



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, Juni 2019

Timon Theuer

Danksagung

Im Wesentlichen will ich mich ganz herzlich bei meiner Familie bedanken, ohne deren Unterstützung eine akademische Ausbildung vermutlich nicht möglich wäre. Natürlich möchte ich mich auch bei Univ. Prof. Jürgen Stampfl für die geschaffenen Rahmenbedingungen und Betreuung bei dieser Diplomarbeit bedanken. Auch möchte ich mich ganz herzlich bei Alexander Hochwallner, Stefan Zellhofer und Dr. Thomas Koch für die Versuchsvorbereitungen, die fachliche Unterstützung während des gesamten Versuchsvorganges im Labor und im Prüflabor sowie für die Verbesserungsvorschläge zu meiner Arbeit bedanken.

Kurzfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung von 3D- druckbaren Materialien für die Orthodontie. Das Ziel ist eine Verbesserung der Spannungsrelaxationsneigung von Photopolymeren, ohne dabei ihre sonstigen thermomechanischen Eigenschaften und photochemische Reaktivität herabzusetzen. Kriechen beschreibt die temperatur- und zeitabhängige plastische Deformation unter konstantem Krafteinfluss. Spannungsrelaxation charakterisiert die Reduktion der Spannung bei konstanter Dehnung. Da in der Medizintechnik Materialien häufig bei Temperaturen um die 37°C im Einsatz sind, und speziell in der Orthodontie Kontakt zu Speichel (Flüssigkeiten) besteht, gilt es herauszufinden, welche Werkstoffparameter einen Einfluss auf die Kriechbeständigkeit haben. Deshalb wurden unterschiedliche Photopolymerharze hergestellt, welche entweder gegossen oder mit 3D- Druckverfahren verarbeitet wurden. Anschließend wurden sie mittels UV-Licht ausgehärtet und geprüft. Es wurden Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte und unterschiedlichen Füllstoffen (Nanocellulose und anorganischen Nanopartikel) hergestellt. Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA), dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK/ engl. DSC), Zugprüfung und Rheometrische Feststoffanalyse (RSA) bestimmt. Ebenso wurde die statistische Aussagekraft der mechanischen Prüfverfahren hinsichtlich Varianz und Probekörpergeometrie analysiert.

Abstract

This master thesis deals with the development of 3D-printable materials for orthodontics. The aim of this work is the improvement of stress relaxation properties of photopolymers, without impairing the remaining thermomechanical properties and photochemical reactivity. Creeping is influenced by time, temperature and molecular structure. The creeping mechanism is based on constant force and increasing elongation. Stress relaxation is defined by constant elongation and decreasing force. Materials in medical technologies, especially in orthodontics are usually used in wet and warm environment. Therefore, it is essential to search out the material parameters, defining stress relaxation and retardation. In addition, different photopolymer resins were mixed. Stereolithography and casting technology were used to create specimens. The polymerization was initiated by UV-light or -laser. Samples with different crosslink density, nanocellulose fibers and inorganic nanoparticles were mixed and polymerized. Tempering and artificial ageing were used to improve thermomechanical properties. Dynamic-mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), tensile test and rheometric sediment analysis (RSA) were applied to characterize the material properties. Furthermore, the statistical significance of the mechanical test method RSA was investigated.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	6
2.1.1	Eigenschaften von Photopolymere	6
2.1.2	Klassifizierung	6
2.1.3	Struktur-Eigenschafts-Beziehung	9
2.2	Photoinduzierte freie radikalische Polymerisation	9
2.3	Additive Fertigung, Stereolithographie	12
2.4	Relaxation und Retardation von Kunststoffen	14
2.5	Nanocellulose als Füllstoff	15
3	Methoden	17
3.1	Geräte und Chemikalien	17
3.1.1	Geräte	17
3.1.2	Chemikalien und Prepolymere	17
3.2	Herstellung der Polymermischungen	18
3.3	Herstellung der Probekörper	19
3.4	Probenpräparation	20
3.5	Harzmischungen und Messserien	20
3.5.1	Variation der Vernetzungsdichte mittels D3MA	20
3.5.2	Einfluss der Probengeometrie auf RSA Ergebnisse	20
3.5.3	Verbesserung der Spannungsrelaxation mittels Silica und Zirkonia Nanopartikel	21
3.5.4	Verbesserung der Spannungsrelaxation mittels Nanocellulosefaser	22
3.5.5	Verbesserung der Spannungsrelaxation durch Silica Nanopartikel, Nanocellulosefaser und Warmauslagern	22
3.5.6	Einfluss von künstlicher Alterung und Auslagerung auf thermomechanische Eigenschaften	22
3.6	Prüfverfahren	23
3.6.1	Dynamisch-Mechanische Analyse	23
3.6.2	Rheometrische Feststoffanalyse	24
3.6.3	Differential Scanning Calorimetry	25
3.6.4	Zugversuch	25

4	Ergebnisse und Interpretation	27
4.1	Spannungsrelaxation	27
4.2	Zugversuch	35
4.3	Dynamisch-Mechanische Analyse	40
4.4	Dynamische Differenzkalorimetrie	44
5	Zusammenfassung und Ausblick	45
6	Literaturverzeichnis	48
7	Abbildungsverzeichnis	51
8	Tabellenverzeichnis	54
9	Abkürzungsverzeichnis	55

1 Einleitung

Die Bezeichnungen 3D-Drucken, Rapid Prototyping, Additive Fertigungsverfahren und die englischen Varianten, 3D Printing, Desktop Manufacturing, Additive Manufacturing, sind unterschiedliche Bezeichnungen für die Technologie der Schichtbauverfahren und ihre Anwendungen. [1]

Additive Fertigungsverfahren, wie die Sterolithographie, bieten einen wesentlichen Vorteil. Aufgrund des schichtweisen Aufbaus kann beinahe jede filigrane Geometrie in kurzer Zeit erzeugt werden. Mittels computer-aided design (CAD) können komplexe Bauteile ohne Werkzeug und großer Anlagentechnik modular aufgebaut werden. Diese Methode kommt vor allem Kleinserien, individuellen und funktionellen Bauteilen zugute. So können Design- oder Entwicklungsmuster für aerodynamische Tests, kostengünstig gefertigt werden. Daher werden diese Fertigungsverfahren im Prototypenbau und in der Produktentwicklung bereits seit mehreren Jahrzehnten regelmäßig und erfolgreich eingesetzt. [2]



Abbildung 1 zeigt schematisch ein Bauteil, welches mittels Stereolithographie erzeugt wurde. [32]

Die Möglichkeit komplexe Geometrien in kurzer Zeit zu fertigen, wird von unterschiedlichsten Branchen aktiv genutzt. Die Medizintechnik setzt additive Fertigungsverfahren ein, um individuelle, biokompatible, höchstfeste Produkte, wie Implantate oder transparente Zahnschienen zu drucken. Dadurch können, unter anderem, Prothesen exakt und individuell an den Patienten angepasst werden. Dies führt zu einer objektiven Verbesserung der medizinischen Behandlung und zu einer Steigerung des Wohlbefindens der zu behandelnden Person.[3]

Die Gestaltungsfreiheit und geringe Nachbearbeitung der additiv gefertigten Bauteile, wurde auch im Maschinenbau und speziell in der Leichtbaubranche erkannt. Die Luft- und Raumfahrt, Automotive oder der Anlagenbau nutzt die drei dimensionale Drucktechnik um mechanisch hoch belastbare und fehlerfreie Bauteile, wie Rotorblätter für Gasturbinen oder Magnesiumgetriebe, zu erzeugen.[4]

Trotzdem haben additive Fertigungsverfahren vermutlich nicht das Potential konventionelle Massenfertigungsverfahren, wie den Spritzguss oder die Extrusion, in absehbarer Zeit komplett zu ersetzen. Diese Produktionstechnologien haben eine ausgereifte evolutionäre Entwicklung durchlebt. Daher ist die übliche Spritzgussqualität im Hinblick auf Oberfläche, Präzision und thermomechanische Eigenschaften einen Schritt voraus und ist aktuell eine der gängigsten Massenfertigungsmethoden auf industrieller Ebene. [2]

Ein wesentlich limitierender Faktor ist die Inhomogenität der mechanischen Eigenschaften, die aus dem schichtweisen Aufbau resultiert. Ein weiteres Problem ist die, im Vergleich zum Spritzguss, geringere Oberflächenqualität. Daher ist es notwendig, die Anlagenentwicklung und Materialentwicklung soweit auf einander abzustimmen, dass eine Produktgewährleistung erfüllt werden kann. [5]

Aktuell sind unzählige Fertigungsanlagen kommerziell erhältlich, welche unterschiedliche Werkstoffe verarbeiten können. Selektives Lasersintern, Sterolithographie, Tintenstrahl UV-Druck, Strangablegverfahren, Wachsdruckverfahren und Elektronenstrahlschmelzen sind Fertigungstechnologien, welche sich in deren Urformmethode unterscheiden. Dabei ist entscheidend, dass das eingesetzte Ausgangsmaterial speziell auf die additive Fertigungsanlage abgestimmt wird, um bestmögliche Bauteilqualität zu erhalten. Bei pulverbasierten Systemen spielt die Korngrößenverteilung eine zentrale Rolle. Die Größe des Pulverkorns beeinflusst signifikant die Fließfähigkeit und die mechanischen Eigenschaften. Grobkörnige Granulate lassen sich besser verarbeiten, führen aber zu einer geringeren Auflösung und zu einer höheren Oberflächenrauigkeit. Generell sind Bauteile aus feinkörnigem Pulver mechanisch deutlich stabiler, jedoch komplexer zu verarbeiten. [6]

Der Einsatz von Photopolymeren in der Sterolithographie verlangt unter anderem ein besonderes Augenmerk auf Streulicht, Photoinitiator und Molekulargewicht der monomeren und oligomeren Bestandteile. Reflektionen der UV-Strahlung kann eine Polymerisation in unerwünschten Bereichen auslösen und damit eine wesentliche Reduktion der Auflösung verursachen. Dies wird mittels Photoabsorber abgefangen. Der Photoinitiator bildet unter UV-Licht Radikale und ist somit für die Reaktivität der radikalischen Polymerisation, beziehungsweise Aushärtetiefe und Netzwerkdichte mitverantwortlich. Durch die Veränderung des Molekulargewichts der Polymermischung lassen sich signifikant thermomechanische Eigenschaften, wie Bruchdehnung oder Elastizitätsmodul, manipulieren. [7]

Die Stereolithographie arbeitet mit bereits erwähnten Photopolymeren und ist eines der Verfahren mit höchster Auflösung. Dadurch können mittels UV-Nachbehandlung ansatzweise homogene Bauteile erzeugt werden. Da nichtverbrauchtes Material weiterverwendet werden kann, fällt nur eine sehr geringe Abfallmenge an. Jedoch

haben Photopolymere die negative Eigenschaft der geringen Kriechbeständigkeit und Bruchdehnung. [8]

Genau hier soll diese Arbeit ansetzen. Ausgehend von bekannten Photopolymeren mit unterschiedlich hoher Netzwerkdicke wird mittels Nanocellulosefaser, Silica und Zirkonia Nanopartikel versucht, die Kriechbeständigkeit bei annähernd gleichbleibender Bruchdehnung zu verbessern. Ebenso soll der Einfluss der Probengeometrie auf die Spannungsrelaxation überprüft werden. Da Kriech- und Relaxationsprozesse zeit- und temperaturabhängig sind, sollten unterschiedliche Wärmebehandlungen durchgeführt werden. [9]

2 Theoretische Grundlagen

2.1.1 Eigenschaften von Photopolymeren

Kunststoffe bieten eine große Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten und Materialeigenschaften. Thermomechanische Eigenschaften der Kunststoffe sind im Wesentlichen abhängig von der chemischen Beschaffenheit, den externen Einflussfaktoren wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit, den mechanischen Anforderungen und dem Budget. Ein kostengünstiges Kunststoffsackerl aus Polyethylen (PE) muss andere Spezifikationen erfüllen als ein hochtemperaturbeständiges Bauteil aus Polyetheretherketon (PEEK). [10]

2.1.2 Klassifizierung

Polymere lassen sich nach unterschiedlichen Gesichtspunkten unterteilen. Eine der gängigsten Methode ist die Klassifizierung nach den thermisch-mechanischen Eigenschaften, beziehungsweise Molekularstruktur.

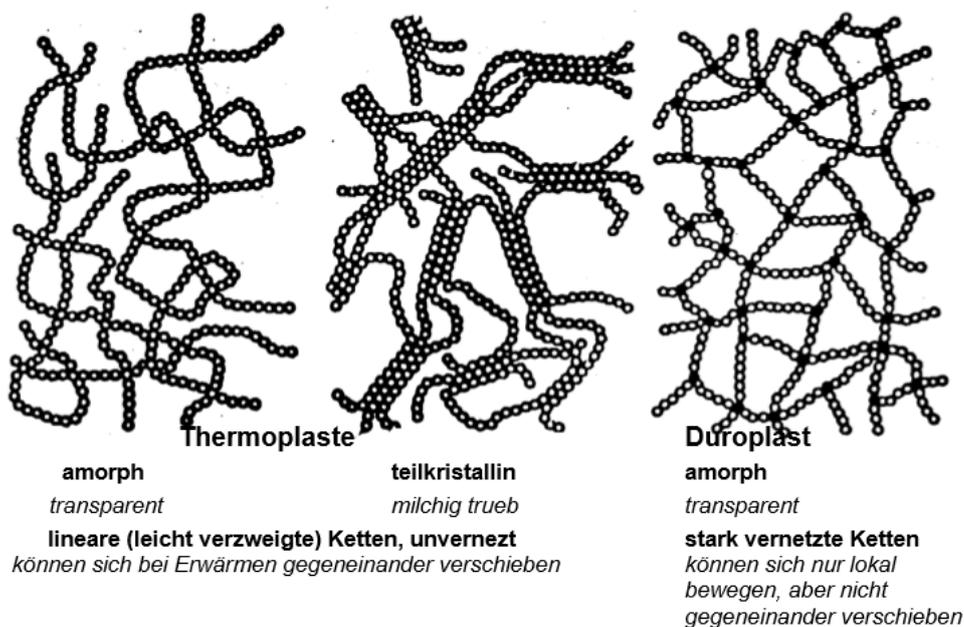


Abbildung 2 zeigt die schematische Darstellung von Struktur und Eigenschaftsbeziehung von Thermoplasten und Duromeren. [13]

Thermoplasten gehen beim Erwärmen oberhalb ihres Fließtemperaturbereichs in einen plastischen, deformierbaren Zustand über. Daher können Thermoplasten wieder aufgeschmolzen und umgeformt werden. Wie in Abbildung 2 ersichtlich, handelt es sich somit strukturell um fadenförmige, gering verzweigte Molekülketten. Zwischen den unvernetzten Ketten herrschen schwache Wechselwirkungen (z.B. Van der Waals-Kräfte). Thermoplasten sind amorph oder teilkristallin, oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_G) sind die Ketten gegeneinander verschiebbar. Auf der

Grundlage unterschiedlichen Streumechanismen ist der amorphe Thermoplast optisch transparent, hingegen ist die teilkristalline Modifikation milchig, trüb. Die gebräuchlichen teilkristallinen Thermoplasten weisen einen Kristallinitätsgrad zwischen 20% und 80% auf, welcher in einer amorphen Phase eingebettet ist. Thermoplasten durchlaufen bei der Erwärmung einen hartelastischen, thermoelastischen und thermoplastischen Zustand, bevor sie thermisch zersetzt werden. Die thermomechanischen Eigenschaften sind stark vom Kristallinitätsgrad abhängig, der rein amorphe Kunststoff ist glasartig, spröde. [11]

Duromere sind nach ihrer Formgebung (Aushärtung) auch unter Wärmeeinwirkung nicht mehr plastisch verformbar. Im Gegensatz zu den Thermoplasten durchlaufen Duromere nicht erst den thermoelastischen und thermoplastischen Zustand, bevor sie thermisch zersetzt werden. Die Makromoleküle sind mittels kovalenter Bindungen engmaschig, amorph und dreidimensional vernetzt. Diese Aushärtung mittels Strukturveränderung des Moleküls ist irreversibel. Die Polymerisation kann über die Kondensations- oder Additionsreaktion erfolgen. Duromere lassen sich in keinem Lösungsmittel lösen und zeigen unter Einfluss von Weichmachern keine Quellerscheinungen. Darüber hinaus gelten sie als hoch belastbar und thermisch stabil. [12]

Elastomere zeichnen sich durch ein gummielastisches Materialverhalten aus. Im Wesentlichen handelt es sich um Kunststoffe, deren Glasübergangstemperatur unterhalb der Einsatztemperatur liegt. Die Molekülketten sind durch Hauptvalenzbindungen weitmaschig und verknäult miteinander vernetzt. Unterschiedliche Vernetzungsdichten und Glasübergangstemperaturen ergeben unterschiedliche thermomechanische Eigenschaften dieser Polymerklasse (Abbildung 3). [13]

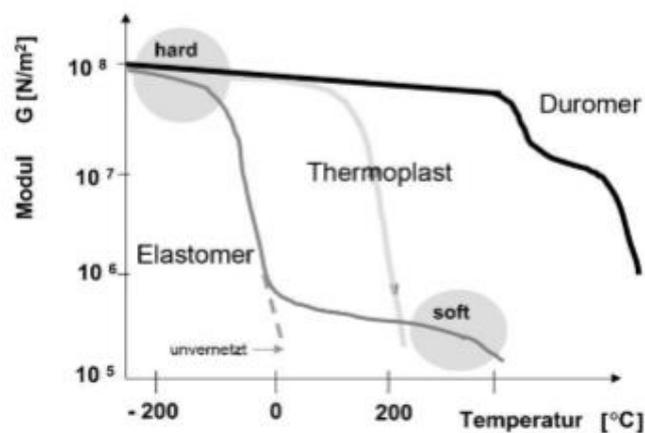


Abbildung 3 zeigt schematisch die DMA Kurven der Kunststoffklassen. [13]

Da sich die Kunststoffklassen deutlich durch ihre mechanischen Eigenschaften unterscheiden, lässt sich die Klassifikation mittels Spannungs-Dehnungsdiagramm darstellen, beziehungsweise annähern. Abbildung 4 zeigt im Wesentlichen vier Arten von Spannungsdehnungsdiagrammen mit strukturellen Merkmalen. [14]

Kurve a beschreibt ein sprödartiges Materialverhalten mit hoher Zugfestigkeit und geringer Bruchdehnung. Bei derartigen Materialien spielt nach ISO 527-1, §5.1.5.1 der Längenänderungsaufnehmer eine wesentliche Rolle. Dieser muss die Änderung der Messlänge mit einer Genauigkeit des Größenwertes von $\pm 1\%$ des Anzeigewertes oder $\pm 3\mu\text{m}$ erfassen können. Bei der Kurve a könnte es sich um einen amorphen Thermoplast handeln, welcher unterhalb der Glasübergangstemperatur einen glasartigen Zustand annimmt. [15]

Auf der anderen Seite zeigt Kurve d ein Material mit geringer mechanischer Festigkeit, geringem Elastizitätsmodul und hoher Bruchdehnung. Das Elastizitätsmodul ist ein signifikanter Materialkennwert im mechanischen Prüfwesen und lässt sich über die Steigung im linearelastischen Bereich des Spannungsdehnungsdiagramm definieren.[16] Hohe Bruchdehnungen sind vor allem bei linearen, teilkristallinen Polymeren mit sehr geringer Vernetzungsdichte messbar (Elastomer). Kurve c zeigt den Kaltzieheffekt. Hier bleibt die Spannung über einen gewissen Bereich der Dehnung konstant. Es kann zu Einschnürungen und zur Bildung von Crazes kommen. [17]

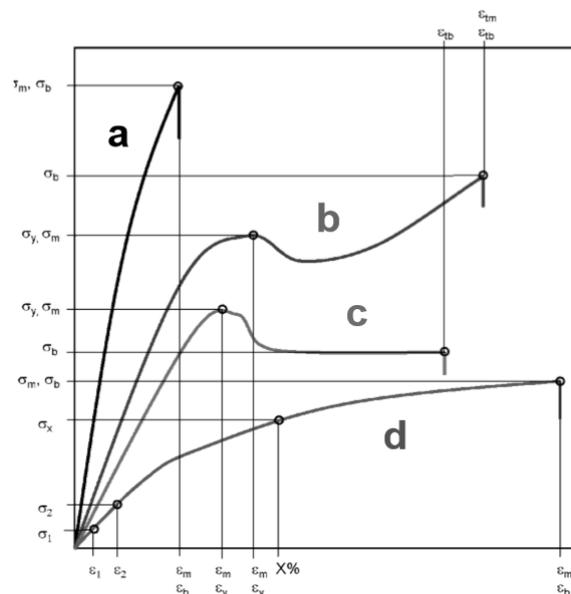


Abbildung 4 zeigt ein schematisches Spannungsdehnungsdiagramm von vier Werkstoffen mit stark unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften. Die Abkürzungen σ und ϵ bedeuten Spannung und Dehnung. Die Indizes y, m und b stehen für Streckpunkt, maximale Kraft und Probenbruch. [15]

Photopolymere in der Stereolithographie können je nach Zusammensetzung des Harzes gewisse Grundeigenschaften jeder der genannten Kunststoffklassen aufweisen. Generell basieren Photopolymere auf mehrfach funktionellen Monomeren, welche ein vernetztes Polymer bilden. [18]

2.1.3 Struktur-Eigenschafts-Beziehung

Ob ein Material duktiler oder spröderes Verhalten aufweist, hängt von diversen Faktoren ab. Netzwerkdicke, Molekulargewicht, aktive oder passive Füllstoffe spielen eine wesentliche Rolle. Die Glasübergangstemperatur steht dabei ebenfalls im Fokus. Sie definiert die Einsatztemperatur des technischen Kunststoffes und wird von der chemischen Zusammensetzung der Hauptkette und von der sterischen Hinderung der Seitenkette beeinflusst. Generell haben Seitenketten einen großen Einfluss auf die thermomechanischen Eigenschaften. Bewegliche Seitenketten führen zu einer Reduktion der Glasübergangstemperatur. Dagegen erzeugen komplexe, starre Seitengruppen eine höhere Streckspannung und eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Für die plastische Deformation spielt die kritische Zugfestigkeit am Zäh-Spröd Übergang eine zentrale Rolle. Plastische Verformung ist nur dann möglich, wenn die Sprödfestigkeit über der Streckspannung liegt. Der Molekülquerschnitt ist von den Seitengruppen beeinflusst. Große Seitengruppen erzeugen eine Reduktion von kovalenten Bindungen der Hauptketten, dies beeinflusst wiederum die kritische Zugfestigkeit. [19]

2.2 Photoinduzierte freie radikalische Polymerisation

„Die Ortsselektivität der Photopolymerisation macht sie den üblichen thermisch initiierten Vernetzungen von Polymeren überlegen. Industrielle Anwendungen reichen von der Informationsspeicherung über Lithografie und Lacke bis zu Dentalkompositen.“ [20]

Im Grunde ist die Polymerisation eine universelle Bezeichnung für Synthesereaktionen, bei denen durch aufeinanderfolgende Reaktionen monomerer und oligomerer Verbindungen verzweigte oder lineare Makromoleküle gebildet werden. Die Bildung eines Polymers verlangt strukturelle, thermodynamische und kinetische Voraussetzungen.

Freie radikalische Polymerisationen können als Summe von vier Elementarreaktionen, der Initiierungs- (R 2.1), Start- (R 2.2), Wachstums- (R 2.3) und der Abbruchsreaktion (R 2.4) beschrieben werden. Dabei können Kettenabbruchreaktionen durch Rekombination (a) oder Disproportionierung (b) erfolgen. Der schematische Ablauf ist in Abbildung 5 ersichtlich. [13]

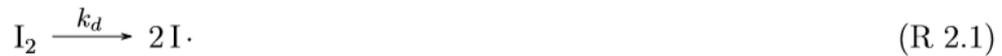


Abbildung 5 zeigt schematisch den Ablauf einer radikalischen Polymerisation. [13]

Die Abkürzung I_2 bildet den Initiator, I das Initiatorradikal, M ein Monomer, P_n und P_m die wachsenden Polymerradikale mit der Kettenlänge m und n . Die einzelnen Teilschritte besitzen jeweils definierte Geschwindigkeitskoeffizienten (k) und sind maßgeblich für die Reaktionskinetik verantwortlich. [21], [22]

Die radikalische Polymerisation ist eine Kettenreaktion und die Initiation kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Selbstinitiiierung ist bei Methylmethacrylat und Styrol bekannt. Eine Initiierung über Redoxsysteme wie Fe^+ und Wasserstoffperoxid ist ebenfalls möglich. Die homolytische Spaltung von thermisch instabilen Verbindungen ist dank der relativ niedrigen Dissoziationsenergie eine gängige Methode zur Bildung von Radikalen. Im Bereich der Stereolithographie wird die Initiierung primär durch Strahlung ausgelöst. Dafür sind radikalische Photoinitiatoren nötig, welche in der Lage sind Licht zu absorbieren. In der Regel werden dafür organische Chromophoren eingesetzt. Diese können Licht im Bereich zwischen 520nm bis 600nm absorbieren.

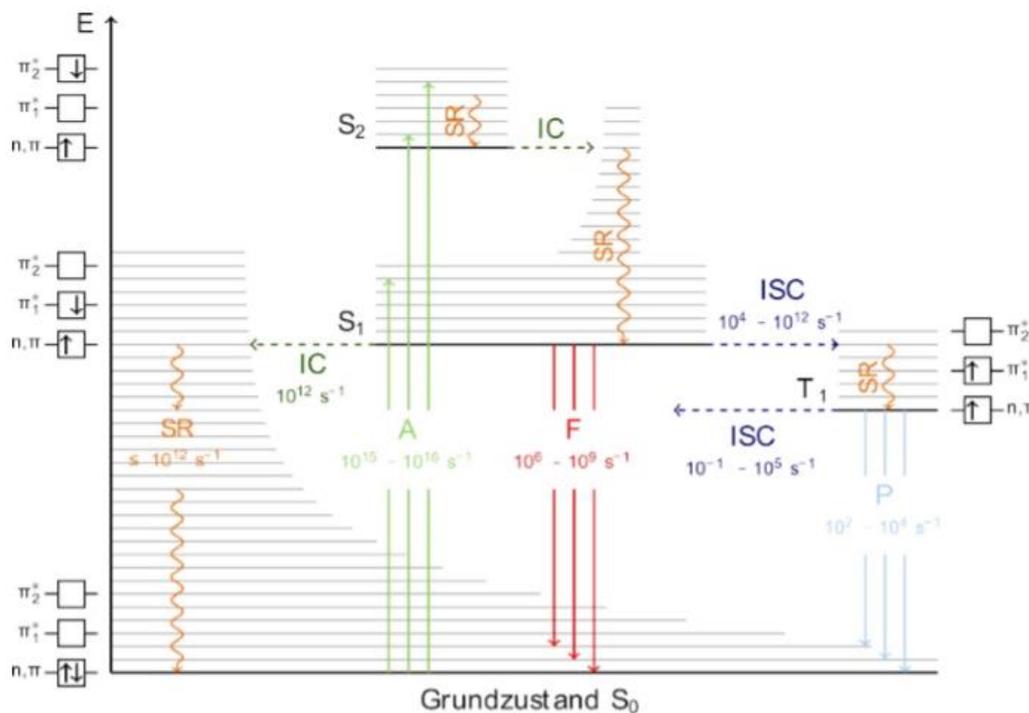


Abbildung 6 zeigt das Jablonski- Diagramm. [33]

Abbildung 6 zeigt die schematische Bildung des Initiatorradikal mittels UV- Licht. Dabei erfolgt durch Absorption eine Anregung des Initiators aus dem Grundzustand (S_0) in einen energetisch höher positionierten Zustand (S_1 und S_2). Dabei ist zu beachten, dass durch Internal Conversion (IC) oder Schwingungsrelaxation (SR) das Molekül in den Grundzustand fallen kann. Dies geschieht mehrheitlich über Fluoreszenz (F) oder Internal System Crossing (ISC). Die Energie des angeregten Zustands wird auf die schwächste Bindung übertragen, was in Folge zu einem homolytische Bindungsbruch führt.

Darüber hinaus kann die Radikalbildung auch indirekt über bimolekulare Mechanismen erfolgen. Dem Initiator werden Protonendonatoren zugesetzt, um ein Elektron aus dem angeregten Zustand des Photoinitiator in das LUMO des Co- Initiators oder ein Elektron aus dem HOMO des Co-Initiator in das niedrigste halb besetzte Molekülorbital (SOMO) des Photoinitiator zu übermitteln. Ersteres beschreibt die Photooxidation, zweiteres die Photoreduktion. Direkt nach der Bildung der Radikale sind diese im sogenannten Lösungsmittelkäfig lokalisiert.

Hierfür wurde der Begriff des Käfigeffekt eingeführt, dieser beschreibt die kurzfristige Bindung in seiner Matrix. Jene Radikale, die aus dem Lösungsmittelkäfig herausdiffundieren, sind effektiv an der Polymerisation beteiligt. [23]

Zu Beginn beinhaltet die Wachstumsreaktion die Bindung des Initiatorradikal an die Doppelbindung eines Monomermoleküls und der Übergabe des radikalischen Charakters. In Folge bilden die gebildeten Monomer- und Polymerradikale einen Beitrag zur Wachstumsreaktion und Gesamtkinetik. Die schematische Darstellung der Wachstumsreaktion ist in Abbildung 7 ersichtlich.[24]

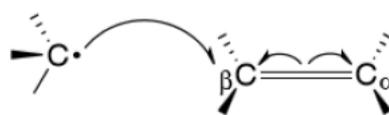


Abbildung 7 zeigt die Wachstumsreaktion einer Polymerisation. [24]

Die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion ist primär von der Natur des Monomers und der Reaktivität der Monomer- bzw. Polymerradikale abhängig. Jedoch bildet ein reaktives Monomer, Monomerradikale mit geringerer Reaktivität. Die Aktivierungsparameter der Kettenreaktion sind durch entropische, sterische und elektronische Effekte bestimmt. Je stärker das gebildete Radikal durch den Substituenten R resonanzstabilisiert wird, umso besser lässt sich das Monomer polymerisieren.

Die Abbruchreaktion kann im Wesentlichen auf zwei Mechanismen beschränkt werden, wobei diese parallel auftreten können. Wenn zwei Kettenradikale aufeinander treffen kommt es zur Rekombination. Hingegen beschreibt die Übertragung eines

Wasserstoffatoms von einer radikalischen Kette auf eine andere die radikalische Disproportionierung. [25]

Die Reaktionskinetik der radikalischen Polymerisation ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt.

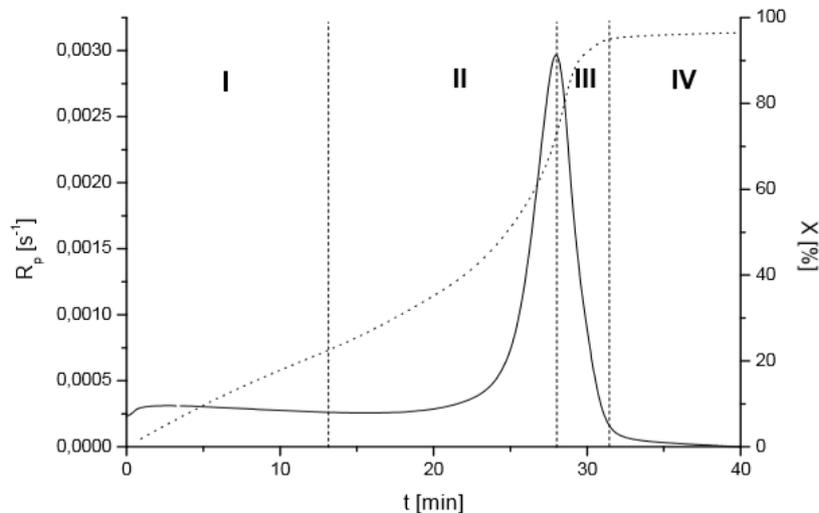


Abbildung 8 zeigt den Umsatz der Polymerisation (X) und die Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) in zeitlicher Abhängigkeit. [26]

Es ist gut ersichtlich, dass die Kinetik der radikalischen Kettenpolymerisation in vier wesentliche Abschnitte unterteilt werden kann. In der Phase I sind alle Reaktionen irreversible, der Umsatz steigert sich kontinuierlich und die Initiatorkonzentration bleibt über der Zeit konstant. Phase II zeichnet sich durch einen hohen Umsatz aus, welcher sich in Phase III und Phase IIIII sättigt. Der Trommsdorff-Norrish-Effekt setzt im Übergang von Phase I in die Phase II ein. Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt infolge der Verringerung des Kettenabbruchs durch die Steigerung der Viskosität. Dies führt zu einer Reduzierung der Diffusion der wachsenden Polymerradikale. Aufgrund der erschwerten Diffusion durch stetig steigende Viskosität sinkt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bis hin zum Endstadium. [26]

2.3 Additive Fertigung, Stereolithographie

Additive Fertigung basiert auf dem Schichtbauprinzip. Das bedeutet, die Objekte entstehen Schicht für Schicht durch das Hinzufügen von Material. Laut Definition handelt es sich somit um Urformen. Dabei entsteht ein fester Körper aus formlosen Stoffen. Technologisch betrachtet basieren additive Fertigungsmethoden auf verschiedenen Methoden, Material miteinander zu verbinden. Echte chemische Reaktionen (UV- Härten) finden genauso Anwendung wie thermisch induzierte Vorgänge (Erweichen oder Schmelzen). Damit ist additive Fertigung deutlich von

traditionellen Verfahrenstechniken wie Bohren, Drehen oder Fräsen abgegrenzt, denn bei genannten wird Material abgetragen, um eine exakte Geometrie einzustellen. [8]

Unabhängig von der Urformmethode wird das zu bildende Objekt mit kommerziell erhältlichen computer-aided design Programmen erzeugt. Die 3D-CAD Daten werden üblicherweise in das STL (Standard Triangulation Language) Format konvertiert. Das genannte Format beschreibt dabei die Oberfläche des Objektes mit Hilfe von Dreiecksfacetten. Anschließend wird das Objekt mittels Software in definierte Schichten geteilt („Slicen“) und auf der Bauplattform platziert. Die Dicke der Querschnitte muss dabei an die anlagenspezifische Schichtdicke angepasst werden. Parameter wie Geschwindigkeit, Anpressdruck, Temperatur, Intensität müssen an das Material und an das Objekt adaptiert werden. [5]

Die Vorteile der Additiven Fertigung werden vor allem in der Produktentwicklung und im Prototypenbau genutzt. Mit geringem Aufwand können filigrane, hoch komplexe Bauteile additiv erzeugt werden. Die Entwicklung ist so weit vorangeschritten, dass die Fertigung von Funktionsbauteilen und Kleinserien möglich ist.

Photopolymere sind die Grundlage diverser additiver Druckverfahren. Die Stereolithographie (SLA) nutzt Photopolymere und basiert auf der punkweisen photochemischen Polymerisation. Durch Zugabe eines Photoinitiator kann das Polymergemisch mittels Laser- Scanner- Belichters schichtweiße polymerisiert werden. Mittels Rakel wird das flüssige Harz homogen auf der Bauplattform oder in der Wanne verteilt. Vom Prinzip ist Digital Light Processing (DLP) der Stereolithographie sehr ähnlich. Der wesentliche Unterschied zwischen dem DLP Druckprinzip und der Stereolithographie ist die Art und Weise der Belichtung. Die DLP Belichtung erfolgt über den gesamten Querschnitt und die Stereolithographie belichten mittels Laser punktwiese. Die Position der Lichtquelle unterscheidet das Bottom-Up Druckprinzip von der klassischen Top-Down Methode (Abbildung 9).

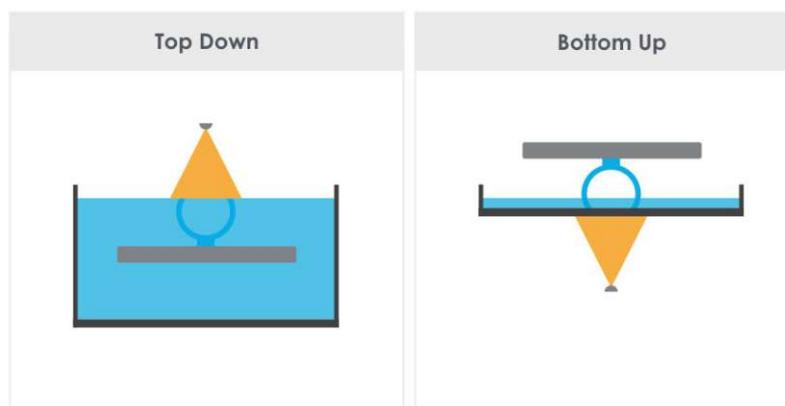


Abbildung 9 zeigt schematischen den Unterschied zwischen dem Bottom-Up DLP und der klassischen Top-Down DLP Druckprinzip. [34]

Die Belichtung von unten hat den Vorteil, dass in der Wanne eine geringere Materialmenge benötigt wird, jedoch kann die Haftung zwischen transparenter Bauplattform und Bauteil zu hohen Abziehkräften führen. Die Folge wäre eine Beschädigung des Bauteiles. Um diese Gefahr zu reduzieren werden Kipp- oder Abschälmechanismen genutzt. Das fertige Bauteil wird von der Bauplattform abgetrennt, gereinigt und anschließend in der UV-Kammer nachgehärtet.

2.4 Relaxation und Retardation von Kunststoffen

Die thermisch mechanischen Eigenschaften eines Kunststoffes sind struktur-, umgebungs-, und zeitabhängig. Wird ein Kunststoff um die Länge ϵ_0 gedehnt, fällt die Spannung $\sigma(t)$ mit der Zeit ab. Dieser Vorgang wird als Spannungsrelaxation bezeichnet. Die Begriffe „Kriechen“ und „Relaxation“ werden im täglichen Gebrauch oft gleichgesetzt oder verwechselt. Dabei wird beim Kriechen (Retardation) die Spannung (σ) konstant gehalten und bei der Relaxation die Dehnung (ϵ). Abbildung 10 zeigt den Schematischen Unterschied der genannten Mechanismen. [27]

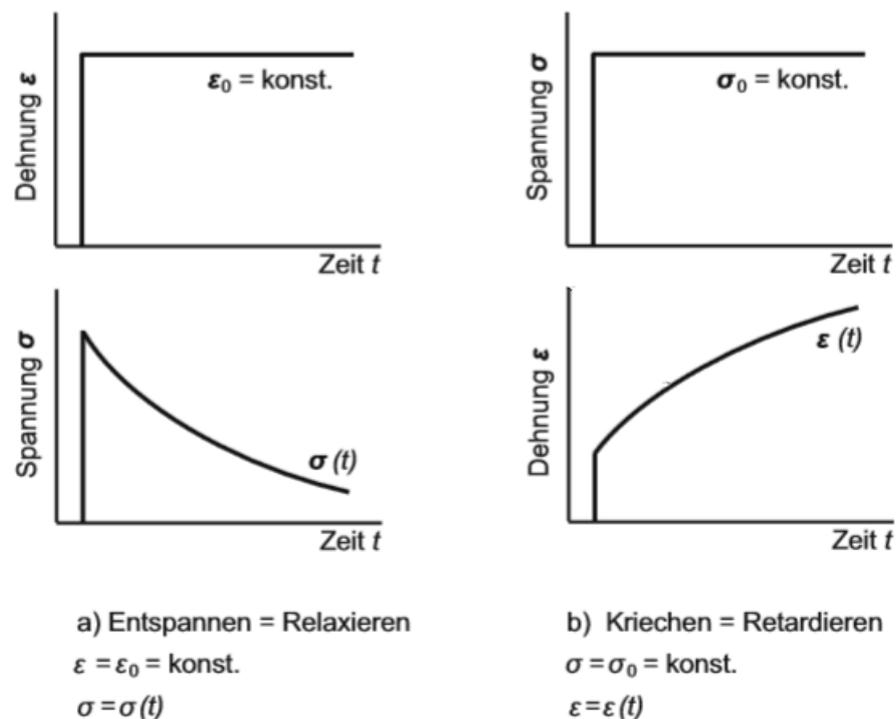


Abbildung 10 zeigt die Mechanismen der Spannungsrelaxation. [27]

Die Spannungsrelaxation muss bei Kunststoffpressverbindungen berücksichtigt werden, da belastete Formteile durch Kriechen eine unzulässige Verformung erfahren könnten. Um das statische Langzeitverhalten von technischen Kunststoffbauteilen zu charakterisieren wird die rheometrische Feststoffanalyse angewendet. Die Kriechneigung ist durch die molekulare Struktur, Temperatur, Zeit und Umgebungszustand bestimmt. Es herrschen signifikante Unterschiede zwischen den Werkstoffgruppen. Dreidimensional vernetzte Duomere sind wesentlich

kriechbeständiger als teilkristalline Thermoplaste. Additive Füllstoffe und Erhöhung der Netzwerkdicke durch funktionelle Gruppen sind gängige Methoden um die Beständigkeit gegenüber Relaxation und Retardation bei Kunststoffen zu verbessern. [28]

2.5 Nanocellulose als Füllstoff

Kleinste Fibrillen oder Kristalle im Nanometerbereich aus Cellulose weisen einzigartige Materialeigenschaften auf. Nanocellulosefaser (NCF) und Nanocellulosekristalle (NCC) werden aus Holz und Pflanzenfasern erzeugt und gelten als nicht toxisch, biokompatibel und optisch transparent. Nanocellulosefasern haben einen Durchmesser von 4 bis 30nm und eine Länge von einigen Mikrometern. Aufgrund der hohen spezifischen Festigkeit (Tabelle 1) werden NCC und NCF als Verstärkerstoffe (Nanokomposite) in der Medizintechnik eingesetzt. Des Weiteren wird Nanocellulose in kosmetischen und pharmazeutischen Produkten integriert. Ebenso wird Nanocellulose als Absorptionsmittel und in Hygieneprodukten eingesetzt. [29]

Tabelle 1 zeigt mechanische und physikalischen Eigenschaften von unterschiedlichen Modifikationen der Nanocellulose. [31]

Cellulose	Abkürzung	L	D [nm]	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]
Microfibril	CMF/ MFC	1-100µm	10-100	40	400
Nanofibril	CNF/ NFC	70nm-5µm	4-30	70	700
Nanocrystal	CNC/ NCC	100-300nm	3-5	130-250	800-10000

Tabelle 2 zeigt die mechanischen Eigenschaften der Vergleichsmaterialien.

Material	Zugfestigkeit [GPa]	E-Modul [GPa]	Dichte [g/cm ³]	Spezifische Dichte	Spezifische Modul
CNC	7,5	145	1,6	4,7	90,6
Glasfaser	4,8	86	2,5	1,9	34,4
Stahldraht	4,1	207	7,8	0,5	26,5
Kevlar	3,8	130	1,4	2,7	92,9
Graphite	21	410	2,2	9,5	186
CNT	11-73	270-970	1,0	11-73	270-970

Nanocellulose spielt aufgrund der Dimension und Kristallinität eine wichtige Rolle in der Oberflächen- und Nanochemie, insbesondere da Nanocellulose an der Oberfläche eine hohe Konzentration an Hydroxylgruppen aufweist. Nanocellulose ist nicht

selbstentzündlich und mehrheitlich gegenüber Lösungsmittel beständig. Cellulose zählt zu der Stoffgruppe der Saccharide beziehungsweise Kohlenhydrate. [30]

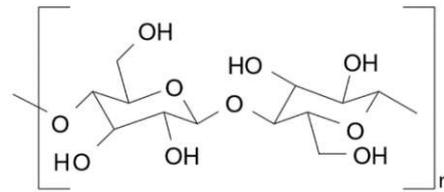


Abbildung 11 zeigt die Strukturformel von Nanocellulose. [30]

Die mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 und 2 abgebildet. Wie in Abbildung 11 ersichtlich erzeugt das Netzwerk eine hohe axiale Festigkeit und ist daher als Faser für Composite geeignet. Die spezielle Rheologie von Nanocellulose zeigt, dass eine geringe Konzentration an NCF die Viskosität und den Speichermodul deutlich erhöht.

Abbildung 12 zeigt NCF als Slurry und als Faser im Rasterelektronenmikroskop. [31]

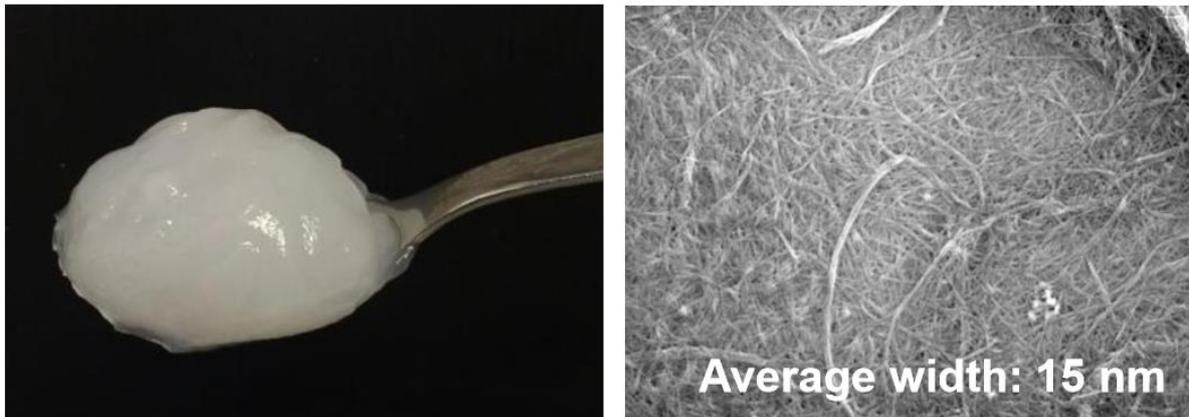


Abbildung 12 zeigt Nanocellulose (Valida), der Firma Sappi.

Die Methode des Gefriertrocknen kann angewendet werden um aus dem Slurry das Wasser zu reduzieren. Bei der Sublimationstrocknung oder Lyophilisierung wird das gefrorene Wasser unter dem Gefrierpunkt sublimiert. Aufgrund des hohen Dampfdrucks kann Wasser vom festen in den gasförmigen Zustand übergehen.

3 Methoden

3.1 Geräte und Chemikalien

3.1.1 Geräte

In Tabelle 3 sind alle verwendeten Geräte und Prüfmaschinen mit ihrer Typenbezeichnung aufgelistet.

Tabelle 3 listet die wesentlichen Geräte und Prüfmaschinen.

Bezeichnung	Hersteller	Typ
Wärmeschrank/ Ofen	Binder	ED400
Waage	Sartorius	LE225D
UV-Kammer	Uvitron	Intelliray 600
SpeedMixer™	Hauschild	DAC 150
Dynamisch Mechanischer Analyzer	TA Instruments	2980
Zugprüfmaschine	Zwick/ Roell	Z050
Differential Scanning Calorimeter	TA Instruments	2910
Rheometrische Feststoff Analyzer	Ta Instruments Trios	RSA G2

3.1.2 Chemikalien und Prepolymere

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden die in Tabelle 4 aufgelisteten Chemikalien, Mono- und Oligomere verwendet.

LPU-624 ist ein bifunktionelles Methacrylat auf Urethan Basis. Das Harz enthält bereits 15wt% des Reaktivverdünner D3MA und wird aufgrund der Kettenlänge als Vernetzer beziehungsweise T_G Modifier eingesetzt.

TNM2-RD1 ist ein zweifach funktionelles, urethanbasiertes Methacrylat und enthält bereits 30wt% TEGDMA als Reaktivverdünner.

HSMA ist ein monofunktionaler Reaktivverdünner auf der Basis eines Salicylatmethacrylat.

Nanocellulosefaser wurde von der Firma Sappi als Slurry zu Verfügung gestellt. Die grundlegenden Eigenschaften werden im Kapitel 2.5 kurz diskutiert.

Tabelle 4 listet die verwendeten Reaktiverdünner.

Bezeichnung	Hersteller	Abkürzung
1,10-Decandioldimethacrylat	Sartomer	D3MA
Triethylenglykoldimethacrylat	Sigma- Aldrich	TEGDMA

Tabelle 5 zeigt den eingesetzten Photoabsorber und Photoinitiator.

Bezeichnung	Hersteller	Abkürzung
Ethyl(2,4,6-Trimethylbenzoyl)Phenylphosphinat	Omnirad	TPO-L
2,2'- Dihydroxy-4,4'-Dimethoxybenzophenone	TCI-Chemicals	PA

Photoinitiatoren sind dabei chemische Verbindungen, welche unter Strahlung in Radikale zerfallen, welche den Ausgang der freien radikalischen Polymerisation bilden. Der Photoabsorber wird eingesetzt um eine Überpolymerisation und somit eine Reduktion der Auflösung zu verhindern. Dabei reduziert die chemische Verbindung im Wesentlichen das auftretende Streulicht. Dieses Streulicht ist dafür verantwortlich, dass unerwünschte Bereiche Aushärten.

Tabelle 6 zeigt die eingesetzten Füllstoffe.

Bezeichnung	Hersteller	Abkürzung
Silicon dioxide amorphous (powder, 0,007 μ m)	Sigma- Aldrich	Si
Nanocellulosefaser	Sappi	NCF
Zirkonia Nanopowder (40nm)	Tosoh	Zpex Smile

3.2 Herstellung der Polymermischungen

Es wurden Probekörper für Zugversuche, rheometrische Feststoffanalysen, dynamisch-mechanische Analysen und Differential Scanning Calorimetry hergestellt. Zur Herstellung der unterschiedlichen Probekörpern wurden zwölf oder vierundzwanzig Gramm der Photopolymermischung in schwarzen Speedmixer-Bechern aus Polypropylen (PP) vermengt. Alle Komponenten wurden mit dem SpeedMixer™ der Firma Hauschild angerührt und unter Vakuum entgast um Sauerstoffeinschlüsse zu beseitigen. Da höher-viskose Harze wie LPU-624 (Materialien sind in 3.1.2 angeführt) eingesetzt wurden, mussten die Mischungen im Ofen auf 90°C temperiert werden um eine homogene Zusammensetzung zu generieren.

Der Reaktivverdünner HSMA wird eingesetzt um die Viskosität der Harzmischung herabzusetzen. Der Photoabsorber (0,5wt%) verbessert die Auflösung, in dem er das Streulicht reduziert bzw. absorbiert. Der Photoinitiator TPO-L (1wt%) ist nötig um die freie radikalische Photopolymerisation zu initiieren. LPU-624 ist ein zweifach funktionelle Methacrylat auf Urethan Basis und enthält bereits 15wt% D3MA. LPU-624 wird als Vernetzer eingesetzt und soll die Kriechbeständigkeit verbessern.

Da Nanocellulose als Slurry in wässriger Form mit 3,2% Feststoffanteil geliefert wurde, wurde dieser mittels Lyophilisation getrocknet. Mahlkörper aus Keramik wurden eingesetzt um die Nanocellulosefaser homogen in der Harzmatrix zu dispergieren. Der Prozess aus temperieren und homogenisieren wurde mehrfach wiederholt bis optisch keine Agglomerate sichtbar waren.

Die tatsächlich erzeugten Polymermischungen sind in Kapitel 3.5 aufgelistet.

3.3 Herstellung der Probekörper

Die Harzmischung aus Reaktivverdünner, Vernetzer, Füllstoff und Photoinitiator wurde temperiert und in die Silikonform gegossen. In Folge wurden die Polymermischung mindestens zweimal entgast und bei 70°C bis 80°C durch Photopolymerisation unter ultraviolettem Licht ausgehärtet. Dabei wurde das niederviskose Monomergemisch in einer UV-Kammer 300s lang belichtet. Anschließend wurden die Probekörper aus der Form genommen und von der anderen Seite erneut belichtet.

Um den Einfluss der Probengeometrie auf die Ergebnisse der RSA zu prüfen, wurden Probekörper mittels Sterolithographie hergestellt. Um eine Polymermischung für den 3D-Druck herzustellen, wurde 0,05wt% Photoabsorber und 1wt% Photoinitiator (TPO-L) beigemischt. Um die radikalische Photopolymerisation auszulösen, wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 375nm und einer Leistung von 75mW eingesetzt. Der Laser durchleuchtet die transparente Wanne von unten und die Polymermischung härtet an der Bauplattform aus. Die rechteckigen Proben wurden bei 85°C gedruckt. Die Schichtdicke und die Anpresskraft sollte 100nm und 180N betragen. Um eine zufriedenstellende Bauteilqualität zu erhalten, galt es die optimale Schreibgeschwindigkeit zu finden. Dafür wurde etwas Material in die Bauplattform gegossen und eine Testscheibe wurde erzeugt. Diese sollte mindestens die doppelte Dicke der gewünschten Schichtdicke aufweisen. Die Scheibe wurde aus der Wanne entnommen, gereinigt und mittels Schiebelehre vermessen. Nach erfolgreicher Justierung wurde der Druckjob gestartet. Anschließend wurde das gedruckte Bauteil mittels Aceton und Rasierklinge von der Bauplattform abgetrennt und infolge in der UV-Kammer zweimal für 300s gehärtet.

3.4 Probenpräparation

Die gegossenen und ausgehärteten Proben wurden auf zwei mm (DMA) und einen mm Dicke (Zugversuch und RSA) plan geschliffen. Dabei wurde nass ein grob- und ein feinkörniges Schleifblatt eingesetzt.

Da sich die thermomechanischen Eigenschaften der Kunststoffe durch Temperaturbehandlungen beeinflussen lassen, wurden Proben bei 100°C für 24 Stunden im Ofen warmausgelagert. Anschließend wurden die Prüfkörper mit flüssigem Stickstoff oder kaltem Wasser abgeschreckt. Ebenso wurden warmausgelagerte Proben ein weiteres Mal in der UV-Kammer nachgehärtet. Alle temperaturbehandelten Prüfkörper wurden plangeschliffen. Die durchgeführten Messserien sind in Kapitel 3.5 beschrieben.

3.5 Harzmischungen und Messserien

3.5.1 Variation der Vernetzungsdichte mittels D3MA

Es wurden vier unterschiedliche Harzmischungen hergestellt, die Zusammensetzungen sind in Tabelle 7 dargestellt. RSA, DMA und Zugversuch wurden genutzt um die thermomechanischen Eigenschaften beurteilen zu können.

Tabelle 7 zeigt die Zusammensetzung in Prozent. Es wurden jeweils 12g einer Harzmischung benötigt.

wt%	LTHD1	LTHD2	LTHD3	LTHD4
LPU-624	10	10	10	10
TNM2	20	20	20	20
HSMA	70	65	60	55
D3MA	0	5	10	15

3.5.2 Einfluss der Probengeometrie auf RSA Ergebnisse

Um die Messgenauigkeit der Spannungsrelaxationsversuche quantifizieren zu können, wurden 15 RSA Probekörper derselben Harzformulierung gemessen, welche sich in ihrer Geometrie unterschieden haben. Dabei wurden Prüfparameter und Prüfumgebung nicht verändert. Die Proben wurden mittels Stereolithographie gedruckt. Tabelle 8 zeigt die Geometrie der Prüfkörper, die Anzahl der Messungen und die Dauer. Die Formulierung bestand aus 30wt% LPU-624, 30wt% TNM2, 40wt%HSMA, 1wt% Photoinitiator und 0,1wt% Photoabsorber.

Tabelle 8 zeigt Anzahl und Geometrie der Prüfkörper

	Geometrie [Breite/ Dicke]	Anzahl [2h]	Anzahl [10min]
LTH334_B	10mm/ 1mm	3	2
LTH334_SD	5mm/ 1,5mm	3	3
LTH334_SS	5mm/1mm	2	2

3.5.3 Verbesserung der Spannungsrelaxation mittels Silica und Zirkonia Nanopartikel

Als Füllstoffe wurden Silica und Zirkonia (Zpex Smile) Nanopartikel in die Matrix integriert. Dabei wurde als Harzmatrix eine höher- und eine niedervernetztes Mischung gewählt. Tabelle 9 zeigt die genaue Zusammensetzung der getesteten Formulierungen. Es wurden DMA, RSA, DSC und Zugversuche durchgeführt.

Tabelle 9 zeigt die erzeugten Harzmischungen

wt%	LTH_S1	LTH_S5	LTH_R	TH_S1	TH_S5	TH_R	TH_Z1	TH_Z10
LPU-624	30	30	30	0	0	0	0	0
TNM2	30	30	30	30	30	30	30	30
HSMA	40	40	40	70	70	70	70	70
PA	0	0	0	0	0	0	0	0
PI	1	1	1	1	1	1	1	1
Si-NP	1	5	0	1	5	0	0	0
Zr-NP	0	0	0	0	0	0	1	10

Ziel dieser Messserie ist die Verbesserung der thermomechanischen Eigenschaften durch Spannungsindizierung und Heterogenität.

3.5.4 Verbesserung der Spannungsrelaxation mittels Nanocellulosefaser

Nanocellulosefasern wurden von der Firma Sappi Limited als Slurry mit 3,2wt% Faseranteil zur Verfügung gestellt. Der Slurry wurde gefriergetrocknet. Damit sich die NCF homogen in der Matrix dispergieren, wurde die Harzmischung mit keramischer Mahlkörper verrührt. Tabelle 8 zeigt die mittels RSA, DMA, DSC und Zugversuch getesteten Formulierungen.

Tabelle 10 zeigt die erzeugten Harzmischungen

	LTH-NCF1	LTH-NCF3	LTH-R	TH-NCF1	TH-NCF3	TH-R
LPU-624	30	30	30	0	0	0
TNM2	30	30	30	30	30	30
HSMA	40	40	40	70	70	70
PA	0	0	0	0	0	0
PI	1	1	1	1	1	1
NCF	1	3	0	1	3	0

Da die Vermutung bestand, dass Nanocellulose Wasser absorbiert, wurden trockene Relaxationsversuche mit der Referenz (TH-R) und dem Composite aus 1wt% NCF (TH-NCF1) durchgeführt.

3.5.5 Verbesserung der Spannungsrelaxation durch Silica Nanopartikel, Nanocellulosefaser und Warmauslagern

Es wurden Probekörper aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA und 1wt% TPO-L erzeugt. Als Füllstoff wurde 1wt% Silica Nanopartikel und 1wt% Nanocellulose eingesetzt. Eine der zwei durchgeführten Messserien wurde für 24 Stunden bei 100°C warmausgelagert. RSA, Zugversuch und DMA wurden zwecks Charakterisierung durchgeführt.

3.5.6 Einfluss von künstlicher Alterung und Auslagerung auf thermomechanische Eigenschaften

Mittels Alterung und Temperaturbehandlung wurde versucht die thermomechanischen Eigenschaften zu verbessern. Dafür wurden Proben aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA und 1wt% TPO-L für 24h im Ofen warmausgelagert und teilweise abgeschreckt. Tabelle 11 zeigt die jeweiligen Behandlungsmethoden. Es wurde die Spannungsrelaxation mittels RSA-Messung ermittelt.

Tabelle 11 zeigt die durchgeführten Behandlungen.

Bezeichnung	Behandlung
TH37-R	Referenz
TH37-t	24h bei 100°C warmausgelagert
TH37-tn	24h bei 100°C warmausgelagert und mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt
TH37-tw	24h bei 100°C warmausgelagert und mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt
TH37-tu	24h bei 100°C warmausgelagert und für 300s in UV-Kammer nachgehärtet
TH37-a1	Unter Laborbedingungen für sechs Wochen ruhen lassen.
TH37-a2	Unter Laborbedingungen für zehn Wochen ruhen lassen.

3.6 Prüfverfahren

3.6.1 Dynamisch-Mechanische Analyse

Um die thermomechanischen Eigenschaften der erzeugten Harzmischungen zu bestimmen wurde die DMA angewendet. Dabei wurde die 3-Punkt Biegeanordnung eingesetzt. Die Vorlast wirkte standardmäßig mit 0,05N und die Prüflast wurde periodisch mit 10µm und 1hz aufgebracht (erzwungene Schwingung). Es wurde in einem Intervall von -50°C bis 150°C gemessen. Mit flüssigem Stickstoff wurde auf die Ausgangstemperatur (-50°C) gekühlt und anschließend für fünf Minuten gehalten. Danach wurde mit einer Geschwindigkeit von 3 °C/min aufgeheizt. Es wurde der Speicher-, Verlustmodul und Verlustfaktor (Tan Delta) ermittelt. Dabei bestimmt der Peak der Tan Delta Kurve die Glasübergangstemperatur. Der komplexe Elastizitätsmodul liefert Aussagen bezüglich viskoelastischem Verhalten, beziehungsweise über die Fähigkeit, Energie im Material zu speichern (Deformationsenergie vs. Dissipation). Die quaderförmige Probengeometrie (5mm/ 2mm/ 40mm) wurde mittels Schiebelehre abgemessen und der Software übergeben.

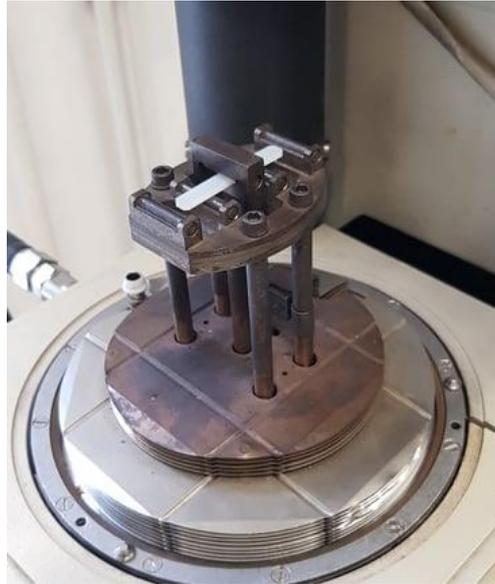


Abbildung 13 zeigt die DMA-Probe und den Prüfaufbau der 3-Punkt Biegeanordnung.

3.6.2 Rheometrische Feststoffanalyse

Bei den Spannungsrelaxationsversuchen wurde auf die Probe eine definierte Dehnung von 2% aufgetragen und die resultierende Spannung wurde gemessen. Dabei kommt es durch Relaxationsmechanismen zur Spannungsabnahme. Es wurde die 3- Punkt Biegeanordnung eingesetzt. Die Probengeometrie wurde mittels Schiebelehre ermittelt und der Software übergeben. Die Messdauer betrug 120min und es wurde in einem temperierten (37°C) Wasserbad mit 1 pts/s gemessen. Die quaderförmige Probe (1mm/ 5mm/ 15mm) wurde zwecks Vorbehandlung 30min in ein 37°C warmes Wasserbad gelegt. Anschließend wurde die Probe in die 3-Punkt Biegeeinrichtung gelegt und mittels Vorkraft (ca. 25mg) eingespannt. Danach wurde in den Zylinder destilliertes Wasser gegeben und die Messung wurde gestartet.

3.6.3 Differential Scanning Calorimetry

Die eingesetzte DSC arbeitet nach dem Wärmestromprinzip. Für die DSC Messungen wurden Tiegel aus reinem Aluminium verwendet. Es wurde je 5mg +/- 10% Material eingewogen, welches in die Tiegelpfanne gelegt und mittels Presse verschlossen wurde. Anschließend wurden Tiegel und Referenztiegel (leer) in der DSC Prüfmaschine positioniert. Die Anordnung ist in Abbildung 14 dargestellt.



Abbildung 14 zeigt die Prüfanordnung der Tiegel im Ofen. Links befindet sich die Referenz und rechts das Prüfmaterial.

Infolge wurden Prozessparameter und Heizzyklus definiert. Die Starttemperatur des Ofens betrug 25°C und die Aufheizgeschwindigkeit 10°C/min. Dabei wurde mindestens einmal unter und einmal über die Glasübergangstemperatur aufgeheizt. Ermittelt wurde der Wärmestrom über die Temperatur, um endotherme und exotherme Prozesse zu bestimmen.

3.6.4 Zugversuch

Für die Ermittlung der Spannungs-Dehnungs-Kurven wurde die Zugprüfmaschine der Firma Zwick/Roell eingesetzt. Die Zugprüfungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurden jeweils 6 Zugprüfkörper/ Schulterstäbchen Typ 5B nach ISO 527-2 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5mm/min gedehnt. Die Einspannlänge betrug 18mm und die Probengeometrie (2mm x 1mm) im verjüngten Bereich wurde mittels digitaler Schiebelehrer ermittelt (Abbildung 15).

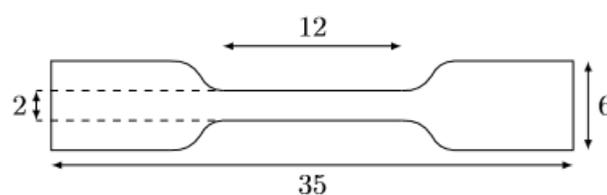


Abbildung 15 zeigt die Probengeometrie des Zugprüfkörpers.

In den Spannungsdehnungskurven wurde jeweils die Messung mit der größten Bruchdehnung dargestellt. Mittelwert und Standardabweichung sind tabellarisch separat abgebildet.

4 Ergebnisse und Interpretation

Dieses Kapitel beinhaltet alle Messergebnisse. Die Gliederung erfolgt zwecks Übersicht nach der Prüfmethode. Rückschlüsse und Ausblicke werden erst im Kapitel 5 erklärt.

4.1 Spannungsrelaxation

Die Relaxationskurve wurde mittels Maximalspannung normalisiert und über die Zeit aufgetragen. Im Fließtext wird von der Verbesserung und der Verschlechterung der Restspannung in % geschrieben, dabei handelt es sich um Prozentpunkte. Also der absolute Unterschied zweier relativen Angaben.

Die blaue Kurve mit dem höchsten Anteil an D3MA erreichte die höchste Restspannung (46,45%) und den niedrigsten Gradienten, beziehungsweise flachste Kurve. Gut ersichtlich ist, dass die Probe ohne Vernetzer (D3MA) die geringste Restspannung (34,96%) erzielt. Erwartet wurde, dass die Probe mit 10% D3MA (Gelb) oberhalb jener mit 5% Vernetzer (Rot) liegt. Dies lässt sich durch Messungenauigkeit und Probenqualität erklären.

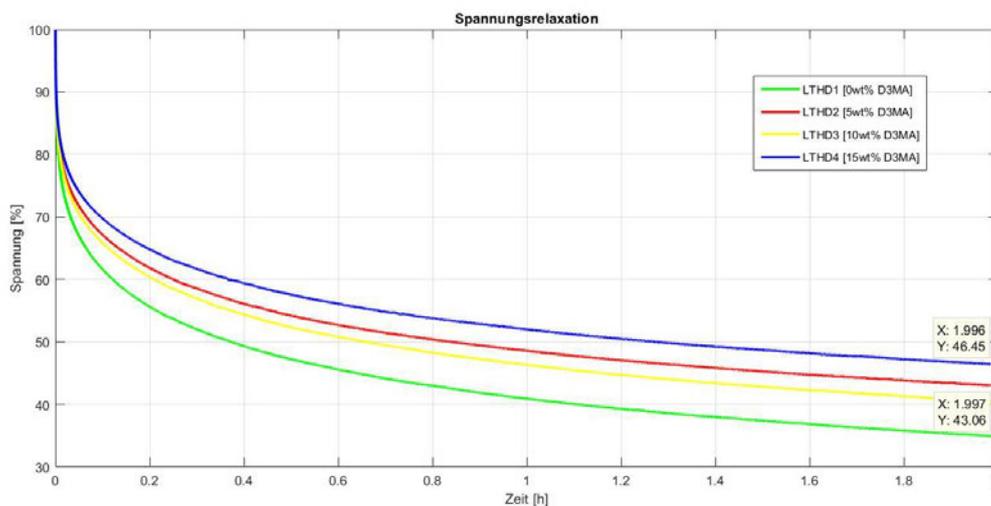


Abbildung 16 zeigt die Spannungsrelaxationskurve von Mischungen unterschiedlicher Netzwerkichte beziehungsweise Zusammensetzung.

Der Einfluss der Probengeometrie und die Messgenauigkeit wurde überprüft und die Ergebnisse sind in Abbildung 16 und in Tabelle 12 dargestellt. Demnach zeigt sich, dass breite Proben (10mm) im Mittelwert eine deutlich geringere Restspannung erzielen als schmale Prüfkörper (5mm). Der Restspannungsunterschied zwischen der blauen (5mm/1,5mm) und roten (10mm/1mm) Kurve beträgt 7,11% und beruht demnach nicht auf instrumenteller Messungenauigkeit. Tabelle 12 zeigt, dass die Standardabweichung der identen Proben (6 Messungen pro Geometrie/ normalisiert) stets unter 1,3705% beträgt.

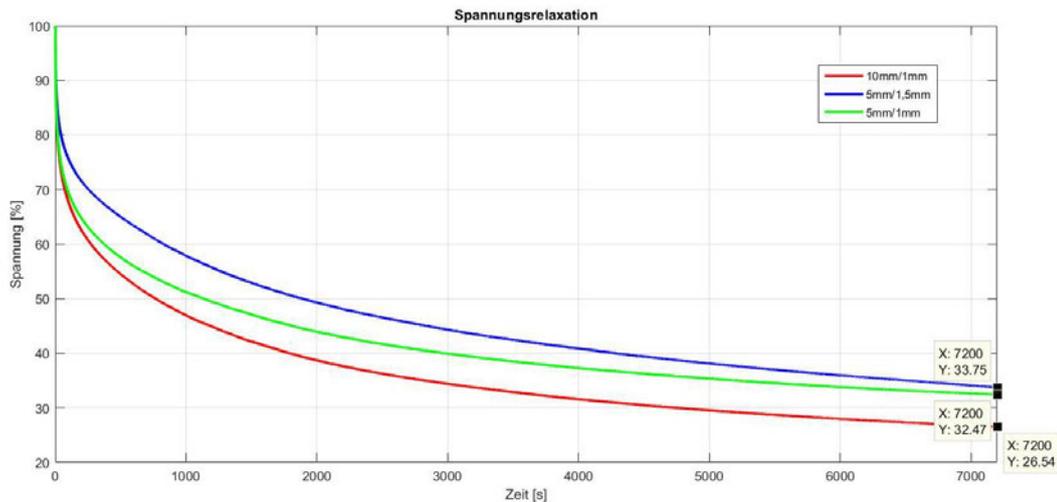


Abbildung 17 zeigt die Relaxationskurven der Proben mit unterschiedlicher Geometrie.

Da erfahrungsgemäß die Probenqualität einen wesentlichen Einfluss auf die Relaxationskurve hat, kann davon ausgegangen werden, dass schmale Proben eine geringere Fehlerdichte aufweisen und somit höhere Restspannungen erzielen. Bei breiten Proben ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass sich ein Defekt im direkten Spannungsfeld befindet und somit die Kriechbeständigkeit reduziert. Obwohl die grüne Kurve nicht die höchste Restspannung erzielt hat, kann davon ausgegangen werden, dass diese Probengeometrie (5mm/1mm) hinsichtlich Spannungsrelaxation am stabilsten ist, da der Gradient am niedrigsten ist und die Kurve somit am Ende der Messung deutlich flacher verläuft.

Tabelle 12 zeigt die prozentuelle Abweichung der gemessenen RSA Kurven

Bezeichnung	Mittelstandardabweichung	Restspannungsabweichung
10mm/1mm	1,0372%	0,7141%
5mm/1,5mm	0,7164%	0,3081%
5mm/1mm	1,3705%	1,0749%

Die Mittelstandardabweichung setzt sich aus den Abweichungen der 7200 Messpunkte zusammen, hingegen bezieht sich die Restspannungsabweichung auf einen Messpunkt.

Die Prüfkörper mit den Maßen 5mm und 1,5mm erzielten deutlich die geringste Abweichung, da zwei Proben unbrauchbar waren und somit nur vier Proben mittels RSA gemessen wurden.

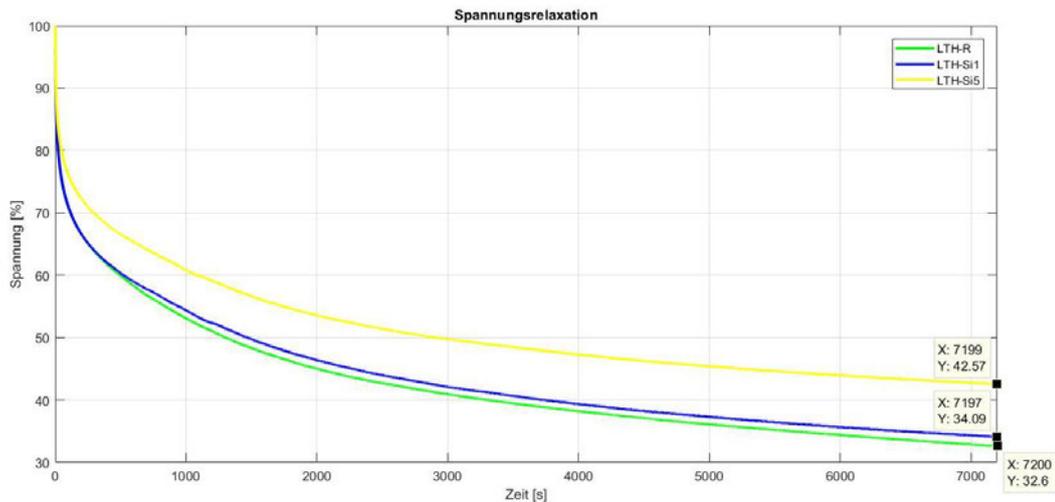


Abbildung 18 zeigt die Spannungsrelaxationskurven der Polymermischungen LTH mit 1wt% und 5wt% Silica Nanopartikel.

Silica-Nanopartikel lassen sich in der Harzmischung homogen dispergieren und ergeben annähernd transparente Probekörper. Abbildung 18 zeigt die normalisierten Spannungsrelaxationskurven. Die Polymermischung LTH kann als höher vernetzt betrachtet werden und erzielte mit 5wt% Silica Nanopartikel als Füllstoff eine Steigerung der Restspannung um 9,97%. Hingegen führten 1wt% Silica Nanopartikel zu einer vernachlässigbaren Verbesserung um 1,409%.

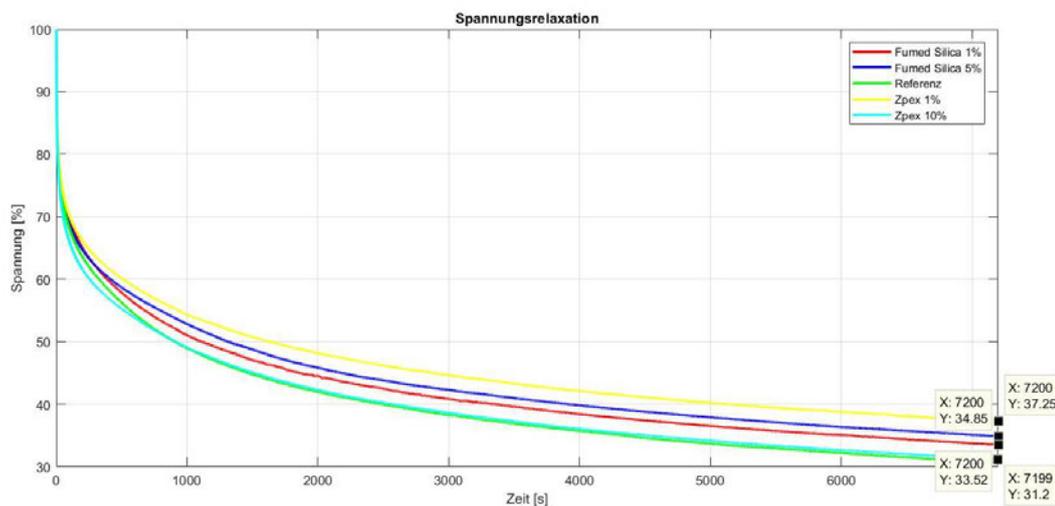


Abbildung 19 zeigt die RSA Messkurven. Als Matrixmaterial wurde 30wt% TNM2 und 70wt% HSMA eingesetzt. Die eingesetzten Füllstoffe sind in der Legende deklariert. Die Polymerisation wurde bei Raumtemperatur gestartet um Phasentrennung zu unterdrücken.

Silica Nanopartikel lassen sich homogen in der niedervernetzten Matrix TH dispergieren und die Probekörper sind optisch transparent. Der Einsatz von Zirkonia Nanopartikel führte zu Agglomeraten und die Prüfkörper verfärbten sich einheitlich weiß. Deshalb wurden keine weiteren Proben mit Zirkonia Nanopartikel erzeugt. Die Spannungsrelaxationskurven in Abbildung 19 zeigen keine wesentliche Verbesserung der Kriechbeständigkeit. Der Einsatz von 1wt% Zpex führte zu einer Steigerung der

Restspannung um 6,05%. Fumed Silica Nanopartikel verbesserte den Spannungswert um 3,65% (5wt%) und 2,32% (1wt%). 10wt% Zirkonia Nanopartikel als Füllstoff erreichte denselben Restspannungswert wie die Referenzmessung. Somit lässt sich resümieren, dass Zirkonia und Silica Nanopartikel in einer niedervernetzten Harzmischung zu keiner signifikanten Verbesserung der Kriechbeständigkeit führt, sofern bei höheren Temperaturen polymerisiert wird. Hingegen erzielte bei Raumtemperatur 1wt% Zpex eine nennenswerte Verbesserung der Kriechbeständigkeit.

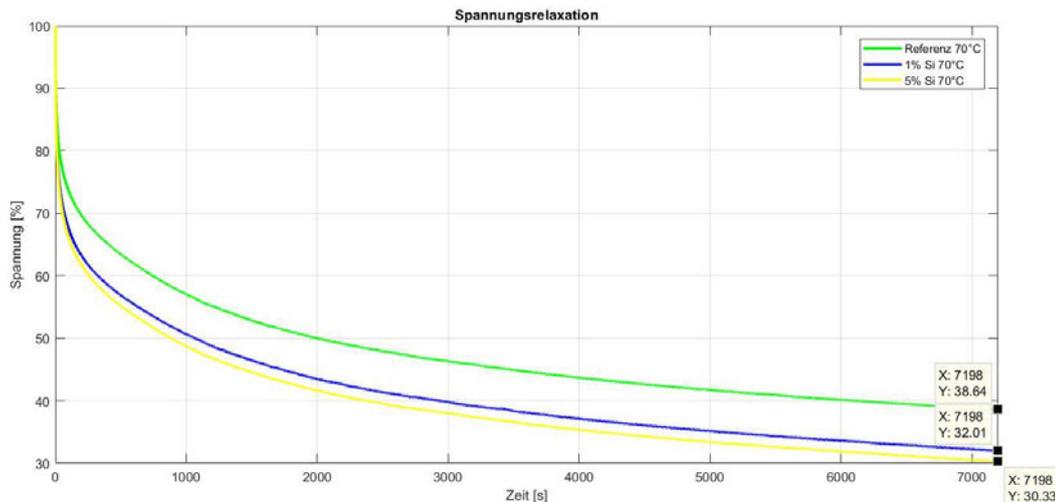


Abbildung 20 zeigt die RSA Messkurven des relativ niedervernetzten Matrixmaterial aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA und Silica Nanopartikel. Die Polymerisation wurde bei ca. 70°C gestartet.

Abbildung 20 zeigt die Messergebnisse derselben Polymermischung (TH), jedoch wurde die radikalische Polymerisation bei 70°C initiiert. Somit kam es zu Phasenseparation und zu deutlichen Verbesserung der Restspannung um 7,42% (Referenz). Die erhöhte Temperatur ($\Delta T > 50^\circ\text{C}$) der Harzmischung während der Polymerisation führt zu Heterogenität und zu einem leicht erhöhten Doppelbindungsumsatz. Die Phasenseparation machte sich optisch durch Trübheit bemerkbar. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Kombination aus Füllstoff und Phasenseparation die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst. Es kommt zu einer deutlichen Reduktion der Restspannung um 6,63% (1wt% Si) und 8,31% (5wt% Si). Es kann vermutet werden, dass schlecht integrierte Füllstoffe durch Phasenseparation, die Defektanzahl (Lunker, Einschlüsse) im Nahfeld der Nanopartikel erhöht und somit die thermomechanischen Eigenschaften reduziert.

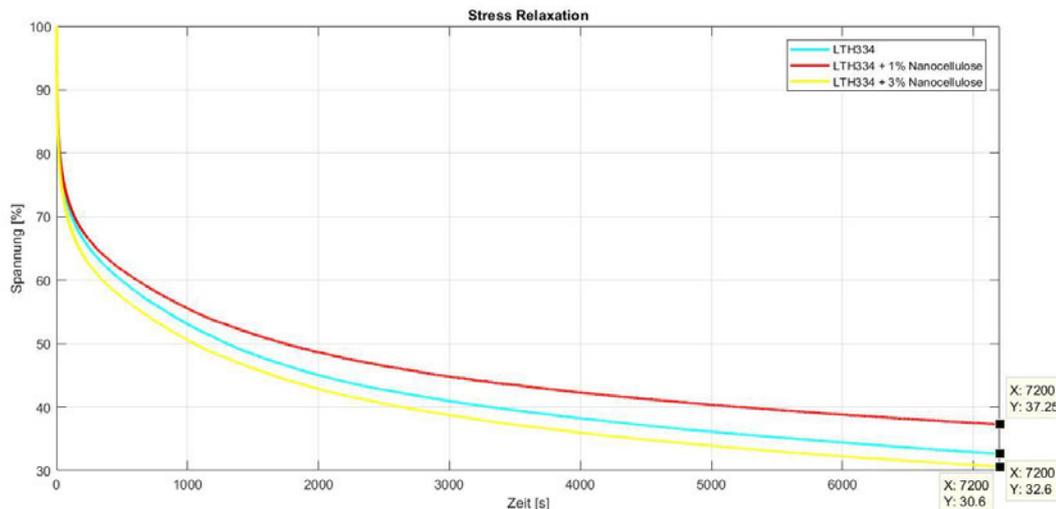


Abbildung 22 zeigt die Spannungsrelaxation, der Probe aus 30wt% LPU-624, 40wt% HSMA, 30wt% TNM2 und Nanocellulosefaser als Füllstoff.

Wie in Abbildung 21 ersichtlich, beeinflussen Nanocellulosefasern in einer höher Vernetzten Harzmischung, die Kriech- und Relaxationsbeständigkeit geringfügig. Der Zusatz von 1wt% NCF führte zu einer Verbesserung der Restspannung um 4,65%. Die Auswertung der Messdaten ergab, dass die rote Kurve (1wt% NCF) den geringsten Gradienten aufweist und somit am stabilsten gegenüber statischer Deformation ist. Die Verarbeitung von 3wt% NCF zeigte sich als problematisch, da es zu starken Inhomogenitäten und Luftpinschlüssen gekommen ist. Daher reduzierte sich die Restspannung um 2%, obwohl dispergier Hilfsmittel eingesetzt wurden.

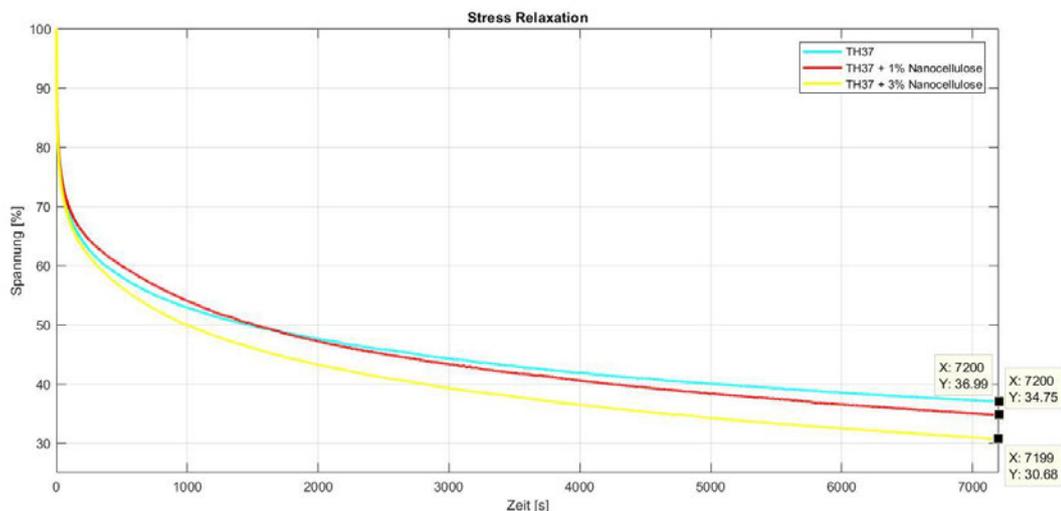


Abbildung 21 zeigt die Spannungsrelaxation, einer relativ niedervernetzten Polymermischung (TH). Es wurden 1wt% und 3wt% NCF in die Matrix integriert.

Die Ergebnisse in Abbildung 22 zeigen, dass Nanocellulosefaser zu keiner Verbesserung der Spannungsrelaxation führt und die Kriechbeständigkeit negativ beeinflusst. Der Einsatz von 1wt% und 3wt% NCF führt zu einer Reduktion der Restspannung um 2,24% und 6,31%. Darüber hinaus zeigt die Referenzmessung

nach 2h den geringsten Gradienten und ist somit am beständigsten gegenüber Spannungsrelaxation.

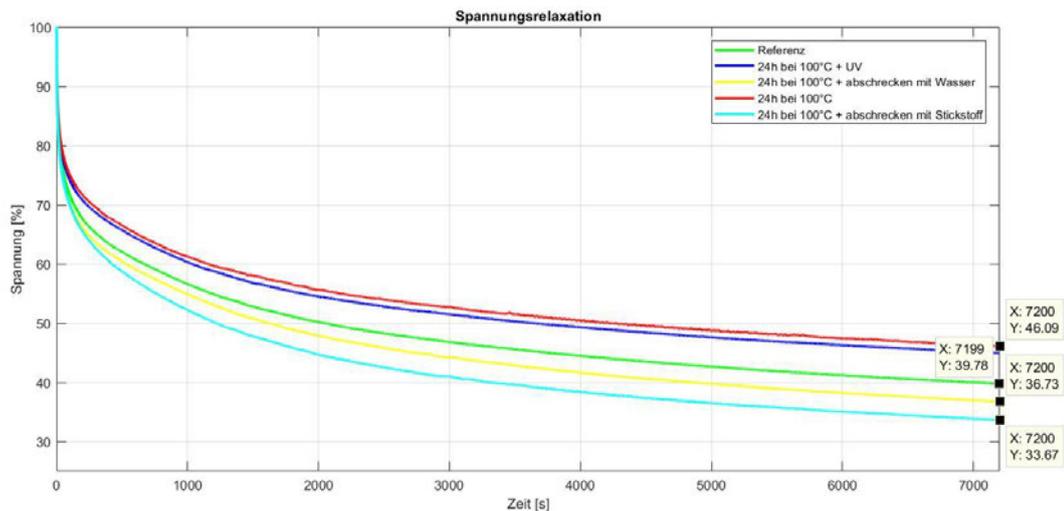


Abbildung 23 zeigt die normalisierten Relaxationskurven der temperaturbehandelten Proben. Mit Ausnahme der Referenz wurden alle Proben für 24h bei 100°C warmausgelagert. Die Formulierung setzt sich aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA und 1wt% TPO-L zusammen. Die Proben wurden bei ca. 70°C polymerisiert.

In Abbildung 23 ist ersichtlich, dass Warmauslagerung für 24h bei 100°C ohne Nachbehandlung eine Verbesserung der Restspannung um 6,32% erbrachte. Da die Referenzmischung aus 30wt% TNM2 und 70wt% HSMA bereits mehrfach mittels RSA getestet wurde, ist hier hervorzuheben, dass die Restspannung mit 39,78% deutlich über dem Mittelwert liegt. Dies ist vermutlich auf die gute Probenqualität und leicht höhere Polymerisationstemperatur zurückzuführen. Rasches Abschrecken mit flüssigem Stickstoff führte zu einer deutlichen Reduktion der Restspannung um 6,11%. Die induzierten Spannungen führten zu einer groben Schädigung der Netzwerkstruktur und somit zu einer Verschlechterung der Relaxationsbeständigkeit. Die mit Stickstoff abgeschreckte Probe, zeigte nach der RSA Messung einen mittigen Riss, darüber hinaus ist die erste Probe bereits nach der Stickstoffbehandlung gebrochen. Der Abschreckmechanismus mit kaltem Wasser ist weniger abrupt, führt jedoch auch zu einer Reduktion der Restspannung um 2,03%.

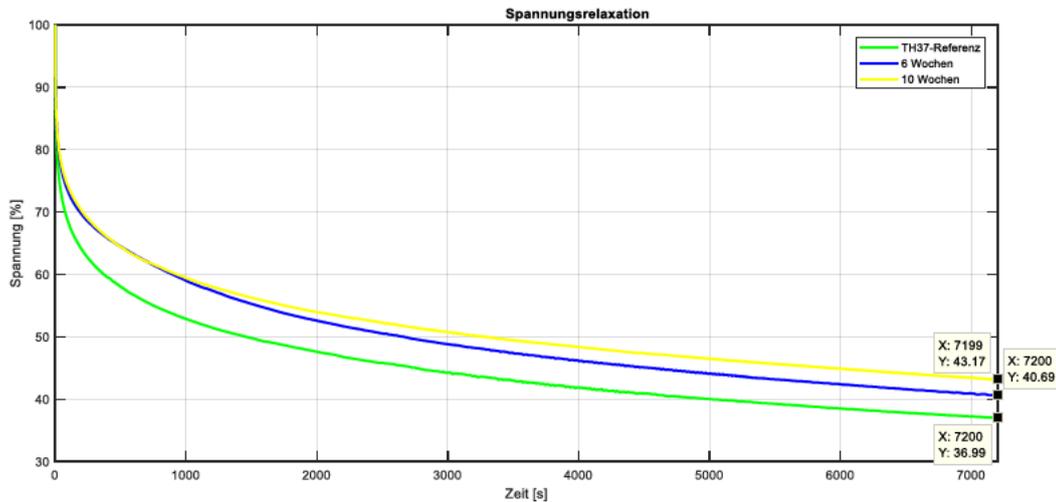


Abbildung 24 zeigt die Messkurven der Relaxationsversuche. Die Proben aus 30wt% TNM2 und 70wt% HSMA wurden für sechs und zehn Wochen in einem schwarzen Speedmixbecher bei Raumtemperatur gelagert.

Wie in Abbildung 24 ersichtlich, erreichten die für sechs und zehn Wochen gelagerten Proben, eine Steigerung der Restspannung um 3,7% und 6,18%.

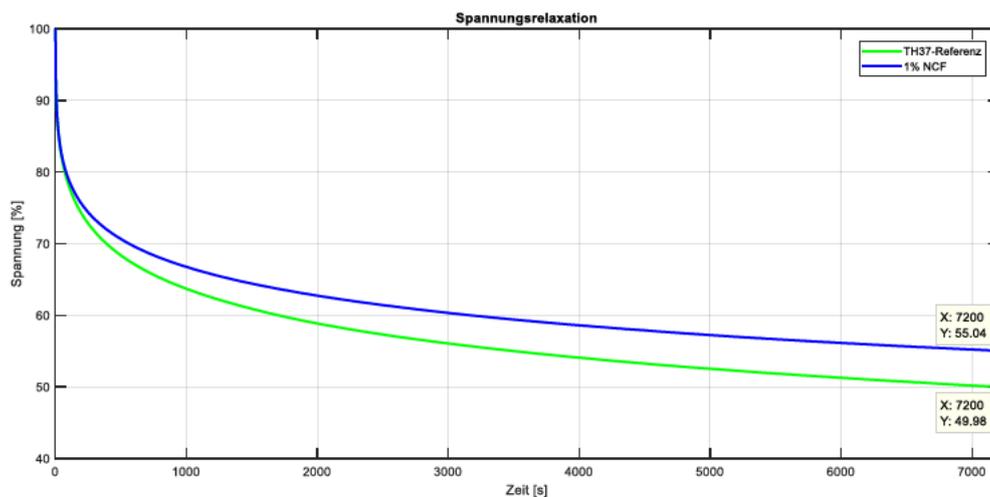


Abbildung 25 zeigt die Relaxationskurven, welche bei 37°C in trockener Umgebung durchgeführt wurden. Es wurde eine Referenz aus 30wt% TNM2 und 70wt% HSMA und ein Komposit mit 1wt% NCF als Füllstoff getestet.

Abbildung 25 verdeutlicht den signifikanten Unterschied zwischen RSA Messungen im Wasserbad und trocken. Die Restspannung der Referenzmessung und des Composites (1wt%NCF) steigerten sich um 12,99% und 20,29% (Verglichen trocken vs. Wasserbad). Ebenso unterstreicht die Messung die Annahme, dass Nanocellulose Wasser absorbiert und somit die Relaxationsbeständigkeit negativ beeinflusst wird. Im Gegensatz zur RSA Messung im Wasserbad erhöhte der Einsatz von 1wt% NCF die Restspannung um 5,06% in Bezug auf die trocken gemessene Referenz ohne Füllstoff.

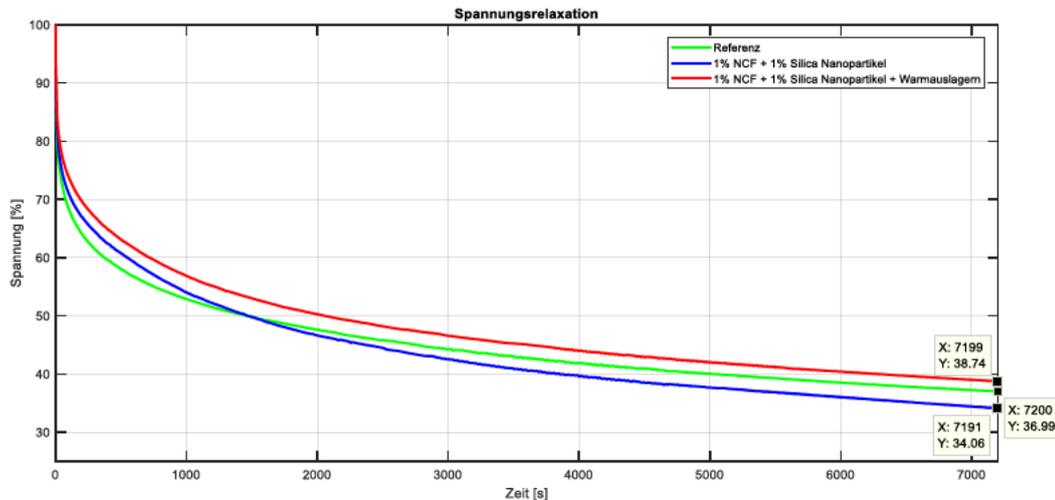


Abbildung 26 zeigt die Messkurven der Spannungsrelaxation. Es wurde eine Referenz aus 30wt% TNM2 und 70wt% HSMA und eine Komposite mit 1wt% NCF und Silica Nanopartikel als Füllstoffe getestet. Der Komposite wurde direkt und nach einer Temperaturbehandlung gemessen.

Die Kombination aus Nanocellulosefaser und Silica Nanopartikel erzielte eine Reduktion der Restspannung um 2,93%. Die warmausgelagerte Probe mit Füllstoffen erreichte eine Verbesserung um <1%. Jedoch unterstreicht diese Messung den positiven Effekt der Warmauslagerung, da sich die rote und blaue Messkurve lediglich durch die Temperaturbehandlung unterschieden. Somit kann festgehalten werden, dass die Warmauslagerung in dieser Konstellation einer 4,68% Verbesserung der Restspannung erzeugte.

4.2 Zugversuch

In den Abbildungen 27 bis 29 wurden jeweils die Spannungs-Dehnungs-Diagramme mit der höchsten Bruchdehnung dargestellt. Mittelwerte und Standardabweichungen jeder Messserie wurden separat tabellarisch dargestellt. Da Lunker und Einschlüsse oft zum frühzeitigen Sprödbruch führten, ist die Kurve mit höchster Bruchdehnung jene mit höchster Qualität und somit die aussagekräftigste Messung.

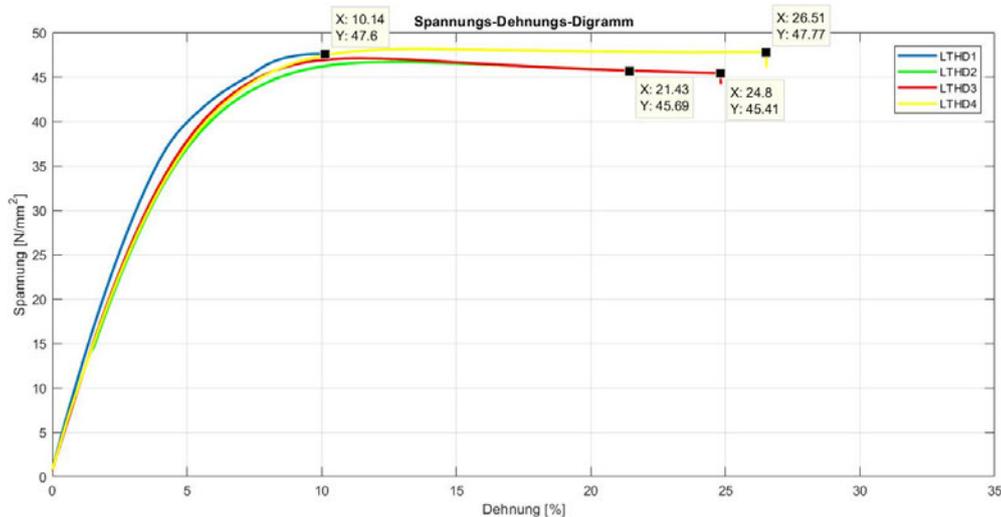


Abbildung 27 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Mischungen unterschiedlicher Netzwerkdicke beziehungsweise Anteil an D3MA.

Abbildung 27 und Tabelle 13 zeigen, dass der Elastizitätsmodul bei steigendem D3MA Gehalt annähernd konstant bleibt. Gut ersichtlich ist, dass die Probe mit 15wt% D3MA mit 26,62% die höchste Bruchdehnung aufweist. Somit bildet die Mischung mit der höchsten Beständigkeit gegenüber Spannungsrelaxation auch die höchste Bruchdehnung. Mit einer Bruchdehnung von 10,14% hat die Probe ohne D3MA deutlich die geringste plastische Verformbarkeit. Daher führt eine niedervernetzte Polymermischung zu spröderen Materialverhalten.

Tabelle 13 zeigt Mittelwert und Standardabweichung der Bruchdehnung, des Elastizitätsmodul und der Zugfestigkeit.

Bezeichnung		Bruchdehnung [%]	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [MPa]
LTHD1	Mittelwert	7,7	42,9	1129,8
	Standardabweichung	2,4	2,1	38,8
LTHD2	Mittelwert	14,5	47,7	1094,8
	Standardabweichung	3,6	0,7	61,4
LTHD3	Mittelwert	17,9	47,2	1042,7
	Standardabweichung	4,7	5,5	31,5
LTHD4	Mittelwert	17,3	43,4	961,1
	Standardabweichung	7,2	5,8	56,1

Standardabweichung und Mittelwert der Parameter, Bruchdehnung, maximal Spannung und E-Modul wurden mittels Prüfsoftware ermittelt und in Tabelle 13-16 dargestellt. Die Auswertung basiert auf den Messergebnissen von jeweils 6 Prüfkörpern. Tabelle 13 zeigt, dass die Probe ohne D3MA im Mittel den höchsten E-Modul erreichte, dieser jedoch mit zunehmendem Anteil nur geringfügig abnimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass D3MA zu einem elastischeren Materialverhalten führt, ohne dabei die Festigkeit wesentlich herabzusetzen.

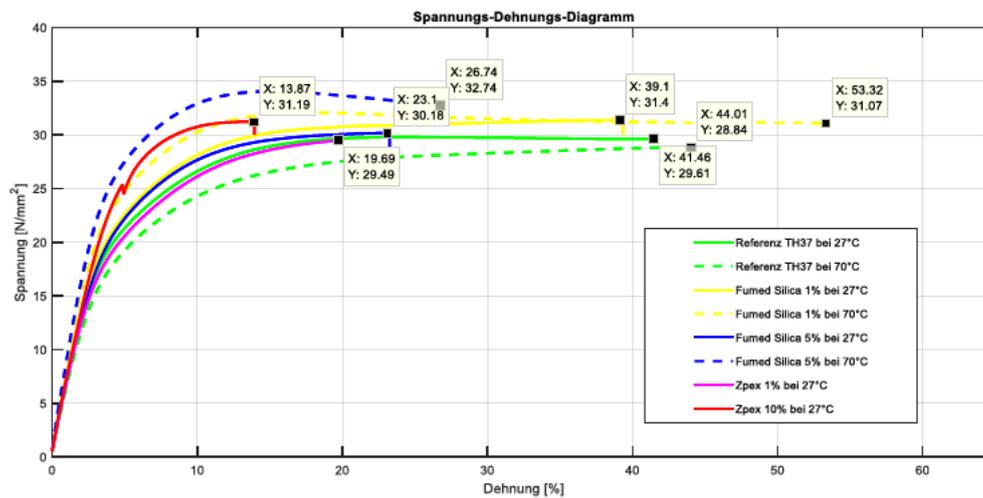


Abbildung 28 zeigt Spannungs-Dehnungsdiagramme einer Matrix aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA. Silica und Zirconia (Zpex) Nanopartikel wurden als Füllstoffe in die Matrix integriert. Es wurde zwecks Phasenseparation und Doppelbindungsumsatz bei 27°C und 70°C polymerisiert.

Die Messergebnisse in Abbildung 28 und Tabelle 12 verdeutlichen, dass ein höherer Füllstoffanteil zu einem höheren E-Modul und zu einer signifikanten Abnahme der Bruchdehnung führt. Ausgenommen jene Proben mit 1wt% fumed Silica, diese steigerten die Bruchdehnung um 5,172% (RT) und 4,386% (70°C). Darüber hinaus zeigt eine höhere Polymerisationstemperatur eine Verbesserung der Bruchdehnung um 2,55% (Referenz), 14,22% (1wt% Silica Nanopartikel) und 2,56% (5wt% Silica Nanopartikel). Die genannten Werte stehen in Relation Raumtemperatur vs. 70°C. Der Kaltzieheffekt ist in unterschiedlicher Ausprägung in allen Messungen bemerkbar.

Tabelle 14 zeigt Mittelwert und Standardabweichung der Bruchdehnung, des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit. Es wurden Composite aus Silica und Zirkonia Nanopartikel mittels Zugversuches analysiert.

Bezeichnung		Bruchdehnung [%]	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [MPa]
10wt% Zpex	Mittelwert	9,3	29,3	812,3
27°C	Standardabweichung	2,9	1,5	72,4
1wt% Zpex	Mittelwert	12,0	25,01	702,8
27°C	Standardabweichung	7,1	4,0	39,4
Ref_TH37	Mittelwert	27,6	26,9	636,1
70°C	Standardabweichung	10,9	1,5	13,1
Ref_TH37	Mittelwert	25,2	28,5	758,4
27°C	Standardabweichung	10,9	1,1	38,0
1wt% Si_NP	Mittelwert	32,0	31,5	862,6
70°C	Standardabweichung	11,3	0,7	24,6
1wt% Si_NP	Mittelwert	30,3	30,1	756,5
27°C	Standardabweichung	8,6	1,3	22,6
5wt% Si_NP	Mittelwert	13,9	33,1	935,0
70°C	Standardabweichung	6,1	0,9	69,5
5wt% Si_NP	Mittelwert	15,3	30,5	828,9
27°C	Standardabweichung	4,9	1,8	41,8

Da es sich bei den getesteten Materialien um Photopolymere mit Füllstoffen handelt, war davon auszugehen, dass Defekte und Lunker die Bruchdehnung stark reduzieren und somit die Messwerte deutlich schwanken würden. Dies wurde durch die relativ hohe Standardabweichung der Bruchdehnung von 2,975% (32,086%) bis 11,252% (35,1537%) unterstrichen. Hingegen variiert der E-Modul mit einer Standardabweichung zwischen 13,1MPa (0,00207%) und 72,4MPa (8,910%) und die Zugfestigkeit zwischen 0,713MPa (2,264%) und 4,024Mpa (16,057%). In Klammer ist jeweils die Relation zum Mittelwert angegeben und verdeutlicht die hohe Schwankungsbreite der Bruchdehnung.

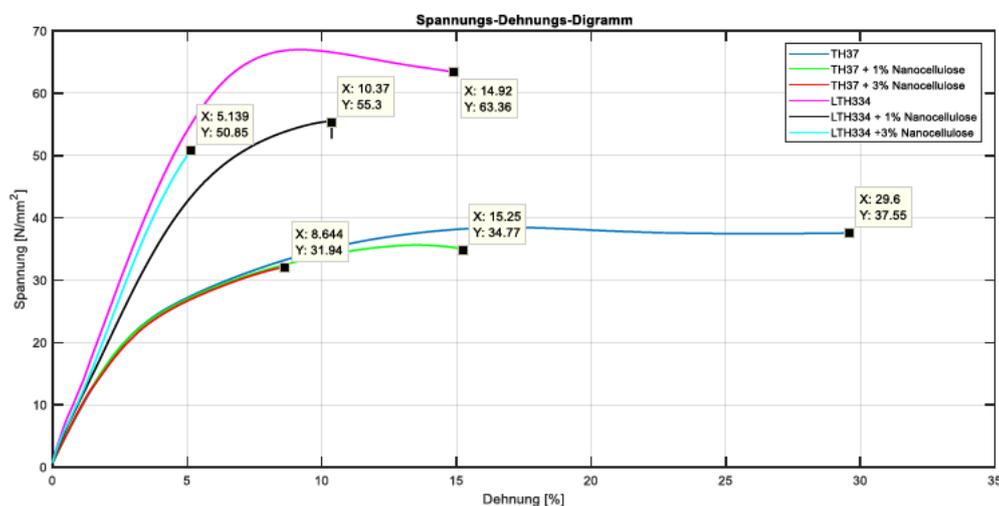


Abbildung 29 zeigt die Ergebnisse der Zugversuche zweier Matrixmischungen mit NCF als Füllstoff.

Abbildung 29 verdeutlicht die höher mechanische Festigkeit des Matrixmaterial aus 30wt% LPU-624, 40wt% HSMA und 30wt% TNM2. Der Füllstoff Nanocellulosefaser führte zu einer deutlichen Reduktion der Bruchdehnung und zu einer geringen Verschlechterung der erreichten Maximalspannung (Zugfestigkeit).

Tabelle 15 zeigt Mittelwert und Standardabweichung der Bruchdehnung, des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit. Es wurden Composite aus Nanocellulosefaser mittels Zugversuches analysiert.

Bezeichnung		Bruchdehnung [%]	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [MPa]
TH37-Ref	Mittelwert	22,2	31,9	760,7
	Standardabweichung	4,1	4,2	79,6
TH37-1wt% NCF	Mittelwert	11,9	32,1	864,3
	Standardabweichung	3,0	2,3	22,8
TH37-3wt% NCF	Mittelwert	6,3	27,9	882,7
	Standardabweichung	1,4	2,4	17,5
LTH334-ref	Mittelwert	11,1	65,3	1455,3
	Standardabweichung	3,1	1,4	77,2
LTH334-1wt% NCF	Mittelwert	9,1	50,8	1119,9
	Standardabweichung	1,2	3,3	54,7
LTH334-3wt% NCF	Mittelwert	5,1	47,1	1181,5
	Standardabweichung	0,4	3,8	153,3

In Tabelle 15 sind jeweils fünf bis sechs Proben berücksichtigt und zeigen, dass NCF in der niedervernetzten Matrix die Bruchdehnung wesentlich reduziert und den E-Modul im Mittel um 103,681MPa (1wt%NCF) und 122,016MPa (3wt% NCF) steigert. Hingegen zeigt sich, dass NCF schlecht in höher vernetzte Polymermischungen integriert werden kann. Der E-Modul verringert sich um 335,393MPa (1wt% NCF) und 273,780MPa (3wt% NCF). Analog verhält sich die maximal gemessene Spannung (Zugfestigkeit), die Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 15 angegeben.



Abbildung 30 zeigt den gebrochenen Schulterstab der Referenzprobe aus TH37.

Abbildung 30 zeigt die Referenzprobe mit ausgeprägter Weißfärbung während der plastischen Deformation. Dies lässt auf die Bildung von Crazes hindeuten und zeigte sich bei der Probe mit der höchsten Bruchdehnung. Bei den Proben mit Füllstoffen konnte dieser Verfärbung nicht beobachtet werden. Nanopartikel und Nanocellulosefaser führten zu einem frühzeitigen Sprödbbruch und reduzierten deutlich die Bruchdehnung.

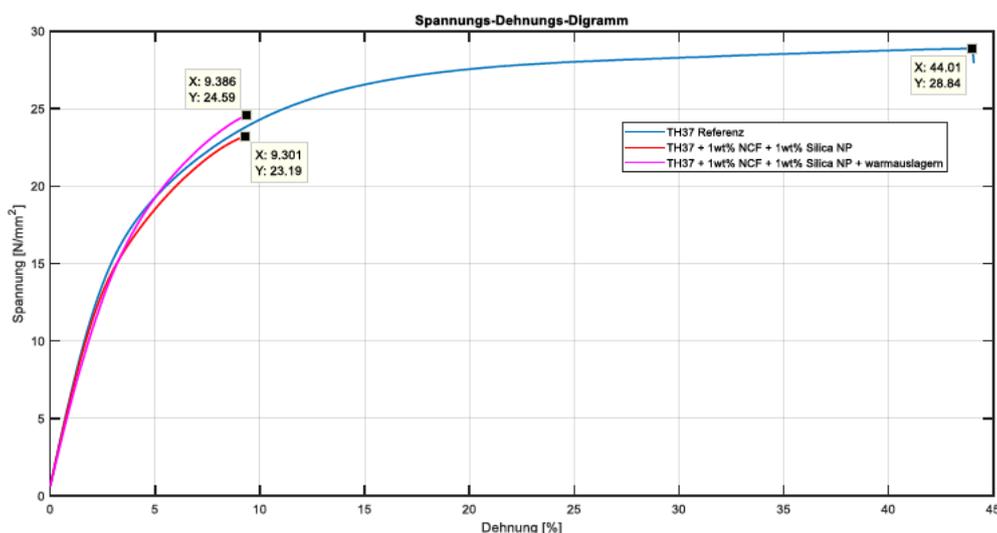


Abbildung 31 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der niedervernetzten Polymerharzmischung mit NCF und Silica Nanopartikel als Füllstoff.

Die Ergebnisse der Zugversuche (Abbildung 31) zeigen, dass die eingesetzten Füllstoffe die Bruchdehnung drastisch reduzieren und zu einem spröden Materialverhalten führt. Durch Warmauslagerung wurde Bruchdehnung, Zugfestigkeit und E-Modul um 0,973%, 2,579MPa und 23,951MPa erhöht. Wobei diese Werte ungefähr der Standardabweichung entsprechen und somit als vernachlässigbar eingestuft werden können.

Tabelle 16 zeigt Mittelwert und Standardabweichung der Bruchdehnung, des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit. Es wurden Composite aus Nanocellulosefaser und Silica Nanopartikel mittels Zugversuches analysiert.

Bezeichnung		Bruchdehnung [%]	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [MPa]
TH37-Ref	Mittelwert	27,6	26,9	636,1
	Standardabweichung	10,9	1,5	13,1
TH37/1wt% NCF/ Si	Mittelwert	7,1	19,1	548,5
	Standardabweichung	2,6	3,6	48,6
TH37/1wt% NCF/ Si/temp	Mittelwert	7,9	21,6	572,4
	Standardabweichung	1,9	2,1	30,6

4.3 Dynamisch-Mechanische Analyse

Mittels DMA wurden Speicher-, Verlustmodul und Tan Delta aufgezeichnet. Infolge können auf das viskoelastische Materialverhalten Rückschlüsse gezogen werden. Bei einer ideal elastischen Probe geht der Verlustmodul (viskoelastische Anteil) und Tan Delta gegen null. Im Gegensatz dazu geht der Speichermodul des ideal viskosen Prüfkörpers gegen null und Tan Delta strebt gegen unendlich. Der Speichermodul beschreibt den elastischen Anteil und ist ein Teil des komplexen Schubmodul. Der Verlustmodul korreliert mit den viskosen Materialeigenschaften und ist gegenüber Molekularbewegung, Phasenübergängen und strukturellen Heterogenität empfindlich.

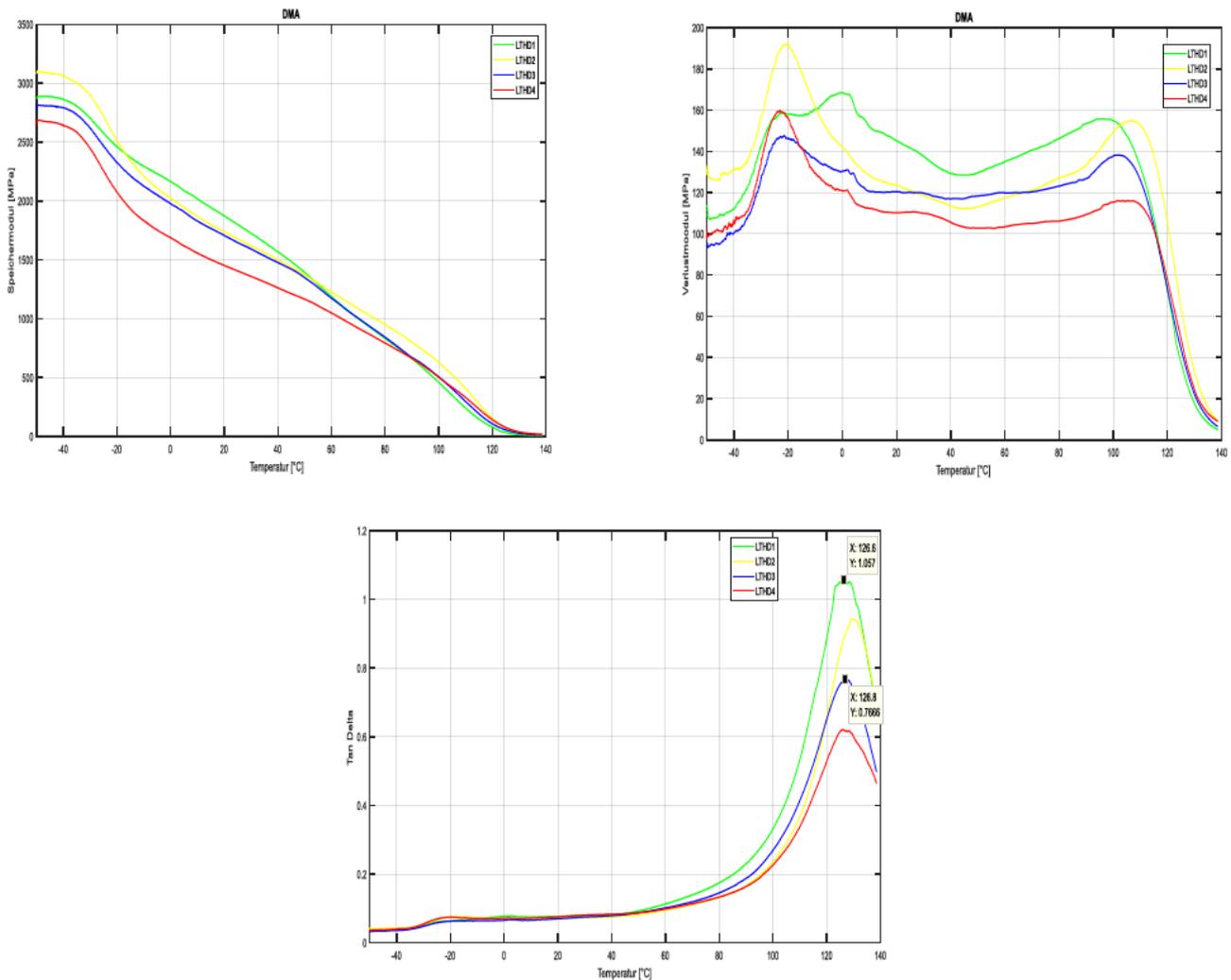


Abbildung 32 zeigt den Verlauf des Speichermodul (links), des Verlustmodul (rechts) und Tan Delta (Mitte) über die Temperatur.

Der Peak der Tan-Delta-Kurve zeigt, dass der Anteil an D3MA keinen signifikanten Einfluss auf die Glasübergangstemperatur hat. Hingegen sinkt das Maximum der Tan-Delta-Kurve mit zunehmenden Gehalt D3MA deutlich. Somit kann von einem elastischeren Materialverhalten ausgegangen werden.

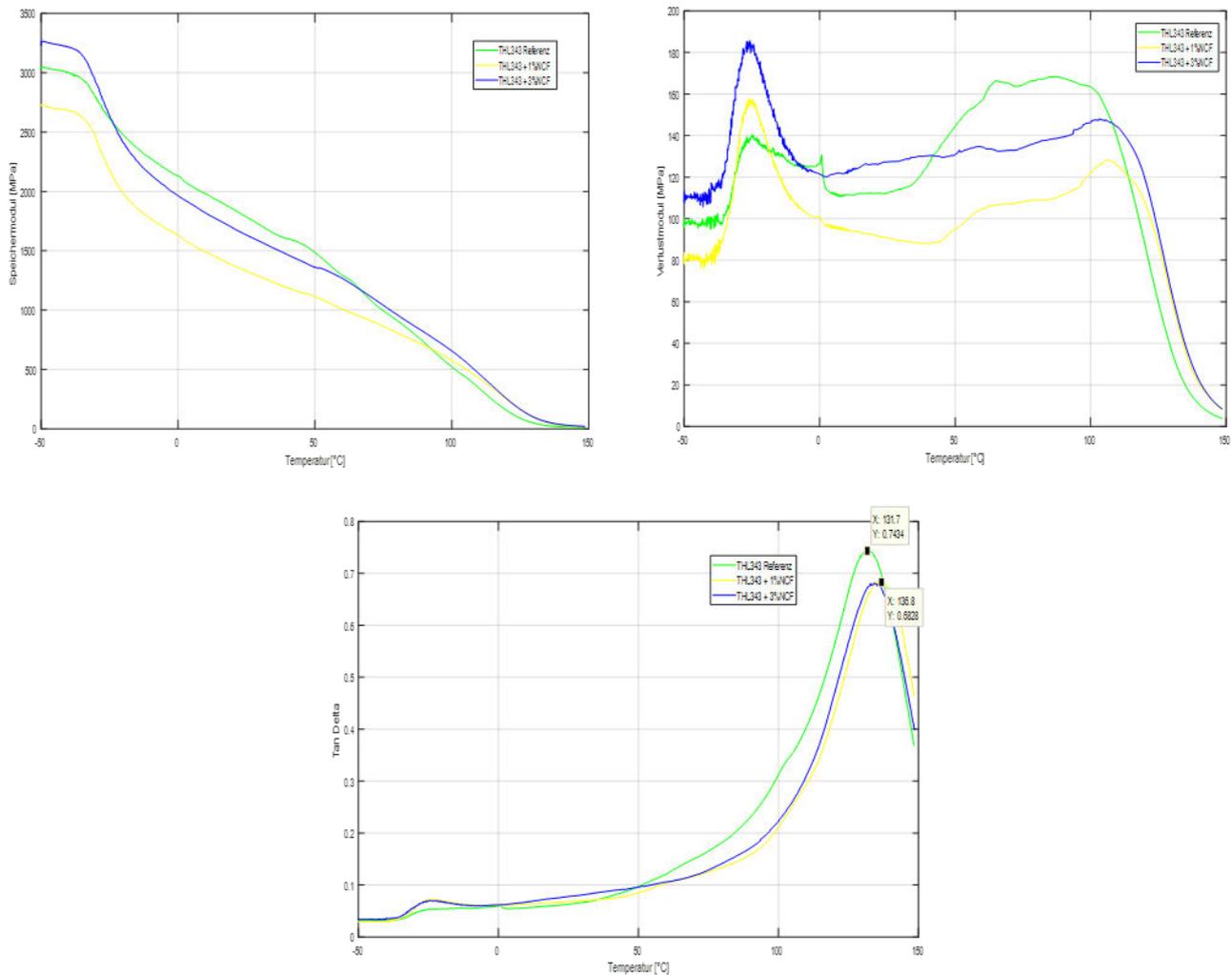


Abbildung 33 zeigt den Verlauf des Speichermodul (links), des Verlustmodul (rechts) und Tan Delta (Mitte) über die Temperatur. Es wurden Polymermischungen aus 30wt% TNM2, 40wt% HSMA, 30wt% LPU-624 und Nanocellulose getestet.

Der Einsatz von 1wt% NCF als Füllstoff führte zu einer Verschiebung des Speichermoduls und somit zu einer Reduktion der im Material speicherbarer Energie (Deformationsenergie). Darüber hinaus verschiebt sich die Glasübergangstemperatur von 131,7°C (Referenz) um 5,1°C auf 136,8°C (1wt% NCF). Bei -25°C kommt es bei den Proben mit Nanocellulose zu einem relativ zur Referenz stärkeren Abfall des Speichermoduls. Dies führt zu einem Peak in der Tan-Delta-Kurve und zu einem Anstieg des viskosen Anteiles. Die Höhe des Tan-Delta-Peaks zeigt, dass der Füllstoff Nanocellulose zur Erhöhung des elastischen Anteils führt.

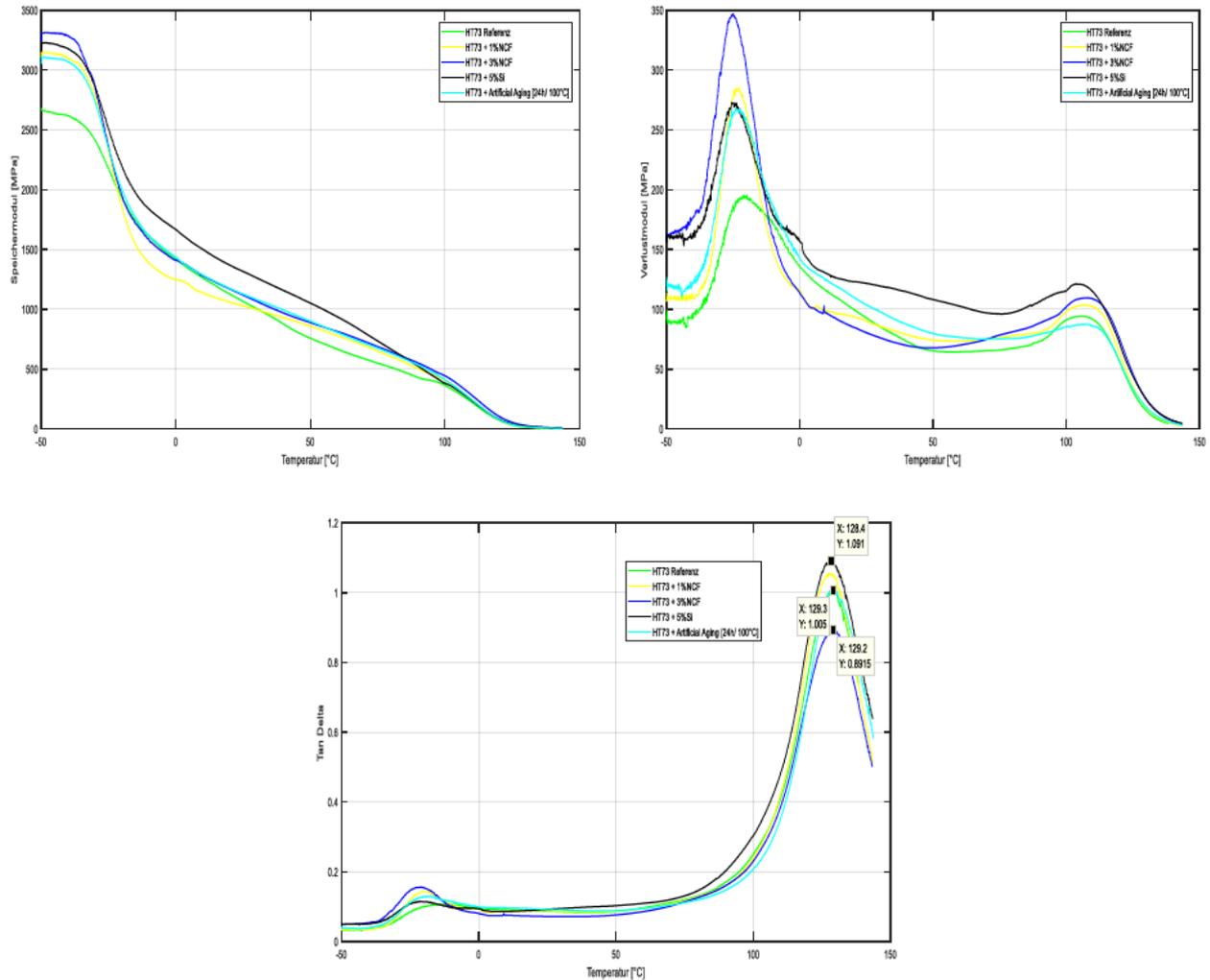


Abbildung 34 zeigt den Verlauf des Speichermodul (links), des Verlustmodul (rechts) und Tan Delta (Mitte) über die Temperatur. Es wurden Polymermischungen aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA, Silica Nanopartikel und Nanocellulose getestet.

Nanocellulose, Silica-Nanopartikel und Warmauslagerung zeigen keinen signifikanten Einfluss auf den Speichermodul und die Glasübergangstemperatur. Die Tan Delta Kurve der Composite zeigt eine leichte vertikale Verschiebung bei 129°C. 5wt% Silica Nanopartikel verursachten einen Anstieg um 0,086 und 3wt% NCF führte zu einer Reduktion um 0,19 am Glasübergang. Je höher der Verlustfaktor, desto mehr entspricht das Verhalten dem einer ideal-viskosen Probe. Hingegen entspricht ein niedriger Verlustfaktor einer Probe mit ideal-elastischem Verhalten.

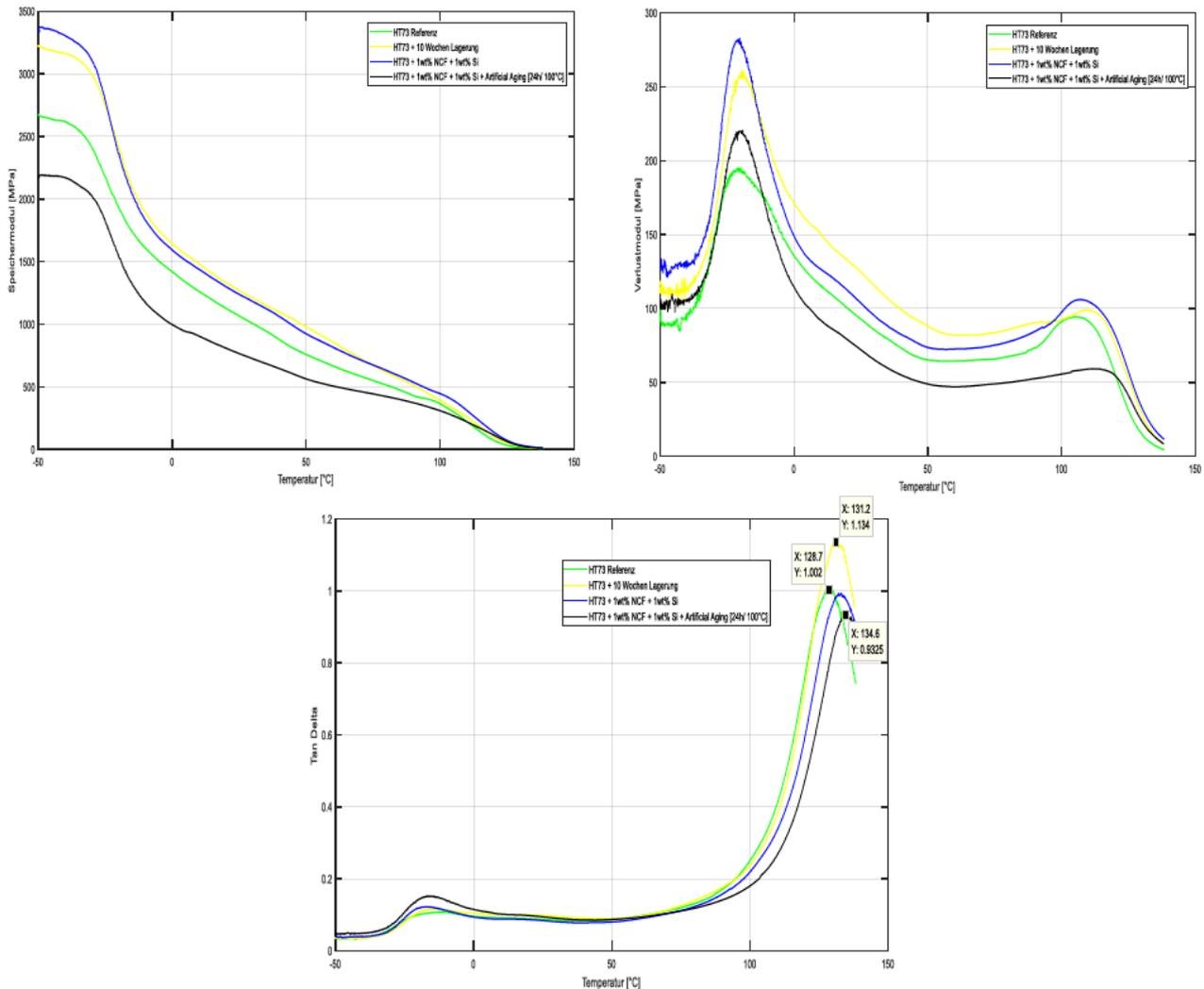


Abbildung 35 zeigt den Verlauf des Speichermodul (links), des Verlustmodul (rechts) und Tan Delta (Mitte) über die Temperatur. Es wurden Polymermischungen aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA, Silica Nanopartikel und Nanocellulose getestet. Eventuelle Nachbehandlungen sind schematisch in der Legende aufgezeichnet.

Abbildung 35 zeigt eine Verschiebung des Speichermodul bezüglich Referenz der für 10 Wochen gelagerten Probe und der Prüfkörper mit Füllstoffen, wobei die schwarze Kurve den geringsten Speichermodul bei -50°C aufweist und somit am flachsten verläuft. Die 10 Wochen gelagerte Probe und die Probe mit 1wt% Silica Nanopartikel und 1wt% NCF als Füllstoff zeigen einen ähnlichen Verlauf des Speichermoduls. Welcher bei -25°C deutlich abfällt und ab 0°C annähernd linear verläuft. Der Verlustfaktor der Composite, temperaturbehandelten und ausgelagerten Proben, zeigt eine geringe Verschiebung des Glasüberganges zu höheren Temperaturen. Der kleine Peak in der Tan Delta Kurve bei -17°C basiert vermutlich auf der Separation von TNM2 und ist in den Abbildungen 32 bis 35 bemerkbar. Es ist ersichtlich, dass der Füllstoffeinsatz diesen Peak leicht erhöht.

4.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

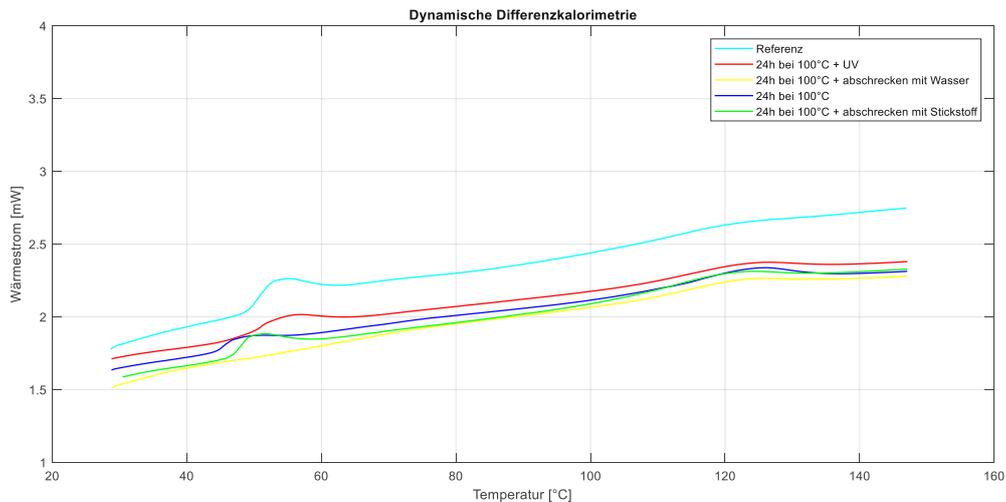


Abbildung 36 zeigt den Wärmestrom im Temperaturintervall 25°C bis 150°C. Die Proben aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA, 1wt% TPO-L und 0,1wt% PA wurden für 24h bei 100°C warmausgelagert und anschließend abgeschreckt oder mittels UV-Licht nachgehärtet.

Zwischen 40°C und 60°C ist in Abbildung 36 ein Peak in der Aufheizkurve ersichtlich. Da in Abbildung 37 dieser Peak in der Ausprägung nicht ersichtlich ist, wird dieser durch den Photoabsorber oder durch eine Kontamination erzeugt. Des Weiteren zeigen die temperaturbehandelten Proben eine Drift zu niederen Wärmestromwerten. Bei ca. 130°C ist der Glasübergang zu sehen, dieser wurde jedoch bereits mittels DMA exakt ermittelt.

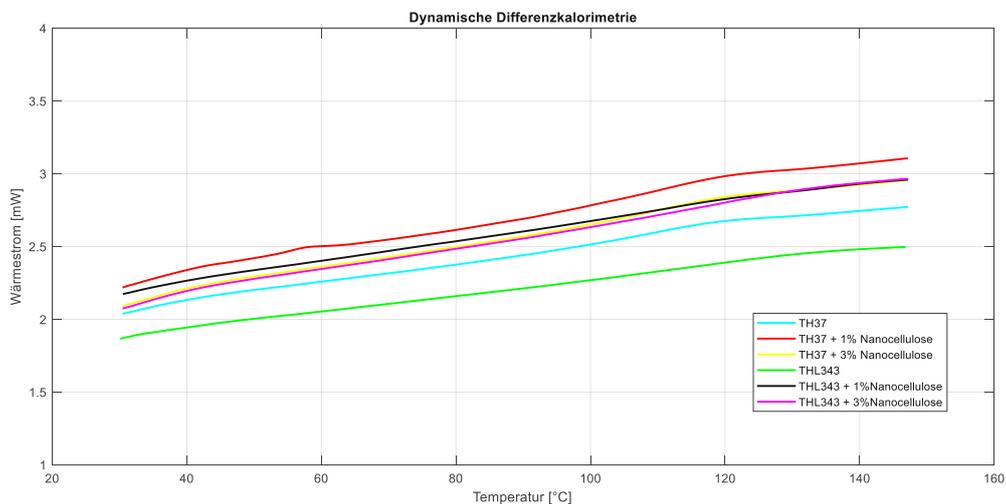


Abbildung 37 zeigt den Wärmestrom im Temperaturintervall 25°C bis 150°C. Die Proben TH37 bestehen aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA, 1wt% TPO-L und die Prüfkörper THL343 beinhalten 30wt% TNM2, 40wt% HSMA, 30wt% LPU-624 und 1wt% TPO-L. Es wurde kein Photoabsorber eingesetzt.

Die Ergebnisse der DSC zeigen keine endothermen oder exothermen Reaktionen der Proben unterhalb der Glasübergangstemperatur. Der Zusatz von Nanocellulose führte zu einer geringen Verschiebung der DSC-Kurve zu höheren Werten.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Der Fokus dieser Arbeit richtete sich auf die Weiterentwicklung 3-D-druckbarer Photopolymere für die Orthodontie und dem Gewinn neuer Erkenntnisse hinsichtlich des Themas der Spannungsrelaxation. Dabei sollte primär die Integration von Füllstoffen, die thermomechanischen Eigenschaften verbessern.

Dafür wurden Harzmischungen unterschiedlicher Zusammensetzung in einer UV-Kammer ausgehärtet, plangeschliffen und im Prüflabor mittels RSA, DSC, DMA und Zugprüfung getestet. In Summe wurden deutlich über 100 Prüfmessungen durchgeführt.

Nach Auswertung der Messdaten kann festgehalten werden, dass Nanocellulosefasern, Silica und Zirkonia Nanopartikel die thermomechanischen Eigenschaften deutlich beeinflusst. Es konnte eine einheitliche Reduktion der Bruchdehnung und teilweise eine Verbesserung der Kriechbeständigkeit festgestellt werden (Tabelle 17). Ausfällig dabei ist die deutliche Verschlechterung der Bruchdehnung, welche vermutlich durch Defekte oder Agglomerate verursacht wird. Ein besonderes Augenmerk sollte auf die Relaxationskurven der Komposite mit Nanocellulose gelegt werden. Die Prüfkörper mit Nanocellulosefaser und die Referenzmessung wurden mittels RSA sowohl im Wasserbad als auch trocken gemessen und es zeigte sich, dass NCF im trockenen wesentlich resistenter gegen Spannungsrelaxation ist. Daher sollte eine Mögliche Vorbehandlung beziehungsweise Beschichtung der NCF im Fokus weiterführender Arbeit bleiben.

Tabelle 17 zeigt Bruchdehnung und normalisierten Restspannung nach einer Messdauer von 2 Stunden, durch den Einsatz von Füllstoffen. Da die Referenz (TH37) mehrere Male mittels RSA und Zugversuch charakterisiert wurde, ist in Tabelle 17 der Mittelwert abgebildet.

Bezeichnung	Bruchdehnung [%]	Referenz [%]	Restspannung [%]	Referenz [%]
1wt% Silica Nanopartikel	39,10	38,36	33,52	36,48
5wt% Silica Nanopartikel	23,10	38,36	34,85	36,48
1wt% Zirkonia Nanopartikel	19,69	38,36	37,25	36,48
10wt% Zirkonia Nanopartikel	13,87	38,36	31,20	36,48
1wt% Nanocellulosefaser nass/trocken	15,25	38,36	34,75/55,04	36,48/49,98
3wt% Nanocellulosefaser	8,644	38,36	30,68	36,48

Die Komposite aus 5wt% Silica Nanopartikel und hochvernetzter Polymermatrix aus LPU-624, HSMA und TNM2 führten zu einer Steigerung der Restspannung um 9,97% (Prozentpunkte).

Die weiteren Messergebnisse zeigen, dass Spannungsrelaxation und Bruchdehnung wesentlich durch Erhöhung der Netzwerkdicke, Doppelbindungsumsatz (vermutlich) und Phasenseparation verbessert wird. Dabei zeichnete sich ab, dass höhere Polymerisationstemperaturen dies begünstigt. Positive Ergebnisse konnten mittels Warmauslagerung und mehrwöchiger Auslagerung erzielt werden. Hingegen verursacht rasches Abschrecken eine signifikante Reduktion der Restspannung und führte teilweise zum Probenbruch. Ein kurzer Überblick ist in Tabelle 18 gegeben.

Tabelle 18 zeigt die Änderung der Restspannung unterschiedlich behandelter Proben.

Bezeichnung	Restspannung [%]	Referenz [%]
6 Wochen Lagerung	40,69	36,48
10 Wochen Lagerung	43,17	36,48
Warmauslagerung	46,09	36,48
Abschrecken (flüssigen Stickstoff)	33,67	36,48
Polymerisationstemperatur RT vs. 70°C	38,64/30,52	36,48

Im Rahmen der praktischen Arbeit konnte bestätigt werden, dass die Probenqualität beziehungsweise Defektdichte und Agglomerate einen signifikanten Einfluss auf die Spannungsrelaxation und Bruchdehnung hat. Ebenfalls sind die RSA Messwerte wesentlich von der Probengeometrie abhängig, da diese die Defektanzahl im direkten Spannungsfeld beeinflusst.

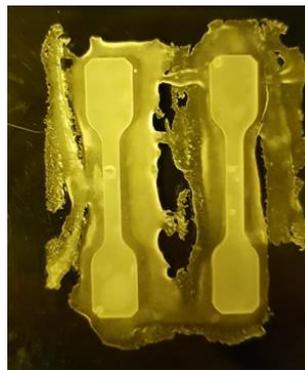


Abbildung 38 zeigt den Einfluss der Nanocellulose auf die Probenqualität. Defekte und Einschlüsse reduzierten signifikant die Restspannung.

Wie bereits angesprochen zeigte sich, dass die Wasserabsorption der Nanocellulosefaser eine nicht zu vernachlässigbare Rolle spielt. Um die theoretisch guten mechanischen Eigenschaften der Faser praktische nutzen zu können, müssen spezielle Behandlungsmethoden angewendet werden. Dabei steht die Reduktion der Wasserabsorption und homogene Dispersion im Vordergrund.

Weiterführend gilt es daher notwendige Vorbehandlungen weiterzuentwickeln, damit die Nanocellulosefaser ihr volles Potential entfalten kann. Darüber hinaus führte der Füllstoffeinsatz in der Regel zu vorzeitigen Sprödbrüchen. Welche vermutlich durch Agglomerate begünstigt werden. Durch adäquate Auswahl an Additiven, Polymerzusammensetzung und verbesserte Dispersion sollte die Bruchdehnung weiter verbessert werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] M. Hutter, P. Leemann, S. Stevsic, A. Michel, D. Jud, M. Hoepflinger, R. Siegwart, R. Figi, C. Caduff, M. Loher, and S. Tagmann, "Additive Fertigung mit Selektivem Lasersintern (SLS) Prozess- und Werkstoffüberblick," *Springer-book-de*, 2015.
- [2] K. Salonitis, "Stereolithography," *Compr. Mater. Process.*, vol. 10, no. October, pp. 19–67, 2014.
- [3] P. Schuller-Götzburg, P. Sattlegger, K. Grossschmidt, and P. Schachner, "Stereolithographie-Implantatbohrschablonen," *Stomatologie*, 2004.
- [4] M. Ayar, K. M. Guleren, G. Yalin, and T. H. Karakoc, "ASSESSMENT OF THERMOPLASTICS IN ADDITIVE MANUFACTURING FOR ASSESSMENT OF THERMOPLASTICS IN ADDITIVE MANUFACTURING FOR AIRCRAFT," *Int. Symp. Aircr. Technol. MRO Oper.*, vol. 1, no. November, 2018.
- [5] R. Anderl, H. Schmid, M. Kage, M. Cornelius, and H. Karg, *Additive Fertigung*, no. 1. 2016.
- [6] A. Gebhardt, *Leseprobe Andreas Gebhardt Additive Fertigungsverfahren Additive Manufacturing und 3D-Drucken für Prototyping-Tooling-Produktion.* .
- [7] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, and R. Mülhaupt, "Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 15, pp. 10212–10290, 2017.
- [8] J. Hoffmann, "Verfahren des Rapid Prototyping – Möglichkeiten und Grenzen Einleitung Konzeptmodelle Prototypen Werkstücke Werkzeuge Kriterien für die Verfahrensauswahl," 2018.
- [9] C. M. R. Dunn and S. Turner, "Thermal history and mechanical properties," *Polymer (Guildf)*, vol. 15, no. 7, pp. 451–455, 1974.
- [10] B. Tylkowski, K. Wieszczycka, and R. Jastrzab, *Polymer Engineering*. 2017.
- [11] H. Birch and H. Birch, "Kunststoffe," in *50 Schlüsselideen Chemie*, 2016.
- [12] Martin Bonnet, *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung*. 2008.
- [13] "Handbook of radical polymerization," *Choice Rev. Online*, 2013.
- [14] D. Wenzlik and R. Zentel, "Macromol. Chem. Phys. 21/2013," *Macromol. Chem. Phys.*, 2013.
- [15] S. C. Ligon-Auer, M. Schwentenwein, C. Gorsche, J. Stampfl, and R. Liska, "Toughening of photo-curable polymer networks: A review," *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 2, pp. 257–286, 2016.
- [16] ASTM-American Society for Testing and Materials, "ASTM D3039/D3039M: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials," *Annu. B. ASTM Stand.*, 2014.

- [17] W. F. Hosford and W. F. Hosford, "Tensile Testing," in *Mechanical Behavior of Materials*, 2012.
- [18] H. Domininghaus, P. Eyerer, and M.-A. Wolf, "Einführung in Polymer Engineering," in *Kunststoffe*, 2013.
- [19] R. Schwalm, *UV Coating: Basics, Recent Developments and New Application*. 2006.
- [20] B. Strehmel, "Photopolymere in der Industrie," *Nachrichten aus der Chemie*, vol. 62, no. 2, pp. 128–133, 2014.
- [21] K. Kinashi, Y. Wang, W. Sakai, and N. Tsutsumi, "Macromol. Chem. Phys. 16/2013," *Macromol. Chem. Phys.*, 2013.
- [22] N. Hosono, N. Yoshihara, Y. Murakami, and T. Watanabe, "Macromol. Chem. Phys. 12/2013," *Macromol. Chem. Phys.*, 2013.
- [23] J. Franck and E. Rabinowitsch, "Free radicals and the photochemistry of solutions," *Trans. Faraday Soc.*, 1934.
- [24] S. Berdzinski, V. Strehmel, A. Laschewsky, and S. Spange, "Photoinduzierte radikalische Polymerisation in ionischen Flüssigkeiten und der Einfluss der Radikalrekombination," 2014.
- [25] R. Guerrero-Santos, E. Saldívar-Guerra, and J. Bonilla-Cruz, "Free Radical Polymerization," in *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 2013.
- [26] B. W. Fitzgerald and W. J. Briels, "Macromol. Theory Simul. 1/2018," *Macromol. Theory Simulations*, vol. 27, no. 1, p. 1870001, 2018.
- [27] A. Frick and C. Stern, *Praktische Kunststoffprüfung*. 2012.
- [28] F. Guiu and P. L. Pratt, "Stress Relaxation and the Plastic Deformation of Solids," *Phys. status solidi*, 1964.
- [29] L. Ma, Y. Zhang, Y. Meng, P. Anusonti-Inthra, and S. Wang, "Preparing cellulose nanocrystal/acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites using the master-batch method," *Carbohydr. Polym.*, vol. 125, pp. 352–359, 2015.
- [30] S. J. Eichhorn, A. Dufresne, M. Aranguren, N. E. Marcovich, J. R. Capadona, S. J. Rowan, C. Weder, W. Thielemans, M. Roman, S. Renneckar, W. Gindl, S. Veigel, J. Keckes, H. Yano, K. Abe, M. Nogi, A. N. Nakagaito, A. Mangalam, J. Simonsen, A. S. Benight, A. Bismarck, L. A. Berglund, and T. Peijs, "Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 1, pp. 1–33, 2010.
- [31] C. Xu, L. Shi, L. Guo, X. Wang, X. Wang, and H. Lian, "Fabrication and characteristics of graphene oxide/nanocellulose fiber/poly(vinyl alcohol) film," *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017.
- [32] Rapidobject.com, "sla-accura_si_60-transparent_1526_1200[1]." [Online]. Available: https://www.rapidobject.com/de/Wissenswertes/3D-Druckverfahren/Stereolithografie-SLA_1245.html.

- [33] Prof. Dr. Dirk Ziegenbalg, "jablonski_klein." [Online]. Available: <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/lumineszenz.htm>.
- [34] S. Frey, "DigitalWorkflow," 2017. [Online]. Available: <https://theorthocosmos.com/bottom-vs-top-vs-clip-3d-printing/>.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 zeigt schematisch ein Bauteil, welches mittels Stereolithographie erzeugt wurde. [32].....	3
Abbildung 2 zeigt die schematische Darstellung von Struktur und Eigenschaftsbeziehung von Thermoplasten und Duromeren. [13].....	6
Abbildung 3 zeigt schematisch die DMA Kurven der Kunststoffklassen. [13].....	7
Abbildung 4 zeigt ein schematisches Spannungsdehnungsdiagramm von vier Werkstoffen mit stark unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften. Die Abkürzungen σ und ϵ bedeuten Spannung und Dehnung. Die Indizes y, m und b stehen für Streckpunkt, maximale Kraft und Probenbruch. [15].....	8
Abbildung 5 zeigt schematisch den Ablauf einer radikalischen Polymerisation. [13].	10
Abbildung 6 zeigt das Jablonski- Diagramm. [33].....	10
Abbildung 7 zeigt die Wachstumsreaktion einer Polymerisation. [24].....	11
Abbildung 8 zeigt den Umsatz der Polymerisation (X) und die Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) in zeitlicher Abhängigkeit. [26].....	12
Abbildung 9 zeigt schematischen den Unterschied zwischen dem Bottom-Up DLP und der klassischen Top-Down DLP Druckprinzip. [34].....	13
Abbildung 10 zeigt die Mechanismen der Spannungsrelaxation. [27].....	14
Abbildung 11 zeigt die Strukturformel von Nanocellulose. [30].....	16
Abbildung 12 zeigt Nanocellulose (Valida), der Firma Sappi.....	16
Abbildung 13 zeigt die DMA-Probe und den Prüfaufbau der 3-Punkt Biegeanordnung.	24
Abbildung 14 zeigt die Prüfanordnung der Tiegel im Ofen. Links befindet sich die Referenz und rechts das Prüfmaterial.	25
Abbildung 15 zeigt die Probengeometrie des Zugprüfkörpers.....	25
Abbildung 16 zeigt die Spannungsrelaxationskurve von Mischungen unterschiedlicher Netzwerkdicke beziehungsweise Zusammensetzung.....	27
Abbildung 17 zeigt die Relaxationskurven der Proben mit unterschiedlicher Geometrie.	28
Abbildung 18 zeigt die Spannungsrelaxationskurven der Polymermischungen LTH mit 1wt% und 5wt% Silica Nanopartikel.	29
Abbildung 19 zeigt die RSA Messkurven. Als Matrixmaterial wurde 30wt% TNM2 und 70wt% HSMA eingesetzt. Die eingesetzten Füllstoffe sind in der Legende deklariert. Die Polymerisation wurde bei Raumtemperatur gestartet um Phasentrennung zu unterdrücken.....	29
Abbildung 20 zeigt die RSA Messkurven des relativ niedervernetzten Matrixmaterial aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA und Silica Nanopartikel. Die Polymerisation wurde bei ca. 70°C gestartet.	30
Abbildung 22 zeigt die Spannungsrelaxation, einer relativ niedervernetzten Polymermischung (TH). Es wurden 1wt% und 3wt% NCF in die Matrix integriert.	31

Abbildung 21 zeigt die Spannungsrelaxation, der Probe aus 30wt% LPU-624, 40wt% HSMA, 30wt% TNM2 und Nanocellulosefaser als Füllstoff.	31
Abbildung 23 zeigt die normalisierten Relaxationskurven der temperaturbehandelten Proben. Mit Ausnahme der Referenz wurden alle Proben für 24h bei 100°C warmausgelagert. Die Formulierung setzt sich aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA und 1wt%TPO-L zusammen. Die Proben wurden bei ca. 70°C polymerisiert.	32
Abbildung 24 zeigt die Messkurven der Relaxationsversuche. Die Proben aus 30wt% TNM2 und 70wt% HSMA wurden für sechs und zehn Wochen in einem schwarzen Speedmixbecher bei Raumtemperatur gelagert.	33
Abbildung 25 zeigt die Relaxationskurven, welche bei 37°C in trockener Umgebung durchgeführt wurden. Es wurde eine Referenz aus 30wt% TNM2 und 70wt% HSMA und ein Komposite mit 1wt% NCF als Füllstoff getestet.	33
Abbildung 26 zeigt die Messkurven der Spannungsrelaxation. Es wurde eine Referenz aus 30wt% TNM2 und 70wt% HSMA und eine Komposite mit 1wt% NCF und Silica Nanopartikel als Füllstoffe getestet. Der Komposite wurde direkt und nach einer Temperaturbehandlung gemessen.	34
Abbildung 27 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Mischungen unterschiedlicher Netzwerkdicke beziehungsweise Anteil an D3MA.	35
Abbildung 28 zeigt Spannungs-Dehnungsdiagramme einer Matrix aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA. Silica und Zirkonia (Zpex) Nanopartikel wurden als Füllstoffe in die Matrix integriert. Es wurde zwecks Phasenseparation und Doppelbindungsumsatz bei 27°C und 70°C polymerisiert.	36
Abbildung 29 zeigt die Ergebnisse der Zugversuche zweier Matrixmischungen mit NCF als Füllstoff.	37
Abbildung 30 zeigt den gebrochenen Schulterstab der Referenzprobe aus TH37. ...	38
Abbildung 31 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der niedervernetzten Polymerharzmischung mit NCF und Silica Nanopartikel als Füllstoff.	39
Abbildung 32 zeigt den Verlauf des Speichermodul (links), des Verlustmodul (rechts) und Tan Delta (Mitte) über die Temperatur.	40
Abbildung 33 zeigt den Verlauf des Speichermodul (links), des Verlustmodul (rechts) und Tan Delta (Mitte) über die Temperatur. Es wurden Polymermischungen aus 30wt% TNM2, 40wt% HSMA, 30wt% LPU-624 und Nanocellulose getestet.	41
Abbildung 34 zeigt den Verlauf des Speichermodul (links), des Verlustmodul (rechts) und Tan Delta (Mitte) über die Temperatur. Es wurden Polymermischungen aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA, Silica Nanopartikel und Nanocellulose getestet.	42
Abbildung 35 zeigt den Verlauf des Speichermodul (links), des Verlustmodul (rechts) und Tan Delta (Mitte) über die Temperatur. Es wurden Polymermischungen aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA, Silica Nanopartikel und Nanocellulose getestet. Eventuelle Nachbehandlungen sind schematisch in der Legende aufgezeichnet.	43
Abbildung 36 zeigt den Wärmestrom im Temperaturintervall 25°C bis 150°C. Die Proben aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA, 1wt% TPO-L und 0,1wt% PA wurden für 24h	

bei 100°C warmausgelagert und anschließend abgeschreckt oder mittels UV-Licht nachgehärtet.....	44
Abbildung 37 zeigt den Wärmestrom im Temperaturintervall 25°C bis 150°C. Die Proben TH37 bestehen aus 30wt% TNM2, 70wt% HSMA, 1wt% TPO-L und die Prüfkörper THL343 beinhalten 30wt% TNM2, 40wt% HSMA, 30wt% LPU-624 und 1wt% TPO-L. Es wurde kein Photoabsorber eingesetzt.	44
Abbildung 38 zeigt den Einfluss der Nanocellulose auf die Probenqualität. Defekte und Einschlüsse reduzierten signifikant die Restspannung.....	46

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 zeigt mechanische und physikalischen Eigenschaften von unterschiedlichen Modifikationen der Nanocellulose. [31].....	15
Tabelle 2 zeigt die mechanischen Eigenschaften der Vergleichsmaterialien.	15
Tabelle 3 listet die wesentlichen Geräte und Prüfmaschinen.	17
Tabelle 4 listet die verwendeten Reaktiverdünner.	18
Tabelle 5 zeigt den eingesetzten Photoabsorber und Photoinitiator.....	18
Tabelle 6 zeigt die eingesetzten Füllstoffe.....	18
Tabelle 7 zeigt die Zusammensetzung in Prozent. Es wurden jeweils 12g einer Harzmischung benötigt.....	20
Tabelle 8 zeigt Anzahl und Geometrie der Prüfkörper.....	21
Tabelle 9 zeigt die erzeugten Harzmischungen.....	21
Tabelle 10 zeigt die erzeugten Harzmischungen.....	22
Tabelle 11 zeigt die durchgeführten Behandlungen.	23
Tabelle 12 zeigt die prozentuelle Abweichung der gemessenen RSA Kurven	28
Tabelle 13 zeigt Mittelwert und Standardabweichung der Bruchdehnung, des Elastizitätsmodul und der Zugfestigkeit.	35
Tabelle 14 zeigt Mittelwert und Standardabweichung der Bruchdehnung, des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit. Es wurden Composite aus Silica und Zirkonia Nanopartikel mittels Zugversuches analysiert.	37
Tabelle 15 zeigt Mittelwert und Standardabweichung der Bruchdehnung, des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit. Es wurden Composite aus Nanocellulosefaser mittels Zugversuches analysiert.	38
Tabelle 16 zeigt Mittelwert und Standardabweichung der Bruchdehnung, des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit. Es wurden Composite aus Nanocellulosefaser und Silica Nanopartikel mittels Zugversuches analysiert.	39
Tabelle 17 zeigt Bruchdehnung und normalisierten Restspannung nach einer Messdauer von 2 Stunden, durch den Einsatz von Füllstoffen. Da die Referenz (TH37) mehrere Male mittels RSA und Zugversuch charakterisiert wurde, ist in Tabelle 17 der Mittelwert abgebildet.....	45
Tabelle 18 zeigt die Änderung der Restspannung unterschiedlich behandelte Proben.	46

9 Abkürzungsverzeichnis

NCF	Nanocellulosefaser
DMA	Dynamisch-Mechanische-Analyse
RSA	Rheometric solid analysis (Rheometrische Feststoffanalyse)
UV	Ultraviolett
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DLP	Digital Light Processing
SLA	Stereolithographie
DIN	Deutsches Institut für Normung
E-Modul	Elastizitätsmoduls
NCC	Nanocellulosekristalle