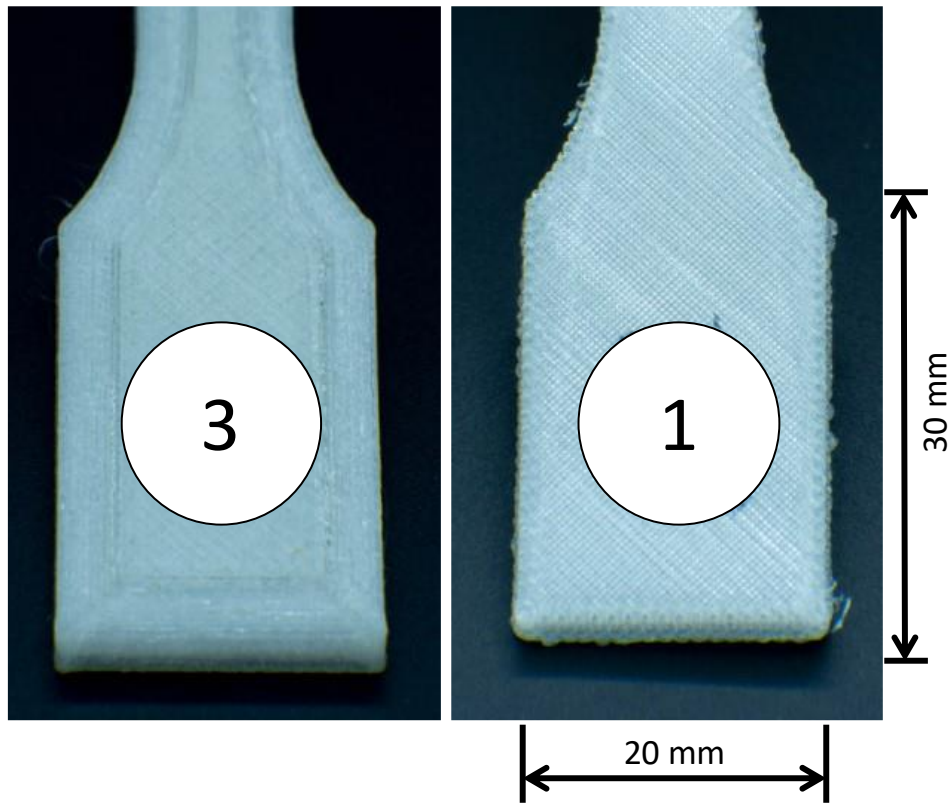


Abbildung 5: Darstellung der additiv gefertigten Prüfkörper mit Strangablagemuster 3 (links) und Strangablagemuster 1 (rechts)

Differential Scanning Calorimetry

Die Differential Scanning Calorimetry (kurz: DSC) ist ein Messverfahren zur Bestimmung von thermischen Übergängen, wie endothermen und exothermen Prozessen, in einem Material [16]. Im Falle dieser Untersuchung wird die DSC-Messung zur Bestimmung von Glasübergangstemperaturen (kurz: T_g) angewendet. Die Glasübergangstemperatur ist für die spätere Anwendung des Memory-Effekts von Bedeutung, da diese die Schalttemperatur (Temperatur, um von permanenter in temporäre Form zu wechseln) darstellt und ein Auslösen des Memoryeffekts durch ein Überschreiten der Temperatur ausgelöst wird. Die DSC-Messung wird auf der Anlage TA Instruments Galaxy 250 durchgeführt.

In Abbildung 6 ist der Kurvenverlauf der DSC-Messung zu sehen. Dabei wird der Glasübergangsbereich zwischen 41 °C (Onset-Point) und 50 °C (extrapolierter Peak) ermittelt.

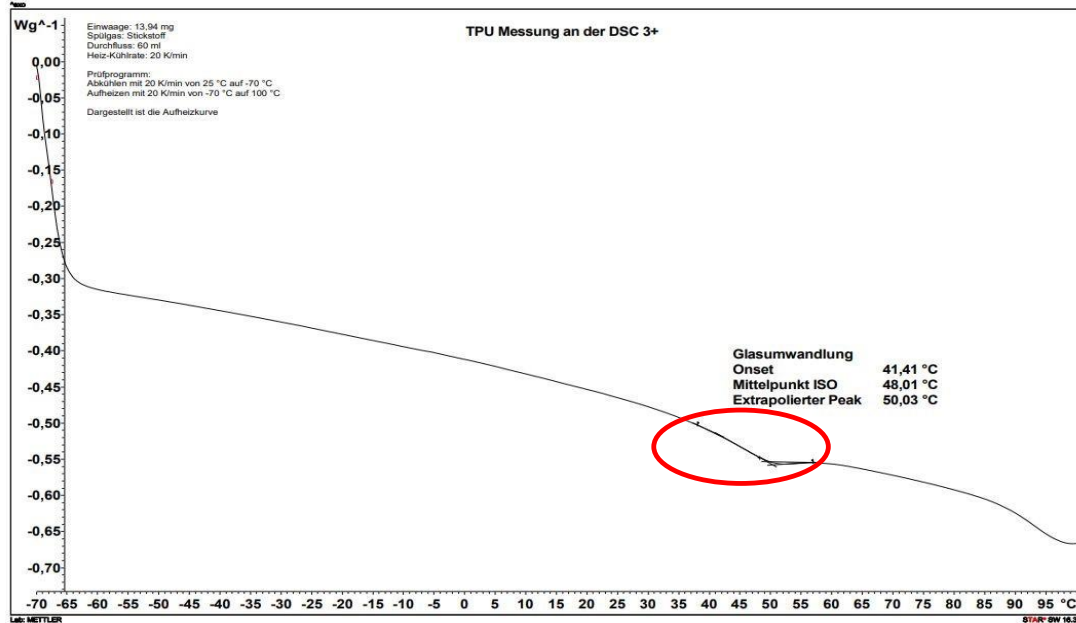


Abbildung 6: DSC-Messung des Materials ELASTOLLAN 1278 DU [17]

Zugprüfung nach DIN EN ISO 527

Die Zugprüfung zählt zu den meistverwendeten Prüfverfahren zur Bestimmung von materialspezifischen Kennwerten [14]. Sprödere Kunststoffe weisen ähnlich wie Metalle eine Bruchgrenze bzw. Bruchdehnung auf, während duktile Werkstoffe (wie das beschriebene ELASTOLLAN 1278 DU) eine Streckgrenze bzw. Streckdehnung besitzen. Mithilfe der ermittelten Kennwerte werden vergleichende Untersuchungen zwischen den Spritzgussprobekörpern und den additiv gefertigten Probekörpern durchgeführt. Für eine bessere statistische Aussagekraft werden jeweils fünf Probekörper untersucht. In Abbildung 7 ist ein eingespannter Zugprüfkörper mit Extensometer (zur genauen Dehnungsmessung) zu sehen.

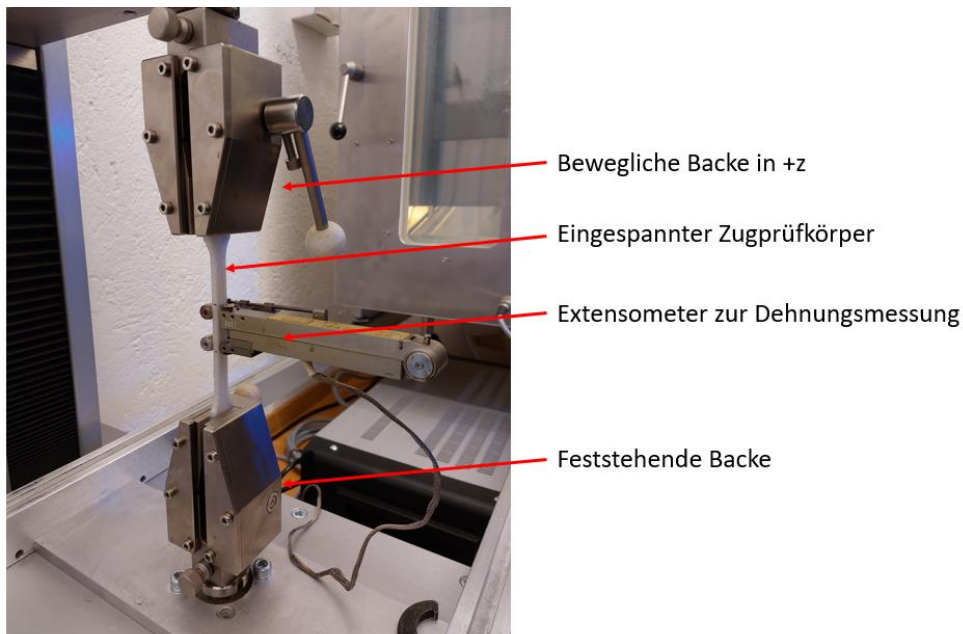


Abbildung 7: Eingespannter Zugprüfkörper mit montiertem Extensometer

Für die beiden weicheren Materialien (ENGAGE) wird die Zugprüfung nach DIN 53504 durchgeführt.

Ergebnisse

Mechanische Untersuchungen

In Abbildung 8 werden die Ergebnisse der Zugprüfungen für eine der fünf Strangablagemuster (5) eines Materials dargestellt. Aufgrund der Platzlimitation dieser Veröffentlichung werden hier nur die Werte für ein Strangablagemuster eines Materials dargestellt. Die Kurven stellen dabei die fünf untersuchten Zugprüfkörper mit demselben Strangablagemuster (Muster 5 aus Abbildung 4) dar. Alle werden mit den gleichen Prozessparametern additiv hergestellt. Dabei ist zu sehen, dass die Graphen (gleiches Strangablagemuster, gleiche Prozessparameter) einen nahezu identischen Kurvenverlauf haben und die Streckspannung bei ca. 30 MPa liegt und dazu auftretende Streckdehnungen von ca. 5 % vorliegen.

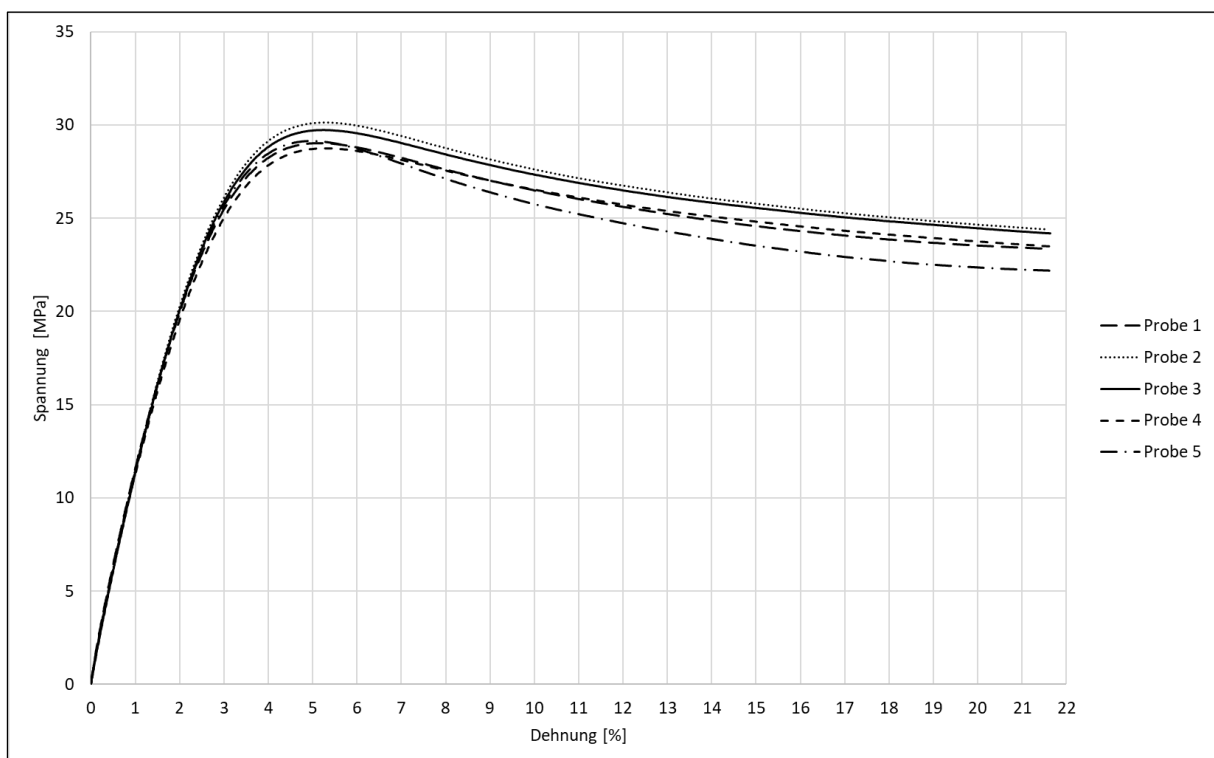


Abbildung 8: Spannungs-Dehnungs-Diagramm des ELASTOLLAN 1278 DU mit Strangablagemuster 5

Während in Abbildung 8 fünf Wiederholungen mit identischem Strangablagemuster dargestellt sind, werden in Abbildung 9 die maximal auftretenden Spannungen (grauer Balken) und die dazugehörigen Dehnungswerte (weißer Balken) der unterschiedlichen Strangablagemuster dargestellt. Jede Testreihe umfasst dabei fünf Prüfkörper, welche im Rahmen der Standardabweichung berücksichtigt werden. Der Buchstabe gibt die jeweilige Art der maximal auftretenden Spannung an. Aufgrund der Platzlimitation werden hier nur die Werte eines Materials (ELASTOLLAN 1278 DU) dargestellt.

Y = Yield (Streckdehnung/Streckspannung)

B = Break (Bruchdehnung/Bruchspannung)

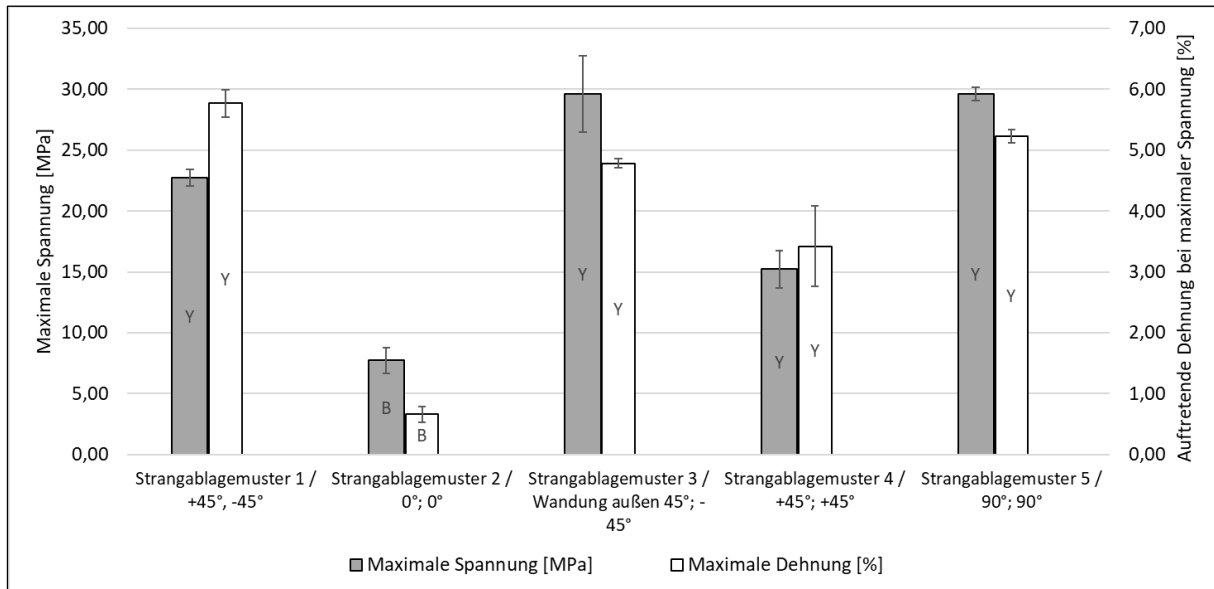
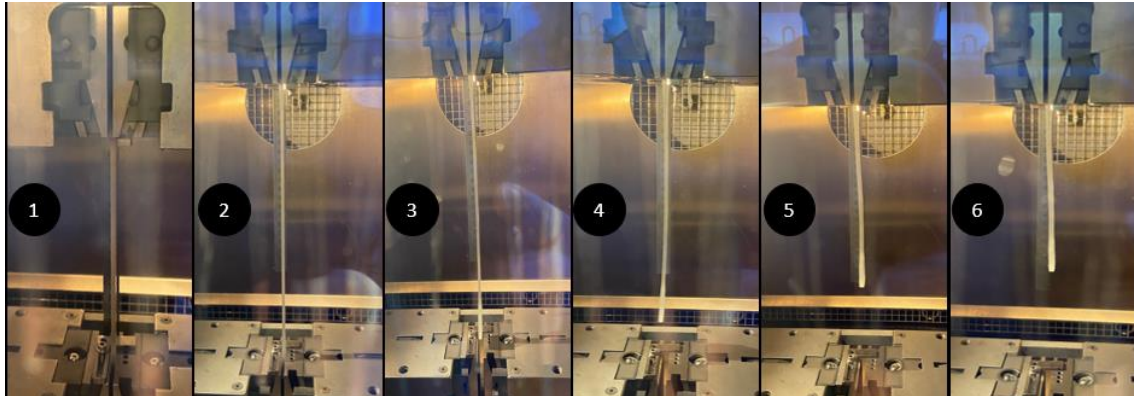


Abbildung 9: Maximal auftretende Materialkennwerte bei verschiedenen Strangablagemustern in der additiven Fertigung

Hierbei werden noch einmal die Werte aus Abbildung 8 bestätigt. Die auftretenden Streckdehnungen bei Strangablagemuster 5 (90°; 90°) befinden sich auf einem Niveau von knapp 30 MPa, während die Dehnungen bei maximal auftretenden Spannungen bei ca. 5 % liegen.

Memory-Untersuchungen

Die Eigenschaften der Memory-Effekte werden, wie in der Einleitung beschrieben, an den weicheren Materialien ENGAGE 8137 und ENGAGE 8407 untersucht. Dabei werden die Zugprüfkörper mit Markierungen versehen und anschließend unter erhöhter Temperatur ($> T_g$) auf eine Länge von 200 % gegenüber der Ausgangslänge gereckt und dort 5 Minuten gehalten. Anschließend findet eine Abkühlung auf 0 °C statt, wobei die Haltezeit hier 12 Minuten beträgt. In Schritten von jeweils 10 °C werden die Proben anschließend aufgeheizt und die Rückstellung nach jeweils 8 Minuten der jeweiligen Temperaturstufe untersucht. [18] Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass sich nach einer Haltedauer von 8 Minuten keine großen Längenänderungen mehr einstellen. Eine Rückstellung um 100 % würde bedeuten, dass die Probe in die Ausgangslänge zurückkehrt. In der folgenden Bilderfolge ist der Ablauf noch einmal zu sehen.



- | | |
|---|--|
| <p>1 Probe bei 23 °C eingespannt</p> <p>2 Probe wird auf 50 °C erhitzt, auf 200 % gereckt und 5 Min. gehalten</p> <p>3 Temperatur auf 0 °C reduziert, für 12 Min. gehalten und anschließend untere Backe geöffnet</p> | <p>4 Erhöhung der Temperatur auf 10 °C (Messung nach 8 Min.)</p> <p>5 Erhöhung der Temperatur auf 30 °C (Messung nach 8 Min.)</p> <p>6 Erhöhung der Temperatur auf 40 °C (Messung nach 8 Min.)</p> |
|---|--|

Abbildung 10: Rückstellung eines Zugprüfkörpers des Materials ENGAGE 8407 [18]

Die Rückstellung der untersuchten Proben wird dabei zwischen spritzgegossenen und additiv gefertigten Proben (mit dem Strangablagemuster 3) verglichen. In Abbildung 11 ist dabei das Verhalten des Materials ENGAGE 8137 und in Abbildung 12 das Verhalten von ENGAGE 8407 dargestellt.

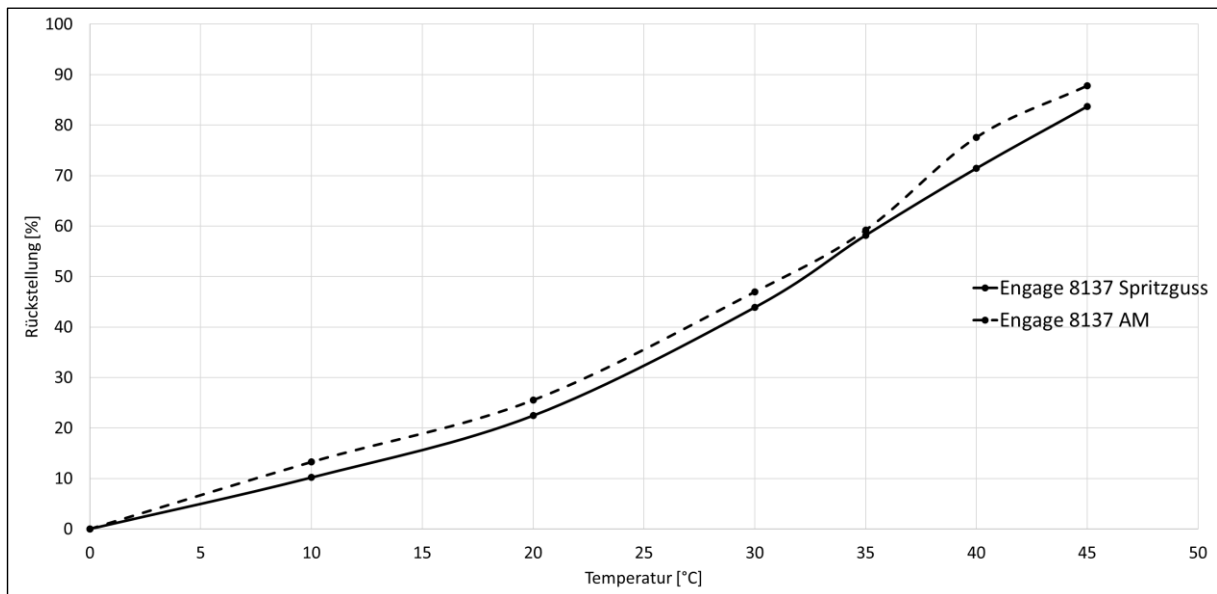


Abbildung 11: Rückstellverhalten von additiv gefertigten und spritzgegossenen Probekörpern des Materials ENGAGE 8137 [18]

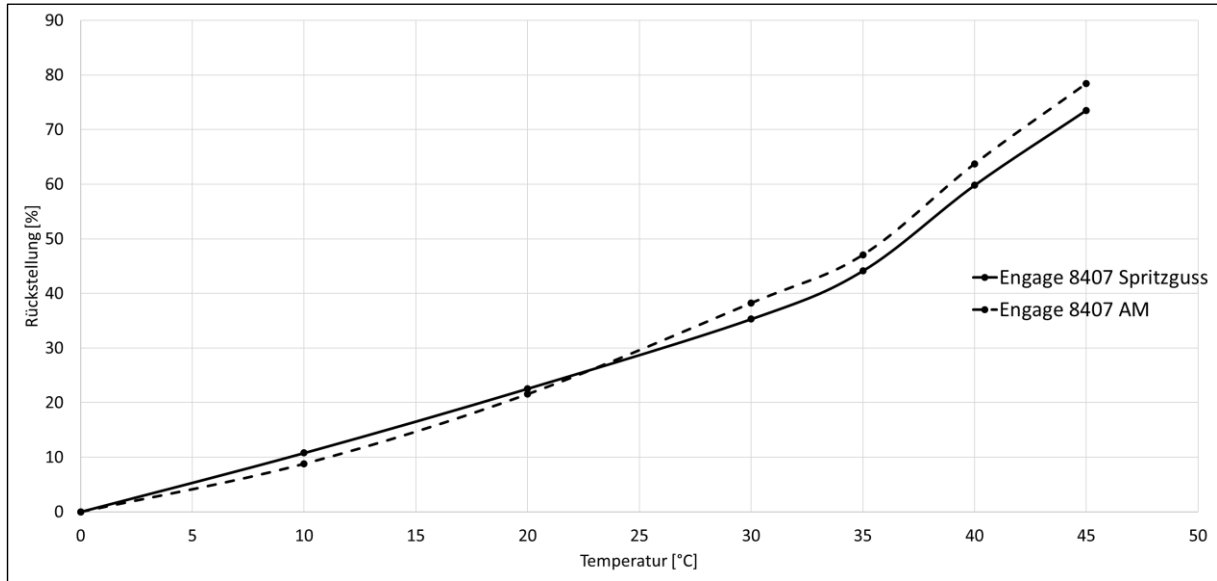


Abbildung 12: Rückstellverhalten von additiv gefertigten und spritzgegossenen Probekörpern des Materials ENGAGE 8407 [18]

Die Memory-Effekt-Änderung funktioniert auch in die entgegengesetzte Richtung. Hierbei wird der Prüfkörper zunächst gestaucht und nach den selbigen Prozessschritten und Parametern wieder bis 45 °C erwärmt. Die Rückstellung ist dabei in der folgenden Bilderserie zu sehen.



- | | |
|---|---|
| <p>1 Probe bei 23 °C eingespannt, auf 50 °C erhitzt und auf 50% gestaucht und 5 Min. gehalten</p> <p>2 Temperatur auf 0 °C reduziert, für 12 Min. gehalten und anschließend obere Backe geöffnet</p> <p>3 Erhöhung der Temperatur auf 20 °C (Messung nach 8 Min.)</p> | <p>4 Erhöhung der Temperatur auf 30 °C (Messung nach 8 Min.)</p> <p>5 Erhöhung der Temperatur auf 35 °C (Messung nach 8 Min.)</p> |
|---|---|

Abbildung 13: Rückstellung eines gestauchten ENGAGE 8407 Prüfkörpers [18]

Diskussion der Ergebnisse

Abbildung 8 bestätigt die Annahme der Möglichkeit, dass auch in der additiven Fertigung reproduzierbare Ergebnisse hergestellt werden können. Die Kurven verlaufen alle nahezu identisch und weichen nur im Rahmen der Standardabweichung voneinander ab.

In Abbildung 9 sind diverse Aussagen über die Festigkeitsuntersuchungen getroffen worden. Der erste Vergleich zwischen Testreihe 2, 4 und 5 zeigt den isolierten Einfluss der Füllrichtung. Während Testreihe 2 den schichtweisen Aufbau in Belastungsrichtung besitzt, wird Testreihe 5 in Richtung der Belastung aufgebaut. Dort ergeben sich deutlich höhere Festigkeitswerte, was aufgrund anderer Forschungsergebnisse so zu erwarten ist [16].

Ein weiterer aufschlussreicher Vergleich kann zwischen den Testreihen 1 und 4 gezogen werden. Hier sind bei gleichem Füllwinkel lediglich die Einstellungen hinsichtlich der alternierenden Füllwinkel dafür verantwortlich, dass die max. erreichbaren Spannungen bzw. Dehnungen um bis zu 50 % steigen.

Die höchsten Spannungswerte werden in Testreihe 3 erreicht. Hier erreichen die drei in Belastungsrichtung gebauten Wandungslinien einen deutlichen Festigkeitszuwachs gegenüber den Ergebnissen aus Testreihe 1.

Die Testreihen 1, 3, 4 und 5 zeigen aufgrund der duktilen Werkstoffeigenschaften eine Streckgrenze und werden in den Untersuchungen nicht bis zum Bruch belastet. Bei Testreihe 2 kann bereits bei sehr niedrigen Belastungen ein Bruch der Probekörper beobachtet werden.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen die Notwendigkeit einer der Belastungsrichtung entsprechenden Baurichtung.

Die Memory-Tests zeigen deutlich, dass bereits ab einer geringen Temperatur von 10 °C wieder eine Rückstellung stattfindet bzw. diese dort beginnt. Die Rückstellung verstärkt sich bei weiterer Erhöhung der Temperatur, bis hin zu einer nahezu vollständigen Rückstellung auf ca. 110 % bis 120 % der Ausgangslänge. Eine Beschleunigung der Rückstellung findet für das Material ENGAGE 8407 ab einer Temperatur von ca. 35 °C statt. Dies zeigt sich auch am steileren Kurvenverlauf in Abbildung 12. Die untersuchten Proben der additiv hergestellten Prüfkörper unterscheiden sich dabei kaum von den im Spritzguss hergestellten Proben. Die absoluten Rückstellungswerte liegen dabei bei ENGAGE 8137 höher als bei ENGAGE 8407. Dies lässt sich auf die in der DSC ermittelte geringere Glasumwandlungstemperatur des ENGAGE 8137 (8137: 42 °C gegenüber 8407: 45 °C) zurückführen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die dargestellten Ergebnisse dieser Veröffentlichung bringen zwei wesentliche Kernaussagen mit sich. Die erste beschreibt die mechanischen Eigenschaften, welche bei additiv gefertigten Bauteilen aufgrund der Anisotropie, wie zu erwarten, stark von der Orientierung der Füllrichtung in Bezug auf die Belastungsrichtung abhängt. Die höchsten Festigkeitswerte ergeben sich dabei bei Muster 3 und 5.

Die zweite Aussage aus dieser Veröffentlichung beschreibt den Memory-Effekt von additiv gefertigten Bauteilen. Dieser ist in den untersuchten Probekörpern auf demselben Niveau wie die spritzgegossenen Probekörper. Dies bestätigen die Tests mit zwei unterschiedlichen Materialien. Diese Aussagen werden in weiteren Untersuchungen für andere Materialien (je nach Ressourcenverfügbarkeit) weiter untersucht.

Aufgrund dieser grundsätzlichen Machbarkeitsuntersuchung sollen in weiteren Tests Untersuchungen hinsichtlich der Anwendungsgebiete in Medizin und anderen Branchen untersucht werden. Dabei können aktuell eingesetzte Formgedächtnismetalle durch Formgedächtnispolymere, welche mit den Freiheitsgraden der additiven Fertigung gepaart sind, ersetzt werden. Potentielle Anwendungsmöglichkeiten können hierfür in der Medizin Stents zur Offenhaltung von Hohlorganen, in der Industrie Abdichtungen im Rohrleitungsbau (bei Leckagen) und viele weitere sein.

Literatur

- [1] Chang L.C., Read T.A.: Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals — the Gold-Cadmium Beta Phase, *Trans. AIME*, 1951, 47-52
- [2] Bühler W.J., Gilfrich J.W., et al.: Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi, *Journal of Applied Physics*, 1963, 34, 1475
- [3] Yang Y., Chen Y., et al.: 3d printing of shape memory polymer for functional part fabrication, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 84, 2016, 2079-2095
- [4] Chrobok D., "Smart Studies": Modellierung des thermomechanischen Verhaltens von Formgedächtnispolymeren auf Basis einer viskoelastischen Formulierung, Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum 2016
- [5] Wache H.: Optimierung des Memory-Verhaltens von Kunststoffen am Beispiel eines polymeren Stents, Berlin 2004
- [6] Additive Fertigung – Grundlagen – Terminologie, DIN EN ISO 52900:2021, S. 19-20
- [7] Klahn C., Meboldt M., et al.: Entwicklung und Konstruktion für die additive Fertigung, *Vogel Business Media*, 1. Auflage, 16-17
- [8] Kunststoffe – Probekörper, EN ISO 20753:2018, Anhang A
- [9] Cicala G., Latteri A., et al.: Engineering thermoplastics for additive manufacturing: a critical perspective with experimental evidence to support functional applications, *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2017, 15, e10-e1
- [10] Datenblatt ELASTOLLAN 1278 DU, BASF Polyurethanes GmbH
- [11] Kumar N., Tandon P., et al.: 3D printing of flexible parts using EVA material, *Materials Physics and Mechanics*, 2018
- [12] Datenblatt ENGAGE 8137, DOW Chemicals
- [13] Datenblatt ENGAGE 8407, DOW Chemicals
- [14] Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften, EN ISO 527-2:2012, Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen, 5
- [15] Hemminger W., Cammenga H.: Methoden der thermischen Analyse (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis), Springer Verlag, 1989
- [16] Paganin L., Barbosa G.: A comparative experimental study of additive manufacturing feasibility faced to injection molding process for polymeric parts, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Springer Verlag, 2020
- [17] Kraus D.: Machbarkeitsstudie zur Herstellung von Implantaten aus Formgedächtnispolymeren, Bachelorarbeit TH Rosenheim, 2021
- [18] Lü B.: Vergleich der Eigenschaften von Formgedächtnispolymeren im Spritzguss und additiven Fertigung, Bachelorarbeit TH Rosenheim, 2023

Kontaktangaben

M. Sc. Daniel Michael Berger

Bahnhofstraße 9

83043 Bad Aibling

E-Mail: daniel.berger1993@web.de