

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247397 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438874**

(22) Data zgłoszenia: **2021.09.03**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.03.06 BUP 10/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.23 WUP 25/2025**

(51) MKP:

B29C 64/00 (2017.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

B33Y 70/00 (2020.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MARCIN SŁOMA, Warszawa, PL

BARTŁOMIEJ PODSIADŁY, Sochaczew, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Kompozytowy filament polimerowy do druku techniką FDM

PL 247397 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozytowy filament polimerowy znajdujący zastosowanie w technologii druku techniką FDM, w szczególności ścieżek elektroprzewodzących w obwodach elektroniki strukturalnej.

Wytwarzanie w technologii FDM (tzw. osadzanie topionego materiału), rozpowszechnione w latach 90-tych i stale ulepszone, polega na termicznym uplastycznieniu materiału umieszczonego w głowicy drukarki, wytłoczeniu materiału, a następnie kreśleniu właściwego kształtu warstwy przez dyszę. Otrzymanie struktur przestrzennych polega na nakładaniu materiału warstwa po warstwie, przy jednoczesnym termicznym spajaniu kolejnych warstw. Za pomocą technologii FDM można uzyskać również trójwymiarowe struktury przewodzące, co kształtuje nową ścieżkę rozwoju elektroniki użytkowej.

Istnieje niewiele materiałów stosowanych do wytwarzania elementów przewodzących prąd elektryczny technikami przyrostowymi. Większość z nich opiera się na dodatku wypełniaczy węglowych w różnej postaci, stosowanych do wytwarzania elementów przewodzących prąd elektryczny technikami, np. grafenu, płatków węglowych lub sadzy do polimerowych materiałów osnowy, które pozwalają na uzyskanie kompozytu przewodzącego już przy niższej jej zawartości, a co za tym idzie zachowaniu w dużym stopniu właściwości mechanicznych materiału osnowy. Przykładowo, ze stanu techniki znane jest rozwiązanie KR 20180083589 A, dotyczące filamentu utworzonego z żywicy ABS oraz nanorurek węglowych. Takie kompozyty charakteryzują się jednak znacznie gorszymi właściwościami elektrycznymi w porównaniu z kompozytami zawierającymi dużą ilość fazy funkcyjnej w postaci metalu. Dodatkowo, koszt zastosowania takich materiałów jest duży.

Znane są sposoby wytwarzania filamentów przewodzących, polegające na wykorzystaniu dodatków w postaci proszków, włókien lub płatków metali lub innych struktur proszkowych wykazujących przewodnictwo elektryczne pojedynczych cząstek. Znane jest przykładowo z amerykańskiego zgłoszenia US 2018141119 A1 rozwiązanie obejmujące kompozyty z płatkami metalu, w tym proszku miedzi i żywic termoplastycznych, w tym ABS, wykorzystywanych jako materiały drukarskie do wytwarzania addytywnego. Znane są również sposoby wytwarzania filamentów poprzez zastosowanie materiałów termoplastycznych z udziałem ABS, jednak przy udziale proszków metali ciężkich, tak: US 2016289468 A1.

Z amerykańskiego zgłoszenia patentowego US 2016160073 A1, znana jest również kompozycja mieszanki polimerów do wytłaczania materiałów do druku 3D zawierająca: akrylonitryl-butadien-styren (ABS) i styren-etylen-butadien-styren (SEBS) przy udziale polietylenu o bardzo dużej masie cząsteczkowej, w której stosunek wagowy ABS: SEBS wynosi od około 80:20 do około 50:50.

Z amerykańskiego zgłoszenia patentowego US 2016068678 A1, znana jest kompozycja polimerowa do stosowania jako tymczasowy materiał wspomagający w produkcji dodatków na bazie ekstruzji, która zawiera mieszankę polimerów, wśród których pierwszym składnikiem polimerowy wybrany z grupy stanowić może akrylonitrylbutadien-styren lub styren-butydien-styren, natomiast drugim składnikiem polimerowym tworzącym fazę ciągłą mogą być akrylonitryl-butadien-styren lub styren-butydien-styren, gdzie pierwszy składnik polimerowy występuje w zakresie od 10 procent wagowych 20 do 45 procent wagowych oraz, w którym drugi składnik polimerowy stanowi od 55 do 90 procent wagowych w mieszance polimerów.

Znane są również publikacje naukowe o zbliżonej tematyce, dotyczące badań właściwości mechanicznych blendów polimerowych przeznaczonych do druku 3D, przykładowo: "ABS-maleated SEBS blend as a 3D printable material", J. Gilberto Siqueiros, Kevin Schnittker, David A. Roberson, Journal Virtual and Physical Prototyping, Volume 11, 2016 – Issue 2; "The influence of viscosity and composition of ABS on the ABS/SBS blend morphology and properties", J. H. H. Rossato H. G. Lemos G. L. Mantovani, Wiley online library; "Influence of Polymer Blending on Mechanical and Thermal Properties", Buthaina A. Ibrahim, Karrer M. Alghazali, University of Technology, Baghdad, Iraq, Modern Applied Science, Vol. 4, No. 9; September 2010.

Inne, przykładowe publikacje naukowe dotyczące zastosowania w filamentach proszków miedzi jako fazy przewodzącej oraz w celu zmiany właściwości mechanicznych kompozytu: "Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders", Ye.P.Mamunya, V.V.Davydenko, P.Pissib, E.V.Lebedev, European Polymer Journal Volume 38, Issue 9, September 2002; "Additive Manufacturing of Copper-ABS Filament by Fused Deposition Modeling (FDM)", N Sa'ude, M Ibrahim, MHI Ibrahim, MS Wahab, R Haq, OMF Marwah, RK Khirotdin, Journal of Mechanical Engineering, Vol SI 5(4), 23–32, 5 2018; "An experimental study of FDM parameters effects on tensile strength, density, and production time of ABS/Cu composites", Mojtaba Nabipour, Behnam Akhoundi, Journal of Elastomers & Plastics.

Celem rozwiązania jest uzyskanie kompozytowego filamentu polimerowego, który poprzez zastosowanie wypełniacza o zadanych parametrach w postaci proszku metalu, przy jednoczesnej modyfikacji osnowy polimerowej poprzez dodatek polimeru o wysokiej elastyczności, posiada optymalne właściwości mechaniczne oraz niską rezystywność.

Kompozytowy filament polimerowy do druku techniką FDM, charakteryzuje się tym, że posiada osnowę polimerową składającą się z co najmniej jednego polimeru akrylonitryl-butadien-styrenu (ABS) w ilości co najmniej 30% wagowo i/lub styren-butadien-styrenu (SBS) w ilości nie większej niż 70% wagowo stanowiących 55% wagowo całego składu oraz wypełniacza którym jest proszek miedzi w ilości 45% wagowo.

Korzystnie, stosunek wagowy ABS:SBS wynosi 50:50.

Korzystnie, proszek miedzi posiada uziarnienie o dendrycznym kształcie i wielkości ziarna nie większej niż 56 μm .

Rozwiązanie zostało opisane w przykładach wykonania oraz na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia wykres poziomu rezystywności opracowanych filamentów w zależności od stosunku wagowego ABS do SBS w materiale; fig. 2 przedstawia wykres maksymalnych naprężeń przy rozciąganiu opracowanych filamentów w zależności od stosunku wagowego ABS do SBS w materiale; fig. 3 przedstawia wykres maksymalnych wytrzymałości na zginanie opracowanych filamentów w zależności od stosunku wagowego ABS do SBS w materiale; fig. 4 przedstawia wzrost strzałki ugięcia filamentu podczas próby zginania;

Przykład 1

Podczas przeprowadzonej próby wykonano materiał kompozytowy, który w osnowie zawierał 100% wag. polimeru ABS, przy czym polimer ABS stanowił 55% wag. całego składu, natomiast pozostałą część stanowił proszek miedzi w ilości 45% wag.

Materiał kompozytowy wytworzono w procesie chemicznego rozpuszczania polimeru. W pierwszym etapie rozpuszczono w tetrahydrofuranie (THF) granulaty ABS. Rozpuszczony polimer mieszano dokładnie na mieszadle magnetycznym, co najmniej 12 godz. Po całkowitym rozpuszczeniu polimeru, dodano proszek miedzi w ilości 45% wag. Do opracowywanego kompozytu użyto frakcji miedzi < 56 μm o dendrycznym kształcie ziaren. Proces mieszania był kontynuowany przez 1 godzinę aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny kompozytowej. Następnie odparowano rozpuszczalnik poprzez wlanie jednorodnej mieszaniny do pojemnika o dużej powierzchni, w celu uzyskania maksymalnie kilkumilimetrowej warstwy. Następnie pojemnik umieszczono w suszarce, w podwyższonej temperaturze 50–60°C, poniżej temperatury wrzenia THF. Po co najmniej 12 godz. suszenia, otrzymany kompozyt poddano mechanicznej granulacji, a następnie wytłoczono za pomocą wytłóczarki jednoślismakowej do postaci filamentu w temperaturze 170–190°C. Materiał kompozytowy wytłoczono dwukrotnie w celu zapewnienia lepszej homogenizacji cząstek metalu w osnowie polimerowej.

Pomiar rezystywności wytłoczonego filamentu wykazał niski stopień rezystywności, w zakresie $8,30 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. W celu weryfikacji właściwości mechanicznych opracowanego filamentu przeprowadzono dwa rodzaje badań, tj. badanie wytrzymałości na rozciąganie i na zginanie. Zaobserwowano maksymalne naprężenie filamentu przy rozciąganiu (18 MPa) oraz maksymalne naprężenie filamentu przy zginaniu (105 MPa). Zauważono również niewielki (1 mm) wzrost strzałki ugięcia filamentu podczas prób zginania.

Przykład 2

Podczas przeprowadzonej próby 2 wykonano materiał kompozytowy, który w osnowie zawierał 60% wag. polimeru ABS oraz 40% wag. polimeru SBS, stanowiących 55% wag. całego składu, natomiast pozostałą część stanowił proszek miedzi w ilości 45% wag.

Materiał kompozytowy wytworzono w procesie chemicznego rozpuszczania polimerów. W pierwszym etapie rozpuszczono w tetrahydrofuranie (THF) 60% wag. granulatu ABS i 40% wag. granulatu SBS. Rozpuszczone polimery mieszano dokładnie na mieszadle magnetycznym, co najmniej 12 godz. Proces mieszania był kontynuowany przez 1 godzinę aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny kompozytowej. Następnie odparowano rozpuszczalnik poprzez wlanie jednorodnej mieszaniny do pojemnika o dużej powierzchni, w celu uzyskania maksymalnie kilkumilimetrowej warstwy. Następnie pojemnik umieszczono w suszarce, w podwyższonej temperaturze 50–60°C, poniżej temperatury wrzenia THF. Po co najmniej 12 godz. suszenia, otrzymany kompozyt poddano mechanicznej granulacji, a następnie wytłoczono za pomocą wytłóczarki jednoślismakowej do postaci filamentu w temperaturze 180–200°C. Materiał kompozytowy wytłoczono dwukrotnie w celu zapewnienia lepszej homogenizacji cząstek metalu w osnowie polimerowej.

Pomiar rezystywności wytłoczonego filamentu wykazał znaczny wzrost stopnia rezystywności, w zakresie $1,50 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$. W celu weryfikacji właściwości mechanicznych opracowanego filamentu przeprowadzono dwa rodzaje badań, tj. badanie wytrzymałości na rozciąganie i na zginanie. Zaobserwowano spadek naprężenia filamentu przy rozciąganiu (14 MPa) w stosunku do wyników próby 1 oraz znaczny spadek naprężenia filamentu przy zginaniu (56 MPa). Zauważono również niewielki spadek strzałki ugięcia filamentu podczas prób zginania w odniesieniu do próby 1 (przykład 1), który dla próby 2 wyniósł 0,8 mm.

Przykład 3

Podczas przeprowadzonej próby 3 wykonano materiał kompozytowy, który w osnowie zawierał 50% wag. polimeru ABS oraz 50% wag. polimeru SBS, stanowiących 55% wag. całego składu, natomiast pozostałą część stanowił proszek miedzi w ilości 45% wag. Materiał kompozytowy wytworzono w procesie chemicznego rozpuszczania polimerów. W pierwszym etapie rozpuszczono w tetrahydrofuranie (THF), 50% wag. granulatu ABS i 50% wag. granulatu SBS. Rozpuszczone polimery mieszano dokładnie na mieszadle magnetycznym, co najmniej 12 godz. Po całkowitym rozpuszczeniu polimerów, do przygotowanego blendu dodano proszek miedzi w ilości 45% wag. Do opracowywanego kompozytu użyto frakcji miedzi $< 56 \mu\text{m}$ o dendrytycznym kształcie ziaren. Proces mieszania był kontynuowany przez 1 godzinę aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny kompozytowej. Następnie odparowano rozpuszczalnik poprzez wlanie jednorodnej mieszaniny do pojemnika o dużej powierzchni, w celu uzyskania maksymalnie kilkumilimetrowej warstwy. Następnie pojemnik i umieszczono w suszarce, w podwyższonej temperaturze 50–60°C, poniżej temperatury wrzenia THF. Po co najmniej 12 godz. suszenia, otrzymany kompozyt poddano mechanicznej granulacji, a następnie wytłoczono za pomocą wyciarki jednoślismakowej do postaci filamentu w temperaturze 180–200°C. Materiał kompozytowy wytłoczono dwukrotnie w celu zapewnienia lepszej homogenizacji cząstek metalu w osnowie polimerowej.

Pomiar rezystywności wytłoczonego filamentu wykazał wzrost stopnia rezystywności, w zakresie $1,78 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$. W celu weryfikacji właściwości mechanicznych opracowanego filamentu przeprowadzono dwa rodzaje badań, tj. badanie wytrzymałości na rozciąganie i na zginanie. Zaobserwowano wzrost naprężenia filamentu przy rozciąganiu (15 MPa). Mimo początkowego spadku maksymalnej wartości naprężeń przy zginaniu (próba 2), przy zawartości 50% wag. SBS w osnowie, zauważalny jest wzrost naprężenia filamentu przy zginaniu (69 MPa). Przy stosunku 50:50% wag. ABS:SBS w osnowie, zauważono również gwałtowny wzrost (16 mm) strzałki ugięcia filamentu podczas prób zginania. Przy czym wzrost wartości strzałki ugięcia zapewnia mniejsze niebezpieczeństwo kruchej pęknięcia filamentu podczas procesu druku w technologii FDM.

Przykład 4

Podczas przeprowadzonej próby 4 wykonano materiał kompozytowy, który w osnowie zawierał 30% wag. polimeru ABS oraz 70% wag. polimeru SBS, stanowiących 55% wag. całego składu, natomiast pozostałą część stanowił proszek miedzi w ilości 45% wag.

Materiał kompozytowy wytworzono w procesie chemicznego rozpuszczania polimerów. W pierwszym etapie rozpuszczono w tetrahydrofuranie (THF), 30% wag. granulatu ABS i 70% wag. granulatu SBS. Rozpuszczone polimery mieszano dokładnie na mieszadle magnetycznym, co najmniej 12 godz. Po całkowitym rozpuszczeniu polimerów, do przygotowanego blendu dodano proszek miedzi w ilości 45% wag. Do opracowywanego kompozytu użyto frakcji miedzi $< 56 \mu\text{m}$ o dendrytycznym kształcie ziaren. Proces mieszania był kontynuowany przez 1 godzinę aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny kompozytowej. Następnie odparowano rozpuszczalnik poprzez wlanie jednorodnej mieszaniny do pojemnika o dużej powierzchni, w celu uzyskania maksymalnie kilkumilimetrowej warstwy. Następnie pojemnik i umieszczono w suszarce, w podwyższonej temperaturze 50–60°C, poniżej temperatury wrzenia THF. Po co najmniej 12 godz. suszenia, otrzymany kompozyt poddano mechanicznej granulacji, a następnie wytłoczono za pomocą wyciarki jednoślismakowej do postaci filamentu w temperaturze 180–200°C. Materiał kompozytowy wytłoczono dwukrotnie w celu zapewnienia lepszej homogenizacji cząstek metalu w osnowie polimerowej.

Pomiar rezystywności wytłoczonego filamentu wykazał gwałtowny wzrost stopnia rezystywności w zakresie $3,52 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$. W celu weryfikacji właściwości mechanicznych opracowanego filamentu przeprowadzono dwa rodzaje badań, tj. badanie wytrzymałości na rozciąganie i na zginanie. Zaobserwowano duży spadek maksymalnej wartości naprężenia filamentu przy rozciąganiu (8 MPa). Mimo wzrostu naprężenia filamentu podczas próby 3, podczas próby 4 (przykład obecny), zauważono duży spadek maksymalnej wartości naprężenia filamentu przy zginaniu (46 MPa). Zaobserwowano również

gwałtowny wzrost (52 mm) strzałki ugięcia filamentu podczas prób zginania, co stanowiło najlepszy wynik spośród wszystkich przeprowadzonych prób.

Przeprowadzone próby (1–4) uzyskania materiału kompozytowego o niskiej rezystywności oraz jak najwyższej wytrzymałości mechanicznej, wykazały, że gwałtowny wzrost rezystywności następuje jednak dopiero przy 70% udziale wagowym SBS w osnowie, zatem proporcje wagowe ABS:SBS w osnowie nie mogą przekroczyć stosunku 40:60, natomiast optymalna wytrzymałość mechaniczna materiału kompozytowego jest osiągalna przy proporcjach wag. ABS:SBS wynoszących 50:50.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozytowy filament polimerowy do druku techniką FDM, **znamienny tym**, że posiada osnowę polimerową składającą się z co najmniej jednego kopolimeru, akrylonitryl-butadien-styrenu (ABS) w ilości co najmniej 30% wagowo i/lub styren-butadien-styrenu (SBS) w ilości nie większej niż 70% wagowo stanowiących 55% wagowo całego składu oraz wypełniacza którym jest proszek miedzi w ilości 45% wagowo.
2. Kompozytowy filament polimerowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek wagowy ABS:SBS wynosi 50:50.
3. Kompozytowy filament polimerowy według zastrz. 1 albo zastrz. 2 **znamienny tym**, że proszek miedzi posiada uziarnienie o dendrycznym kształcie i wielkości ziarna nie większej niż 56 μm .

Rysunki

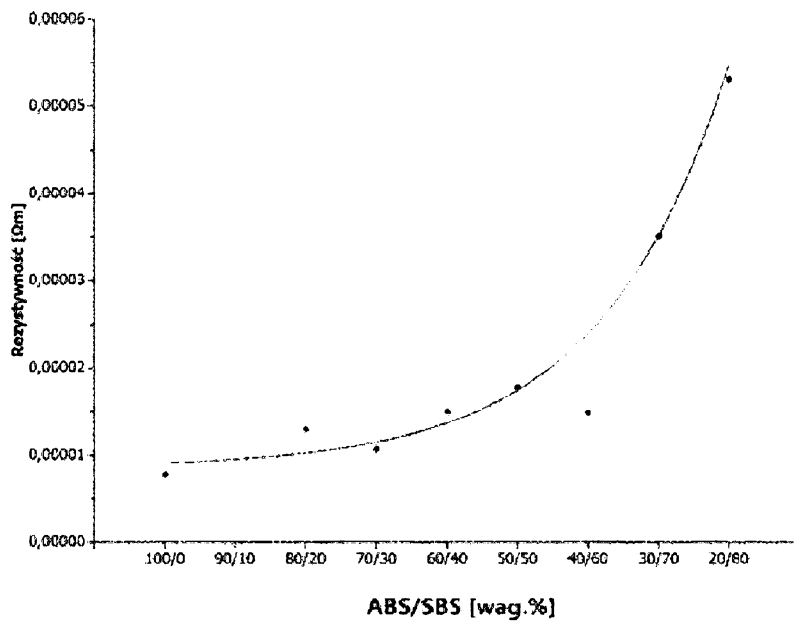


Fig. 1

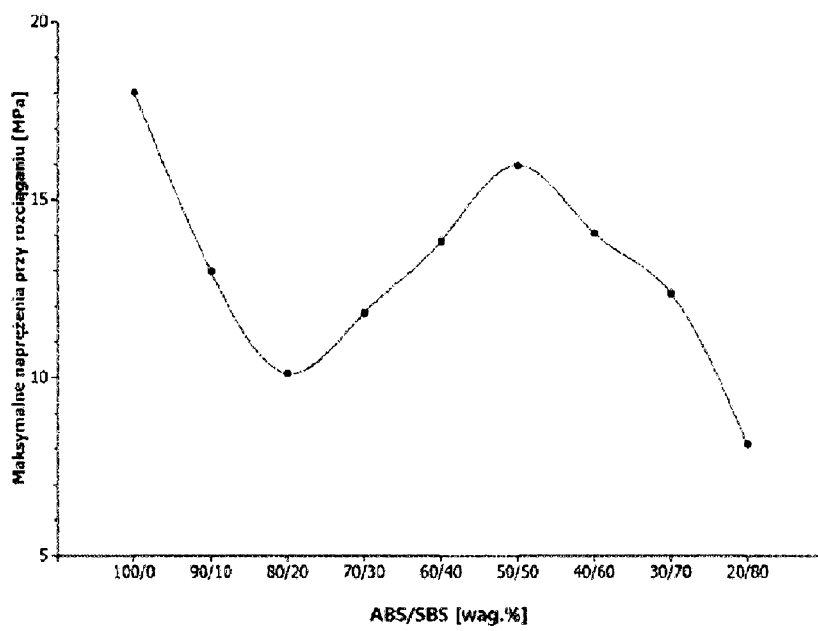


Fig. 2

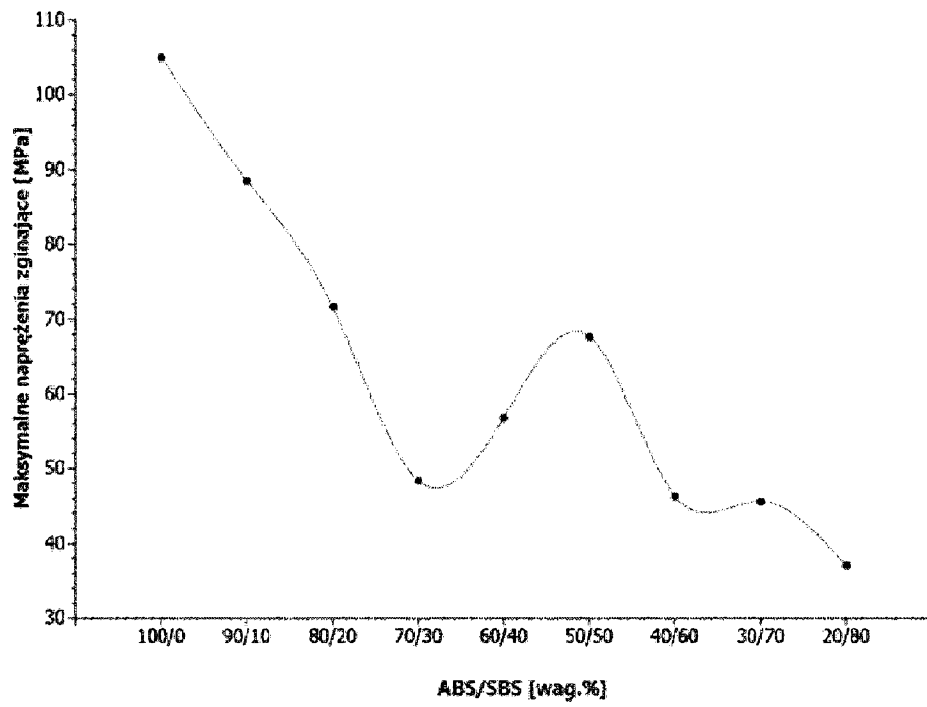


Fig. 3

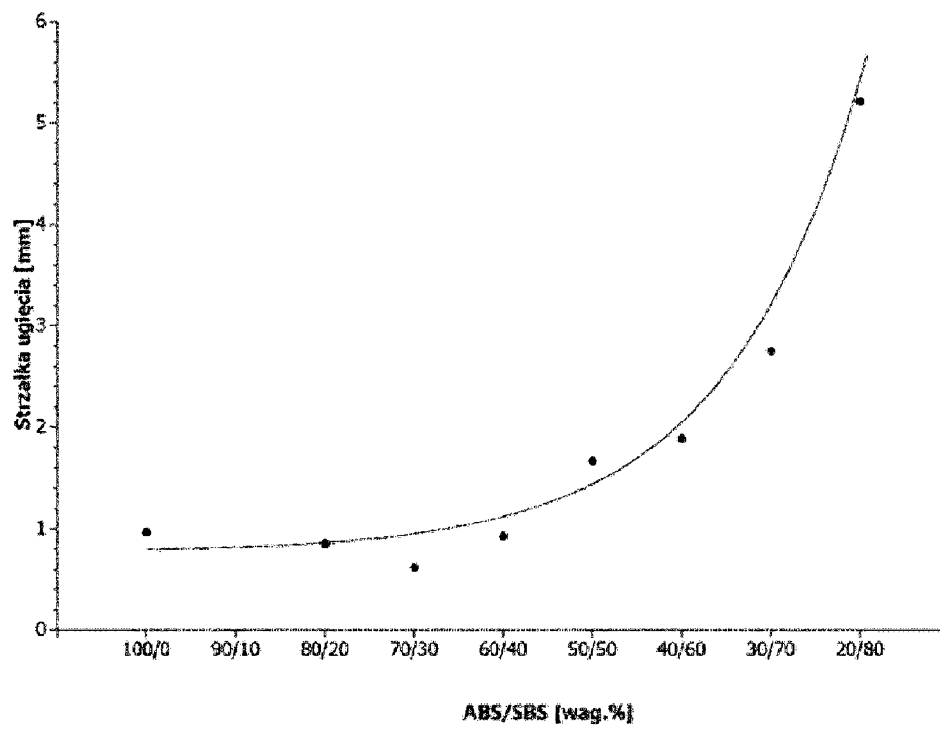


Fig. 4