

### TG-FT-IR Analytik von gefüllten Filamenten für den 3D-Druck

Dr. Carolin Fischer, NETZSCH Applications Laboratory Selb, Alina Koepfer\* und Dr. Romina Krieg\*,  
\*Forschungsgemeinschaft Werkzeuge und Werkstoffe e.V., Remscheid

#### Einleitung

Die additiven Fertigungstechnologien, insbesondere der 3D-Druck mit Filamenten, haben sich in den letzten Jahren stark weiterentwickelt und finden zunehmend Anwendung in Bereichen wie Prototypenbau, Design, Architektur, Kunsthandwerk sowie funktionalen Bauteilen für den Innen- und Außenbereich. Besonders interessant sind sogenannte „gefüllte Filamente“, bei denen dem Grundmaterial – häufig Polymilchsäure (PLA, polylactic acid) – funktionale Füllstoffe wie Holzfasern oder Metallpulver (z. B. Edelstahl) beigemischt werden. Diese Materialkombinationen eröffnen neue Möglichkeiten hinsichtlich Optik, Haptik und Funktionalität der gedruckten Objekte.

Holzgefüllte PLA-Filamente verleihen Bauteilen eine natürliche Oberfläche und werden häufig in der Möbeldesign, im Modellbau oder in der nachhaltigen Produktentwicklung eingesetzt. Metallgefüllte PLA-Varianten hingegen ermöglichen Objekte mit höherem Gewicht, verbesserter Stabilität oder spezifischer Ästhetik – z. B. für dekorative Elemente oder funktionale Prototypen mit erhöhter Temperaturbeständigkeit. Anwendung finden diese Materialien unter anderem

bei der Forschungsgemeinschaft für Werkzeuge und Werkstoffe e. V. (FGW) bspw. im Demonstratoren- und Prototypenbau für die Werkzeugentwicklung, um nachhaltigere Applikationslösungen zu schaffen.

Abbildung 1 zeigt exemplarische Anwendungen von mit holz- und metallgefüllten PLA-Filamenten im Kontext des Demonstratoren- und Prototypenbaus. Links sind Messer- und Werkzeuggriffe aus holzgefülltem Filament dargestellt, die neben einer angenehmen Haptik auch eine natürliche, ästhetisch ansprechende Oberfläche bieten. Im zweiten Bild befindet sich ein funktionaler Demonstrator einer Crimpzange, der auf nachgiebigen Mechanismen basiert – ein Beispiel für die Umsetzung komplexer Bewegungsmechaniken mittels additiver Fertigung mit nachhaltigen Materialien. Rechts ist eine Schraube mit passender Mutter aus bronzefülltem Filament zu sehen, die durch ihr erhöhtes Gewicht und metallisches Erscheinungsbild als anschaulicher Prototyp für metallähnliche Anwendungen dient.

Ein zentraler Vorteil von PLA-basierten Filamenten liegt in ihrer biologischen Abbaubarkeit und ihrer vergleichsweise umweltfreundlichen Herstellung aus nachwachsenden Rohstoffen wie Maisstärke oder Zuckerrohr.



1 Beispielanwendungen für holzgefüllte Filamente bei Messer- und Werkzeuggriffen (links), Demonstrator einer Crimpzange basierend auf nachgiebigen Mechanismen (Mitte) und eine gedruckte Schraube mit Mutter aus bronzefülltem Filament (rechts).

Durch die gezielte Füllung mit organischen oder anorganischen Stoffen können PLA-Compounds entwickelt werden, die nicht nur nachhaltiger sind, sondern auch die mechanischen Eigenschaften und die Witterungsbeständigkeit herkömmlicher (nicht biologisch abbaubarer) Filamente wie ABS oder PETG erreichen – und das bei vergleichbaren oder sogar niedrigeren Herstellungskosten.

Um die Eignung gefüllter PLA-Filamente für anspruchsvolle Anwendungen zu bewerten, reicht eine rein mechanische Charakterisierung nicht aus. Besonders bei der Entwicklung nachhaltiger Materialien ist es entscheidend, deren thermische Beständigkeit sowie das thermische Zersetzungsverhalten genau zu verstehen. Hier liefert die thermogravimetrische Analyse (TGA) wertvolle Einblicke.

Durch die präzise Erfassung von Massenverlusten in Abhängigkeit von der Temperatur lassen sich Rückschlüsse auf die Stabilität des Polymerträgers, die Anwesenheit und Menge von Füllstoffen sowie den Beginn und Verlauf thermischer Abbauprozesse ziehen. In Kombination mit Emissionsgasanalyse – etwa durch FT-IR – können zudem die entstehenden Zersetzungsprodukte identifiziert werden.

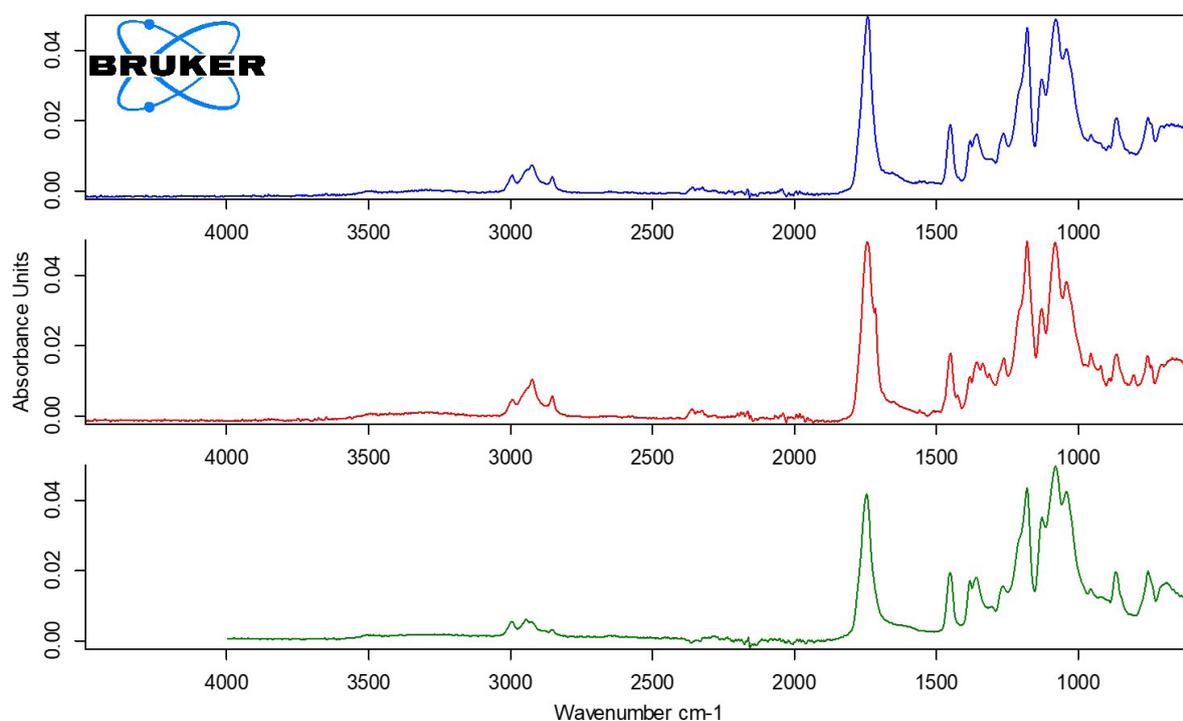
In dieser Studie wurden zwei kommerziell erhältliche PLA-basierte Filamente gefüllt mit Holz und mit Edelstahl miteinander verglichen. Die Messbedingungen sind in Tabelle 1 gelistet.

**Tabelle 1** Messbedingungen

<b>Gerät</b>	TG 309 <i>Libra</i> <sup>®</sup> , gekoppelt mit dem Bruker Optics FT-IR INVENIO via externer Gaszelle
<b>Temperaturprogramm</b>	RT-850 °C, N <sub>2</sub> -Atmosphäre, 850 °C-1000 °C, Luftatmosphäre
<b>Heizrate</b>	10 K/min
<b>Probenmasse</b>	15 bis 20 mg
<b>Tiegel</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 85 µl, offen

### Messbedingungen

Zu Beginn wurde von den beiden Ausgangsmaterialien ATR-FT-IR Spektren aufgenommen (Abbildung 2). Beide gefüllten PLA-Filamente zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit dem vorhandenen Datenbankspektrum von PLA. Ein Einfluss durch das vorhandene Füllmaterial kann hier jedoch noch nicht identifiziert werden.



**2** ATR-Messungen der Filamente PLA+Edelstahl (blau), PLA+Holz (rot) und dem vorhandenen Datenbankspektrum von PLA (grün)

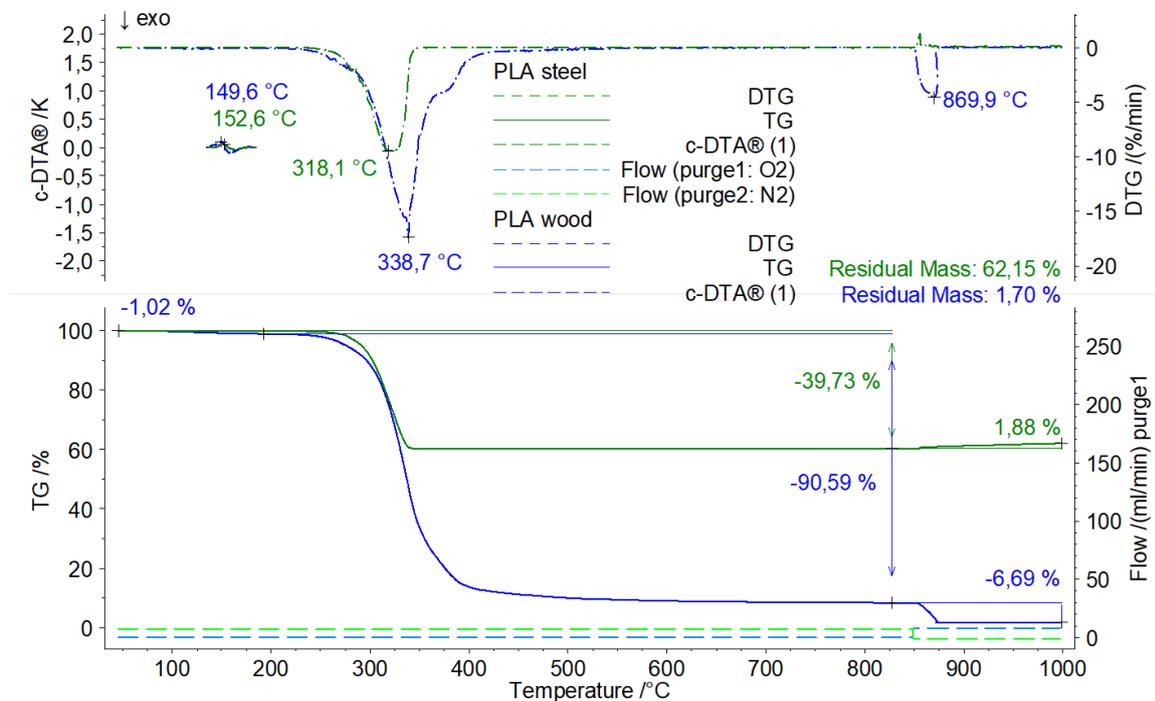
## APPLICATIONNOTE TG-FT-IR Analytik von gefüllten Filamenten für den 3D-Druck

In Abbildung 3 ist ein Vergleich der TG-Ergebnisse der beiden gefüllten Filamente dargestellt. Beide Filamente wurden in inerter Atmosphäre bis 850 °C mit 10 K/min aufgeheizt. Dabei zeigte das holzgefüllte Filament bereits unterhalb von 200 °C einen geringen Massenverlust von 1,02 %, der vermutlich auf die Freisetzung von Feuchtigkeit aus dem Holzanteil zurückzuführen ist. Die Pyrolyse setzte bei beiden Proben oberhalb von 250 °C ein. Hier wurde für das edelstahlgefüllte Filament ein Massenverlust von 39,73 % detektiert.

Im Falle des holzgefüllten Filaments wurde die Pyrolyse des Polymeranteils von der Pyrolyse des Holzanteils überlagert. Dies führte zu einem gesamten Massenverlust von 90,59 %. Oberhalb von 850 °C wurde schließlich synthetische Luft als Spülgas verwendet. Die holzhaltige Probe zeigte hier die Verbrennung des entstandenen Pyrolyserußes.

Die edelstahlgefüllte Probe weist hingegen auf eine geringe Massenzunahme hin, was einer Oxidation des Metallanteils zugrunde liegt. Die Restmassen der beiden Proben werden als Glührückstand oder Aschegehalt bezeichnet und betragen 1,70 % (PLA+Holz) bzw. 62,15 % (PLA+Edelstahl).

Dem *c-DTA*® Signal (berechnetes DTA-Signal) können die Schmelzbereiche der Proben entnommen werden. Diese lagen bei ca. 150 °C. Der Temperaturbereich oberhalb der Schmelztemperatur und unterhalb des Zersetzungsbeginns kann als Verarbeitungstemperatur für den 3D-Druck verwendet werden. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass eine zu hohe Drucktemperatur den Abbau des Polymers während des Druckvorgangs verursacht.



3 Temperaturabhängige Massenänderung (TG), Massenänderungsrate (DTG) und berechnete DTA-Signale (*c-DTA*®) der Filamente PLA+Edelstahl (grün) und PLA+Holz (blau).

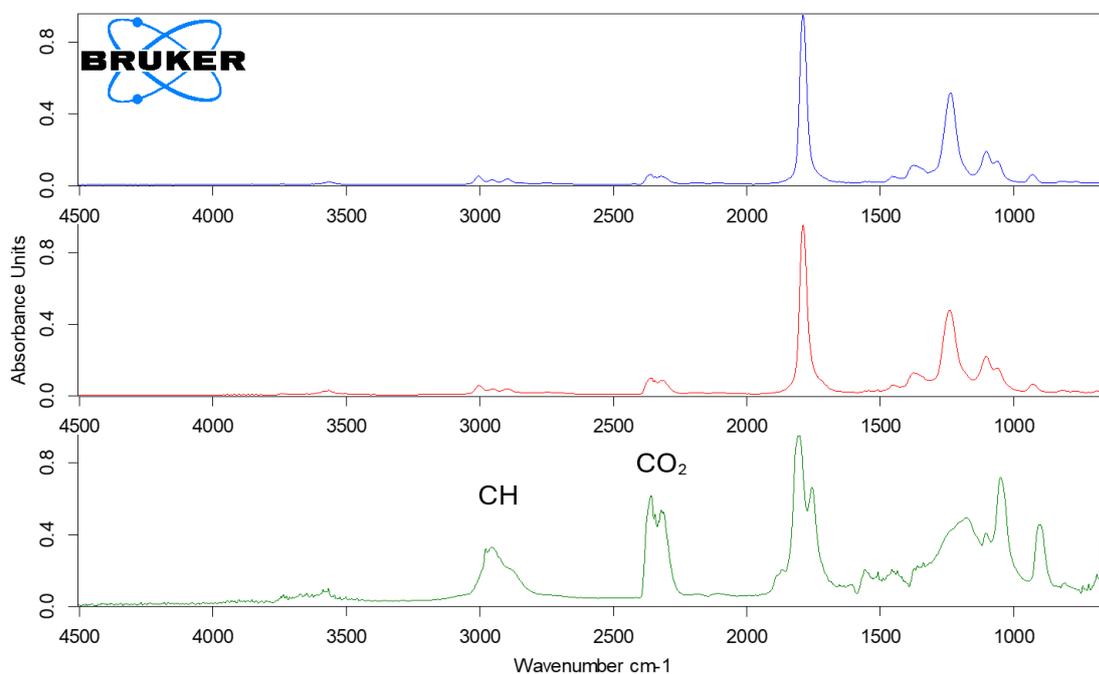
Zur Analyse der entweichenden Gase wurden diese mittels geheizter Transferleitung in die externe Gasmesszelle des Bruker FT-IR INVENIO überführt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Pyrolyse des Polymers zeigt bei beiden Proben (blaues und rotes Spektrum) die gleichen Charakteristika, auch wenn keine Einzelkomponenten identifiziert werden können. Die IR-Bande bei  $1790\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die Freisetzung einer Carbonyl-Funktion hin, die typischerweise in den Abbauprodukten von PLA vorkommt. Vermutlich wird eine Vielzahl von Substanzen gleichzeitig freigesetzt.

Das grüne Spektrum in Abbildung 4 zeigt die Pyrolyse der Holzbestandteile. Neben den Carbonyl-Funktionen werden weitere Peaks und Schultern sichtbar. So wurden CH-Funktionalitäten und  $\text{CO}_2$  detektiert, welche typisch für den thermischen Abbau von Biomasseproben sind. Daraus lässt sich ableiten, dass bei der höheren Temperatur der Holzfüllstoff zersetzt wird, während bei der niedrigeren Temperatur lediglich die PLA-Basis abgebaut wird.

### Zusammenfassung

Mittels TG-FT-IR lassen sich für gefüllte PLA-Filamente umfassende Informationen zur thermischen Stabilität und Zusammensetzung gewinnen. Die Analyse zeigt den Schmelzbereich der PLA-Matrix sowie den Beginn der thermischen Zersetzung. Diese Daten können zur Identifizierung eines sicheren Verarbeitungsfensters herangezogen werden. Organische Füllstoffe wie Holz erzeugen bei der Pyrolyse flüchtige Verbindungen sowie Pyrolyseruß, während metallische Füllstoffe einen deutlichen Ascherückstand hinterlassen, der zur Bestimmung des Füllstoffgehalts dient.

Die gekoppelte FT-IR-Gasanalyse ermöglicht die Identifizierung freigesetzter Zersetzungsprodukte. So lässt sich die Materialzusammensetzung präzise bewerten und das Material inkl. der Füllstoffart eindeutig identifizieren.



4 Gemessene FT-IR-Spektren der entweichenden Gase der Filamente PLA+Edelstahl (blau, bei 320 °C) und PLA+Holz (rot, bei 329 °C; grün bei 378 °C).