



DIPLOMARBEIT

zum Thema

Hybridmaterialien für die lithographiebasierte additive Fertigung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplomingenieurs

im Studiengang Wirtschaftsingenieurwesen-Maschinenbau

am

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

an der Technischen Universität Wien

unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Jürgen Stampfl

verfasst von

Lisa Kapusta, Bsc

Matr.-Nr.: 01127012

e1127012@student.tuwien.ac.at

Wien, am 14. März 2018

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wortwörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Wien, am 14. März 2018

Lisa Kapusta

STATUARY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material, which has been quoted either literally marked all material, which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Vienna, 14. März 2018

Lisa Kapusta

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Professor Jürgen Stampfl, der mir die Arbeit am Werkstofftechnik-Institut der TU Wien ermöglicht hat und für Rückfragen immer zur Verfügung gestanden ist.

Außerdem möchte ich mich bei Professor Robert Liska vom Institut für Angewandte Synthesechemie an der TU Wien bedanken, der in enger Kooperation mit Professor Jürgen Stampfl an der Materialforschung für den 3D-Druck arbeitet, und dafür gesorgt hat, dass auch meine chemischen Fragen geklärt werden.

Vielen Dank an Bernhard Steyrer, der mir für Rückfragen zur Verfügung stand.

Ich bedanke mich außerdem bei den Diplomanden und Dissertanten des gesamten 3. und 6. Stocks des Werkstofftechnik-Instituts E308, die mit Humor und unterhaltsamen Freizeitaktivitäten für eine lustige und kurzweilige Zeit gesorgt haben.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mir immer zur Seite gestanden ist, mich im Laufe meines Studiums immer wieder aufgebaut hat und mir stets eine Stütze war.

Kurzfassung

Additive Fertigungsverfahren haben schon seit Jahren einen hohen Stellenwert in Forschung und Industrie. Die Anforderungen an die Materialien steigen ständig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde an einem polymeren Hybridmaterial mit besonders guten mechanischen Eigenschaften für das additive Verfahren Digital Light Processing geforscht. Das Ziel bestand darin, ein Material zu entwickeln, welches eine hohe Festigkeit aber auch eine hohe Bruchzähigkeit besitzt. Das Prinzip beruht auf der Theorie der interpenetrierenden Netzwerke, bei dem ein Material mit exzellenten Eigenschaften aus zwei verschiedenartigen Polymernetzwerken gebildet wird. Dabei sollen die jeweils positiven Eigenschaften beider Ausgangspolymere im Hybridmaterial wieder zu erkennen sein. Es wurden die drei Hybridsysteme Acrylat-Epoxid, Acrylat-Silikon und Acrylat-Polyurethan untersucht. Nach dem Gießen der Probekörper wurden diese auf ihre mechanischen Eigenschaften mittels der Analyseverfahren dynamisch mechanischer Analyse, Zugversuch und Kerbschlagbiegeversuch getestet. Die besten mechanischen Eigenschaften wurden mit dem Acrylat-PUR-System erzielt. Dieses weist sowohl hohe Festigkeit, als auch geringe Sprödigkeit und gute Schlagzähigkeit auf. Zuletzt wurde dieses Material erfolgreich mittels DLP-Drucker verbaut und getestet. Die Messergebnisse der mechanischen Prüfverfahren unterscheiden sich nicht von jenen der gegossenen Proben.

Abstract

During the past years Additive Manufacturing arose its importance as well as the requirements to fulfil the material's quality. One kind of high quality materials are hybrid polymers which is intended to be used for Digital Light Processing. The mechanical properties and application of this high-quality polymer were investigated in this thesis. The target was to create a material which exhibits a high strength and high toughness at the same time. As a result, only the positive properties of the starting material shall remain. The three hybrid systems Acrylate-Epoxy, Acrylate-Silicone and Acrylate-Polyurethane were examined. After casting the specimens, the mechanical behaviour was tested by three analytical methods; dynamic mechanical spectroscopy, tensile testing and Charpy impact strength. At the end, the material was successfully printed with the DLP Printer and its mechanical behaviour tested. The mechanical-analysis results do not distinguish how the samples were created. The cast specimen shows the same mechanical behaviour as the printed one.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
1K-System	Einkomponentensystem
2K-System	Zweikomponentensystem
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ANOVA	Analysis of variance
BADGE	Bisphenol A diglycidylether
CHDM	Cyclohexandimethanol
DLP	Digital Light Processing
DMA	Dynamisch mechanische Analyse
EP	Epoxid
FDM	Fused Deposition Modeling
HSD	Honest Significant Difference
IBOMA	Isobornylmethacrylat
IBOMA	Isobornylmethacrylat
IPN	Interpenetrating Networks
IR	Infrarot
M	Molmasse [g/mol]
mIR	mittlerer Infrarot
OPPI	[4-[(octyloxy)phenyl]phenyl]iodonium hexafluoroantimonate
PEGDA	Polyethylen Diacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSE	Periodensystem der Elemente
PTHF	Polytetrahydrofuran
PU/PUR	Polyurethan
SIN	Simultane IPNs
SIPN	Semi-IPN
STL	Stereolithography oder auch: Standard Tessellation Language
TPE	Thermoplastische Elastomere
UV	Ultraviolett

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	I
Kurzfassung.....	II
Abstract.....	III
Abkürzungsverzeichnis.....	IV
Inhaltsverzeichnis.....	V
1 Einleitung	1
2 Grundlagen.....	2
2.1 Polymerstruktur und Eigenschaftsparameter.....	2
2.1.1 Molekulargewicht.....	2
2.1.2 Amorphe und kristalline Phasen.....	3
2.1.3 Glasübergangstemperatur.....	3
2.2 Einteilung der Kunststoffe.....	4
2.2.1 Thermoplaste.....	4
2.2.2 Elastomere.....	5
2.2.3 Thermoplastische Elastomere (TPE) und Thermoelaste.....	5
2.2.4 Duroplaste.....	5
2.3 Reaktionsmechanismen.....	5
2.4 Photoinitierte Polymerisation.....	7
2.4.1 Photoinitiatoren.....	7
2.4.2 Radikalische Polymerisation.....	9
2.4.3 Kationische Polymerisation.....	10
2.5 Digital Light Processing.....	11
2.6 Prüfverfahren für Kunststoffe.....	12
2.6.1 Mechanische Prüfverfahren.....	12
2.6.2 Optische Prüfverfahren.....	18
2.6.3 Epoxide.....	20
2.6.4 Silikone.....	21
2.6.5 Polyurethane.....	22
2.7 Interpenetrating Networks (IPN).....	25
2.7.1 Allgemeine Grundlagen.....	25
2.7.2 Stand der Technik.....	26
3 Materialien.....	31
3.1 Chemikalien.....	31
3.1.1 (Meth-) Acrylate.....	32

3.1.2	Epoxide	33
3.1.3	Polyurethane und Silikon	34
3.2	Geräte	35
4	Methoden	37
4.1	Formengießen	37
4.2	Probenherstellung und Formulierungen	37
4.2.1	Acrylat-Epoxid-Systeme	37
4.2.2	Acrylat-Silikon-System	39
4.2.3	Acrylat-Polyurethan-Systeme	40
4.3	FTIR-Spektroskopie	44
4.4	Kompatibilitätstest	45
4.5	Nachhärtung im Ofen	45
4.6	Wasseraufnahme	45
4.7	Additive Fertigung	45
5	Ergebnisse und Interpretation	47
5.1.1	Acrylat-Epoxid-Systeme	47
5.1.2	Acrylat-Silikon-System	52
5.1.3	Acrylat-Polyurethan-Systeme	54
5.1.4	Additive Fertigung	72
6	Zusammenfassung und Ausblick	75
	Abbildungsverzeichnis	VII
	Tabellenverzeichnis	X
	Literaturverzeichnis	XI

1 Einleitung

Additive Fertigungsverfahren, bei denen ein dreidimensionales Bauteil schichtweise aufgebaut wird, bekommen einen immer wichtigeren Stellenwert am Markt. Es werden immer höhere Anforderungen an die Qualität und Komplexität der Produkte, die Lieferzeit und den Preis gestellt. Um den Kundenwünschen gerecht zu werden, wird viel in die Forschung von Gerät und Material investiert [1]. Großer Vorteil der Rapid-Technologien sind die geringen Kosten bei hoher Bauteilkomplexität und die Zeitersparnis gegenüber konventioneller Fertigung [2].

Kunststoffe sind ein beliebtes Material für die Erzeugung vieler Produkte. Der Verbrauch an Kunststoffen ist in den letzten Jahren rasant gestiegen. Die weltweite Produktionsmenge beträgt im Jahre 2014 in Europa 59 Millionen Tonnen, weltweit sogar 311 Millionen Tonnen. Je nach chemischer und physikalischer Zusammensetzung gibt es eine große Bandbreite vieler Polymerarten mit unterschiedlichsten Eigenschaften [3].

An der TU Wien wird in der Arbeitsgruppe für Additive Fertigung intensiv an schlagzähen Photopolymeren für die Stereolithographie geforscht. Unter den additiven Fertigungsverfahren nehmen Stereolithographische, bei denen flüssige, photosensitive Harze mittels lokaler Polymerisation aushärten, einen hohen Stellenwert ein. Der Umsatz mit Photopolymeren beläuft sich 2012 auf 50,1 % des gesamten Materialumsatzes in der additiven Fertigung hinaus [3].

Produkte sollen aus Materialien gefertigt sein, die einerseits hohe Festigkeiten aufweisen, aber andererseits nicht zu spröde sind, sodass der Werkstoff bei geringen Belastungen versagt.

Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) ist ein Kunststoff, der sowohl eine hohe Festigkeit besitzt, abrieb- und kratzfest ist, als auch gute Schlagzähigkeiten hat [4]. ABS ist ein amorpher Thermoplast und wird erst geschmolzen, bevor er mit dem Fused-Deposition-Modeling-Verfahren verarbeitet werden kann [5]. Da ABS kein photosensitives Material ist, kann es mit dem Stereolithographie-Verfahren nicht verarbeitet werden.

Alternativ sollen Hybridsysteme dieses Eigenschaftsspektrum erfüllen. Hybridmaterialien sind aus zwei verschiedenen polymeren Netzwerken aufgebaut, die getrennt voneinander gebildet werden. Diese sogenannten Interpenetrating Networks vereinen die jeweils positiven Eigenschaften der Einzelsysteme und erschaffen ein Material mit einem höheren Eigenschaftsniveau.

2 Grundlagen

2.1 Polymerstruktur und Eigenschaftsparameter

Die Eigenschaften eines Polymers hängen von der Struktur, Größe, Form der Moleküle und deren Anordnung ab. Ein Polymer ist aus vielen Monomeren aufgebaut. Das Monomer ist sozusagen eine Untereinheit des Polymers. Die meisten Monomere sind organische Stoffe, bei denen Kohlenstoff-Atome kovalente Bindungen mit anderen Atomen wie Wasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff-, Fluor-, Chlor-, Silizium- und Schwefelatome. Mehrere Monomere aneinandergereiht, ergeben ein Polymer (Abbildung 1). Polymere sind langkettige Moleküle, die ebenso Makromoleküle genannt werden und durch Polymerisation gebildet werden [6].

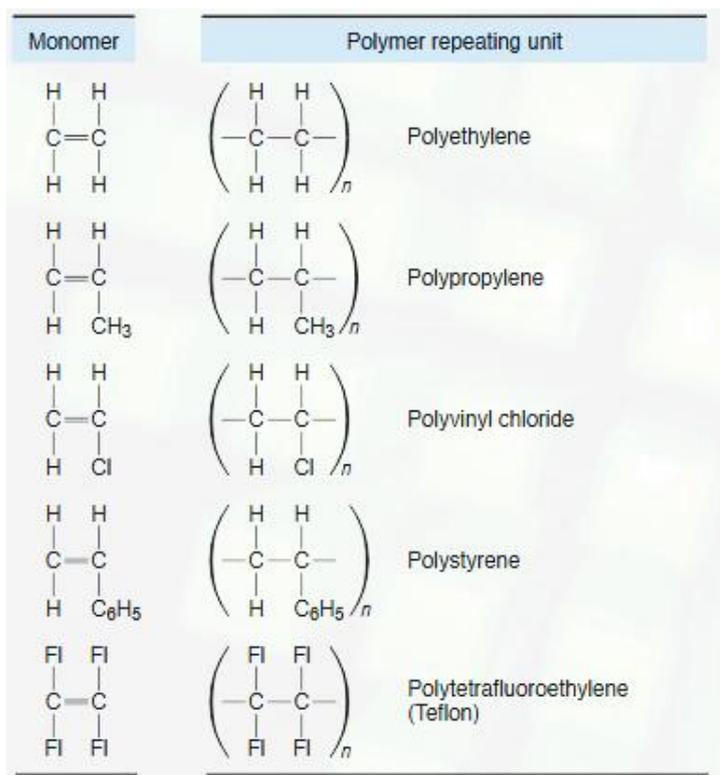


Abbildung 1: Molekularstruktur von verschiedenen Polymeren [6]

2.1.1 Molekulargewicht

Die Summe des Molekulargewichts der einzelnen Monomere bildet das Molekulargewicht des Polymers. Je höher das Molekulargewicht des Polymers ist, desto länger ist die Kettenlänge. Weil der konkrete Ablauf des Polymerisationsprozesses Schwankungen unterliegt, bilden sich unterschiedliche Kettenlängen der Polymere aus. Auf Grund dessen lässt sich ein mittleres Molekulargewicht eines Polymers angeben. Das Molekulargewicht hat einen starken Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers. So steigen neben der Viskosität auch die Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit bei Erhöhung des Molekulargewichtes (vgl. Abbildung 2, Seite 3) [6].

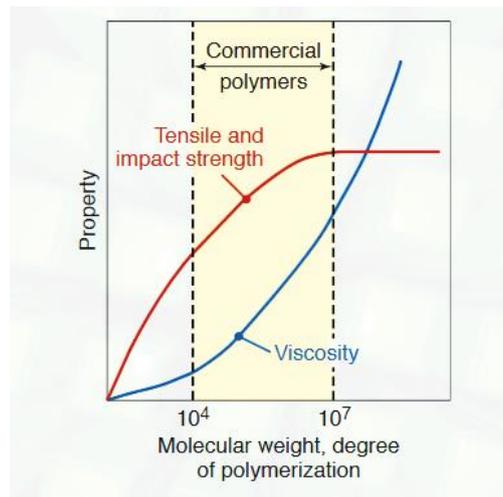


Abbildung 2: Einfluss des Molekulargewichts und des Polymerisationsgrades auf die Viskosität, Schlagzähigkeit und Zugfestigkeit [6]

2.1.2 Amorphe und kristalline Phasen

In amorphen Polymeren liegen die Makromolekülketten als ungeordnete, ineinander verschlungene Bündel vor.

In kristallinen Phasen liegen die Molekülketten nahe aneinander und geordnet vor. Nebervalenzkräfte sind aufgrund der dichten Packung stark. Da sich jedoch nie alle Molekülkette im Werkstoff anordnen, und somit der Kristallinitätsgrad nie 100 % beträgt, liegen neben den kristallinen Phasen auch amorphe vor. Dieser Werkstoff wird als teilkristalliner Kunststoff bezeichnet [7].

2.1.3 Glasübergangstemperatur

Als Glasübergangstemperatur, wird jene Temperatur bezeichnet, bei der die amorphen Phasen eines Werkstoffes erweichen. Durch Erwärmen und schließlich Erreichen der Glasübergangstemperatur ist die Beweglichkeit der Moleküle größer. Die Energie ist ausreichend um intermolekulare physikalische Bindungen zu überwinden und führt dazu, dass sich die Molekülketten umlagern können und somit Spannungen abbauen.

Die Viskosität ist nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur geringer, jedoch noch höher als im geschmolzenen Zustand [8].

Die Lage der Glasübergangstemperatur wird ebenso durch den Vernetzungsgrad beeinflusst. Bei steigenden Vernetzungsgrad nehmen die Steifigkeit und Festigkeit zu, die Dehnungsfähigkeit hingegen ab [9].

Teilkristalline Polymere haben im Gegensatz zu den amorphen einen Schmelzpunkt [6], [8]. Die Lage der Glasübergangstemperatur wird ebenso durch den Vernetzungsgrad beeinflusst. Bei steigenden Vernetzungsgrad nehmen die Steifigkeit und Festigkeit zu, die Dehnungsfähigkeit hingegen ab [9].

2.2 Einteilung der Kunststoffe

Kunststoffe lassen sich in Thermoplaste, thermoplastische Elastomere, Elastomere und Duroplaste einteilen (siehe Abbildung 3).

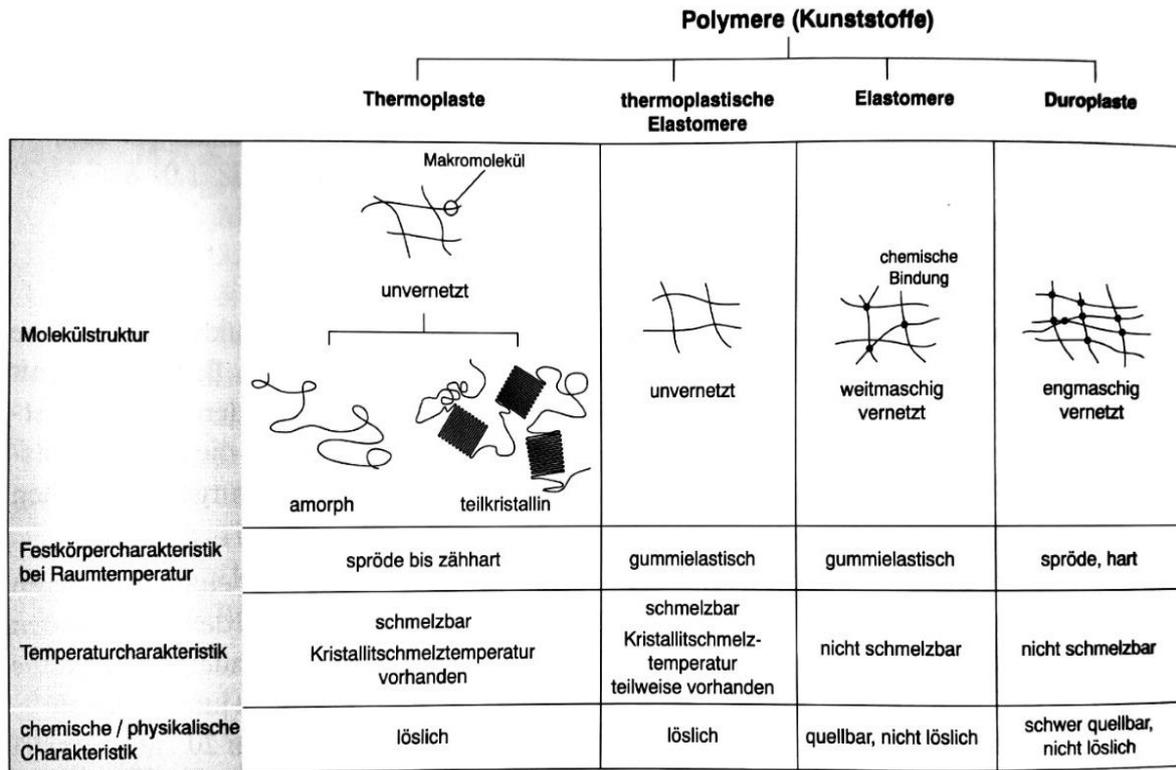


Abbildung 3: Einteilung der polymeren Werkstoffe [8]

2.2.1 Thermoplaste

Die Polymerketten der Thermoplaste sind unternetzt und liegen in amorpher oder teilkristalliner Struktur vor [10].

Wird die Glasübergangstemperatur bei teilkristallinen Thermoplasten erreicht, erweicht die amorphe Phase und die kristalline Phase bleibt bestehen, welche für eine hohe Festigkeit auch über der Glasübergangstemperatur sorgt. Wird der Werkstoff weiter erwärmt, werden auch die Molekülketten der kristallinen Phase beweglich. Es finden zunächst nur intramolekulare Bewegungen statt (Mikro-Brown'sche Molekularbewegungen). Mit steigender Temperatur werden auch diese Bewegungen größer, was ein Abgleiten der Molekülketten gegeneinander ermöglicht (Makro-Brown'sche Molekularbewegungen). Dieser Vorgang wirkt wie ein Weichmacher und der Werkstoff verliert seine Formfestigkeit. Durch die Brown'schen Molekularbewegungen geht ein teilkristalliner Werkstoff in den Zustand der Schmelze über. Dieser Temperaturbereich wird als Kristallitschmelzbereich bezeichnet. Eingesetzt werden teilkristalline Thermoplaste optimalerweise über der Glasübergangstemperatur und unter der Kristallitschmelztemperatur, sodass die erweichte, amorphe Phase für eine höhere Dehnfähigkeit sorgt und die kristalline Phase für die Festigkeit [7].

Thermoplaste können beliebig oft aufgeschmolzen und wieder erstarrt werden bzw. zum Kristallisieren gebracht werden [10].

2.2.2 Elastomere

Elastomere sind chemisch weitmaschig vernetzt und besitzen somit von tiefen Temperaturen bis zur Zersetzungstemperatur ein gutes Rückfederungsverhalten (Gummielastizität).

Zwischen den Vernetzungsstellen besitzen Elastomere amorphe Phasen. Oberhalb der Glasübergangstemperatur sind Bewegungen von Kettensegmenten möglich, was größere Verformungen zulässt. Aufgrund der Weitmaschigkeit sind jedoch bei keiner Temperatur Makro-Brown'sche Bewegungen möglich.

Oberhalb der Glasübergangstemperatur sind Bewegungen von Kettensegmenten möglich, was größere Verformungen zulässt [4], [7], [11].

2.2.3 Thermoplastische Elastomere (TPE) und Thermoelaste

Thermoplastische Elastomere (TPE) und Thermoelaste weisen Eigenschaften der Elastomere und Thermoplaste auf.

Thermoplastische Elastomere besitzen die mechanischen Eigenschaften der Elastomere und die Verarbeitbarkeit der Thermoplaste. Unter Wärmezufuhr zeigt der Kunststoff ein plastisches Verhalten, nach Abkühlung ein elastisches. Sie besitzen eine hohe Festigkeit gegen Verschleiß. Die Verformungsprozesse können beinahe beliebig oft wiederholt werden. Verarbeitet werden sie durch Spritzgießen oder extrudieren [12].

Thermoelaste sind weitmaschig vernetzt. Unterhalb der Erweichungstemperatur verhalten sie sich den Thermoplasten ähnlich. Oberhalb der Glasübergangstemperatur bzw. der Schmelztemperatur sind sie gummielastisch und sind somit den Elastomeren ähnlich. Bis zur Zersetzungstemperatur fließen sie jedoch nicht viskos, weshalb sie nicht thermoplastisch verarbeitbar sind [10].

2.2.4 Duroplaste

Duroplaste vernetzen sich unter Druck engmaschig, in der Regel amorph und sind somit nicht schmelzbar. Es sind ebenso wie bei den Elastomeren wegen der starken Vernetzung keine Makro-Brown'schen Molekularbewegungen möglich. Die Glasübergangstemperatur liegt meistens über der Zersetzungstemperatur, weshalb sich duroplastische Kunststoffe gleich zersetzen, ohne dass sie vorher erweichen [10], [13].

2.3 Reaktionsmechanismen

Monomere können durch chemische Reaktion (Polymerisation) aneinandergereiht werden und somit längere und größere Moleküle bilden [6]. Je nach Reaktionsmechanismus gibt es verschiedene Arten

von Polymerisationen; die Kettenpolymerisation, Additionspolymerisation und Kondensationspolymerisation (Abbildung 4).

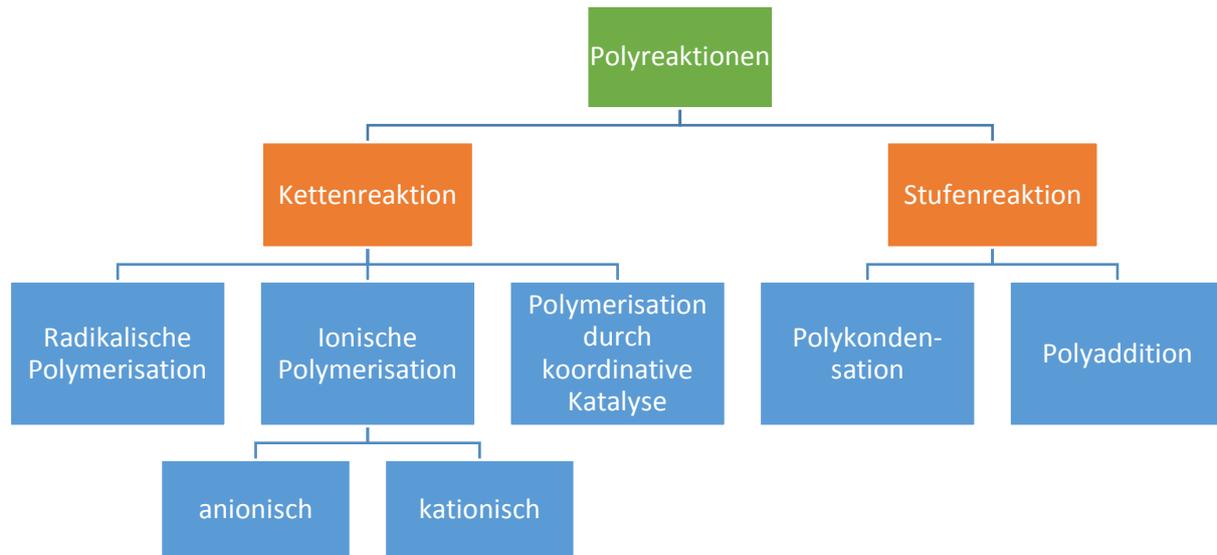


Abbildung 4: Einteilung der Polyreaktionen

Damit eine **Kettenpolymerisation** ablaufen kann, sind reaktionsfähige Monomere Voraussetzung. Diese bilden durch Aufbrechen einer Doppelbindung oder durch Ringspaltung Makromoleküle.

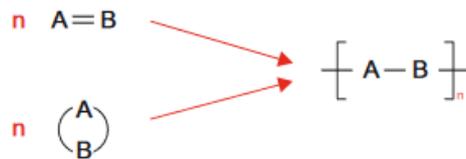


Abbildung 5: Schema der Kettenpolymerisation [14]

Ein Vertreter dieser Reaktion ist Polyethylen (PE), das aus vielen Ethylenmolekülen aufgebaut wird (vgl. Abbildung 1, Seite 2). Die Kettenpolymerisationen lassen sich nochmals unterteilen, je nachdem welches reaktive Zentrum den Kettenaufbau typisiert, in die radikalische, kationische, anionische Kettenpolymerisation und in die Kettenpolymerisation durch koordinative Katalyse. Auf die polymere Kettenreaktion, unter Beisein eines Photoinitiators, wird im Kapitel 2.4 *Photoinitierte Polymerisation* (ab Seite 7) genauer eingegangen.

Bei der **Additionspolymerisation** verbinden sich unterschiedliche Verbindungen mit reaktionsfähigen Gruppen ohne Abspaltung kleinerer Moleküle.

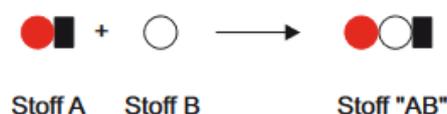


Abbildung 6: Schema der Additionspolymerisation [14]

Der Vorgang, bei dem sich aromatische Carbonylverbindungen intramolekular spalten, nennt sich **Radikalbildung durch Photospaltung**.

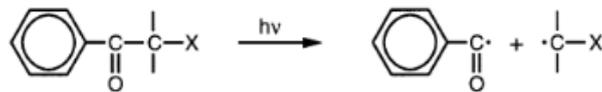


Abbildung 9: Radikalbildung durch Photospaltung [17]

Außerdem gibt es **Radikalbildung durch Wasserstoffspaltung** bei aromatischen Ketonen. In Anwesenheit von Protonendonatoren, z.B. tertiären Aminen, findet eine intermolekulare Wasserstoffabspaltung statt. Die Initiormoleküle besitzen mindestens eine Carbonylgruppe C=O, die mit einer aromatischen Ringstruktur konjugiert ist.

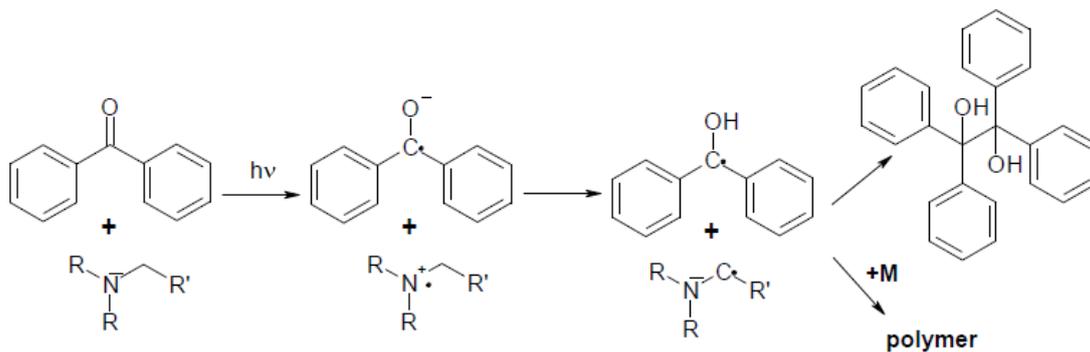
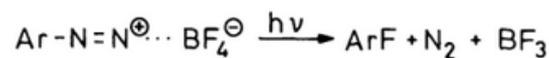


Abbildung 10: Radikalbildung durch Wasserstoffabspaltung [18]

Zuletzt gibt es noch die **kationischen Photoinitiatoren**, welche die Voraussetzung für die kationische Polymerisation darstellen. Hierbei handelt es sich um Oniumsalze, auch Aryldiazoniumsalze genannt, mit der allgemeinen Formel $\text{Ar-N=N}^+ \text{X}^-$, die sich unter UV-Einstrahlung schnell spalten und Lewis-Säuren bilden [17].



Ar = Arylrest

Abbildung 11: Kationischer Photoinitiator [17]

Lewis-Säuren sind elektrophile Teilchen und werden als Elektronenpaarakzeptoren bezeichnet. Ein Beispiel für eine Lewis-Säure ist Bortrifluorid (BF_3), welches eine Verbindung mit unvollständigem Elektronenoktett ist [19].

Die Oktettregel besagt, dass alle Atome danach bestrebt sind, die stabile Edelgaskonfiguration zu erreichen. Die Valenzelektronen eines Atoms gehen eine Bindung mit jenen anderer Atome ein und bilden Elektronenpaare, sodass sie durch das Teilen der Valenzelektronen die Anzahl acht erreichen [20].

Bor steht im Periodensystem der Elemente (PSE) in der dritten Hauptgruppe, hat nur drei Valenzelektronen, kann somit nur mit drei Fluoratomen eine Bindung eingehen und besitzt schlussendlich nur drei Elektronenpaare anstatt der Vier für die Oktettregel notwendigen. Die Fluoratome erfüllen die Oktettregel, das Boratom hat ein Elektronendefizit [21].

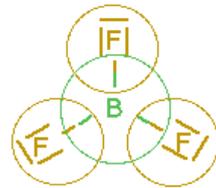


Abbildung 12: Oktettregel für BF_3 [21]

Kationischen Initiatoren sind entwickelt worden, da Initiator-moleküle nur begrenzt thermisch stabil sind und gasförmigen Stickstoff bilden, was zur Blasenbildung in der auszuhärtenden Schicht führt [17].

Es gibt ebenso Initiatoren auf Basis von Diaryliodonium- und Triarylsulfonium-Salzen, die in Gegenwart von Protonendonatoren (Brönsted-Basen), insbesondere bei Epoxidharzen, starke Brönsted-Säuren bilden [17]. Brönsted-Säuren sind Stoffe die Protonen aufnehmen können (Protonenakzeptoren) [19].

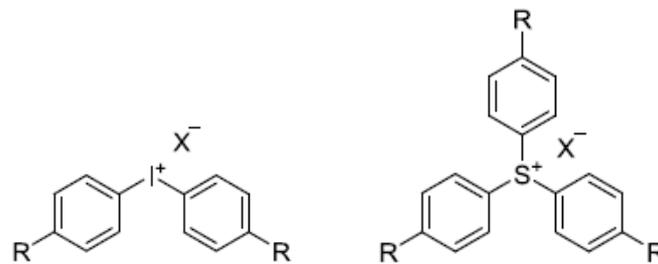


Abbildung 13: Diaryliodoniumsalz (links) Triarylsulfoniumsalz (rechts)

2.4.2 Radikalische Polymerisation

Wie der Name schon sagt, findet die Initiierung bei der radikalischen Polymerisation durch Radikale statt. Meistens bilden die Monomere selbst keine Radikale (selbstinitiierte Polymerisation), sondern es werden Initiatoren zugesetzt, die thermisch, strahlungschemisch oder elektrochemisch Radikale bilden. Der Photoinitiator bildet durch Licht Radikale. Durch Absorption von Strahlungsenergie werden die π -Elektronen auf ein höheres Niveau, in einen angeregten Zustand gehoben. Dieser ist aber nur von kurzer Dauer und das Molekül zerfällt in Radikale. Das Initiatorradikal lagert sich am Monomer an und bildet ein Monomerradikal, welches weitere Monomermoleküle addiert. Diese somit wachsenden Makroradikale reagieren mit sich selbst oder mit anderen Radikalen des Initiators oder des Monomers, wodurch es zum Kettenabbruch kommt [22].

Acrylate weisen eine hohe Reaktivität auf und polymerisieren schnell in Anwesenheit von freien Radikalen [23]. Lichtaushärtende multifunktionelle Acrylate wurden ursprünglich für Beschichtungen

und Tinten und kaum als technische Kunststoffe verwendet, weil die Eindringtiefe limitiert ist [24], [25]. Additive Fertigung hat das Blatt gewendet, sodass die Acrylate jetzt nun auch eine Rolle im 3D-Druck spielen. Die Widerstandsfähigkeit der Materialien wurde mittlerweile stark verbessert [26], [27]

2.4.3 Kationische Polymerisation

Die kationische Polymerisation findet Anwendung bei wichtigen Gruppen von Monomeren, die nicht radikalisch polymerisiert werden können. Neben den Epoxiden (Oxiranen), die wichtigsten funktionellen Monomere bzw. Prepolymere, können ebenso Vinylether, Siloxane, Oxetane und zyklische Acetale kationisch polymerisiert werden. Die Monomere müssen ungesättigt sein um eine C=C-Kettenbildung zu ermöglichen [28]–[30].

Der Reaktionsmechanismus (siehe Abbildung 15, Seite 11) wird mit einer Brönsted-Säure als Initiator erklärt, da genau dieser Mechanismus in der Arbeit verwendet wird, um das Epoxid Bisphenol A diglycidylether (BADGE) auszuhärten. Diese Polymerisation verläuft langsam und durch Temperaturanwendung findet eine Nachhärtung statt [17].

Der Photoinitiator (Oniumsalz) beinhaltet ein komplexes Anion mit leicht nukleophilen Charakter. In dieser Arbeit handelt es sich dabei um das Anion SbF_6^- in [4-[(octyloxy)phenyl]phenyl]iodonium hexafluoroantimonate (OPPI; siehe Abbildung 14).

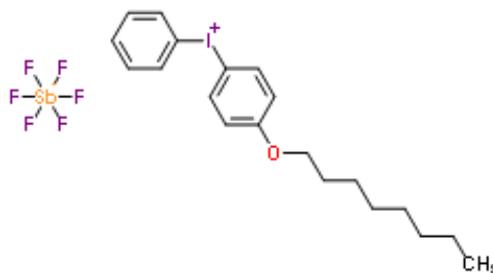


Abbildung 14: Strukturformel von OPPI [31]

Durch Lichteinwirkung wird aus dem Salz eine starke Brönsted-Säure, indem das komplexe Anion ein Proton aufnimmt. Die Säure startet dann die ringöffnende Polymerisation von Oxiran, indem sie das Monomer (zyklischer Ether) protoniert um ein sekundäres Oxonium zu bilden (I). Dieses reagiert mit einem Monomermolekül zum tertiären Oxonium (II). Schlussendlich reagiert es mit einem weiteren Epoxidmonomer um ein Polymer zu bilden. Im letzten Schritt wird Wärme frei, die wiederum für die vorherigen Reaktionsschritte genutzt wird [32].

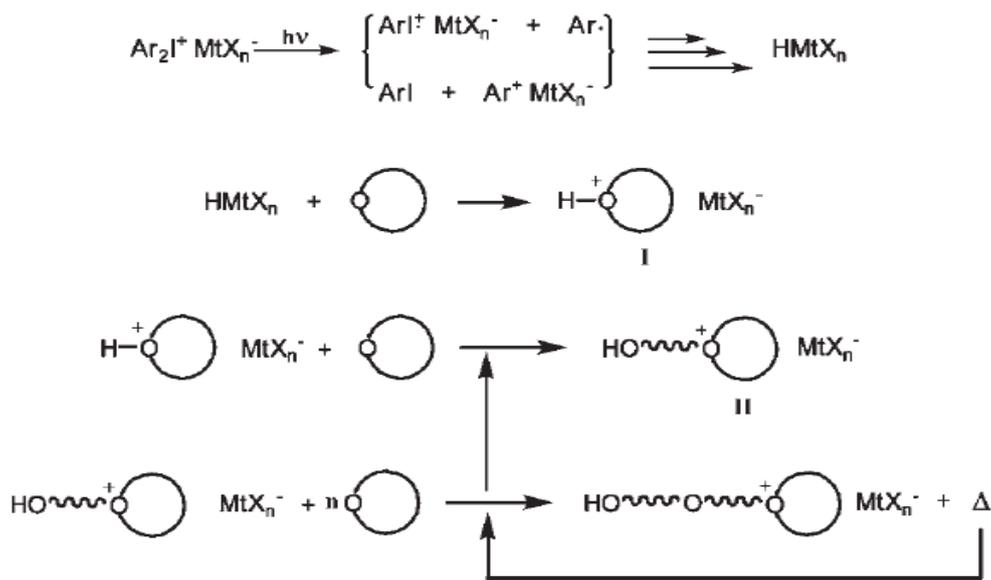


Abbildung 15: Kationische Photopolymerisation [32]

Epoxid-Gruppen erzeugen in IR-Spektren einen Peak bei 915 cm^{-1} und 3050 cm^{-1} . Beide resultieren aus der C-H-Streckung in Oxiran-Ringen. Da diese Ringe bei der Polymerisation geöffnet werden und somit die Konzentration dieser funktionellen Gruppe sinkt, verschwinden diese Peaks. Als Referenz-Peak wird jener bei 830 cm^{-1} genommen. Dieser stellt die aromatische Absorption dar und sollte sich demnach nicht ändern [33].

2.5 Digital Light Processing

Beim DLP-Verfahren handelt es sich um eine Projektionstechnik, die vom US-amerikanischen Hersteller Texas Instrument entwickelt wurde und beim additiven Fertigungsverfahren der Stereolithographie eingesetzt wird.

Additive Fertigungsverfahren (englisch: Additive Manufacturing) erstellen automatisiert dreidimensionale Bauteile, indem Schicht für Schicht neues Material hinzugefügt wird. Die Geometrie jeder Schicht wird durch den Querschnitt des vorgegebenen CAD-Modells definiert.

Abbildung 16 auf Seite 12 zeigt den Aufbau des Verfahrens. Die UV-Lampe (1) strahlt auf einen Mikrochip (2), der aus vielen beweglichen Spiegeln besteht. Diese leiten das auftreffende Licht entweder zum Bauraum (4) oder von diesem weg. Als Baumaterial werden flüssige Photopolymere verwendet. Durch Bestrahlen mit UV-Licht härten diese aus. Das Material wird mittels Rakel (5) in der Materialwanne gleichmäßig verteilt. Nachdem die erste Schicht ausgehärtet ist, fährt die Bauplattform (6) in z-Richtung von der Materialwanne ab, sodass erneut Material aufgetragen werden kann. Die Bauplattform positioniert sich wieder im definierten Abstand von der Materialwanne, sodass die nächste Schicht auf der vorigen aushärten kann [34]–[36].

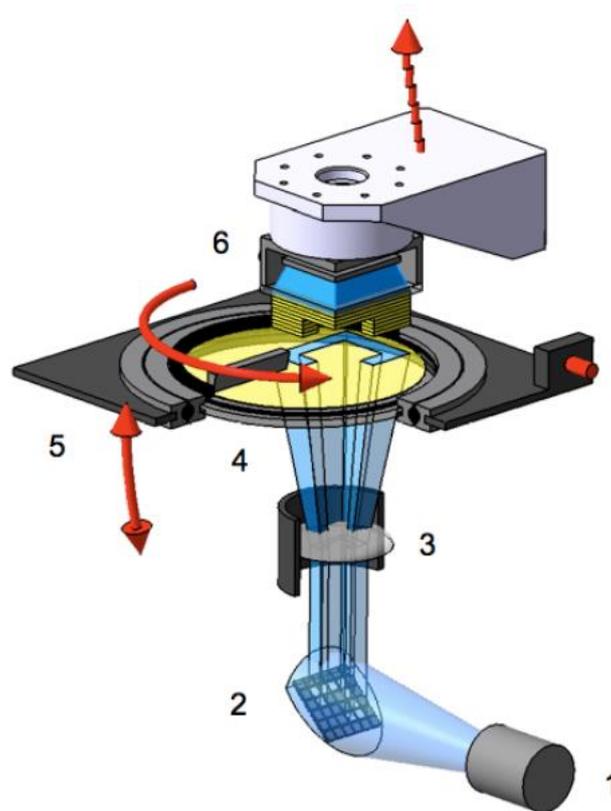


Abbildung 16: Prinzip des DLP-Verfahrens [36]

2.6 Prüfverfahren für Kunststoffe

Mittels mechanischer Prüfverfahren können Kunststoffe auf Eigenschaften wie Festigkeit, Sprödigkeit, Elastizität und Zähigkeit spezifiziert werden. Physikalische Prüfverfahren geben Auskunft über die thermische, optische, elektrische und dielektrische Eigenschaften [37].

2.6.1 Mechanische Prüfverfahren

2.6.1.1 Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Mittels Dynamisch-Mechanischer Analyse (DMA) wird das viskoelastische Verhalten (Steifigkeit und Dämpfung) einer Festkörperprobe in Abhängigkeit der Temperatur und Frequenz bestimmt. Durch eine aufgebrachte Dehnung in Form einer harmonischen Schwingung wird die Kunststoffprobe beansprucht, welche wiederum mit einer entsprechenden Spannung auf die aufgebrachte Dehnung reagiert (siehe Abbildung 17, Seite 13). Bei linear-elastischem Verhalten des Materials besitzt die Probenantwort die gleiche Frequenz wie das Anregungssignal. Viskoelastische Werkstoffe reagieren auf die Beanspruchung zeitverzögert. Die Probenantwort erfährt eine Phasenverschiebung $\delta > 0$. Rein elastische Werkstoffe reagieren ohne Verzögerung auf das Anregungssignal ($\delta = 0$).

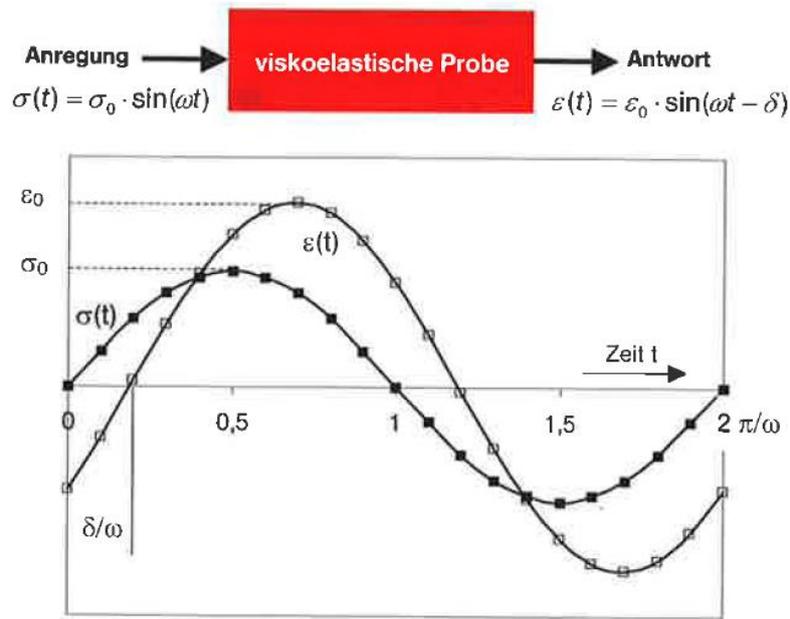


Abbildung 17: Verhalten einer viskoelastischen Probe bei harmonischer Anregung [8]

Aus dem Quotient der Spannungsanregung und der phasenverschobenen Antwort wird das komplexe Elastizitätsmodul E^* definiert, welches aus einem Realteil (Speichermodul) und einem Imaginärteil (Verlustmodul) besteht (Abbildung 18, Seite 13).

$$E^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{\sigma_0 \cdot \sin(\omega t)}{\varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t - \delta)} = \frac{\sigma_0 \cdot e^{i\omega t}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon^{i(\omega t - \delta)}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot (\cos\delta + i \sin\delta) = E' + i E''$$

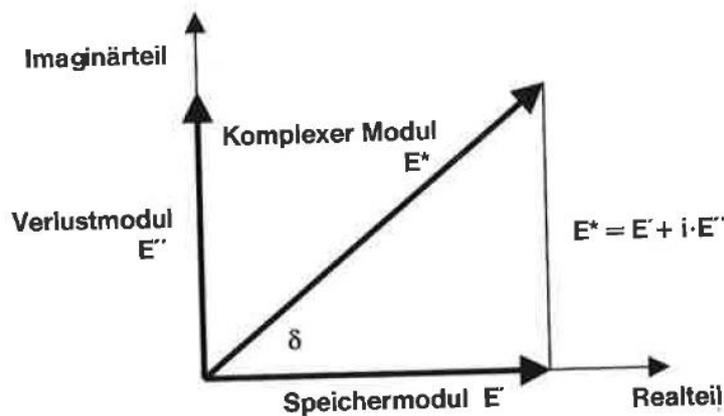


Abbildung 18: Komplexer Elastizitätsmodul viskoelastischer Werkstoffe [8]

Das Speichermodul ist ein Maß für die Steifigkeit eines viskoelastischen Werkstoffes und entspricht der gespeicherten Arbeit während des Belastungszyklus. Er dient der Beurteilung der elastischen Eigenschaften des Werkstoffes. Das Verlustmodul ist der dissipierten Energie proportional und entspricht hauptsächlich der in Wärme umgewandelten Arbeit. Dieses Modul dient der Beurteilung der viskosen Eigenschaften der Probe. Die Modulwerte werden in Megapascal (MPa) angegeben. Der

Verlustfaktor $\tan\delta$ beschreibt das Verhältnis zwischen dem Verlust- und Speichermodul und ist ein Maß für die mechanische Dämpfung oder inneren Reibung eines viskoelastischen Werkstoffes.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Während der harmonischen Anregung der Probe wird diese einem Temperaturprogramm unterzogen. Ergebnis der Messung sind die Kurvenverläufe von Speichermodul, Verlustmodul und Verlustfaktor über die Zeit bzw. Frequenz (Abbildung 19).

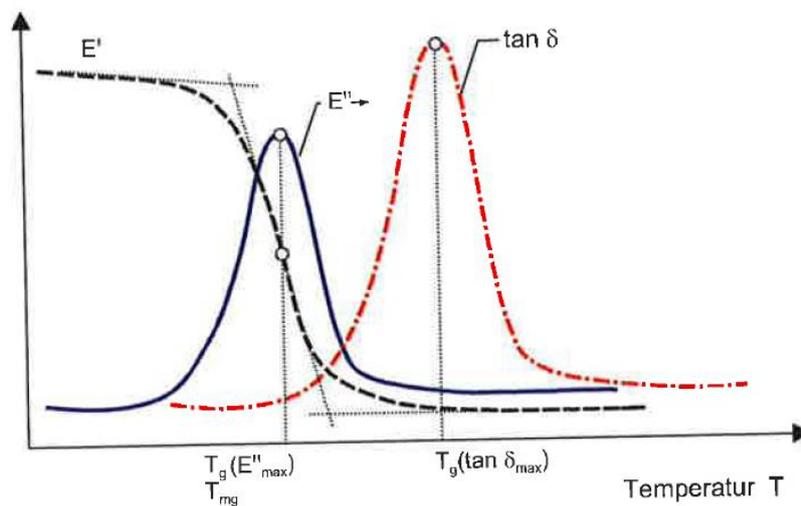


Abbildung 19: Messergebnisse der DMA; zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur [8]

Aus diesen Kurvenverläufen kann die Glasübergangstemperatur T_g ermittelt werden. Der T_g kann über den Wendepunkt der Speichermodulkurve, das Maximum des Verlustmoduls oder über das Maximum des Verlustfaktors $\tan\delta$ bestimmt werden. Optimalerweise liegt das Maximum des Verlustmoduls bei selbiger Temperatur wie der Wendepunkt der Speichermodulkurve. Da der Wendepunkt nur schwer zu ermitteln ist, wird in der Regel eine der beiden anderen Varianten gewählt. Für elastomere Werkstoffe empfiehlt es sich den T_g über $\tan\delta_{\max}$ zu bestimmen [8].

2.6.1.2 Kerbschlagbiegeversuch

Der Kerbschlagbiegeversuch ist eine Prüfmethode, um die Bruchzähigkeit eines Materials zu bewerten. Da technische Werkstoffe nicht nur Dauerbelastungen, sondern auch schlagartigen Beanspruchungen ausgesetzt werden, kommt es durch diese große Beanspruchungsgeschwindigkeit zu verformungsarmen Brüchen. Neben der Härteprüfung und dem Zugversuch, ist der Kerbschlagbiegeversuch einer der am meisten angewendeten Methode der mechanischen Werkstoffprüfung. Dieses Verfahren ist schnell und kostengünstig durchzuführen, das Verhalten des Werkstoffes kann quantitativ bewertet werden und es eignet sich zum Vergleich unterschiedlicher Werkstoffe.

Als Prüfgerät wird ein sogenanntes Pendelschlagwerk verwendet (siehe Abbildung 20). Die Probe wird am tiefsten Punkt der Fallhammerkreisbahn positioniert [38]. Die Schneide (Finne) des herabfallenden Hammers trifft mit einer Schlaggeschwindigkeit von ca. 5 m/s auf die Probe. Die Probe verformt sich und es entstehen Druck und Zugspannungen im Material. Diese Belastungen können durch plastische Verformungen abgebaut werden. Ist der Werkstoff nicht in der Lage diese Spannungen auszugleichen, kommt es zum Sprödbruch [39]. Als Ergebnis wird die Kerbschlagarbeit $W = m g (H - h)$ als Maß für die Zähigkeit ermittelt [38].

Bei der Versuchsdurchführung muss darauf geachtet werden, dass die aufgenommene Arbeit zwischen 10 % und 80 % der vom verwendeten Hammer aufgebrachten Energie liegt. Liegt der Wert darüber, muss der nächstgrößere Hammer verwendet werden. Kommt es zu keinem Bruch der Probe, muss auf einen Hammer größerer Energie gewechselt werden.

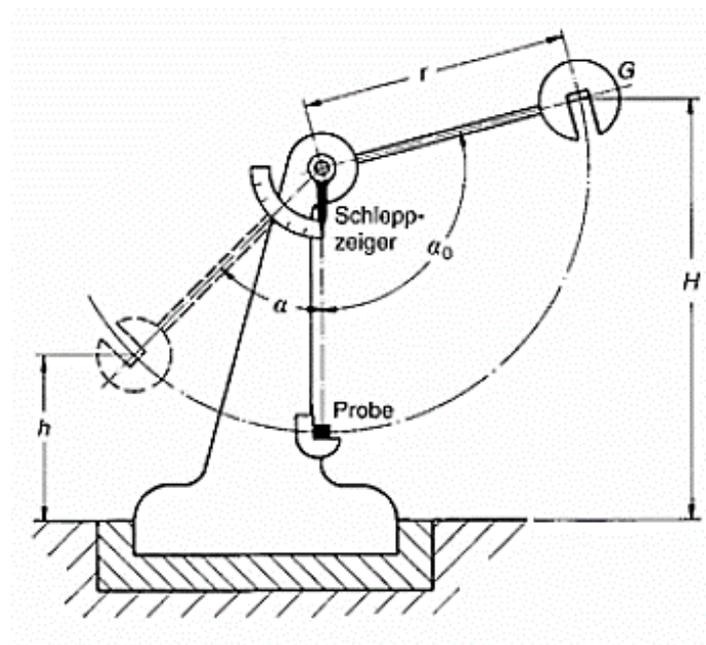


Abbildung 20: Versuchsanordnung und -durchführung beim Kerbschlagbiegeversuch [38]

Je nachdem wie die Probe aufgelegt und die Schneide des Pendelhammers auf die Probe trifft, gibt es drei unterschiedliche Anordnungen. An Abbildung 21 (Seite 16) ist links die Charpy-Anordnung, in der Mitte die Izod-Anordnung und rechts die Dynstat-Anordnung zu sehen.

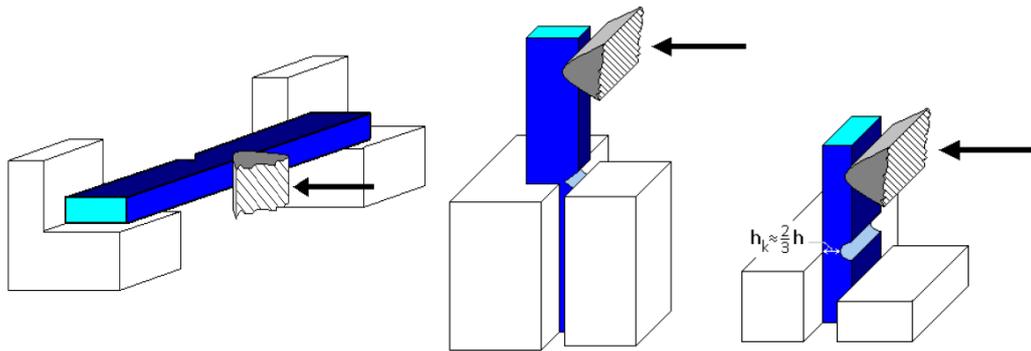


Abbildung 21: Probekörperanordnungen und Aufschlagstelle der Hammerfinne [40]

Die Charpy-Schlagzähigkeit von ungekerbten Probekörpern a_{cU} wird laut DIN EN ISO 179-1 als die beim Bruch aufgenommene Schlagarbeit, bezogen auf die Anfangsquerschnittsfläche des Probekörpers und wird mit der Formel

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h * b} * 10^3 \quad [\text{kJ/m}^2]$$

mit

- E_c die korrigierte Arbeit, die aufgenommen wird, um den Probekörper zu brechen [J]
- h die Dicke des Probekörpers [mm]
- b die Breite des Probekörpers [mm]

berechnet [41].

2.6.1.3 Zugversuch

Der Zugversuch ist ein quasistatisches Prüfverfahren, bei der die Belastung eines Werkstoffes langsam und stetig steigend bis zum Bruch erfolgt [42]. Es ist eines der wichtigsten Prüfverfahren der mechanischen Analysemethoden. Die Probe wird axial in der Prüfmaschine eingespannt und mit kontinuierlicher Geschwindigkeit längs der Stabachse gedehnt.

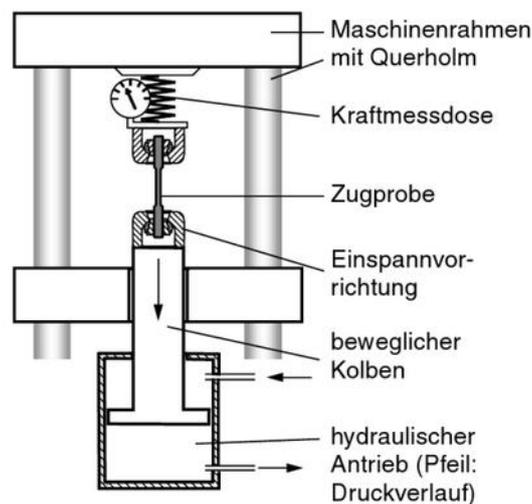


Abbildung 22: Aufbau einer servohydraulischen Universalprüfmaschine [39]

Neben der Längsdehnung ergibt sich eine Kontraktion der Probe quer zur Zugrichtung. Der Werkstoff setzt der Verformung unterschiedliche Widerstände entgegen. Deshalb ändert sich die aufzuwendende Kraft über die Zeit. Neben dieser sich ändernden Kraft wird außerdem die Längenänderung aufgenommen. Beide Größen hängen von der Probengeometrie ab. Die Probengeometrie (siehe Abbildung 23) ist vom Werkstoff abhängig und entsprechend der Norm DIN EN ISO 527-2 zu entnehmen

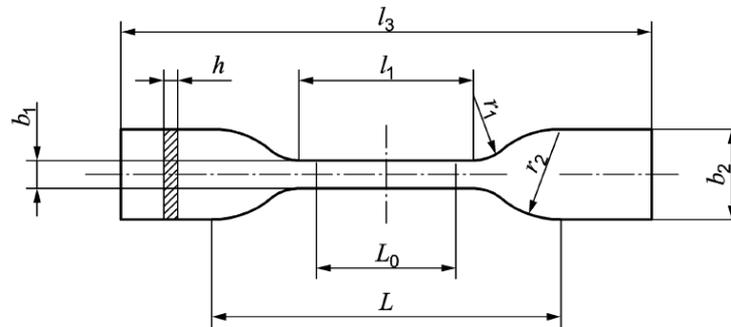


Abbildung 23: Probengeometrie für Zugversuch [43]

Damit sich vergleichbare Werte ergeben, wird die Spannung über die Dehnung aufgenommen und in einem Diagramm grafisch dargestellt (siehe Abbildung 24, Seite 18) [39].

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad [\text{N/mm}^2]$$

mit

- σ der betreffende Spannungswert [MPa]
- F die betreffende gemessene Kraft [N]
- A die Anfangsquerschnittsfläche des Probekörpers [mm²]

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad []$$

mit

- ε der betreffende Dehnungswert
- L_0 die Messlänge am Probekörper [mm]
- ΔL_0 die Verlängerung des Probekörpers zwischen den Messmarken [mm] [41]

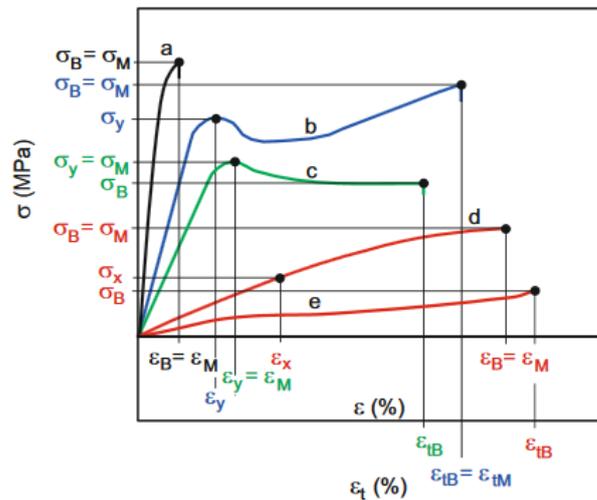


Abbildung 24: Spannungs-Dehnungs-Diagramm unterschiedlicher Kunststoffe:

- a) spröde Werkstoffe
- b) und c) zähe Werkstoffe mit Streckpunkt
- d) zähe Werkstoffe ohne Streckpunkt
- e) elastomere Werkstoffe [37]

Die **Streckspannung** σ_y ist der Spannungswert, bei dem bei Zunahme der Dehnung erstmals keine Zunahme der Spannung auftritt. Die Dehnung an dieser Stelle ist die **Streckdehnung** ϵ_y . Unter der **Zugfestigkeit** σ_M wird die maximale Zugspannung, die während des Versuches registriert wird, bezeichnet (mit **Dehnung** ϵ_M). Bei der **Bruchspannung** σ_B handelt es sich um die Spannung, bei welcher der Prüfkörper bricht. Die dazugehörige Dehnung wird als **Bruchdehnung** ϵ_B bezeichnet.

Abbildung 25 (Seite 18) zeigt die unterschiedlichen Phasen, die beim Zugversuch auftreten können [37].

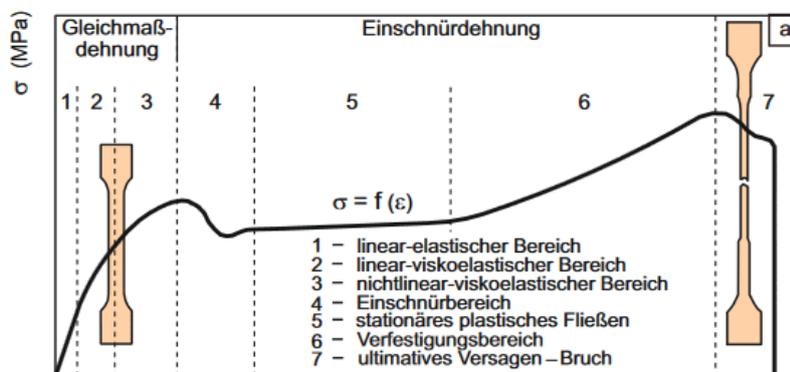


Abbildung 25: Deformationsphasen beim Zugversuch [37]

2.6.2 Optische Prüfverfahren

Mittels Infrarot-Spektroskopie können Kunststoffe und unbekannte Bestandteile identifiziert werden. Die IR-Spektroskopie ist ein analytisches Verfahren der optischen Spektroskopie und nimmt Absorptionsspektren von Proben auf, die in Wechselwirkung mit IR-Strahlung treten. Der Infrarotbereich umfasst die Strahlung mit Wellenlängen von 780 nm bis 1 mm, wobei für die IR-

Spektroskopie die mittlere Infrarotstrahlung (mIR) von Bedeutung ist. Diese reicht von 2,5 μm bis 25 μm .

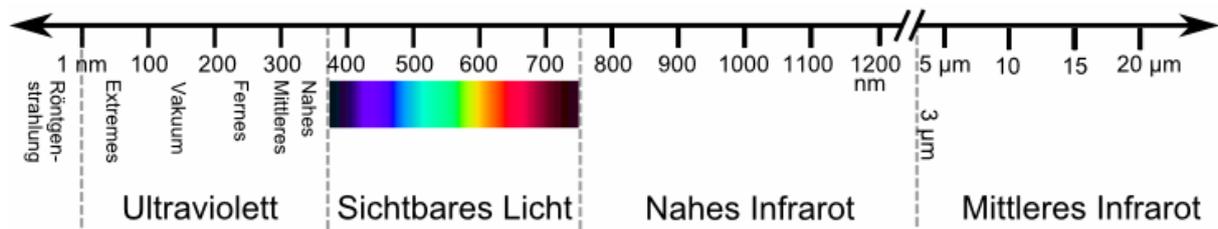


Abbildung 26: Spektralbereich [44]

Die Moleküle gelangen durch Absorption der mIR-Strahlung in Schwingung. Für jedes Molekül bzw. für jede funktionelle Gruppe des Polymers gibt es charakteristische Schwingungen bei definierten Wellenlängen. Dabei gibt es unterschiedliche Schwingungszustände. Bei der Deformationsschwingung ändert sich der Bindungswinkel. Werden Moleküle in Valenzschwingung angeregt, ändern sich die Bindungsabstände. Die unterschiedliche Strahlungsabsorption der Molekülgruppen im Werkstoff ergibt ein Bandenmuster. Der Absorptionsverlauf wird im mIR über die Wellenzahl n , den reziproken Wert der Wellenlängen, angegeben und reicht von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} .

Durch das Absorbieren eines Lichtquants geht das Molekül in einen höheren Energiezustand über. Diese Energiedifferenz entspricht der absorbierten Energie des Lichtquants. Die Moleküle absorbieren jedoch nicht die gesamte Strahlung, ein Teil wird reflektiert. Es werden die Intensität I_0 des Lichts vor dem Durchdringen bzw. Reflektieren der Probe und die Intensität I nach dem Durchdringen bzw. Reflektieren der Probe gemessen.

Heute wird ausschließlich die FTIR-Spektroskopie angewendet, bei der über Fourier-Transformation die aufgenommenen Interferogramme in IR-Spektren umgewandelt werden. Das Spektrometer ist aus einem festen und beweglichen Spiegel, sowie einem Strahlenteiler (Beamsplitter) aufgebaut, die zusammen das Interferometer bilden (Abbildung 27, Seite 20). Der Strahlenteiler spaltet das eintretende Licht und leitet sie zu zwei Spiegel, von dem einer beweglich ist. Nachdem die Lichtwellen an den Spiegeln reflektieren, werden die zwei Strahlengänge wieder miteinander vereint. Dabei überlagern sich diese. Sind beide Spiegelabstände vom Strahlenteiler gleich, wird das maximale Signal gemessen. Wird der Spiegel verschoben, fällt das Signal rasch ab. Das Messergebnis ist eine Funktion der Intensität gegen die Weglängendifferenz des beweglichen Spiegels. Durch die Veränderung der Spiegelposition wird das Interferogramm aufgenommen. Zuerst wird der Strahlungshintergrund aufgenommen, danach das Spektrum der zu messenden Probe [8].

Fahrzeugbau für höherfeste Maschinenelemente (Wellen, Gelenke, ...), im Flugzeugbau (Rumpfteile, Türen, Gepäckablagen) und in der chemischen Industrie (Rohre, Behälter und Apparate) eingesetzt.

Epoxidmonomere können thermisch oder durch Licht kationisch aushärten, wobei die thermische Variante häufiger Anwendung findet [45]. Epoxide sind weniger reaktiv als Acrylate aber dafür unempfindlich gegenüber Sauerstoffinhibierung [23]. Die hohe Vernetzungsdichte der Epoxide führt zu steifen und thermisch stabilen Materialien, jedoch auf Kosten der Schlagzähigkeit [25].

2.6.4 Silikone

Silikonharze sind Duroplaste. Das Grundgerüst besteht alternierend aus Atomen des Siliziums und Sauerstoffs (siehe Abbildung 29).

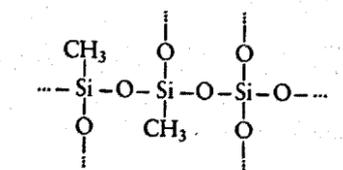


Abbildung 29: Allgemeine Strukturformel Silikonharze [4]

Es zeichnen sich alle durch ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und geringe Wasseraufnahme aus. Weitere positive Eigenschaften sind die gute Trennwirkung, hohe Elastizität und Umweltverträglichkeit. Je nach Aufbau durch mono-, di-, tri oder tetrafunktionelle Einheiten besitzen die duroplastischen Harze unterschiedliche Eigenschaften. Durch ihr breites Eigenschaftsspektrum werden Silikonharze für unterschiedliche Anwendungen in der Elektro- und Elektronikindustrie als Lacke sowie als Formmasse für Formteile und als Modifikator für Epoxid-, Alkyd- und Akrylharze, eingesetzt. Die Harze sind als Festharze, Lösungen und Emulsionen erhältlich. Etwas neuer sind die 1K-Systeme in Form lösungsmittelfreier Flüssigkeiten, die mit geeigneten Katalysatoren bei Feuchtigkeit aushärten.

Die Verarbeitung der Harze erfolgt hauptsächlich mittels Spritzpressverfahren, bei dem durch Kondensationsreaktion eine dreidimensionale Vernetzung stattfindet.

Silikonkautschuk ist ein elastomerer Kunststoff, aufgebaut aus beständigen Silizium-Sauerstoffketten (Polysiloxanketten). Diese sind für eine hervorragende Wärme- und Kältebeständigkeit verantwortlich. An den Silizium-Atomen hängen organische Gruppen, die eine Vielfalt der Silikone ermöglichen. Je nach Verarbeitungstemperatur unterscheidet sich die Höchsttemperaturvernetzung (HTV) von der Raumtemperaturvernetzung (RTV). Heißkautschuke gibt es als 1K-System, bei dem die Vernetzung durch Peroxide oder durch Additionsvernetzung oder Strahlenvernetzung erfolgt. Ebenso gibt es sie auch als 2K-Systeme. Die flüssigen Massen vernetzen während des Spritzgusses additiv. Kaltkautschuke, die bei Raumtemperatur vernetzen, sind ebenso als 1K- und 2K-Systeme erhältlich.

Ersteres härtet durch Luftfeuchtigkeit aus, Letzteres ist als gießfähige Masse mit einem Härter erhältlich. Die Anwendung findet je nachdem bei sehr hohen oder sehr tiefen Temperaturen statt [4], [9].

2.6.5 Polyurethane

Die Produktionsmenge an Polyurethanen hat unter den Kunststoffen die größten Wachstumsraten in Europa. Deutschland ist mit 930.000 Tonnen europaweit führendes Land in der Polyurethanverarbeitung. Unter allen verarbeiteten Kunststoffen in Deutschland handelt es sich bei den Polyurethanen um 10 % (Stand 2013) [46].

Polyurethane (PU oder auch: PUR) entstehen durch Polyaddition von Isocyanaten mit mehrfunktionellen Alkoholen (Polyolen), niedermolekularen Polyestern oder Polyethern mit Hydroxygruppen am Ende der Kette. In Abbildung 30 wird die Herstellung eines linearen PUs aus einem Isocyanat (Diisocyanat) und einem zweifach funktionellen Alkohol (Diol) gezeigt.

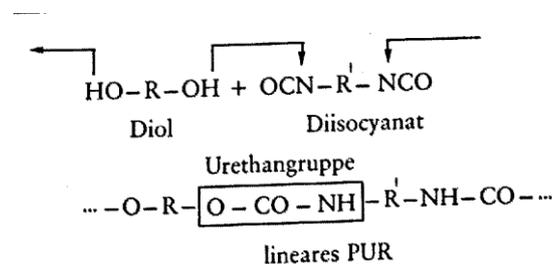


Abbildung 30: PUR-Herstellung mittels Isocyanat und Polyol [4]

Es gibt sowohl harte, als auch weiche oder elastische Produkte [47]. Sie sind sehr vielfältig und haben aufgrund der chemischen Kombinationsmöglichkeiten und je nach physikalischer Struktur im Molekularaufbau unterschiedliche Eigenschaften (siehe Abbildung 31, Seite 23). Unpolare Kettenreste der Polyole bilden sich zu Weichsegmenten aus. Die stark polaren Urethangruppen fungieren als Hartsegmente. In diesen bilden sich Wasserstoffbrücken aus, die bei mechanischer Beanspruchung gelöst werden und wieder neu gebildet werden können. Auftretende Spannungen verteilen sich somit gleichmäßiger. Somit kommen guten Eigenschaften in Bruchdehnung, Weiterreißfestigkeit und Bruchfestigkeit zustande.

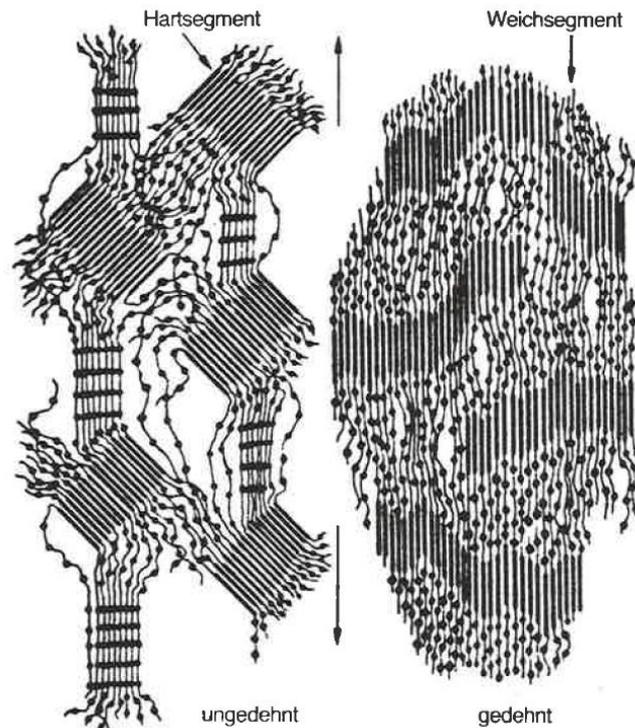


Abbildung 31: Schematischer Aufbau der Polyurethane [4]

Duroplastische PUs entstehen durch Vernetzung weiterer reaktiver Gruppen im Polyol, wo neben der Kettenverlängerung auch Querverbindungen zu Stande kommen. Diese finden Anwendungen für

- Weich-, Hart-, Integralschaumstoffe
- Vernetzte und thermoplastische Elastomere
- Gießharze
- Lacke und Klebstoffe
- Lineare PUR.

PUR-Schäume werden durch Zusatz von Treibmittel, die chemisch oder physikalisch zur Gasbildung führen oder durch Zusetzen von Wasser, das mit dem Isocyanat reagiert und CO_2 bildet, geschäumt. Dabei lassen sich PUR-Schäume, je nach Dichteverteilung über den Querschnitt, in Integralschäume (unterschiedliche Dichteverteilung über den Querschnitt) und Normalschäume (gleiche Dichteverteilung über den Querschnitt) unterscheiden.

PUR-Gießharze werden hergestellt, indem flüssige Isocyanate mit Polyole vermischt werden und miteinander vernetzen. Gießharze weisen eine hohe Festigkeit, geringen Abrieb, geringe Schwindung und ebenso geringe Wasseraufnahme auf. Die Härte und Flexibilität lassen sich weitgehend einstellen. Die Harze sind bis 0°C kaltverarbeitbar und haben eine geringe Selbsterwärmung bei der Härtung. Durch Katalysatoren kann die Aushärtezeit reguliert werden.

Einerseits gibt es von **PUR-Lacken** 1K- und 2K-Systeme, andererseits lösungsmittelfreie Beschichtungssysteme. 1K-Systeme härten durch Luftfeuchtigkeit aus. Die Herstellung erfolgt durch

Polyisocyanaten mit hydroxygruppenhaltigen Reaktionspartnern (Polyester und Polyether). Anwendung finden die Lacke in erster Linie in der Automobilindustrie und im Maschinen und Anlagenbau.

PUR-Klebstoff sind ebenso als 1K- (Lösungsmittelklebstoffe und Dispersionsklebstoffe) oder 2K-Kleber erhältlich, die in vor allem in der Schuh-, Bekleidungs- und Bauindustrie verwendet werden [4].

PUR-Elastomere weisen Eigenschaften des Kautschuks auf und lassen sich genauer kategorisieren, wobei im Weiteren auf die drei Hauptgruppen Gießelastomere, thermoplastische Elastomere und Kautschuk eingegangen wird.

Neben den Duroplasten werden in der Industrie auch PUR-Elastomere eingesetzt. Eine Übersicht über die verschiedenen Arten von PUR-Elastomeren zeigt Abbildung 32.

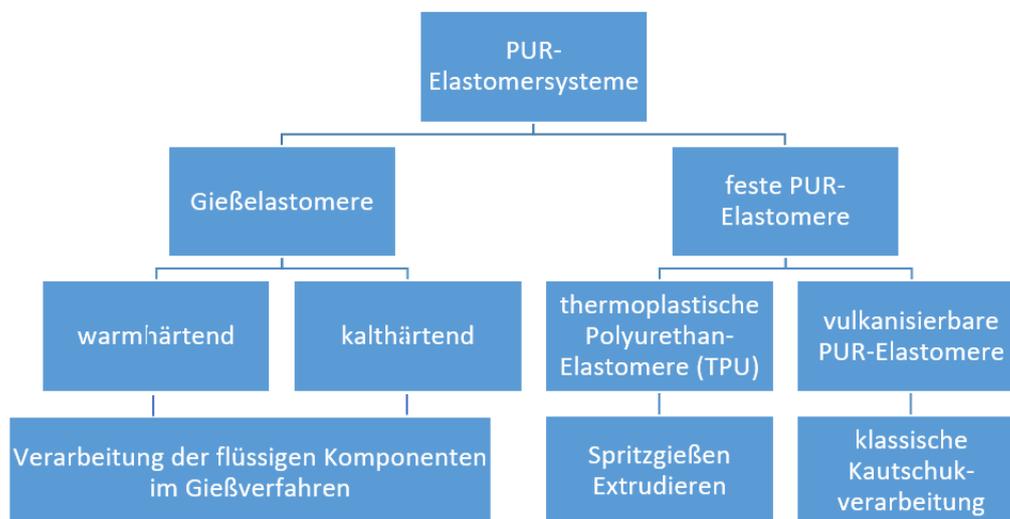


Abbildung 32: Übersicht über PUR-Elastomere [4]

PUR-Gießelastomere gibt es als warm- und kaltverarbeitende Systeme, welche sich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Warmverarbeitende 1K- und 2K-Systeme besitzen eine lineare Struktur und weisen ein höheres Eigenschaftsniveau auf als die vernetzten zweikomponentigen, kaltverarbeitenden Systeme. Gießelastomere haben eine sehr hohe Verschleiß- und Weiterreißfestigkeit, sowie eine hohe mechanische Dämpfung.

Thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPU) sind Kunststoffe, die wiederaufschmelzbar sind und auf Extruder oder Spritzgießmaschinen verarbeitet werden. Der Schmelzpunkt der Polyurethane liegt unterhalb der Zersetzungstemperaturen. Die TPUs besitzen eine hohe Elastizität im gesamten Härtebereich, sind über einen weiten Temperaturbereich flexibel und haben eine hohe Verschleiß- und Weiterreißfestigkeit.

Bei **Polyurethankautschuken** liegt ein Überschuss an Isocyanat vor. Verarbeitet werden Sie durch Verfahren der Kautschukindustrie (Innenmischer, Walzwerk, Kalander). Je nach Vernetzungsreaktion (Schwefelvulkanisation, Peroxidvulkanisation, Isocyanatvulkanisation) gibt es sie in unterschiedlichen Härten. Die Eigenschaften sind den PUR-Gießelastomeren und den TPEs sehr ähnlich [4].

2.7 Interpenetrating Networks (IPN)

2.7.1 Allgemeine Grundlagen

IPNs sind eine Kombination von zwei oder mehreren Polymeren, die separat durch Reaktion ein Netzwerk bilden. Werden Polymere vermischt, können unterschiedliche Arten von mehrkomponentigen Polymeren entstehen (siehe Abbildung 33). Eine Möglichkeit sind IPNs, die auf unterschiedliche Möglichkeit gebildet werden können (sequentiell, simultan, ...).

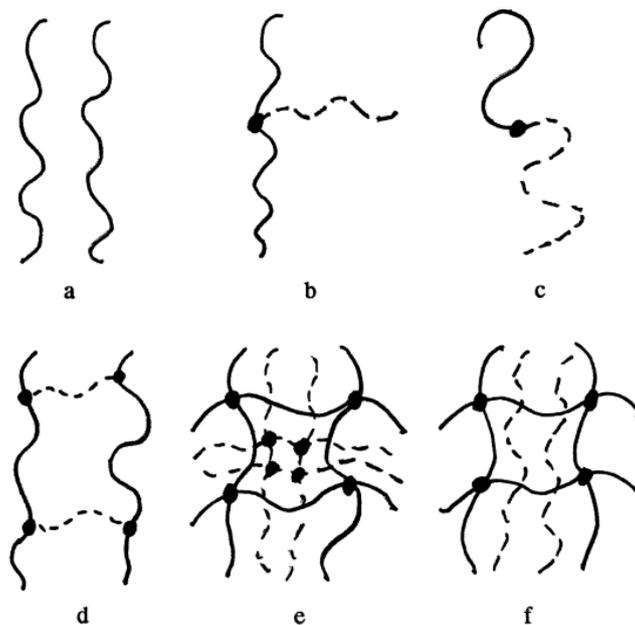


Abbildung 33: Formen von mehrkomponentigen Polymeren;

- a) Polymerblend, bei dem keine Bindungen zwischen den Ketten besteht
- b) Propfpolymer; das Ende eines Polymers ist mit der Kette eines anderen Polymers verbunden
- c) Block-Copolymer; die Enden zweier Polymere verbinden sich
- d) AB-Propfpolymer; zwei Polymere bilden ein Netzwerk
- e) IPN
- f) Semi-IPN (SIPN) [48]

Bei den Strukturen a bis c handelt es sich um Thermoplaste, bei d bis f um Duroplaste. Folglich werden nur auf die Herstellung von sequentiellen und simultanen IPNs eingegangen.

Bei **sequentiellen IPNs** wird zuerst durch Polymerisation eines Monomers ein Netzwerk gebildet. Das zweite Monomer quillt anschließend inklusive Aktivier- und Vernetzungsmittel in das zuvor gebildete Netzwerk und polymerisiert vor Ort (siehe Abbildung 34, Seite 26).

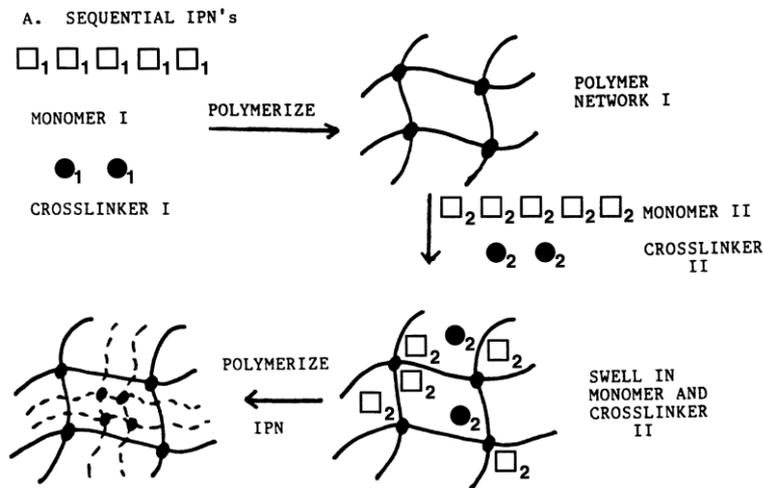


Abbildung 34: Sequentielles IPN [48]

Simultane IPNs (SIN) entstehen, indem die Polymerisationsvorgänge der beiden Monomere zur gleichen Zeit stattfinden (Abbildung 35) und nicht wie bei den sequentiellen IPNs hintereinander [48].

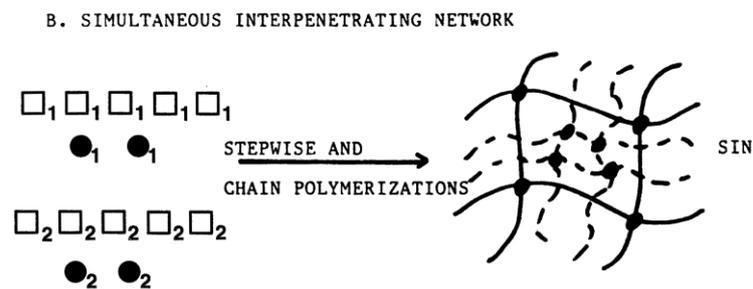


Abbildung 35: Simultanes IPN [48]

2.7.2 Stand der Technik

IPNs aus Polymeren wurden erstmalig von Miller 1960 synthetisiert. Seitdem wurden Netzwerke aus unterschiedlichsten Polymerkombinationen auf ihr Verhalten untersucht. Der Vorteil der IPNs liegt darin, dass aus beiden Teilnetzwerken jeweils die positiven Eigenschaften extrahiert werden und ein Material mit besonders guten mechanischen Eigenschaften bildet [49].

Acrylate und Epoxide können in einer Mischung mit einem radikalischen Photoinitiator und einem kationischen simultan aushärten und ein IPN formen [50]. Die Monomeres des Acrylats härten dabei durch radikalische Polymerisation sogar bei Raumtemperatur mit schnellerer Geschwindigkeit aus als die Epoxide durch kationische Polymerisation [27], [51].

Abbildung 36 (Seite 27) zeigt den Verlustfaktor über die Temperatur der reinen Netzwerke von Siloxan und Cellulose. Ebenso sind die Verläufe der IPNs zu sehen. Die Peaks der IPNs sind breiter als jene der Reinkomponenten und befinden sich dazwischen.

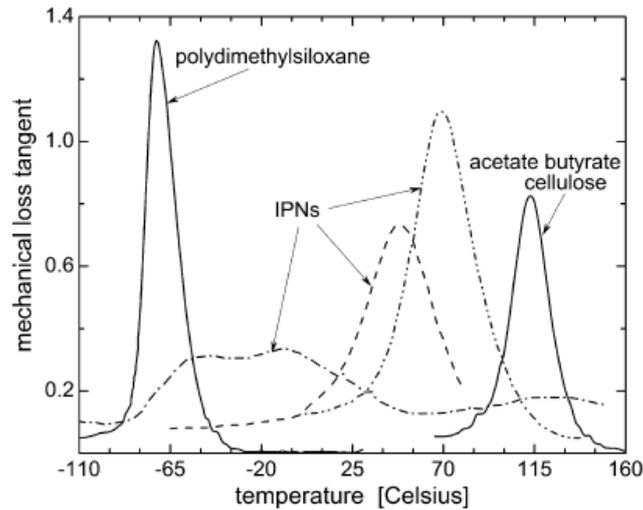


Abbildung 36: Verlauf des Verlustfaktors ($\tan\delta$) über die Temperatur von den reinen Netzwerken und den IPNs [52]

Die Festigkeitswerte eines Fluorpolymer/Nitrilkautschuk-IPNs sind in Abbildung 37 in Abhängigkeit des Nitrilkautschukgehalts abgebildet. Das IPN besitzt verbesserte mechanische Eigenschaften, als die reinen Komponenten. Dies zeigen die erhöhte Reißfestigkeit (obere Kurve) und Zugfestigkeit (untere Kurve) bei 20 % Gewichtsanteil Nitrilkautschuk [52].

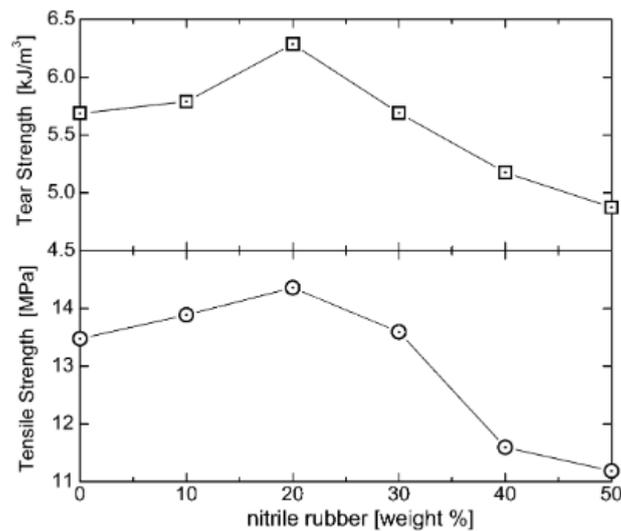


Abbildung 37: Festigkeitseigenschaften von IPNs aus Nitrilkautschuk und einem Fluorpolymer [52]

Über die Jahre wurden einige Hybridsysteme mit Polyurethanen entwickelt und auf seine Eigenschaften getestet. Dabei wurde das Polyurethansystem als weiche Komponente eingesetzt und eine harte Komponente wie Acrylate oder Epoxide gewählt.

Bei simultan hergestellten IPNs mit Epoxidharz wurde mit steigendem PUR-Gehalt eine Abnahme der Zugfestigkeit und Bruchenergie bei gleichzeitiger Zunahme der Schlagfestigkeit beobachtet. Letzteres steigt bei Erhöhung des PUR-Gehalts bis zu einem Maximalwert an und fällt dann wieder ab [53].

Ebenso weist das Hybridssystem von Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyurethan bessere mechanische Eigenschaften auf, als die Reinkomponente PMMA. Dieses Hybridssystem wurde auf seine mechanischen Eigenschaften von G. Meyer und in Folge auch von K. Jajam und H. Tippur untersucht.

1982 veröffentlicht Meyer die Speichermodul- und Verlustfaktorkurven. Bei Erhöhung des Methacrylat-Anteils vergrößert sich die Fläche unter der Speichermodulkurve (links in Abbildung 38). Die $\tan\delta$ -Kurven der IPNs zeigen zwei Maxima im Verlauf an, die schon wie in Abbildung 36 (Seite 27) zwischen den Peaks der Reinmaterialien liegen. Die kleineren Peaks zeigen den weichen PUR-Anteil und die höheren den harten PMMA-Anteil (rechts in Abbildung 38) [54].

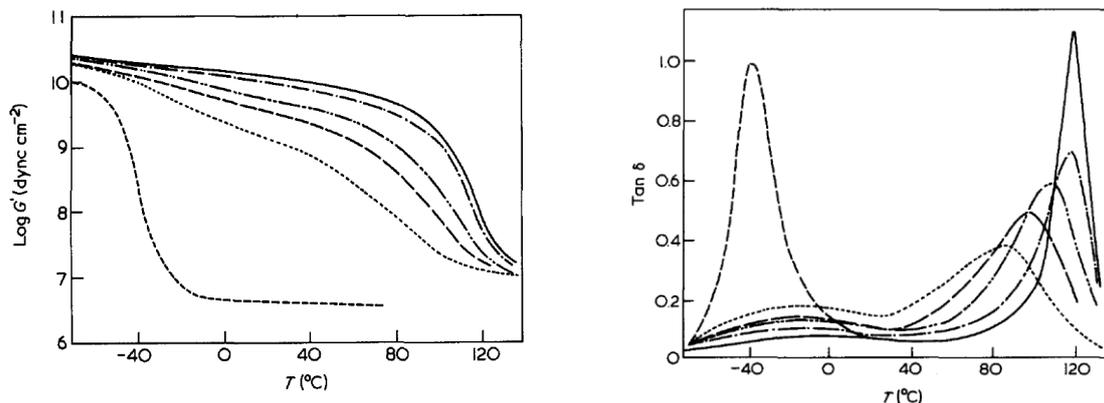


Abbildung 38: Speichermodul (links) und Verlustfaktor (rechts) des IPNs PUR/PMMA bei unterschiedlichem PUR-Gehalt; mit Erhöhung des PUR-Gehalts [54]

Mit Erhöhung des Elastomergehalts verändert das IPN seine Eigenschaften, sodass aus dem spröden Material ein duktileres wird. Dies zeigen in Folge die Zugversuchskurven, die zu besseren Darstellung horizontal verschoben sind (Abbildung 39, Seite 29).

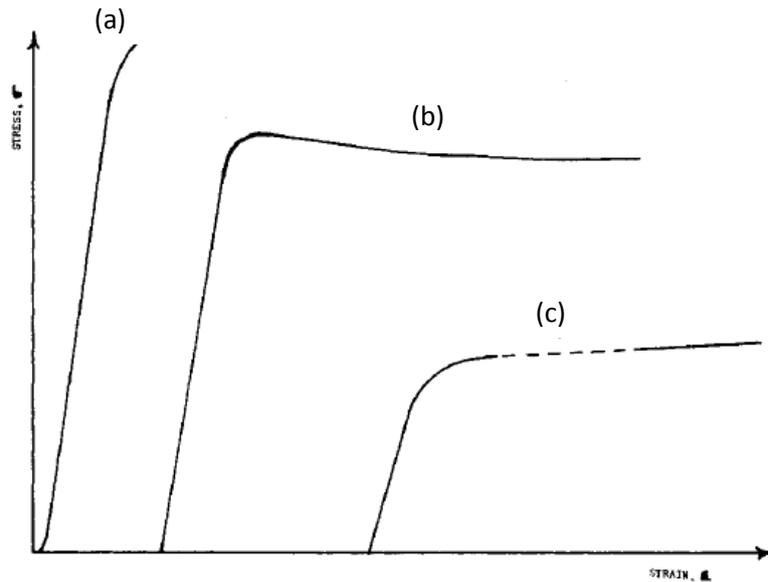


Abbildung 39: Zugversuchskurven von IPN mit PUR/PMMA bei unterschiedlichem PUR-Gehalt

- a) Weniger als 15 % PUR
- b) Zwischen 15 % und 40 % PUR
- c) Über 40 % PUR

Keine Einheiten, da sich die Skalen jeder Kurve unterscheiden [55]

In Tabelle 1 (Seite 29) von Meyer sind die mechanischen Ergebnisse abgebildet. Die Schlagzähprüfung wurde bei -20 °C durchgeführt und ist in der Spalte des Schlagzähwertes R abzulesen. Die Schlagzähwerte fallen mit sinkendem PUR-Anteil. Mit Reduzieren des PUR-Anteils, sinkt die Steifigkeit des IPNs um den Faktor 4 [55].

Tabelle 1 Festigkeit und Schlagzähigkeit für PUR/PMMA-IPNs mit unterschiedlicher Zusammensetzung [55]

Table 2. Stress-strain and Impact Resistance for PUR/Pac IPN's with Different Compositions

Samples	σ_H (MPa)	ϵ_H (Percent)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (Percent)	$\bar{R} (-20^\circ)$ (KJ/m ²)
15/85	—	—	338	56	22	11
25/75	37	22	271	34	44	15
34/66	26	20	210	26	184	24
40/60	19	24	179	19	152	45
50/50	10	25	74	16	347	(86) ^a

^aMean value from 5 samples only.

Diese Ergebnisse sind auch in der Arbeit von Jajam und Tippur (2013) bestätigt, die dasselbe Material mittels statischen Zugversuch getestet haben und belegt haben, dass mit steigendem PUR-Anteil die Duktilität verbessert wird, jedoch ein Verlust der Steife einhergeht (siehe Abbildung 40 auf Seite 30) [56].

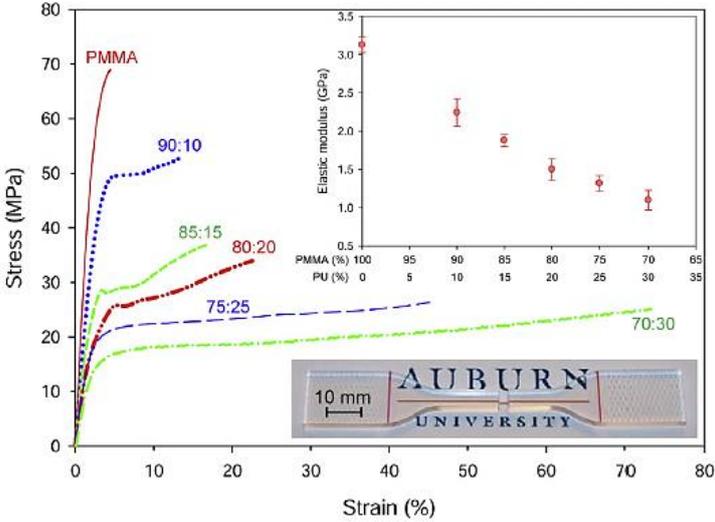


Abbildung 40: Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Reinmaterials und der IPNs in unterschiedlicher Zusammensetzung [56]

3 Materialien

Für diese Arbeit wurden die Chemikalien nach Tabelle 2 und Geräte der Tabelle 6 (Seite 36) verwendet. Nähere Informationen zu den Eigenschaften der Chemikalien sind im vorangestellten Kapitel „Grundlagen“ beschrieben. Auf die für Hybridsysteme verwendeten Acrylate, Epoxide, Silikone und Polyurethane wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

3.1 Chemikalien

BADGE wurde bei 50 °C gelagert, damit keine Kristalle entstehen und die monomere Flüssigkeit homogen bleibt.

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Abkürzung	Markenname	Firma
[4-[(octyloxy)phenyl]phenyl]iodonium hexafluoroantimonate	OPPI	IOC-8 SbF6	ABCR
1,6-Hexandiol diglycidylether	HDDG	R18	UPPC
3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3',4'-epoxy cyclohexylcarboxylat		Araldite CY179	Bodo Möller Chemie
4-(4-Nitrophenylazo)aniline		Disperse Orange 3	Aldrich
Acrylmonomer		SR420	Sartomer
Aminhärter		Biresin U1419L	Sika
Bis-4-(methoxybenzoyl)diethyl-germanium		Ivocerin	Ivoclar Vivadent
Bisphenol A diglycidylether	BADGE/DGEBA		TU Wien
Bisphenol A ethoxylatdimethylacrylat			Aldrich
Cyclohexandimethanol	CHDM		BASF
Isobornylmethacrylat	IBOMA		Aldrich
Isocyanat		PX 5210	Axson
Isocyanatprepolymer		Biresin U1404	Sika
Multifunktionelles Acrylat		Bomar™ BR-952	Dymax
Polyester Urethan Methacrylat		Bomar™ XR-741MS	Dymax
Polyethylenglycol Diacrylat	PEGDA-700		Aldrich
Polyolhärter		PX 5211	Axson
Polytetrahydrofuran	PTHF		Aldrich
Silikon		ELASTOSIL RT 601 A/B	Wacker
Tricyclodecanedimethanol dimethacrylat		SR834	Sartomer
Trimethylolpropan caprolacton triacrylat		Ebecryl 2047	Cytec
Urethandimethacrylat	UDMA	RM3	Ivoclar Vivadent

3.1.1 (Meth-) Acrylate

3.1.1.1 Trimethylolpropan caprolacton triacrylat

Bei Trimethylolpropan caprolacton triacrylat (Abbildung 41) handelt es sich um ein trifunktionelles Acrylat mit geringer Viskosität, guter Flexibilität und hoher Reaktivität [57].

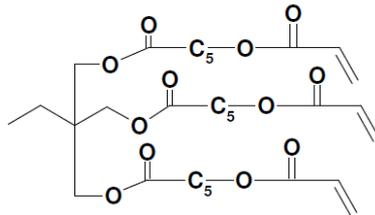


Abbildung 41: Trimethylolpropan caprolacton triacrylat

3.1.1.2 Tricyclodecanedimethanol dimethacrylat

Tricyclodecanedimethanol dimethacrylat ist ein difunktionelles Monomer, welches gut und schnell aushärtet. Außerdem besitzt es eine geringe Viskosität und ist im ausgehärteten Zustand spröde [58].

3.1.1.3 Bomar™ XR-741MS

Bomar™ XR-741MS (Abbildung 42) der Firma Dymax besitzt eine hohe Glasübergangstemperatur ($T_g = 110\text{ °C}$) [59]. Es ist ein difunktionelles Methacrylat mit Polyurethangruppen, welche Zugfestigkeit und E-Modul verbessern [60], [61].

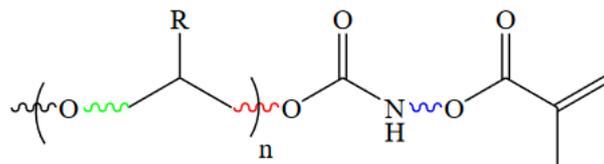


Abbildung 42: Polyester Urethan Methacrylat [59]

3.1.1.4 Isobornylmethacrylat (IBOMA)

IBOMA ist ein monofunktionelles Methacrylat (Abbildung 43) mit einer Molmasse von 222,32 g/mol und besitzt eine hohe Glasübergangstemperatur. Außerdem weist es eine geringe Viskosität auf, weshalb es als Verdünner für Oligomere eingesetzt wird [62], [63].

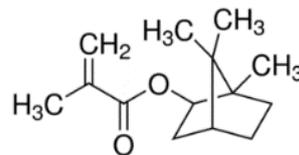


Abbildung 43: Strukturformel von IBOMA [62]

3.1.1.5 Bisphenol A ethoxylatedimethylacrylat (BADGE bzw. DGEBA)

BADGE ist ein difunktionelles Methacrylat mit einer Molmasse von zirka 1700 g/mol [64]. Abbildung 44 auf Seite 33 zeigt die Strukturformel.

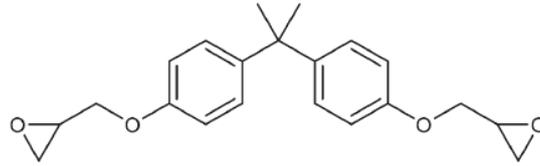


Abbildung 44: Strukturformel von BADGE [65]

3.1.1.6 Urethandimethacrylat (UDMA)

Bei UDMA handelt es sich um ein aliphatisches Methacrylat (Abbildung 45). Es ist difunktionell und weist eine niedrige Viskosität auf [66]. Durch die fehlenden Ringstrukturen besitzt dieses Acrylat eine hohe Beweglichkeit der Ketten [67].

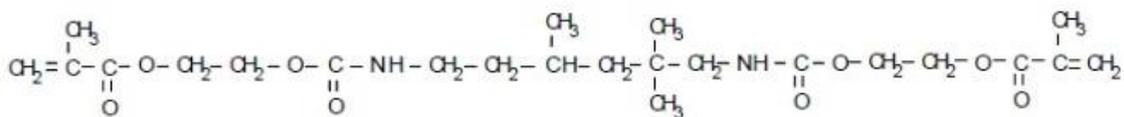


Abbildung 45: Strukturformel von UDMA [66]

3.1.1.7 Polyethylenglycol Diacrylat (PEGDA)

PEGDA besitzt eine Molmasse von 700 g/mol. Es handelt sich um ein difunktionelles, langkettiges Acrylat (Abbildung 46). Durch die langen Ketten ist mehr Mobilität im System gegeben, wodurch das Material an Steifigkeit verliert [68].

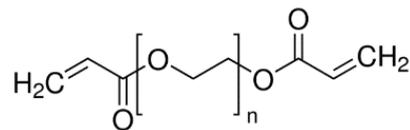


Abbildung 46: Strukturformel von PEGDA [69]

3.1.2 Epoxide

3.1.2.1 Bisphenol A diglycidylether (BADGE bzw. DGEBA)

BADGE ist das am häufigsten verwendete funktionelle Monomer, das kationisch polymerisiert werden kann [65]. Es besitzt zwei Epoxid-Gruppen, die an der kationischen Polymerisation beteiligt sind und ist daher ein difunktionelles Monomer (Abbildung 47). Der Reaktionsmechanismus ist in Kapitel 2.4.3 *Kationische Polymerisation* (Seite 10) erklärt. Das Molekulargewicht beträgt 340,41 g/mol. BADGE ist bei Raumtemperatur eine kristalline Flüssigkeit [70].

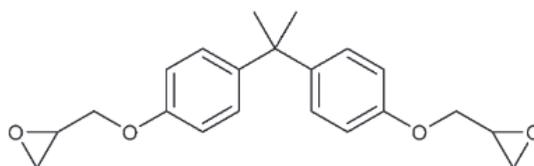


Abbildung 47: Strukturformel von BADGE [65]

3.1.2.2 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3',4'-epoxy cyclohexylcarboxylat

3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3',4'-epoxy cyclohexylcarboxylat (Abbildung 48) ist ein zyklisches Di-Epoxy carboxylat geringer Viskosität [71].

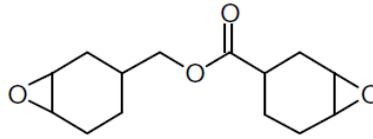


Abbildung 48: 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3',4'-epoxy cyclohexylcarboxylat

3.1.3 Polyurethane und Silikon

3.1.3.1 Biresin U1404 (Biresin U1419L)

Biresin U1404 der Firma Sika ist ein elastomeres Gießharz (Shore-Härte A) mit guten Schlagzäh-Eigenschaften, hervorragender Reißfestigkeit und besitzt im Vergleich zu anderen PUR-Gießelastomeren eine lange Topfzeit. Die längste Topfzeit wird mit dem Härter Biresin U1419L erzielt (siehe Abbildung 49).

Verarbeitungsdaten							
Mischungsverhältnis Harz zu Härtern in Gewichtsteilen	Harz	Biresin® U1404	80	100	100	100	100
	Härter	Biresin® U1404	100	54	32	10	-
		Biresin® U1419 L	-	6	8	10	11
Mischungen							
Mischviskosität, 25°C	mPas	3.000 - 5.800					
Topfzeit, 500 g, RT	min	25	60	90	100	110	
Entformzeit, RT	h	24					
Aushärtezeit, RT	d	3 - 5	5 - 7				

Abbildung 49: Auszug aus dem technischen Datenblatt für Biresin U1404 der Firma Sika

Laut technischen Datenblatt der Firma Sika handelt es sich bei dem Harz um ein Isocyanatprepolymer, beim Härter um Amine. Das Mischungsverhältnis sind 100 Teile Harz zu 11 Teilen Härter. Neben der Topfzeit verbessern sich auch die mechanischen Eigenschaften [72].

Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften des PUR-Harzes Biresin U1404 mit Härter Biresin U1419L [72]

Shore-Härte (ISO 868)	A 80
Zugfestigkeit (ISO 527)	16 MPa
Zugdehnung (ISO 527)	800 %

3.1.3.2 PX 5210 (PX 5211)

PX 5210 (Isocyanat) und PX 5211 (Polyol) der Firma Axson ist ein Vakuumgießharz und hat besonders gute Festigkeitseigenschaften. Jedoch ist es aufgrund seiner hohen Glasübergangstemperatur und der

niedrigen Zugdehnung spröde (siehe Tabelle 4). Das Mischungsverhältnis der Komponenten beträgt 100 Teile PX 5210 zu 60 Teilen PX 5211 [73].

Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften des PUR-Harzes PX 5210 mit dem Härter PX 5211 [73]

Shore-Härte	D1 85
Viskosität (25 °C)	500 mPa*s
Zugfestigkeit (ISO 527:1993)	65 MPa
Zugdehnung (ISO 527:1993)	7 %
Schlagzähigkeit (CHARPY, ungekerbt) (ISO 179/1eU:1994)	94 kJ/m ²
Glasübergangstemperatur (T _g)	90 °C
Topfzeit (25 °C)	15 min

3.1.3.3 ELASTOSIL® RT 601 A/B

Das farblose 2K-Silikon ELASTOSIL® RT 601 A/B der Firma Wacker besitzt eine Viskosität von 5000 mPa bei 23 °C, sodass das Material vergossen werden kann. Das Mischungsverhältnis entspricht A/B = 9/1 und die Topfzeit beträgt 90 Minuten. In Tabelle 5 sind die mechanischen Eigenschaften bezüglich Härte und Festigkeit angegeben [74].

Tabelle 5: Mechanische Eigenschaften von Elastosil RT 601 A/B [74]

Shore-Härte A (ISO 868)	45
Zugfestigkeit (DIN ISO 37)	6 N/mm ²
Bruchdehnung (ISO 37)	100 %

3.2 Geräte

Für die Probenherstellung wurden Vakuumkammer, UV-Kammer und das AF-System, basierend auf dem DLP-Verfahren, verwendet. Für die Analyse der Proben auf ihre mechanischen Eigenschaften wurden DMA, Pendelschlagwerk und Zugversuchsmaschine eingesetzt. Beim Zugversuch wurden die Proben mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/s gedehnt. Für die optische Analyse wurde das IR-Spektroskop verwendet.

Tabelle 6: Verwendete Geräte

Bezeichnung	Modell	Hersteller
Vakuumkammer	Ossi1	Eigenbau d. TU Wien
UV-Kammer	Intelli-Ray 600	Uvitron International
DMA	2980	TA-Instruments
Pendelschlagwerk		Frank
Zugversuch	Z050	Zwick
IR-Spektroskop	Spectrum 65 FTIR	Perkin Elmer
Lithographie-System	Blueprinter 5	Eigenbau d. TU Wien
Speedmixer	DAC 150 FVZ	Hauschild Engineering
Analysewaage	AW-224	Sartorius
Ofen		

Bei der DMA-Analyse wurden die Proben mit den Einstellungen nach Tabelle 7 gemessen. Die Prozessparameter weichen jedoch bei den Formulierungen in Tabelle 8 (Seite 38) ab. Bei diesen betragen Amplitude und aufgebrachte Kraft jeweils die Hälfte.

Tabelle 7: Prozessparameter für DMA

Belastungsart:	3-Punkt-Biegung
Frequenz:	1 Hz
Amplitude:	20 μm
Kraft (statisch):	0,1 N
AutoTension:	125 %
Temperaturprogramm:	kühlen auf -50 °C heizen auf 150 °C (Heizrate: 3 K/min)

4 Methoden

4.1 Formengießen

Um aus Formulierungen Proben herstellen zu können, wurde aus Silikon eine Negativform gegossen. Dazu wurden Positiva, welche den Prüfkörpern für DMA, Kerbschlagbiegeversuch und Zugversuch entsprechen, als Aussparung in der Silikonmasse platziert. Die Silikonmasse war nach dem Zusammenmischen der Komponenten in der Vakuumkammer entgast worden, um mögliche Lufteinschlüsse zu vermeiden. Nach dem Trocknen des Silikons, wurden die Positiva, durch Zuhilfenahme eines Skalpells, aus der Form genommen.

4.2 Probenherstellung und Formulierungen

Die hergestellten Formulierungen (siehe Unterkapitel 4.2.1 - 4.2.3) wurden in der Vakuumkammer entgast, um diese blasenfrei zu bekommen. Anschließend wurden die Mischungen in die Silikonform gegossen und im UV-Ofen ausgehärtet.

Für den Zugversuch wurden gemäß DIN EN ISO 527-2 mindestens fünf Schulterstäbe 5B pro Formulierung mit den Abmessungen $l_3 = 35$ mm, $l_1 = 12$ mm und $b_1 = 2$ mm hergestellt (vgl. mit Abbildung 23 auf Seite 17). Die restlichen Abmessungen sind der Norm zu entnehmen.

Für den Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy-Anordnung wurden je Formulierung fünf Proben hergestellt, die den Maßen 80 x 10 x 4 entsprechen.

Es wurden drei verschiedene Hybridsysteme untersucht, Acrylat-Epoxid-Systeme, ein Acrylat-Silikon-System und Acrylat-Polyurethan-Systeme.

4.2.1 Acrylat-Epoxid-Systeme

Als erstes IPN wurde ein für die UV-Härtung typisches System aus Acrylat- und Epoxidmonomeren verwendet (siehe Tabelle 8 auf Seite 38; Ergebnisse ab Seite 47). Die Einwaagen der Initiatoren beziehen sich auf jenes Monomer, mit dem der Initiator reagiert. PTHF wurde in den Formulierungen als Weichmacher verwendet, um die Schlagzähigkeit zu erhöhen. Die Monomere BADGE und Bomar™ XR-741MS wurden zusammen im Rührer 24 Stunden lang gemischt, danach die Initiatoren zugegeben und nochmals eine halbe Stunde gerührt. Das Vergießen erfolgte noch bei warmen Temperaturen, weil somit die Viskosität geringer ist. Die Proben wurden bei 50 % Intensität im Ofen 60 Sekunden lang ausgehärtet.

Tabelle 8: Zusammensetzungen der Formulierungen BADGE mit Bomar™ XR-741 MS

	AE-1	AE-2	AE-3	AE-4	AE-5	AE-6	AE-7	AE-8
BADGE w/w [%]	0	100	10	25	10	25	10	25
Bomar XR-741MS w/w [%]	100	0	90	75	90	75	90	75
PTHF n/n _{Epoxyd} [%]	0	0	0	0	10	10	25	25
K69 w/w _{Epoxyd} [%]	0,13	0	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
ABCR n/n _{Acrylat} [%]	0	1	1	1	1	1	1	1

Um zu testen, ob BADGE bei längerer Belichtung in der Mischung mit Bomar™ XR-741MS aushärten kann, wurden beim nächsten Polymerisierungsvorgang der Probe AE-8 die Intensität auf 50 % und die Belichtungszeit auf 250 s erhöht. Bei einer weiteren Aushärtung derselben Mischung wurden Intensität und Belichtungszeit verdoppelt.

Als nächstes wurde untersucht, ob BADGE in Anwesenheit eines anderen Acrylats aushärten kann. Dazu wurde eine 1/1-Mischung von BADGE und Bisphenol A ethoxylatdimethylacrylat mit einer Konzentrationserhöhung von K69 auf 0,5 % hergestellt (Tabelle 9).

Tabelle 9: Zusammensetzung der Formulierungen BADGE mit Bisphenol A ethoxylatdimethylacrylat

	AE-9	AE-10
BADGE w/w [%]	50	0
Bisphenol A ethoxylatdimethylacrylat w/w [%]	50	100
PTHF n/n _{Epoxyd} [%]	0	0
K69 w/w _{Epoxyd} [%]	0,5	0,5
ABCR n/n _{Acrylat} [%]	1	0

Basierend auf der Diplomarbeit „Hybrid Photopolymere für Rapid Prototyping“ von Judith Leiter (2006), in der ein handelsübliches Hybridsystem für Rapid Prototyping, SL7560 der Firma Huntsman, aus Acrylat und Epoxiden analysiert und optimiert wurde, ist diese Formulierung genauer untersucht worden.

Leiter behauptet außerdem, dass die kommerzielle Formulierung aus den Epoxiden CY 179 und R20 (Trimethylolpropan triglycidyl-ether), sowie aus dem Acrylat Ebecryl 2047 besteht. Neben Füllstoffen sind noch CHDM als Regulator, ein radikalischer und ein kationischer Initiator enthalten.

Um die Ergebnisse mit den BADGE/Bomar™ XR-741MS-Ergebnissen vergleichbar zu machen, wurden die Initiatoren K69 und ABCR verwendet.

Da R20 nicht sofort zur Verfügung stand und erst nachbestellt werden müsste, wurde stattdessen R18 verwendet. Leiter hat beim Versuch des Optimierens der mechanischen Eigenschaften festgestellt, dass es keinen Unterschied im Eigenschaftsprofil gibt, wenn statt R20 R18 verwendet wird. Es wurden somit die Formulierungen der Tabelle 37, aus der Arbeit von Judith Leiter, angemischt und mit der DMA-Methode analysiert. Die genauen Mischungen sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst (Ergebnisse in Abbildung 58, Seite 52).

Tabelle 10: Zusammensetzungen der Formulierungen CY 179, R18 und Ebecryl 2047

	AE-11	AE-12	AE-13	AE-14	AE-15
CY 179 w/w [%]	99,17	79,49	70,20	62,7	-
R18 w/w [%]	-	19,84	17,52	15,7	-
CHDM w/w [%]	-	-	11,69	10,4	-
Ebecryl 2047 w/w [%]	-	-	-	10,4	97,55
ABCR w/w [%]	0,83	0,66	0,58	0,5	-
K69 w/w [%]	-	-	-	0,3	2,45
SUMME	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

4.2.2 Acrylat-Silikon-System

Als zweites Hybridsystem wurde Acrylat mit Silikon untersucht, da Silikone gute Eigenschaften und eine hohe Elastizität aufweisen. Die gute Trennwirkung ist hier speziell von Vorteil, weil somit die Proben leichter aus der Silikonform gelöst werden können. Als Silikonkomponente wurde ELASTOSIL® RT 601 A/B verwendet. Obwohl dieses Silikon keine besonders gute Festigkeit und Schlagzähigkeit aufweist, wurde anfangs nur geprüft, ob ein Hybridsystem mit Silikon überhaupt Sinn macht. Als UV-aushärtende Komponente wurden Acrylate mit hohem Tg gewählt (Tabelle 11 auf Seite 40).

Tabelle 11: Zusammensetzungen der Formulierungen der Silikon-Acrylat-Systeme

	AS-1	AS-2	AS-3	AS-4
Elastosil A w/w [%]	45	45	45	45
Elastosil B w/w [%]	5	5	5	5
Elastosil w/w [%]	50	50	50	50
K69 w/wAcrylat [%]	0,5	0,5	0,5	0,5
Bomar™ BR-952 w/w [%]	50	-	-	-
SR420 w/w [%]	-	50	-	-
SR834 w/w [%]	-	-	50	-
IBOMA w/w [%]	-	-	-	50

Infolge wurden Probestäbchen von Bomar™ BR-952, SR420 und IBOMA mit Silikon im Verhältnis 25/75, 1/1 und 25/75 hergestellt, um die Steifigkeit des Hybridsystems zu beurteilen (Ergebnisse in Abbildung 61, Seite 54). Die Formulierungen wurden in der UV-Kammer bei 100 % Intensität 250 Sekunden lang belichtet. Da SR420 in der UV-Kammer schlechte Aushärtungsergebnisse brachte, wurde dieses monofunktionelle Acrylat von vornherein ausgeschlossen und keine weiteren Versuche damit durchgeführt.

4.2.3 Acrylat-Polyurethan-Systeme

Abschließend wurden Acrylat-PUR-Systeme auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht.

4.2.3.1 Probenherstellung und Formulierungen mit Elastomer-Gießharz

Nach positiven Kompatibilitätstests (Kapitel 4.4, Seite 45) wurden Erstversuche des Biresin-Harzes mit Bomar™ BR-952, SR420 und IBOMA durchgeführt und Probestäbchen hergestellt. Da laut technischen Datenblatt das PUR-Gießharz sieben Tage benötigt, um vollständig auszuhärten, wurden die Probestäbchen erst nach einer Woche optisch begutachtet.

Aufgrund der besten Härtungsergebnisse mit SR834, wurden infolge DMA-Proben unterschiedlicher PUR-Konzentrationen hergestellt (Tabelle 12 auf Seite 41; Ergebnisse ab Seite 55).

Tabelle 12: Zusammensetzungen der Formulierungen Biresin mit SR834

	APUR-1	APUR-2	APUR-3	APUR-4	APUR-5	APUR-6	APUR-7	APUR-8	APUR-9
SR834 w/w [%]	100	90	75	70	65	60	55	50	25
Biresin U1404 w/w [%]	0	9,01	22,52	27,03	31,53	36,04	40,54	45,05	67,56
Biresin U1419L w/w [%]	0	0,99	2,48	2,97	3,47	3,96	4,46	4,95	7,43
Biresin w/w [%]	0	10	25	30	35	40	45	50	75
K69 w/w _{Acrylat} [%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Anschließend wurde überprüft, ob das PUR-Gießharz überhaupt in der Matrix von SR834 aushärten kann. Dazu wurden nochmals DMA-Stäbchen der PUR/Acrylat-Verhältnisse von APUR-2, APUR-3 und APUR-8 hergestellt, wobei jedoch kein Härter zu gemengt wurde (Tabelle 13). Wenn das PUR-Harz in der Matrix aushärten kann, sollten die Speichermodulkurven gegenüber jenen, wo der Härter fehlt, zu höheren Temperaturen verschoben sein. Da durch das Aushärten von PUR in der Probe, zusätzliche Bindungen im Material entstehen, steigt dadurch die Festigkeit und somit auch das Speichermodul (Ergebnisse ab Seite 56).

Tabelle 13: Zusammensetzung der Formulierungen Biresin U1404 mit SR834

	APUR-2-A	APUR-3-A	APUR-8-A
SR834 w/w [%]	90	75	50
Biresin U1404 w/w [%]	10	25	50
Biresin U1419L w/w [%]	0	0	0
Biresin w/w [%]	10	25	50
K69 w/w _{Acrylat} [%]	0,5	0,5	0,5

Nachdem die Proben mit difunktionellen Methacrylat SR834 noch sehr spröde sind und über die Schlagzähigkeitswerte keine genauen Aussagen gemacht werden können, wurde die Matrix gegen das difunktionelle Methacrylat Bomar™ XR-741MS getauscht. Da die Viskosität zu hoch ist, um die Mischung vergießen zu können, wurde IBOMA als Reaktivverdünner zugesetzt. Das monofunktionelle Acrylat soll die Viskosität senken, die Glasübergangstemperatur jedoch annähernd konstant halten. Nach dem Zusammenmengen von IBOMA mit Bomar™ XR-741MS im Verhältnis 1/1 und 6/4, wurden die Monomere im Ofen bei 80 °C erhitzt. Durch das Erwärmen sinkt die Viskosität von

Bomar™ XR-741MS und die Mischung kann homogenisiert werden. Es wurden Proben mit Zusammensetzungen nach Tabelle 14 hergestellt (Ergebnisse ab Seite 58).

Tabelle 14: Zusammensetzungen der Formulierungen Biresin mit Bomar™ XR-741MS und IBOMA

	APUR-10	APUR-11	APUR-12	APUR-13	APUR-14	APUR-15	APUR-16
Bomar™ XR-741MS w/w [%]	50	45	40	35	30	40	24
IBOMA w/w [%]	50	45	40	35	30	60	36
Biresin U1404 w/w [%]	0	9,01	18,02	27,03	36,06	0	36,04
Biresin U1419L w/w [%]	0	0,99	1,98	2,97	3,96	0	3,96
Biresin w/w [%]	0	10	20	30	40	0	40
K69 w/w _{Acrylat} [%]	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13

Da die Matrix zu spröde ist und der IBOMA-Anteil aber aufgrund von Viskositätsbeschränkungen, damit die Formulierungen vergossen werden können, nicht gesenkt werden kann, wurde die Matrix durch RM3 ersetzt. Dieses Acrylat ist ebenfalls difunktionell aufgebaut, besitzt aber eine geringe Viskosität. Dadurch kann auf einen monofunktionellen Reaktivverdünner verzichtet werden. Tabelle 15 zeigt die Formulierungen, mit denen Probekörper hergestellt wurden (Ergebnisse ab Seite 62).

Tabelle 15: Zusammensetzungen der Formulierungen Biresin mit RM3

	APUR-18	APUR-19	APUR-20	APUR-21	APUR-26
RM3 w/w [%]	100	75	67,5	60	70
Biresin U1404 w/w [%]	0	9,01	18,02	27,03	27,03
Biresin U1419L w/w [%]	0	0,99	1,98	2,97	2,97
Biresin w/w [%]	0	25	32,5	40	30
K69 w/w _{Acrylat} [%]	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13

Um die RM3- mit der vorigen Bomar™ XR-741MS/IBOMA-Matrix vergleichbar zu machen, wurden noch einmal Proben zweier Formulierungen mit Bomar™ XR-741MS/IBOMA hergestellt (Tabelle 16 auf Seite 43). Bei APUR-14-2 handelt es sich um eine reproduzierte Probe.

Tabelle 16: Zusammensetzungen der ergänzenden Formulierungen
Biresin, Bomar™ XR-741MS und IBOMA

	APUR-14-2	APUR-22
Bomar™ XR-741MS w/w [%]	30	33,75
IBOMA w/w [%]	30	33,75
Biresin U1404 w/w [%]	36,06	29,28
Biresin U1419L w/w [%]	3,96	3,22
Biresin w/w [%]	40	32,5
K69 w/w _{Acrylat} [%]	0,13	0,13

4.2.3.2 Probenherstellung und Formulierungen mit Vakuumgießharz

Da die jeweils positiven Eigenschaften der Komponenten im Hybridsystem zu sehen sind, aber diese noch nicht stark ausgeprägt sind, wurde im Weiteren vom umgekehrten Ansatz ausgegangen. Statt dem weichen Elastomer-Gießharz, wurde ein Vakuumgießharz mit einer hohen Festigkeit gewählt.

Es wurden Formulierungen nach Tabelle 17 angemischt und Prüfkörper hergestellt (Ergebnisse ab Seite 66).

Tabelle 17: Zusammensetzungen der Formulierungen mit PX 5210, PX 5211, Bomar™ XR-741MS und IBOMA

	APX52 10-1	APX52 10-2	APX52 10-3	APX52 10-4	APX52 10-5	APX52 10-6	APX52 10-7	APX52 10-8	APX52 10-9
Bomar™ XR-741MS w/w [%]	28	24	20	40	35	30	25	20	15
IBOMA w/w [%]	42	36	30	40	35	30	25	20	15
PX 5210 w/w [%]	18,75	25	32,25	12,5	18,75	25	32,25	37,5	43,75
PX 5211 w/w [%]	11,25	15	18,75	7,5	11,25	15	18,75	22,5	26,25
PX 5210/ PX 5211 w/w [%]	30	40	50	20	30	40	50	60	70
K69 w/w _{Acrylat} [%]	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13

Nachdem die Proben sehr spröde waren und die Elastizität sehr gering war, wurde eine weichere Matrix aus flexiblen Molekülketten gewählt. Es wurden Proben mit PEGDA hergestellt (Tabelle 18 auf Seite 44; Ergebnisse ab Seite 67).

Tabelle 18: Zusammensetzungen der Formulierungen PX5210/PX5211 mit PEGDA

	APX5210-12	APX5210-13	APX5210-14	APX5210-15	APX5210-16	APX5210-17	APUR5210-18
PEGDA w/w [%]	70	40	30	60	50	40	30
PX 5210 w/w [%]	18,75	37,5	43,75	25	31,25	37,5	43,75
PX 5211 w/w [%]	11,25	22,5	26,25	15	18,75	22,5	26,25
PX 5210/ PX 5211 w/w [%]	30	60	70	40	50	60	70
K69 w/w _{Acrylat} [%]	0,13	0,13	0,13	0,5	0,5	0,5	0,5

Nach 6 Monaten wurde die Reproduzierbarkeit des Materials getestet. Dazu wurden Probekörper aus den Formulierungen, welche die besten mechanischen Eigenschaften hatten, hergestellt und geprüft (

Tabelle 19; Ergebnisse ab Seite 69).

Tabelle 19: Zusammensetzungen der Formulierungen für Reproduzierbarkeit

	APX5210-13-R	APX5210-14-R
PEGDA w/w [%]	40	30
PX 5210 w/w [%]	37,5	43,75
PX 5211 w/w [%]	22,5	26,25
PX 5210/PX 5211 w/w [%]	60	70
K69 w/w _{Acrylat} [%]	0,13	0,13

4.3 FTIR-Spektroskopie

Mittels Aufnahme von IR-Spektren wurde getestet, ob BADGE unter Anwesenheit von Bomar XR-741 MS aushärten kann. Dazu wurden IR-Spektren der AE-8-Formulierung vor und nach dem Aushärten mit unterschiedlichen Belichtungszeiten und -stärken in der UV-Kammer aufgenommen. Es wurde keine quantitative Auswertung dieser Messungen gemacht, sondern lediglich die Peaks der jeweiligen funktionellen Gruppen verglichen (Ergebnisse ab Seite 50).

Weiters wurden Spektren der Probe APUR-14 (siehe Tabelle 14 auf Seite 42) nach zwei Stunden, 24 Stunden und 48 Stunden aufgenommen um zu untersuchen, zu welchem Zeitpunkt das Biresin-Gießharz vollständig ausgehärtet ist (Ergebnisse in Abbildung 70 auf Seite 58).

4.4 Kompatibilitätstest

Es wurden Kompatibilitätstests durchgeführt, um festzustellen, ob das Silikon bzw. PUR mit den Acrylatmonomeren homogene Systeme bildet und auch als solche verweilen.

Um die Silikonverträglichkeit zu überprüfen, wurden die Formulierungen nach Tabelle 11 (Seite 40), jedoch ohne Zugabe von K69, in kleinen Probegefäßen angemischt. Ebenso wurde das PUR-Gießharz Biresin im 1/1-Verhältnis mit den Acrylaten Bomar™ BR-952, SR420 und IBOMA angemischt. Auch das Vakuumgießharz PX 5210/PX 5211 wurde mit den Monomeren IBOMA und Bomar™ XR-741MS auf Kompatibilität geprüft. Dazu wurde eine Mischung mit je 25 Teilen jedes Produktes angerührt.

Am nächsten Tag wurde durch optische Bewertung überprüft, ob eine Phasenseparation vorliegt. Die Ergebnisse der Verträglichkeit mit den Silikonkomponenten sind in Tabelle 21 (Seite 52 und in Abbildung 60 (Seite 53) zu sehen und die Ergebnisse der Biresin-Komponenten in Abbildung 63 (Seite 55). Den in Kombination mit PX 5210/PX 5211 verwendeten Acrylaten wurden eine Verträglichkeit mit dem Vakuumgießharz nachgewiesen.

4.5 Nachhärtung im Ofen

Nach dem Aushärten der Proben mit PX 5210/PX 5211 wurden diese im Ofen 24 Stunden lang bei 70 °C getrocknet, um eine schnellere Aushärtung als bei Raumtemperatur zu erzielen. Vor dem Prüfen der Proben auf ihre mechanischen Eigenschaften, wurden die Proben sieben Tage in einer Plastiktüte verschlossen aufbewahrt.

4.6 Wasseraufnahme

Da eine mögliche Wasseraufnahme die mechanischen Eigenschaften des Harzes beeinflussen und infolge die Vergleichbarkeit der Messergebnisse beeinträchtigt werden kann, wurde die Wasseraufnahme der Gießharze Biresin (Ergebnisse in Abbildung 62, Seite 54) und PX 5210-PX 5211 (Ergebnisse in Abbildung 82, Seite 65) gemessen.

Es wurde das Gewicht der fertig ausgehärteten PUR-Gießharze gewogen und 49 Tage in Wasser aufbewahrt. Die Proben wurden in regelmäßigen Abständen aus dem Wasser genommen und im trockenen Zustand gewogen. Die Probe wurde dreimal abgewogen um mögliche Messungenauigkeiten zu berücksichtigen. Für die Auswertung wurden die Mittelwerte dieser Messungen verwendet.

4.7 Additive Fertigung

Es wurden erste Druckversuche mit der Polymermischung aus 40 % PEGDA und 60 % Vakuumgießharz (PX 5210/PX 5211) hergestellt, da diese die positiven mechanischen Eigenschaften der Einzelkomponenten aufweist (hohe Festigkeit von PUR, geringe Sprödigkeit von Acrylat). Die Wanne wurde nicht beheizt, da die Viskosität des Materials ausreichend niedrig für eine Generierung ist. Außerdem würde eine erhöhte Temperatur von Nachteil sein, da diese den Aushärtevorgang des PUR-

Anteils in der Polymermischung begünstigt. Die Initiatorkonzentration wurde auf 0,5 % erhöht, da bei einer Konzentration von 0,13 % das Bauteil nicht an der Bauplattform haften blieb. Als Lichtabsorber wurde Disperse Orange 3, in einer Menge von 0,0075 % auf die Gesamteinwaage der Formulierung bezogen, beigefügt. Die Formulierung wurde im Speed-Mixer homogenisiert, damit sich der Farbstoff gut vermischt. Die genaue Mischung ist in Tabelle 20 zusammengefasst und die Ergebnisse sind Kapitel 5.1.4 *Additive Fertigung* ab Seite 72 zu sehen.

Tabelle 20: Zusammensetzung der Formulierung für die additive Fertigung

	APX5210-13-P
PEGDA w/w [%]	40
PX 5210 w/w [%]	37,5
PX 5211 w/w [%]	22,5
PX 5210/PX 5211 w/w [%]	60
K69 w/w _{Acrylat} [%]	0,13
Disperse Orange 3	0,0075

Um die Verdruckbarkeit des Materials zu testen, wurde zuerst ein Zylinder mit einem Durchmesser von 10 mm als zu generierendes Objekt gewählt.

Da der Zylinder erfolgreich gefertigt werden konnte, wurden Probekörper für DMA, Zugversuch und Kerbschlagbiegeversuch gedruckt, ebenfalls im Ofen thermisch bei 70 °C vollständig ausgehärtet und nach einer Woche geprüft.

5 Ergebnisse und Interpretation

5.1.1 Acrylat-Epoxid-Systeme

In Abbildung 50 sind die DMA-Kurven von BADGE mit Bomar™ XR-741MS dargestellt um zu zeigen, wie sich bei Zugabe von BADGE der Tg verändert (Zusammensetzung der Formulierungen siehe Tabelle 8, Seite 38). Da das reine Epoxid einen höheren Tg als das Methacrylat hat, müsste sich bei Erhöhung der BADGE-Konzentration der Tg zu höheren Temperaturen verschieben. Die Kurven jedoch zeigen, dass genau das Gegenteil passiert. Dieser Effekt weist darauf hin, dass das BADGE in der Mischung mit Bomar™ XR-741MS nicht aushärten kann.

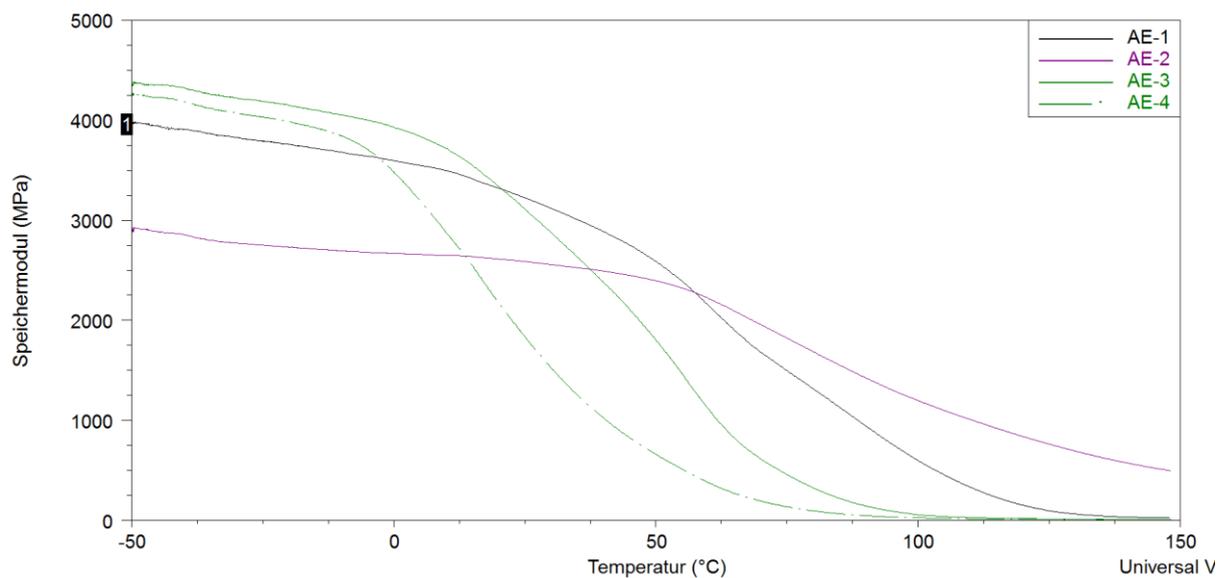


Abbildung 50: DMA-Kurven der Speichermodule von AE-1 bis AE-4

Die Kurvenverläufe von $\tan\delta$ zeigen, dass die Maxima der Mischungen (AE-3 und AE-4) bei niedrigeren Temperaturen liegen, als jene der reinen Acrylat- und Epoxidkomponente (AE-1 und AE-2). Bei einem Hybridsystem, bei dem beide Komponenten in der Mischung ausgehärtet vorliegen, liegen die Maxima zwischen jenen der Reinkomponenten (vgl. 2.7.2 *Stand der Technik*, Seite 26). Es ist ebenso in den Kurvenverläufen von AE-3 und AE-4 nur ein Maximum zu erkennen, was darauf zu schließen lässt, dass nur ein System ausgehärtet vorliegt.

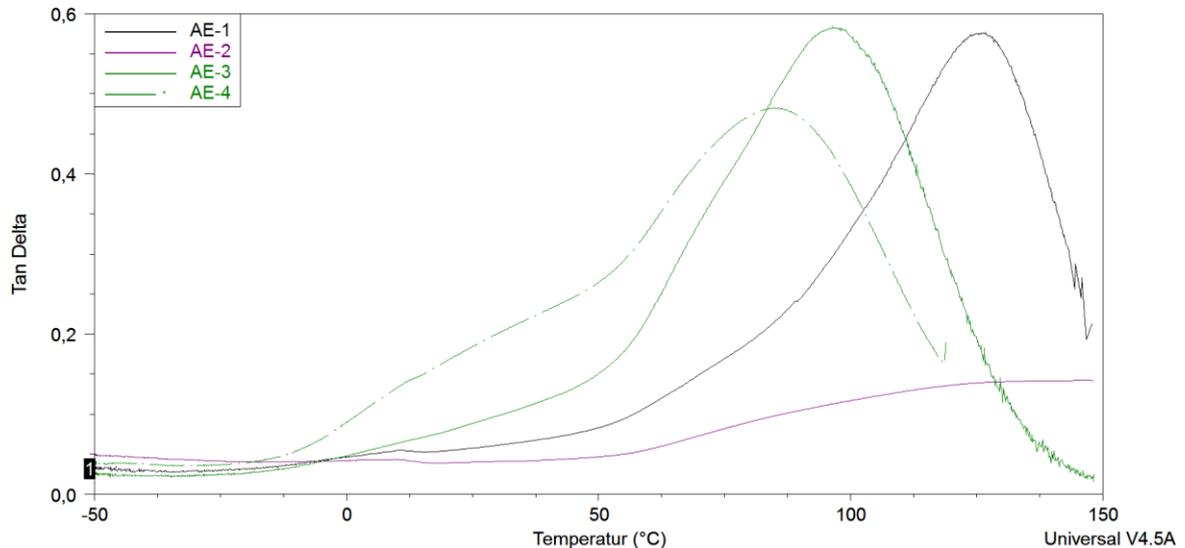


Abbildung 51: $\tan\delta$ -Kurven von Bomar XR-741MS (AE-1), BADGE (AE-2) und 10/90- (AE-3) bzw. 25/75- (AE-4) Mischung

Abbildung 52 zeigt die DMA-Kurven von Bomar™ XR-741MS/BADGE (90/10) unter Zugabe von PTHF. Durch Erhöhung der PTHF-Konzentration sinkt der Tg.

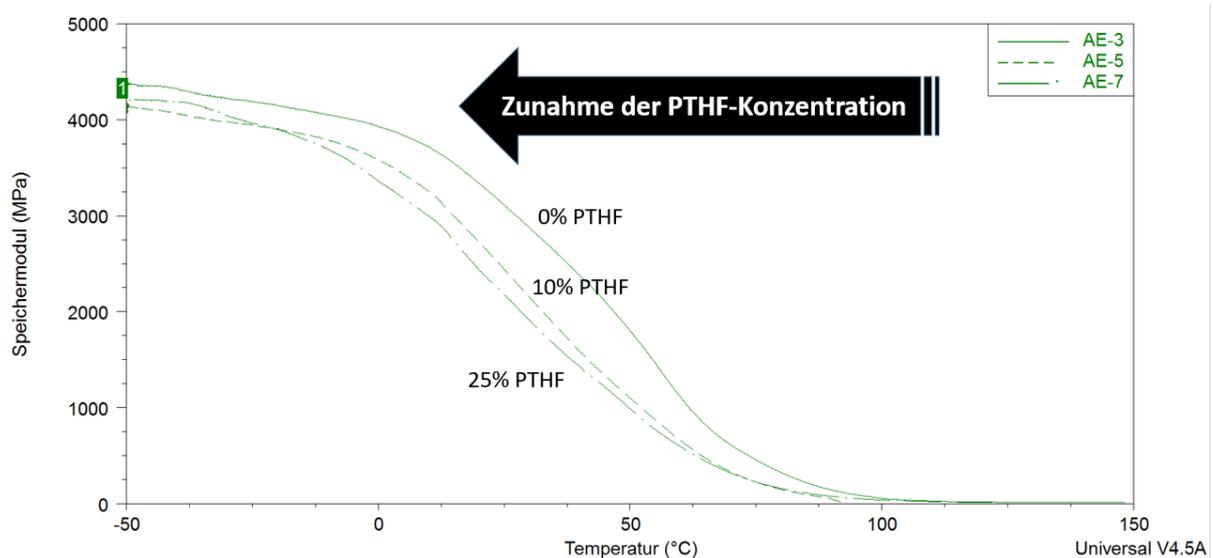


Abbildung 52: Abnahme der Glasübergangstemperatur bei Zunahme der PTHF-Konzentration

Aus Abbildung 53 (Seite 49) ist zu erkennen, dass bei gleichbleibenden PTHF-Gehalt und zunehmender BADGE-Konzentration die Schlagzähigkeit zunimmt (vgl. AE-3 mit AE-4, AE-5 mit AE-6 und AE-7 mit AE-8). Die vorherige Annahme, dass BADGE in der Matrix nicht aushärten kann, wird damit bestätigt. Liegt das BADGE nicht ausgehärtet, sondern als Weichmacher vor, erhöht sich dadurch die Schlagzähigkeit. Ebenso verbessert sich die Schlagzähigkeit bei Erhöhung der PTHF-Konzentration.

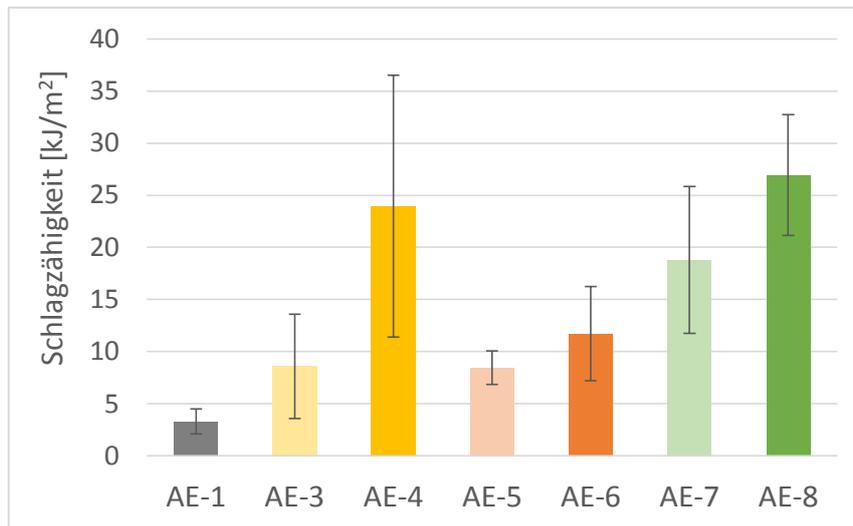


Abbildung 53: Charpy-Schlagzähigkeit von BADGE mit Bomar™ XR-741MS und PTHF

Die Acrylat/Epoxid-Proben AE-3 und AE-5 sind im Vergleich zu anderen spröde (Abbildung 54). Sie besitzen einen hohen E-Modul und nur einen kleinen Bereich der Einschnürung, bevor die Probe bricht. Die Kurvenverläufe der Proben AE-7 und AE-4 zeigen, dass es sich hierbei um zähe Werkstoffe mit einem Streckpunkt handelt. Die Proben AE-6 und AE-8 weisen ein zähes Verhalten ohne Streckpunkt auf (vgl. Abbildung 24 auf Seite 18).

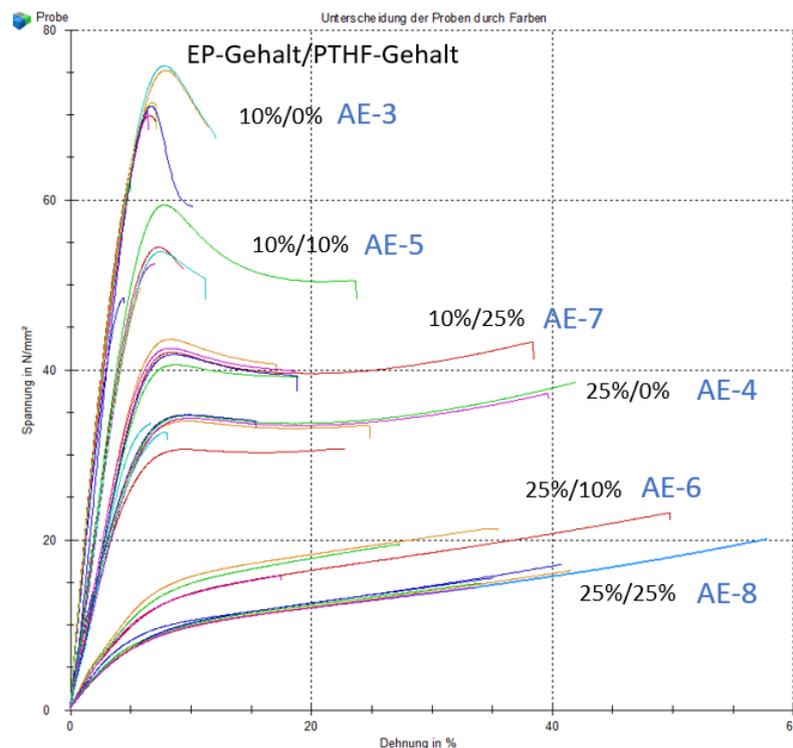


Abbildung 54: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von BADGE, Bomar™ XR-741MS und PTHF

Kann BADGE in der Acrylatphase aushärten, verschwinden die Peaks bei $912,4 \text{ cm}^{-1}$ und 3055 cm^{-1} nach der Belichtung in der UV-Kammer (siehe Abbildung 55, Seite 50). Der Referenzpeak bei 830 cm^{-1} bleibt erhalten.

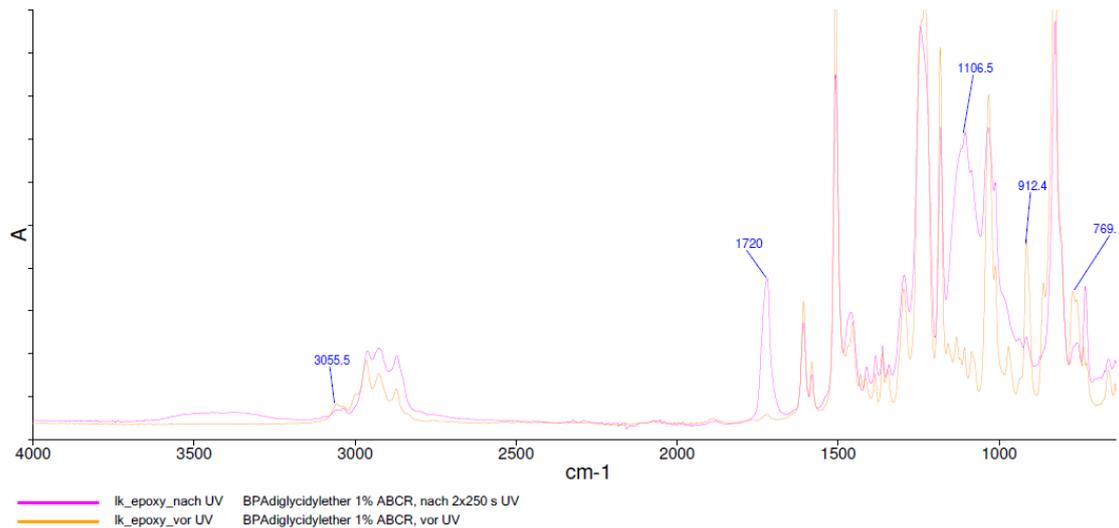


Abbildung 55: IR-Spektrum AE-2 vor (orange) und nach (rosa) der UV-Kammer (100 % I, 250 s)

Der blaue Kurvenverlauf in Abbildung 56 zeigt Probe AE-8 vor dem Aushärten, der Graue dieselbe Probe nach dem Aushärten. Sowohl vor der UV-Kammer, als auch danach, sind jeweils ein Peak bei 915,26 cm⁻¹, 3058,3 cm⁻¹ und 830 cm⁻¹ zu erkennen. Daraus folgt, dass BADGE in Bomar™ XR-741MS nach 60 Sekunden in der UV-Kammer nicht aushärtet.

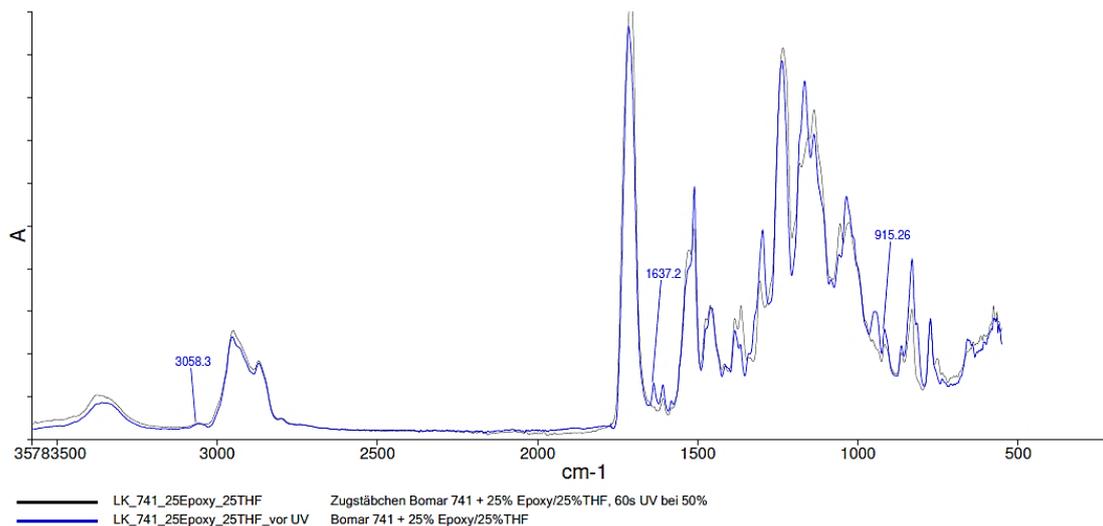


Abbildung 56: IR-Spektrum AE-8 vor (blau) und nach (schwarz) dem Aushärten (50 % I, 60 s)

In Abbildung 57 auf Seite 51 sind IR-Spektren der Probe AE-8 nach längerer Verweilzeit in der UV-Kammer zu sehen. Es sind sowohl vor der Aushärtung, als auch nachher, jeweils ein Peak bei 915,26 cm⁻¹, 3052,6 cm⁻¹ und 830 cm⁻¹ zu sehen. Somit ist BADGE auch nach einer längeren Zeit in der UV-Kammer nicht ausgehärtet.

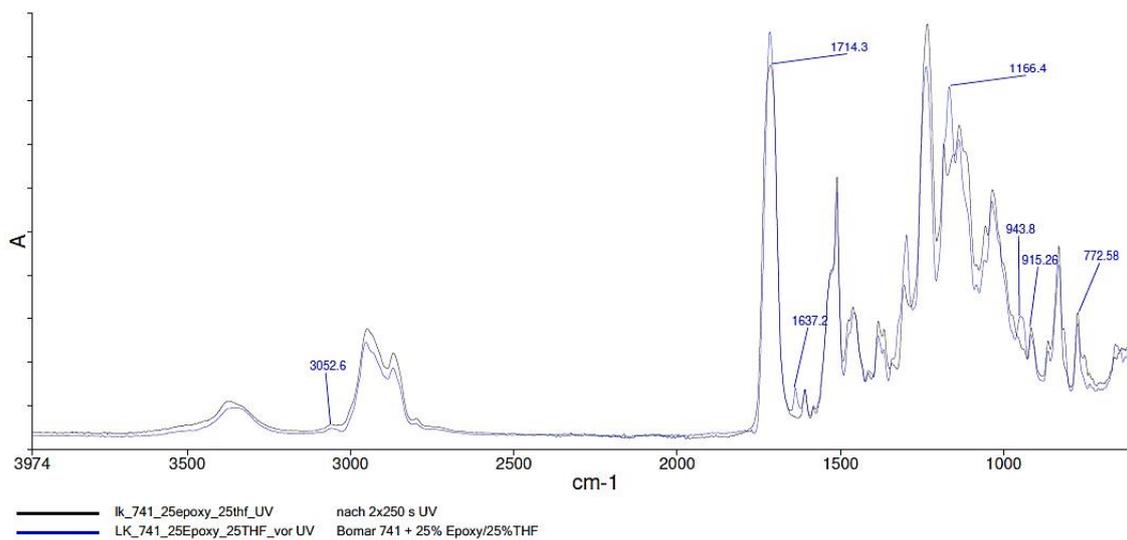


Abbildung 57: IR-Spektrum AE-8 vor(blau) und nach (schwarz) der UV-Kammer (100 % I, 250 s)

Die Aushärtung von BADGE mit einem anderen Acrylat (Bisphenol A ethoxylatdimethylacrylat) war erfolgreich, da die Acrylat-Epoxid-Mischung steifer war, als das ausgehärtete reine Acrylat (Zusammensetzung der Formulierungen siehe Tabelle 9 auf Seite 38).

Abbildung 58 (Seite 52) zeigt die DMA-Kurven der Proben AE-11 bis AE-15 (Formulierungen sind Tabelle 10 auf Seite 39 zu entnehmen). CY 179 ist ein sehr steifes Epoxid mit hohem Tg. Durch Hinzufügen des zweiten Epoxids R18, verschiebt sich der Glasübergang zu niedrigeren Temperaturen und der Abfall ist ebenso rasanter was bedeutet, dass das Material in diesem Temperaturbereich schneller an Steifigkeit verliert. CHDM verschiebt den Glasübergang zu deutlich niedrigeren Temperaturen. Die Acrylat-Komponente hat einen weitaus niedrigeren Tg als die Epoxid-Komponenten. Die Kurve der Acrylat-Epoxid-Mischung fällt rasanter als die reine Epoxid-Mischung ab und zeigt einen niedrigeren Glasübergang. Der Glasübergang dieser Formulierung liegt zwischen jenen der reinen Acrylat- bzw. Epoxid-Komponenten. Beide Systeme liegen somit ausgehärtet in der Mischung vor. Durch Zusatz des Epoxy-Systems zum Acrylat-System steigt die Glasübergangstemperatur an. Die Steifigkeit des Epoxidnetzwerkes ist in der Mischung ersichtlich. Der gewünschte Effekt eines Hybridsystems wurde somit nachgewiesen.

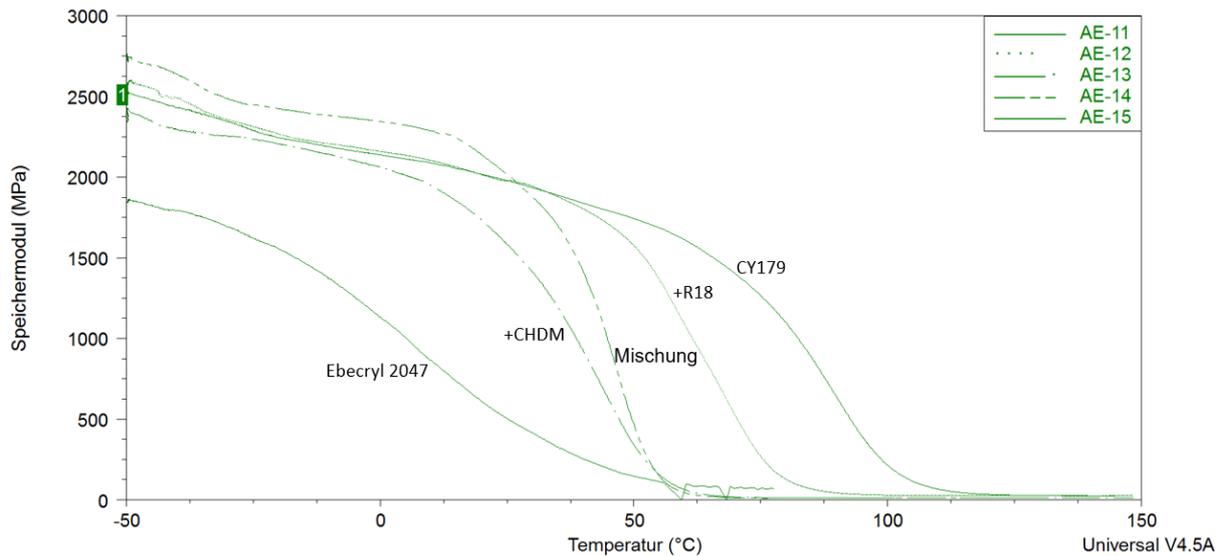


Abbildung 58: DMA-Kurven der Speichermodule von AE-11 bis AE-15

5.1.2 Acrylat-Silikon-System

In Tabelle 21 sind die mit Silikon verwendeten Acrylate, die Ergebnisse der Verträglichkeitsprüfungen und Anmerkungen zur Aushärtung aufgelistet.

Tabelle 21: Auswahl der Acrylatkomponente für das Silikonssystem

Acrylat	Kompatibilitätstest	UV-Härtung
Bomar™ BR-952	+	gute Aushärtung
SR420	+	nicht vollständig ausgehärtet und sehr spröde
SR834	-	gute Aushärtung, sehr spröde
IBOMA	+	gute Aushärtung und sehr spröde

Das DMA-Diagramm von SR834 liefert einen Tg von 124,8 °C, ausgewertet beim Maximalwert des Verlustfaktors (Abbildung 59, Seite 53).

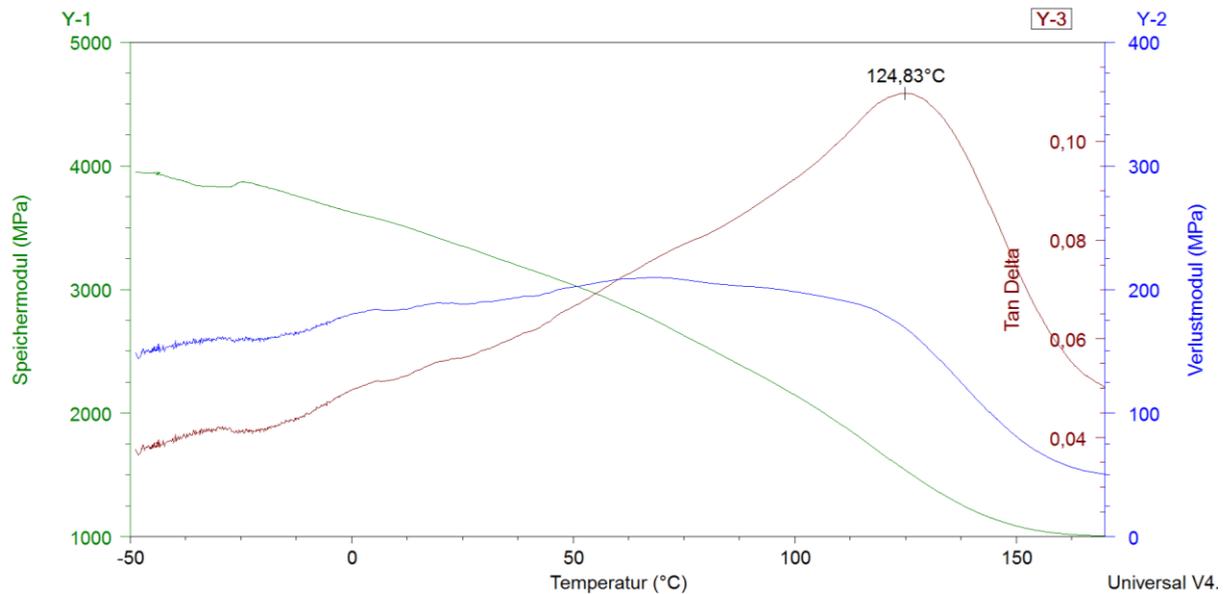


Abbildung 59: DMA-Kurven von SR834

Bei den Kompatibilitätstests von Elastosil RT 601 mit Bomar™ BR-952, SR420, SR834 und IBOMA blieben, bis auf die Formulierung mit SR834, alle Mischungen homogen. In Abbildung 60 ist die Phasenseparation von SR834 mit Elastosil RT 601 A (links) und Elastosil RT 601 B (rechts) zu erkennen.

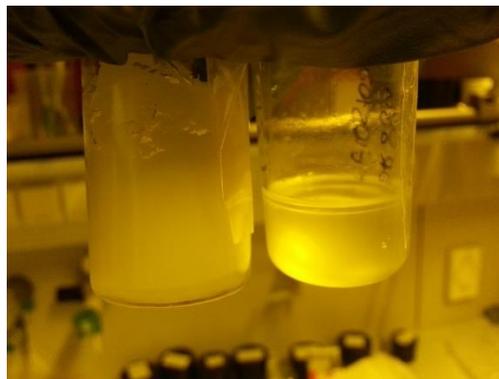


Abbildung 60: Phasenseparation von SR834 mit Elastosil RT 601 A (links) und Elastosil RT 601 B (rechts)

Abbildung 61 (Seite 54) zeigt die Härtungsergebnisse der jeweiligen Acrylat-Silikon-Systeme in den Verhältnissen 25/75, 1/1 und 75/25 (Zusammensetzungen der Formulierungen in Tabelle 11, Seite 40). Das Material mit hohem Silikonanteil (75 %) ist nach der UV-Kammer sehr weich und gummiartig, sodass es bei geringster Beanspruchung bereits reißt. Die DMA-Stäbchen, die einen hohen Acrylat-Anteil (75 %) besitzen sind wiederum so spröde, dass diese beim Herausnehmen aus der Silikonform brechen. Alle Härtungsergebnisse bringen negative Eigenschaften der einzelnen Komponenten mit sich; die Sprödigkeit der Acrylate und die gummiartige, weiche Eigenschaft der Silikone.



Abbildung 61: Härtingsergebnisse des Hybridsystems Acrylat mit Silikon

5.1.3 Acrylat-Polyurethan-Systeme

5.1.3.1 Ergebnisse des Hybridsystems mit Elastomer-Gießharz

In Abbildung 62 ist die Änderung des Gewichtes vom Biresin-Harz über 49 Tage hinweg zu sehen. Die Werte schwanken zwischen +3 % und +2 %. Da der Wassergehalt nicht plötzlich wieder abnehmen kann und die Einwaagen gewissen Messungenauigkeiten unterliegen, kann nicht gesagt werden, ob das PUR-Gießharz Wasser absorbiert.

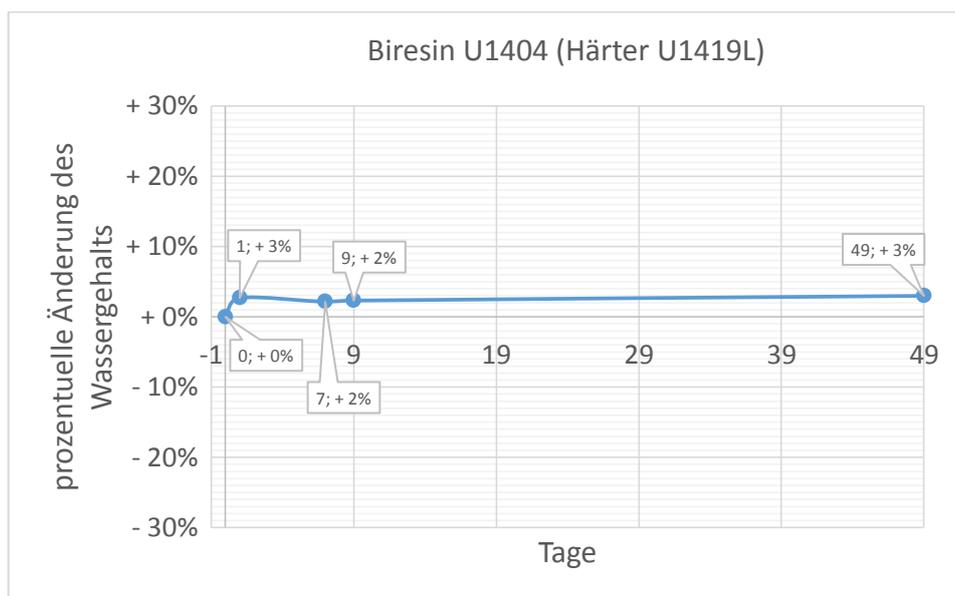


Abbildung 62: Wasseraufnahme von Biresin U1404 (Härter U1419L)

Die Kompatibilitätsprüfung (Abbildung 63, Seite 55) zeigt, dass alle getesteten Acrylate mit beiden Komponenten des Biresin-Harzes verträglich sind und keine Phasenseparation stattfindet.

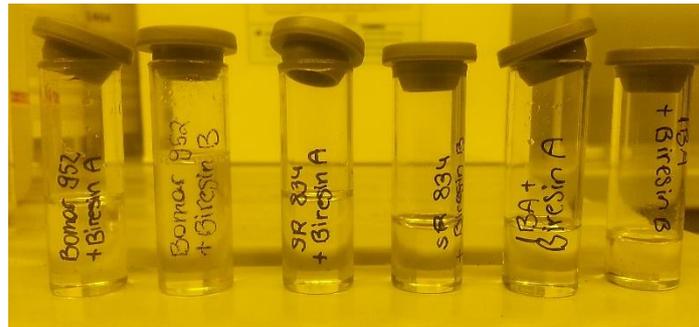


Abbildung 63: Kompatibilitätstest mit Biresin U1404 und Biresin U1419L

Von links nach rechts:

Bomar™ BR-952 mit Biresin U1404

Bomar™ BR-952 mit Biresin U1419L

SR834 mit Biresin U1404

SR834 mit Biresin U1419L

IBOMA mit Biresin U1404

IBOMA mit Biresin U1419L

Abbildung 64 zeigt den Verlauf der Speichermodul von SR834 mit unterschiedlichen Biresin-Gehalt (10 % - 75 %). Mit zunehmenden PUR-Gehalt sinkt somit die Steifigkeit der Proben. Der Abfall des Speichermoduls ist bei hohem PUR-Gehalt stärker ausgeprägt und verschiebt sich zu tieferen Temperaturen. Ob eine Aushärtung des PUR-Harzes stattfindet, kann aus dieser Grafik noch nicht gelesen werden (Zusammensetzungen der Formulierungen in Tabelle 12 auf Seite 41).

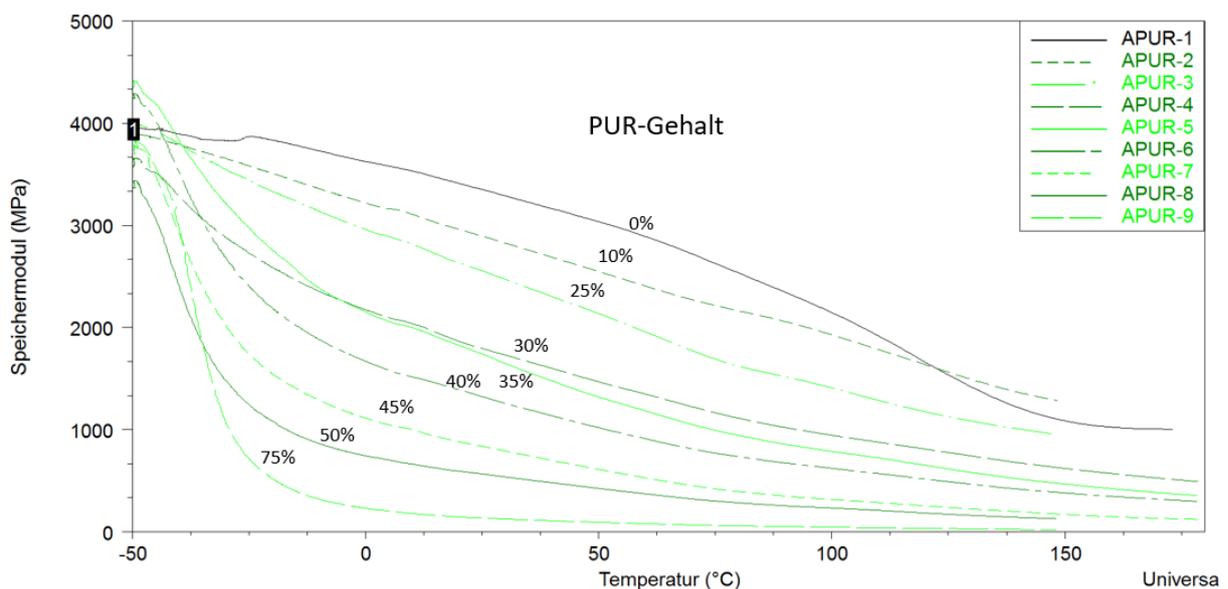


Abbildung 64: Änderung des Verlaufs der Speichermodulkurven von SR834 bei Zugabe von Biresin

In Abbildung 65 und Abbildung 66 auf Seite 56 liegen die Speichermodulkurven der Formulierungen ohne Härter (APUR-3-A bzw. APUR-8-A) links von jenen, bei denen der Härter enthalten ist (APUR-3 bzw. APUR-8). In Abbildung 67 (Seite 57) liegt jedoch die Speichermodulkurve ohne Härter (APUR-2-A) rechts von jener mit Härter (APUR-2). Das bedeutet, dass bei den PUR-Konzentrationen 50 % und 25 %

das Harz in der Matrix aushärten kann. 10 % PUR-Anteil sind jedoch zu gering, dass die Moleküle des Harzes mit jenen des Härterers in Berührung kommen und reagieren können.

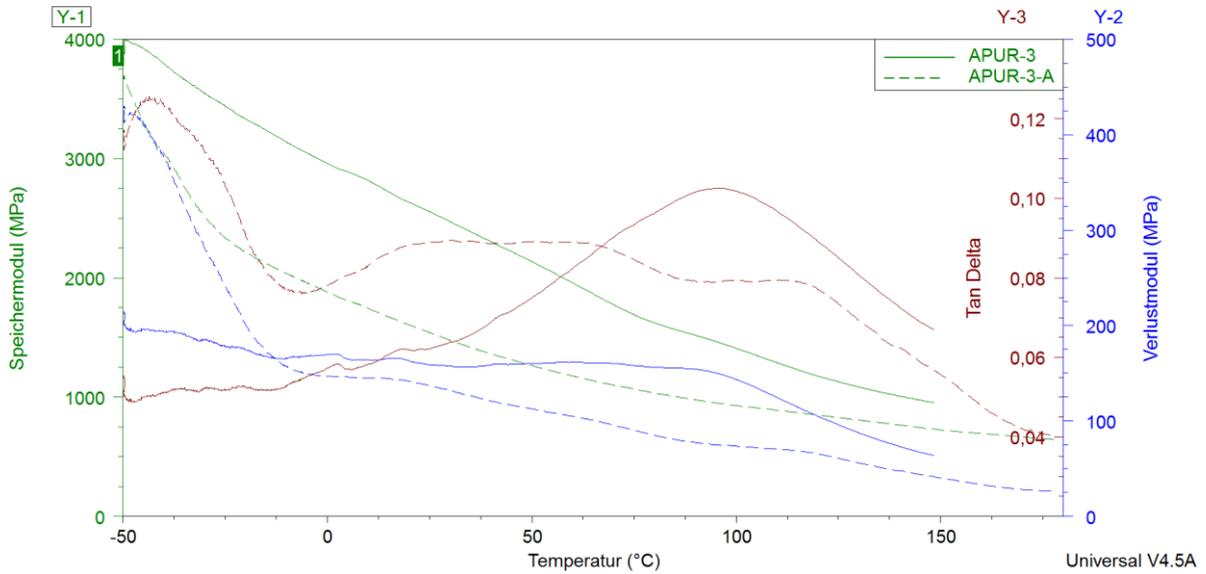


Abbildung 65: DMA-Kurven von APUR-3 und APUR-3-A

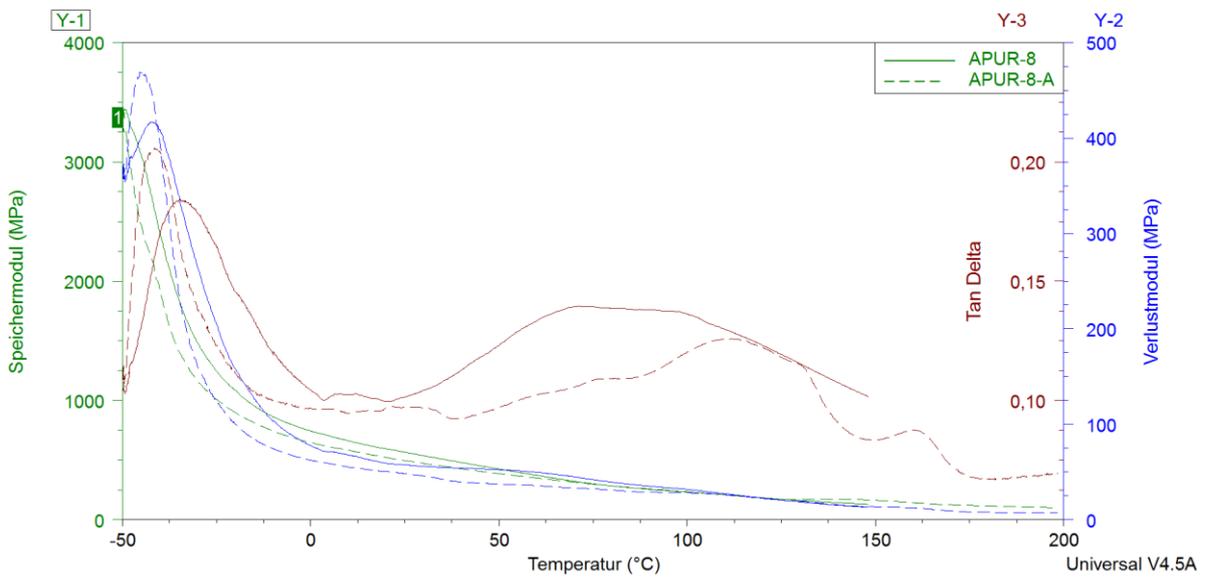


Abbildung 66: DMA-Kurven von APUR-8 und APUR-8-A

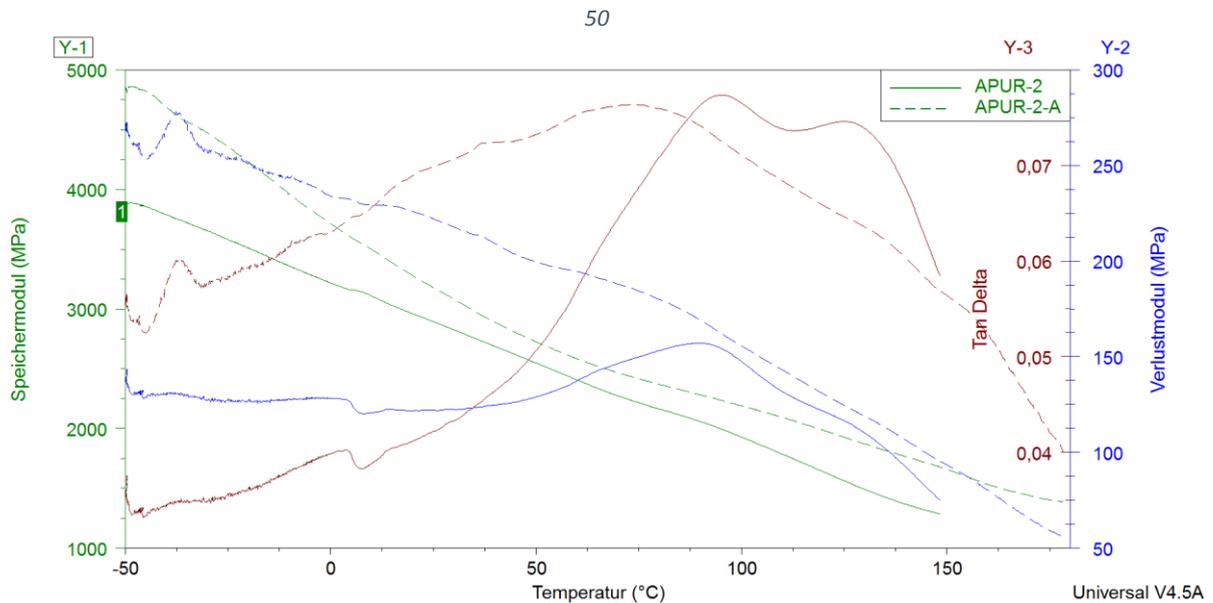


Abbildung 67: DMA-Kurven von APUR-2 und APUR-2-A

Da die Schlagzähigkeitswerte der Proben APUR-1 bis APUR-8 sehr stark streuen (Abbildung 68), kann keine konkrete Aussage über eine Zunahme der Schlagzähigkeit bei steigenden PUR-Gehalts gemacht werden.

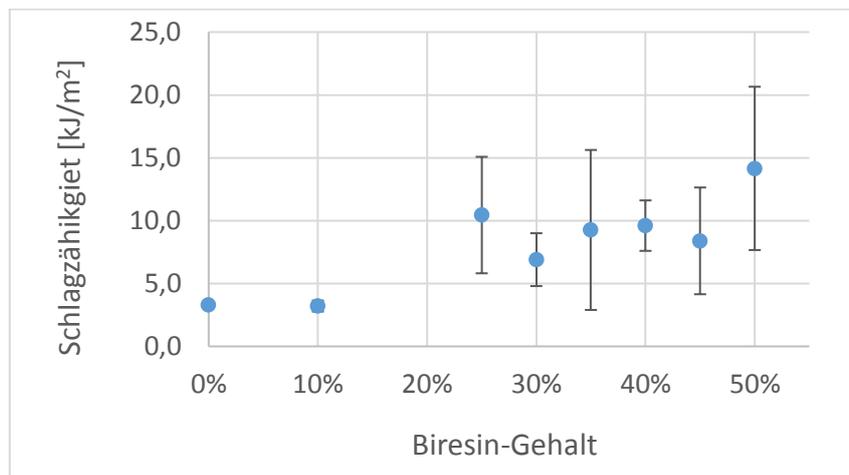


Abbildung 68: Änderung der Schlagzähigkeit bei Erhöhung des Biresin-Gehalts in SR834

Die Glasübergangstemperatur nach $\tan\delta$ von Bomar™ XR-741MS beträgt 126,2 °C. In der 1/1-Mischung mit IBOMA (APUR-10) ist der $\tan\delta$ -Tg 143,94 °C somit lediglich um 18 °C höher. In der 4/6-Mischung (APUR-15) hat sich der $\tan\delta$ -Tg nur um 6 °C nach oben hin verschoben. Mit Zusatz von IBOMA bleibt somit der Tg konstant, die Speichermodulkurven verlaufen flacher (siehe Abbildung 69, Seite 58). Die Kurven APUR-14 und APUR-16 zeigen den Verlauf des Speichermoduls, bei Zugabe des PUR-Gießharzes. Das Material ist weniger spröde, die Speichermodul-Kurven fallen schon bei sehr niedrigen Temperaturen steil ab. Bei Raumtemperatur beträgt der Unterschied im Speichermodul 2000 MPa (Zusammensetzungen der Formulierungen in Tabelle 13 auf Seite 41).

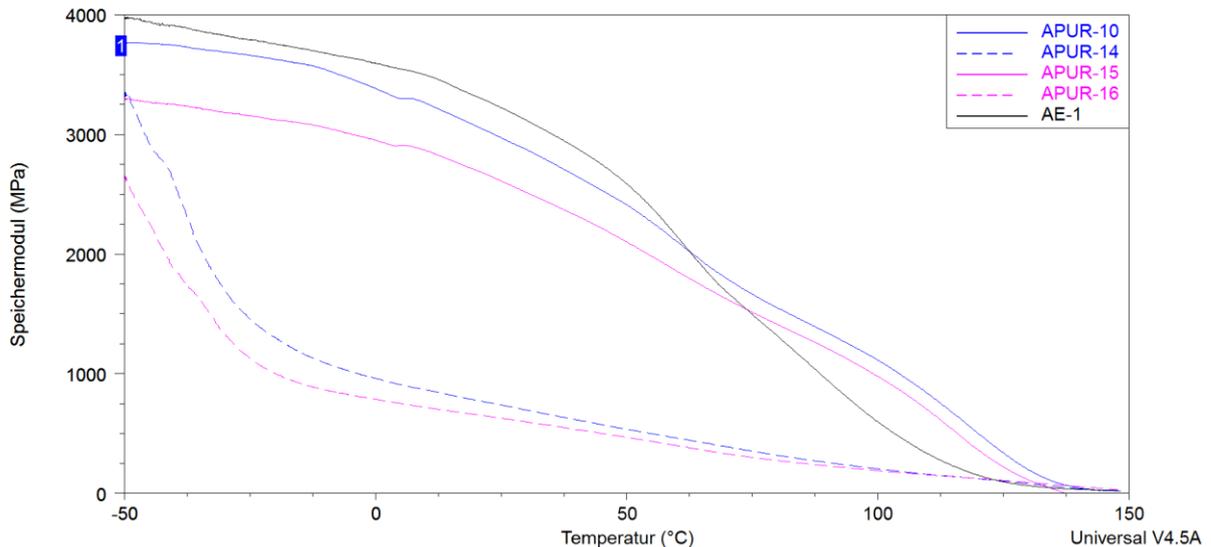


Abbildung 69: Einfluss von IBOMA

In Abbildung 70 sind FTIR-Kurven der Probe APUR-14 zwei Stunden (rote), 24 Stunden (blau) und 48 Stunden (schwarz) nach Belichtung in der UV-Kammer ersichtlich. Bereits nach 2 Stunden nimmt die Fläche des charakteristischen Peaks für Isocyanatgruppen bei $2274,5 \text{ cm}^{-1}$ stark ab. Beim schwarzen Kurvenverlauf ist kein Peak mehr zu erkennen, was darauf hindeutet, dass eine vollständige Aushärtung des PUR-Harzes nach 48 Stunden erfolgt ist.

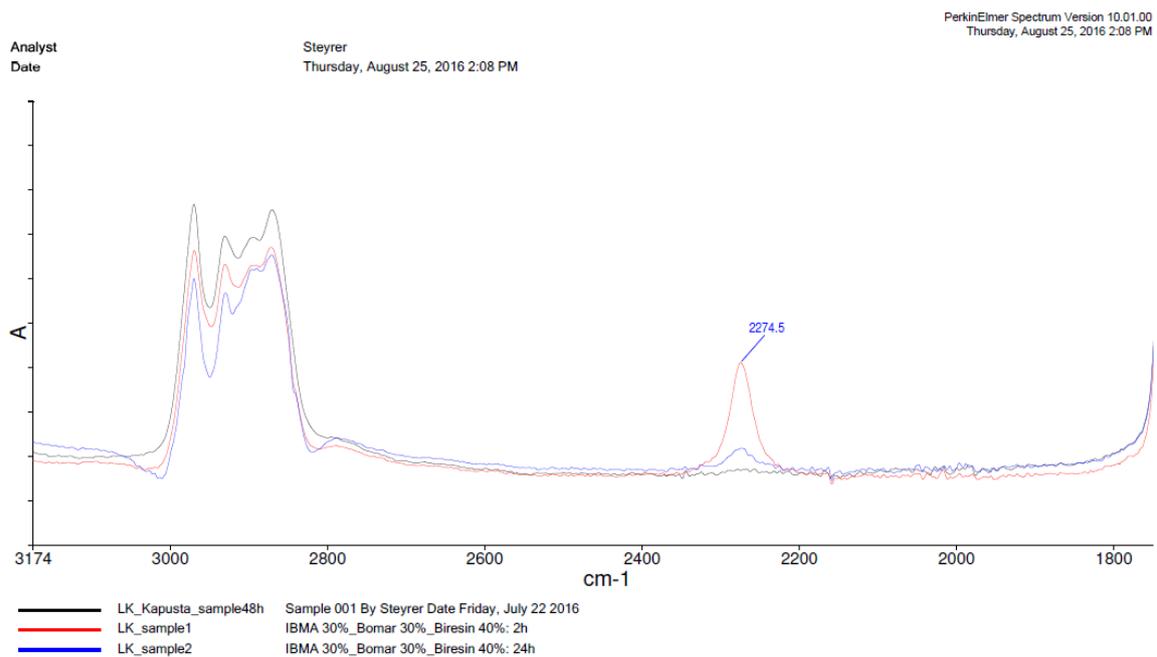


Abbildung 70: Biresin-Aushärtung anhand der Formulierung 30 % IBOMA, 30 % Bomar™ XR-741MS und 40 % Biresin

Abbildung 71 auf Seite 59 zeigt, wie sich die Speichermodulkurven durch Erhöhung des PUR-Gehalts verändern (Zusammensetzungen der Formulierungen in Tabelle 14 auf Seite 42). Die schwarze Linie (APUR-10) stellt die Kurve der reinen IBOMA/Bomar™ XR-741MS-Matrix im Verhältnis 1/1 dar. Bei der

grauen Linie (APUR-11) wurde bereits nachgewiesen, dass der PUR-Gehalt für eine Aushärtung des Harzes zu gering ist. Hier liegen daher die beiden Komponenten des Gießharzes als Weichmacher vor. Die Veränderung der Kurvenverläufe gleicht jener mit SR834 als Matrix (vgl. Abbildung 64, Seite 55).

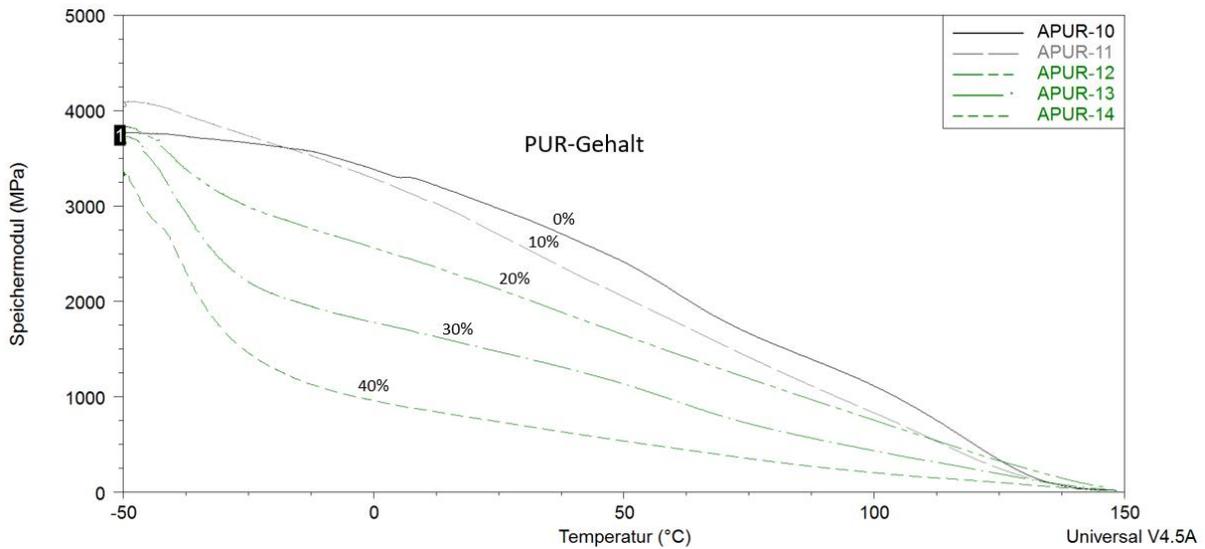


Abbildung 71: Änderung der Speichermodul-Kurven bei Erhöhung des PUR-Gehalts in IBOMA/Bomar™ XR-741MS (1/1)

Die blauen Datenpunkte in Abbildung 72 zeigen die Schlagzähigkeitswerte der Matrix IBOMA 1/1 Bomar™ XR-741MS und die dazugehörigen schwarzen senkrechten Linien die jeweils zum Datenpunkt dazugehörige Standardabweichung bei unterschiedlichem Biresin-Gehalt. Bei Zugabe des PUR-Anteils steigt die Schlagzähigkeit. Die positive Eigenschaft einer guten Schlagzähigkeit des PUR-Gießharzes ist somit auch in der Formulierung mit dem Methacrylat sichtbar. Die grünen Datenpunkte mit der jeweils zugehörigen Standardabweichung, als gelbe senkrechte Linien dargestellt, beinhalten ein anderes Verhältnis der Methacrylate in der Matrix. Das Verhältnis wurde hier 6/4 = IBOMA/Bomar™ XR-741MS gewählt. Bei einem höheren Anteil an IBOMA in der Matrix erhöht sich bei gleichbleibendem PUR-Anteil die Schlagzähigkeit um das ca. Zwei- bis Vierfache.

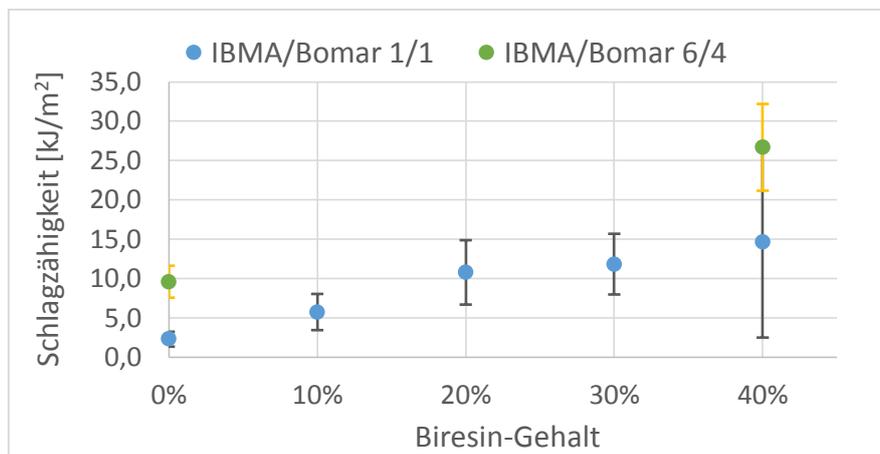


Abbildung 72: Änderung der Schlagzähigkeit bei Erhöhung des Biresin-Gehalts in Bomar™ XR-741MS 1/1 IBOMA

Aus Abbildung 73 ist ersichtlich, dass der Mittelwert der Schlagzähigkeit von Bomar™ XR-741MS über der 1/1-Mischung mit IBOMA liegt. Da sich aber die Standardabweichungen aller Datenpunkte überlagern, kann aus diesen Messwerten keine eindeutige Aussage gemacht werden, ob der IBOMA-Gehalt automatisch eine Erhöhung der Schlagzähigkeit impliziert.

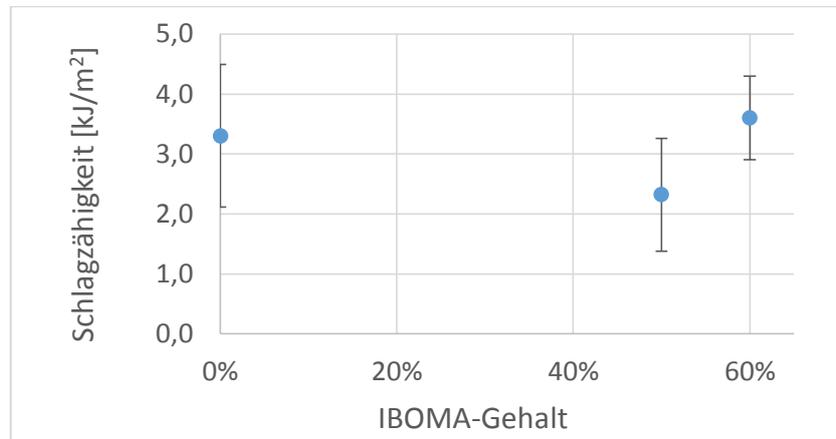


Abbildung 73: Änderung der Schlagzähigkeit bei Erhöhung des IBOMA-Gehalts in Bomar™ XR-741MS (kein PUR enthalten)

Abbildung 74 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven der PUR-Proben mit Bomar™ XR-741MS/IBOMA als 1/1-Matrix. Mit zunehmenden Biresin-Gehalt nimmt die Dehnung der Proben zu, die Spannung nimmt ab. Die Kurvenverläufe zeigen, dass es sich bei APUR-10 bis APUR-13 um sprödes Material handelt.

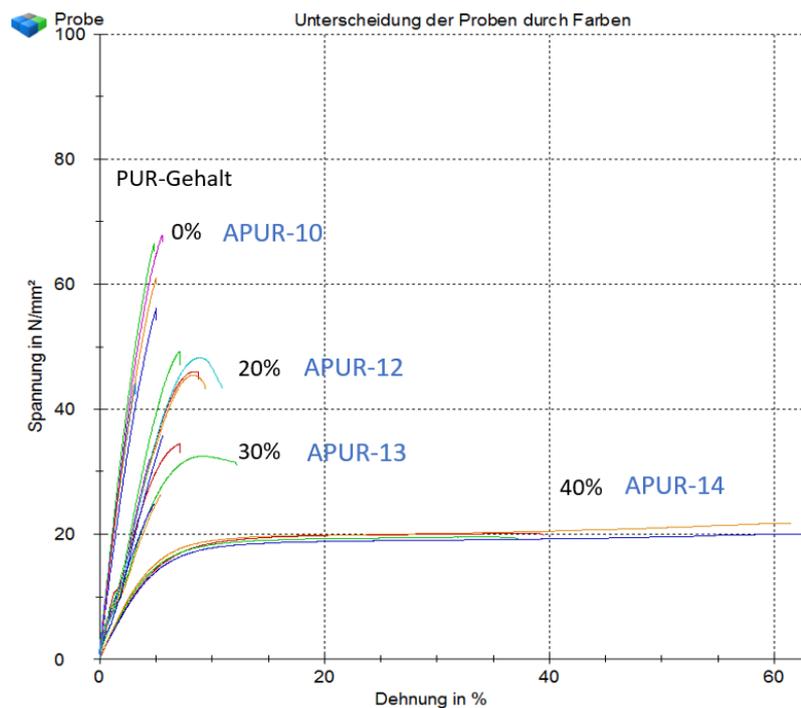


Abbildung 74: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Matrix Bomar™ XR-741MS/IBOMA im Verhältnis 1:1 bei unterschiedlichem PUR-Gehalt

In den nachstehenden Säulendiagrammen sind die Bruchspannungen (Zugfestigkeit) und -dehnungen abgebildet. Abbildung 75 unterscheidet sich von **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** im Mischungsverhältnis der Matrix bei unterschiedlichen PUR-Konzentrationen.

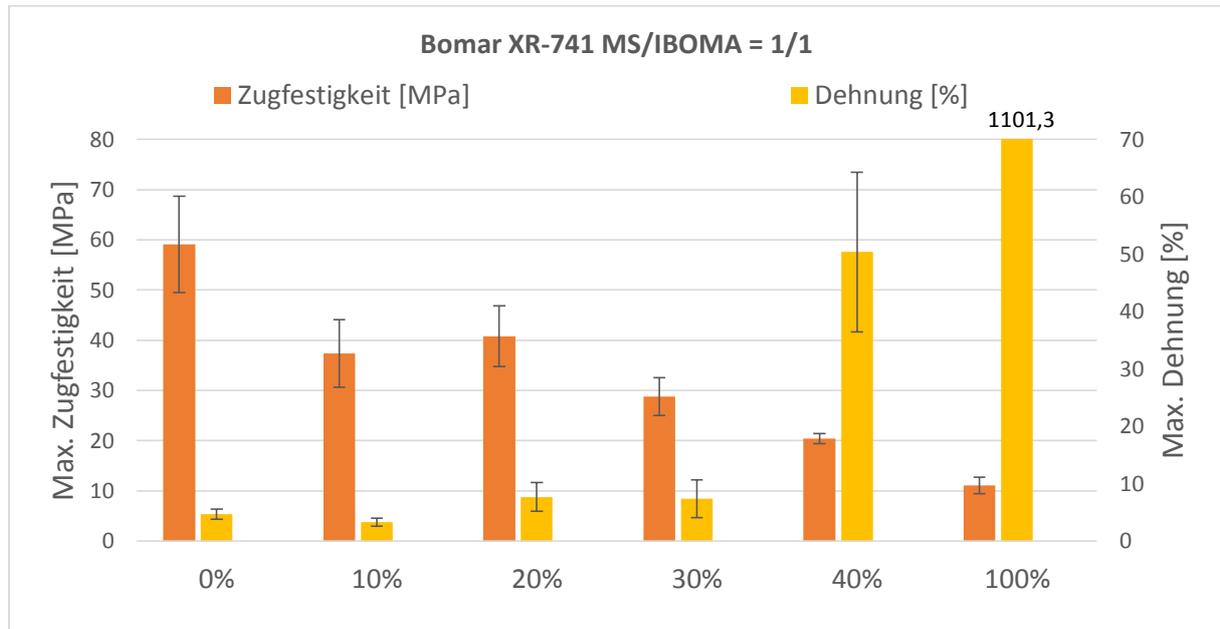


Abbildung 75: Zugfestigkeit und Dehnung unterschiedlichen Biresin-Gehalts (Matrix Bomar™ XR-741MS/IBOMA = 1/1)

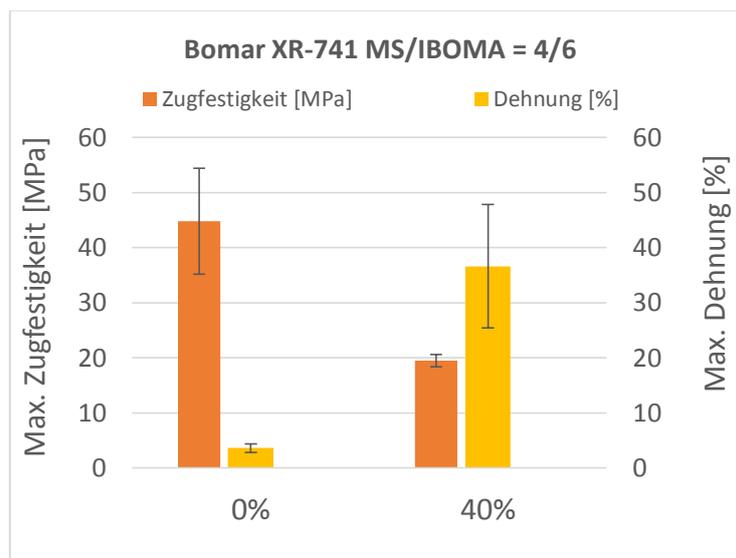


Abbildung 76: Zugfestigkeit und Dehnung unterschiedlichen Biresin-Gehalts (Matrix Bomar™ XR-741MS/IBOMA = 4/6)

Aus den Messergebnissen der Proben wird geschlossen, dass die Schlagzähigkeit aufgrund höherer Festigkeit (Steifigkeit) steigt, jedoch nicht aufgrund der besseren Zähigkeit. Die Proben mit der getesteten Bomar™ XR-741MS/IBOMA-Matrix sind spröde, jedoch kann der IBOMA-Gehalt nicht weiter gesenkt werden, da die Mischungen ansonst mit dem PUR-Gießharz eine zu hohe Viskosität besitzen und nicht mehr vergossen werden können.

Die RM3-Kurve (APUR-18 in Abbildung 77) verläuft im Gegensatz zur vorherigen Matrix (APUR-10 in Abbildung 77) bei höheren Temperaturen. RM3 ist, vor allem bei Temperaturen um 0 °C und darunter, steifer. Mit Zugabe von PUR-Harz (32,5 %) fällt das Speichermodul schnell ab und ein Unterschied im Kurvenverlauf der verschiedenen Matrizen ist kaum mehr zu sehen (Abbildung 78). Die Zusammensetzungen der Formulierungen mit RM3 sind Tabelle 15 auf Seite 42 zu entnehmen.

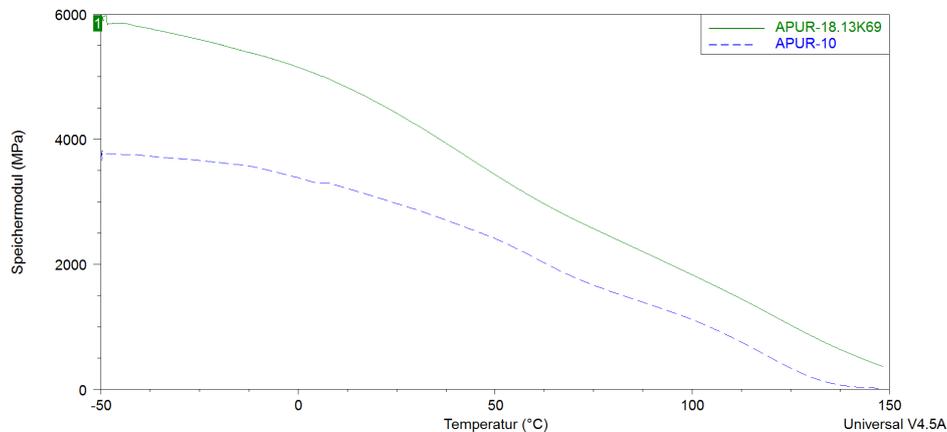


Abbildung 77: Vergleich der Matrix RM3 mit Bomar™ XR-741MS/IBOMA=1/1

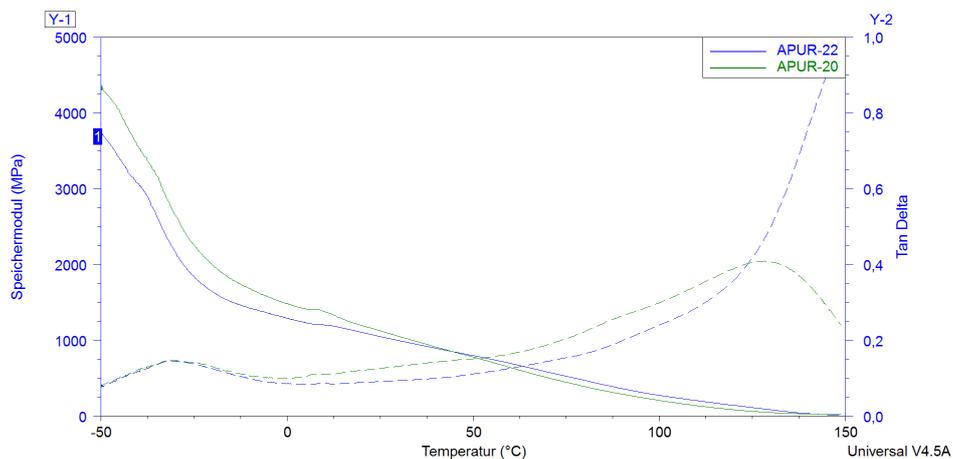


Abbildung 78: Vergleich der Matrix RM3 mit Bomar™ XR-741MS/IBOMA=1/1 bei einem Biresin-Gehalt von 32,5 %

In Abbildung 79 auf Seite 63 sind die Ergebnisse des Kerbschlagbiegeversuchs dargestellt. Obwohl eine große Streuung der Werte gegeben ist, sind aus der Datenreihe der blauen Punkte (Bomar™ XR-741MS/IBOMA = 1/1) zu sehen, dass eine Tendenz zu höheren Schlagzählwerten bei höherem PUR-Gehalt gegeben ist. Der reproduzierte Mittelwert APUR-14-2 liegt innerhalb der Streuung von APUR-14, jedoch ist die Standardabweichung der Werte sehr groß. Eine Verbesserung durch Ändern der Matrix (RM3) konnte nicht erreicht werden. Die Zusammensetzung der Formulierungen von APUR-14-2 und APUR-22 sind in Tabelle 16 auf Seite 43 aufgelistet.

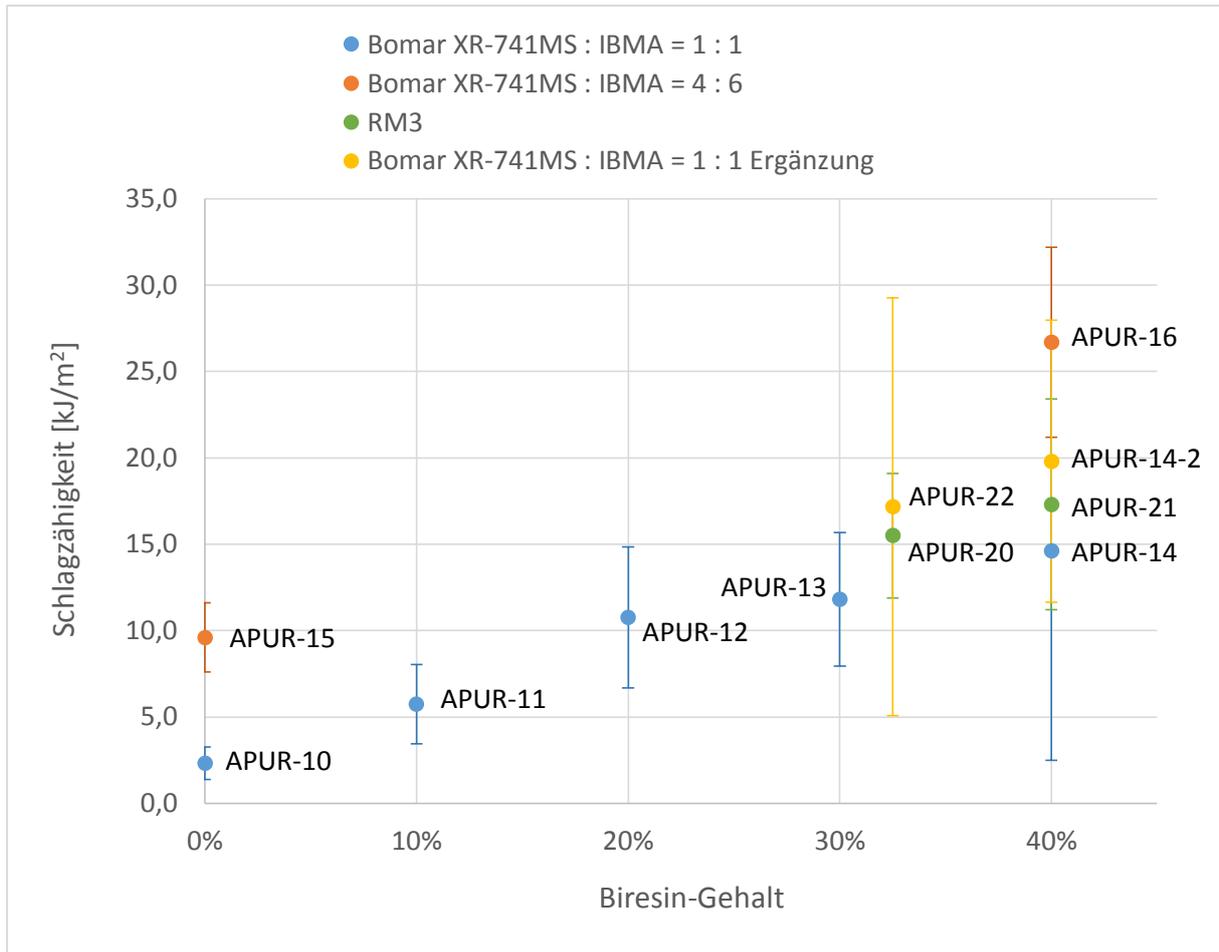


Abbildung 79: Schlagzähigkeitswerte von Biresin mit unterschiedlicher Matrix

Abbildung 80 ist ein Auszug aus der vorigen Grafik und dient der besseren Veranschaulichung der Standardabweichungen für die Zusammensetzungen mit 40 % Biresin.

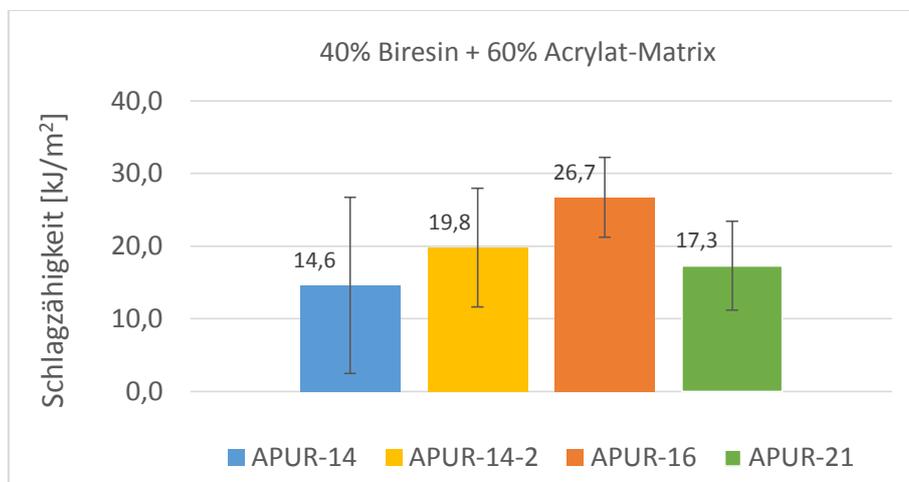


Abbildung 80: Schlagzähigkeitswerte von den Formulierungen mit 40 % Biresin und 60 % Matrix

Abbildung 81 (Seite 64) vergleicht die Matrix. Links werden die Kurven des Materials, welches RM3 beinhaltet, bei einer PUR-Konzentration von 32,5 % und 40 % dargestellt, rechts die Kurven der

Zugstäbchen mit Bomar™ XR-741MS/IBOMA (1/1). Werden die Proben APUR-20 mit APUR-22 und APUR-21 mit APUR-14 verglichen, sinkt in beiden Fällen die Elastizität.

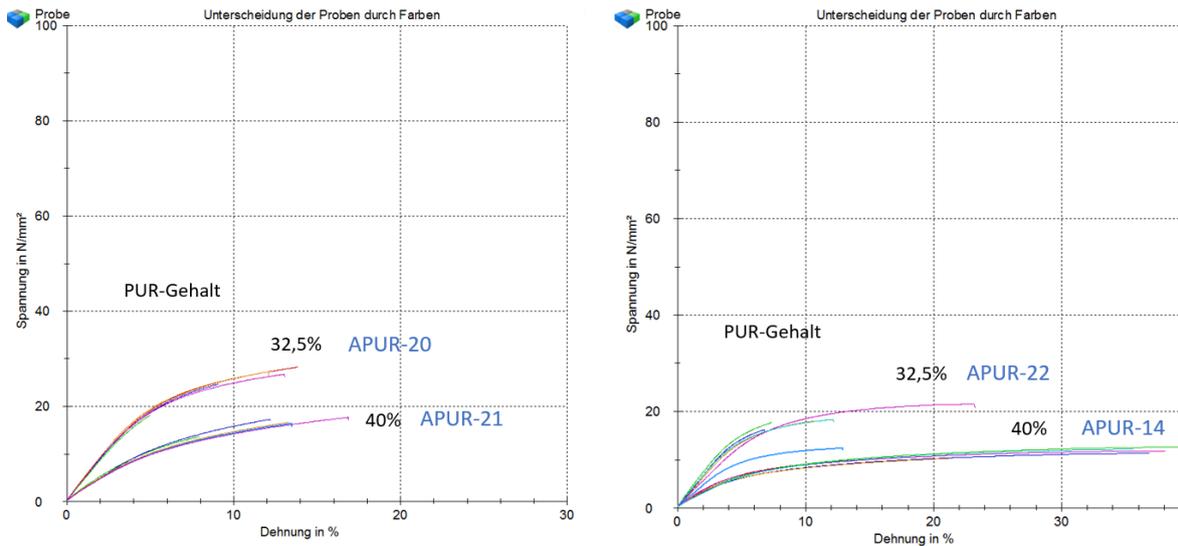


Abbildung 81: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Matrix RM3 (links) und IBOMA 1/1 Bomar™ XR-741MS (rechts) bei unterschiedlichem PUR-Gehalt

Zusammenfassend wurde beobachtet, dass eine Erhöhung des PUR-Harzes eine steigende Tendenz der Schlagzähigkeit mit sich bringt (Abbildung 79). Der Übergang vom spröden Material zu einem mit elastomeren Eigenschaften geschieht sehr schnell und findet im PUR-Konzentrationsbereich von 30 % bis 40 % statt (Abbildung 74, Seite 60).

Im Hybridsystem sind die gewollten Eigenschaften der geringeren Sprödigkeit (im Vergleich zu jener der Reinkomponente Acrylat) und der höheren Festigkeit (im Vergleich zu jener des PUR-Harzes) nachgewiesen worden.

5.1.3.2 Ergebnisse des Hybridsystems mit Vakuumgießharz

In Abbildung 82 auf Seite 65 ist der Kurvenverlauf der prozentuellen Änderung des Gewichts über 22 Tage zu sehen. Allerdings ist eine steigende Tendenz zu erkennen, was bedeutet, dass die Wasseraufnahme der Probe 2 % (bezogen auf das Eigengewicht des Probestäbchens) beträgt. Beim gemessenen Wert des 21. Tages mit 3 % ist die Aussagekraft nicht gegeben, wie bei den Messungen der übrigen Tage, da die Standardabweichung der Messwerte im Vergleich sehr hoch ist.

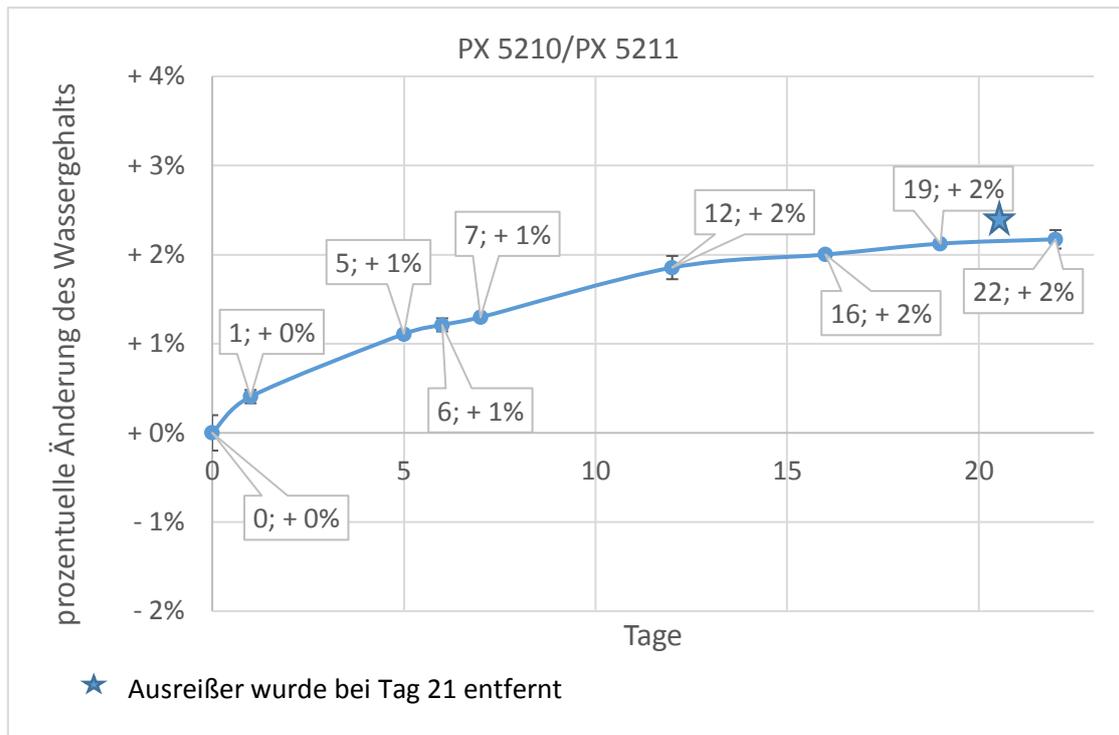


Abbildung 82: Wasseraufnahme von PX 5210 mit Härter PX 5211

In Abbildung 83 auf Seite 66 sind die Bruchspannungen und zugehörigen Standardabweichungen sowie die Glasübergangstemperatur der Matrix Bomar™ XR-741MS/IBOMA (1/1) über den PUR-Gehalt dargestellt (Zusammensetzungen der Formulierungen in Tabelle 17 auf Seite 43). Die maximale Zugfestigkeit wurde bei 40 % PUR-Anteil erreicht und beträgt 64,8 N/mm². Beim Zugversuch nehmen die Bruchspannung und -dehnung mit Zugabe des PUR-Harzes bis 40 % zu, danach sinken sie. Das reine PUR-Gießharz weist laut technischen Datenblatt eine Zugfestigkeit von 65 N/mm² und die Matrix eine Zugfestigkeit von 57,7 N/mm² (siehe APUR-10 in Abbildung 74, Seite 60) auf. Die Zugfestigkeitswerte der gemessenen Proben zwischen 50 % und 70 % PUR-Anteil liegen unterhalb jenen der reinen Komponenten. Für den Grund dieser Beobachtung müssten weitere Untersuchungen unternommen werden.

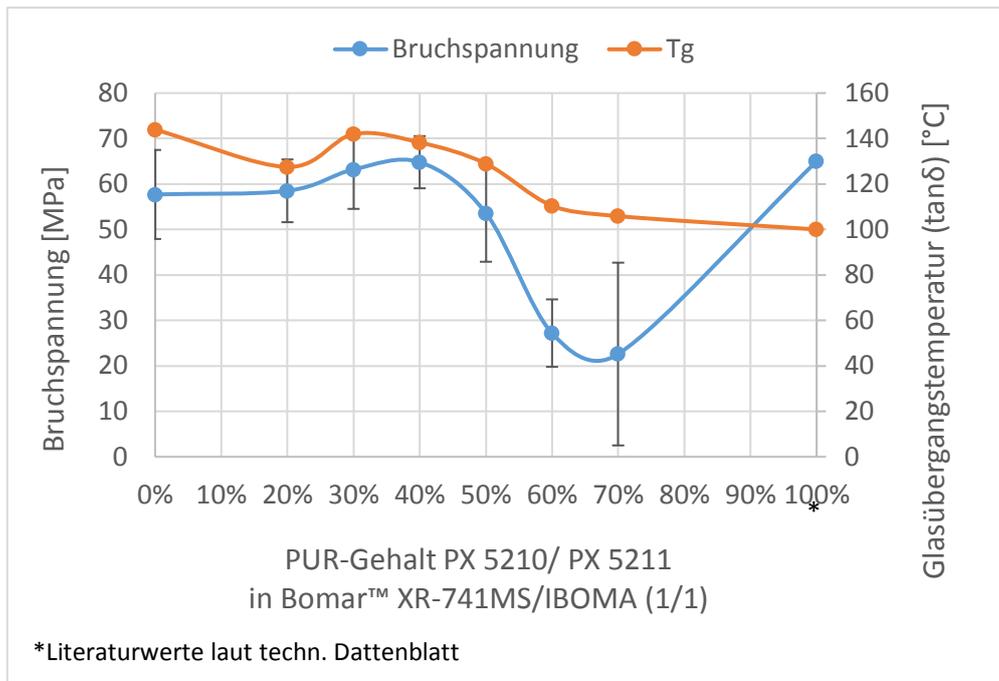


Abbildung 83: Glasübergangstemperatur- und Bruchspannungsverlauf in Abhängigkeit der PUR-Konzentration von PX 5210/PX 5211 in Bomar™ XR-741MS/IBOMA (1/1)

Die Ergebnisse der mechanischen Prüfverfahren zeigen somit, dass die Proben sehr spröde sind. Das reine PUR-Vakuumgießharz besitzt eine hohe Zugfestigkeit und einen hohen Tg, aber eine geringe Elastizität.

In Abbildung 84 (Seite 67) sind DMA-Kurven der Zusammensetzung des Vakuumgießharzes mit PEGDA im Verhältnis 70/30 bei unterschiedlicher Initiatorkonzentration zu sehen. In Abbildung 85 (Seite 67) sind die Kurven für das Mischungsverhältnis 60/40 (PUR/PEGDA) angegeben (Zusammensetzungen der Formulierungen mit PEGDA in Tabelle 18 auf Seite 44).

Die Kurven des $\tan\delta$ zeigen zwei Peaks, wobei der kleinere bei niedrigeren Temperaturen der Erweichung von PEGDA entspricht. Mit steigendem Initiatorkonzentration, steigt auch die Glasübergangstemperatur. Eine höhere Initiatorkonzentration bedeutet somit eine Erhöhung der Sprödigkeit.

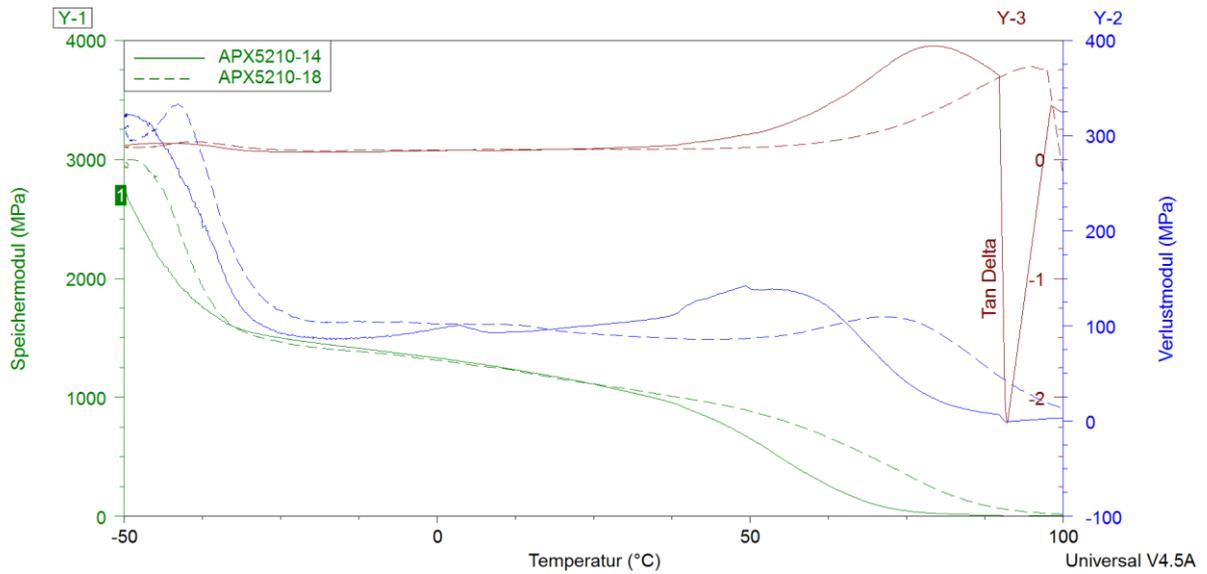


Abbildung 84: Einfluss der Initiatorkonzentration (70 % PX 5210/PX 5211 mit 30 % PEGDA)

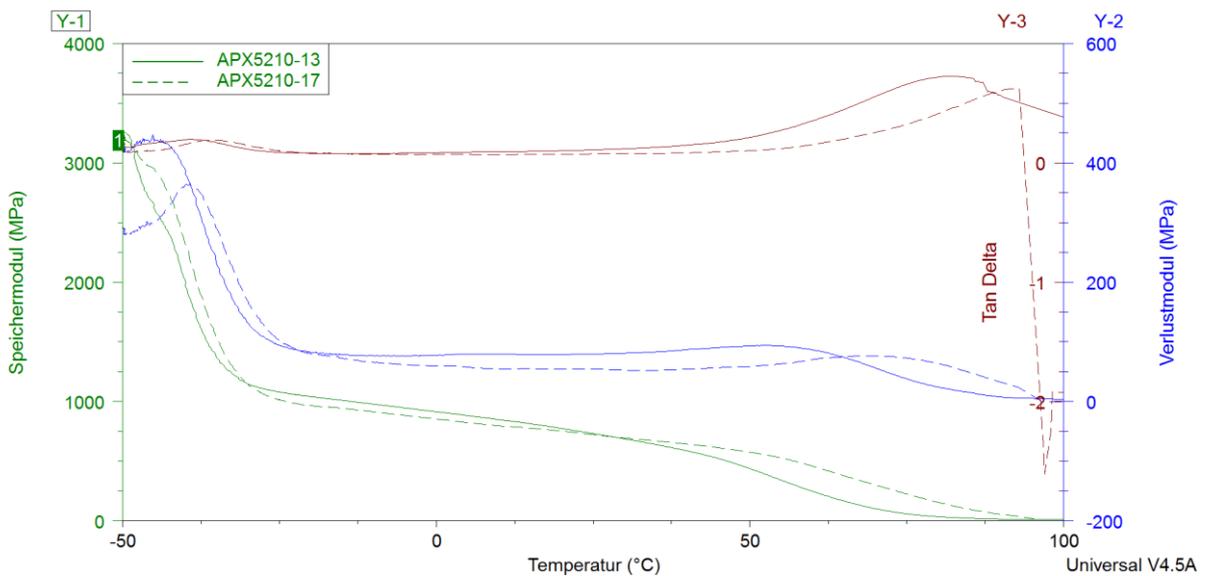


Abbildung 85: Einfluss der Initiatorkonzentration (60 % PX 5210/PX 5211 mit 40 % PEGDA)

Die Charpy-Schlagzähwerte (Abbildung 86, Seite 68) zeigen ein Ansteigen der Schlagzähigkeit bei Erhöhung der PUR-Konzentration. Bei 60 % PUR-Gehalt ist diese bei höherer Initiatorkonzentration besser. Da jedoch die Werte bei 70 % PUR-Gehalt gleich sind und stark um den Mittelwert streuen, müssten die Messungen wiederholt werden, um eine Aussage über den Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Schlagzähigkeit machen zu können.

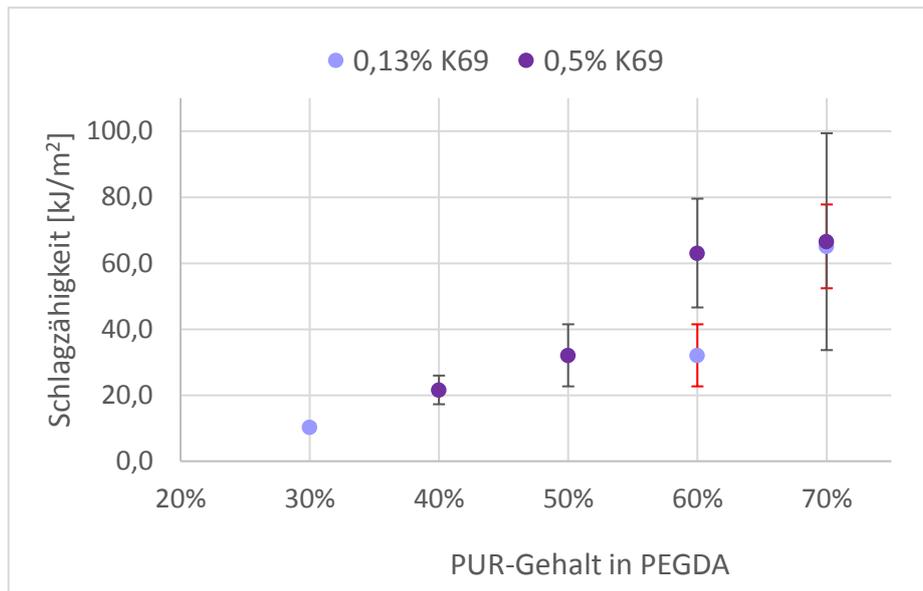


Abbildung 86: Schlagzähigkeit von PEGDA bei unterschiedlicher Konzentration von PX 5210/PX 5211

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abbildung 87 zeigen, dass bei 60 % und 70 % PUR-Gehalt das Material nicht mehr vollkommen spröde ist, sondern in einen duktilen Zustand übergeht. Mit dem Tausch der Matrix von IBOMA/Bomar™ XR-741MS gegen PEGDA konnten bessere mechanische Eigenschaften erzielt werden (vergleiche dazu Abbildung 87 mit Abbildung 88).

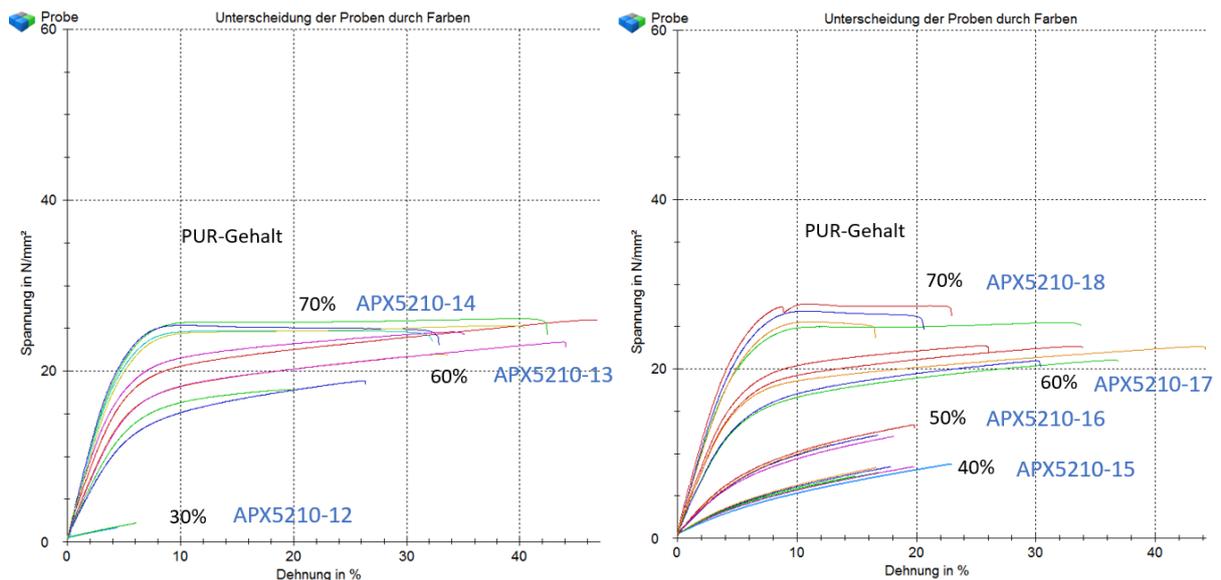


Abbildung 87: Spannungs-Dehnungsdiagramm von PEGDA unterschiedlicher PUR-Konzentrationen (links: 0,13% K69; rechts: 0,5% K69)

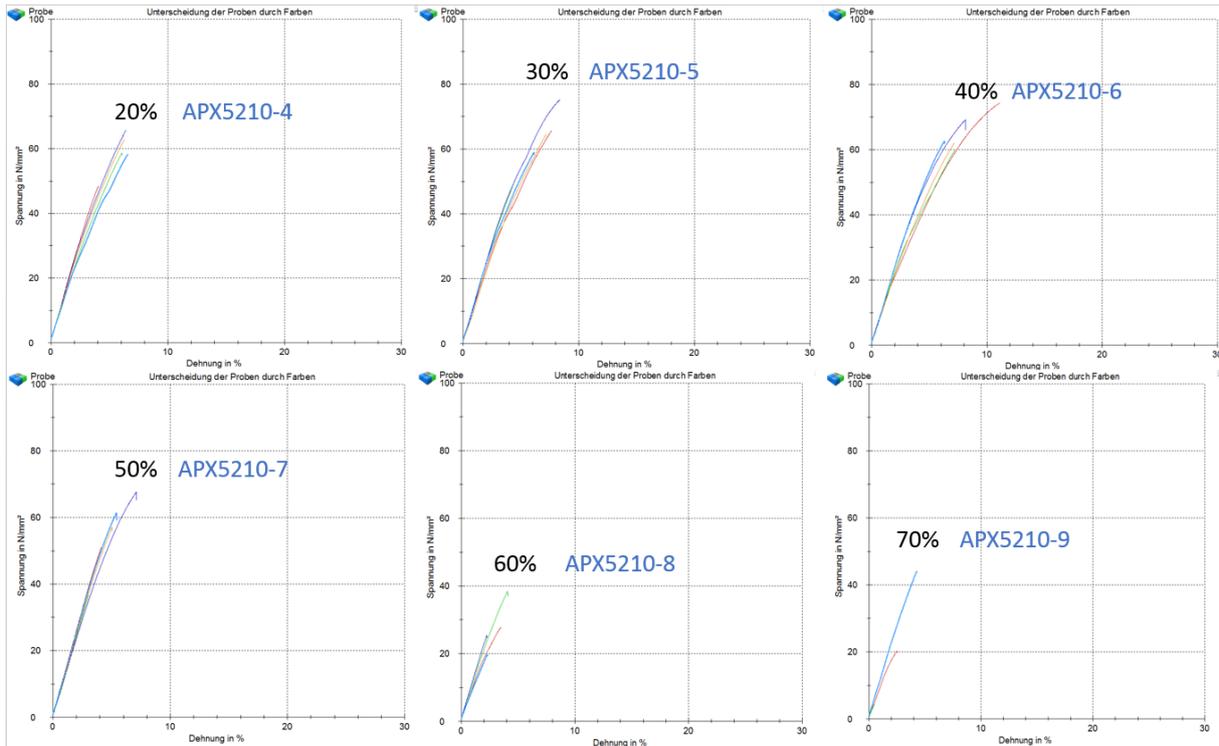


Abbildung 88: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von IBOMA 1/1 Bomar™ XR-741MS bei Erhöhung des Gehalts an PX 5210/PX 5211

In Abbildung 89 und Abbildung 90 (Seite 70) ist ersichtlich, dass es bei den reproduzierten Proben APX5210-13-R und APX5210-14-R eine Verschiebung des $\tan\delta$ -Peaks zu höheren Temperaturen gibt (Zusammensetzungen der Formulierungen in Tabelle 19 auf Seite 44). Die reproduzierten Proben sind somit spröder, als die vor sechs Monaten angemischten und getesteten Proben.

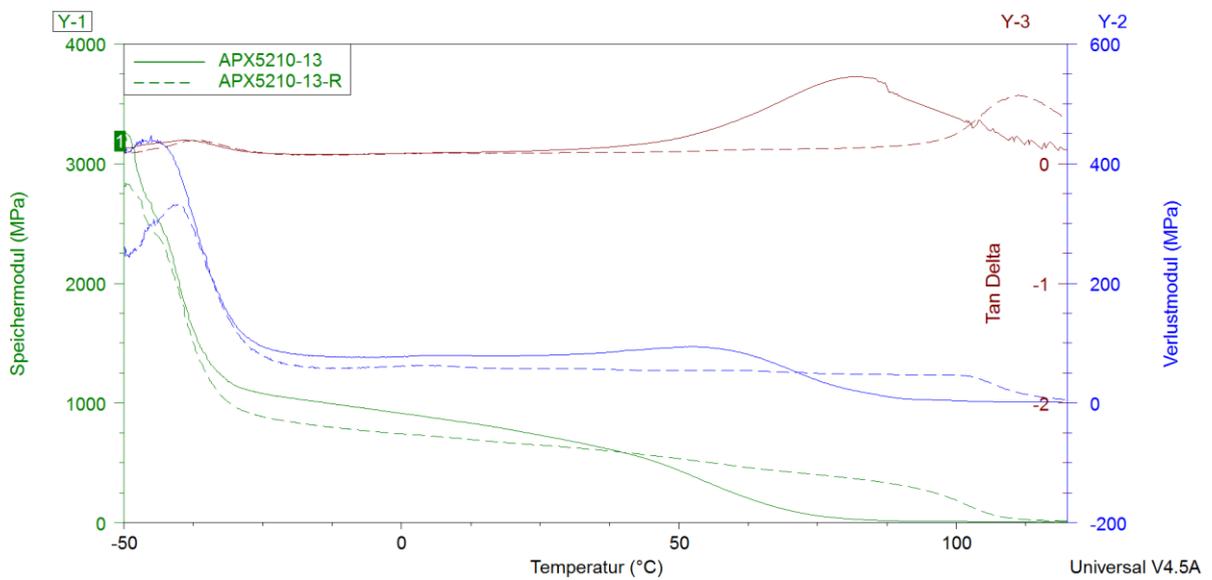


Abbildung 89: Vergleich der Reproduzierbarkeit von 60 % PX 5210/PX 5211 in 40 %PEGDA über DMA-Kurven

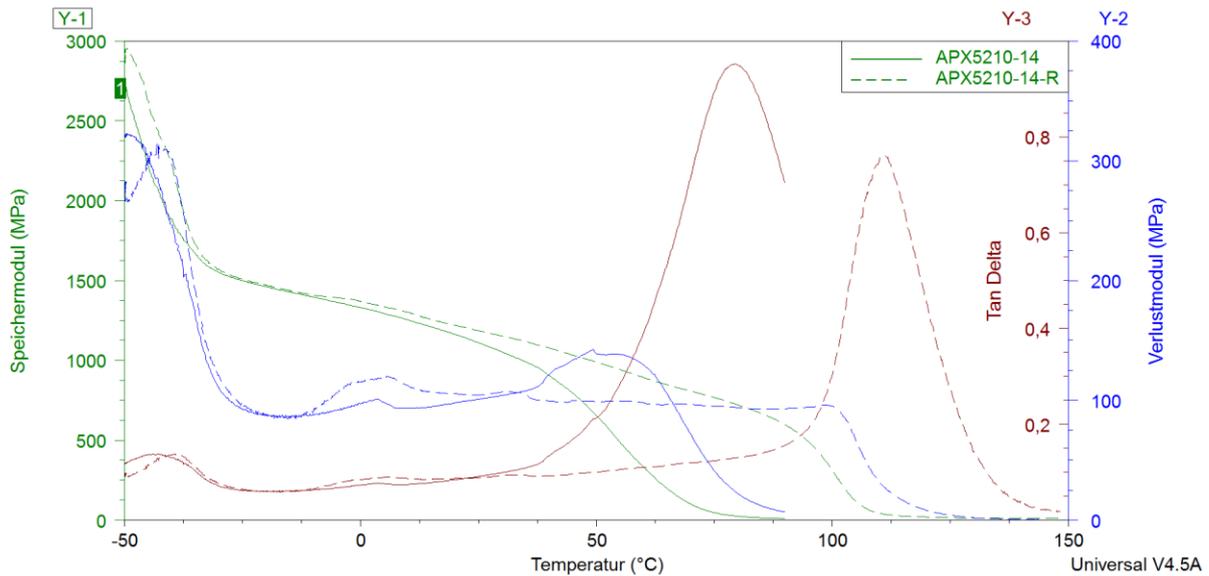


Abbildung 90: Vergleich der Reproduzierbarkeit von 70 % PX 5210/PX 5211 in 30 %PEGDA über DMA-Kurven

In Abbildung 91 sind die Schlagzähergebnisse der Formulierungen bei 60 % und 70 % PUR-Gehalt abgebildet. Bei den blauen bzw. grauen Balken handelt es sich bei den Formulierungen unterschiedlicher Initiatorkonzentration. Die Balken in orange stellen die reproduzierten Ergebnisse nach sechs Monaten (mit 0,13 % K69) dar. Die Mittelwerte der Schlagzähigkeit der Formulierungen mit 70 % PUR-Gehalt sind annähernd die Gleichen. Bei 60 % PUR-Gehalt fällt der Mittelwert der Schlagzähigkeit, der im Sommer hergestellten Probe und mit 0,13 % Initiatorkonzentration, um etwa 30 kJ/m² geringer aus. Der ANOVA Test und der Tukey HSD-Test (als Post-Hoc mit Bonferono-Korrektur mit einem Konfidenzintervall von 95%) ergibt keinen signifikanten Unterschied dieser und der Referenzprobe.

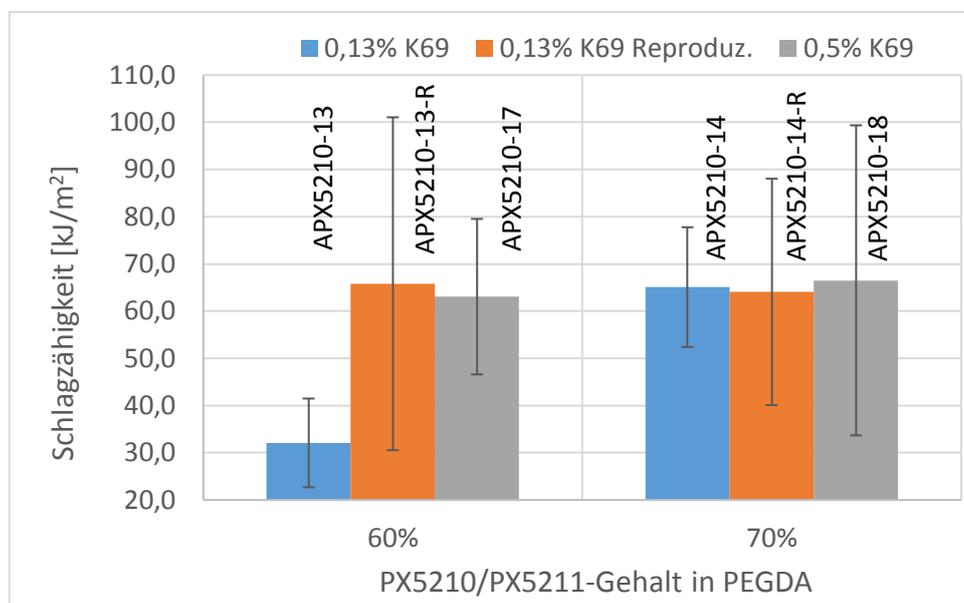


Abbildung 91: Schlagzähigkeit der reproduzierten Formulierungen von PX 5210/PX 5211 mit PEGDA

Die Zugversuchskurven von APX5210-13 weichen im Verlauf kaum, gegenüber jenen von APX-5220-13-R, ab (Abbildung 92). Lediglich die Steigung der Kurven ist bei APX5210-13-R größer.

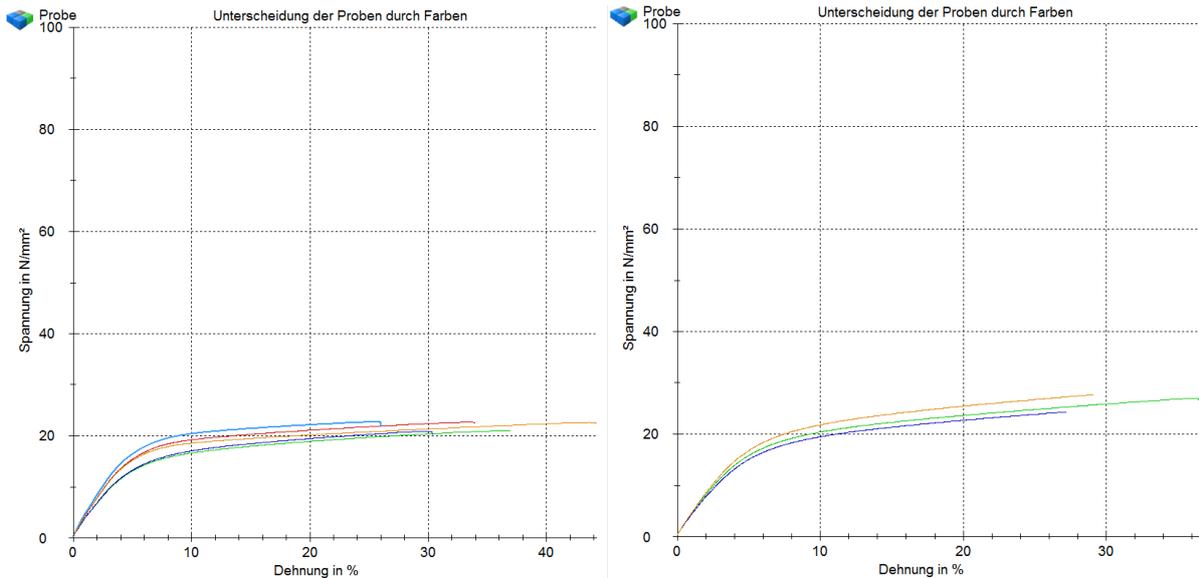


Abbildung 92: Vergleich der Reproduzierbarkeit anhand Spannungs-Dehnungs-Diagramm von APX5210-13 (links) und APX5210-13-R (rechts)

Die Kurven von APX5210-14-R verlaufen bei höheren Spannungswerten, als jene von APX5210-14 (Abbildung 93). Die Mittelwerte der Bruchdehnungen sind gleichgeblieben.

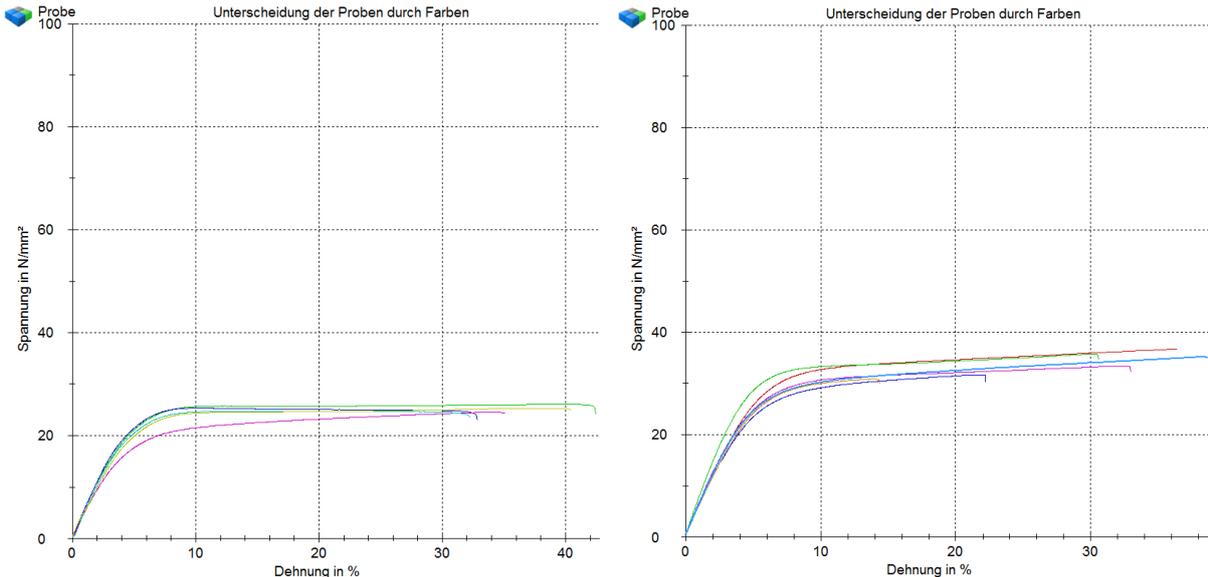


Abbildung 93: Vergleich der Reproduzierbarkeit anhand Spannungs-Dehnungs-Diagramm von APX5210-14 (links) und APX5210-14-R (rechts)

Grund für die Abweichungen der reproduzierten Proben können die unterschiedlichen Laborbedingungen, vor allem die Luftfeuchtigkeit, sein. Da die Proben APX5210-13 und APX5210-14 im Sommer hergestellt wurden und die reproduzierten Proben APX5210-13-R und APX5210-14-R im Winter, können durch die geringere Innenraumluftfeuchtigkeit im Winter [75] diese Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften herrühren. Da PEGDA hygroskopische Eigenschaften aufweist [76],

könnte der höhere Feuchtigkeitsgehalt in den Proben ausschlaggebend für die schlechteren mechanischen Eigenschaften sein.

5.1.4 Additive Fertigung

Bei voller Intensität ($25,5 \text{ mW/cm}^2$) und einer Belichtungszeit von 5 Sekunden wurde eine Durchhärtungstiefe von $180 \mu\text{m}$ mit der Formulierung APX5210-13-P (siehe Tabelle 20 auf Seite 46) erreicht.

Abbildung 94 zeigt das Resultat des Druckvorgangs mit einer gebauten Schichtdicke von $25 \mu\text{m}$, womit sich die Verarbeitbarkeit des Materials bestätigt. Da der Zylinder aus 150 Schichten erstellt wurde, errechnet sich dadurch eine Soll-Höhe von $3,75 \text{ mm}$. Die gemessene Höhe beträgt $3,83 \text{ mm}$ und der gemessene Durchmesser $10,08 \text{ mm}$.

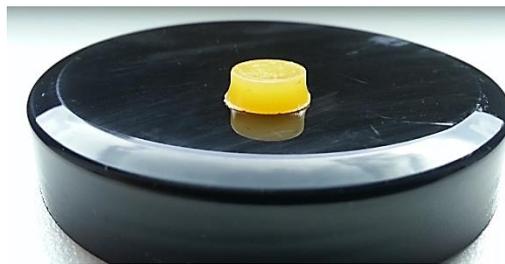


Abbildung 94: Gedruckter Zylinder mit APX5210-13-P

Abbildung 95 vergleicht die DMA-Kurven der gegossenen und der verdrukten Probe. Die höhere Glasübergangstemperatur der gedruckten Probe liegt minimal über jener der Gegossenen. Das Maximum von $\tan\delta$ des gedruckten Materials liegt um $3,54 \text{ }^\circ\text{C}$ über jenem der gegossenen Probe. Beim Drucken wurden minimal bessere Festigkeitswerte erhalten. Es sind zwei Peaks zu sehen, die für Hybridsysteme typisch sind. Der Peak bei niedrigeren Temperaturen stellt die Erweichung von PEGDA dar, jener bei höheren Temperaturen zeigt die Erweichung des PURs.

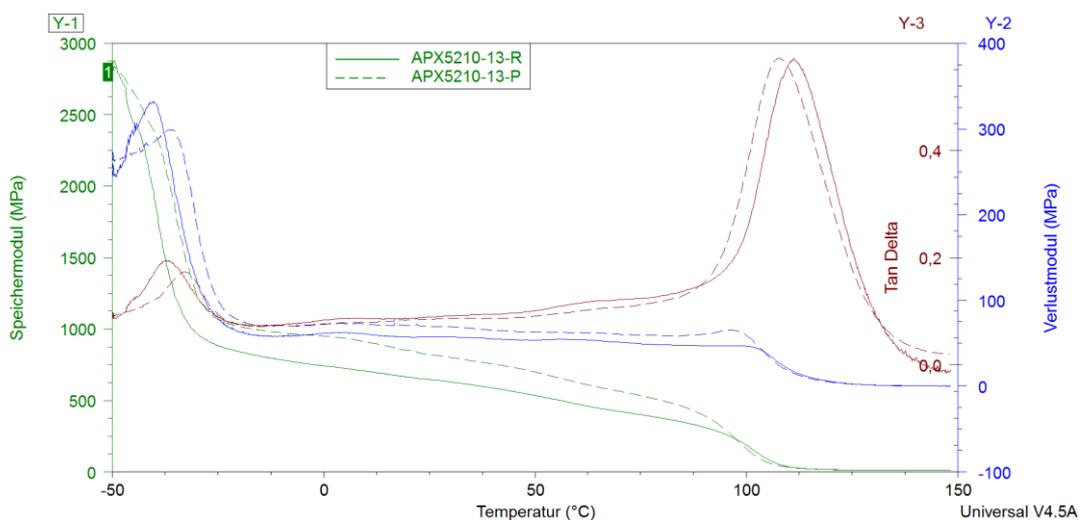


Abbildung 95: DMA-Kurven von APX5210-13-R und APX5210-13-P

Beim Kerbschlagbiegeversuch sind zwei von sechs Probekörper mit dem größten verfügbaren Hammer (4 Joule) nicht gebrochen (siehe Abbildung 96). Die Schlagzähigkeit liegt somit bei diesen zwei Proben bei über 66,5 kJ/m². Bei den nicht gebrochenen Proben beträgt der Mittelwert der Schlagzähigkeit 81 kJ/m² (die zugehörige Standardabweichung: 4,1 kJ/m²).

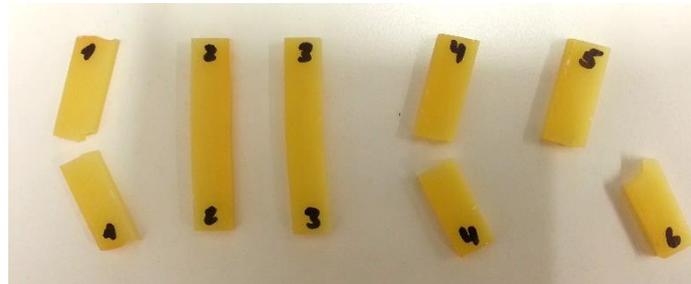


Abbildung 96: Schlagzähproben mit APX5210-13-P

Wie schon im DMA-Diagramm ersichtlich, zeigen auch die Zugversuchsergebnisse (Abbildung 97), dass die Festigkeit durch additives Fertigen erhalten bleibt.

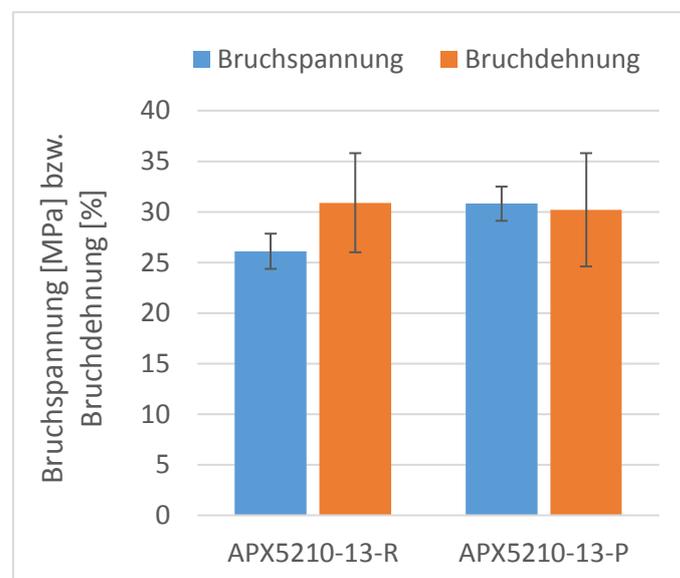


Abbildung 97: Vergleich der Zugversuchsergebnisse von gegossener und gedruckter Probe

Die abschließende Abbildung auf Seite 74 zeigt das Druckergebnis des entwickelten Materials anhand einer Pyramide. Das Material konnte nicht gleichmäßig aushärten, denn es sind Lufteinschlüsse zu erkennen.

Es sind thermisch ausgehärtete Materialüberschüsse zu sehen. Diese erscheinen weiß und sind darauf zurückzuführen, dass das Restmaterial nach dem Druckprozess aufgrund der geringen Festigkeit nur mit einem Spatel entfernt wurde und nicht mit einem organischen Lösungsmittel wie Aceton, Ethanol oder Isopropanol.

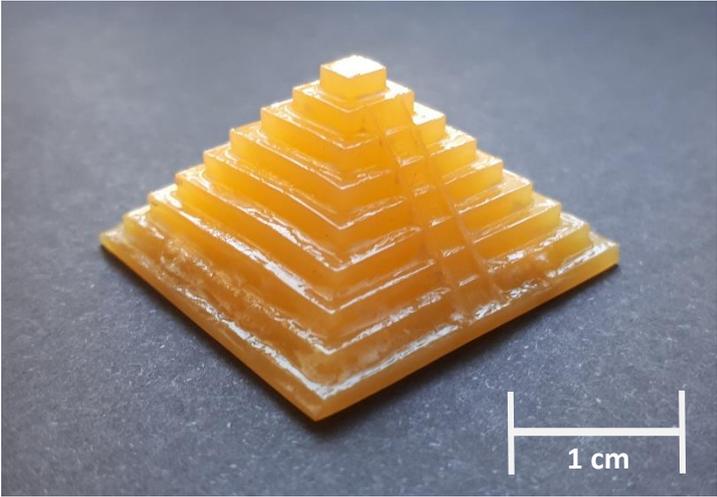


Abbildung 98: Gedrucktes 3D-Objekt

6 Zusammenfassung und Ausblick

Beim zu Beginn untersuchten Hybridsystem, bei dem Bomar™ XR-741MS als Acrylat und BADGE als Epoxid eingesetzt wurden, konnte sich das Epoxidnetzwerk nicht ausbilden und lag als Weichmacher vor. Eine längere Belichtung der Proben führte ebenso zu keiner Aushärtung des Epoxid-Netzwerkes. Beim Tauschen der Acrylatmatrix (Bomar™ XR-741MS gegen Bisphenol A ethoxylatdimethylacrylat) konnte sich das Epoxidnetzwerk ausbilden. Das handelsüblichen Produkt SL7560, das aus zwei Epoxiden (CY 179 und R20) und einem Acrylat (Ebecryl 2047) besteht, wurde erfolgreich als Hybridsystem getestet. Der Zusatz des harten Epoxidsystems bewirkte eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Das Acrylat-Silikon-System liefert keine brauchbaren Ergebnisse. Es wurden unterschiedliche Acrylate mit Elastosil RT 601 getestet, jedoch zeigen die Proben keine Festigkeit bei gleichzeitig geringer Sprödigkeit.

Die letzten getesteten Acrylat-Polyurethan-Systeme führten zu Materialien mit guten Eigenschaftsprofil. Es wurde sowohl ein System, bei dem das Polyurethan die weiche Komponente darstellt, als auch ein System, die dem Polyurethan der Harten entspricht.

Bei Ersterem wurde das elastomere Zweikomponenten-Gießharz Biresin U1404 (mit Härter U1419L) in einer Mischung mit SR834 als Acrylat getestet, wobei die Acrylat-Matrix durch das difunktionelle Bomar™ XR-741MS ausgetauscht wurde. Da das PUR-Harz mit diesem hochviskosen Methacrylat nicht vergossen werden konnte, wurde IBOMA als Reaktivverdünner zugesetzt. Die Sprödigkeit des Materials konnte erfolgreich durch PUR-Erhöhung herabgesetzt werden. In Tabelle 22 sind die Ergebnisse der Probe APUR-22, welche einen PUR-Anteil von 32,5 % enthält, aufgelistet. Anschließend wurde getestet, ob ein Austausch der bestehenden Acrylat-Matrix durch das langkettige Acrylat RM3 zu Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften führt. Es konnten jedoch keine Verbesserungen erzielt werden (vgl. APUR-20, bestehend ebenso aus 32,5 % PUR-Anteil).

Tabelle 22: Zusammenfassung der Ergebnisse inkl. Literaturvergleich mit ABS

	ABS	APUR-22	APUR-20	APX5210-13-R	APX5210-13-P
Zugfestigkeit [MPa]	31,6 [77]	17,0	25,6	26,1	30,8
Bruchspannung [MPa]	30,1 [77]	17,0	24,6	26,1	30,8
Bruchdehnung [%]	5,13 [77]	12,2	10,6	30,9	30,2
Elastizitätsmodul [MPa]	2.000 [77]	328	483	421	493
Schlagzähigkeit [kJ/m ²]	28,8 [78] 62,86* [78]	17,2	15,5	65,8	> 81
T _{g,tanδ} [°C]	115 [79]	> 150	128,21	111,26	107,72

*ABS-Probe hergestellt durch Spritzgießen

Beim System mit PUR als harter Komponente wurden mit dem Vakuumgießharz PX 5210 (Härter PX 5211) Versuche durchgeführt. Das Hybridsystem mit PEGDA im Verhältnis 40/60 PUR (APX5210-13-R) weist gute mechanische Eigenschaften auf. Abschließend wurde dieses Material erfolgreich mittels Stereolithographie auf Basis des Digital Light Processing-Verfahrens generiert (APX5210-13-P). Die Festigkeitswerte des gedruckten Materials entsprechen denjenigen des Gegossenen. Ergebnisse der dynamisch mechanischen Analyse zeigen die für Hybridsysteme typische Lage und Anzahl der $\tan\delta$ -Maxima (siehe Abbildung 99). Das $\tan\delta$ -Maximum bei niedrigeren Temperaturen zeigt die Erweichung der Acrylat-Phase das Maximum bei höheren Temperaturen zeigt die Erweichung des PUR-Harzes.

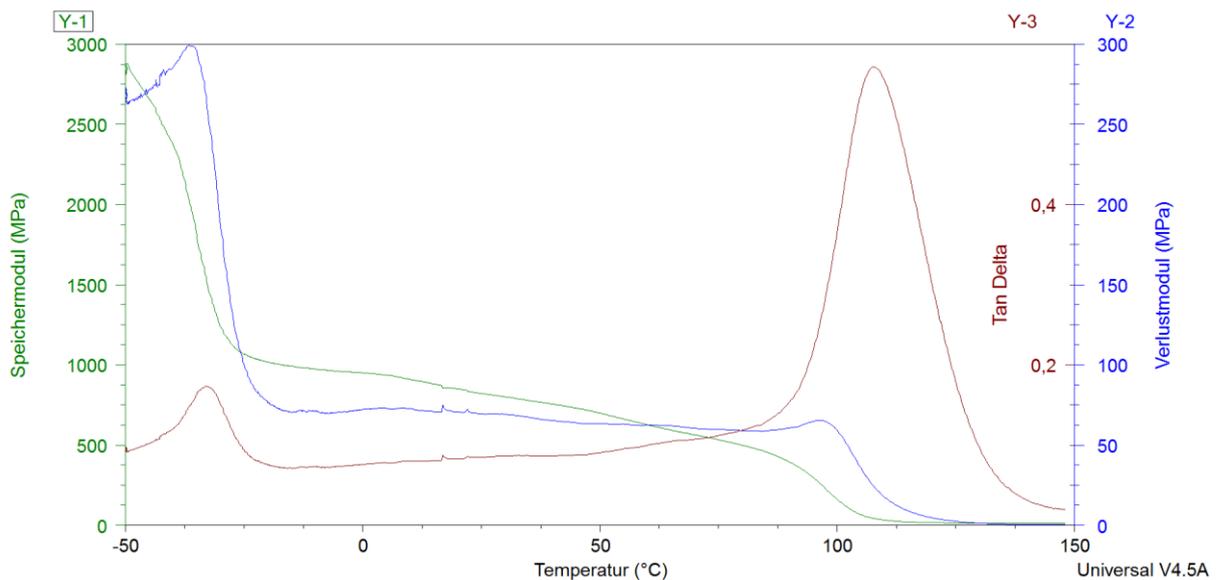


Abbildung 99: DMA-Diagramm der gedruckten Probe APX5210-13-P (60 % PUR-Harz, 40 % PEGDA)

Tabelle 22 (Seite 75) zeigt die besten Ergebnisse der erfolgreich getesteten Hybridsysteme und vergleicht diese mit den mechanischen Eigenschaften von ABS. Die Werte von ABS beziehen sich auf Proben, hergestellt durch das additive Fertigungsverfahren FDM. Ursprünglich wurden in der Literatur die Festigkeitswerte unterschiedlicher Probenorientierung ermittelt. Für die in der Tabelle angegebenen Literaturwerte wurde der Mittelwert dieser Ergebnisse gebildet. Es wurde nachgewiesen, dass das mittels Stereolithographie verdruckte Material gute mechanische Eigenschaften aufweist und die Schlagzähigkeit jene von ABS, verdruckt durch FDM, übertrifft.

Da das PUR-Harz ab dem Zeitpunkt, bei dem die beiden Komponenten zusammengemischt werden, zum Aushärten an, besitzen die gedruckten Teile über die Bauteilhöhe unterschiedliche Eigenschaften. Die nächsten Schritte könnten das Optimieren des Druckprozesses sein, sodass die für einen Baujob benötigte Zeit, möglichst kurz ausfällt.

Eine weitere Möglichkeit wäre, ein PUR/Acrylat-Hybridsystem mit dem Vakuumgießharz PX 205 der Firma Axson und einem passenden Acrylat zu testen. Das PUR-Harz besitzt laut technischen Datenblatt der Firma Axson im Gegensatz zum bereits erfolgreich getesteten PX5210/PX5211 äußerst gute Schlagzähigkeiten (nach Charpy kein Bruch) und eine hohe Glasübergangstemperatur ($T_g = 100 \text{ °C}$). Außerdem besitzt es eine Zugfestigkeit von 25 MPa und eine Bruchdehnung von 100 %. Das Isocyanat wird mit dem Polyol im Verhältnis 100/50 abgemischt und besitzt eine Topfzeit von 12-15 Minuten.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Molekularstruktur von verschiedenen Polymeren [6].....	2
Abbildung 2: Einfluss des Molekulargewichts und des Polymerisationsgrades auf die Viskosität, Schlagzähigkeit und Zugfestigkeit [6]	3
Abbildung 3: Einteilung der polymeren Werkstoffe [8].....	4
Abbildung 4: Einteilung der Polyreaktionen	6
Abbildung 5: Schema der Kettenpolymerisation [14].....	6
Abbildung 6: Schema der Additionspolymerisation [14]	6
Abbildung 7: Schema der Kondensationspolymerisation [14].....	7
Abbildung 8: Photoinitierte Polymerisation [16]	7
Abbildung 9: Radikalbildung durch Photospaltung [17]	8
Abbildung 10: Radikalbildung durch Wasserstoffabspaltung [18].....	8
Abbildung 11: Kationischer Photoinitiator [17]	8
Abbildung 12: Oktettregel für BF_3 [21]	9
Abbildung 13: Diaryliodoniumsalz (links) Triarylsulfoniumsalz (rechts)	9
Abbildung 14: Strukturformel von OPPI [31]	10
Abbildung 15: Kationische Photopolymerisation [32]	11
Abbildung 16: Prinzip des DLP-Verfahrens [36].....	12
Abbildung 17: Verhalten einer viskoelastischen Probe bei harmonischer Anregung [8].....	13
Abbildung 18: Komplexer Elastizitätsmodul viskoelastischer Werkstoffe [8].....	13
Abbildung 19: Messergebnisse der DMA; zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur [8]	14
Abbildung 20: Versuchsanordnung und -durchführung beim Kerbschlagbiegeversuch [38].....	15
Abbildung 21: Probekörperanordnungen und Aufschlagstelle der Hammerfinne [40]	16
Abbildung 22: Aufbau einer servohydraulischen Universalprüfmaschine [39].....	16
Abbildung 23: Probengeometrie für Zugversuch [43]	17
Abbildung 24: Spannungs-Dehnungs-Diagramm unterschiedlicher Kunststoffe:	18
Abbildung 25: Deformationsphasen beim Zugversuch [37]	18
Abbildung 26: Spektralbereich [44]	19
Abbildung 27: Aufbau eines FTIR-Spektrometers [8]	20
Abbildung 28: Reaktionsmechanismus von Epoxidharz am Beispiel von Epichlorhydrin und Bisphenol A [4].....	20
Abbildung 29: Allgemeine Strukturformel Silikonharze [4]	21
Abbildung 30: PUR-Herstellung mittels Isocyanat und Polyol [4]	22
Abbildung 31: Schematischer Aufbau der Polyurethane [4].....	23
Abbildung 32: Übersicht über PUR-Elastomere [4]	24
Abbildung 33: Formen von mehrkomponentigen Polymeren;	25
Abbildung 34: Sequentielles IPN [48]	26
Abbildung 35: Simultanes IPN [48]	26
Abbildung 36: Verlauf des Verlustfaktors ($\tan\delta$) über die Temperatur von den reinen Netzwerken und den IPNs [52]	27
Abbildung 37: Festigkeitseigenschaften von IPNs aus Nitrilkautschuk und einem Fluorpolymer [52] .	27
Abbildung 38: Speichermodul (links) und Verlustfaktor (rechts) des IPNs PUR/PMMA bei unterschiedlichem PUR-Gehalt; mit Erhöhung des PUR-Gehalts [54]	28
Abbildung 39: Zugversuchskurven von IPN mit PUR/PMMA bei unterschiedlichem PUR-Gehalt	29
Abbildung 40: Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Reinmaterials und der IPNs in unterschiedlicher Zusammensetzung [56]	30

Abbildung 41: Trimethylolpropan caprolacton triacrylat	32
Abbildung 42: Polyester Urethan Methacrylat [59].....	32
Abbildung 43: Strukturformel von IBOMA [62]	32
Abbildung 44: Strukturformel von BADGE [65]	33
Abbildung 45: Strukturformel von UDMA [66]	33
Abbildung 46: Strukturformel von PEGDA [69]	33
Abbildung 47: Strukturformel von BADGE [65]	33
Abbildung 48: 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3',4'-epoxy cyclohexylcarboxylat	34
Abbildung 49: Auszug aus dem technischen Datenblatt für Biresin U1404 der Firma Sika	34
Abbildung 50: DMA-Kurven der Speichermodule von AE-1 bis AE-4.....	47
Abbildung 51: $\tan\delta$ -Kurven von Bomar XR-741MS (AE-1), BADGE (AE-2) und 10/90- (AE-3) bzw. 25/75- (AE-4) Mischung.....	48
Abbildung 52: Abnahme der Glasübergangstemperatur bei Zunahme der PTHF-Konzentration.....	48
Abbildung 53: Charpy-Schlagzähigkeit von BADGE mit Bomar™ XR-741MS und PTHF	49
Abbildung 54: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von BADGE, Bomar™ XR-741MS und PTHF	49
Abbildung 55: IR-Spektrum AE-2 vor (orange) und nach (rosa) der UV-Kammer (100 % I, 250 s)	50
Abbildung 56: IR-Spektrum AE-8 vor (blau) und nach (schwarz) dem Aushärten (50 % I, 60 s)	50
Abbildung 57: IR-Spektrum AE-8 vor (blau) und nach (schwarz) der UV-Kammer (100 % I, 250 s)	51
Abbildung 58: DMA-Kurven der Speichermodule von AE-11 bis AE-15.....	52
Abbildung 59: DMA-Kurven von SR834	53
Abbildung 60: Phasenseparation von SR834 mit Elastosil RT 601 A (links) und Elastosil RT 601 B (rechts)	53
Abbildung 61: Härtungsergebnisse des Hybridsystems Acrylat mit Silikon	54
Abbildung 62: Wasseraufnahme von Biresin U1404 (Härter U1419L).....	54
Abbildung 63: Kompatibilitätstest mit Biresin U1404 und Biresin U1419L.....	55
Abbildung 64: Änderung des Verlaufs der Speichermodulkurven von SR834 bei Zugabe von Biresin ..	55
Abbildung 65: DMA-Kurven von APUR-3 und APUR-3-A	56
Abbildung 66: DMA-Kurven von APUR-8 und APUR-8-A	56
Abbildung 67: DMA-Kurven von APUR-2 und APUR-2-A	57
Abbildung 68: Änderung der Schlagzähigkeit bei Erhöhung des Biresin-Gehalts in SR834.....	57
Abbildung 69: Einfluss von IBOMA	58
Abbildung 70: Biresin-Aushärtung anhand der Formulierung 30 %IBOMA, 30 % Bomar™ XR-741MS und 40 % Biresin.....	58
Abbildung 71: Änderung der Speichermodul-Kurven bei Erhöhung des PUR-Gehalts in IBOMA/Bomar™ XR-741MS (1/1).....	59
Abbildung 72: Änderung der Schlagzähigkeit bei Erhöhung des Biresin-Gehalts in Bomar™ XR-741MS 1/1 IBOMA.....	59
Abbildung 73: Änderung der Schlagzähigkeit bei Erhöhung des IBOMA-Gehalts in Bomar™ XR-741MS (kein PUR enthalten)	60
Abbildung 74: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Matrix Bomar™ XR-741MS/IBOMA im Verhältnis 1:1 bei unterschiedlichem PUR-Gehalt.....	60
Abbildung 75: Zugfestigkeit und Dehnung unterschiedlichen Biresin-Gehalts (Matrix Bomar™ XR-741MS/IBOMA = 1/1).....	61
Abbildung 76: Zugfestigkeit und Dehnung unterschiedlichen Biresin-Gehalts (Matrix Bomar™ XR-741MS/IBOMA = 4/6).....	61
Abbildung 77: Vergleich der Matrix RM3 mit Bomar™ XR-741MS/IBOMA=1/1	62
Abbildung 78: Vergleich der Matrix RM3 mit Bomar™ XR-741MS/IBOMA=1/1 bei einem Biresin-Gehalt von 32,5 %	62

Abbildung 79: Schlagzähigkeitswerte von Biresin mit unterschiedlicher Matrix	63
Abbildung 80: Schlagzähigkeitswerte von den Formulierungen mit 40 % Biresin und 60 % Matrix	63
Abbildung 81: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Matrix RM3 (links) und IBOMA 1/1 Bomar™ XR-741MS (rechts) bei unterschiedlichem PUR-Gehalt	64
Abbildung 82: Wasseraufnahme von PX 5210 mit Härter PX 5211	65
Abbildung 83: Glasübergangstemperatur- und Bruchspannungsverlauf in Abhängigkeit der PUR-Konzentration von PX 5210/PX 5211 in Bomar™ XR-741MS/IBOMA (1/1)	66
Abbildung 84: Einfluss der Initiatorkonzentration (70 % PX 5210/PX 5211 mit 30 % PEGDA).....	67
Abbildung 85: Einfluss der Initiatorkonzentration (60 % PX 5210/PX 5211 mit 40 % PEGDA).....	67
Abbildung 86: Schlagzähigkeit von PEGDA bei unterschiedlicher Konzentration von PX 5210/PX 5211	68
Abbildung 87: Spannungs-Dehnungsdiagramm von PEGDA unterschiedlicher PUR-Konzentrationen (links: 0,13% K69; rechts: 0,5% K69).....	68
Abbildung 88: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von IBOMA 1/1 Bomar™ XR-741MS bei Erhöhung des Gehalts an PX 5210/PX 5211.....	69
Abbildung 89: Vergleich der Reproduzierbarkeit von 60 % PX 5210/PX 5211 in 40 %PEGDA über DMA-Kurven	69
Abbildung 90: Vergleich der Reproduzierbarkeit von 70 % PX 5210/PX 5211 in 30 %PEGDA über DMA-Kurven	70
Abbildung 91: Schlagzähigkeit der reproduzierten Formulierungen von PX 5210/PX 5211 mit PEGDA	70
Abbildung 92: Vergleich der Reproduzierbarkeit anhand Spannungs-Dehnungs-Diagramm von APX5210-13 (links) und APX5210-13-R (rechts)	71
Abbildung 93: Vergleich der Reproduzierbarkeit anhand Spannungs-Dehnungs-Diagramm von APX5210-14 (links) und APX5210-14-R (rechts)	71
Abbildung 94: Gedruckter Zylinder mit APX5210-13-P.....	72
Abbildung 95: DMA-Kurven von APX5210-13-R und APX5210-13-P	72
Abbildung 96: Schlagzähproben mit APX5210-13-P	73
Abbildung 97: Vergleich der Zugversuchsergebnisse von gegossener und gedruckter Probe.....	73
Abbildung 98: Gedrucktes 3D-Objekt.....	74
Abbildung 99: DMA-Diagramm der gedruckten Probe APX5210-13-P (60 % PUR-Harz, 40 % PEGDA).76	

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Festigkeit und Schlagzähigkeit für PUR/PMMA-IPNs mit unterschiedlicher Zusammensetzung [55]	29
Tabelle 2: Verwendete Chemikalien.....	31
Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften des PUR-Harzes Biresin U1404 mit Härter Biresin U1419L [72]	34
Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften des PUR-Harzes PX 5210 mit dem Härter PX 5211 [73]	35
Tabelle 5: Mechanische Eigenschaften von Elastosil RT 601 A/B [74]	35
Tabelle 6: Verwendete Geräte	36
Tabelle 7: Prozessparameter für DMA	36
Tabelle 8: Zusammensetzungen der Formulierungen BADGE mit Bomar™ XR-741 MS	38
Tabelle 9: Zusammensetzung der Formulierungen BADGE mit Bisphenol A ethoxylatdimethylacrylat.....	38
Tabelle 10: Zusammensetzungen der Formulierungen CY 179, R18 und Ebecryl 2047	39
Tabelle 11: Zusammensetzungen der Formulierungen der Silikon-Acrylat-Systeme	40
Tabelle 12: Zusammensetzungen der Formulierungen Biresin mit SR834	41
Tabelle 13: Zusammensetzung der Formulierungen Biresin U1404 mit SR834	41
Tabelle 14: Zusammensetzungen der Formulierungen Biresin mit Bomar™ XR-741MS und IBOMA	42
Tabelle 15: Zusammensetzungen der Formulierungen Biresin mit RM3	42
Tabelle 16: Zusammensetzungen der ergänzenden Formulierungen Biresin, Bomar™ XR-741MS und IBOMA.....	43
Tabelle 17: Zusammensetzungen der Formulierungen mit PX 5210, PX 5211, Bomar™ XR-741MS und IBOMA.....	43
Tabelle 18: Zusammensetzungen der Formulierungen PX5210/PX5211 mit PEGDA	44
Tabelle 19: Zusammensetzungen der Formulierungen für Reproduzierbarkeit	44
Tabelle 20: Zusammensetzung der Formulierung für die additive Fertigung	46
Tabelle 21: Auswahl der Acrylatkomponente für das Silikonssystem	52
Tabelle 22: Zusammenfassung der Ergebnisse inkl. Literaturvergleich mit ABS	75

Literaturverzeichnis

- [1] Bernd Bertsche, *Entwicklung und Erprobung innovativer Produkte - Rapid Prototyping*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [2] Michael F. Zäh, *Wirtschaftliche Fertigung mit Rapid-Technologien*. München Wien: Carl Hanser Verlag, 2006.
- [3] „Weltweite und europäische Produktionsmenge von Kunststoff bis 2014“, *Statista*. [Online]. Verfügbar unter: <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/>. [Zugegriffen: 18-Aug-2016].
- [4] Otto Schwarz, Friedrich-Wolfhard Ebeling, Harald Huberth, Harald Schirber, und Norbert Schlör, *Kunststoffkunde*, 8. Aufl. Würzburg: Vogel Buchverlag, 2005.
- [5] Johannes, „Teil 2: Übersicht der aktuellen 3D-Druckverfahren - 3Druck.com“, *3Druck.com*, 18-Okt-2011. .
- [6] Serope Kalpakjian und Steven R. Schmid, *Manufacturing Processes for Engineering Materials*, 5th Edition. South Asia: Pearson Education, 2008.
- [7] C. Bonten, *Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2014.
- [8] Achim Frick und Claudia Stern, *Praktische Kunststoffprüfung*. München: Carl Hanser Verlag, 2011.
- [9] H. Domininghaus, *DOMININGHAUS - Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag, 2008.
- [10] Peter Eyerer, Peter Elsner, und Thomas Hirth, Hrsg., *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 6. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
- [11] H. A. Stuart, *Theorie und molekulare Deutung technologischer Eigenschaften von hochpolymeren Werkstoffen*. Springer-Verlag, 2013.
- [12] A. Kalweit, C. Paul, S. Peters, und R. Wallbaum, *Handbuch für Technisches Produktdesign: Material und Fertigung, Entscheidungsgrundlagen für Designer und Ingenieure*. Springer-Verlag, 2011.
- [13] P. Kurzweil, *Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. Springer-Verlag, 2015.
- [14] Wolfgang Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure*. München Wien: Carl Hanser Verlag, 2006.
- [15] Norman S. Allen, Hrsg., *Photochemistry and Photophysics of Polymeric Materials*. Kanada: John Wiley & Sons, 2010.
- [16] Yusuf Yagci, Steffen Jockusch, und Nicholas J Turro, „Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities“, *Macromolecules*, Bd. 43, S. 6245–6260, 2010.
- [17] Gerd Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, 2. Aufl. Springer-Verlag, 2006.
- [18] C. Dworak, „Novel concepts for photoinitiating moieties“, TU Wien, 2009.
- [19] „Vergleich der Konzepte nach Brönsted und Lewis anhand von Beispielen“. [Online]. Verfügbar unter: http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/broensted_lewis/broensted_lewis.htm. [Zugegriffen: 09-Aug-2016].
- [20] „Okttetregel - becker_okttetregelvortrag_corr_.pdf“. [Online]. Verfügbar unter: http://www.chemie-biologie.uni-siegen.de/ac/hjd/lehre/ac1/vortraege0607/becker_okttetregelvortrag_corr_.pdf. [Zugegriffen: 09-Aug-2016].
- [21] H. Huber, „Okttetregel für BF₃“, *Universität Basel*, 1998. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.chemie.unibas.ch/~huber/VSEPR/Lewis/BF3.html>. [Zugegriffen: 09-Aug-2016].
- [22] C. Slugovc, „Polymerisationsmechanismen“, 2011. [Online]. Verfügbar unter: http://ictm.tugraz.at/files/attachments/6848/126440_skript_che161.pdf. [Zugegriffen: 11-Aug-2016].

- [23] J. V. Crivello, *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints: Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Polymerisation ... Coatings Tech-Chem & Tech of UV & EB Form*), 2nd Edition edition. Chichester ; New York: Wiley-Blackwell, 1999.
- [24] J. P. Fouassier, X. Allonas, und D. Burget, „Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications“, *Prog. Org. Coat.*, Bd. 47, Nr. 1, S. 16–36, Juli 2003.
- [25] R. Bongiovanni u. a., „High performance UV-cured coatings for wood protection“, *Prog. Org. Coat.*, Bd. 45, Nr. 4, S. 359–363, Dezember 2002.
- [26] S. Lin u. a., „Electrospun nanofiber reinforced and toughened composites through in situ nano-interface formation“, *Compos. Sci. Technol.*, Bd. 68, Nr. 15–16, S. 3322–3329, Dezember 2008.
- [27] R. Liska u. a., „Photopolymers for rapid prototyping“, *J. Coat. Technol. Res.*, Bd. 4, Nr. 4, S. 505–510, Nov. 2007.
- [28] Yusuf Yagci, „Photoinitiated Cationic Polymerization of Unconventional Monomers“, *Macromol. Symp.*, Bd. 240, Nr. 1, S. 93–101, 2006.
- [29] Ewa Andrzejewska, „Photopolymerization Kinetics of Multifunctional Monomers“, *Prog. Polym. Sci.*, Bd. 26, S. 605–665, 2001.
- [30] Lise Møller und Frank Leck Fotel og Poul Bo Larsen, „Survey of Bisphenol A and Bisphenol -A-diglycidylether polymer“, The Danish Environmental Protection Agency, 1483, 2013, 2012.
- [31] Royal Society of Chemistry, „[4-(Octyloxy)phenyl](phenyl)iodonium hexafluoroantimonate(1-)“, *ChemSpider*, 2015. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10637664.html>. [Zugegriffen: 26-Juli-2016].
- [32] J. V. Crivello, „Hybrid free radical/cationic frontal photopolymerizations“, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, Bd. 45, Nr. 18, S. 4331–4340, Sep. 2007.
- [33] M. G. González, J. C. Cabanelas, und J. Baselga, „Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake“, 2012.
- [34] A. Gebhardt, *Generative Fertigungsverfahren: Additive Manufacturing und 3D Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion*, 4. Aufl. München: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2013.
- [35] *3D-Druck/Rapid Prototyping*. .
- [36] Simon Gruber, Jürgen Stampfl, Ruth Felzmann, Stefan Springer, und Robert Liska, „Lithographiebasierte Fertigung keramischer Bauteile“, *Forum Für Rapid Technol.*, Nr. 8, 2011.
- [37] Wolfgang Grellmann und Sabine Seidler, Hrsg., *Kunststoffprüfung*, 3. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2015.
- [38] Eckard Macherauch und Hans-Werner Zoch, „Kerbschlagbiegeversuch“, in *Kerbschlagbiegeversuch*, 11. Aufl., Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2011, S. 281–288.
- [39] Wolfgang W. Seidel und Frank Hahn, *Werkstofftechnik*, 8. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2010.
- [40] B. Duscher, G. Kern, T. Koch, und S. Zellhofer, „Lehrveranstaltungsunterlagen zu Werkstoffprüfung 1 LU - TU Wien“. .
- [41] Technisches Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ und Technisches Komitee CEN/TC 249 „Kunststoffe“, „DIN EN ISO 179-1: Kunststoffe - Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften“. 2010.
- [42] Heinz Schmiedel, Hrsg., *Kunststoffprüfung*. München Wien: Carl Hanser Verlag, 1992.
- [43] Technisches Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ und Technisches Komitee CEN/TC 249 „Kunststoffe“, „DIN EN ISO 527-2: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften“. 2012.
- [44] A. Bergmann, „Infrarotstrahlung“, *KIT - Karlsruhe Institut für Technologie*, 19-Juni-2013. [Online]. Verfügbar unter: <http://psi.physik.kit.edu/313.php>. [Zugegriffen: 17-Aug-2016].
- [45] R. Bagheri, B. T. Marouf, und R. A. Pearson, „Rubber-Toughened Epoxies: A Critical Review“, *Polym. Rev.*, Bd. 49, Nr. 3, S. 201–225, Aug. 2009.
- [46] „Polyurethan: Einer der dynamischsten Kunststoffe“, *PresseBox*, 12-Juni-2013.
- [47] Dietrich Braun, *Kunststofftechnik für Einsteiger*. München Wien: Carl Hanser Verlag, 2003.
- [48] L. H. Sperling, „Interpenetrating Polymer Networks: an Overview“, *Am. Chem. Soc.*, S. 3–38, 1994.

- [49] M. Akay, S. N. Rollins, und E. Riordan, „Mechanical behaviour of sequential polyurethane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks“, *Polymer*, Bd. 29, Nr. 1, S. 37–42, Jän. 1988.
- [50] C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, und E. Weber-Koehl, „UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems“, *Polymer*, Bd. 42, Nr. 13, S. 5531–5541, Juni 2001.
- [51] R. Chandra, B. P. Thapliyal, B. Sehgal, und R. K. Soni, „Studies on the kinetics of photo-initiated radical polymerisation of modified epoxy resin“, *Polym. Int.*, Bd. 29, Nr. 3, S. 185–190, Jän. 1992.
- [52] C. M. Roland, „Interpenetrating Polymer Networks (IPN): Structure and Mechanical Behavior“, in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, S. Kobayashi und K. Müllen, Hrsg. Springer Berlin Heidelberg, 2013, S. 1–9.
- [53] K. H. Hsieh, Y. C. Chiang, Y. C. Chern, W. Y. Chiu, und C. C. M. Ma, „Interpenetrating polymer networks of polyurethanes and epoxy resin, I. Mechanical behavior“, *Angew. Makromol. Chem.*, Bd. 193, Nr. 1, S. 89–98, Dezember 1991.
- [54] I. Hermant, M. Damyanidu, und G. C. Meyer, „Transition behaviour of polyurethane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks“, *Polymer*, Bd. 24, Nr. 11, S. 1419–1424, Nov. 1983.
- [55] A. Morin, H. Djomo, und G. C. Meyer, „Polyurethane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks: Some mechanical properties“, *Polym. Eng. Sci.*, Bd. 23, Nr. 7, S. 394–398, Mai 1983.
- [56] K. C. Jajam, S. A. Bird, M. L. Auad, und H. V. Tippur, „Tensile, fracture and impact behavior of transparent Interpenetrating Polymer Networks with polyurethane-poly(methyl methacrylate)“, *Polym. Test.*, Bd. 32, Nr. 5, S. 889–900, Aug. 2013.
- [57] „EBECRYL™ 2047 von Allnex - UV/EB Curable Resins - Farben & Lacke“, *Prospector*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.ulprospector.com/de/eu/Coatings/Detail/2411/72753/EBECRYL-2047>. [Zugegriffen: 28-März-2017].
- [58] „SR834 von Sartomer Europe division of Arkema - Druckfarben“. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.ulprospector.com/de/eu/Inks/Detail/666/27716/SR834>. [Zugegriffen: 17-Feb-2017].
- [59] Dymax Corporation, „Bomar® Oligomers Selector Guide“. 2015-2012.
- [60] S. Kozakai, M. Asano, S. Konishi, und T. Ohba, „Coated optical fiber“, US6668122 B2, 23-Dez-2003.
- [61] K. Yamazaki, M. Nishimura, T. Uemura, A. Yamamoto, S. Kozakai, und M. Asano, „Photocurable resin composition and a method for producing the same“, US6075065 A, 13-Juni-2000.
- [62] „Isobornyl methacrylate“, *Sigma-Aldrich*. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/392111>. [Zugegriffen: 17-Feb-2017].
- [63] „Product Detail - SR423A“, *Sartomer*. [Online]. Verfügbar unter: <https://americas.sartomer.com/techlitdetail.asp?plid=1&sgid=2&prid=SR423A>. [Zugegriffen: 17-Feb-2017].
- [64] „Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate“, *Sigma-Aldrich*. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/455059?lang=de®ion=AT>. [Zugegriffen: 16-Aug-2016].
- [65] D. Bomze, P. Knaack, und R. Liska, „Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C–C labile compounds“, *R. Soc. Chem. 2015*, Bd. 6, S. 8161 – 8167, 2015.
- [66] R. Theurer, „Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von zahnärztlichen Werkstoffen“, Universität Regensburg, 2012.
- [67] H. F. Kappert und K. Eichner, *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*, 6. Auflage., Bd. Band 2. .
- [68] Q. Yu, Y. Zhu, Y. Ding, und S. Zhu, „Reaction Behavior and Network Development in RAFT Radical Polymerization of Dimethacrylates“, *Macromol. Chem. Phys.*, Bd. 209, Nr. 5, S. 551–556, März 2008.

- [69] „Poly(ethylene glycol) diacrylate 455008“, *Sigma-Aldrich*. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/455008>. [Zugegriffen: 15-Feb-2017].
- [70] Jean-Pierre Pascault und Roberto J. J. Williams, Hrsg., *Epoxy Polymers*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [71] Huntsman, „US High Performance Components Selector Guide“, *Huntsman*. [Online]. Verfügbar unter: http://www.huntsman.com/advanced_materials/Media%20Library/global/files/US%20High%20Performance%20Components%20Sel%20Guide.pdf. [Zugegriffen: 11-März-2017].
- [72] „Technisches Datenblatt von Biresin U1404 - Firma Sika“ . .
- [73] „Technisches Datenblatt von PX5210 und PX5211 - Firma Axson“ . .
- [74] „Technisches Datenblatt von Elastosil RT 601 - Firma Wacker“ . .
- [75] A. K. Furr, *CRC Handbook of Laboratory Safety, 5th Edition*. CRC Press, 2000.
- [76] Z. Drira, „Investigation of the mechanical properties of poly (ethylene glycol) diacrylate by nanoindentation using atomic force microscopy“, *Theses Diss.*, Dez. 2009.
- [77] J. Cantrell u. a., „Experimental Characterization of the Mechanical Properties of 3D Printed ABS and Polycarbonate Parts“, *Adv. Opt. Methods Exp. Mech. Vol. 3*, S. 89–105, 2017.
- [78] F. Górski, R. Wichniarek, W. Kuczko, P. Zawadzki, und P. Buń, „Strength of ABS parts produced by fused deposition modelling technology - a critical orientation problem“, *Adv. Sci. Technol. Res. J.*, Bd. 9, Nr. 26, S. 12–19, Mai 2015.
- [79] D. Dakshinamurthy und S. Gupta, „A Study on the Influence of Process Parameters on the Viscoelastic Properties of ABS Components Manufactured by FDM Process“, *J. Inst. Eng. India Ser. C*, S. 1–6, Juni 2016.