

Formgedächtnispolymere – vom 3D-Druck zur Polymerchemie

Guido Ehrmann*, Andrea Ehrmann⁺

* Virtual Institute of Applied Research on Advanced Materials (VIARAM), ⁺ Fachhochschule Bielefeld, Fachbereich Ingenieurwissenschaften und Mathematik, 33619 Bielefeld, Deutschland
andrea.ehrmann@fh-bielefeld.de

Kurzfassung

Der 3D-Druck bietet heutzutage ganz neue Möglichkeiten, Schüler(innen) und Student(inn)en an verschiedenste Wissensgebiete heranzuführen. Neben der Konstruktion, die mit einfachen Online-Programmen begonnen und zu komplizierten Formen fortgeführt werden kann, spielt hier vor allem die Materialwissenschaft eine wichtige Rolle. Die meisten preiswerten 3D-Drucker arbeiten nach dem Fused-Deposition-Modeling(FDM)-Verfahren, bei dem ein geschmolzenes Polymer-Filament durch eine Düse gepresst und lagenweise auf dem Druckbett abgelegt wird, bis die gewünschte dreidimensionale Form entsteht. Die Vielzahl hierfür erhältlicher Filamente ermöglicht es heutzutage, unterschiedlichste Materialeigenschaften auszuwählen, von herkömmlichen Polymeren wie Polylactid (PLA) bis zu faserverstärkten, mit Metallpartikeln gefüllten oder auch flexiblen Filamenten. Ein besonders interessantes Material ist PLA, das nicht nur einfach zu drucken ist, sondern auch Formgedächtniseigenschaften aufweist. Dies bedeutet, dass es sich stark verformen und anschließend durch Wärmezufuhr wieder in die ursprüngliche Form zurückbringen lässt – solange keine Teile des Objekts brechen. Solche Formgedächtnis-Objekte können durch eine angepasste Konstruktion optimiert werden, die Schwachstellen weitestgehend verhindert und auf diese Weise möglichst viele Regenerationszyklen ermöglicht. Je nach Kenntnisstand der Beteiligten können dabei vorhandene Füllstrukturen ausgewählt oder auch eigene Strukturen konstruiert werden. Auf diese Weise können Schüler(innen) und Student(inn)en spielerisch das Zusammenspiel aus Konstruktion und Material erfahren.

1. Einleitung

Die Physik gehört in der Schule zu den Fächern, zu denen manche Schüler keinen wirklichen Zugang finden – zum Teil aufgrund der Erwartungshaltung, das Fach sei zu schwer und zu theoretisch, zum Teil aus mangelndem Interesse am durchgenommenen Stoff. Die Verbindung dieses Faches mit aktuellen Technologien bietet die Möglichkeit, Schüler(innen) zu motivieren, über physikalische Zusammenhänge in einer oft interdisziplinären Umgebung nachzudenken und so ein intuitives Verständnis für diese Prozesse zu entwickeln, das oft länger erhalten bleibt als auswendig gelernte Formeln und Theorien.

Eine der relativ neuen Technologien, für die viele Schüler und Studierende zu begeistern sind, ist der 3D-Druck. Insbesondere die FDM-Technologie (Fused Deposition Modelling, Strangablageverfahren) bietet die Möglichkeit, mit preiswerten Druckern und ebenfalls preiswerten sowie relativ unschädlichen Materialien zu arbeiten [1-3]. Diese Drucker wurden in den letzten Jahren nicht nur erschwinglicher, sondern auch technisch immer ausgereifter, sodass heutzutage gute FDM-Drucker für niedrige dreistellige Summen von verschiedensten Herstellern verfügbar sind. Diese Entwicklung legt nahe, den 3D-Druck insbesondere mittels der FDM-Technologie auch in Schulen und Hochschulen zu nutzen, nicht nur um die Schüler(innen) und Studierenden mit dieser Technologie vertraut zu machen,

sondern auch, um physikalische Effekte, chemische und messtechnische Grundlagen mit ihnen zu besprechen. Hier sollen einige Beispiele gegeben werden, welche einfachen physikalischen und interdisziplinären Fragestellungen der 3D-Druck im Unterricht ermöglicht.

2. Material und Methoden

Die hier dargestellten Beispiele wurden mit einem I3 MK3 (Prusa Research A. S., Prag, Tschechien), einem Raise 3D Pro2 Plus (Raise3D, Shanghai, China) sowie einem MEGA-S FDM 3D printer (ANYCUBIC; Shenzhen Anycubic Technology Co., Ltd., Shenzhen, China). Alle dargestellten Versuche wurden mit Polymilchsäure-Filament (PLA) durchgeführt. Die Druck-Einstellungen wurden zum Teil entsprechend den gewünschten mechanischen Eigenschaften der Proben variiert; in allen Fällen wurde mit einer Düsensatemperatur von 200-210 °C und einem beheizten Druckbett von 60 °C gearbeitet. Der Düsendurchmesser beträgt jeweils 0.4 mm, der Filamentdurchmesser 1.75 mm.

Um die Proben zu konstruieren, wurden verschiedene CAD-Programme genutzt. Empfehlenswert ist u. a. das kostenlos online nutzbare Programm Tinkercad (www.tinkercad.com), das einen intuitiven Zugang zur Konstruktion einfacher 3D-Formen bietet. Hier können verschiedene Grundkörper additiv und subtraktiv kombiniert werden, um gewünsch-

te Formen zu erzeugen. Neben dem „Trial-and-Error“-Zugang, der erfahrungsgemäß meist schnell zu guten Resultaten führt, sind auch Tutorials verfügbar, die das Kennenlernen weiterer Funktionen ermöglichen.

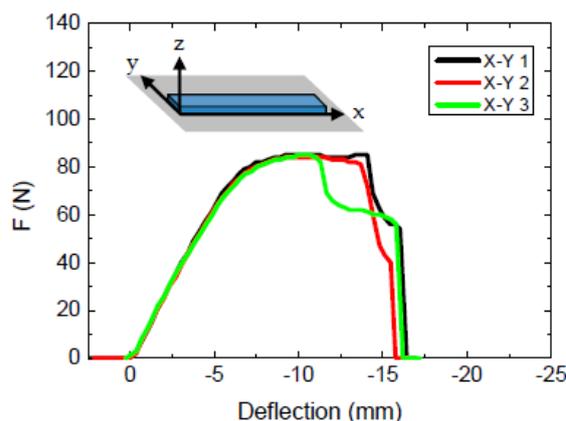
Um ein dreidimensionales Modell zu drucken, muss dieses typischerweise als stl-Datei exportiert und in einen sogenannten Slicer importiert werden. Dieser bereitet den Druck vor, indem das 3D-Modell in dünne Lagen geschnitten wird, die eine auf der anderen gedruckt werden. Hier können verschiedenste Parameter definiert werden – neben den o. g. Temperaturen beispielsweise auch die Anzahl der geschlossenen Lagen oben und unten sowie der Rahmenlinien. Zwischen diesen Rahmenlinien wird das zu druckende Objekt mit einem sogenannten Füllmuster (Infill pattern) gefüllt, das insbesondere zur Untersuchung mechanischer Eigenschaften sehr interessante Möglichkeiten bietet. Neben dem Muster kann im Slicer auch der Füllgrad ausgewählt werden, der zwischen 0% (Hohlkörper) und 100% (vollständig gefüllt, bis auf die in FDM-gedruckten Bauteilen typischen Freiräume zwischen den abgelegten Strängen) variiert werden kann und ebenfalls deutliche Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Bauteils hat.

Für die hier dargestellten Mikroskopaufnahmen wurde ein preiswertes Mikroskop Camcolms2 (Velleman, Gavere, Belgien) genutzt. Die mechanischen Untersuchungen wurden mit einer Universaltestmaschine (Kern & Sohn, Balingen-Frommern, Deutschland) durchgeführt; Vorschläge zur Nutzung einfacherer Testinstrumente sind im Text zu finden.

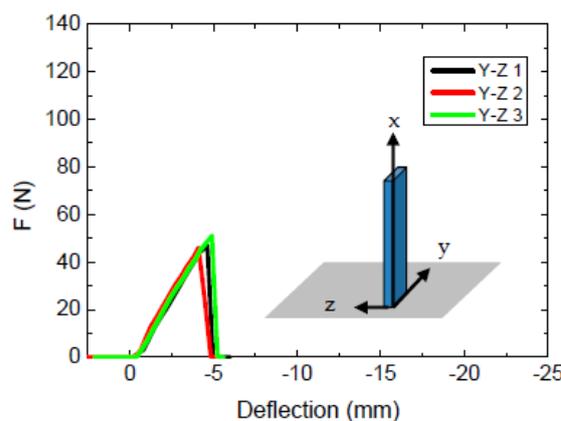
3. Beispielprojekt 1 – mechanische Eigenschaften

Ein großer Teil der Fragestellungen, die sich mit 3D-gedruckten Objekten untersuchen lassen, beschäftigt sich mit mechanischen Eigenschaften der Bauteile. Eine der einfachsten Möglichkeiten, beispielsweise die Festigkeit und Elastizität von Objekten zu vergleichen, besteht darin, sie in verschiedenen Orientierungen zu drucken, wie in Abb. 1 dargestellt.

In den hier dargestellten Kraft-Biegungs-Diagrammen sieht man, dass das liegend gedruckte Bauteil (Abb. 1a) deutlich höhere Kräfte F und eine deutlich größere Durchbiegung (Deflection) ertragen können, bis sie in Biegeversuchen brechen [4]. Diese Erkenntnis lässt sich auf den schichtweisen Aufbau der 3D-gedruckten Objekte zurückführen – die Adhäsion zwischen aufeinanderfolgenden Schichten ist bei den meisten Materialien niedriger als die innerhalb einer Schicht. Im Bereich der Mechanik lässt sich hier gemeinsam mit den Schüler(innen) bzw. Studierenden überlegen, welche Kräfte bei dem Versuch in welchen Richtungen wirken und welche Auswirkungen dies auf die Stabilität der Proben haben wird. Je nach Wissensstand kann man sich dabei auf eine intuitive Betrachtung beschränken, Kraftdiagramme aufstellen oder Kräfte mathematisch betrachten.



(a)



(b)

Abb. 1: Kraft-Biegungs-Diagramme, gemessen an einigen in unterschiedlichen Orientierungen gedruckten PLA-Proben. Aus Chalgham, A.; Ehrmann, A.; Wickenkamp, I. (2021) Mechanical properties of FDM printed PLA parts before and after thermal treatment. In: *Polymers* 13, 1239. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13081239>, im Original veröffentlicht unter einer CC-BY-Lizenz <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Die in Abb. 1 zu sehenden Graphen wurden mit einer Universalprüfmaschine aufgenommen, wie sie sicherlich nur wenigen Schulen zur Verfügung steht. Es ist jedoch relativ einfach möglich, die Grenzwerte von Kraft und Dehnung ohne solche Hilfsmittel zu bestimmen, indem eine Kamera so aufgebaut wird, dass sie ohne Parallaxe ein Bild der Probe vor einer in geringem Abstand dahinter stehenden karierten Pappe o. ä. zur Biegemessung aufnimmt, und die Probe mit einer zunehmenden Kraft (z. B. in Form von Gewichten) belastet wird (Abb. 2). Hierbei muss bei PLA und anderen spröde brechenden Materialien unbedingt darauf geachtet werden, dass niemand ohne Schutzbrille an dem Versuch arbeitet.

Interessanter werden diese Versuche, wenn man entweder verschiedene Füllmuster vergleicht oder sogar gruppenweise eigene Füllmuster so entwirft, dass sie möglichst gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

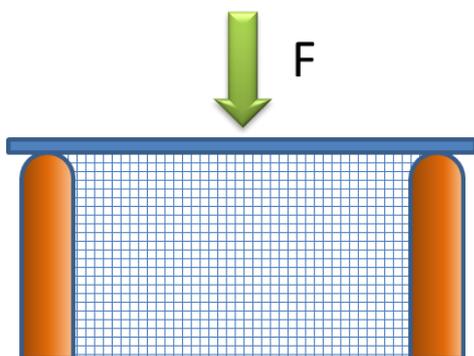


Abb. 2: Prinzip einer Kraft-Biegungs-Messung.

Neben den o. g. Dreipunkt-Biegeversuchen lassen sich dazu beispielsweise auch Versuche mit einem eingespannten Ende und einer Federwaage am anderen Ende der Probe durchführen. Bei der Auswahl vorgegebener Füllmuster im Slicer, insbesondere aber bei selbst entworfenen Füllmustern lässt sich sehr gut eine intuitive Vorstellung davon trainieren, welche Muster sich gut eignen und welche weniger gut. Selbst ohne explizit über Kraftvektoren zu sprechen, können die Schüler(innen) und Student(innen) so ein Gefühl dafür entwickeln, in welchen Richtungen Kräfte abgeleitet werden. Abb. 3 zeigt beispielhaft zwei selbst entworfene Füllmuster, die sich in ihrer Funktion an Blattfedern anlehnen [5].

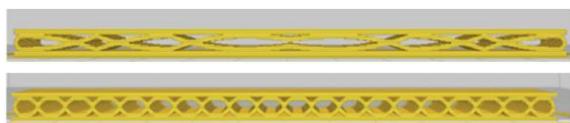


Abb. 3: Beispiele selbst entworfener Füllmuster für Biege-Proben. Aus Koske, D.; Ehrmann, A. (2021) Infill designs for 3D-printed shape-memory objects. In: Technologies 9, 29. DOI: <https://doi.org/10.3390/technologies9020029>, im Original veröffentlicht unter einer CC-BY-Lizenz <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Die Art des Versagens lässt sich meist im Mikroskop abbilden, wie z. B. in Abb. 4 zu sehen. Hierbei muss beachtet werden, dass die Probe nicht notwendigerweise dort bricht, wo die größte Kraft eingeleitet wird, sondern dort, wo die Kraft zuerst die lokale Festigkeit übersteigt. Eine solche Diskussion geht also über reine Kräftebetrachtungen hinaus in die Werkstoffkunde und vermittelt den Schüler(inne)n und Studierenden ein Gefühl dafür, nicht nur eine Größe zu betrachten, sondern das vollständige System, wie es auch später im Beruf notwendig ist.

4. Beispielprojekt 2 – Formgedächtnismaterialien

Eine ganz andere Diskussion wird über die Nutzung von Formgedächtnispolymeren (Shape Memory Polymers, SMPs) ermöglicht. Während Formgedächtnismetalle (Shape Memory Alloys, SMAs) häufig bekannt sind, ist vielen Schüler(inne)n und

Studierenden nicht bekannt, dass auch Polymere Formgedächtniseigenschaften aufweisen können.



Abb. 4: 3D-gedruckte Probe nach dem 3-Punkt-Biegetest. Aus Koske, D.; Ehrmann, A. (2021) Infill designs for 3D-printed shape-memory objects. In: Technologies 9, 29. DOI: <https://doi.org/10.3390/technologies9020029>, im Original veröffentlicht unter einer CC-BY-Lizenz <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Formgedächtnismaterialien können nach einer Deformation in ihre ursprüngliche Form zurückkehren, wenn sie durch einen äußeren Reiz – z. B. Temperatur, Licht, ein Magnetfeld etc. – dazu angeregt werden [6]. Interessanterweise tritt dieser Effekt in einigen 3D-Druck-Materialien auf, unter anderem in PLA, dem am häufigsten genutzten FDM-Material [7]. Technisch kann er u. a. im Bereich Soft Robotics genutzt werden [8], zur Herstellung selbst-expandierender Stents [9], für ausschwenkbare Antennen [10] oder intelligente Textilien [11,12]. Dieser Effekt ist daher technologisch relevant und nicht nur spannend zu beobachten.

PLA-Objekte können entweder bei Raumtemperatur deformiert werden, wie es z. B. bei Schutzbekleidung oder der Nutzung des Materials in der Stoßstange eines PKW bei Unfällen passieren würde, oder oberhalb der Glasübergangstemperatur, um eine absichtliche Formänderung hervorzurufen, die typischerweise keine Brüche bewirkt. Beide Varianten sind technisch sinnvoll. Erwärmt man das Bauteil erneut über die Glasübergangstemperatur, wird die ursprüngliche Form wieder eingenommen.

Praktischerweise liegt die Glasübergangstemperatur von PLA, je nach genauer Materialzusammensetzung, knapp unter 60 °C und damit in einem Bereich, der im Wasserbad oder in einem Ofen zugänglich ist, ohne die Experimentatoren zu gefährden.

Abb. 5 zeigt beispielhaft die Verformung eines PLA-Würfels mit dem Füllmuster „Gyroid“ (15 % Füllung) unter Druck bis zu einer Eindringtiefe von 50 % der ursprünglichen Höhe und die darauffolgende Wiederherstellung im Wasserbad bei einer Temperatur von 60 °C [13].

Hier bietet sich eine interdisziplinäre Lehreinheit mit der (Polymer-)Chemie an, um diesen Effekt für amorphe Polymere, amorph-kristalline Homopolymere und Copolymere auf molekularer Ebene zu erklären. Da bei der Regeneration von PLA-Objekten die Temperatur eine Rolle spielt, kann diese

gleichzeitig in Hinblick auf verschiedene Temperaturskalen, Messmethoden etc. diskutiert werden.

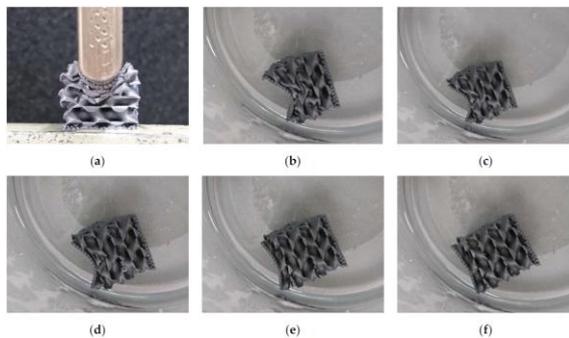


Abb. 5: Formgedächtnisprobe (a) während der Deformation und (b-f) bei der Wiederherstellung im Wasserbad. Aus Ehrmann, G.; Ehrmann, A. (2021) Investigation of the shape-memory properties of 3D printed PLA structures with different infills. In: *Polymers* 13, 164. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13010164>, im Original veröffentlicht unter einer CC-BY-Lizenz <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Andererseits kann auch hier wieder der Focus auf die mechanischen Eigenschaften gelegt werden, beispielsweise indem die untersuchten Proben von mehreren Seiten belastet werden und wie oben beschrieben untersucht wird, welche Bereiche am anfälligsten für Brüche sind. Je nach Art und Richtung der Belastung findet man hier sehr verschiedene Versagensarten, häufig in Form von Brüchen zwischen den gedruckten Ebenen, aber auch mittels Weißbrüchen oder vollständigen Brüchen der abgelegten Polymerstränge. Ein Beispiel für einen zusammengedrückten und wieder regenerierten Würfel nach 10 Testzyklen ist in Abb. 6 zu sehen [14].

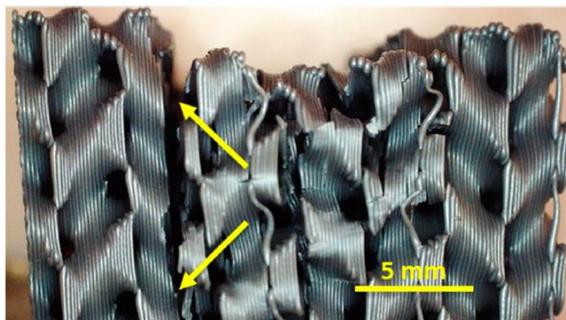


Abb. 6: Formgedächtnisprobe nach zehn Deformationen und Wiederherstellungen im Wasserbad. Aus Ehrmann, G.; Ehrmann, A. (2021) Pressure orientation-dependent recovery of 3D-printed PLA objects with varying infill degree. In: *Polymers* 13, 1275. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13081275>, im Original veröffentlicht unter einer CC-BY-Lizenz <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

5. Zusammenfassung

Der 3D-Druck bietet heutzutage ganz neue Möglichkeiten, Schüler(innen) und Student(inn)en an

verschiedenste Wissensgebiete heranzuführen, unter anderem auch an die oft ungeliebte Physik. Daneben können auch Konstruktion, Materialwissenschaften und Polymerchemie in interdisziplinäre Unterrichtseinheiten integriert werden.

Insbesondere PLA als leicht zu verdrückendes Formgedächtnismaterial erlaubt es, diese Wissensbereiche zu verbinden und spielerisch die durch Form und Material definierten Eigenschaften von Körpern zu erkunden und optimieren. Gleichzeitig können die Schüler(innen) und Student(inn)en über reine Kraftberechnungen hinaus ein Gefühl dafür entwickeln, wie sich Objekte mit bekannten inneren Strukturen unter einer Krafteinwirkung verhalten.

6. Literatur

- [1] Szykiedan, K.; Credo, W. (2016): Mechanical properties of FDM and SLA low-cost 3-D prints. In: *Proc. Eng.* 136, 257-262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.01.207>
- [2] Wan, M. L.; Liu, S. F.; Huang, D.; Qu, Y.; Hu, Y.; Su, Q. S.; Zheng, W. X.; Dong, X. M.; Zhang, H. W.; Wei, Y.; et al. (2020) Biocompatible heterogeneous bone incorporated with polymeric biocomposites for human bone repair by 3D printing technology. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 138, 50114. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.50114>
- [3] Sölmann, S.; Rattenholl, A.; Blattner, H.; Ehrmann, G.; Gudermann, F.; Lütkemeyer, D.; Ehrmann, A. (2021) Mammalian cell adhesion on different 3D printed polymers with varying sterilization methods and acidic treatment. In: *AIMS Bioeng.* 8, 25–35. <https://www.aimspress.com/article/doi/10.3934/bioeng.2021004>
- [4] Chalgham, A.; Ehrmann, A.; Wickenkamp, I. (2021) Mechanical properties of FDM printed PLA parts before and after thermal treatment. In: *Polymers* 13, 1239. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13081239>
- [5] Koske, D.; Ehrmann, A. (2021) Infill designs for 3D-printed shape-memory objects. In: *Technologies* 9, 29. DOI: <https://doi.org/10.3390/technologies9020029>
- [6] Meng, Q. H.; Hu, J. L. (2009) In: *Comp. A Appl. Sci. Manufact.* 40, 1661-1672. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.08.011>
- [7] Ehrmann, G.; Ehrmann, A. (2021) 3D printing of shape memory polymers. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 138, 50847. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.50847>
- [8] Mehrpouya, M.; Azizi, A.; Janbaz, S.; Gisario, A. (2020) Investigation on the functionality of thermoresponsive origami structures. In: *Adv. Eng. Mater.* 22, 2000296. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.202000296>

- [9] Jia, H.; Gu, S.-Y.; Chang, K. (2018) In: *Adv. Polym. Technol.* 37, 3222-3228. DOI: <https://doi.org/10.1002/adv.22091>
- [10] Bahr, R.; Nauroze, A.; Su, W. J.; Tentzeris, M. M. (2017) In: *IEEE 67th Electronic Components and Technology Conf. ECTC 2017*, United States, Orlando, May 2017
- [11] Leist, S. K.; Gao, D. J.; Chiou, R.; Zhou, J. (2017) Investigating the shape memory properties of 4D printed polylactic acid (PLA) and the concept of 4D printing onto nylon fabrics for the creation of smart textiles. In: *Virtual Phys. Prototyp.* 12, 290-300. DOI: <https://doi.org/10.1080/17452759.2017.1341815>
- [12] Ehrmann, G.; Ehrmann, A. (2021) Electronic textiles. In: *Encyclopedia* 1, 115-130. DOI: <https://doi.org/10.3390/encyclopedia1010013>
- [13] Ehrmann, G.; Ehrmann, A. (2021) Investigation of the shape-memory properties of 3D printed PLA structures with different infills. In: *Polymers* 13, 164. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13010164>
- [14] Ehrmann, G.; Ehrmann, A. (2021) Pressure orientation-dependent recovery of 3D-printed PLA objects with varying infill degree. In: *Polymers* 13, 1275. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13081275>