



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

Institut für Werkstoffwissenschaft  
und Werkstofftechnologie

DIPLOMARBEIT

# Einfluss von Core-Shell Partikeln auf die Eigenschaften von Materialien für die Stereolithografie

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines  
Diplom-Ingenieurs (Dipl.-Ing)  
eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Maschinenwesen und  
Betriebswissenschaften von

**Alexander Hochwallner**  
Matr.-Nr.: 1226741

unter der Leitung von  
Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Jürgen STAMPFL

18. Mai 2018

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung **Diplomarbeit** nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

*Eidesstattliche Erklärung*

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir mit bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, Mai, 2018

---

Unterschrift

# 1 Kurzfassung

Stereolithografie kommt vermehrt zum Einsatz, da die große Gestaltungsfreiheit bei der Konstruktion und die Genauigkeit der gefertigten Teile viele neue Möglichkeiten eröffnen. Es wird sowohl für die Herstellung von Prototypen während der Produktentwicklung als auch für die Fertigung von Teilen für die Endanwendung herangezogen.

Limitierender Faktor ist oft die nicht hinreichende Bruchzähigkeit der eingesetzten Photopolymere. Eine Möglichkeit zur Verbesserung dieser Materialeigenschaft bietet die Zugabe von sogenannten Core-Shell Partikeln. Diese bestehen aus einem weichen Kern, umgeben von einer harten Schale. Die Größe dieser Partikel beträgt einige hundert Nanometer.

Ziel dieser Arbeit ist die Steigerung der Bruchzähigkeit von Photopolymeren, ohne die übrigen Eigenschaften und die Verarbeitbarkeit in einem Stereolithografieverfahren negativ zu beeinflussen.

Es wurden Proben mit Partikeln verschiedener Hersteller in unterschiedlichen Matrixmaterialien hergestellt und charakterisiert. Als Prüfmethode kamen Zugversuch, Dynamisch-mechanische Analyse, Charpy-Schlagbiegeprüfung und Spannungsrelaxationsmessung zum Einsatz.

Die Ergebnisse belegen, dass eine Erhöhung der Bruchdehnung um rund 100 Prozent, bei nur geringer Abnahme der Zugfestigkeit, möglich ist. Weiters konnte eine Verbesserung der Schlagzähigkeit festgestellt werden. Der Speichermodul und die Kriecheneigenschaften werden, durch die Zugabe der Partikel, nur geringfügig beeinflusst. Durch die erfolgreiche Herstellung aller Proben mittels Stereolithografie wurde gezeigt, dass die Verarbeitbarkeit der modifizierten Harze erhalten bleibt.

## 2 Abstract

Stereolithography is being used because of its good precision and the increased freedom in the designing process of parts. Therefore, new applications are getting possible. It is used for manufacturing prototypes as well as parts for commercial applications.

However, in some cases the usability of this additive manufacturing method is limited by the poor material properties of the photopolymers. Especially the elongation at break is low for some commonly used photopolymers. One possibility for improving this parameter is the use of an impact modifier called core-shell particles. They consist of a soft core and a rigid shell. The size of the particles is several hundred nanometers.

The goal of this thesis is to increase the elongation at break of photopolymers while keeping the remaining parameters unchanged. The usability of the resulting materials in a stereolithography process is obligatory.

The prepared samples consisted of core-shell particles from two different suppliers combined with three different matrix materials. All samples were manufactured by a stereolithography device. For the characterization of the materials the following methods have been used: tensile test, dynamic mechanical analysis, Charpy impact test, stress relaxation test.

The results show that the elongation at break can be increased by about hundred percent. The tensile strength goes down slightly. Also, an increase in impact strength was achieved.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Kurzfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Abstract</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
4.1	Additive Fertigung . . . . .	7
4.2	Strahlenthärtung . . . . .	8
4.2.1	Photopolymerisation . . . . .	9
4.2.2	Elektronenstrahlhärten . . . . .	11
4.3	Mechanische Eigenschaften von Polymeren . . . . .	12
4.3.1	Einteilung anhand thermomechanischer Eigenschaften . . . . .	12
4.3.2	Charakterisierung mittels Zugversuch . . . . .	14
4.4	Zähigkeitssteigerung von Polymerwerkstoffen . . . . .	16
<b>5</b>	<b>Methoden</b>	<b>19</b>
5.1	Herstellen der Harzmischung . . . . .	19
5.2	Probenpräparation . . . . .	19
5.3	Prüfverfahren . . . . .	20
5.3.1	Zugversuch . . . . .	20
5.3.2	Dynamisch-mechanische Analyse . . . . .	21
5.3.3	Charpy-Schlagbiegeprüfung . . . . .	21
5.3.4	Spannungsrelaxation . . . . .	21
<b>6</b>	<b>Materialien</b>	<b>22</b>
6.1	Matrix . . . . .	22
6.2	Core-Shell Partikel . . . . .	24
<b>7</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>30</b>
7.1	Charpy-Prüfung . . . . .	30
7.2	Zugversuch . . . . .	32
7.3	Dynamisch-mechanische Analyse . . . . .	40
7.4	Spannungsrelaxation . . . . .	42
<b>8</b>	<b>Diskussion</b>	<b>43</b>
8.1	Vergleich der Charpy-Werte mit der Bruchdehnung . . . . .	43
8.2	Erhöhung der Bruchdehnung . . . . .	44
8.2.1	Vergleich der Partikel . . . . .	45
8.2.2	Vergleich der Nachbehandlungsmethoden . . . . .	46

8.3	Abnahme der Zugfestigkeit . . . . .	46
8.4	Reduktion des Speichermoduls . . . . .	47
8.5	Dispersion der Partikel . . . . .	48
8.6	Veränderung der optischen Erscheinung . . . . .	50
8.7	Versagensmechanismus . . . . .	51
8.8	Kriecheigenschaften . . . . .	53
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>54</b>

### 3 Einleitung

Additive Fertigungsverfahren haben schon jetzt einen hohen Stellenwert erreicht. Aus der Idee, digitale Modelle direkt, ohne auf spezielle Werkzeuge oder Formen angewiesen zu sein, dem Herstellungsprozess zu unterziehen, wurden fertige Lösungen für eine Vielzahl von Anwendungen entwickelt. Die Vorteile dieser Technologie sind vielfältig. Der wohl bedeutendste Vorteil ist die beinahe unbegrenzte Gestaltungsfreiheit der digitalen Modelle, die dann durch ein additives Fertigungsverfahren Gestalt annehmen sollen. Man kann losgelöst von jeglichen Einschränkungen, welche beim Einsatz von konventionellen Werkzeugen vorhanden sind, einem Bauteil die Form geben, die er braucht, um seinen Anforderungen optimal gerecht zu werden. Dadurch eröffnen sich neue Möglichkeiten, unter anderem für den Leichtbau, wo oft filigrane Strukturen erforderlich sind, um einem Bauteil bei geringem Gewicht die nötige Festigkeit zu verleihen. Diese Strukturen lassen sich oft nicht mit vertretbarem Aufwand konventionell herstellen. Ein weiterer Vorteil kommt vor allem in der Produktentwicklung zum Tragen. Das ist die rasche Verfügbarkeit eines physischen Bauteils, noch bevor die Frage nach dem eigentlichen Herstellungsverfahren beantwortet ist. Die unter dem Schlagwort Rapid Prototyping bekannte Anwendung erlaubt schnelles und einfaches Fertigen von mitunter funktionellen Prototypen. Es gibt Anlagen, die am Tisch des Konstrukteurs Platz finden, und einen Bauteil direkt aus den CAD-Daten generieren. Eine Nachbehandlung ist nur in geringem Maße notwendig, oder kann ganz entfallen.



Abbildung 1: Desktopgerät für Rapid Prototyping. [1]

Das Wegfallen von Werkzeugkosten kommt besonders dann zum Tragen, wenn funktionelle Einzelteile oder Kleinserien gefragt sind. Man denke da-

bei zum Beispiel an die Medizintechnik, wo jeder Körper individuelle und einzigartige Abmessungen aufweist. Die Qualität von Behandlungen kann verbessert werden, wenn jeder Patient das für ihn optimal angepasste Medizinprodukt erhält, und nicht auf einen Serienteil zurückgegriffen werden muss. Anwender von Kleinserienteilen, bei denen auch das Gewicht eine wichtige Rolle spielt, ist die Luftfahrtindustrie. Durch die Einsparung von Masse können die Treibstoffkosten gesenkt werden, und das Fliegen wird somit günstiger und umweltfreundlicher.

Mittlerweile werden auch höchstbelastete Teile, welche mittels additiver Fertigung hergestellt wurden, im fertigen Produkt eingesetzt. Siemens hat ein Verfahren entwickelt, womit Rotorblätter für Gasturbinen durch additive Fertigung hergestellt werden können (siehe Abbildung 2).



Abbildung 2: *Turbinenschaufeln für Gasturbine – Diese mittels additiver Fertigung hergestellten Rotorblätter sind für den Betrieb in Gasturbinen ausgelegt. Sie müssen einer Tangentialgeschwindigkeit von 1600km/h bei einer Temperatur von 1250°C standhalten.[2]*

Obwohl schon sehr viele additive Fertigungsanlagen kommerziell erhältlich sind, erweisen sich oft die zur Verfügung stehenden Materialien als der limitierende Faktor, sowohl was die Materialeigenschaften, als auch die Genauigkeit der additiv hergestellten Bauteile betrifft. Der Ausgangswerkstoff muss immer die verfahrensspezifischen Eigenschaften erfüllen, um überhaupt verarbeitet werden zu können. Bei pulverbasierten Verfahren ist die Korngröße von entscheidender Bedeutung. Ein großes Korn führt zu niedriger Auflösung und hoher Oberflächenrauigkeit. Betrachtet man Photopolymere – also Materialien, welche eine Polymerisationsreaktion ausführen, die durch Bestrahlung mit Licht initiiert wird – kann durch Streulicht auch in Bereichen eine Reaktion stattfinden, die gar nicht belichtet werden sollten. Auch dieser

Mechanismus kann zu einer Erniedrigung der Auflösung führen. Die Stereolithografie, welche eines der genauesten additiven Herstellungsverfahren darstellt, arbeitet mit den erwähnten Photopolymeren. Diese Werkstoffgruppe hat jedoch die Eigenschaft, dass sie meist geringe Bruchzähigkeit aufweist. Will man nun die hohe Auflösung der Stereolithografie nutzen, die Anwendung verlangt aber nach erhöhter Bruchdehnung, befindet man sich in einem Bereich, der von den additiven Fertigungsverfahren nicht abgedeckt wird. Hier soll die vorliegende Arbeit ansetzen. Es wird ausgehend von bekannten Photopolymeren versucht, mittels Core-Shell Partikel die Bruchdehnung zu erhöhen, ohne die Zugfestigkeit, das thermische Verhalten und die Kriecheigenschaften negativ zu beeinflussen.

## 4 Grundlagen

### 4.1 Additive Fertigung

Additive bzw. generative Fertigungsverfahren, oder im Englischen 'Additive Manufacturing' (AM), bezeichnet Herstellungsverfahren, bei denen Bauteile durch hinzufügen von Material erzeugt werden. Dabei ist es nicht notwendig, über Werkzeuge zu verfügen, die der Bauteilgeometrie entsprechen. Dadurch unterscheiden sich die generativen Fertigungsverfahren von den klassischen Fertigungsverfahren, wie etwa Zerspanen oder Gießen.

Die meisten Verfahren arbeiten durch schichtweises aufbauen der gewünschten Geometrie. Das Bauteil wird dabei vollständig digital mittels CAD modelliert und der Anlage übergeben. In einem Zwischenschritt werden, in definiertem Abstand, Querschnitte des Modells erzeugt, welche als zweidimensionaler "Bauplan" der Schichten dienen. Der Abstand der Querschnitte muss dabei der anlagenspezifischen Schichtdicke, welche in gewissen Grenzen variiert werden kann, entsprechen. Schlussendlich bildet die Summe aller Schichten das zuvor nur digital vorhandene Objekt.

Prototypen können schnell und einfach hergestellt werden. Außerdem erhöht die additive Fertigung von Bauteilen die Gestaltungsfreiheit stark. Es lassen sich komplexe Strukturen mit recht geringem Aufwand realisieren. Auch die zur Verfügung stehenden Materialien bieten für viele Anwendungen zufriedenstellende Eigenschaften, wodurch die Fertigung von funktionellen Teilen möglich wird. Weiters können Werkzeugkosten eingespart werden, um auch Kleinserien rechtfertigen zu können.

Es werden, je nach Verfahren, verschieden Materialien verarbeitet, die in unterschiedlichen Zuständen vorliegen. Weit verbreitet ist die Verwendung von Thermoplasten. Diese werden in einem Extruder aufgeschmolzen und

an der gewünschten Stelle aufgetragen, wo sie erstarren. Andere Verfahren, wie die Stereolithographie, verwenden flüssigen Kunststoff bzw. Kunstharz. Dabei wird für jede Schicht ein durchgängiger Film aus Harz gebildet. Danach wird das flüssige Material an den entsprechenden Stellen ausgehärtet. Des Weiteren kommen Werkstoffe in pulverförmigem Ausgangszustand zum Einsatz. Dadurch können sowohl Metalle, als auch keramische Stoffe verarbeitet werden. Es werden auch Materialien in Form von Folien verwendet. Die Form der jeweiligen Schicht wird daraus ausgeschnitten und mit der vorangegangenen Lage verbunden. Mit 3D-Druck bezeichnet man Verfahren, bei denen mittels Druckkopf, auf eine zuvor gebildete Pulverschicht, Bindemittel aufgetragen wird. [3]

Als Beispiel für ein pulverbasiertes Verfahren ist in Abbildung 3 eine schematische Darstellung des selektiven Lasersinterns gegeben.

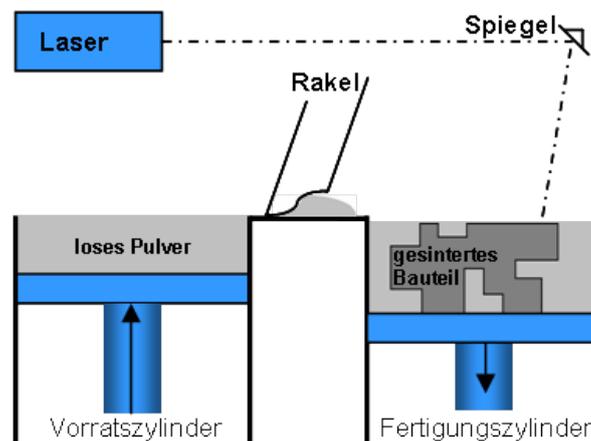


Abbildung 3: *Selektives Lasersintern [4] – Mittels Rakel wird eine Pulverschicht aufgetragen. Die für den Sinterprozess nötige Energie liefert ein Laser. Durch ein System aus Linsen und Spiegel wird der Strahl an der entsprechenden Stelle fokussiert.*

## 4.2 Strahlenhärtung

Um in additiven Fertigungsprozessen Kunstharze zu verwenden, muss gezielt chemische Energie in das Material eingebracht werden, um an den gewünschten Stellen Vernetzungen und damit das Aushärten auszulösen. Dafür erweist sich das Strahlenhärten als ein geeignetes Mittel.

Unter Strahlenhärtung versteht man einen Prozess, bei dem ein Material

von einem niedermolekularen Zustand in einen höhermolekularen Zustand, ausgelöst durch Bestrahlung, übergeführt wird [5].

Für das Strahlenhärten von Polymeren sind zwei Methoden verbreitet. Zum einen kann elektromagnetische Strahlung im UV-Bereich, in Kombination mit einem geeigneten Initiator-molekül verwendet werden, zum anderen wird ein Teilchenstrahl aus Elektronen eingesetzt. Wird UV-Strahlung eingesetzt, kann diese durch ein System aus Linsen und Spiegel an der gewünschten Stelle fokussiert werden. Bewegliche Spiegel ermöglichen dabei das Abrastern und damit das flächige Aushärten einer Schicht. Ein Elektronenstrahl kann durch Einsatz von elektromagnetischen Feldern fokussiert und abgelenkt werden [6].

Wichtiges Einsatzgebiet des Strahlenhärtens ist das Aushärten von Lacken. Es ist deutlich schneller als konventionelles Trocknen und bietet weiters den Vorteil, dass auf Lösungsmittel weitgehend verzichtet werden kann. [7]

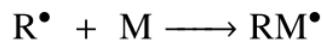
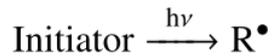
#### 4.2.1 Photopolymerisation

Der Begriff Photopolymerisation bezeichnet einen Prozess, der durch Bestrahlung hervorgerufen wird, bei dem sich Monomere an eine wachsende Polymerkette anlagern und so ein Makromolekül bilden. Das schließt auch das Vernetzen von bereits vorhandenen Makromolekülen mit ein. Die Polymerisation wird gestartet, indem ionische Spezies oder freie Radikale erzeugt werden, wobei die radikalische Polymerisation die meiste Anwendung findet. In diesem Zusammenhang spielen Photoinitiatoren eine zentrale Rolle. Sie absorbieren das Licht und bilden die freien Radikale oder reaktive Ionen. Dabei ist es notwendig, dass die Absorptionsbande des Initiator-moleküls mit der Wellenlänge des verwendeten Lichtes übereinstimmt. Der Photoinitiator absorbiert ein Photon und wird dadurch in einen energetisch höheren Zustand angeregt. Wenn das Molekül nicht zurück in den Grundzustand relaxiert, bildet sich aus dem angeregten Photoinitiator die reaktive Spezies. Neben dem Relaxieren des angeregten Zustandes führt auch die Reaktion des Initiators mit Sauerstoff zu einer Verringerung der Anzahl der für den Start der Polymerisation zur Verfügung stehenden Spezies. [8]

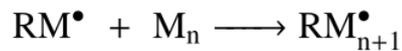
In Abbildung 4 ist der schematische Ablauf der radikalischen Photopolymerisation dargestellt. Der Prozess läuft im Wesentlichen in drei Schritten ab. Zu Beginn wird, durch Bestrahlung mit Licht mit der richtigen Frequenz ( $h\nu$ ), der Initiator zu einem freien Radikal (durch Punkt angedeutet), wodurch eine Kettenpolymerisation ausgelöst wird. Dabei werden immer mehr Monomereinheiten (**M**), beziehungsweise Oligomere an die Polymerkette angelagert, und es entsteht ein Makromolekül. Die Kettenreaktion pflanzt sich solange fort, bis eine Abbruchreaktion stattfindet. Dies passiert wenn zwei

Kettenradikale aufeinandertreffen und rekombinieren, oder es kommt zu radikalischer Disproportionierung, also der Übertragung eines Wasserstoffatoms von einer radikalischen Kette auf eine andere. [9]

### Initiation



### Fortpflanzung



### Abbruch

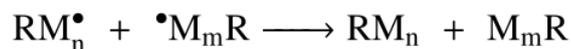
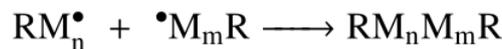
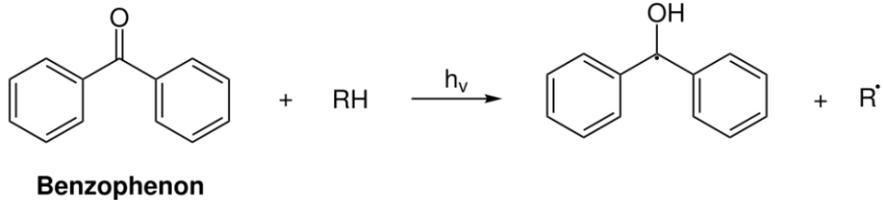


Abbildung 4: *Schematischer Ablauf der radikalischen Photopolymerisation [10].*

Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation können anhand des Mechanismus mit dem das Radikal erzeugt wird, in zwei Gruppen eingeteilt werden. Eine Gruppe bei der das Radikal durch Abziehen eines Wasserstoffatoms von einer Donorverbindung erzeugt wird, und eine zweite, bei der durch Spaltung einer Bindung zwei Radikale zurückbleiben. Jeweils ein Beispiel der beiden Mechanismen ist in Abbildung 5 dargestellt. [9]

### Abstraktion



### Spaltung

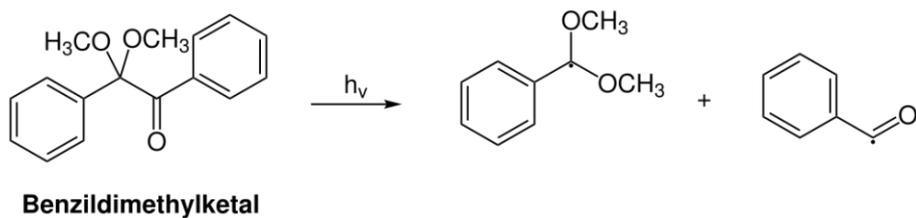


Abbildung 5: Beispiele von Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation [10].

## 4.2.2 Elektronenstrahlhärten

Wenn Elektronen mit Energien im keV- und MeV-Bereich auf Materie treffen, werden Sekundärelektronen gebildet. Dadurch entstehen Radikale, Ionen und auch angeregte Molekülzustände. Elektronenstrahlen besitzen daher die Fähigkeit, chemische Reaktionen wie Polymerisation oder Vernetzung hervorzurufen. Diese Eigenschaft ermöglicht es, reaktive Harze durch Beschuss mit Elektronen auszuhärten. [11]

Elektronenstrahlen bieten einige außergewöhnliche Eigenschaften. Es lässt sich die Bestrahlungsintensität über mehrere Größenordnungen hinweg variieren. Die Energie der Elektronen kann leicht in elektrischen Feldern eingestellt werden. Die Fokuspunktgröße des Strahles lässt sich bis in den Nanometerbereich herabsetzen. Zusätzlich geben die Elektronen ihre Energie nur in einem eng begrenzten Bereich ab. [12]

Eine wichtige Anwendung des Elektronenstrahlhärten ist das Härten von Lacken. Diese Methode ist schnell und energieeffizient, und kann unter Normaldruck durchgeführt werden. Ein Vorteil gegenüber dem Härten mittels elektromagnetischer Strahlung im UV-Bereich ist, dass Fotoinitiatoren vollständig entfallen können. Außerdem lassen sich die Eigenschaften der ge-

härteten Schicht durch variieren der Prozessparameter sehr genau einstellen.  
[13]

Durch die oben genannten Eigenschaften wird ein zweistufiger Prozess denkbar, bei dem im ersten Schritt das Material ausgehärtet wird, und in einem zweiten Schritt durch weitere Bestrahlung zusätzliche Vernetzungen erzeugt werden. Oder die Vernetzungsdichte wird während der ersten Bestrahlung durch die Änderung der Intensität des Elektronenstrahles variiert. Dadurch können selektiv die Materialeigenschaften an verschiedene Anforderungen angepasst werden. Es könnten zum Beispiel Stellen, an denen mehr Zähigkeit gefragt ist, mit einer anderen Intensität bestrahlt werden, als Stellen, die steifer sein sollten.

## 4.3 Mechanische Eigenschaften von Polymeren

Kunststoffe decken eine große Bandbreite an Materialeigenschaften ab. Diese sind einerseits abhängig von der chemischen Beschaffenheit und der Mikrostruktur des betrachteten Werkstoffes, und andererseits von äußeren Einflussfaktoren wie Temperatur und Prüfgeschwindigkeit. Daher muss bei der Materialcharakterisierung darauf geachtet werden, die Prüfparameter konstant zu halten, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

### 4.3.1 Einteilung anhand thermomechanischer Eigenschaften

Polymerwerkstoffe können anhand ihrer thermomechanischen Eigenschaften in drei Gruppen eingeteilt werden

#### 1. Thermoplaste

Thermoplaste zeichnen sich dadurch aus, dass oberhalb einer gewissen Temperatur die Kräfte zwischen den Makromolekülen soweit herabgesetzt sind, dass die Polymere relativ frei aneinander abgleiten können. Diese Eigenschaft kommt dadurch zustande, dass die einzelnen Polymerketten nicht, oder nur geringfügig miteinander vernetzt sind. Dadurch eignen sich solche Werkstoffe für Spritzguss und Extrusion. Die mechanischen Eigenschaften der festen Thermoplaste hängen stark vom Grad der Kristallinität des Werkstoffes ab. Geringer Anteil an kristallinen Bereichen führt zu tendenziell sprödem Verhalten, wohingegen ein teilkristalliner Kunststoff höhere Zähigkeit aufweist. Wird die Schmelze langsam abgekühlt, erhält man mehr kristalline Bereiche, da für die Moleküle mehr Zeit zur Verfügung steht, um sich regelmäßig anzuordnen. Weiters spielt auch die Polymerstruktur eine Rolle. Stark

verzweigte Ketten weisen im Gegensatz zu nur wenig verzweigten Makromolekülen einen geringeren Anteil an kristallinen Bereichen auf. [14]

## 2. Duroplaste

Diese Materialklasse weist eine hohe Anzahl an Vernetzungen zwischen den Makromolekülen auf. Dadurch wird die Relativbewegung der Polymerketten stark gehemmt, und es kommt bei Erhöhung der Temperatur, im Gegensatz zu den Thermoplasten, nicht zur Bildung einer Schmelze. Teile aus solchen hochvernetzten Kunststoffen behalten ihre Form und mechanischen Eigenschaften auch bei gesteigerter Temperatur. Eine weitere Folge der großen Dichte an Vernetzungen ist ein hohes Maß an Härte und Steifigkeit, aber auch die Neigung zu Sprödebruch. Epoxidharze und Acrylharze können im Allgemeinen zu den Duroplasten gezählt werden. [14]

## 3. Elastomere

Elastomere sind weitmaschig vernetzte Kunststoffe. Dadurch wird zwar das Abgleiten der Molekülketten unterbunden, es kann aber trotzdem zu einer gewissen relativen Lageänderung kommen (siehe Abbildung 6). Wie bei den Duroplasten kommt es bei Temperaturerhöhung nicht zur Bildung einer Schmelze. Elastomere können sehr stark gedehnt werden und kehren bei Entlastung wieder in ihre ursprüngliche Form zurück. [14]

Die Bruchdehnung kann mitunter sehr groß und die Steifigkeit sehr klein sein. Dadurch stehen die Elastomere im deutlichen Gegensatz zu den Duroplasten, was die mechanischen Eigenschaften betrifft.

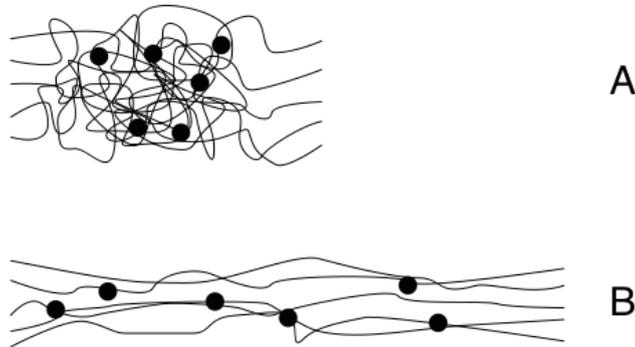


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Polymerketten eines Elastomers. Die Punkte markieren Vernetzungen. A stellt den unbelasteten Zustand dar. B zeigt den Zustand unter Belastung durch eine Zugkraft. [15]

#### 4.3.2 Charakterisierung mittels Zugversuch

Der Zugversuch gibt Aufschluss über eine Vielzahl an Materialkennwerten. Es lässt sich zum Beispiel der E-Modul und die Zugfestigkeit ermitteln. Außerdem können durch die Betrachtung des Spannungs-Dehnungs-Diagramms Aussagen getroffen werden, welche die Zähigkeit des Werkstoffes betreffen.

In Abbildung 7 sind fünf schematische Spannungs-Dehnungs-Kurven dargestellt:

##### 1. Hochmodulige Fasern

Die Spannung steigt linear an und erreicht einen hohen Wert. Die Bruchdehnung ist klein. Die Spannungsüberhöhung an der Risspitze wird nicht durch Fließen des Materials abgebaut. Der Riss kann sich ohne große Energieaufnahme ausbreiten und es kommt zum Versagen der Probe.

##### 2. Sprödartiges Verhalten

Die Spannung steigt annähernd linear bis zum Bruch der Probe. Polymere, die kaum Bewegung der Moleküle relativ zueinander zulassen, weisen ein derartiges Verhalten auf. Es kommt nur im Bereich der Risspitze zu einer plastischen Verformung. Durch das kleine Volumen des plastischen Bereiches bleibt die Bruchdehnung relativ klein.

### 3. Zähbruchverhalten

Monotoner Anstieg der Spannung bis zur Streckgrenze. Dann fällt sie bis zum Bruch ab. Ab einem gewissen Punkt beginnt sich die Probe einzuschnüren. Bei diesem Verhalten haben die Moleküle also die Möglichkeit, bis zu einem gewissen Grad aneinander abzugleiten. Größere Bereiche der Probe werden plastisch verformt, wodurch auch makroskopisch eine größere Dehnung festgestellt werden kann.

### 4. Kaltziehen

Hier bleibt die Spannung über einen gewissen Bereich der Dehnung annähernd konstant. Dabei breitet sich die Einschnürzone über die Länge der Probe aus. In einem großen Volumen der Probe kommt es zu plastischen Verformungen, wodurch eine deutlich höhere Bruchdehnung zu beobachten ist.

### 5. Homogene Deformation

Die Spannung steigt nur langsam, und es kommt zu hohen Dehnungen und geringen Festigkeiten. Dieser Kurvenverlauf ist typisch für Elastomere.

Die obige Betrachtung zeigt, um große Bruchdehnung zu erreichen, soll sich das Material in einem möglichst großen Bereich plastisch verformen können, ohne zu reißen. Eine Möglichkeit dazu ist, die Beweglichkeit der Moleküle zu erhöhen, was durch Weichmacher erreicht werden kann. Dabei wird aber immer auch die Festigkeit stark herabgesetzt. Eine weitere Möglichkeit ist eine große Anzahl an mikroskopischen Fließgebieten, welche in Summe eine makroskopische Dehnung ergeben. Dies lässt sich durch geeignete Modifizierung des Werkstoffes erzielen. [16]

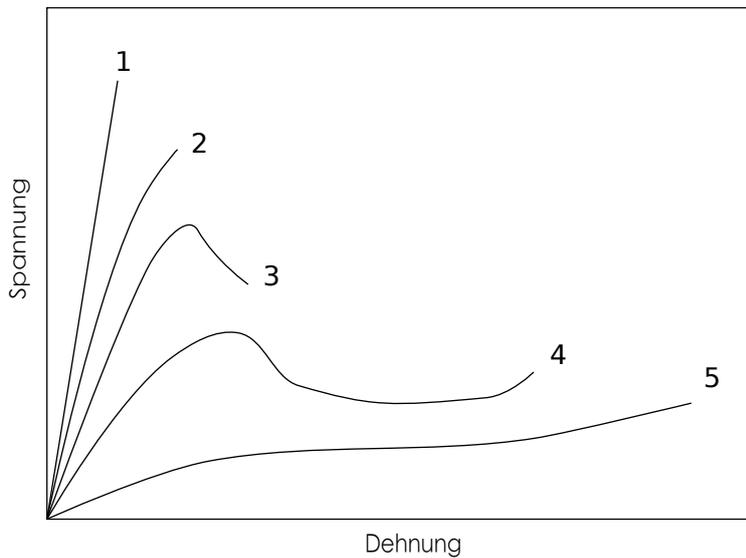


Abbildung 7: *Spannungs-Dehnungs-Kurven von Polymerwerkstoffen mit unterschiedlichen Materialeigenschaften. [16]*

#### 4.4 Zähigkeitssteigerung von Polymerwerkstoffen

Für viele Anwendungen werden Werkstoffe benötigt, die nicht nur hohe Festigkeit, sondern auch eine gewisse Zähigkeit aufweisen. Eine geeignete Möglichkeit, die Sprödigkeit von polymeren Materialien zu senken, bietet die Heterogenisierung.

Man baut also Zweitphasen in eine bestehende Matrix ein. Ist die Zweitphase gummiartig, spricht man von kautschukmodifizierten Polymeren. Bei sehr spröden Matrixmaterialien können Fasern zur Verstärkung verwendet werden. Der Prozess, der hier die Energie abbaut, ist die Mikrorissbildung und Phasenseparation in den Bereichen der Phasengrenzen. Weiters kommt bei eher spröden Matrixmaterialien der Brückenbildungsmechanismus zum Tragen. Dabei werden beim Auftreten eines Risses eingelagerte zähe Partikel verstreckt und nehmen dabei Energie auf. Siehe Abbildung 8.

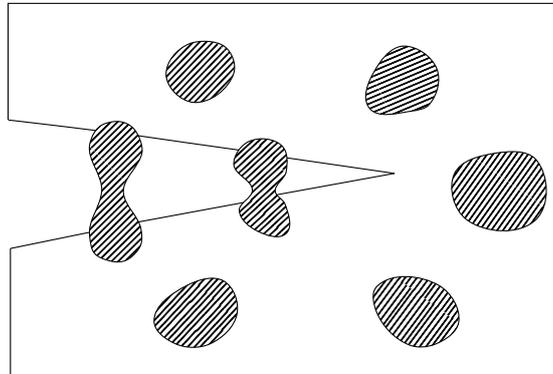


Abbildung 8: *Brückenbildungsmechanismus. [16] Plastisches Verstrecken von eingelagerten Partikeln beim Auftreten eines Risses.*

Bei Matrixmaterialien, die in einem gewissen Maß plastisch verformbar sind, kann die Zähigkeit dadurch gesteigert werden, dass die Bildung vieler kleiner plastischer Bereiche induziert wird. Dabei soll sich nicht die Größe der Fließbereiche ändern, sondern die Summe aus vielen kleinen plastisch verformten Stellen eine makroskopische Dehnung ergeben. Das kann durch Einlagerung von Kautschukpartikeln erreicht werden, da sich in der Nähe der Einlagerungen leichter Crazes ausbilden können. Außerdem können Hohlräume, die durch Partikel mit schwacher Bindung zur Matrix entstehen, lokales Fließen hervorrufen. Siehe Abbildung 9.

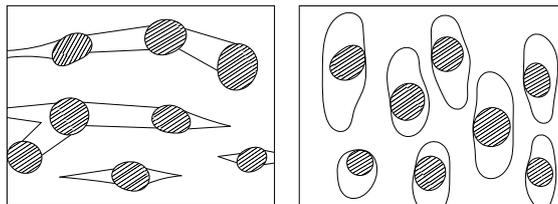


Abbildung 9: *[16] Durch Partikel induzierte plastische Verformungen. Links: Bildung von Crazes im Bereich der eingelagerten Partikeln. Rechts: Plastisches Fließen, hervorgerufen durch Hohlräume, die durch Partikel mit geringer Haftung an der Matrix entstehen.*

Eine weitere Eigenschaft von Materialien, die zu hoher Zähigkeit führt, ist die Fähigkeit eines Werkstoffes, die Ausbreitung von Rissen zu stoppen, oder maßgeblich zu erschweren. Dazu kommen mehrere Mechanismen in Frage. Wenn ein Riss in einen Bereich läuft, in dem lokal eine größere Festigkeit vorliegt, kann sich dieser dort nicht so leicht ausbreiten, wie in Gebieten geringerer Festigkeit. Dazu muss der Werkstoff mehrphasig aufgebaut sein. Zum Beispiel können kristalline Bereiche oder eingelagerte Polymerpartikel zu einer Behinderung der Rissausbreitung führen. Weiters hat Rissspitzenverrundung und der daraus resultierende Spannungsabbau einen hemmenden Einfluss auf die Rissfortpflanzung. Dies geschieht, wenn der Werkstoff ausreichend schnell Relaxationsprozesse ausführen kann. Dann führt die Rissspannung nicht zu einem Bruch der Polymerbindungen, sondern zu lokalem Fließen. Diese Funktion kann wiederum von eingelagerten Elastomerpartikeln ausgeführt werden. Ebenfalls zu einer Rissspitzenverrundung kommt es, wenn der Riss (oder Craze) auf einen dazu senkrechten Riss (oder Craze) aufläuft. Siehe Abbildung 10. [16]

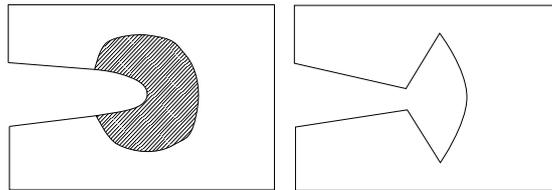


Abbildung 10: *Rissspitzenverrundung.* [16] *Links: An der Rissspitze kommt es zu plastischer Verformung. Rechts: Der Riss läuft auf einen zu ihm senkrechten Riss auf.*

Laut Souheng Wu [17] gibt es zwei Gruppe von Polymerwerkstoffen, die durch ihren Versagensmechanismus unterteilt werden können. Eine Gruppe, bei der es hauptsächlich durch die Bildung von Crazes zum Versagen kommt, und eine andere Gruppe, die durch Fließen, hervorgerufen durch Schubspannung, gekennzeichnet ist. Für die erstgenannte Gruppe wird angenommen, dass es eine optimale Größe und Volumenanteil für Elastomerpartikel in der Matrix gibt, um bestmögliche Werte für die Zähigkeit zu erhalten. Der Grund dafür ist, dass sich Crazes, die an benachbarten Partikeln entstehen, gegenseitig stabilisieren können. Die optimale Partikelgröße ist im Bereich der Dicke der Crazes. Außerdem soll die Haftung der Partikel in der Matrix möglichst groß sein. Für die zweite Gruppe wurde von Souheng Wu [17] ein anderer Zusammenhang gefunden. Es hat sich gezeigt, dass es einen scharfen Übergang von sprödem zu zähem Werkstoffverhalten bei Unterschreitung des kri-

tischen Abstandes zwischen den Oberflächen benachbarter Elastomerpartikel gibt. Für diesen Fall ist die minimale Haftung der Partikel in der Matrix im Bereich der Van-der-Waals-Kräfte.

## 5 Methoden

### 5.1 Herstellen der Harzmischung

Alle getesteten Mischungen wurden in einem SpeedMixer™ der Firma Hauschild angerührt. Dabei kommen alle Komponenten in einen entsprechenden Becher und werden im Ofen auf 90°C temperiert. Danach wird der Behälter in das Mischsystem eingesetzt und fünf Minuten bei voller Drehzahl gemixt. Werden Core-Shell Partikel verwendet, wird so lange gemischt, bis mit freiem Auge keine Agglomerate mehr zu erkennen sind. Ist dies der Fall, wird noch einmal für fünf Minuten gemischt.

Bei längerer Mischdauer kann das Aufheizen zwischen den Mischvorgängen entfallen, da durch die auftretende Reibungswärme eine Temperatur erreicht wird, bei der die Harzmischung in einem guten Viskositätsbereich liegt.

Um die dabei aufgenommenen Gase aus dem Material zu entfernen, wird abschließend in einer Vakuumkammer entgast. Der Behälter steht dabei auf einer zirka 90°C warmen Heizplatte, um die relativ niedrige Viskosität beizubehalten.

Im Zuge der Arbeit wurden auch mit einem konventionellen Rührer, sowie mit in den Speedmixer-Becher eingebrachte Stahlkugeln und einer Kryomühle Versuche durchgeführt. Mehr dazu in Abschnitt 6.2.

### 5.2 Probenpräparation

Die Proben wurden in einer Stereolithografie-Anlage hergestellt. Um die Photopolymerisationsreaktion auszulösen, ist ein Laser mit einer Wellenlänge von 375nm und einer Leistung von 70mW im Einsatz. Die Anlage arbeitet nach einem ähnlichen Prinzip, wie in Abbildung 3 dargestellt. Allerdings befindet sich das flüssige Material in der Beschichtungseinheit, mittels derer eine Harzschicht auf die transparente Wanne aufgetragen wird. Der Laser strahlt von unten durch die Materialwanne auf die Harzschicht. Der ausgehärtete Kunststoff bleibt auf der Bauplattform, die von oben an die Wanne herangefahren wird, haften.

Die Temperatur von Beschichtungseinheit, Bauplattform und Materialwanne wurde so gewählt, dass die Viskosität des Materials eine gleichmäßige Beschichtung der Wanne zulässt. Eine Temperatur von 90°C hat sich dafür

als zweckmäßig erwiesen. Um eine zufriedenstellende Haftung der einzelnen Schichten zu gewährleisten, soll der Laser eine Schicht mit der doppelten Dicke wie die gewünschte Schichtdicke aushärten können. Der bei konstanter Temperatur dafür ausschlaggebende Parameter ist die Schreibgeschwindigkeit des Lasers. Um diesen Wert zu finden, wurde eine ausreichende Menge Material auf die Wanne aufgetragen und eine Schicht vom Laser ausgehärtet. Danach wurde das ausgehärtete Material aus der Materialwanne entnommen, vom überschüssigen Harz gereinigt und vermessen.

Die Proben wurden nach dem Bauprozess mit Hilfe einer Klinge von der noch heißen Bauplattform entfernt und mit einem Tuch zuerst mechanisch, und danach mit Isopropanol gereinigt. Durch die mechanische Reinigung kann der Lösungsmiteinsatz deutlich reduziert werden.

Zur Nachhärtung kamen zwei Methoden zum Einsatz. Einerseits wurden die Proben 300 Blitzten einer UV-Blitzlampe ausgesetzt, andererseits beidseitig 300 Sekunden in konstantem UV-Licht.

## 5.3 Prüfverfahren

### 5.3.1 Zugversuch

Zum Aufzeichnen der Spannungs-Dehnungs-Kurven wurden je sieben 5B Zugproben hergestellt (Siehe Abbildung 11. Diese haben rechteckigen Querschnitt, eine Versuchslänge von 12mm und bestehen herstellungsbedingt aus 10 Schichten zu je  $100\mu m$ .

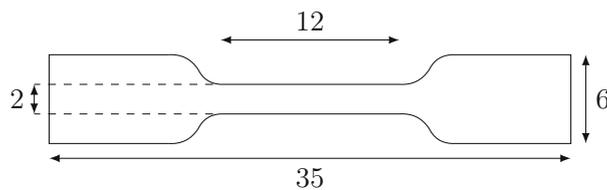


Abbildung 11: *Geometrie der Zugproben.* [18]

Der Zugversuch wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug  $5\text{mm}/\text{min}$ , die Einspannlänge war  $18\text{mm}$ . Die Dicke und die Breite jeder Probe wurden vor dem Prüfen gemessen. In den Abbildungen der Spannungs-Dehnungs-Kurven sind jeweils die Proben dargestellt, welche die größte Bruchdehnung der sieben geprüften Proben aufwiesen. Mittelwert und Standardabweichung von Zugfestigkeit und Bruchdehnung sind separat dargestellt.

### 5.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse

Für die thermische Charakterisierung wurde die dynamisch-mechanische Analyse in 3-Punkt Biegeanordnung herangezogen. Gemessen wurde über einen Temperaturbereich von  $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $130^{\circ}\text{C}$ . Dabei wurde zuerst mit flüssigem Stickstoff auf  $-50^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und diese Temperatur für 5 Minuten gehalten. Erst dann wurde mit einer Geschwindigkeit von 3 Grad pro Minute aufgeheizt. Die Vorlast betrug  $0,05\text{N}$  und die Prüflast war eine periodische Auslenkung um  $10\mu\text{m}$  mit einer Frequenz von  $1\text{Hz}$ . Die Probenkörper waren quaderförmig ( $4 \times 1,8 \times 25$ ) und wurden vor der Durchführung der Prüfung vermessen.

### 5.3.3 Charpy-Schlagbiegeprüfung

Bei dieser Materialprüfung wird ein Pendelhammer verwendet, der eine Probe durchschlägt. Die Differenz der potentiellen Energie des Hammers vor und nach dem Durchschlagen der Probe wird als Maß für die Zähigkeit herangezogen. Dem Energieverlust durch Reibung wird dadurch Rechnung getragen, dass vor jeder Prüferserie ein bestimmter Wert vom Messwert abgezogen wird. Dieser wird ermittelt, indem der Hammer solange ohne eingelegter Probe ausgelöst wird, bis dreimal in Folge der selbe Wert angezeigt wird. Für die Materialprüfung wurden je sieben quaderförmige ungekerbte Proben mit den Abmessungen  $10 \times 4 \times 80$  Millimeter hergestellt. Diese bestehen aus 100 Schichten und wurden so in die Prüfmaschine eingelegt, dass die Bewegungsrichtung des Hammers beim Auftreffen auf die Probe senkrecht zu den Schichten ist. Jede Probe wurde separat vermessen. Die Ergebnisse dieses Prüfverfahrens werden in  $\text{kJ}/\text{m}^2$  angegeben.

### 5.3.4 Spannungsrelaxation

Bei diesem Versuch wird die Probe mit einer definierten Dehnung beansprucht und die Spannung, welche zur Aufrechterhaltung der Verformung notwendig ist, über der Zeit gemessen. Dabei kommt es mit fortschreitender Dauer des Versuches zu einer Abnahme der Spannung. Grund dafür ist, dass in der Probe Relaxationsprozesse ablaufen, da jedes Teilchen der Probe versucht, in dem neuen Spannungsfeld eine energetisch günstigere Lage einzunehmen. Die dafür nötige Energiebarriere kann umso leichter überschritten werden, je höher die Temperatur der Probe ist.

Für die Materialprüfung wurden Plättchen mit rechteckigem Querschnitt hergestellt. Die Belastung erfolgt durch eine 3-Punkt Biegeanordnung. Die aufgebrachte Dehnung betrug 2 Prozent. Um konstante Temperatur während der Messdauer zu gewährleisten, findet der Versuch in einem Wasserbad statt.

Die Wassertemperatur war dabei 37°C. Die Dauer der Messung betrug 180 Minuten.

## 6 Materialien

### 6.1 Matrix

Für die Matrix wurden die Harze mit einem zuvor hergestellten Masterbatch vermischt. Dieser Batch beinhaltet den Photoinitiator, einen Photoabsorber und gegebenenfalls einen Reaktivverdünner. Der Photoabsorber soll Streulicht absorbieren und so verhindern, dass das Material außerhalb des Laserfokus ebenfalls polymerisiert. Damit kann also die laterale Auflösung verbessert werden. Ein Reaktivverdünner soll die Viskosität des Harzes herabsetzen, um so die Verarbeitung zu erleichtern, beziehungsweise möglich zu machen, ohne die Eigenschaften des Endproduktes zu verschlechtern.

Folgende Chemikalien wurden verwendet:

- Photoinitiator **PI**:  
TPO-L, Ethyl(2,4,6-Trimethylbenzoyl)Phenylphosphinat
- Photoabsorber **PA**:  
2,2'-Dihydroxy-4,4'-Dimethoxybenzophenon
- Reaktivverdünner **RV**:  
IBMA, Isobornyl Methacrylat

Folgende Harze wurden verwendet:

- **XR-741MS** von Bomar Oligomers  
Ist ein bifunktionales Urethan-Methacrylat, das laut Hersteller als transparentes und hartes Beschichtungsmaterial mit guter chemischer Beständigkeit eingesetzt wird.
- Miramer **PU2560** von Miwon  
Ist ein bifunktionales Urethan-Acrylat.
- **LPU 706NT**  
Ist ein zweifach funktionelles urethan-basiertes Methacrylat.
- **LPU 624**  
Ist ein zweifach funktionelles Methacrylat. Ebenfalls urethan-basiert. Dieses Produkt enthält bereits 30wt% des Reaktivverdünners TEGDMA.

Folgende Mischungen wurden hergestellt:

	<b>XR-741MS</b>	<b>PU2560</b>	<b>PI</b>	<b>PA</b>	<b>RV</b>
<b>Matrix 1</b>	98,7 wt%		0,6 wt%	0,1 wt%	0,6 wt%
<b>Matrix 2</b>	78,96 wt%	19,74 wt%	0,6 wt%	0,1 wt%	0,6 wt%
	<b>LPU 706NT</b>	<b>LPU 624</b>			
<b>Matrix 3</b>	40 %	60 %	0,6 phr	0,1 phr	

Die mit wt% versehenen Werte in obiger Tabelle geben den Massenanteil der jeweiligen Komponente im Bezug auf die gesamte Mischung an. Die Bezeichnung phr (parts per hundred rubber) gibt den Massenanteil bezogen auf hundert Teile Harz wieder, also die Komponenten, die links vom Doppelstrich stehen. Eine Mischung, die zum Beispiel aus Harz und der gleichen Masse Additiv besteht, würde damit 50 wt%, oder 100phr des zugesetzten Stoffes enthalten.

In Abbildung 12 wird deutlich, dass es sich um Materialien mit stark unterschiedlichen Eigenschaften handelt. Es sind die Messungen dargestellt, die als Referenz für die weiteren Untersuchungen dienen. Man sieht, dass Matrix 1 und 3 eher hochmodulig und spröde sind, während sich Matrix 2 bereits sehr zäh verhält.

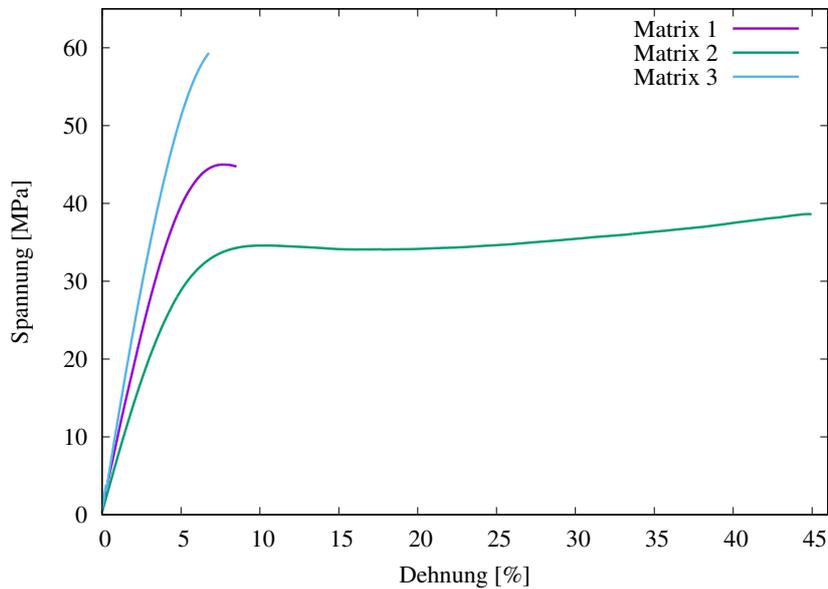


Abbildung 12: Vergleich der Matrixmaterialien im Zugversuch. Die Proben wurden mit der Blitzlampe nachbehandelt.

## 6.2 Core-Shell Partikel

Core-Shell Partikel haben einen Durchmesser von wenigen 100nm und sind im Wesentlichen aus einem Kern mit einer Ummantelung aufgebaut. Der Kern besteht aus einem weichen Material, das die Aufgabe hat, sich in einem ausreichenden Maß verformen zu können, um zähigkeitssteigernde Mechanismen (siehe Abschnitt 4.4) zu begünstigen. Die Schale hat den Zweck, Agglomeration der Partikel zu verhindern, und die Verbindung zur Matrix herzustellen. Die Ummantelung kann mit funktionellen Gruppen ausgestattet sein, um das Partikel chemisch an seine Umgebung zu binden.

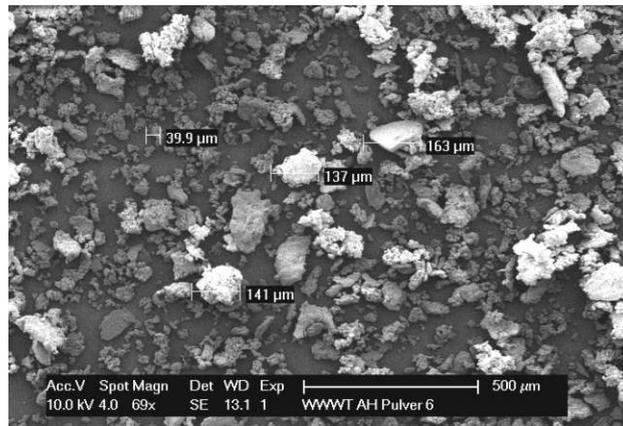
In einem ersten Schritt wurden die verschiedenen Partikel mit dem Rasterelektronenmikroskop abgebildet (siehe Abbildungen 13, 14, 15). Das Pulver wurde dazu auf einen Objektträger gegeben und mit Gold durch einen Sputtervorgang beschichtet. Im Anlieferungszustand liegen die Core-Shell Partikel in groben Agglomeraten unterschiedlicher Größe vor. Diese müssen während dem Mischen aufgebrochen werden, um die Primärpartikel gleichmäßig in der Matrix zu verteilen. Sind die Agglomerate in der fertigen Probe noch vorhanden, kann nicht die optimale Wirkung erzielt werden.

Die Größe der Primärpartikel kann durch die REM-Aufnahmen nur grob abgeschätzt werden.

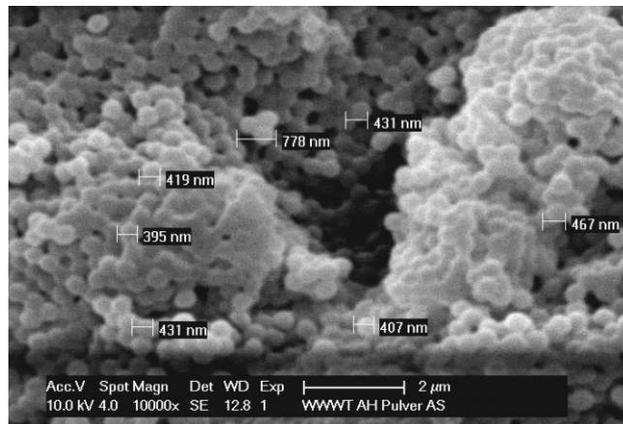
Es wurden folgende Partikel untersucht:

- ABIDUR EP XP Powder:

Die Partikelgröße der größten Agglomerate ist ungefähr  $150\mu\text{m}$  im Durchmesser. Die Größe der eigentlichen Core-Shell Partikel beträgt zirka  $400\text{nm}$  (siehe Abbildung 13). Die Schale des EP XP Powder besitzt reaktive Gruppen, die mit einer Epoxy Matrix eine chemische Bindung eingehen kann.



(a) Agglomerate



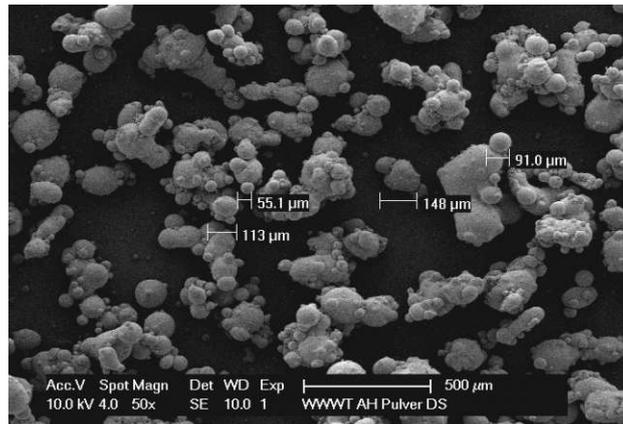
(b) Core-Shell Partikel

Abbildung 13: *Albidur EP XP Powder*

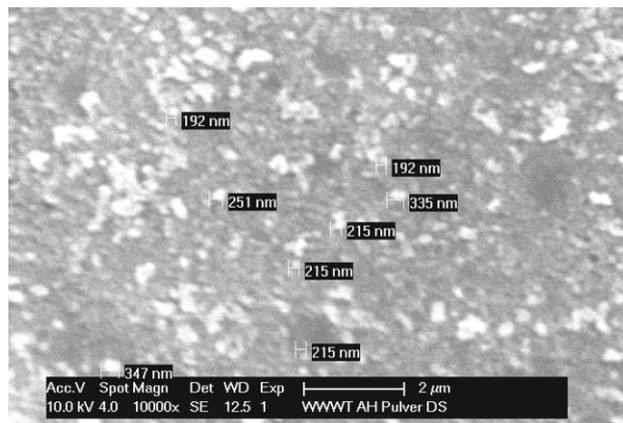
- PARALOID EXL 2300G :

Besteht aus Acrylat-Copolymeren. Die Agglomerate sind kugelförmig. Die Größe der eigentlichen Partikel ist anscheinend etwas kleiner, verglichen mit dem Albidur-Produkt (siehe Abbildung 14). Bei der Her-

stellung der Harzmischungen mit diesem Core-Shell Partikel wurde beobachtet, das einige einzelne Agglomerate auch nach vielen Mischdurchgängen noch erkennbar waren. Es musste daher länger gemischt werden, als bei Verwendung von Albidur EP XP Powder.



(a) Agglomerate



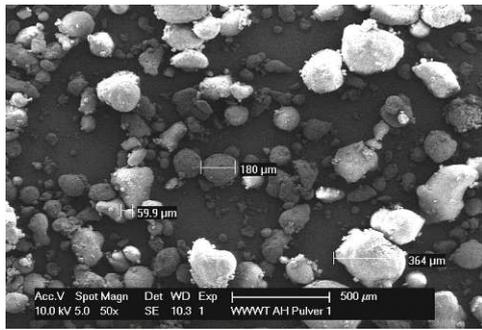
(b) Core-Shell Partikel

Abbildung 14: *Paraloid EXL 2300G*

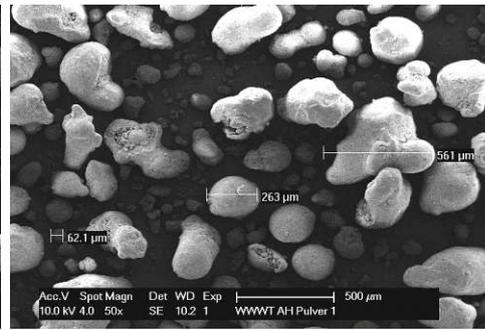
- Kane Ace Serie:  
 Von Kaneka wurden sechs verschiedene Partikel zur Verfügung gestellt. REM-Aufnahmen der Agglomerate sind in Abbildung 15 dargestellt.  
 Bei keinem der gelieferten Produkte konnte durch die Speedmixer-Methode ein zufriedenstellendes Aufbrechen der Agglomerate erreicht werden. Daher wurde versucht, durch hinzugeben von zwei Stahlkugeln in den Speedmixer-Becher die Kräfte auf die Partikel zu erhöhen,

um eine bessere Durchmischung zu erreichen. Weiters wurde ein mineralischer Füllstoff hinzugegeben, um die Scherkräfte beim Mischen zu erhöhen. Ein Langzeitversuch wurde unternommen, bei dem Harz und Partikel für 30 Stunden in einen Rührreaktor gegeben wurden. Der Reaktor befand sich dabei in einem Ölbad, welches die ersten 24 Stunden auf 90°C gehalten wurde und danach auf 100°C. Abschließend wurde versucht, mit Hilfe einer Kryomühle das Zerbrechen der Agglomerate herbeizuführen. Die Harz-Partikel-Mischung wurde dafür in den Materialbehälter der Kryomühle gegeben, in dem sich auch eine Stahlkugel befand. Mit flüssigem Stickstoff wurde dann abgekühlt und die Mischung vermahlen.

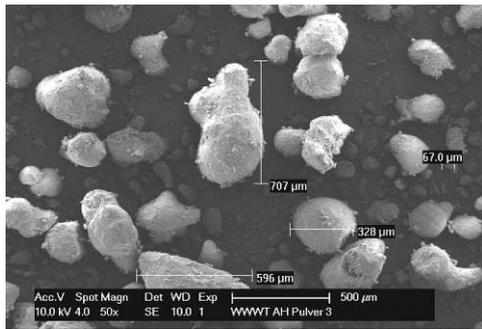
Das Ergebnis wurde im Lichtmikroskop überprüft. Dazu wurde eine kleine Menge des Materials nach dem Entgasen zwischen zwei Objektträger gegeben und betrachtet (siehe Abbildung 16). Leider wurde durch keine der genannten Methoden eine zufriedenstellende Verteilung der Partikel erreicht.



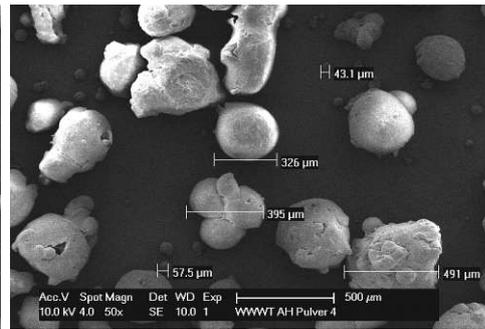
(a) K1



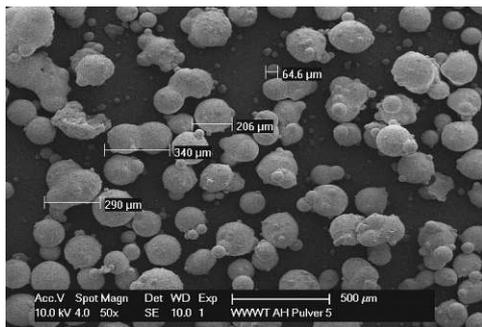
(b) K2



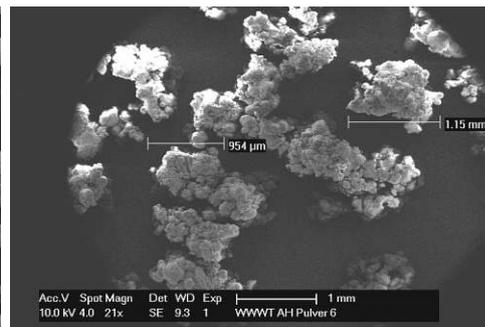
(c) K3



(d) K4

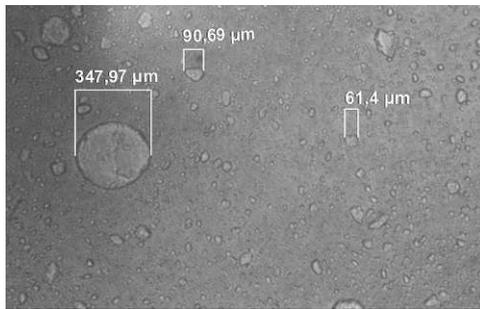


(e) K5

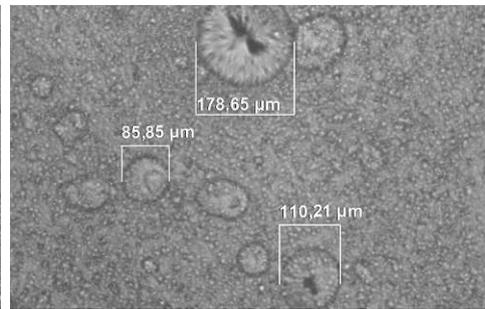


(f) K6

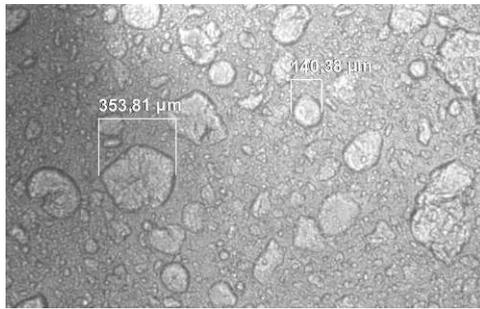
Abbildung 15: Agglomerate der Kane Ace Produkte von Kaneka.



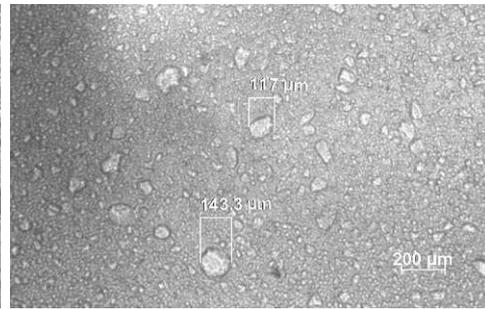
(a) nach Speedmischen mit Kugeln



(b) nach mischen mit Füllstoff



(c) nach Langzeitversuch im Rührer



(d) nach Kryomühle

Abbildung 16: *Mikroskopaufnahmen der Harze mit Kane Ace Partikel nach verschiedenen Mischmethoden.*

## 7 Ergebnisse

In diesem Abschnitt sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Eine Gliederung erfolgt nach Art der Messung. Erst im Kapitel 8 wird versucht, die wichtigsten Erkenntnisse zu erläutern.

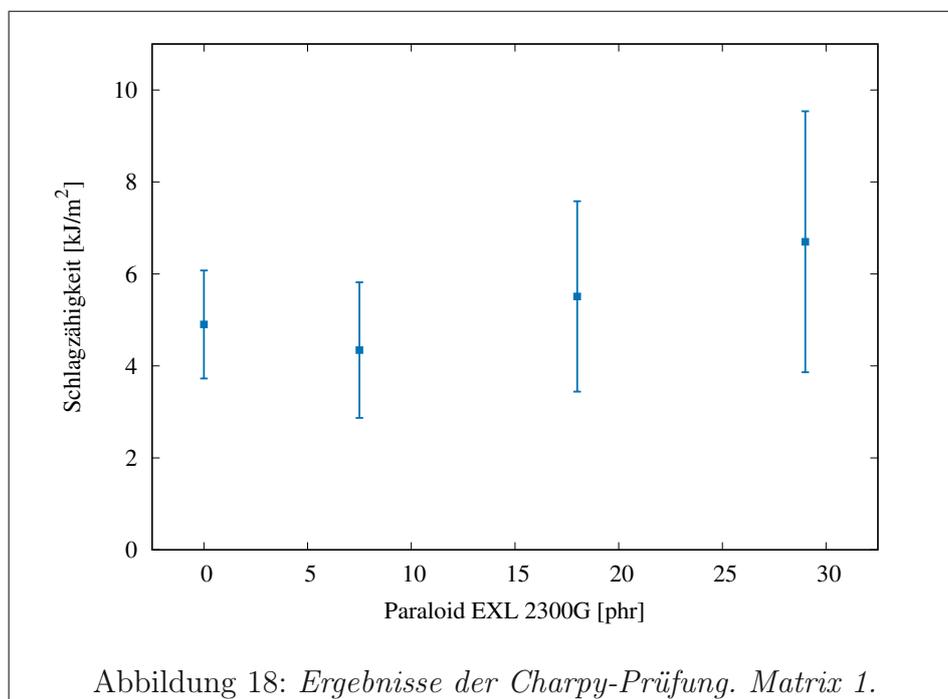
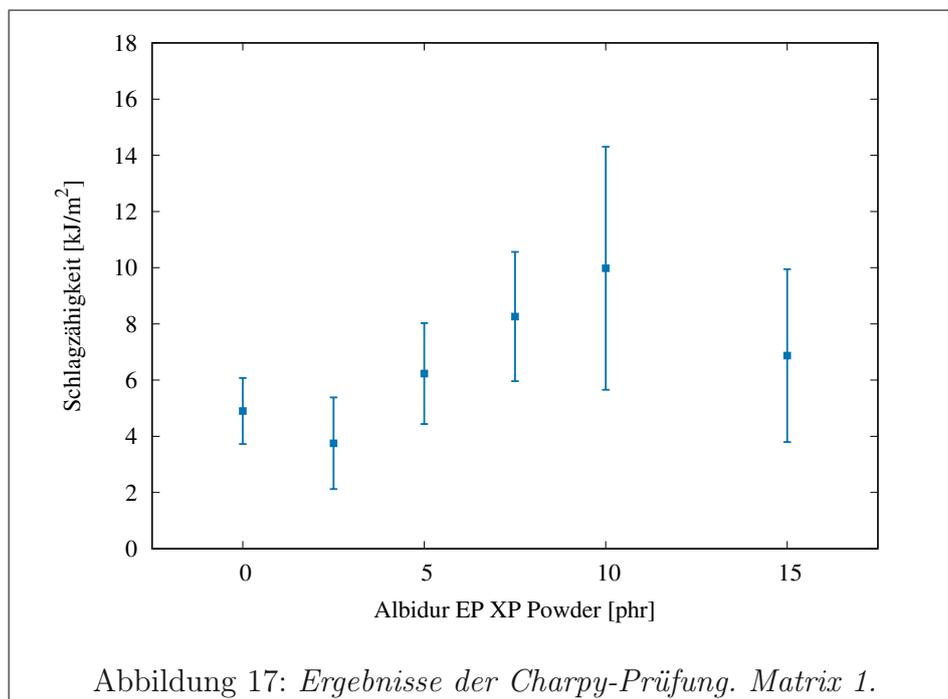
Mit Albidur EP XP Powder und Paraloid EXL 2300G in Kombination mit Matrix 1 wurden Versuche über einen großen Bereich des Partikelgehaltes durchgeführt. Die dadurch bedingten Viskositätsunterschiede wurden durch Anpassung der Temperatur beim Herstellungsprozess ausgeglichen. Es wurde auch die Durchhärtetiefe überprüft und die Schreibgeschwindigkeit des Lasers dementsprechend eingestellt. Jede der Harzmischungen wurde in einem eigenen Becher hergestellt. Durch den Messfehler beim Einwiegen ist ein geringfügig unterschiedliches Matrixmaterial innerhalb einer Probenserie zu erwarten.

Für Albidur EP XP Powder und Paraloid EXL 2300G in Kombination mit Matrix 3 wurden Versuche bis 15phr durchgeführt. Die Temperatur und Schreibgeschwindigkeit der Anlage wurden auf das Matrixmaterial abgestimmt und für alle Materialien der Serie gleich gehalten. Etwaige Viskositätsunterschiede durch erhöhten Partikelanteil wurden ignoriert. Weiters wurde das Matrixmaterial in einem Becher hergestellt und erst vor dem Hinzugeben der Partikel auf kleinere Gefäße aufgeteilt. Fluktuierende Eigenschaften des Matrixmaterials als Folge eines Messfehlers bei der Einwaage können damit ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse, die mit Matrix 3 erzielt wurden, sind daher hinsichtlich Vergleichbarkeit höher einzustufen, als mit Matrix 1.

Mit Matrix 2 wurden nur Versuche mit Kane Ace Partikel durchgeführt, da dieses Harz eine geringere Viskosität aufweist, als die beiden anderen Harze. Es wurde erhofft, dass dadurch die Partikel leichter dispergiert werden können. Da dies nicht der Fall war sind die damit erhaltenen Ergebnisse wie erwartet schlechter ausgefallen, als die Ergebnisse des Matrixmaterials. Sie sind daher in diesem Abschnitt nicht dargestellt.

### 7.1 Charpy-Prüfung

In Abbildung 17 und 18 sind die Charpy-Ergebnisse dargestellt. Da die Herstellung der Proben sehr materialaufwendig und durch die 100 erforderlichen Schichten auch sehr zeitaufwendig ist, wurden nur mit Matrix 1 Versuche durchgeführt. Eine detaillierte Untersuchung über einen großen Bereich des Partikelgehaltes wurde mit Albidur EP XP Powder vorgenommen. Mit Paraloid EXL 2300G wurden nur überblicksmäßig Versuche durchgeführt.



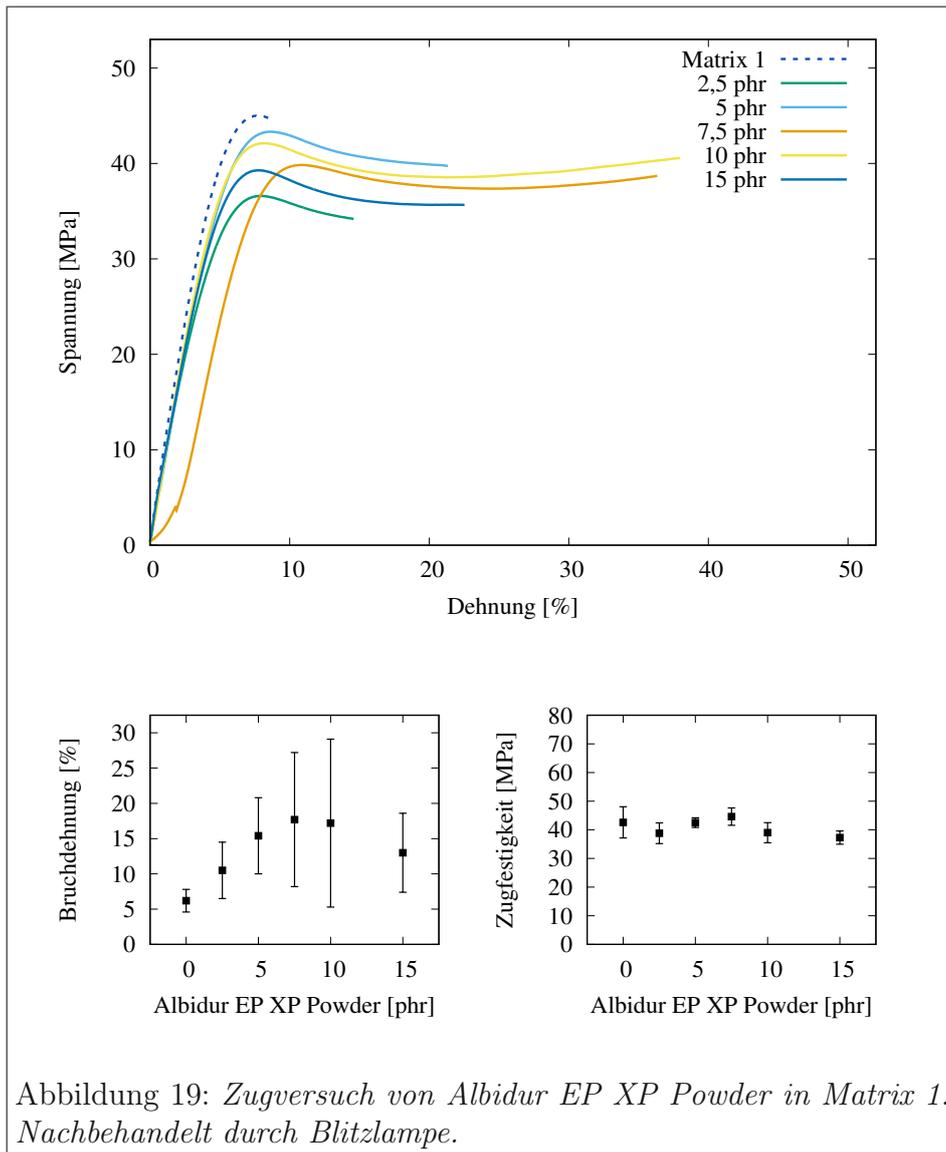
## 7.2 Zugversuch

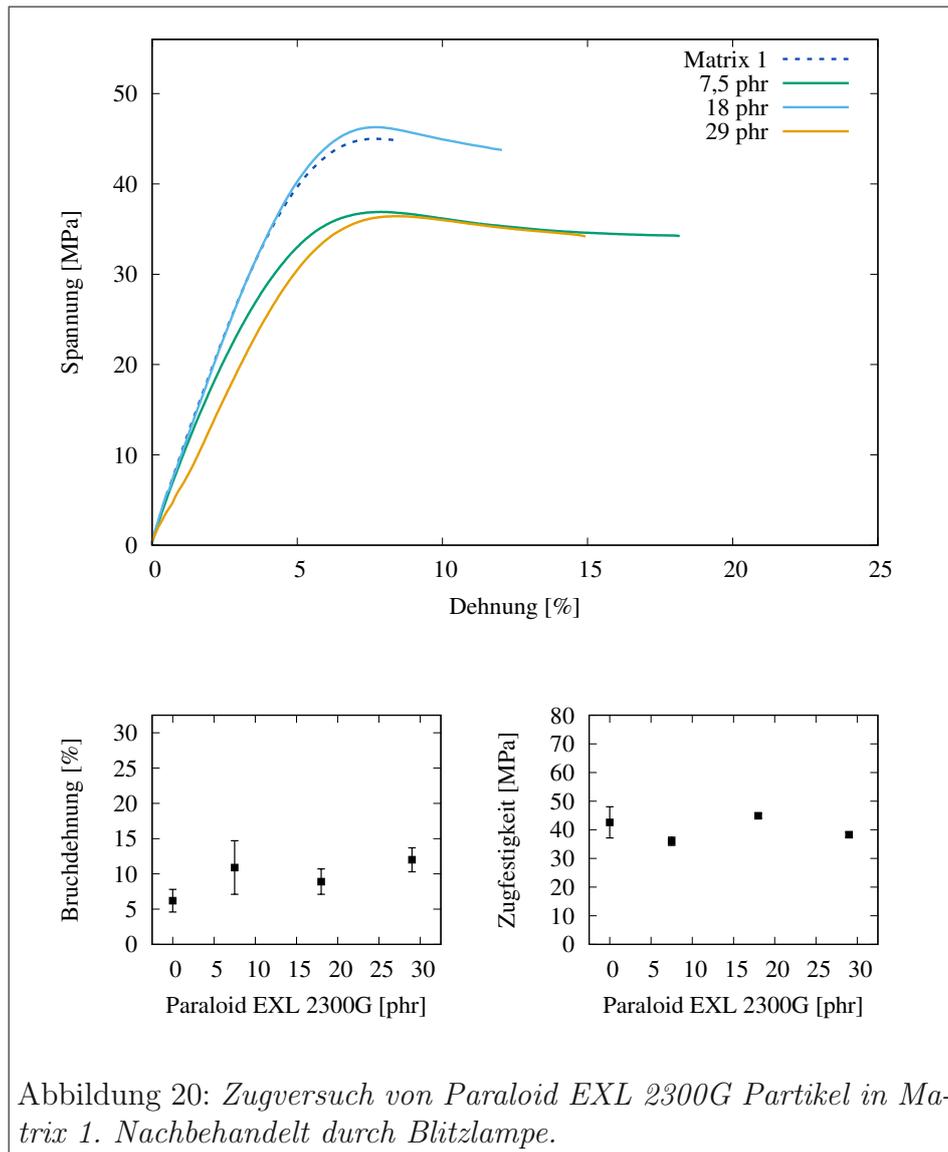
In den Abbildungen 19, 20, 21, 22, 23, 24 und 25 sind die Ergebnisse der Zugversuche dargestellt. Die Kurven entsprechen den Proben mit der jeweils höchsten Bruchdehnung der sieben getesteten Proben. Unterhalb sind Mittelwerte der Bruchdehnung und der Zugfestigkeit abgebildet.

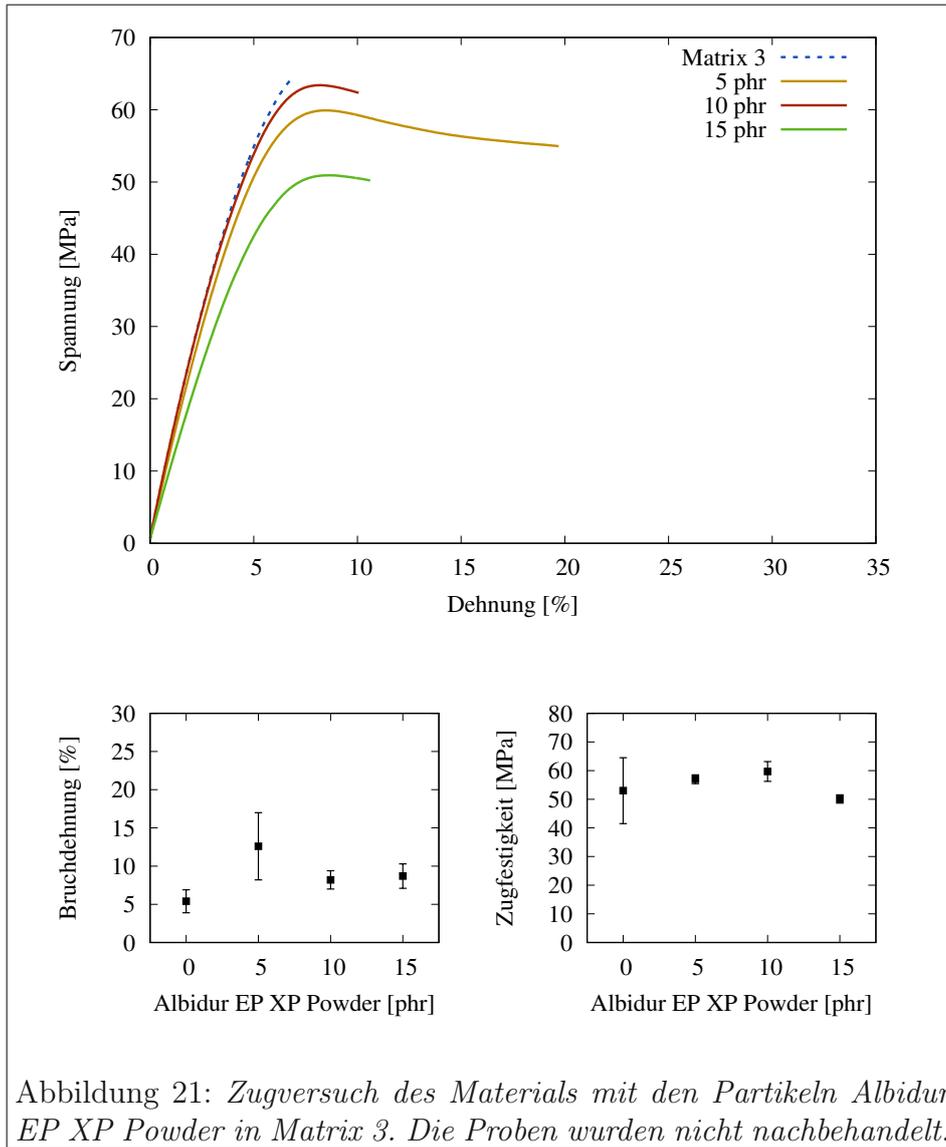
Abbildung 19 zeigt die Ergebnisse der Proben, die aus Matrix 1 in Kombination mit bis zu 30phr Albidur EP XP Powder bestehen. Diese wurden durch die Blitzlampe nachbehandelt.

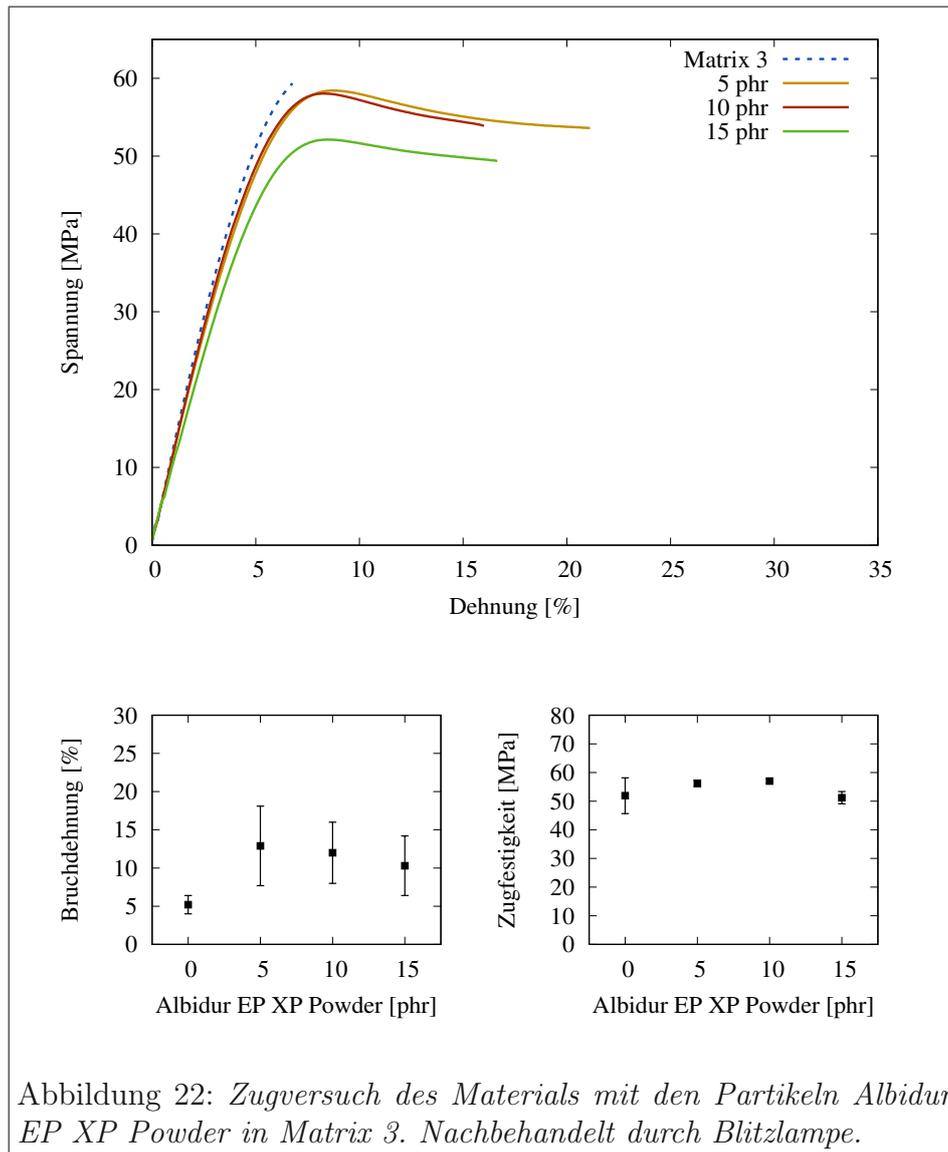
Abbildung 20 zeigt die Ergebnisse der Proben, die aus Matrix 1 in Kombination mit Paraloid EXL 2300G bestehen und ebenfalls mit der Blitzlampe nachbehandelt wurden.

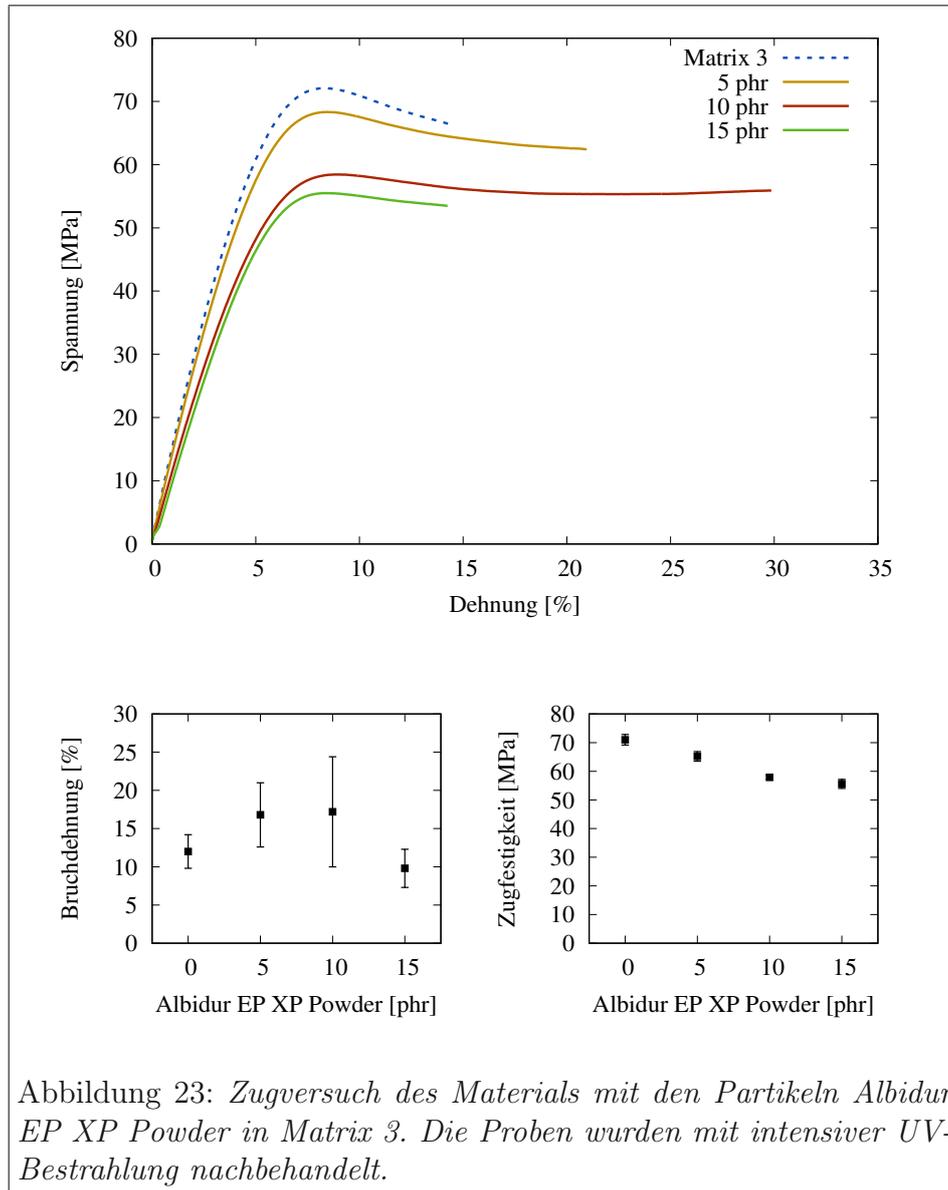
Die weiteren Abbildungen zeigen Matrix 3 zuerst mit Albidur EP XP Powder in nicht nachbehandeltem Zustand, mit Blitzlampe nachbehandelt und in der UV-Kammer nachbehandelt. Da die nicht nachbehandelten Proben denen mit Blitzlampe behandelten Proben sehr ähnlich sind, wurden mit Matrix 3 und Paraloid EXL 2300G keine Versuche mit durch Blitzlampe nachbehandelten Proben durchgeführt.

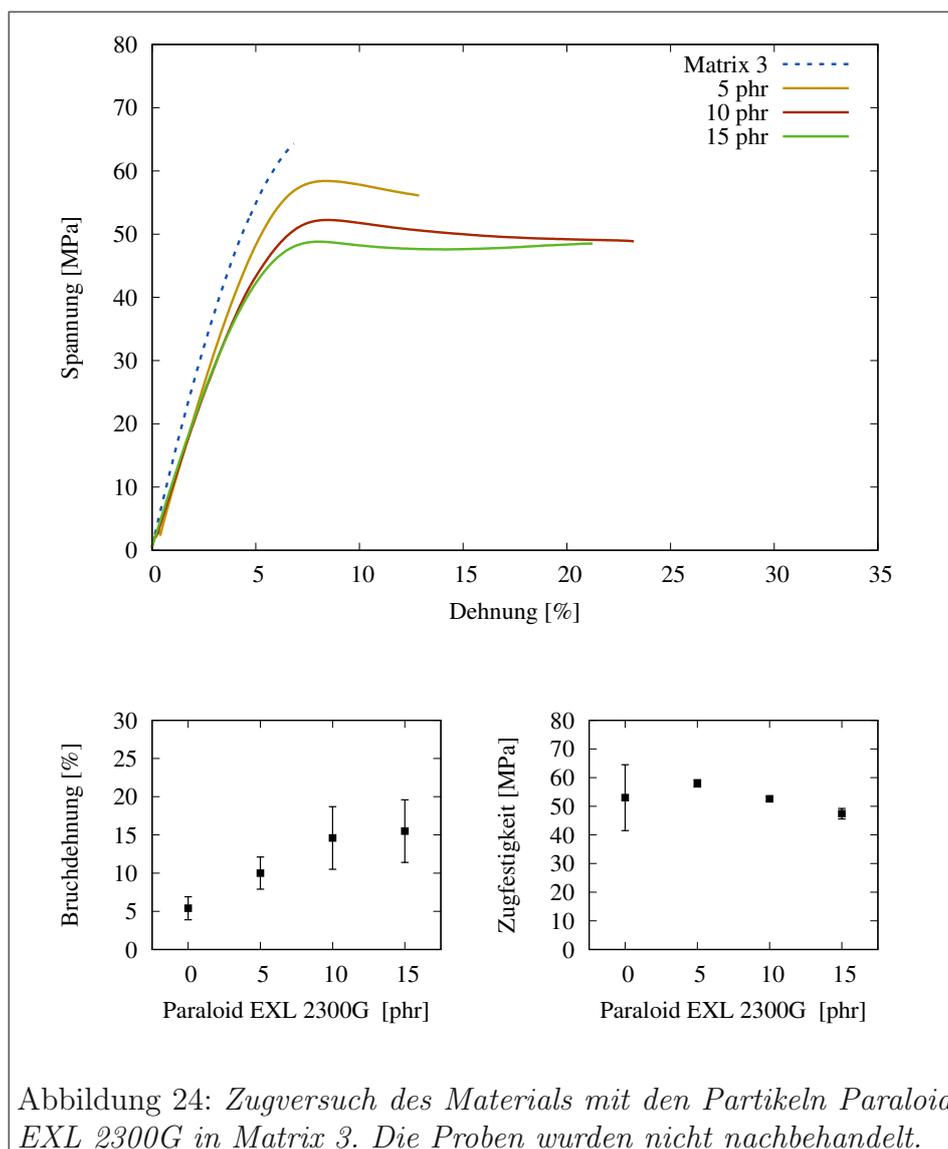


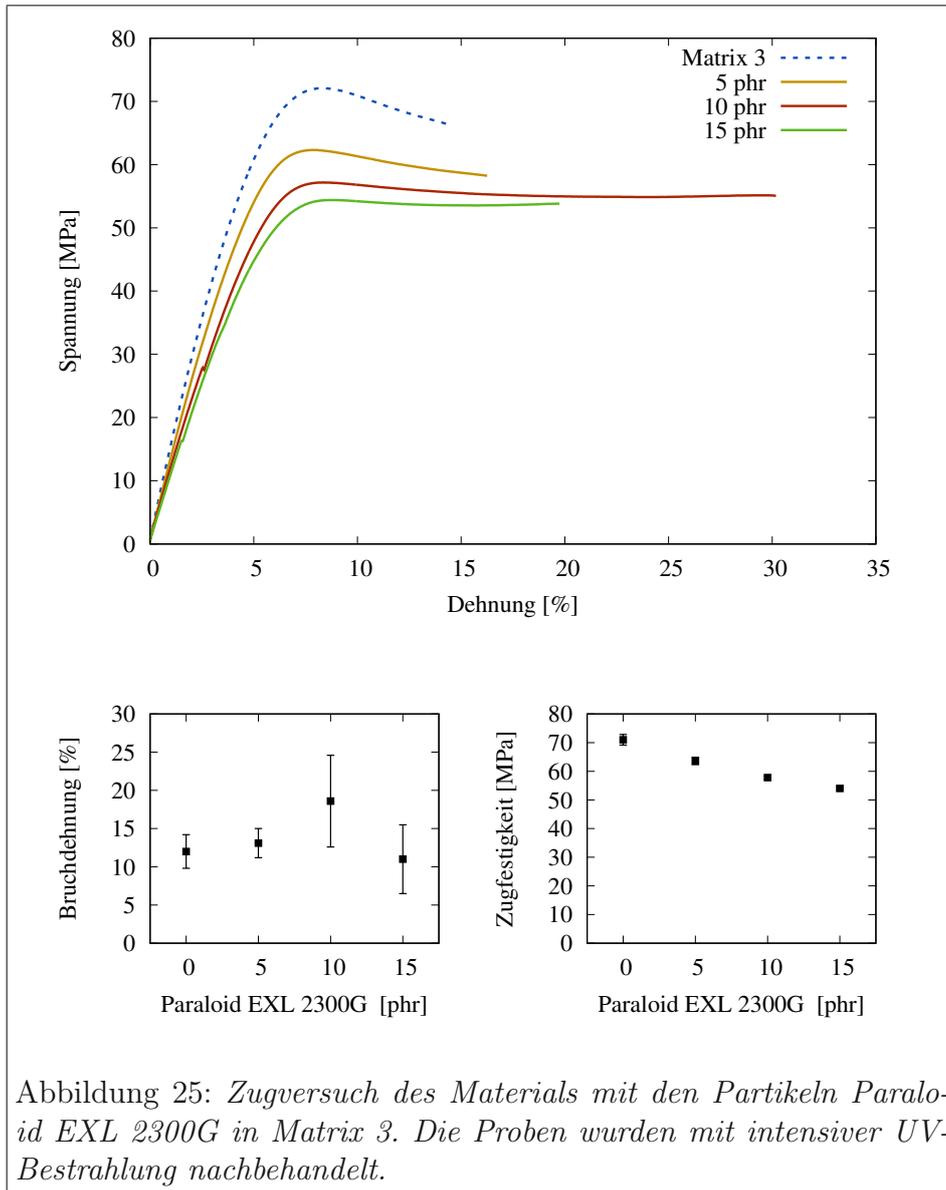












### 7.3 Dynamisch-mechanische Analyse

Um den Einfluss der Core-Shell Partikel auf die thermischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden mit ausgewählten Materialien DMA-Messungen durchgeführt.

In Abbildung 26 sind die DMA-Kurven der Proben aus Matrix 1 mit Albidur EP XP Powder dargestellt. Diese entsprechen den Zugproben, welche in Abbildung 19 abgebildet sind.

Abbildung 27 und Abbildung 28 zeigen Matrix 3 mit Albidur EP XP Powder und Paraloid EXL 2300G, jeweils in der UV-Kammer nachbehandelt. Die entsprechenden Ergebnisse des Zugversuches sind in Abbildung 23 und 25 zu finden.

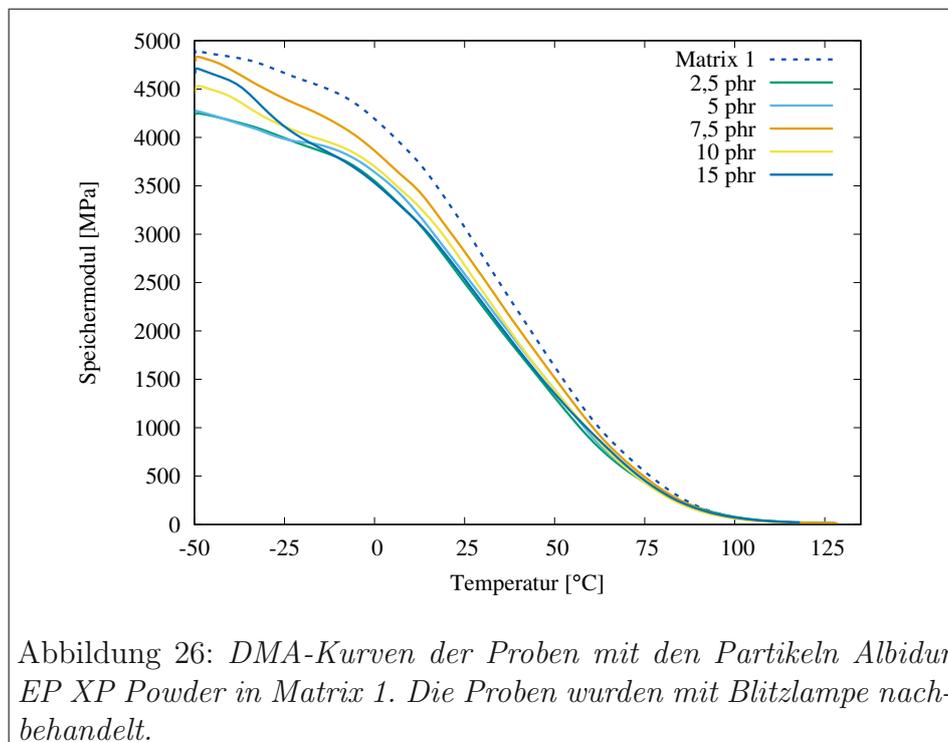
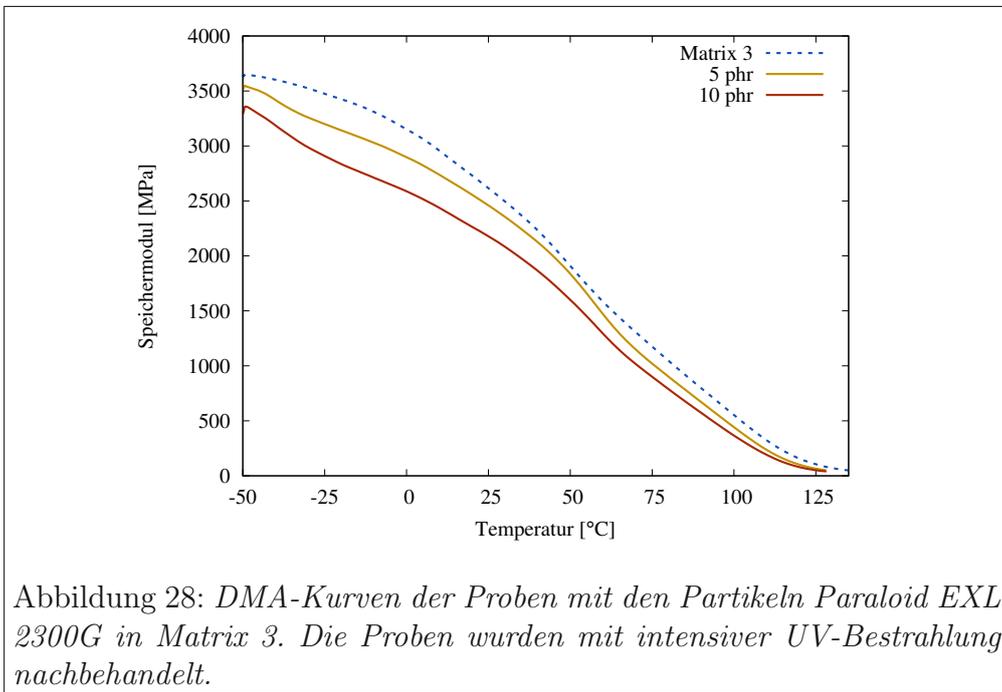
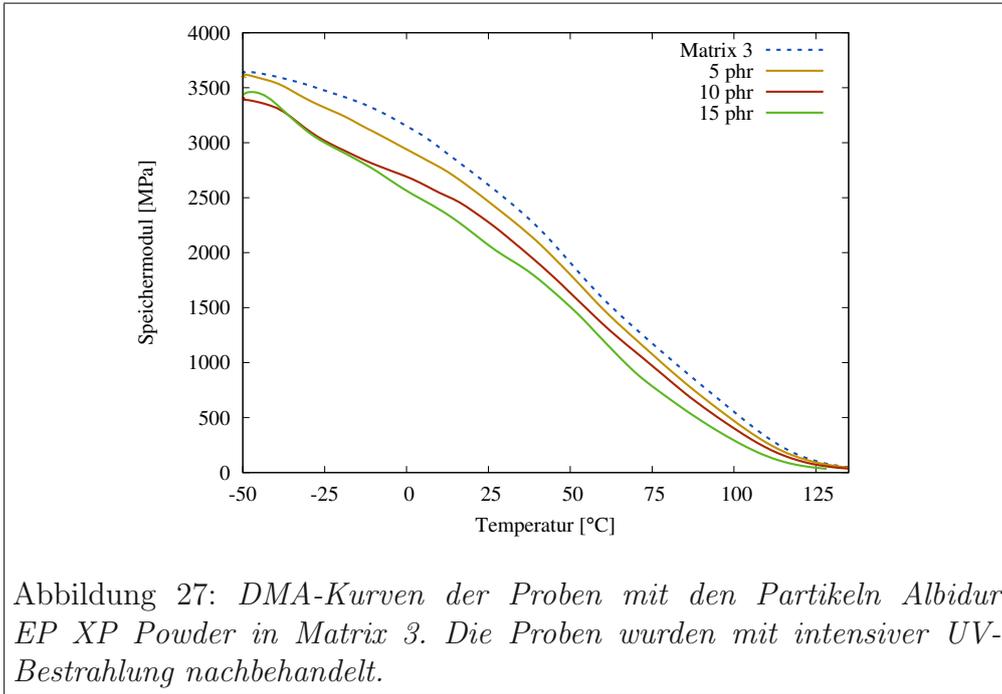
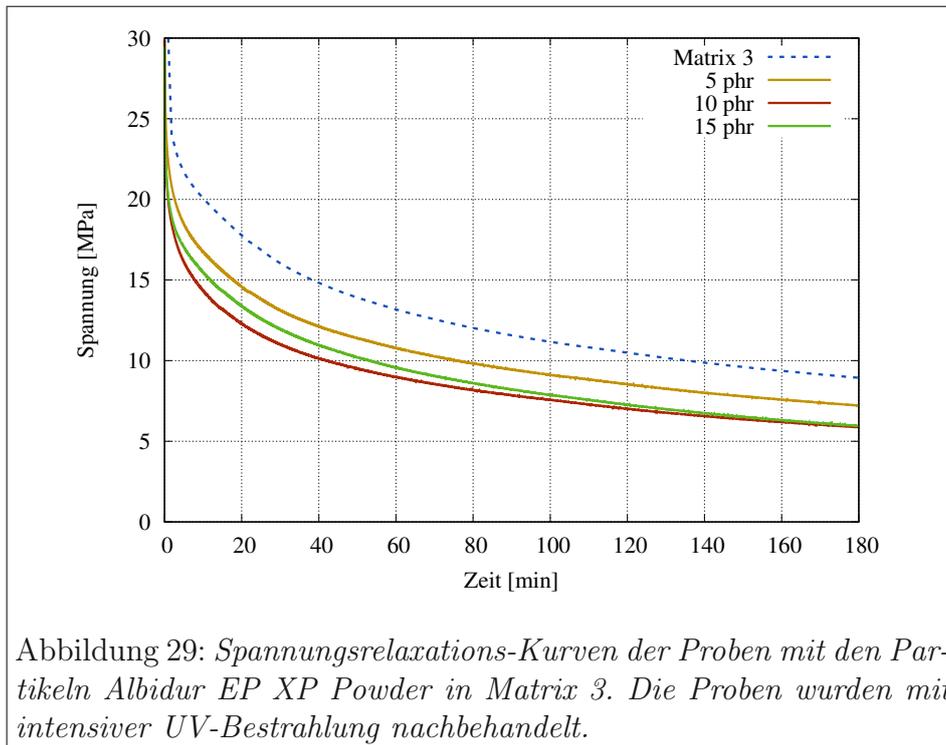


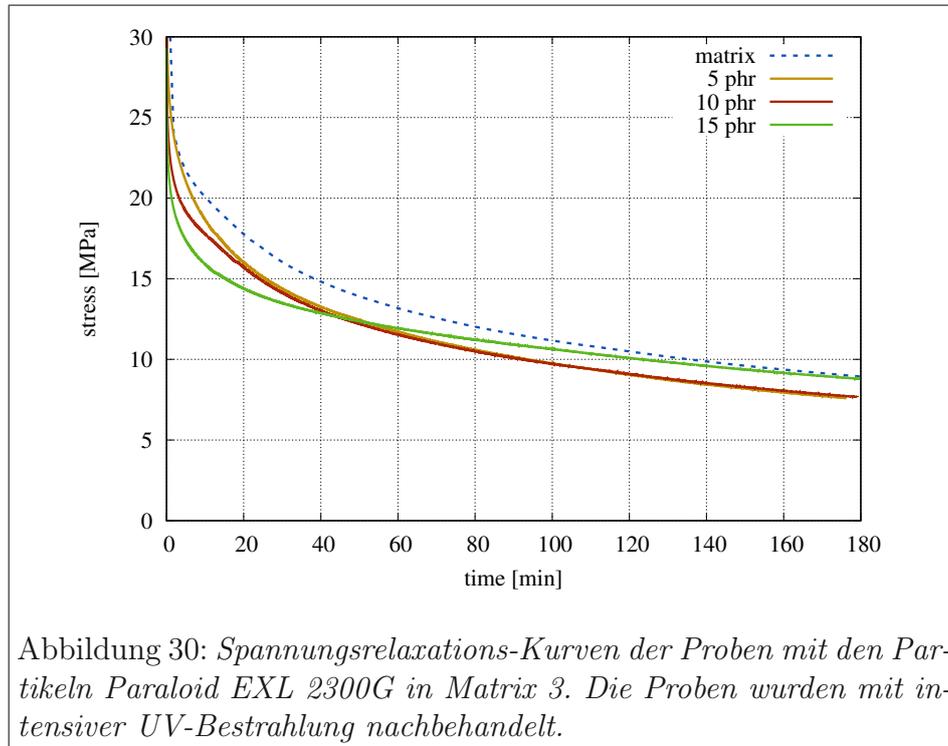
Abbildung 26: DMA-Kurven der Proben mit den Partikeln Albidur EP XP Powder in Matrix 1. Die Proben wurden mit Blitzlampe nachbehandelt.



## 7.4 Spannungsrelaxation

Zum Abschluss wurde der Einfluss der Partikel auf das Kriechverhalten untersucht. Abbildung 29 und 30 zeigen die Messungen der Spannungsrelaxation. Es wurden Proben aus Albidur EP XP Powder und Paraloid EXL 2300G in Kombination mit Matrix 3 hergestellt und gemessen. Es wurde wiederum der Partikelgehalt variiert. Als Methode zur Nachbehandlung wurde die intensive Bestrahlung in der UV-Kammer gewählt.





## 8 Diskussion

### 8.1 Vergleich der Charpy-Werte mit der Bruchdehnung

Bei der Schlagbiegeprüfung konnte die deutlichste Verbesserung der Eigenschaften von Matrix 1 bei der Verwendung von 10phr Albidur EP XP Powder festgestellt werden (siehe Abbildung 17). Der Mittelwert wurde von rund  $5 \text{ kJ/m}^2$  auf knapp  $10 \text{ kJ/m}^2$  beinahe verdoppelt. Durch die Verwendung von Paraloid EXL 2300G konnte jedoch kaum eine Verbesserung beobachtet werden (Abbildung 18).

In Abbildung 17 ist zu erkennen, dass der optimale Partikelgehalt für gute Werte bei der Schlagbiegeprüfung, für diese Matrix-Additiv Kombination um 10phr zu liegen scheint. Betrachtet man nun die Werte der Bruchdehnung gemeinsam mit den Werten der Schlagbiegeprüfung, kommt man auf ein ähnliches Ergebnis für den optimalen Partikelgehalt (Abbildung 31). Daraus lässt sich schließen, dass die Mechanismen, die für die Zähigkeitssteigerung verantwortlich sind, in dem untersuchten Bereich nicht sehr stark von der Belastungsgeschwindigkeit abhängig sind. Außerdem kann die Schlagzähigkeit qualitativ aus der Bruchdehnung abgeschätzt werden. Hohe Werte bei der

Bruchdehnung lassen tendenziell auch auf gute Werte für die Schlagzähigkeit schließen.

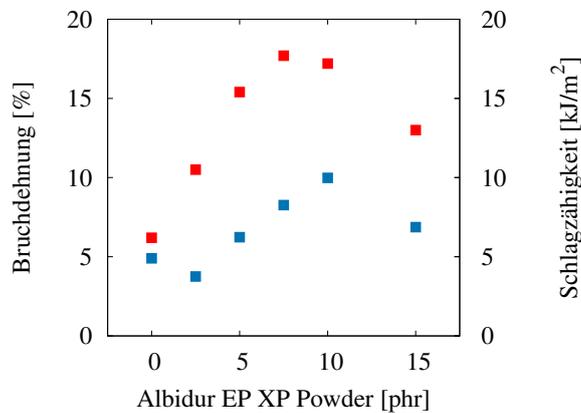


Abbildung 31: Gegenüberstellung der Mittelwerte für die Bruchdehnung (rot) und Schlagzähigkeit (blau) von Albidur EP XP Powder in Matrix 1. Der optimale Partikelgehalt liegt offenbar im Bereich zwischen 5 und 15 phr. Die Fehlerbalken wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen.

Zu den Ergebnissen von Paraloid EXL 2300G in Matrix 1 ist zu sagen, dass diese Kombination deutlich schlechter funktioniert, als das oben betrachtete Material. Das wird sich auch im Zugversuch zeigen. Der Mittelwert der Schlagzähigkeit konnte nur auf rund  $7 \text{ kJ/m}^2$  erhöht werden. Außerdem ist kein klares Maximum der Schlagzähigkeit über dem Partikelanteil ersichtlich.

Für beide Matrix-Partikel Kombinationen gilt, dass die großen Fehler bei der Messung der Schlagzähigkeit keine präzise Aussage über die Qualität der Zähigkeitssteigerung zulassen.

## 8.2 Erhöhung der Bruchdehnung

Es ist festzuhalten, dass beinahe alle Proben, die mit Albidur EP XP Powder und Paraloid EXL 2300G hergestellt wurden, eine erhöhte Bruchdehnung gegenüber den reinen Matrixmaterialien aufweisen. Das beste Ergebnis wurde dabei mit 10phr Albidur EP XP Powder in Kombination mit Matrix 1 erzielt. Die Messung ist in Abbildung 23 dargestellt. Die Bruchdehnung konnte dabei von 8,5% auf knapp 38% gesteigert werden. Das bezieht sich auf die jeweils beste Probe der je sieben gemessenen Proben von reiner Matrix und Matrix mit 10phr Albidur EP XP Powder. Da die Ergebnisse aus dem Zugversuch

meist durch Fehlstellen und Verunreinigungen im Material begrenzt sind, ist zu erwarten, dass nach Optimierung des Herstellungsprozesses und der Prozessparameter ein noch höherer Wert für die Bruchdehnung erzielt werden kann.

Spricht man vom Mittelwert der Bruchdehnung, wurde das beste Ergebnis mit 10phr Paraloid EXL 2300G in Matrix 3 erzielt (Abbildung 25). Der Wert wurde von 12% auf 18,6% gesteigert.

### 8.2.1 Vergleich der Partikel

Wie bereits erwähnt, waren die Ergebnisse bei der Verwendung von Albidur EP XP Powder in Matrix 1 deutlich besser als mit Paraloid EXL 2300G. Das kann auf die unterschiedliche Partikelgröße, oder auf die unterschiedliche Haftung der Partikel in der Matrix, oder einer Kombination aus beidem zurückgeführt werden.

In Matrix 3 führten beide Produkte in ähnlichem Maß zu einer Steigerung der Bruchdehnung (siehe Abbildung 32). Auch das Maximum befindet sich in einem ähnlichen Bereich des Partikelanteils. Die etwas unterschiedliche Partikelgröße hat hier scheinbar keinen großen Einfluss auf die Erhöhung der Bruchdehnung. Auch die in der Schale von EP XP Powder vorhandenen funktionellen Gruppen führen zu keinem erkennbaren Effekt.

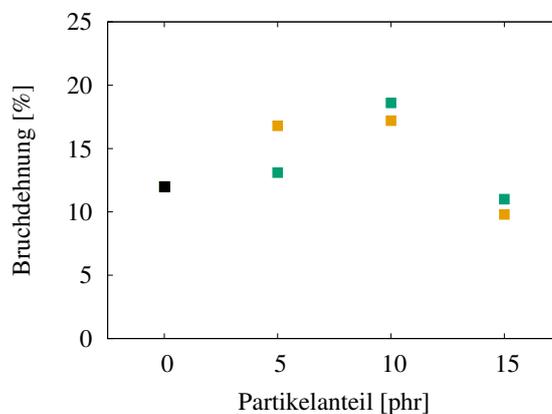


Abbildung 32: Gegenüberstellung der Werte für die Bruchdehnung von Albidur EP XP Powder (gelb) und Paraloid EXL 2300G (grün) in Matrix 3, nachbehandelt mit intensiver UV-Bestrahlung. Bei einem Partikelanteil von 15phr ist bereits ein deutlicher Abfall gegenüber dem Maximum zu erkennen.

## 8.2.2 Vergleich der Nachbehandlungsmethoden

Es wurde mit Matrix 3 untersucht, inwieweit die Nachbehandlung Einfluss auf die Steigerung der Bruchdehnung hat (Abbildung 33). Dabei wurde festgestellt, dass die Intensität der Blitzlampe nicht ausreicht, um eine signifikante Änderung zum Grünzustand hervorzurufen. Die Werte der Proben im grünen Zustand unterscheiden sich nur geringfügig von denen, die mit der Blitzlampe nachbehandelt wurden. Die Blitzlampe eignet sich daher nur zur Nachhärtung von oberflächennahen Schichten. Dies ist allgemein gültig und nicht abhängig vom Partikelanteil.

Die höchsten Werte für die Bruchdehnung wurden mit den Probe gemessen, die am intensivsten nachbehandelt wurden. Die größte relative Verbesserung wurde jedoch mit den weniger nachbehandelten Probe gemessen. Nach einem Anstieg der Bruchdehnung über dem Partikelanteil wurde bei 15phr wieder ein deutlicher Abfall beobachtet. Nur die nicht nachbehandelten Proben mit Paraloid EP XP Powder konnten auch bei 15phr den hohen Wert halten (siehe Abbildung 24).

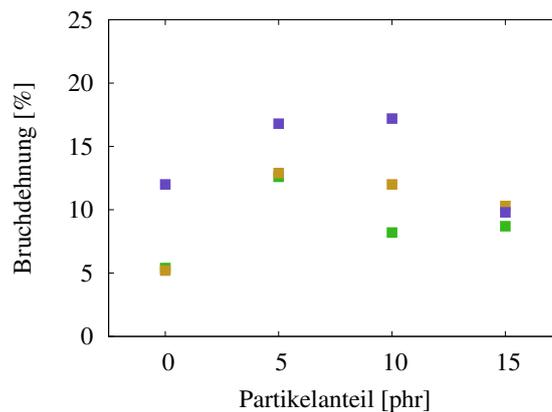


Abbildung 33: Gegenüberstellung der Werte für die Bruchdehnung von Albidur EP XP Powder in Matrix 3 nach verschiedenen Nachbehandlungsmethoden. Nicht nachbehandelt (grün), mit UV-Blitzlampe nachbehandelt (gelb), in der UV-Kammer nachbehandelt (violett).

## 8.3 Abnahme der Zugfestigkeit

Bei der Zugabe von Partikeln in eine Matrix erzeugt man einen Werkstoff mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften. Damit entstehen auch Grenzflächen, deren Beschaffenheit wesentlich dafür verantwortlich ist, ob ein Partikel gut

in der Matrix haftet oder nicht. Das wird deutlich, wenn man den Extremfall eines nicht in der Matrix haftenden Partikels betrachtet. Dadurch wird im Material ein Loch erzeugt, und der effektiv für die Spannungsaufnahme zur Verfügung stehende Querschnitt wird verringert. Bei einem Volumenanteil von 50 % und ansonst idealen Werkstoff bedeutet das eine Verringerung der Zugfestigkeit um die Hälfte. Die durch nicht in der Matrix haftende Partikel verursachte Abnahme der Zugfestigkeit lässt sich also durch die Gerade  $\sigma_m = \sigma_{m0} - 0,01\sigma_{m0} * \varphi$  beschreiben. Wobei  $\sigma_m$  die Zugfestigkeit,  $\sigma_{m0}$  die Zugfestigkeit der reinen Matrix, und  $\varphi$  der Volumenanteil der Partikel ist. Aus dem Datenblatt von Albidur EP XP Powder ist zu entnehmen, dass die Dichte des Materials  $0,272 \text{ g/cm}^3$  ist, und schätzt man die Dichte der reinen Matrix auf 1, dann lässt sich der Volumenanteil in einen Massenanteil umrechnen und es folgt:  $\sigma_m = \sigma_{m0} - \sigma_{m0} * (\omega_p/0,272)/(\omega_p/0,272 + 100 - \omega_p)$

Diese Kurve ist gemeinsam mit den experimentellen Werten für die Zugfestigkeit in Abbildung 34 dargestellt. Man sieht, dass alle Datenpunkte über der Modellkurve liegen. Die Partikel tragen also zur Zugfestigkeit bei, wodurch die Abnahme dieses wichtigen Materialkennwertes nicht allzu stark ausfällt.

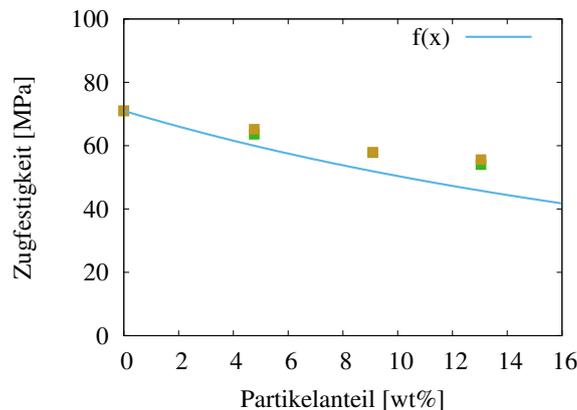


Abbildung 34: Gegenüberstellung der Werte für die Zugfestigkeit von Albidur EP XP Powder (gelb) und Paraloid EXL 2300G (grün) in Matrix 3. Die blaue Kurve zeigt das sehr einfache Modell der nicht in der Matrix haftenden Partikel.

## 8.4 Reduktion des Speichermoduls

Der Speichermodul sinkt tendentiell mit steigendem Partikelanteil, wobei keine strikte Abhängigkeit vom Partikelgehalt gemessen wurde. Der deutlich-

ste Unterschied zur reinen Matrix ist bei Temperaturen um  $-25^{\circ}\text{C}$  zu finden. Dann nähern sich die Messwerte wieder an die Werte des Matrixmaterials. Es wurde in keinem Temperaturbereich ein Einbruch des Speichermoduls festgestellt. Alle Werte bei Raumtemperatur waren innerhalb eines Bereiches von 500MPa unter den Werten der Matrix angesiedelt.

## 8.5 Dispersion der Partikel

Für die Wirksamkeit entscheidend ist, dass die Partikel gleichmäßig verteilt und einzeln in der Matrix vorliegen. Ansammlungen von Partikeln bilden Schwachstellen im Material, und führen dort unter Belastung zu Spannungsspitzen und bei Überschreitung der kritischen Spannung zum Versagen. Weiter können die Mechanismen, die zu einer Verstärkung des Materials führen, erst dann wirksam werden, wenn sich die Spannungsfelder, die an den einzelnen Partikeln entstehen, überlappen. Eine signifikante Verbesserung der Eigenschaften ist erst dann zu beobachten, wenn dies über einen makroskopischen Bereich der Probe gewährleistet ist. Bei Albidur EP XP Powder und Paraloid EXL 2300G war das Herstellen der Mischung im Speedmixer ausreichend, um eine zufriedenstellende Verteilung der Partikel zu erreichen. Um das zu verifizieren, wurden REM-Bilder der Bruchflächen aufgenommen. In Abbildung 35, 36, und 37 sind diese REM-Aufnahmen zu sehen. Man kann erkennen, dass eine recht gleichmäßige Verteilung vorliegt, und nur vereinzelt kleinere Agglomerate auftreten (siehe Abbildung 37).

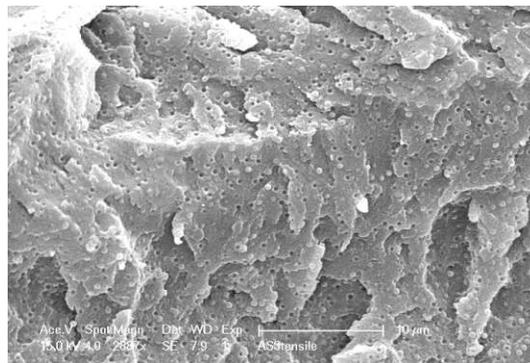


Abbildung 35: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Zugprobe mit 7,5phr Albidur EP XP Powder in Matrix 1.

Die Kane Ace Produkte konnten durch keine der beschriebenen Methoden dispergiert werden, was sich beim Bauprozess durch Luft einschüsse bemerkbar machte. Das Harz konnte nicht als durchgehende Schicht auf die

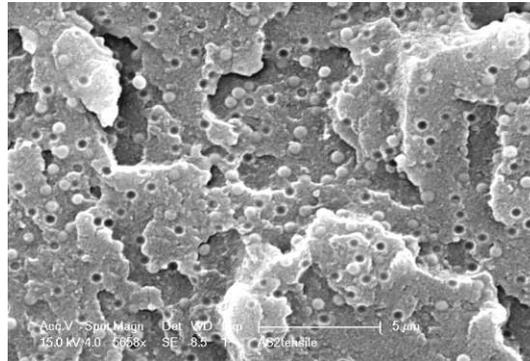


Abbildung 36: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Zugprobe mit 5phr Albidur EP XP Powder in Matrix 1.

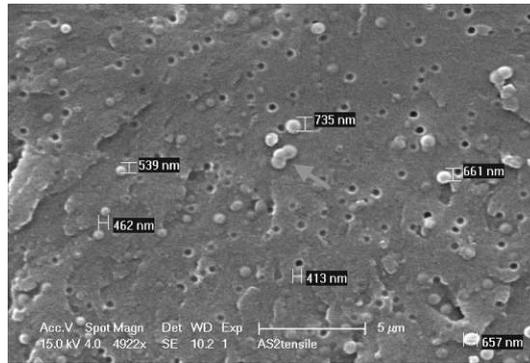


Abbildung 37: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Zugprobe mit 5phr Albidur EP XP Powder in Matrix 1. In der Mitte des Bildes ist eine Ansammlung von drei Partikeln zu erkennen.

Materialwanne aufgerakelt werden (siehe Abbildung 38). Diese Fehlstellen übertragen sich in weiterer Folge auf das zu bauende Teil. Weiters stellen die Agglomerate Schwachstellen im Material dar. Das hat zur Folge, dass durch die Kane Ace Produkte keine Verbesserung der Materialeigenschaften festgestellt werden konnte.



Abbildung 38: *Bild der Materialwanne mit Kane Ace Harzmischung. Es konnte keine gleichmäßige Schicht erzeugt werden. Agglomerate sind im linken Bildbereich zu erkennen.*

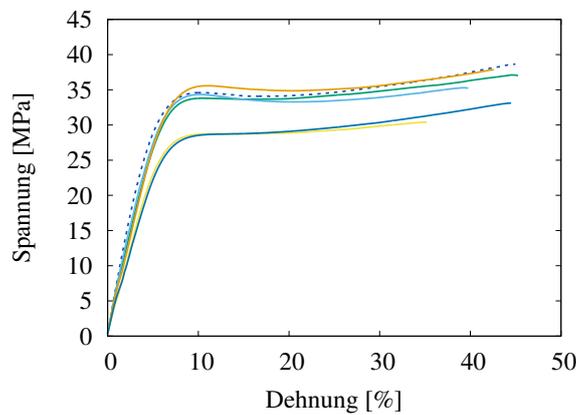


Abbildung 39: *Zugproben mit 8phr der Kane Ace Produkte. Die strichlierte Linie ist die reine Matrix. Bei keiner Probe konnte eine Steigerung der Bruchdehnung festgestellt werden.*

## 8.6 Veränderung der optischen Erscheinung

Die verwendeten Ausgangsmaterialien sind transparent, weisen aber einen leichten Gelbstich auf. Ein Großteil der Lichtstreuung findet an der Oberfläche der Probe statt, da diese durch den Schichtaufbau bedingt eine gewisse Rauigkeit aufweist. Auch die Rauigkeit von Bauplattform und Materialwanne übertragen sich auf die herzustellenden Teile. Außerdem kann das beim Reinigen der Proben verwendete Lösungsmittel die Oberfläche angreifen, und dadurch zu einer Änderung der optischen Eigenschaften führen.

Schon durch Zugabe einer geringen Menge an Partikeln verändert sich das

Aussehen stark, da im Material dann viele Streuzentren für das Licht vorhanden sind. Die Transparenz nimmt mit steigendem Partikelgehalt ab, und das Material erscheint durch die diffuse Streuung an den Partikeln weiß. Um das zu veranschaulichen, wurden die Plättchen, die zur Messung der Spannungsrelaxation dienten, mit der Beschriftung nach unten auf ein schwarzes Papier gelegt und fotografiert (siehe Abbildung 40). Man kann erkennen, dass die Beschriftung mit steigendem Partikelgehalt schlechter zu sehen ist. Bei der linken Probe ohne Partikel ist die Schrift problemlos zu erkennen.

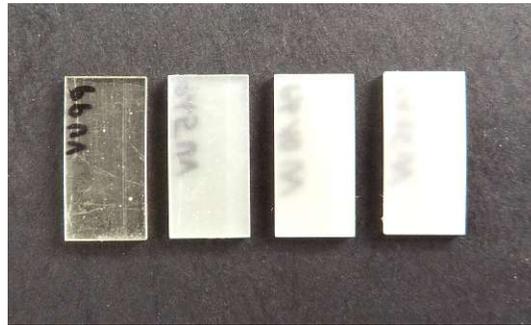


Abbildung 40: *Proben mit von links nach rechts aufsteigendem Partikelgehalt. Keine Partikel, 5phr, 10phr, 15phr. Die beschriftete Seite liegt auf schwarzem Papier.*

## 8.7 Versagensmechanismus

Die in [17] untersuchten Materialien versagen vorrangig durch Scherbandgleiten. Für diese Werkstoffe wurde von Souheng Wu gefunden, dass eine signifikante Verstärkung ab Unterschreitung eines kritischen Partikelabstandes erfolgt. Laut Abbildung 41 beträgt dieser Abstand rund 300nm. Das entspricht, bei einem Partikeldurchmesser von 400nm, einem Volumenanteil von 10,8%. Oder, mit der Annahme, dass die Matrixdichte  $1g/cm^3$  ist, einem Masseanteil von 3,3phr.

Es hat sich gezeigt, dass schon mit 2,5phr eine Steigerung der Bruchdehnung erzielt werden kann. Die Schlagzähigkeit steigt jedoch erst bei einem Partikelgehalt von 5phr, was in guter Übereinstimmung mit den in [17] präsentierten Ergebnissen ist. Außerdem wurde beobachtet, dass die Verstärkung mit steigendem Partikelgehalt bis zu einem Maximum zunimmt und dann wieder sinkt (siehe Abbildung 42).

Es lässt sich also nicht eindeutig schließen, ob es sich bei den hier untersuchten Materialien um Werkstoffe handelt, die durch Schergleiten versagen.

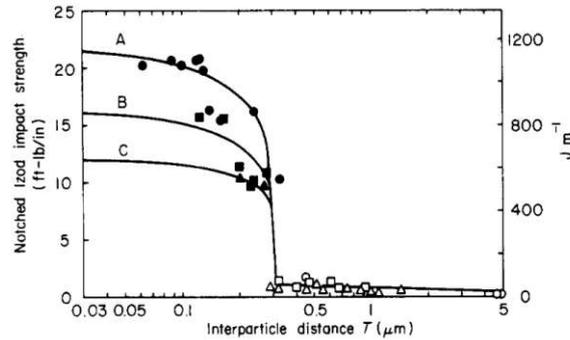


Abbildung 41: Schlagzähigkeit über dem Partikelabstand. Die Werte steigen beim kritischen Partikelabstand sprunghaft an. Die drei Kurven stellen unterschiedliche Partikelanteile dar. A: 25wt%, B: 15wt%, C: 10wt%. [17]

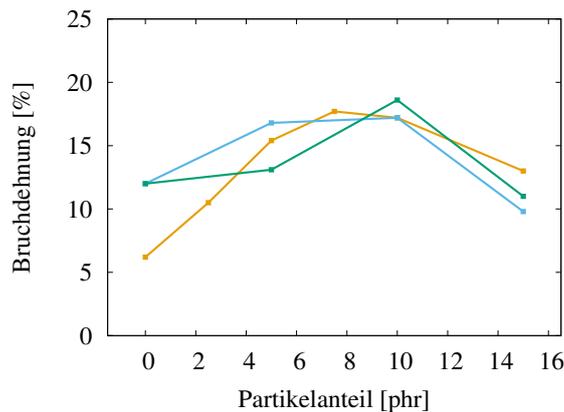


Abbildung 42: Beispiele für den Verlauf der Bruchdehnung über dem Partikelanteil. Gelb: Albidur EP XP Powder in Matrix 1. Blau: Albidur EP XP Powder in Matrix 3. Grün: Paraloid EXL 2300G in Matrix 3. Die Datenpunkte wurden verbunden um zu verdeutlichen, dass es ein Maximum der Verstärkung bei Variation des Partikelgehaltes gibt.

Bei den Zugproben mit Paraloid EXL 2300G in Matrix 3 wurde eine deutliche Weißfärbung während der plastischen Dehnung beobachtet, was auf

Crazebildung hindeutet (siehe Abbildung 43). Bei den Proben, die aus der reinen Matrix bestehen, wurde diese Verfärbung nicht beobachtet. Die Partikel führen also auf der gesamten Probenlänge zu einer Vergrößerung der plastisch verformten Bereiche, und damit zu einer makroskopischen Erhöhung der Bruchdehnung. Die intensivste Weißfärbung wurde bei den Proben mit 10phr Partikelanteil beobachtet, womit auch die höchste Bruchdehnung gemessen wurde.

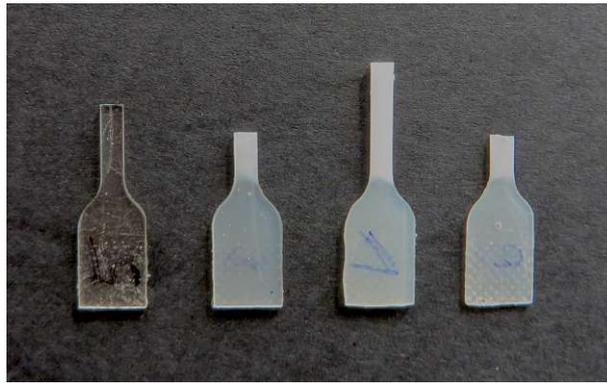


Abbildung 43: Zugproben mit ausgeprägter Weißfärbung der gedehnten Bereiche. Paraloid EXL 2300G in Matrix 3. Von links nach rechts mit aufsteigendem Partikelgehalt. Reine Matrix, 5phr, 10phr, 15phr.

## 8.8 Kriech Eigenschaften

Um den Einfluss der Partikel auf die Kriech Eigenschaften zu ermitteln, wurden Spannungsrelaxationsmessungen durchgeführt. Das Ergebnis ist analog zu der Abnahme der Zugfestigkeit zu betrachten. Durch Hinzugabe von Core-Shell Partikeln, also einer weichen Komponente, verringert sich der Elastizitätsmodul, und die Spannung steigt beim Aufbringen der Dehnung nicht so hoch an. Der Startwert der Spannung ist daher niedriger, als bei den Versuchen ohne Partikel. Im Verlauf der Prüfdauer bleibt dieser Abstand aber nahezu konstant. Die Partikel haben also keinen signifikanten negativen Einfluss auf die Kriech Eigenschaften.

## 9 Zusammenfassung

Nach Auswertung der Messdaten kann festgehalten werden, dass der Einsatz von Core-Shell Partikeln eine wirksame Methode ist, die Zähigkeit von Photopolymeren zu steigern. Es wurde festgestellt, dass sowohl Schlagzähigkeit, als auch Bruchdehnung positiv beeinflusst wurden. Die Erhöhung der Viskosität der Harze durch Beimengung der Partikel stellte kein Problem bei der Verarbeitung dar. Eine Reduktion der Werte wurde für Speichermodul und Zugfestigkeit festgestellt. Die Kriecheigenschaften wurden nur wenig beeinflusst.

Im Folgenden sind die die Werte von Matrix 3 mit 10phr Paraloid EXL 2300G überblicksmäßig dargestellt. Dieses Material hat sich im Laufe der Arbeit als das mit den besten Eigenschaften herausgestellt. Optimal wäre eine hohe Bruchdehnung, hohe Zugfestigkeit, hoher Speichermodul und Beibehaltung einer hohen Spannung im Spannungsrelaxationsversuch. Die Bruchdehnung konnte durch den Einsatz der Partikel auf 30% gesteigert werden. Damit liegt dieses Material im Bereich von Acrylnitril-Butadien-Styrol [19].

Bruchdehnung [%]		
Matrix 3	mit Partikel	$\Delta$
14,3	30,2	+111,2%

Zugfestigkeit [MPa]		
Matrix 3	mit Partikel	$\Delta$
71	57,8	-18,6%

Speichermodul bei RT [Mpa]		
Matrix 3	mit Partikel	$\Delta$
2684	2229	-17%

Spannung nach 60min [Mpa]		
Matrix 3	mit Partikel	$\Delta$
13,2	11,5	-12,9%

Die Produkte Albidur EP XP Powder und Paraloid EXL 2300G lieferten im Hinblick auf die Partikeldispersion zufriedenstellende Ergebnisse. Die Kane Ace Produkte hingegen konnten nicht in der Matrix verteilt werden, und somit war eine Erhebung aussagekräftiger Daten mit diesen Partikeln nicht möglich.

Aus den erhobenen Daten lässt sich nicht eindeutig feststellen, welcher Versagensmechanismus tatsächlich für den Bruch der Proben verantwortlich ist. Die Weißfärbung der gedehnten Bereiche der Zugproben deutet darauf hin, dass Crazeing für das Versagen verantwortlich ist.

## Literatur

- [1] Makerbot. <https://www.3dhubs.com/3d-printers/makerbot-replicator-5th-gen>.
- [2] Siemens. Breakthrough with 3d printed gas turbine blades. <https://www.siemens.com/innovation/en/home/pictures-of-the-future/industry-and-automation/additive-manufacturing-3d-printed-gas-turbine-blades.html>, Februar 2017.
- [3] Verein Deutscher Ingenieure. *Handlungsfelder Additive Fertigungsverfahren*, April 2016.
- [4] <https://www.ghi.rwth-aachen.de/www/pages/keramik/lasersintern.de.html>, zugegriffen: 14. Februar 2018.
- [5] <http://www.chemie.de/lexikon/Strahlenhärtung.html>, zugegriffen: 21. Februar 2018.
- [6] Walter Glaser. *Grundlagen der Elektronenoptik*. Springer-Verlag, 2013, illustriert edition, 2013.
- [7] Peter Mischke. *Filmbildung in modernen Lacksystemen*, page 55. Vincentz Network GmbH und Co KG, 2007.
- [8] Manmeet Kaur and A. K. Srivastava. Photopolymerization: A review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, C42(4):481–512, 2002.
- [9] Charles E. Hoyle; James F. Kinstle. Radiation curing of polymeric materials. ACS Symposium Series, pages 1–10. American Chemical Society: Washington, DC, 1990.
- [10] Mechanismus des radikalischen Kettenwachstums. <https://de.wikipedia.org/wiki/Photopolymer>, April 2018.
- [11] Mehnert R. *Misaelides P. (eds) Application of Particle and Laser Beams in Materials Technology*, volume 283 of *NATO ASI Series (Applied Sciences)*, chapter Materials Modification Using Electron Beams, pages 557–580. Springer, Dordrecht, 1995.
- [12] Haefler R.A. *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, volume 6 of *WFT Werkstoff-Forschung und -Technik*, chapter Modifizierung von Oberflächen durch Elektronenstrahl-Verfahren. Springer, Berlin, Heidelberg, 1991.

- [13] Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP Fraunhofer-Institut für Organische Elektronik. Elektronenstrahlhärtung von Lacken. [www.fep.fraunhofer.de/de/Leistungsangebot/technologien/Elektronenstrahl.html](http://www.fep.fraunhofer.de/de/Leistungsangebot/technologien/Elektronenstrahl.html).
- [14] Horst Briehl. *Chemie der Werkstoffe*, chapter Kunststoffe, pages 182–189. Springer Vieweg, 3 edition, 2014.
- [15] Polymer\_picture.png. <https://de.wikipedia.org/wiki/Elastomer>, zugegriffen: 27. Februar 2018.
- [16] Georg H. Michler. *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*, chapter Überblick über das mechanische Verhalten von Polymeren; Mikromechanische Prozesse von Deformation und Bruch, pages 8–10; 72–83. Hanser, 1992.
- [17] Souheng Wu. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. *Polymer*, 26(12):1855–1863, November 1985.
- [18] Alexandre Mégret. Core-shell particles toughening of photopolymers used in additive manufacturing. Master’s thesis, Technische Universität Wien, Juni 2017.
- [19] Acrylnitril-butadien-styrol. <http://www.materialarchiv.ch/app-tablet/#detail/4>, 2008.