

Diplomarbeit

Silikonacrylate als Additive für den 3D-Druck von Photopolymeren

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

Mag. Johannes STÖGERER, BSc.

Mat.Nr.: 00900820

unter der Leitung von

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

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

Bereich Nichtmetallische Werkstoffe, E 308

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 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, Oktober, 2018

Unterschrift

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	2
2.1	Systematik der Fertigungsverfahren.....	2
2.2	Additive Fertigungsverfahren.....	2
2.2.1	Grundprinzip der additiven Fertigungsverfahren	2
2.2.2	Stereolithographie.....	4
2.2.3	Digital Light Processing.....	4
2.2.4	Hot Lithography.....	5
2.3	Anwendung in der Zahnmedizin	6
2.4	Einteilung der Kunststoffe.....	6
2.5	Polymerisations-Reaktionen	8
2.5.1	Radikalische Kettenpolymerisation.....	9
2.6	Basisharze.....	11
2.6.1	Urethandimethacrylat Matrix 1 (UM1)	11
2.6.2	Urethandimethacrylat Matrix 2 (UM2)	12
2.7	Photopolymere.....	12
2.8	Photoinitiatoren	13
2.9	Analyseverfahren	13
2.9.1	Thermische Analyse - DMA	13
2.9.2.	Zugversuch	15
2.9.3	Schlagbiegeversuch	15
2.9.4	Kriechversuch und Spannungsrelaxation.....	16
2.9.5	Wärmeformbeständigkeit (HDT)	16
2.9.6	Rheologische Analyse.....	17
2.10	Grundlagen der Bruchmechanik	18
3	Material und Methoden	20
3.1	Verwendete Materialien und Geräte.....	20
3.2	Rheologie.....	22
3.3	Gießen der Proben	24
3.4	Schlagzähigkeit und thermische Analyse	25
3.4.1	Qualitatives Screening.....	26
3.4.2	Messungen mit UM1.....	26
3.4.3	Messungen mit UM2.....	28
3.4.4	Messungen mit verschiedenen Konzentrationen	28
3.4.5	Rezepturoptimierung	28

3.5	Druckjobs.....	30
3.6	Zugversuche	32
3.7	Kriechversuche.....	32
3.8	HDT.....	32
4	Ergebnisse	33
4.1	Rheologie.....	33
4.2	Mechanische und thermische Analyse.....	35
4.2.1	1. Messreihe mit UM1	35
4.2.2	2. Messreihe mit UM2.....	38
4.2.3	3. Messreihe mit Konzentrationsvariationen.....	41
4.2.4	4. Messreihe mit gedruckten Proben.....	43
4.2.5	Rezepturoptimierung	47
5	Diskussion	49
6	Abbildungsverzeichnis.....	51
7	Tabellenverzeichnis	53
8	Literaturverzeichnis	54

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während meiner Studienzeit und im Verlauf dieser Diplomarbeit unterstützt haben.

Allen voran danke ich Herrn Prof. Jürgen Stampfl und Herrn Dr. Bernhard Steyrer für die hervorragende Betreuung und die Beantwortung zahlreicher Fragen, die im Zuge dieser Arbeit aufgetreten sind.

Weiters möchte ich Herrn Dr. Robert Gmeiner von der Firma Cubicure danken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, die Fragestellungen mit den vorhandenen Materialien zu bearbeiten und etliche Messreihen mit den Maschinen durchzuführen. Herrn Christian Frank, MSc. möchte ich für die Beantwortung aller chemischer Fragen danken.

Meinen Freunden aus den unterschiedlichsten Bereichen und Lebensabschnitten, die mir durch Motivation, Freude und Gelassenheit immer wieder neuen Elan gegeben haben, bin ich sehr verbunden.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und meiner Freundin Jojo für ihre Unterstützung herzlichst bedanken.

Kurzfassung

Additive Fertigungstechniken erlangen einen immer höheren Stellenwert in Forschung und Wirtschaft. Vor allem der Schritt von einem auf die Herstellung von Forschungsobjekten fokussierten, hin zu einem industriell nutzbaren Verfahren war ein entscheidender. Bei der Lithographie-basierten Additiven Fertigung werden feste dreidimensionale Objekte schichtweise aus flüssigen beziehungsweise hochviskosen Harzen hergestellt. Diese Photopolymere verfestigen sich unter dem Einfluss von UV-Licht und ermöglichen eine sehr präzise Fertigung. Durch die hohe Netzwerkdichte neigen diese Photopolymere in der Regel zu sprödem Verhalten oder erweichen bereits knapp über Raumtemperatur.

In dieser Arbeit sollten die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften von Photopolymeren durch den Einsatz von Silikonacrylaten verbessert werden. Diese Additive besitzen eine besonders niedrige Glasübergangstemperatur ($T_g = -110^\circ\text{C}$), sind begrenzt mit den Harzsystemen mischbar und sollen als fein verteilte weiche Phase die Materialeigenschaften verbessern. Verschiedene Muster dieser Silikonacrylate wurden zwei bekannten Harzmischungen zugegeben und die hergestellten Proben analysiert. Dabei wurde spezielles Augenmerk auf die DMA-Analyse und die Schlagzähigkeit gelegt. Beim Screening zeigte eine der Mischungen besonders vielversprechende Eigenschaften. Diese zeigte im Vergleich zur Referenz deutlich verbesserte Schlagzähigkeitswerte (Referenz: $10,33 \pm 3,82 \text{ kJ m}^{-2}$; Mit Additiv: $25,25 \pm 4,77 \text{ kJ m}^{-2}$), ohne die Glasübergangstemperatur deutlich zu verändern (Referenz: $T_g = 98^\circ\text{C}$; Mit Additiv: $T_g = 96^\circ\text{C}$.). Abschließend wurde die Verarbeitbarkeit des modifizierten Harzes im 3D-Drucker überprüft und bestätigt.

Abstract

Additive manufacturing techniques are becoming increasingly important in research and industry. Above all, the step from a research-oriented production towards an industrially was a decisive one. Lithography-based manufacturing techniques produce solid three-dimensional objects layer by layer from liquid or highly viscose resins. These photopolymers solidify under the influence of UV-light and allow very precise fabrication. Due to the high network density, these photopolymers tend to be brittle or soften just above room temperature. In this work, the mechanical and thermomechanical properties of photopolymers were to be improved using silicone acrylates. These additives have a particularly low glass transition temperature ($T_g = -110\text{ °C}$) and are limited miscible with these resin systems. Therefore, they should improve the material properties as a finely distributed soft phase. Various samples of these additives are added to two known resin blends and the resulting mixtures are analyzed. DMA analysis and impact resistance are of particular interest. Screening of all mixtures revealed a particularly promising one. This blend showed significantly improved impact strength in comparison to the reference (Reference: $10,33 \pm 3,82\text{ kJ m}^{-2}$; Additive: $25,25 \pm 4,77\text{ kJ m}^{-2}$), without significantly altering the glass transition temperature (Reference: $T_g = 98\text{ °C}$; Additive: $T_g = 96\text{ °C}$). Furthermore, the material could easily be used in a 3D-printer to print parts.

1 Einleitung

Kunststoffe oder Polymere entstehen über eine chemische Reaktion vom Monomer zum Polymer, der so genannten Polymerisation (Elsner, Eyerer, & Hirth, 2012, S. 1). Ist diese Polymerisation durch Licht initiiert, spricht man von Photopolymerisation. Ein erstmals 1984 patentiertes und seither schnell wachsendes Anwendungsfeld, in dem diese Art der Reaktion genutzt wird, sind Additive Fertigungsverfahren (AF). Andere Bezeichnungen für diese Fertigungstechniken sind generative Fertigung und 3D-Druck

Bei AF wird ein dreidimensionaler Körper schichtweise aufgebaut. Wichtige AF sind Selektives Lasersintern, Extrusionsverfahren (FDM), Stereolithographie und Multi Jet Modeling (vgl. Gebhardt, 2013, S. 100–118). Die Anwendungsgebiete dieser Technologien sind die Fertigung von komplexen Werkstücken in unterschiedlichen Industriezweigen, wie beispielweise Medizintechnik und Werkzeugbau. Die bei diesen Fertigungsverfahren verwendeten Photopolymere zeichnen sich durch hohe Festigkeit aus, sind häufig jedoch spröde und haben eine geringe Wärmeformbeständigkeit, wodurch die technischen Anwendungen begrenzt sind.

Diese Arbeit widmet sich der Frage, ob sich die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften von Photopolymeren durch die Zugabe von Silikonacrylaten positiv beeinflussen lassen. Silikonacrylate besitzen spezielle chemische Eigenschaften, die potentiell zu den gewünschten Veränderungen beitragen könnten. Um die Veränderungen der Eigenschaften untersuchen zu können, sollen Produkte verschiedener Herstellerfirmen als Additive für bereits bewährten Harzmischungen untersucht werden.

Zur Auswertung sollen vor allem DMA-Analysen und Schlagzähigkeitsmessungen (Dynstat) durchgeführt werden. Neben der Adaptation der Eigenschaften nimmt aber auch die praktische Verwendbarkeit eine zentrale Rolle ein. Die hier entwickelten Harze sollen mit kommerziellen Hot Lithography 3D-Druckern verarbeitet werden können. Der Großteil der Messverfahren und die Druckjobs werden in Kooperation mit der Firma Cubicure durchgeführt.

2 Grundlagen

2.1 Systematik der Fertigungsverfahren

Es existieren verschiedene Einteilungen der Fertigungsverfahren, die abhängig sind von den gewählten Kriterien. Im angelsächsischen Raum werden die Fertigungsverfahren in drei verschiedene Kategorien eingeteilt, welche die Geometrie als einziges Einteilungskriterium verwenden:

- Subtraktive Fertigungsverfahren
- Formative Fertigungsverfahren
- Additive Fertigungsverfahren

Bei subtraktiven Verfahren wird von einer Grundform Material abgetragen, sodass die gewünschte Geometrie entsteht. Formative Fertigungsverfahren formen die Grundsubstanz um, um zur gewünschten Geometrie zu gelangen. Dabei bleibt das Gesamtvolumen konstant. AF erzielen die gewünschte Form durch kontinuierliches Aneinanderreihen von Volumenelementen. Als Schichtbauverfahren bezeichnet man den Vorgang der AF, wenn der zubauende Körper aus einzelnen Schichten zusammengesetzt wird (Gebhardt, 2007).

2.2 Additive Fertigungsverfahren

2.2.1 Grundprinzip der additiven Fertigungsverfahren

Die Automatisierung des Schichtbauverfahrens wird als AF bezeichnet. Diese zeichnen sich durch ein gleichzeitiges Herstellen der Geometrie und der Stoffeigenschaften durch das Aneinanderfügen von Volumenelementen aus. Die Schichtgeometrie wird dabei direkt aus virtuellen dreidimensionalen computergestützten Daten (3D-CAD-Daten) erstellt und so ein physikalisches Bauteil erzeugt. Im Englischen findet sich häufig der Begriff „Additive Manufacturing“, der auch im Deutschen synonym für GF verwendet wird. Je nach Anwendung des erstellten Objektes unterscheidet man zwischen Rapid Prototyping und Rapid Manufacturing. Das Ziel von Rapid Prototyping ist die Herstellung von Modellen und Prototypen für Forschungszwecke beziehungsweise zur Weiterentwicklung von spezifischen Eigenschaften. Diese Gegenstände besitzen zumeist nur einzelne, ausgewählte Eigenschaften des vollständigen Produktes. Beim Rapid Manufacturing geht es im Gegensatz dazu um die Fabrikation von kommerziell vermarktbareren Produkten, die alle gewünschten und vorher durch die Modelle getesteten und abgesicherten Eigenschaften aufweisen.

Ein wesentliches Charakteristikum von AF ist, dass die Fertigung von physischen Bauteilen unmittelbar aus Computerdaten erfolgt, wobei es prinzipiell unerheblich ist, welchen Ursprungs die Datei ist (z.B. CT- oder MRT-Scanner, etc.), solange diese die gewünschte Geometrie vollständig und fehlerfrei beschreibt. Abbildung 1 zeigt die wesentlichen Teilschritte, die grob in zwei Abschnitte eingeteilt werden können, der Erzeugung der virtuellen mathematischen Schichtinformationen und der Erstellung des realen Bauteils. Als Ausgangspunkt dient ein 3D-Datensatz, welcher die gewünschte Geometrie vollständig beschreibt und ein geschlossenes dreidimensionales Volumen erzeugt. Dieses wird mit Hilfe von 3D-CAD-Programmen erzeugt. Im zweiten Schritt, dem „Slicen“, wird das Volumen in mathematisch gleiche Schichten zerlegt. Die Konturen jeder einzelnen Schicht müssen bekannt sein, um diese korrekt erzeugen zu können. Dies geschieht üblicherweise durch das Triangulationsverfahren. Anschließend werden die Schichtinformationen jeder einzelnen Schicht umgesetzt und so eine Schicht nach der anderen erzeugt. Das Zusammenfügen der einzelnen Schichten, welche zweidimensionalen Ebenen entsprechen, ergibt schließlich das vollständige Objekt. Eine geringe Schichthöhe führt zu genaueren Ergebnissen und einer Verringerung des Treppeneffektes, geht jedoch einher mit längeren Bauzeiten und höheren technischen Anforderungen an die Geräte (vgl. Gebhardt, 2007).

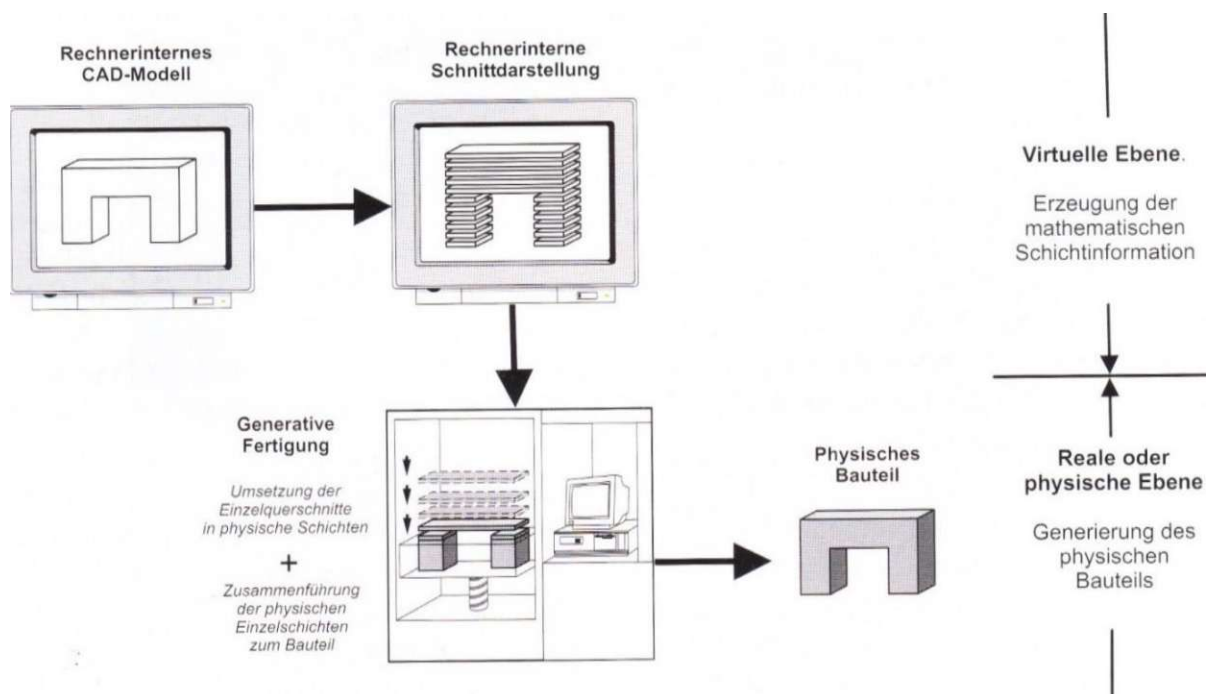


Abbildung 1: Prinzip der generativen Fertigung (Gebhardt, 2007, S. 14)

2.2.2 Stereolithographie

Stereolithographie ist eine weit verbreitete Methode zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten. Dieses Verfahren basiert auf der Aushärtung von flüssigem Harz durch lichtinduzierte Polymerisation (Photopolymerisation). Im ersten Schritt wird flüssiges Material auf eine Bauplattform aufgebracht. Im zweiten Teil des Prozesses wird das flüssige Harz auf der Bauplattform durch einen Laserstrahl in der gewünschten Form verfestigt. Dadurch entsteht in der intendierten räumlichen Ausdehnung eine feste Schicht, welche auf der Bauplattform haftet. Nachdem dieser Vorgang abgeschlossen wurde, wird die Bauplattform mit neuem flüssigen Material benetzt. In dieser Schicht kann nun eine beliebige räumliche Struktur auf die bereits verfestigte Schicht gebaut werden, indem diese abermals durch Photopolymerisation verfestigt wird. Diese beiden Arbeitsschritte werden so oft wiederholt, bis das gewünschte dreidimensionale Objekt fertiggestellt ist. Nach dem Prozess muss überschüssiges Material durch Reinigung entfernt werden und die gebauten Strukturen durch UV-Licht nachgehärtet werden, um die finalen mechanischen Eigenschaften des Materials zu erreichen (vgl. Melchels, Feijen, & Grijpma, 2010).

2.2.3 Digital Light Processing

Digital light processing (DLP) ist eine Variante der Stereolithographie, bei der die gesamte Schicht des zu härtenden Materials zur gleichen Zeit belichtet wird, im Gegensatz zur klassischen Stereolithographie, bei der die Struktur Punkt für Punkt abgetastet werden muss. Durch eine dynamische Maske werden jene Bereiche, die dem Licht nicht ausgesetzt werden sollen abgedeckt. Diese Methode beruht auf Mikrospiegeln (Digital Micromirror Device, DMD), welche durch ihre Position bestimmen, ob das Licht einer Lampe auf einen Projektor, welcher sich über dem lichtsensitiven Material befindet, projiziert. Diese Spiegel können dynamisch in sehr kurzen Zeitabständen verändert werden und so verschiedenste Intensitäten auf die Oberfläche projizieren (vgl. Lu, Mapili, Suhali, Chen, & Roy, 2006). Aufgrund der Tatsache, dass die gesamte Fläche zugleich belichtet wird, kann die Bauzeit unabhängig von der Komplexität der Schichtgeometrie deutlich verringert werden (vgl. Schmidt & Colombo, 2018).

Abbildung 2 zeigt die beiden beschriebenen Verfahren schematisch.

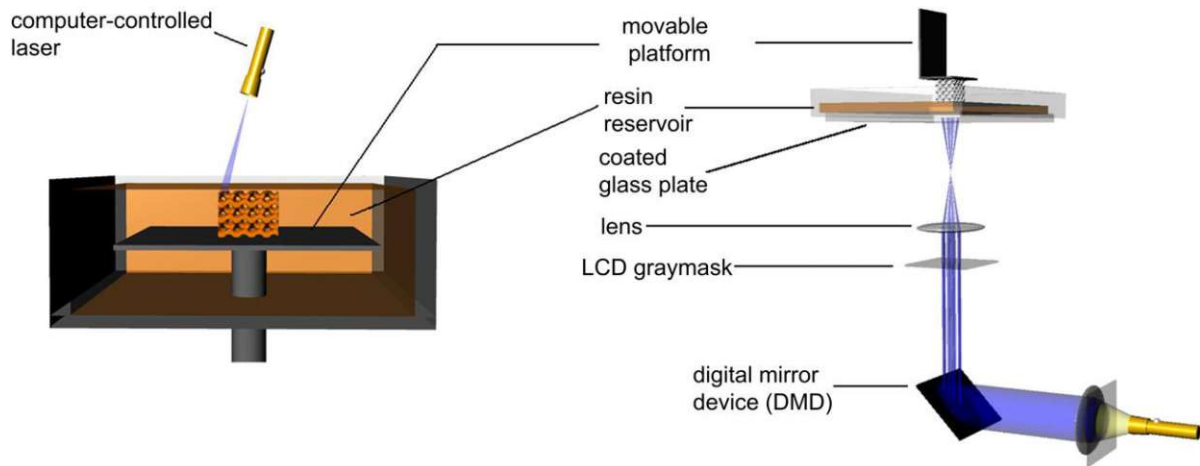


Abbildung 2: Prinzip von SL (links) und DLP (rechts) (Melchels u. a., 2010)

2.2.4 Hot Lithography

Diese relativ neue Methode wurde von der Firma Cubicure entwickelt, bei der auch der Großteil dieser Arbeit entstanden ist. Die diesem speziellen 3D-Druck Verfahren arbeitet der Drucker nach dem Prinzip der Hot Lithography, einer Weiterentwicklung von Stereolithographie und Digital Light Processing. Diese Methode erlaubt es, auch schwierig zu verarbeitende Photopolymere, durch präzise Temperatursteuerung der einzelnen Maschinenteile einsetzen zu können. Kern der Technologie ist ein eigens entwickelter und patentierter Beheizungs- und Beschichtungsmechanismus, welcher selbst höchstviskose Harze und Pasten bei Arbeitstemperaturen von bis zu 120 °C sicher und mit größter Präzision verarbeiten kann. Zur Belichtung werden hochpräzise Laser-Scanner-Systeme eingesetzt, die Wellenlängen von 375 nm und 405 nm verwenden. Da erhöhte Temperaturen nicht nur einen Einfluss auf die Viskosität der eingesetzten Materialien haben, sondern auch deren Stabilität und Reaktivität beeinflussen kann, ist eine genaue Prozesshandhabung und -kontrolle nötig, um eine ungewollte Polymerisation und damit Schädigung des Materials zu verhindern. Durch diese Methode können speziell von der Firma Cubicure entwickelte Photopolymere verwendet werden. Diese Photopolymere zeigen deutlich verbesserte Schlagzähigkeit und Temperaturbeständigkeit und lassen sich durch die neuartige Verarbeitungstechnik zu Bauteilen verdrucken (vgl. „http://www.cubicure.com/hot_lithography“, 2018).

2.3 Anwendung in der Zahnmedizin

Ein relativ neues Anwendungsgebiet der AF ist die digitale Zahnmedizin. Bei der Herstellung verschiedener Geometrien für diesen Sektor spielen generativ gefertigte Strukturen eine immer größere Rolle. Beispiele dafür sind zahnmedizinische Modelle aus Kunststoff als Ersatz für Gipsmodelle, Bohrschablonen für die Implantologie und patientenspezifische Kunststoffschienen für die Kieferorthopädie.

Im Vergleich zu üblichen Verfahren bieten AF viele Vorteile wie eine deutlich bessere Materialausnutzung, einen einfacheren Herstellungsprozess und die Möglichkeit Multimaterialstrukturen oder Gradientenwerkstoffe herzustellen. Letztere können hinsichtlich der Werkstoffeigenschaften präzise und gezielt individuell verändert werden (vgl. Rosentritt, Ilie, & Lohbauer, 2018, S. 448–554).

Für viele dieser Anwendungen werden Photopolymere als Ausgangsmaterial verwendet. Bei der Mischung der einzelnen Komponenten ist darauf zu achten, dass die Materialien einerseits eine ausreichende Härte besitzen, um nicht zu brechen, andererseits jedoch nicht zu spröde sind und eine gewisse Zähigkeit aufweisen.

2.4 Einteilung der Kunststoffe

Kunststoffe lassen sich nach ihrem Aufbau in vier Gruppen einteilen (siehe Abbildung 3). Die Struktur dieser drei Arten ist durch die Anzahl der Bindungen zwischen den langkettigen Molekülen grundsätzlich unterschiedlich. Ihre Eigenschaften ändern sich bei steigender Temperatur und die damit verbundene intramolekulare und makromolekulare Brown'sche Bewegung ebenso in unterschiedlicher Weise.

Die Thermoplaste bilden Makromoleküle, welche untereinander nicht verbunden sind und kaum verzweigt sind. Sie stellen sich als fadenartige Gebilde dar. Innerhalb dieser Gruppe unterscheidet man, abhängig von der gebildeten Struktur amorphe und teilkristalline Thermoplaste. Bei amorphen Thermoplasten liegen die Moleküle in ungeordneter Struktur vor. Es existiert daher keine Fernordnung, sondern lediglich eine Nahordnung zwischen Nachbaratomen. Bei teilkristallinen Thermoplasten liegen regelmäßig angeordnete Makromoleküle über einen großen Bereich vor. Es entstehen dadurch dicht gepackte gebiete hoher Ordnung. Zwischen diesen Bereichen befinden sich ungeordnete amorphe Strukturen. Amorphe Thermoplaste zeigen unterhalb der Glasübergangstemperatur sprödes und steifes Verhalten. Mit Überschreiten der Glasübergangstemperatur gehen sie in den

thermoelastischen und bei weiterer Erhöhung in den thermoplastischen Bereich über. Noch stärkere Erwärmung bis zur Zersetzungstemperatur führt zur Zerstörung des Kunststoffes. Bei teilkristallinen Thermoplasten verhalten sich die amorphen Bereiche wie bei den amorphen Thermoplasten. Durch die kristallinen Regionen hoher Ordnung und Dichte bleibt eine hohe Festigkeit im Temperaturbereich über der Glasübergangstemperatur erhalten. Erst bei Erreichen der Kristallitschmelztemperatur beginnen diese Strukturen aneinander abzugleiten und der Kunststoff geht in den thermoplastischen Zustand über. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis zur Zersetzungstemperatur tritt auch hier die Auflösung der Moleküle auf (vgl. Bonten, 2016, S. 41–42 & 55–57).

Die Elastomere bilden ebenfalls langkettige Makromoleküle, die im Gegensatz zu den Thermoplasten in großen Abständen miteinander verbunden, also vernetzt sind. Diese Vernetzungspunkte stellen starke Bindungen zwischen den einzelnen Molekülen dar. Im Glaszustand, unterhalb der Glasübergangstemperatur sind diese Kunststoffe hart und spröde. Oberhalb der Glasübergangstemperatur liegt der weichelastische Bereich der Elastomere, welcher der übliche Gebrauchsbereich dieser Kunststoffe ist. Die Elastomere zeigen über einen großen Temperaturbereich hohe Bruchdehnung. Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zur Zersetzung der Moleküle (vgl. Frick & Stern, 2017).

Thermoplastische Elastomere sind Kunststoffe, die sich bei Raumtemperatur ähnlich wie klassische Elastomere verhalten, sich jedoch unter Wärmezufuhr plastisch verformen lassen und somit ein thermoplastisches Verhalten zeigen (Bonnet, 2016, S. 60)

Die Duroplaste zeichnen sich durch eine hohe Dichte an Vernetzungspunkten zwischen den langkettigen Molekülen aus. Über den gesamten Gebrauchsbereich sind die Duroplaste hart, fest und spröde und zeigen eine geringe Bruchdehnung. Bei großer Erwärmung zersetzt sich der Kunststoff, ohne plastisches Verhalten zu zeigen (vgl. Frick & Stern, 2017).

Abbildung 3 zeigt die Einteilung der Kunststoffarten schematisch.

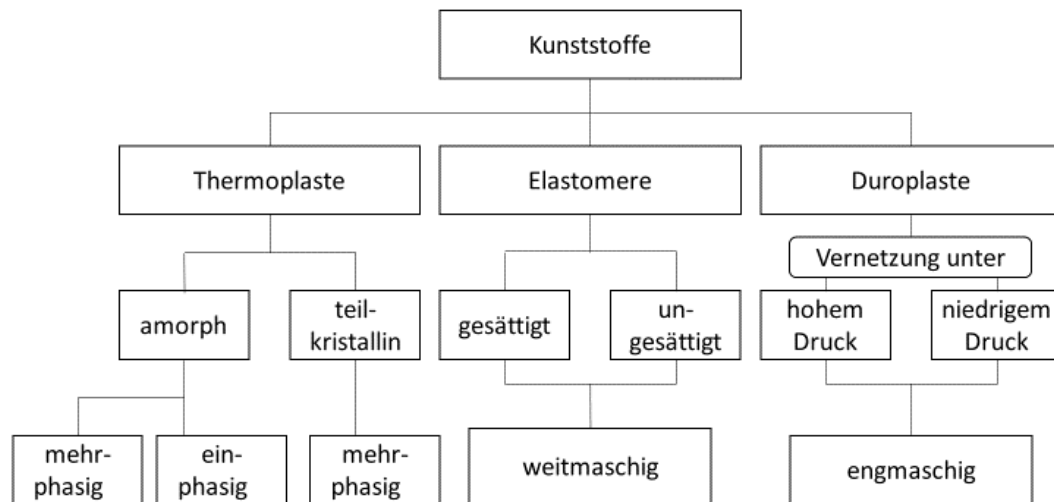


Abbildung 3: Einteilung der Kunststoffe (vgl. Elsner u. a., 2012, S. 4)

2.5 Polymerisations-Reaktionen

Die relevanten und bedeutenden Kunststoffe sind, abgesehen von den natürlichen Polymeren, die in der Natur vorzufinden sind (z. B. Wolle, natürlicher Kautschuk und Zellulose), das Produkt von Synthesereaktionen. Diese Polymere sind Stoffe, die aus Ketten- oder verzweigten Makromolekülen bestehen, die aus gleichen oder gleichartigen Einheiten, den so genannten Monomeren, bestehen (vgl. Elsner u. a., 2012, S. 59). Unter dem Überbegriff Polymerisation unterscheidet man je nach Art der ablaufenden Reaktion drei Klassen:

- Additionspolymerisation
- Kettenpolymerisation
- Kondensationspolymerisation

Zusätzlich kann nach dem Mechanismus der ablaufenden Polyreaktion differenziert werden. Hierbei unterscheidet man zwischen Stufenwachstumsreaktionen und Kettenwachstumsreaktionen (vgl. Kaiser, 2011, S. 39). Eine Übersicht über die Einteilung der Reaktionen zeigt Abbildung 4.

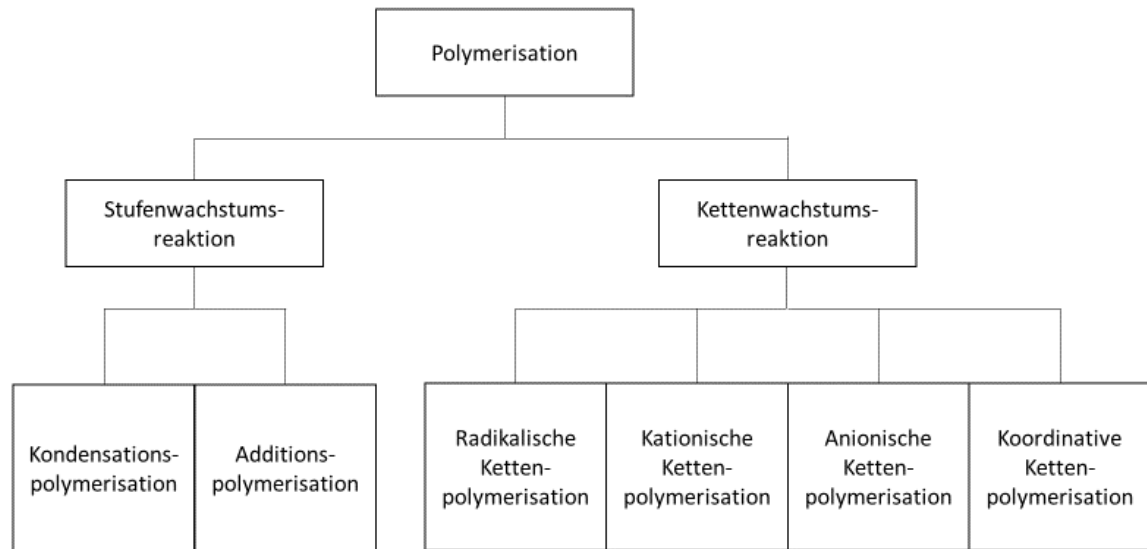


Abbildung 4: Einteilung der Polyreaktionen (vgl. Kaiser, 2011, S. 39)

2.5.1 Radikalische Kettenpolymerisation

Die in den Versuchsreihen vorgegangenen Reaktionen basieren auf der Photopolymerisation. Diese führt zu einer radikalischen Kettenwachstumsreaktion mit der Grundmatrix. Aus diesem Grund werden diese Prozesse im Folgenden genauer dargestellt. Die Grundvoraussetzung für das Ablufen einer Kettenpolymerisation ist das Vorhandensein von reaktionsfähigen Monomeren, welche sich zu größeren Makromolekülen beziehungsweise Polymerelementen aneinanderreihen (siehe Abbildung 5). Die Art des reaktiven Zentrums, welches für den Kettenaufbau verantwortlich ist, typisiert die Kettenreaktion. Im konkreten Fall handelt es sich um Radikale, die die Reaktion auslösen. Wichtig für diesen Reaktionstyp ist, dass keine Nebenprodukte entstehen und keine Atomwanderungen verbunden sind (vgl. Kaiser, 2011, S. 39).

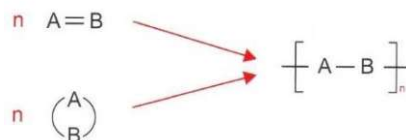


Abbildung 5: Prinzip der Kettenpolymerisation (Kaiser, 2011, S. 40)

Die radikalische Kettenpolymerisation lässt sich in vier Teilreaktionen gliedern (Kaiser, 2011, S. 40):

- Initiierung/Startreaktion
- Kettenwachstumsreaktion
- Kettenübertragungsreaktion
- Kettenabbruchreaktion

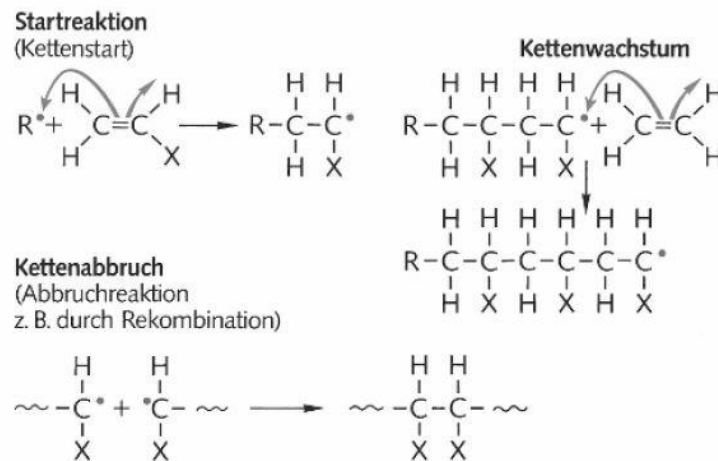


Abbildung 6: Radikalische Kettenpolymerisation (Eyerer, Hirth, & Elsner, 2008, S. 26)

▪ Initiierung/Startreaktion

Reaktive Teilchen, welche ein ungepaartes Elektron besitzen (Radikale), lösen die Reaktion aus. Zur Erzeugung dieser Radikale werden häufig Initiatoren eingesetzt. Für die im Verlauf dieser Arbeit hergestellten Proben wurde ein Photoinitiator eingesetzt, welcher durch Licht gespalten wird und Radikale erzeugt. Die ungepaarten Elektronen binden an den vorhandenen Monomeren, wobei eine vorhandene Bindung aufgebrochen wird und dadurch ein reaktives Monomer entsteht (vgl. Kaiser, 2011, S. 41).

▪ Kettenwachstumsreaktion

Jedes neu hinzukommende Monomer reagiert mit dem ungepaarten Elektron des Polymers wobei eine Doppelbindung des Monomers geöffnet wird. Dabei entsteht erneut ein Radikal mit einem freien Elektron, welches die Doppelbindung eines weiteren Monomers angreift. Dadurch wächst die Kette weiter, solange reaktionsfähige Monomere vorhanden sind.

- Kettenübertragungsreaktion

Dieser Reaktionsschritt führt zur Erstellung eines neuen reaktiven Polymers und zum Abschluss des ursprünglichen Polymers, indem der reaktive Teil des Polymers auf ein bis dato inaktives Molekül übertragen wird (siehe Abbildung 7). Das neu gebildete Radikal M^* kann als Ausgangspunkt einer neuen Kette dienen. Die Kettenübertragung kann eingesetzt werden, um die mittlere Kettenlänge zu reduzieren und unerwünschte Verzweigungen zu vermindern, ohne die gesamte Kettenreaktion zu stoppen (vgl. Kaiser, 2011, S. 42–43).



Abbildung 7: Kettenübertragungsreaktion (Kaiser, 2011, S. 42)

- Kettenabbruchreaktion

Die Kettenabbruchreaktionen führen zum Wachstumsende des Polymers. Dies geschieht entweder durch Rekombination zweier Radikale, durch Anlagerung eines weiteren Initiators an das Radikal oder durch Disproportionierung.

2.6 Basisharze

Die zwei verwendeten Basisharze werden im Folgenden eingehender beschrieben.

2.6.1 Urethandimethacrylat Matrix 1 (UM1)

UM1 ist ein aliphatisches Urethan Dimethacrylat. Es besitzt eine hohe Glasübergangstemperatur ($T_g = 159 \text{ }^\circ\text{C}$) und geringe Viskosität. Es wird als Beschichtung für Kunststoffe verwendet und erhöht deren Härte.

Abbildung 8 zeigt die Struktur des Moleküls.

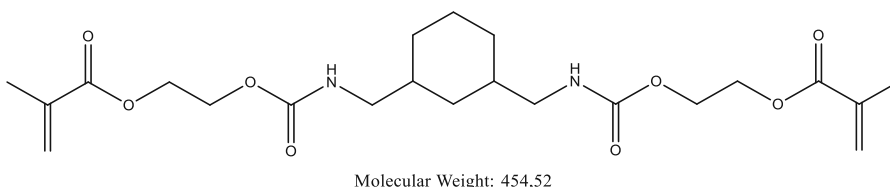


Abbildung 8: Struktur von UM1

2.6.2 Urethandimethacrylat Matrix 2 (UM2)

UM2 ist ein difunktionelles, aliphatisches Polyester Urethan Methacrylat. Die Polyurethangruppe trägt zur Verbesserung der Zugfestigkeit und des E-Moduls bei. Die Glasübergangstemperatur liegt bei 110 °C..

Abbildung 9 zeigt die Struktur des Moleküls.

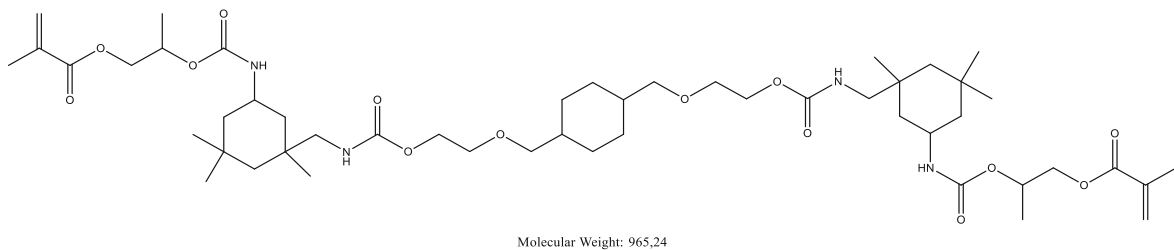


Abbildung 9: Struktur von UM2

2.7 Photopolymere

Bei Photopolymeren erfolgt die Verknüpfung einzelner Monomere zu Makromolekülen durch Polymerisation. Hierbei entsteht aus einem flüssigen Gemisch von Monomeren (Einzelmolekülen) ein verketteter, ausgehärteter Formstoff. Die Kettenreaktion wird dabei durch Einwirkung von UV-Strahlung ausgelöst (Bertsche & Bullinger, 2007, S. 450). Photopolymere haben üblicherweise eine niedrigere Viskosität, wodurch Druck- und Aushärteprozess geeignet für 3D-Druck Verfahren sind. Mit ihnen können hohe Auflösungen und große Genauigkeit erreicht werden. Einschränkend wirken die mechanischen Eigenschaften der Photopolymere, welche die Anwendungen deutlich reduzieren (vgl. Sung Yong u. a., 2018). Photopolymere sind häufig spröde und besitzen eine geringe Wärmeformbeständigkeit, weshalb sie folglich nur bedingt für technische Anwendungen geeignet sind. Photopolymere müssen lichtgeschützt gelagert werden und mit großer Sorgfalt aufbewahrt und benutzt werden, da viele von ihnen gesundheitsschädlich oder giftig sind (vgl. Oropallo & Piegl, 2016).

2.8 Photoinitiatoren

Photoinitiatoren gehören einer speziellen Klasse organischer Verbindungen an. Als Initiatoren dienen Benzoin sowie Benzil und deren Abkömmlinge. Sie werden durch die UV-Strahlung in Radikale gespalten, die die Polymerisationsreaktion auslösen (Eyerer u. a., 2008, S. 130). Die Strahlungsenergie wird dabei in chemische Reaktionsenergie umgewandelt. Der für die Messungen dieser Arbeit verwendete Photoinitiator TPO-L der Firma Speedcure absorbiert bei einer Wellenlänge von 380 nm. Durch das UV-Licht werden Benzoyl- und Phosphinylradikale produziert. Diese können die Polymerisation von unter anderem Acrylaten, Polyestern und Styrenen starten (vgl. „<http://www.lambson.com/wp-content/uploads/2014/07/TPO-L-Technical-Data-Sheet-Rev-2.pdf>“, 2010). Abbildung 10 zeigt schematisch die Struktur des Photoinitiators.

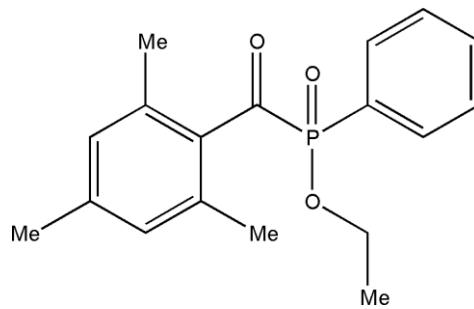


Abbildung 10: Struktur des Photoinitiators TPO-L („<http://www.lambson.com/wp-content/uploads/2014/07/TPO-L-Technical-Data-Sheet-Rev-2.pdf>“, 2010)

2.9 Analyseverfahren

2.9.1 Thermische Analyse - DMA

Thermische Prüfungen beinhalten alle Prüfungen, bei denen Temperatur auf eine Probe einwirkt. Die Prüfung unter Temperaturbeanspruchung dient der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf werkstoffliche Eigenschaften (Frick & Stern, 2017, S. 153).

Die Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) misst die viskoelastischen Eigenschaften von Kunststoffen in Abhängigkeit der Temperatur und der gewählten Belastungsfrequenz. DMA-Prüfungen können unter Zug,- Druck,- Biege,- oder Schubbelastung durchgeführt werden. Je nach Versuchsaufbau können verschiedene Parameter konstant gehalten beziehungsweise gemessen werden. Tabelle 1 zeigt die drei möglichen Messmodi dieser Analyseverfahren (vgl. Frick & Stern, 2017, S. 169–174). Mit der DMA können sowohl

thermische als auch mechanische Kennwerte ermittelt werden, wie der Elastizitätsmodul, der mechanische Verlustfaktor und die Glasübergangstemperatur (T_g) (vgl. Schwarz, Ebeling, & Richter, 2016, S. 258).

Tabelle 1: Messmodi bei DMA (vgl. Frick & Stern, 2017, S. 174)

Messmodus	Versuchsbedingungen
Dehnungs-Sweep	$\varepsilon = \text{variabel}; f, T = \text{konst.}$
Temperatur-Sweep	$T = \text{variabel}; \varepsilon, f = \text{konst.}$
Temperatur-Frequenz-Sweep	$f, T = \text{variabel}; \varepsilon = \text{konst.}$

Eine viskoelastische Probe reagiert auf eine harmonische Anregung durch eine von außen aufgebrachte Kraft zeitverzögert. Zwischen der Spannung auf die Probe und der Dehnung als Antwort auf diese Anregung besteht eine Phasenverschiebung, welche durch den Phasenwinkel δ angegeben werden kann. Die Phasenverschiebung entsteht durch das teilweise viskose Verhalten der Probe, welche der während der Belastung verloren gegangenen Arbeit entspricht.

Der komplexe Elastizitätsmodul E^* setzt sich aus Speichermodul E' und Verlustmodul E'' zusammen. Der Speichermodul entspricht der während eines Belastungszyklus elastisch gespeicherten Arbeit je Volumeneinheit, der Verlustmodul dient zur Beurteilung der viskosen Eigenschaften und somit für die teilweise in Wärme umgesetzte, verlorene volumenspezifische Arbeit.

Eine aussagekräftige Größe ist der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ der das Verhältnis von Verlustmodul zu Speichermodul angibt (siehe Gleichung 1). Ein hoher Wert des Verlustfaktors geht mit einem hohen viskosen Anteil und großen dissipativen Verlusten inklusive entsprechender Eigenerwärmung einher (vgl. Frick & Stern, 2017, S. 169–172).

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (1)$$

Die Kurve des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ gibt außerdem Aufschluss über die Lage der Glasübergangstemperatur (T_g). Eine häufige Methode, die T_g zu bestimmen ist, den Höchsten Punkt der $\tan(\delta)$ zu ermitteln. Die Glasübergangstemperatur ist jene Temperatur, bei der sich dieser Peak der Kurve befindet (vgl. Frick & Stern, 2017, S. 175).

2.9.2. Zugversuch

Diese Versuche ermöglichen Aussagen über das mechanische Verhalten von Kunststoffen unter Zugbelastung. Dieser Versuchstyp liefert unter anderem Informationen über Steifigkeit, Festigkeit und Deformationsfähigkeit einer Probe. Beim Zugversuch wird eine üblicherweise rechteckige Probe an den Schmalseiten eingespannt und bei konstanter Prüfgeschwindigkeit solange gedehnt, bis es zum Bruch kommt. Dies geschieht bei konstanter Temperatur und Luftfeuchtigkeit. Die Zugversuche werden nach DIN EN ISO 527 (5A) durchgeführt. Als Ergebnis wird das Deformationsverhalten der Probe in einem Spannungs-Dehnungsdiagramm ausgegeben (vgl. Frick & Stern, 2017, S. 90–91; Schwarz u. a., 2016, S. 247–248).

2.9.3 Schlagbiegeversuch

Bei schlagartiger Belastung dürfen Kunststoffe nicht spröde versagen, weshalb das mechanische Verhalten bei impulsartiger Belastung von großer Bedeutung ist. Zur Untersuchung dienen einfach durchführbare Schlagbiegeversuche (vgl. Frick & Stern, 2017, S. 118–119). Zur Ermittlung der Schlagbiege Zähigkeit wird ein Pendelschlagwerk verwendet. Die Biegebelastung wird durch ein schwingendes Pendel plötzlich aufgebracht. Gemessen wird die zum Bruch führende Schlagarbeit, bezogen auf den Probenquerschnitt (Schwarz u. a., 2016, S. 252). Um möglichst genaue Ergebnisse zu erhalten, ist eine exakte Geometrie deshalb erforderlich. Da das Schlagverhalten von Kunststoffen temperaturabhängig ist, ist es unbedingt erforderlich, die Versuchstemperatur zu notieren und bei Vergleichsmessungen konstant zu halten.

Die am häufigsten verwendeten Schlagbiegeversuche sind jene nach Charpy, nach Izod und nach Schlagzug (vgl. Frick & Stern, 2017, S. 121–124). Für kleine Proben kommt auch die Prüfanordnung nach Dynstat zur Anwendung.

- (Kerb-) Schlagbiegeversuch nach Charpy (DIN EN ISO 179): Diese erfolgt unter Dreipunktbiegung mit ungekerbter oder gekerbter Probe. Die Kerbe liegt bei der Beanspruchung immer im Zugbereich. Der Pendelkopf schlägt auf die Schmalseite oder Breitseite des Probekörpers.
- (Kerb-) Schlagbiegeversuch nach Izod (DIN EN ISO 180): Die Probe ist einseitig eingespannt, der Pendelkopf schlägt am freien Ende des Körpers auf. Die Probe kann

am Rand der Einspannung auf jener Seite, auf der der Pendelkopf auftrifft, gekerbt sein.

- (Kerb-) Schlagbiegeversuch nach Dynstat (DIN 53435): Dieser eignet sich gut für kleine Proben. Es können gekerbte und ungekerbte Proben geprüft werden, wobei sich die Kerbe auf der dem Pendel zugewandten Seite befinden muss. Die Probe liegt senkrecht in einem Widerlager, welches bis zur Hälfte der Gesamthöhe der Probe reicht. Der Pendelkopf trifft von der anderen Seite im oberen Bereich der Probe auf.

2.9.4 Kriechversuch und Spannungsrelaxation

Bei Kriechversuchen wird das Langzeitverhalten von Kunststoffen unter konstanter Last gemessen. Eine Probe wird über einen längeren Zeitraum mit einer konstanten Kraft aus einer bestimmten Richtung belastet. Diese konstante Spannung führt zu einer spontanen Dehnung und einer zeitlich zunehmenden Kriechdehnung. Die Probe wird bei konstanter Temperatur solange belastet, bis eine bestimmte Zeitdauer, eine bestimmte Dehnung oder der Bruch des Objektes erreicht wurde. Als Ergebnis lassen sich Kriechkurven erstellen, bei denen die Dehnung der Probe über die Zeit dargestellt wird (vgl. Frick & Stern, 2017, S. 128–130). Bei der Spannungsrelaxation wird eine konstante Dehnung der Probe eingestellt und der Kraftverlauf über die Zeit aufgezeichnet.

2.9.5 Wärmeformbeständigkeit (HDT)

Kunststoffe sollen ihre Funktionsfähigkeit im gesamten Anwendungstemperaturbereich behalten. Deshalb ist die Wärmeformbeständigkeit eine besonders wichtige Eigenschaft. Diese Versuche sind einfacher im Vergleich zu den verhältnismäßig aufwändigen thermoanalytischen Prüfungen (z.B. DMA) (vgl. Frick & Stern, 2017, S. 187). Bei der Prüfung der Formbeständigkeit in der Wärme nach DIN EN ISO 75 (HDT) wird ein horizontal liegender rechteckiger Probestab einer konstanten Dreipunktbiegebeanspruchung ausgesetzt. Dabei lastet ein Gewicht von 77g auf der Probe. Die Probe befindet sich in einem Flüssigkeitsbad, welches mit einer mit einer konstanten Heizrate von $2^{\circ}\text{K min}^{-1}$ erwärmt wird. Als Kennwert wird jene Temperatur ermittelt, bei der die Durchbiegung der Probe in der Mitte einer Dehnung der Probe von 0,2 % entspricht (vgl. Frick & Stern, 2017, S. 186–192; vgl. Schwarz u. a., 2016, S. 257–258).

2.9.6 Rheologische Analyse

Rheologie ist die Lehre von der Deformation und vom Fließen der Substanzen (Mezger, 2010, S. 19). Das Fließverhalten eines Stoffes wird allgemein durch seine Viskosität beschrieben, die ein Maß für den inneren Widerstand des Materials gegen eine Kraft ist. Kunststoffe verhalten sich viskoelastisch, also abhängig von verschiedenen Parametern (z.B. Temperatur, Art der Belastung, Dauer der Belastung, etc.) elastisch oder viskos. Die Rheometrie ist die Messtechnik, die sich dem Erfassen von rheologischen Daten widmet. Dabei wird davon ausgegangen, dass Kunststoffe, die verarbeitet werden, hauptsächlich Scherbelastungen erfahren (vgl. Mezger, 2010, S. 20–24). Die Scherbelastung, welche auf die Kunststoffschmelze wirkt, wird durch den Versuchsaufbau eines Rheometers mit entweder zwei Platten oder einer Platte und einem Kegel, zwischen denen sich die zu messende Kunststoffschmelze befindet, simuliert (siehe Abbildung 11). Als Messgrößen ergeben sich Scherung, Schubspannung, Viskosität sowie Speicher- und Verlustmodul, bei konstant gehaltener Temperatur.

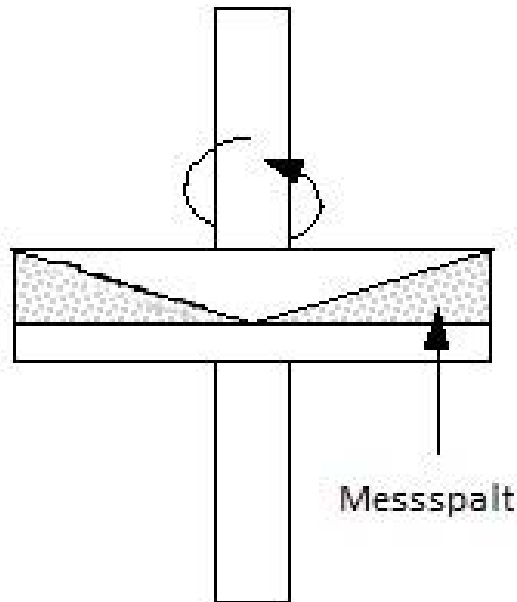


Abbildung 11: Aufbau Rheologiemessung (vgl. Matzke)

2.10 Grundlagen der Bruchmechanik

Die Bruchmechanik geht davon aus, dass der Bruch eines Bauteils und damit des Werkstoffes infolge der Ausbreitung von Anrissen auftritt. Sie untersucht die Bedingungen für die Ausbreitung von Rissen und erlaubt es, zwischen der am Prüfkörper wirkenden Nennspannung, der Größe und Form der Anrisse sowie dem Widerstand des Werkstoffes gegen Rissausbreitung quantitative Zusammenhänge herzustellen (siehe Abbildung 12) (vgl. Grellmann & Seidler, 2011, S. 246).

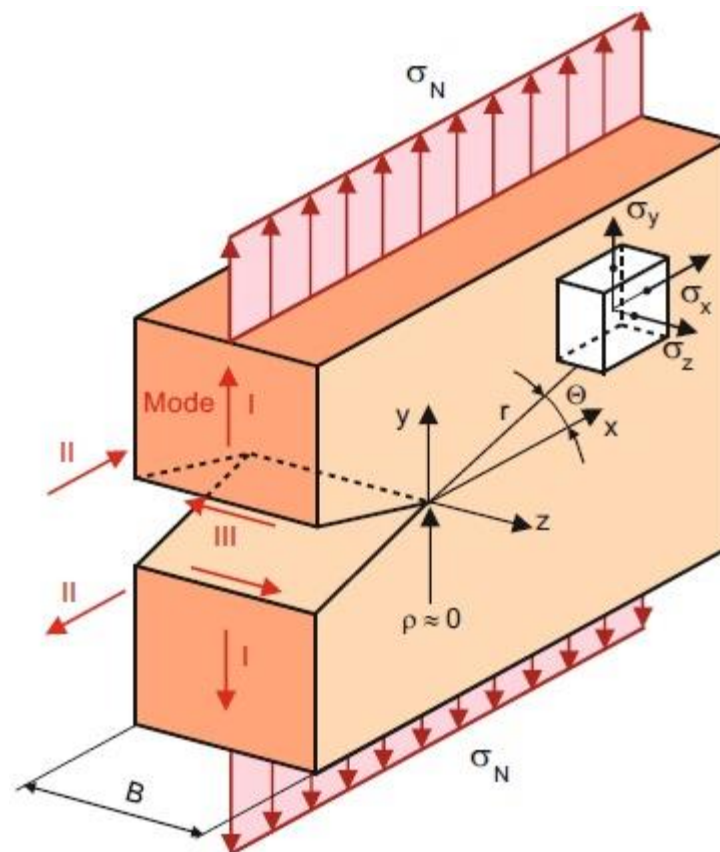


Abbildung 12: Beschreibung der Spannung an der Risspitze (Grellmann & Seidler, 2011, S. 246)

Der Faktor, der die mögliche Ausbreitung eines Risses im Körper beschreibt, ist der Spannungsintensitätsfaktor (K). Im technisch wichtigsten Fall einer Belastung senkrecht zur Rissfläche erhält man den Spannungsfaktor K_I . Sofern dieser einen kritischen Wert K_{IC} erreicht, breitet sich der Riss aus. Der kritische Wert K_{IC} wird als Bruch- oder Risszähigkeit bezeichnet und stellt jenen Wert dar, der die Bruchsicherheit eines Formteiles gewährleistet, solange dieser Wert nicht überschritten wird. Das Bruchkriterium lautet daher (vgl. Grellmann & Seidler, 2011, S. 247–249):

$$K_I \geq K_{IC} \quad (2)$$

Um die Bruchzähigkeit zu verbessern, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Eine bei Photopolymeren gängige Methode ist die Beimengung von Additiven, die nur eine begrenzte Mischbarkeit mit dem Basismaterial haben. Dadurch bildet sich ein heterogenes Gemisch mit härteren und weicheren Regionen. Diese Heterogenität kann genutzt werden, um die Kräfte, die zur Rissausbreitung beitragen, effektiv abzuleiten (vgl. Ligon-Auer, Schwentenwein, Gorsche, Stampfl, & Liska, 2015).

3 Material und Methoden

3.1 Verwendete Materialien und Geräte

Im Zuge dieser Arbeit wurden Produkte verschiedener Hersteller verwendet und als Additive in eine Grundmatrix hinzugefügt. Tabelle 2 zeigt eine Übersicht der verwendeten Produkte inklusive ihrer Molekulargewichte, soweit bekannt.

Tabelle 2: Verwendete Produkte

Hersteller	Markenname	Bezeichnung	Abkürzung	Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	
		Multifunktionelles Acrylat	UM1	454	
		Polyester Urethane Methacrylat	UM2	965	
		Aliphatisches Difunktionelles Acrylat als „toughness modifier“ (TNM)	TNM	~3000	
Miwon	Miramer 2400 NT	SIU Silikon Acrylat	Urethan	2400NT	8000
Miwon	Miramer SIP-910	Silikon Acrylat	Polyester	SIP-910	6600
Dymax	BRS 14320-S	Silikon Acrylat	Urethan	14320-S	
Kuraray	UC-102M	Isopren		102M	19000
Kuraray	UC-203M	Isopren		203M	36000
Siltech	Silmer ACR Di-100	OH Lineares Difunktionelles Silikon Acrylat		Di-100	7800
		Pre-Polymer mit Hydroxyl Gruppe			
Siltech	Silmer ACR Di-25	OH Lineares Difunktionelles Silikon Acrylat		Di-25	2200
		Pre-Polymer mit Hydroxyl Gruppe			

Hersteller	Markenname	Bezeichnung	Abkürzung	Molekulargewicht [g mol ⁻¹]
Siltech	Silmer ACR Di-4515-O	Lineares Difunktionelles Silikon Acrylat Pre-Polymer	Di-4515	5000
Siltech	Silmer Di-2510	Lineares Difunktionelles Silikon Acrylat Pre-Polymer	Di-2510	3000
SpecialChem	SUO-S600NM	6-fach-funktionelles Silikonmodifiziertes Urethan Acrylat	S600NM	
SpecialChem	SUO-S3000	6-fach-funktionelles Silikonmodifiziertes Urethan Acrylat	S3000	
Siltech	Silmer UACR Di-10	Difunktionelles Silikon Urethan Acrylat Pre-Polymer	Di-10	1700
Siltech	Silmer UACR Di-50	Difunktionelles Silikon Urethan Acrylat Pre-Polymer	Di-50	4800
Siltech	Silmer UACR Di-1010	Difunktionelles Silikon Urethan Acrylat Pre-Polymer	Di-1010	2400

In Tabelle 3 sind der verwendete Photoinitiator und der verwendete Farbstoff angegeben.

Tabelle 3: Verwendeter Photoinitiator und Farbstoff

Produkt	Name	Hersteller
Photoinitiator	TPO-L	Speedcure
Farbstoff	UV 1990	Eutech

In Tabelle 4 sind die verwendeten Geräte aufgelistet.

Tabelle 4: Verwendete Geräte

Messmethode	Gerätename	Herstellerfirma
Rheologie	MCR 300	Anton Paar
DMA	DMA 2980 Dynamic Mechanical Analyzer	TA Instruments
Dynstat-Schlagzähigkeit	Frank	Frank
Zug	UPM Z050	Zwick/Roell
HDT	HDT/Vicat S	Zwick/Roell
Kriechen	RSA G2	TA Instruments
Entgasen	Goldbrunn 450	
Aushärten	UV Flood 36	ADJ
Nachhärten	Intelliray 600	Uvitron

3.2 Rheologie

Die rheologischen Eigenschaften der Materialien mit UM2 als Matrix wurden als Ausgangspunkt der Versuchsreihe untersucht. Spezielles Augenmerk wurde auf scherverdickendes beziehungsweise scherverdünnendes Verhalten gelegt. Um diese Materialeigenschaften zu überprüfen, wurden Probenmischungen bestehend aus 70 % des Materials UM2, 20 % eines aliphatischen difunktionellen Acrylat als „toughness modifier“ (TNM) und 10 % des jeweiligen Silikons hergestellt. Als Vergleichswert wurde ein Referenzprodukt hergestellt, welches aus 70 % UM2 und 30 % TNM besteht. Je Probe wurden circa 10 g hergestellt. Tabelle 5 zeigt die Namen und Zusammensetzungen aller hergestellten Mischungen für die rheologischen Untersuchungen.

Tabelle 5: Formulierungen - Rheologie

Name	Konzentration UM2 [wt%]	Konzentration TNM [wt%]	Konzentration Additiv [wt%]
Referenz	69,7	30,3	0

Name	Konzentration UM2 [wt%]	Konzentration TNM [wt%]	Konzentration Additiv [wt%]
2400NT	69,4	20,7	9,9
SIP-910	69,3	20,3	10,4
14320-S	69,5	20,6	9,9
102M	69,9	19,7	10,4
203M	70,4	19,8	9,8
Di-100	69,9	19,8	10,3
Di-25	70,2	19,7	10,1
Di-4515	69,6	20,3	10,1
Di-2510	70,1	19,9	10,0
S600NM	70,3	19,9	9,8
S3000	70,0	20,1	9,9
Di-10	69,8	20,2	10,0
Di-50	69,9	20,0	10,1
Di-1010	70,3	19,8	9,9

Die Materialien wurden nacheinander in Glasbehälter gefüllt, welche immer wieder in einen Ofen bei circa 80 °C gestellt wurden, da eine erhöhte Temperatur die Viskosität der Materialien verringerte und somit die Handhabung erleichterte. Die Durchmischung der drei Komponenten erfolgte manuell, wobei solange gerührt wurde, bis optisch keine Einzelkomponenten mehr erkennbar waren. Die Behälter wurden danach in einem Vakuumofenentgast. Die Bodenplatte des Ofens wurde dabei auf 85 °C aufgeheizt, um die Viskosität während des Entgasens in einem annehmbaren Bereich zu halten.

Die entgasten Proben wurden mit einem Rheometer untersucht. Als Aufsatz diente ein Kegel mit einem Durchmesser von 49,97 mm und einem Kegelwinkel von 1°. Die Heizplatte des Rheometers wurde auf einer konstanten Temperatur von 70 °C gehalten. Entsprechend der in Mezger (2010) beschriebenen Versuchsdurchführung wurden drei unterschiedliche Messungen je Probe durchgeführt, wobei zwischen den Messungen stets zumindest 15 min gewartet wurde, um dem Material Zeit zur Relaxation zu gewähren.

- Um das Fließverhalten bei verschiedenen Scherraten zu ermitteln wurde die Scherrate von 1 s^{-1} bis 500 s^{-1} linear erhöht und die Scherspannung bei verschiedenen Scherraten gemessen. Insgesamt wurden 20 Messpunkte ausgewertet.
- Um das zeitabhängige Fließverhalten festzustellen wurde eine konstante Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ angelegt und die auftretenden Scherspannungen im zeitlichen Verlauf gemessen. Die zeitliche Veränderung bei konstanter Scherrate wurde an 20 Messpunkten gemessen.
- Um mögliches scherverdickendes oder scherverdünnendes, sowie thixotropes oder rheopexes Verhalten zu finden wurde der Sprungversuch durchgeführt. Es gab drei Messabschnitte mit den Scherraten $0,1 \text{ s}^{-1}$, 100 s^{-1} und $0,1 \text{ s}^{-1}$. Im ersten und dritten Abschnitt wurden 20 Messpunkte, im mittleren Abschnitt 10 Messpunkte aufgenommen. Mit diesem Messverfahren wurden Änderungen in der Viskosität bei geringen Scherraten, während großer Scherbelastung und in der abschließenden Erholungsphase dargestellt.

3.3 Gießen der Proben

In Analogie zu den rheologischen Untersuchungen wurden Proben mit 70 % der Basiskomponente und 20 % TNM sowie 10 % Silikonacrylat angefertigt. Als Referenz diente abermals ein Präparat bestehend aus 70 % Basiskomponente und 30 % TNM. Zusätzlich wurde der Photoinitiator TPO-L zugegeben, um ein Aushärten der Proben unter UV-Licht zu ermöglichen. Der Photoinitiator wurde in einem Massenverhältnis von 1 phr (per hundred rubber) zugegeben. Je Probe wurden circa 12 g hergestellt. In Tabelle 6 sind die verschiedenen Formulierungen dargestellt.

Tabelle 6: Formulierungen - 1.-3. Messreihe

Name	Konzentration Basisharz [wt%]	Konzentration TNM [wt%]	Konzentration Additiv [wt%]	Konzentration TPO-L [phr]
Referenz	70	30	0	1
Probe	70	20	10	1

Die Komponenten wurden manuell gemischt und anschließend entgast. Anschließend wurden die einzelnen Produkte in eine Silikonform gegossen. Die Silikonform wurde aus

den zwei Produkten Elastosil RT 601 A und Elastosil RT 601B der Firma Wacker hergestellt (siehe Abbildung 13). Die Form besteht aus 90 % Elastosil RT 601 A und 10 % Elastosil RT 601 B. Die befüllte Silikonform wurde für die Dauer von 5 min unter eine UV-Lampe gelegt, wodurch die Harze aushärteten und sich danach ohne Mühe von der Silikonform ablösen ließen. Aus jeder Probe wurden vier Stäbchen für DMA-Messungen und 8 Plättchen für Schlagzähigkeitsversuche erstellt. Die aus der Form gelösten Geometrien wurden mit Lösungsmittel gereinigt und abschließend in einer UV-Kammer nachgehärtet. Dafür wurden sie von beiden Seiten für je 5 min mit UV-Licht bestrahlt. Die fertigen Stäbchen und Plättchen wurden zu Konditionierungszwecken gemäß DIN EN ISO 291 in einem Exsikkator über gesättigter Magnesiumnitratlösung gelagert. Im Gefäß herrschte eine konstante Temperatur von 23 °C und relative Luftfeuchte von 50 % gemäß der Norm. Die Proben wurden dort für mindestens 88 Stunden aufbewahrt.

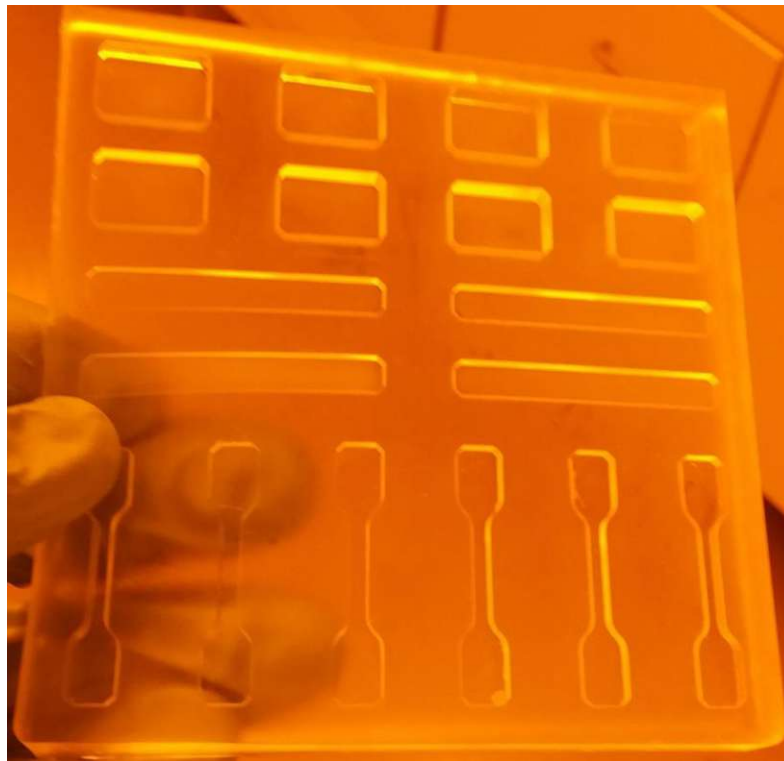


Abbildung 13: Silikonform für das Gießen

3.4 Schlagzähigkeit und thermische Analyse

Es wurden zwei große Messreihen durchgeführt, wobei bei der ersten Messreihe das Produkt UM1 als Hauptkomponente fungierte. Dieses wurde bei der zweiten Messreihe durch das Produkt UM2 ersetzt. Bei beiden Versuchsreihen wurde 70 % der Hauptkomponente, 20 %

TNM und 10 % des jeweiligen Silikonacrylats vermischt. Zusätzlich wurde 1 phr Photoinitiator TPO-L zugegeben.

3.4.1 Qualitatives Screening

Der Zweck dieses Screenings bestand darin, diejenigen Silikone, welche die mechanischen Eigenschaften der Produkte relativ zu einer Referenz nicht verbessern, vorzeitig auszuscheiden. Diese qualitative Beurteilung wurde von zwei Personen unabhängig voneinander durchgeführt. Dazu wurde je ein rechteckiges Stäbchen mit der Hand soweit gebogen, bis es bricht. Dokumentiert wurden Steifigkeit, mögliches Stress whitening, plastische Verformbarkeit und die Topographie der Bruchfläche. Jene Produkte, die vielversprechende Ergebnisse zeigten, wurden für weitere Messungen berücksichtigt.

3.4.2 Messungen mit UM1

Aufgrund der Ergebnisse des qualitativen Screenings wurden die Referenz und vier weitere Proben für DMA-Messungen herangezogen. Außerdem wurden mit der Referenz und allen 14 weiteren Proben Dynstat Schlagzähigkeitstests durchgeführt.

Um die gegossenen Geometrien für diese Messverfahren vorzubereiten, war es notwendig überstehende Ecken und Unebenheiten in allen Dimensionen abzuschleifen. Das Abschleifen geschah mit rotierenden Scheiben, auf denen Schleifpapier fixiert wurde (siehe Abbildung 14).



Abbildung 14: Schleifmaschine

Die Dynstat Schlagzähigkeitsmessungen wurden mit einem analogen Gerät durchgeführt. Bei dieser Maschine mussten Breite und Dicke der Probe manuell gemessen und die aufgenommene Energie in kp cm (Kilopond*Zentimeter) nach jedem Versuch abgelesen und notiert werden. Zur Durchführung wurden die Plättchen in die Vorrichtung eingespannt und mit einem Hammer, der für 20 kp cm geeignet war, schlagartig belastet. Das Ergebnis konnte als absorbierte Energie anhand einer Nadel auf einer Skala abgelesen werden. Die Ergebnisse waren auf der Maschine in kp cm abzulesen und wurden nach Abschluss der Messungen in Kilojoule (kJ) umgerechnet.

Für die DMA-Messungen wurden die Stäbchen in eine Drei-Punkt-Biegevorrichtung eingespannt, bei der die Länge der Probe durch den Versuchsaufbau mit 20 cm vorgegeben war. Breite und Dicke der Probe wurden gemessen und ebenso eingetragen, wie die Belastungsfrequenz. Diese wurde für alle Versuche konstant bei 1 Hz gehalten. Die Proben wurden zunächst auf eine Temperatur von -135 °C gekühlt und bei diesem Wert fünf Minuten stabilisiert. Anschließend erfolgte eine Erwärmung auf 150 °C , wobei die Heizrate 3 C min^{-1} betrug. Um diese Werte zu erreichen wurde die Versuchskammer mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Temperaturbereich war derart gewählt, um sowohl die

Glasübergangstemperatur, als auch den das Verhalten im möglichen Einsatzbereich vollständig abbilden zu können.

3.4.3 Messungen mit UM2

Bei der zweiten Messreihe, bei der als Hauptkomponente UM2 verwendet wurde, war die Vorgangsweise analog zur ersten. Durch die qualitativen Vorversuche wurden acht Produkte ermittelt, die für die näheren Analysen geeignet waren. Die Vorgangsweise bei diesen Messungen entspricht beinahe jener der ersten Messreihe (siehe 4.3.2). Unterschiede finden sich bei den DMA-Messungen, bei denen die Probe auf eine Temperatur von -50 °C gekühlt wurde, bevor sie mit einer Heizrate von 3 °C auf eine Temperatur von 150 °C erwärmt wurde. Diese Einschränkung wurde gemacht, da die Glasübergangstemperatur in der ersten Versuchsreihe nicht präzise abgebildet werden konnte. Für die Analyse der thermischen Eigenschaften war dieser kleinere Temperaturbereich ebenfalls ausreichend.

3.4.4 Messungen mit verschiedenen Konzentrationen

Anschließend an die beiden Messreihen wurde die Konzentration des Silikonacrylats innerhalb der Proben variiert. Dazu wurde das vielversprechendste Produkt jeder Messreihe verwendet. Bei diesen Messungen wurde die zweite Komponente TNM schrittweise von 30 %, was der Referenz entspricht, auf 0 % reduziert und durch das Silikonacrylat ersetzt. Die Konzentration der jeweiligen Hauptkomponente blieb mit 70 % bei allen Proben konstant. Dieses Vorgehen ergab neben den Referenzen, die keine Silikonacrylate enthielten, je drei Varianten mit den Konzentrationen 10 %, 20 % und 30 % des Silikonacrylats. Zusätzlich wurde TPO-L in einer Konzentration von 1 phr zugegeben.

Mit diesen insgesamt acht Versuchsobjekten wurden abermals Dynstat Schlagzähigkeitstest und DMA-Messungen im Bereich von -50 °C bis 150 °C durchgeführt.

3.4.5 Rezepturoptimierung

Um das beste Verhältnis zwischen Additiv und dem Produkt TNM zu finden, wurden beide Komponenten gleichzeitig variiert. Ausgangspunkt dafür war die Standardkonzentration von 20 % TNM und 10 % Silikonacrylat. Zusätzlich wurde 1 phr des Photoinitiator TPO-L

zugegeben, sodass die gegossenen Proben unter UV-Licht aushärten. Tabelle 7 zeigt die Konzentrationen aller Stoffe.

Tabelle 7: Mischverhältnisse für Tests zur Rezepturoptimierung

Name	UM2 [wt%]	TNM [wt%]	Di-1010 [wt%]	TPO-L [phr]
CP	70	20	10	1
Low	80	15	5	1
A	70	25	5	1
B	70	15	15	1
AB	60	25	15	1

Mit den gegossenen Proben wurden DMA-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet, um das beste Verhältnis der beiden Komponenten zu finden. Abbildung 15 zeigt die Zusammensetzungen der Mischungen, welche für die Messungen hergestellt wurden.

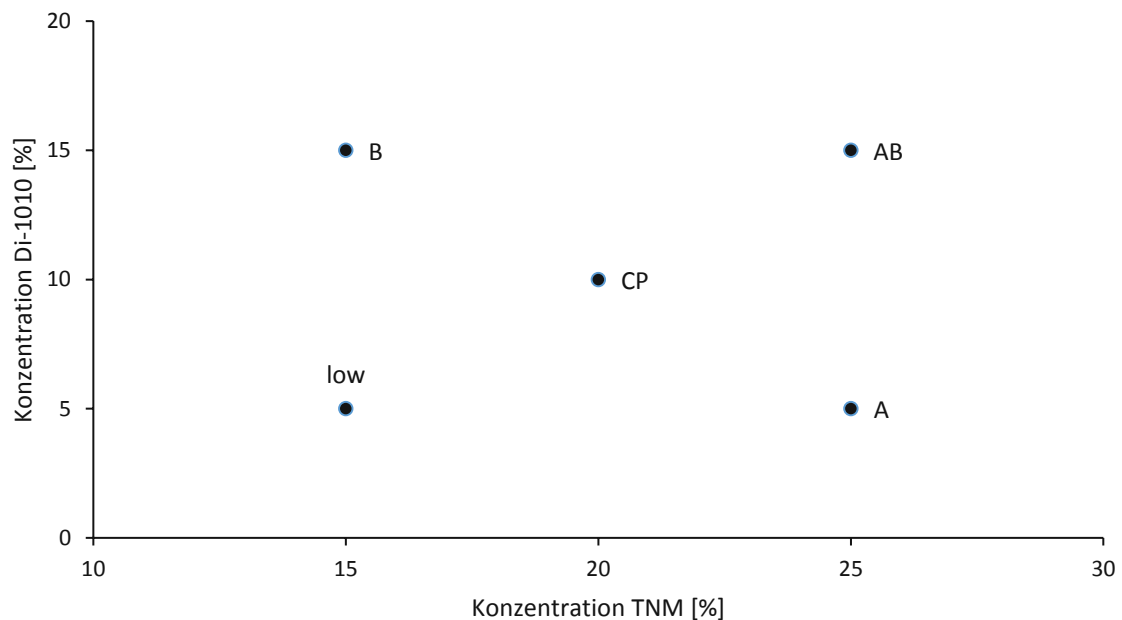


Abbildung 15: Zusammensetzung der Proben für die Rezepturoptimierung

3.5 Druckjobs

Aufgrund der Ergebnisse aller bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Messungen wurde das Material Silmer UACR Di-1010 mit einer Konzentration von 10 % in Kombination mit dem UM2 als Hauptkomponente und dem TNM mit 20 % als besonders vielversprechend angesehen. Da es ultimativ um die Verbesserungen von Materialeigenschaften von Photopolymeren für den 3D-Druck ging, wurde diese Mischung und die Referenzmischung ohne Silikonacrylat in einer größeren Menge von circa 100 g hergestellt, um mit Hilfe eines 3D-Druckers Objekte für mechanische Analysen herzustellen. Die Drucke werden mit einer Caligma 200 Produktionsanlage der Firma Cubicure durchgeführt (vgl. „http://www.cubicure.com/portfolio/3d_druckanlage“, 2018). Die Parameter der Druckjobs sind in Tabelle 9 angeführt. Zusätzlich zu den drei Komponenten und dem Photoinitiator TPO-L (1 phr) wurde der Farbstoff UV 1990 in einer Konzentration von 0,1 phr zugegeben. Dieser bei Raumtemperatur flüssige Farbstoff lässt die Objekte unter weißem Licht gelblich erscheinen. Die genauen Mischverhältnisse sind in Tabelle 8 ersichtlich.

Tabelle 8: Formulierungen - Druckjobs

Name	Konzentration Basisharz [wt%]	Konzentration TNM [wt%]	Konzentration Additiv [wt%]	Konzentration TPO-L [phr]	Konzentration UV 1990 [phr]
Referenz	70	30	0	1	0,1
Probe	70	20	10	1	0,1

Circa 100 g des Materials wurden in einen Trichter gefüllt, über den Material gleichmäßig auf die Glasplatte aufgetragen wurde. Um eine für den Druck günstige Dicke je Schicht zu erreichen, wurde das aufgetragene Material je Schicht zwei Mal mit 75 % der maximal möglichen Leistung des Lasers belichtet. Dies führte zu Dicken von circa 300µm pro Schicht. Es wurden insgesamt 100 Schichten gedruckt, wobei die Anzahl der Schichten von der Geometrie der einzelnen Strukturen abhing. In jedem Druckjob wurden Proben für 5x Zugversuche (ISO 527, 5A), DMA-Messungen (25 x 2 x 4 mm³), 10x Charpy Schlagzähigkeitsmessungen (80 x 10 x 4 mm³) und 2x HDT-Messungen (80 x 10 x 4 mm³) hergestellt. Abbildung 16 zeigt die Strukturen eines Druckjobs auf einer Bauplattform. Diese wurden anschließend von der Bauplattform mit Hilfe einer Klinge gelöst und in einen Ofen bei circa 80 °C gelegt, um überschüssiges Material auf der Oberfläche leichter abwischbar zu machen. Die Reinigung fand mit trockenen Tüchern, ohne Lösungsmittel statt, um die Eigenschaften der Probenkörper nicht zu beeinflussen.

Tabelle 9: Prozessparameter 3D-Druck

Parameter	Wert
Laserleistung	75 %
Hatch-Abstand	0,015 mm
Wiederholungen	2
Hatch-Geschwindigkeit	12000 mm/s
Schichtdicke	0,1 mm
Sky writing	On
Sky writing break angle	90°
Minimale Sprungdistanz	0,02 mm

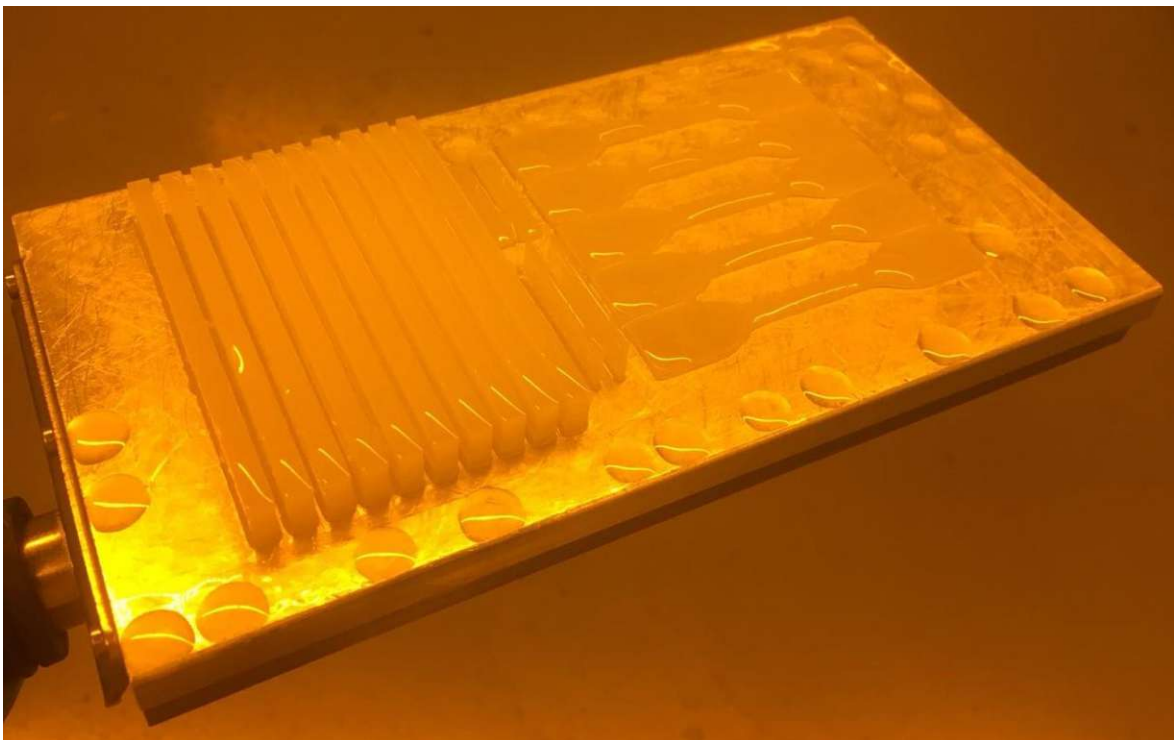


Abbildung 16: Formteile eines Druckjobs

Nach der Reinigung wurden die Werkstoffe für den Nachhärteprozess in eine UV-Kammer gestellt und beidseitig je fünf Minuten bestrahlt. Abschließend wurden die fertigen Körper zu Konditionierungszwecken gemäß DIN EN ISO 291 in einem Exsikkator über gesättigter Magnesiumnitratlösung gelagert. Im Gefäß herrschte eine konstante Temperatur von 23 °C

und relative Luftfeuchte von 50 % gemäß der Norm. Die Proben wurden dort für mindestens 88 h aufbewahrt.

3.6 Zugversuche

Mit Hilfe des 3D-Druckers wurden unter anderem pro Druckjob fünf Zugversuchskörper hergestellt. Diese wurden einzeln in einer Zugversuchsmaschine gemäß DIN EN ISO 527 getestet. Dabei wurden die Objekte solange gedehnt, bis sie brechen. Die gewählte Form und Dimension der Prüfkörper entsprachen der 5A-Geometrie. Das Ergebnis wird als Spannungs-Dehnungs-Kurve dargestellt und die maximale Bruchdehnung angegeben.

3.7 Kriechversuche

Bei den Kriechversuchen wurden die gedruckten Objekte unter einer geringen Last für einen Zeitraum von 120 min, bei konstanter Temperatur von 30 °C und einer Randfaserdehnung von 2 % gedehnt. Als Ergebnis dieser geringen Belastung kriecht das Material, wodurch die Spannung im Inneren der Probe sinkt. Diese Reduktion relativ zum Ausgangswert der Spannung zu Beginn der Messung wird über der Zeit aufgetragen und in einem Diagramm dargestellt.

3.8 HDT

Um die Wärmeformbeständigkeit zu testen wurde das HDT Verfahren nach DIN EN ISO 75 angewendet. Ein Referenzkörper und ein Körper mit Additiv wurden zeitgleich in ein Ölbad gelegt und ihre Wärmeformbeständigkeit geprüft.

4 Ergebnisse

4.1 Rheologie

Die Proben wurden auf ihr zeitunabhängiges Verhalten bei linear steigender Scherrate überprüft. Die Scherrate wurde von 1 s^{-1} bis 500 s^{-1} erhöht. Bei allen Flüssigkeiten ist ein lineares Fließverhalten zu erkennen, das weder scherverdickende noch scherverdünnende Eigenschaften in Frage kommen lässt. Abbildung 17 zeigt die Ergebnisse. Da diese Versuche nur mit dem Material UM2 durchgeführt wurden, ist mit Referenz das Produkt bestehend aus UM2 und TNM gemeint.

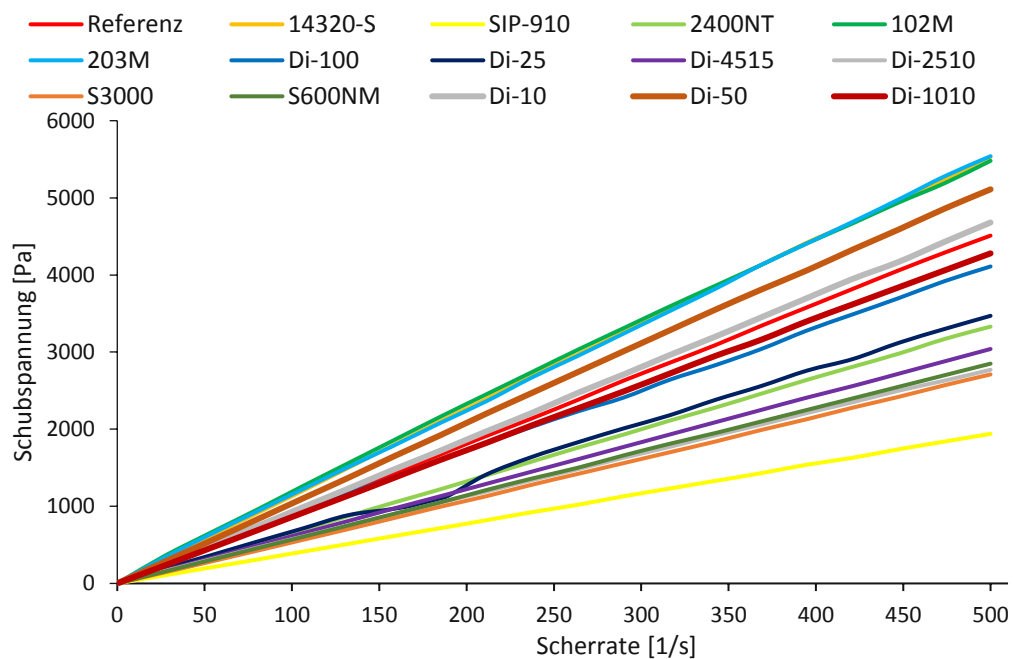


Abbildung 17: Rheologische Messungen zum zeitunabhängigen Verhalten

Bei den Messungen zum zeitabhängigen Verhalten wurden die Proben über einen Zeitraum von 20 Messpunkten bei einer konstanten Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ belastet. Im zeitabhängigen Versuch sind keine deutlichen Änderungen der Schubspannungen zu erkennen. Die geringen Veränderungen der Schubspannungen bei den einzelnen Proben zeigen keine klare Tendenz, weshalb diese auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sind. Man kann hier davon ausgehen, dass sich die Viskosität mit der Zeit nicht ändert. Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

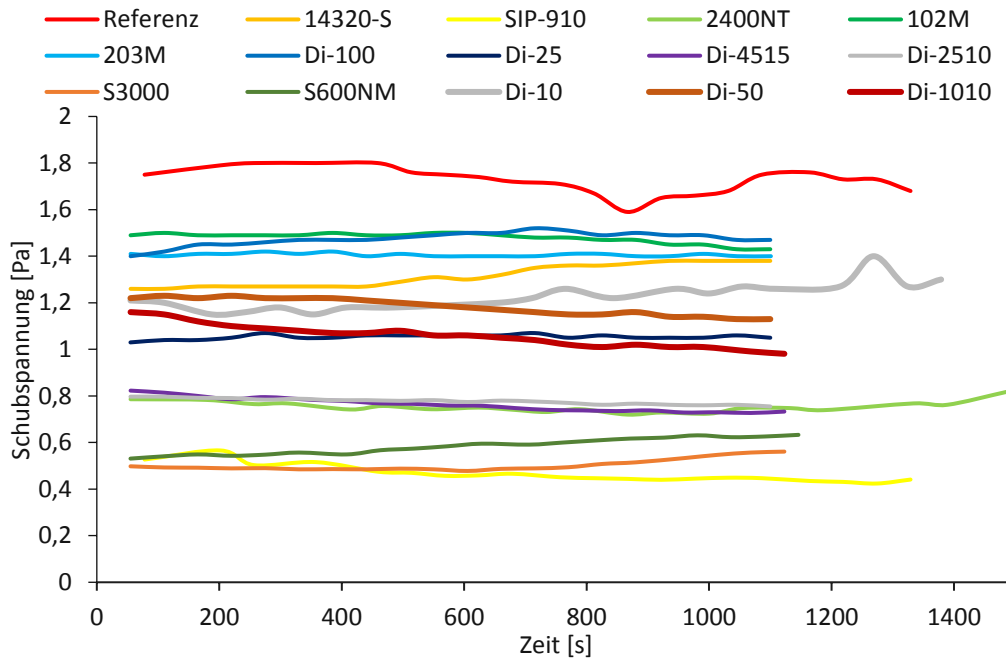


Abbildung 18: Rheologische Messungen zum zeitabhängigen Verhalten

Bei den Sprungtests wurde nach thixotropem beziehungsweise rheopexem Verhalten gesucht. Während keine der Proben rheopexes Verhalten zeigt, ist bei den meisten Proben ein unvollständiges thixotropes Verhalten, also der Wiederaufbau der Struktur nach der hohen Belastung zu erkennen. In der ersten der drei Phasen zeigt sich bei allen Proben ein, bis auf durch Messungenauigkeiten erzeugtes, konstantes Verhalten der Viskosität. Nach dieser Periode werden die Proben für einen kürzeren Zeitraum stark belastet. Dies zeigt sich bei den meisten Mischungen durch einen markanten Abfall der Viskosität. Die Zähigkeit steigt im dritten Abschnitt, in dem geringe Scherspannung herrscht, bei den meisten Proben wieder an. Bei einigen wird das Ausgangsniveau der Viskosität der ersten Periode erreicht. In diesen Fällen kann man von unvollständigem beziehungsweise vollständigem thixotropem Verhalten sprechen. Die Ergebnisse der Sprungtests sind als zeitlicher Verlauf der Viskosität in Abbildung 19 dargestellt. Da die Referenz einen ähnlichen Verlauf wie die meisten Mischungen mit Silikonacrylaten zeigt, ist davon auszugehen, dass die Basiskomponenten für das thixotrope Verhalten verantwortlich sind. Der stärkere Abfall der Viskosität im Bereich großer Scherspannungen bei vielen der Proben mit Additiven, könnte durch die nicht vollständige Mischbarkeit der Silikonacrylate mit den Basiskomponenten zustande kommen.

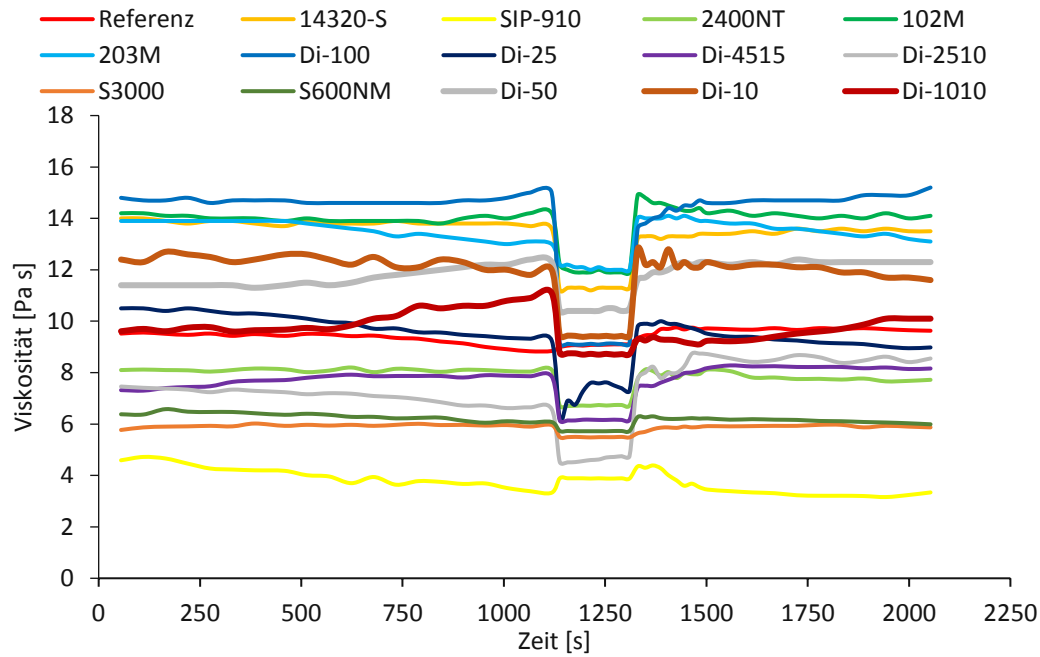


Abbildung 19: Rheologische Messungen - Sprungtest

4.2 Mechanische und thermische Analyse

4.2.1 1. Messreihe mit UM1

In der ersten Messreihe wurde das UM1 als Basiskomponente benutzt. Zunächst wurden die gegossenen und ausgehärteten Proben einem qualitativen Screening unterzogen. Dabei wurden einige der Objekte von zwei Personen unabhängig voneinander manuell bis zum Bruch belastet. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche.

Tabelle 10: UM1-Qualitatives Screening

Name	Plastische Verformbarkeit	Bruchfläche	Stress whitening
Referenz	Keine plast. Verformbarkeit	Glatt	Nicht vorhanden
2400NT	Keine plast. Verformbarkeit	Glatt	Nicht vorhanden
SIP-910	Keine plast. Verformbarkeit	Glatt	Nicht vorhanden
14320-S	Keine plast. Verformbarkeit	Glatt	Nicht vorhanden
102M	Keine plast. Verformbarkeit	Glatt	Nicht vorhanden
203M	Keine plast. Verformbarkeit	Glatt	Nicht vorhanden

Name	Plastische Verformbarkeit	Bruchfläche	Stress whitening
Di-100	Keine plast. Verformbarkeit	Glatt	Nicht vorhanden
Di-25	Keine plast. Verformbarkeit	Glatt	Nicht vorhanden
Di-4515	Plastische Verformbarkeit	Rau	Vorhanden
Di-2510	Keine plast. Verformbarkeit	Glatt	Nicht vorhanden
S600NM	Geringe plast. Verformbarkeit	Rau	Nicht vorhanden
S3000	Plastische Verformbarkeit	Rau	Nicht vorhanden
Di-10	Geringe plast. Verformbarkeit	Glatt	Nicht vorhanden
Di-50	Keine plast. Verformbarkeit	Glatt	Nicht vorhanden
Di-1010	Geringe plast. Verformbarkeit	Rau	Nicht vorhanden

Besonders auffällig sind die Produkte Di-4515 und S3000, da sie sowohl plastische Verformbarkeit, als auch stress whitening bei manueller Belastung zeigen.

Zur weiteren Analyse der mechanischen Eigenschaften wurden mit allen Mustern Dynstat-Schlagzähigkeitsmessungen durchgeführt. Dafür wurden von jedem Produkt acht Plättchen angefertigt und diese nacheinander belastet. Abbildung 20 zeigt die Mittelwerte und Standardabweichungen aller Proben.

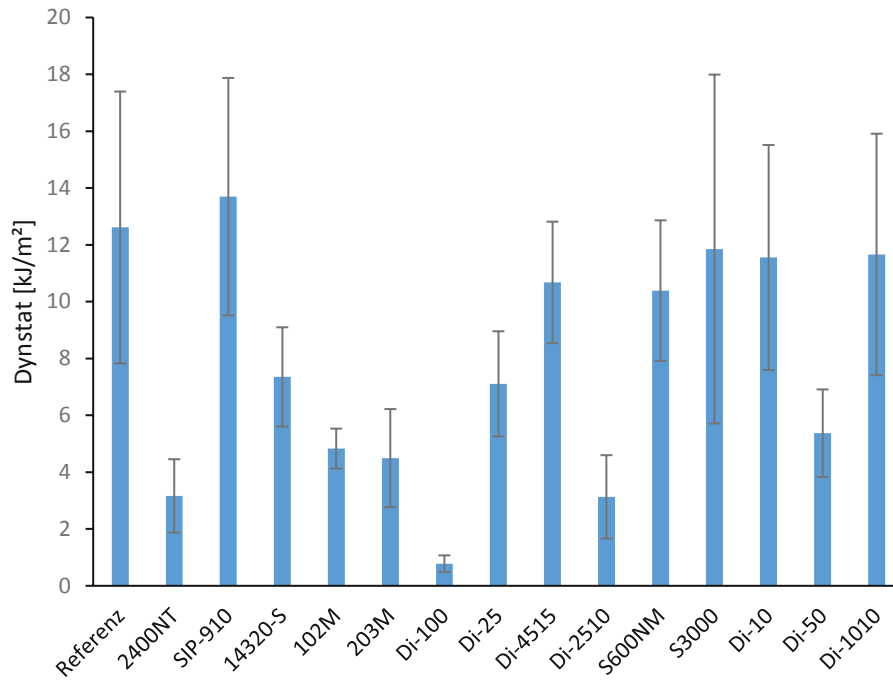


Abbildung 20: Proben mit UM1 - Dynstat-Schlagzähigkeit

Es fällt auf, dass keines der Produkte eine signifikante Verbesserung der Schlagzähigkeit relativ zur Referenz bringt. Es ist jedoch offensichtlich, dass es einige Mischungen gibt, welche die Schlagzähigkeit signifikant senken. Zu beachten ist weiters, dass sich die beiden Produkte Di-4515 und S3000, die bei der qualitativen Prüfung gute Ergebnisse brachten, im Bereich der Referenz befinden.

Da die DMA-Messungen zeitaufwendig waren und die Maschine von einer Vielzahl an Personen verwendet wurde, wurden nur die vielversprechenden Proben mit dieser Methode analysiert. Daher wurden, abgesehen von der Referenz, vier weitere Mischungen mit Hilfe der DMA ausgewertet.

Abbildung 21 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

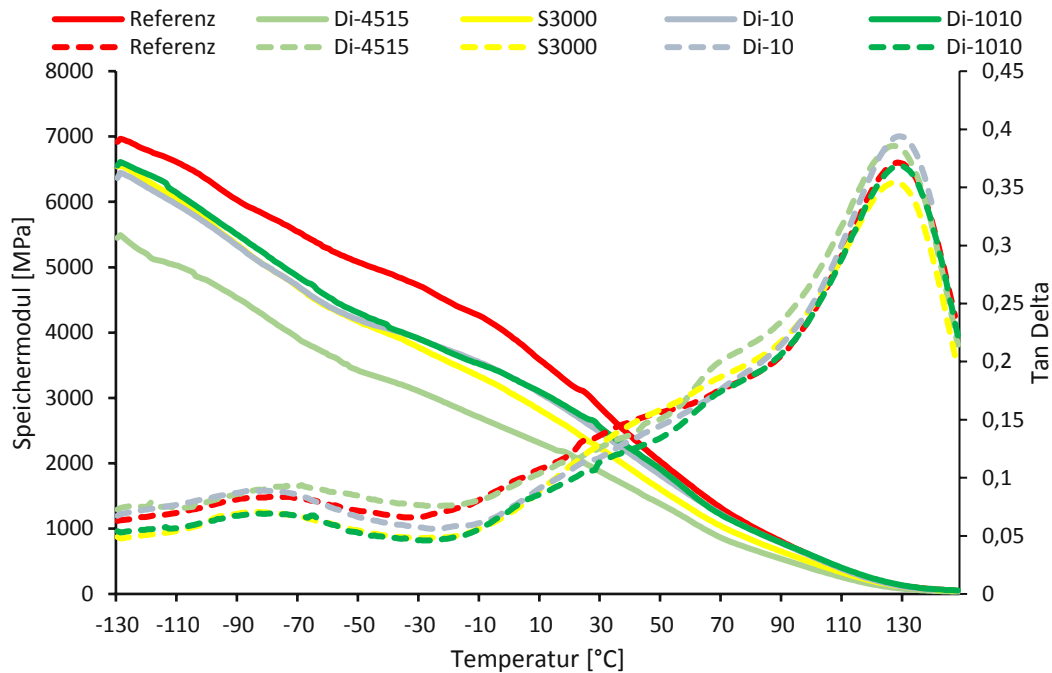


Abbildung 21: Proben mit UM1 – DMA (Speichermodul: durchgezogene Linie; Tan Delta: strichliert)

Die Speichermoduln sind mit durchgezogenen Linien, die Verlustfaktoren mit gestrichelten Linien dargestellt. Auffällig ist, dass neben der Tatsache, dass die Referenz erwartungsgemäß den höchsten Speichermodul aufweist, das Produkt Di-4515 ein deutlich niedrigeres Ausgangsniveau des Speichermoduls besitzt.

Die Ergebnisse der ersten Messreihe zeigen, dass es in Bezug auf die Schlagzähigkeit keine signifikanten Unterschiede zwischen den Mustern und der Referenz gibt. Das qualitative Screening und vor allem die DMA-Messungen legen jedoch nahe, dass sich das Produkt Di-4515 durch seinen flacheren Kurvenverlauf des Speichermoduls und die gezeigte plastische Verformbarkeit von den übrigen abhebt.

4.2.2 2. Messreihe mit UM2

In der zweiten Messreihe wurde das UM2 als Basiskomponente benutzt. Wie bei der ersten Messreihe bestand der erste Analyseschritt in der qualitativen manuellen Prüfung. Dies geschah abermals durch zwei unabhängige Personen. Die Ergebnisse des Screenings sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: UM2 - Qualitatives Screening

Name	Plastische Verformbarkeit	Bruchfläche	Stress whitening
Referenz	Geringe plast. Verformbarkeit	Glatt	Nicht vorhanden
2400NT	Keine plast. Verformbarkeit	Splitterbruch	Nicht vorhanden
SIP-910	Keine plast. Verformbarkeit	Rau	Nicht vorhanden
14320-S	Geringe plast. Verformbarkeit	Rau	Vorhanden
102M	Plastische Verformbarkeit	Rau	Vorhanden
203M	Geringe plast. Verformbarkeit	Rau	Vorhanden
Di-100	Keine plast. Verformbarkeit	Rau	Nicht vorhanden
Di-25	Geringe plast. Verformbarkeit	Rau	Nicht vorhanden
Di-4515	Keine plast. Verformbarkeit	Rau	Vorhanden
Di-2510	Keine plast. Verformbarkeit	Rau	Nicht vorhanden
S600NM	Keine plast. Verformbarkeit	Splitterbruch	Nicht vorhanden
S3000	Keine plast. Verformbarkeit	Splitterbruch	Nicht vorhanden
Di-10	Geringe plast. Verformbarkeit	Rau	Nicht vorhanden
Di-50	Geringe plast. Verformbarkeit	Rau	Vorhanden
Di-1010	Starke plast. Verformbarkeit	Rau	Nicht vorhanden

Bei dem Screening zeigen mehrere Produkte in Bezug auf plastische Verformbarkeit und Stress whitening gewünschtes Verhalten. Vor allem das Produkt Di-1010 fällt durch eine große plastische Verformbarkeit vor dem Bruch auf. Relativ zu den Ergebnissen des Screenings der ersten Messreihe fällt auf, dass es mehr Produkte gibt, die sich plastisch verformen lassen. Dies gilt auch für die Referenz, was den positiven Effekt der Basismatrix auf diese Eigenschaften nahelegt.

Aufgrund der Ergebnisse der qualitativen Analyse wurden die Referenz und sieben weitere Produkte den weiteren Analysen unterzogen. Wie bei der ersten Messreihe wurden Dynstat-Schlagzähigkeitsmessungen und DMA-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Schlagzähigkeitsmessungen sind in Abbildung 22 ersichtlich.

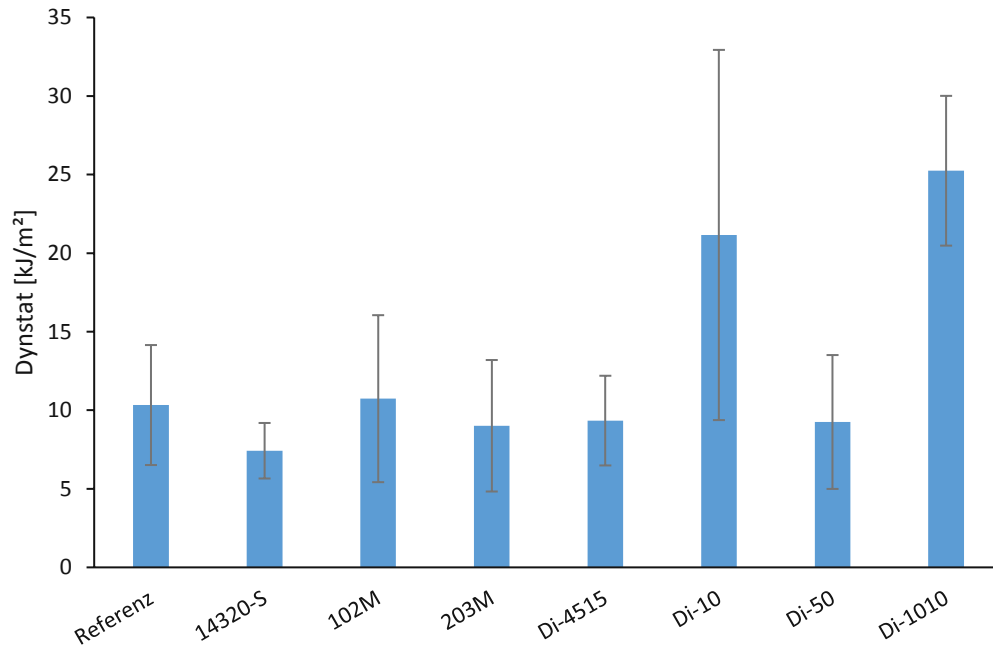


Abbildung 22: Proben mit UM2 - Dynstat Schlagzähigkeit

Augenscheinlich ist, dass sich zwei Produkte deutlich von den übrigen und der Referenz abheben. Zu beachten ist dabei jedoch, dass die Standardabweichung bei dem Produkt Di-10 im Gegensatz zum Produkt Di-1010 sehr groß ist. Bei Letzterem fällt die Standardabweichung relativ gering aus, wodurch die Ergebnisse in Bezug auf alle weiteren Produkte und die Referenz signifikant sind.

Die DMA-Messungen wurden ebenfalls mit allen insgesamt acht Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt.

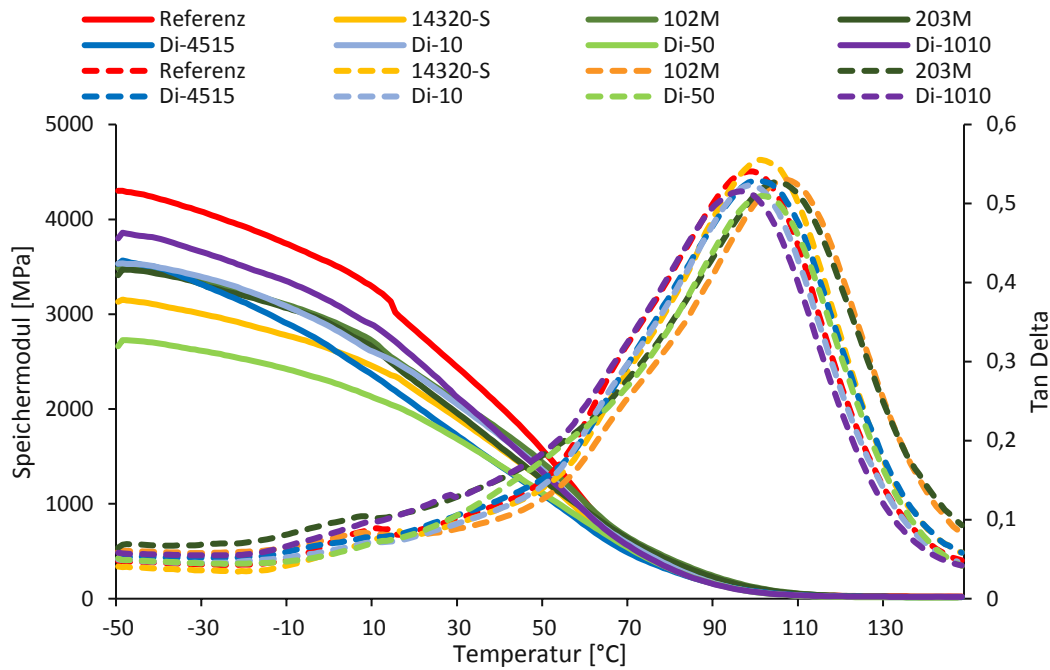


Abbildung 23: Proben mit UM2 – DMA (Speichermodul: durchgezogene Linie; Tan Delta: strichliert)

Wie zu erwarten ist, zeigt die Referenz den höchsten Ausgangswert des Speichermoduls. Alle weiteren Produkte zeigen einen relativ ähnlichen Kurvenverlauf. Der Peak im Kurvenverlauf des Verlustfaktors ist für alle Proben beinahe ident.

Aufgrund der gesammelten Ergebnisse dieser Messreihe mit UM2 als Basismatrix sticht das Produkt Di-1010 in besonderem Maße heraus. Es verbessert die Schlagzähigkeit signifikant und beeinflusst den Kurvenverlauf des Speichermoduls, ermittelt durch DMA, in gewünschter Weise.

4.2.3 3. Messreihe mit Konzentrationsvariationen

Die Messergebnisse aus den ersten beiden Messreihen haben für die Basismatrix UM1 das Produkt Di-4515 und für das Harz UM2 das Produkt Di-1010 als vielversprechendste Kombinationen ergeben. Daher wurden in der dritten Messreihe diese beiden Kombinationen weiterverwendet, wobei in dieser Versuchsreihe die weiche Harzkomponente schrittweise durch das jeweilige Silikonacrylat ersetzt wurde.

Insgesamt wurden vier Proben je Basismatrix hergestellt, wobei die Referenz wiederum eine Probe ohne Silikonacrylat ist. In den weiteren Versuchsobjekten wurde die Konzentration des Silikonacrylats in Schritten von 10 % erhöht. Mit diesen insgesamt acht Mischungen

wurden Dynstat-Schlagzähigkeitstests und DMA-Messungen durchgeführt. Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse der Schlagzähigkeitsmessungen.

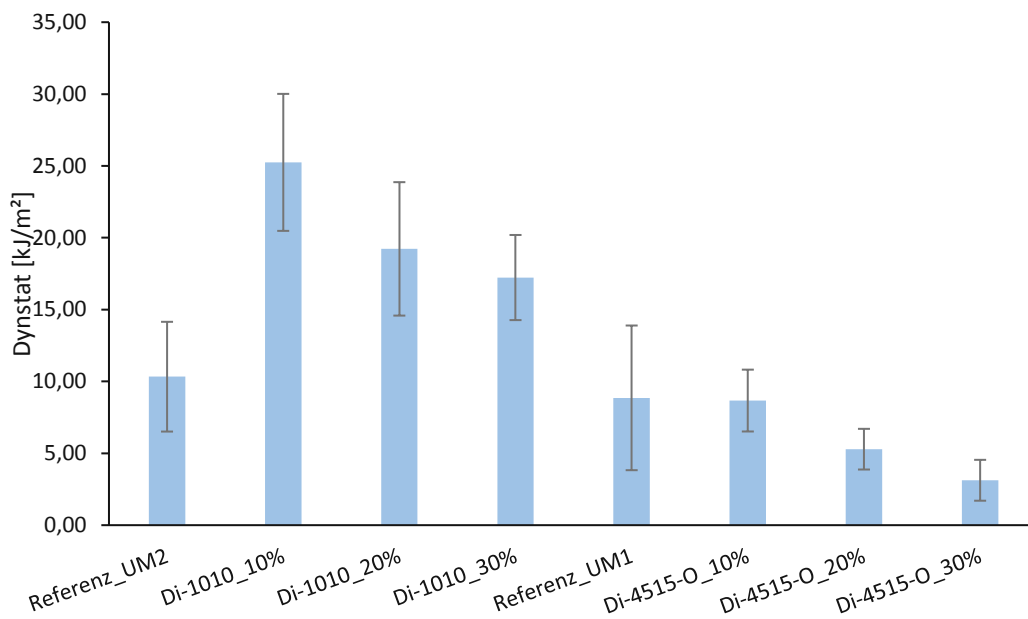


Abbildung 24: Proben mit Konzentrationsvariationen - Dynstat Schlagzähigkeit

Zunächst fällt auf, dass beide Referenzen eine ähnliche Schlagzähigkeit aufweisen. Durch die Zugabe des Produktes Di-1010 wird diese deutlich verbessert, wohingegen die Zugabe des Produktes Di-4545 kaum einen Effekt hat. Weiters zeigt sich, dass alle drei verwendeten Konzentrationen des Produktes Di-1010 einen starken Anstieg der Schlagzähigkeit aufweisen, der relativ zur Referenz jeweils signifikant ist. Die höchsten Werte ergeben sich bei einer Konzentration des Silikonacrylats von 10 %.

Mit ebendiesen acht Produkten wurden DMA-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 25 ersichtlich.

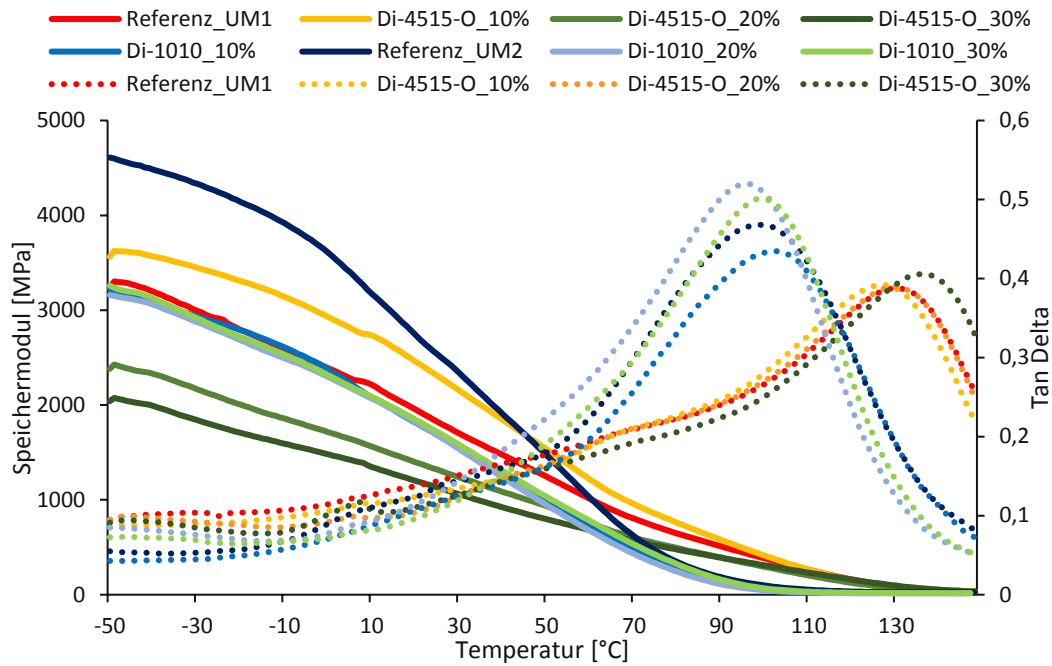


Abbildung 25: Proben mit Konzentrationsvariationen– DMA (Speichermodul: durchgezogene Linie; Tan Delta: strichliert)

Die Referenz mit Basismatrix UM2 zeigt den höchsten Ausgangswert im Speichermodul und damit den steilsten Abfall bei steigender Temperatur. Die beiden Produkte der Matrix UM1 mit der höchsten Konzentration des Silikonacrylats haben einen deutlich niedrigeren Speichermodul bei gegebener Ausgangstemperatur. Alle weiteren Proben befinden sich in Bezug auf ihren Ausgangswert und den Kurvenverlauf bei steigender Temperatur in einem ähnlichen Bereich. Weiters fällt auf, dass die Verlustfaktorkurven der jeweiligen Basisharze einen sehr ähnlichen Verlauf haben.

4.2.4 4. Messreihe mit gedruckten Proben

Da sich das Basisharz UM2 mit dem Produkt Di-1010 in der Konzentration von 10 % als die beste der untersuchten Varianten herausgestellt hat, wurde mit dieser Rezeptur ein 3D-Druck versucht. Zusätzlich wurde mit der Referenz, deren Druckbarkeit bereits bekannt war, eine zweite Probe erstellt, die wiederum als Vergleichsobjekt diente. Da mit Hilfe des 3D-Druckers viel präziser gearbeitet werden konnte, als dies beim Gießen möglich war, wurden in dieser Versuchsreihe zusätzlich zu den bisher durchgeführten Messungen weitere Analyseverfahren angewendet.

Zunächst wurden mit den gedruckten Proben Dynstat-Schlagzähigkeitstests durchgeführt. Die Ergebnisse sind Abbildung 26 zu entnehmen.

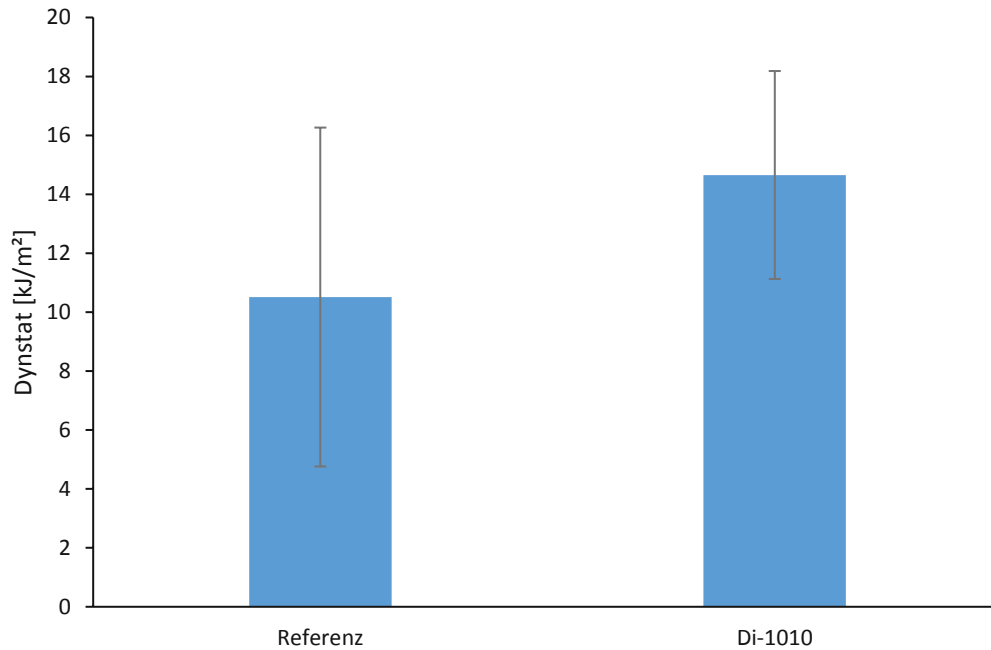


Abbildung 26: Gedruckte Probekörper - Dynstat Schlagzähigkeit

Es ist zu erkennen, dass die Schlagzähigkeit bei den gedruckten Proben durch den Zusatz des Additivs zwar noch immer erhöht wird. Der Unterschied ist aber aufgrund der großen Streuung der Werte nicht mehr signifikant.

Die Ergebnisse der DMA-Messungen sind in Abbildung 27 dargestellt.

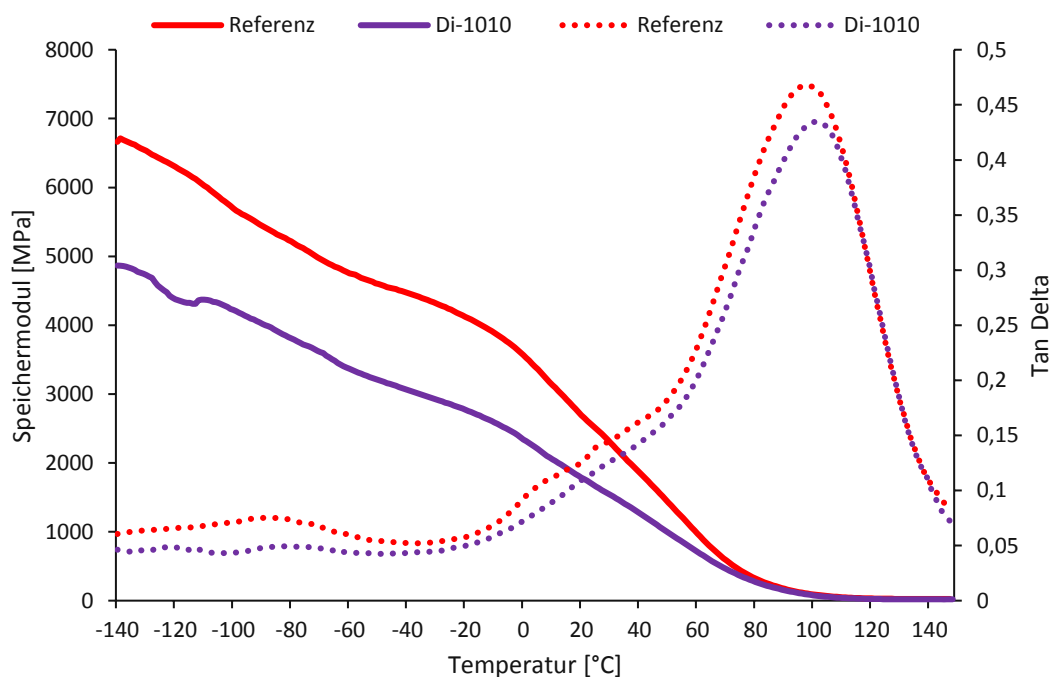


Abbildung 27: Gedruckte Probekörper – DMA (Speichermodul: durchgezogene Linie; Tan Delta: strichliert)

Die DMA-Messungen ergeben ein ähnliches Bild wie jene, die mit gegossenen Proben gemacht wurden. Das Ausgangsniveau des Speichermoduls ist bei gegebener Temperatur durch den Zusatz des Additivs deutlich geringer, wodurch der Verlauf der Kurve mit steigender Temperatur flacher ist. Der Kurvenverlauf und der Peak des Verlustfaktors sind für beide Mischungen recht ähnlich.

Zusätzlich zu den bisher bei allen Messreihen durchgeführten Messreihen wurden weitere Analysen gemacht. Ein wichtiger Aspekt ist die Zugfestigkeit des Materials. Eine Veränderung derselben durch die Zugabe des Silikonacrylats ist zu erwarten und muss quantifiziert werden. Als Probenkörper wurden 5A-Zugstäbe verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 28 dargestellt.

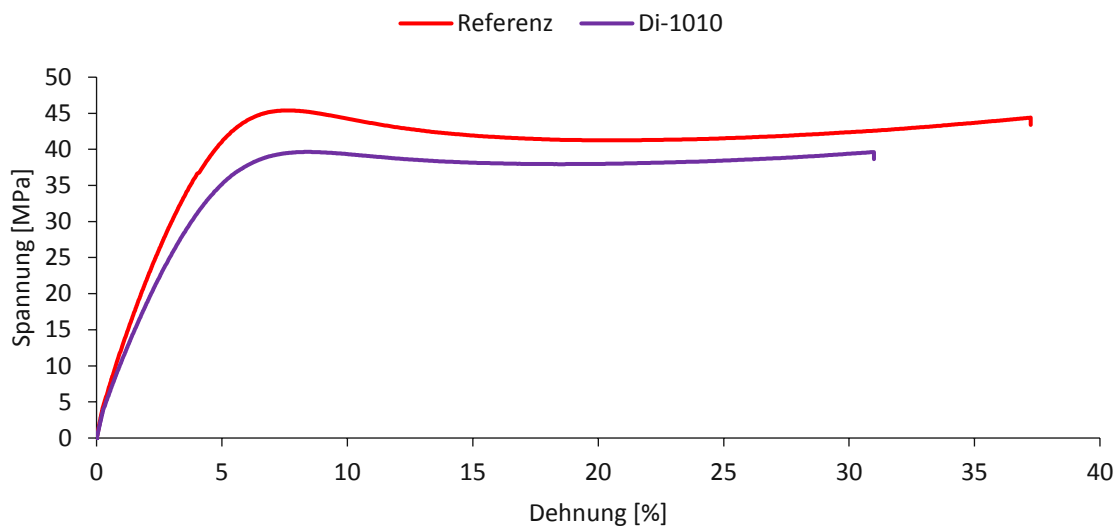


Abbildung 28: Gedruckte Probekörper – Zugprüfung (Die gewählte Kurve repräsentiert jeweils den Mittelwert von Zugspannung und Bruchdehnung)

Es ist gut zu erkennen, dass die maximale Bruchdehnung durch die Zugabe des Additivs abnimmt, wodurch die maximale Dehnfähigkeit der Referenz größer ist. Sie verringert sich um etwa 6 % von 37 % auf 31 %. Auch die Steifigkeit ist in der Probe mit Silikonacrylat etwas geringer, als in der Referenz. Durch diese Effekte ist die spezifische Arbeitsaufnahme der Referenz etwas größer, als jene der Probe mit Additiv. Beide Materialien verhalten sich zäh und brechen nicht spröde.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist das Kriechverhalten der Proben. Um dieses zu testen wurden die Objekte in einer 3-Punkt-Biege Anordnung bei konstanter Temperatur mit geringer Last beansprucht. Über einen Zeitraum von 120 min wurde dann das Verhältnis von

momentaner Spannung zur Ausgangsspannung gemessen. Dieses ist in Abbildung 29 dargestellt.

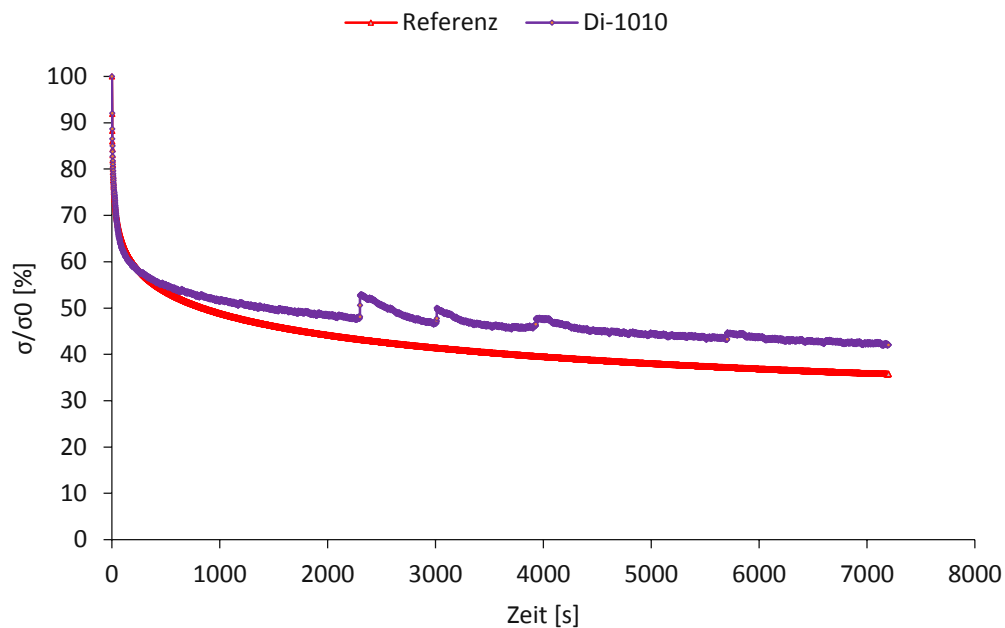


Abbildung 29: Gedruckte Probekörper - Spannungsrelaxation

Offensichtlich ist in der Probe mit Siliconacrylat zum vorgegebenen Zeitpunkt am Ende der Messung mehr Restspannung vorhanden als in der Referenz. Das Material kriecht daher weniger als das Referenzprodukt. Die Spitzen, die im Kurvenverlauf der Probe mit Additiv zu erkennen sind, sind Artefakte, deren Ursprung unbekannt ist. Diese Artefakte treten bei der Verwendung dieser Versuchsanordnung gelegentlich auf und beeinflussen das Messergebnis nicht.

Die Formbeständigkeit in der Wärme wurde zur Vervollständigung der thermomechanischen Analyse ebenfalls gemessen. Als Ergebnis erhält man jene Temperatur, bei der sich die Probe bei vorgegebener Last von 77 g gemäß DIN EN ISO 75 in einer 3-Punkt-Biege Anordnung um eine Länge von 0,2 %, was in diesem Fall 0,34 mm entsprach, durchgebogen hat.

Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse der HDT Messungen.

Tabelle 12: Druck – HDT (Mittelwert aus 2 Messungen)

Name	HDT [°C]
Referenz	59,96
Di-1010	63,30

Es ist ersichtlich, dass sich die Formbeständigkeit in der Wärme durch das Additiv verbessert. Dies entspricht einer Steigerung von 5,5 %.

4.2.5 Rezepturoptimierung

Als Ergebnis der Rezepturoptimierung, bei der die Komponente TNM und das Additiv Di-1010 zugleich variiert wurden, ergibt sich ein Diagramm, in dem der Einfluss beider Komponenten auf die Glasübergangstemperatur dargestellt ist. Dieser ist in Abbildung 30 ersichtlich.

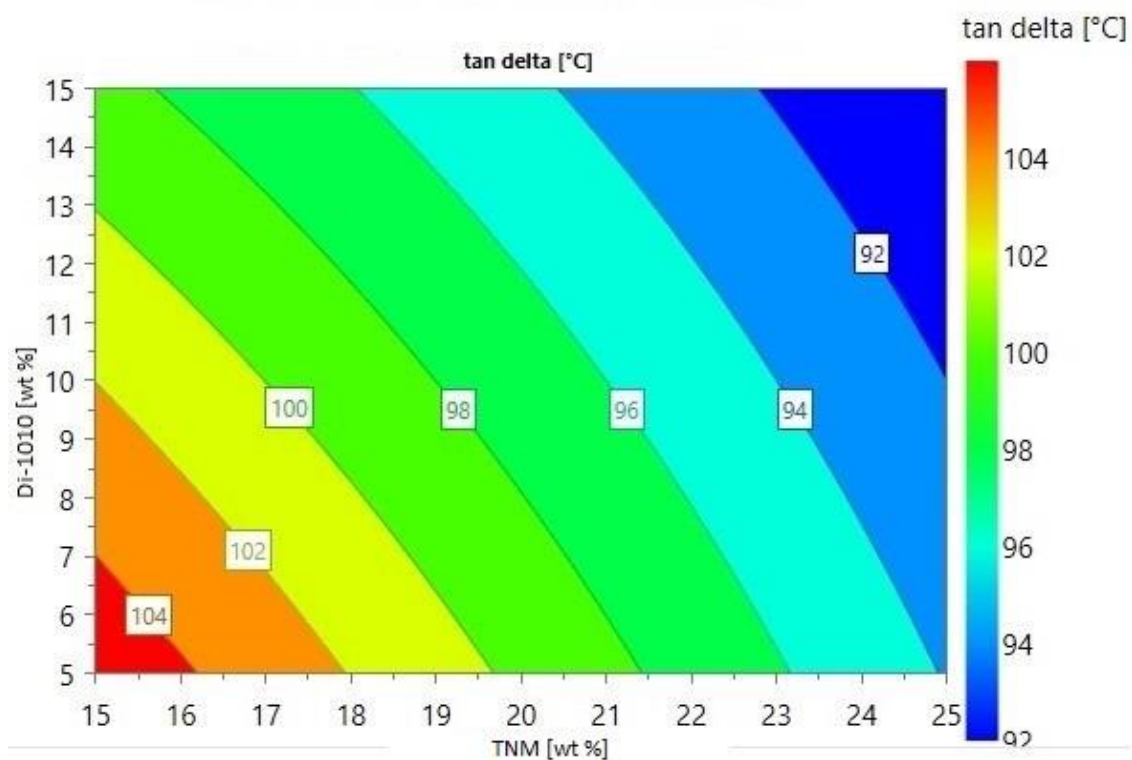


Abbildung 30: Einfluss von TNM und Di-1010 auf die Glasübergangstemperatur

Es ist gut zu erkennen, dass die Glasübergangstemperatur mit steigender Konzentration beider Komponenten fällt.

Zusätzlich wurde analysiert, wie stark der Einfluss der beiden Komponenten auf den Tg ist. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 31 dargestellt.

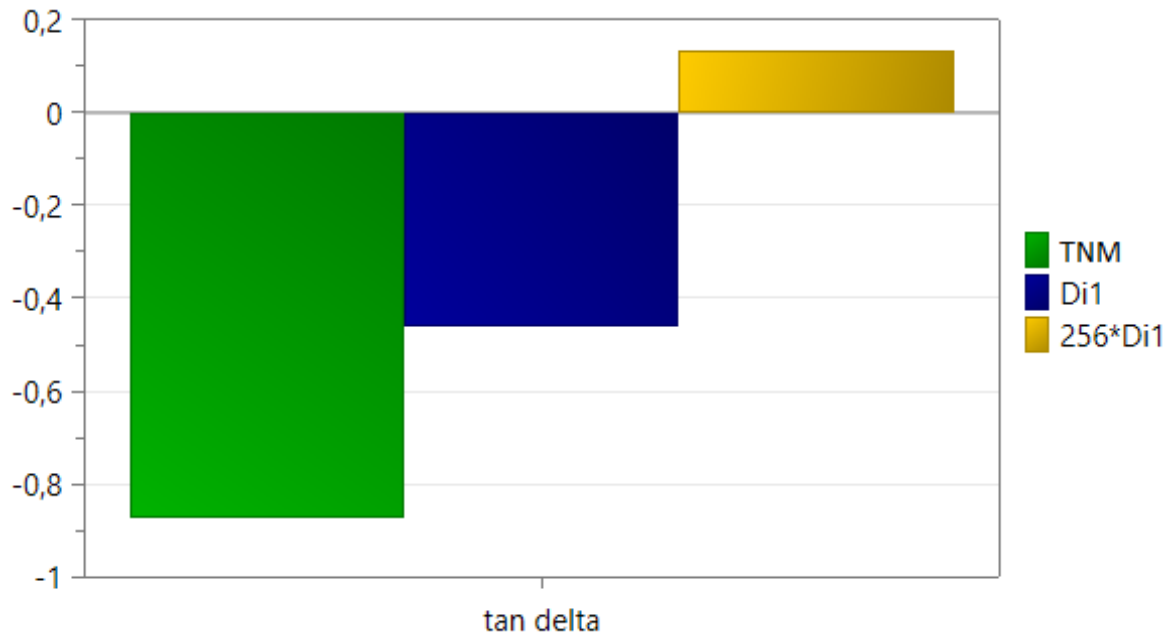


Abbildung 31: Einfluss der Einzelkomponenten und der Kombination der Komponenten auf den Tg

Es zeigt sich, dass die einzelnen Komponenten die Glasübergangstemperatur wesentlich stärker beeinflussen als die Kombination der beiden. Weiters ist zu erkennen, dass die Substanz TNM die Glasübergangstemperatur wesentlich stärker senkt als das Silikonacrylat.

5 Diskussion

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die Effekte, die Silikonacrylate als Additive für Photopolymere haben. Die Eigenschaften der bereits bekannten und bewährten Harzmischungen konnten so adaptiert und verbessert werden. Durch die Beimischung dieser Zusatzstoffe konnte die Schlagzähigkeit deutlich erhöht werden. Dieser Effekt war vor allem bei dem Produkt Silmer UACR Di-1010 deutlich ausgeprägt. Durch die niedrige Glasübergangstemperatur und die begrenzte Mischbarkeit der Silikonacrylate konnte der Kurvenverlauf des Speichermoduls bei DMA-Messungen deutlich abgeflacht werden. Außerdem konnte festgestellt werden, dass das verwendete Silikonacrylat die Glasübergangstemperatur weniger stark senkt als das Harz TNM.

Neben der erhöhten Schlagzähigkeit konnten weitere mechanische Parameter positiv verändert werden. Die Kriechbeständigkeit der adaptierten Photopolymere konnte im Vergleich zum Referenzprodukt erhöht werden. Auch die HDT Wärmeformbeständigkeit konnte verbessert werden.

Als nachteilig erwiesen sich die Additive in Bezug auf die Bruchdehnung. Diese verringerte sich in den Formteilen mit Silikonacrylat relativ zur Referenz um einen Wert von ca. 6 % von 37 % auf 31 %.

Betreffend der Schlagzähigkeitsverbesserungen konnte das vielversprechendste Produkt, ohne Probleme in einem 3D-Drucker verarbeitet werden. Die erzeugten Bauteile hatten die gleiche Qualität wie die der bereits bekannten Referenz. Abgesehen von den Bauteilen zum Zweck der mechanischen Prüfungen, wurden kleine Schraubenschlüssel aus diesem Material hergestellt. Eines dieser Objekte ist in Abbildung 32 zu sehen.



Abbildung 32: Gedruckte Schraubenschlüssel

In Bezug auf die technische Anwendung lässt sich sagen, dass die Zugabe von Silikonacrylaten eine besondere Möglichkeit darstellt, die oftmals spröden Photopolymere positiv zu beeinflussen. Für diesen Anwendungsbereich werden Produkte benötigt, die neben großer Festigkeit auch hohe Zähigkeit besitzen. Diese Adaptation kann durch den Einsatz von Silikonacrylaten erreicht werden.

Die gesammelten Ergebnisse der mechanischen Tests der Referenz und der Mischung mit dem Produkt Silmer Di-1010 sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Ergebnisse und Standardabweichungen der mechanischen Prüfungen der Referenz und von Di-1010

Prüfung	Referenz	Di-1010
Schlagzähigkeit [kJ/m ²]	10,51 ± 5,75	14,65 ± 3,52
Glasübergangstemperatur [°C]	100 ± 2,00	99,5 ± 3,5
Bruchdehnung [%]	37,24 ± 4,90	30,99 ± 3,73
HDT [°C]	59,96 ± 3,27	63,30 ± 3,58
Restspannung [%]	35,76	42,04

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prinzip der generativen Fertigung (Gebhardt, 2007, S. 14)	3
Abbildung 2: Prinzip von SL (links) und DLP (rechts) (Melchels u. a., 2010)	5
Abbildung 3: Einteilung der Kunststoffe (Elsner u. a., 2012).....	8
Abbildung 4: Einteilung der Polyreaktionen (vgl. Kaiser, 2011, S. 39).....	9
Abbildung 5: Prinzip der Kettenpolymerisation (Kaiser, 2011, S. 40)	9
Abbildung 6:Radikalische Kettenpolymerisation (Eyerer, Hirth, & Elsner, 2008, S. 26) ..	10
Abbildung 7: Kettenübertragungsreaktion (Kaiser, 2011, S. 42).....	11
Abbildung 8: Struktur von UM1	12
Abbildung 9: Struktur von UM2	12
Abbildung 10: Struktur des Photoinitiators TPO-L („ http://www.lambson.com/wp-content/uploads/2014/07/TPO-L-Technical-Data-Sheet-Rev-2.pdf “, 2010)	13
Abbildung 11: Aufbau Rheologiemessung (vgl. Mattke)	17
Abbildung 12: Beschreibung der Spannung an der Rissspitze (Grellmann & Seidler, 2011, S. 246).....	18
Abbildung 13: Silikonform für das Gießen	25
Abbildung 14: Schleifmaschine.....	27
Abbildung 15: Zusammensetzung der Proben für die Rezepturoptimierung	29
Abbildung 16: Formteile eines Druckjobs.....	31
Abbildung 17: Rheologische Messungen zum zeitunabhängigen Verhalten	33
Abbildung 18: Rheologische Messungen zum zeitabhängigen Verhalten	34
Abbildung 19: Rheologische Messungen - Sprungtest.....	35
Abbildung 20: Proben mit UM1 - Dynstat-Schlagzähigkeit	37
Abbildung 21: Proben mit UM1 – DMA (Speichermodul: durchgezogene Linie; Tan Delta: strichliert)	38
Abbildung 22: Proben mit UM2 - Dynstat Schlagzähigkeit	40
Abbildung 23: Proben mit UM2 – DMA (Speichermodul: durchgezogene Linie; Tan Delta: strichliert)	41
Abbildung 24: Proben mit Konzentrationsvariationen - Dynstat Schlagzähigkeit	42
Abbildung 25: Proben mit Konzentrationsvariationen – DMA (Speichermodul: durchgezogene Linie; Tan Delta: strichliert).....	43
Abbildung 26: Gedruckte Probekörper - Dynstat Schlagzähigkeit	44

Abbildung 27: Gedruckte Probekörper – DMA (Speichermodul: durchgezogene Linie; Tan Delta: strichliert).....	44
Abbildung 28: Gedruckte Probekörper – Zugprüfung (Die gewählte Kurve repräsentiert jeweils den Mittelwert von Zugspannung und Bruchdehnung).....	45
Abbildung 29: Gedruckte Probekörper - Spannungsrelaxation.....	46
Abbildung 30: Einfluss von TNM und Di-1010 auf die Glasübergangstemperatur.....	47
Abbildung 31: Einfluss der Einzelkomponenten und der Kombination der Komponenten auf den Tg.....	48

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Messmodi bei DMA (vgl. Frick & Stern, 2017, S. 174)	14
Tabelle 2: Verwendete Produkte	20
Tabelle 3: Verwendeter Photoinitiator und Farbstoff.....	21
Tabelle 4: Verwendete Geräte	22
Tabelle 5: Formulierungen - Rheologie.....	22
Tabelle 6: Formulierungen - 1.-3. Messreihe	24
Tabelle 7: Mischverhältnisse für Tests zur Rezepturoptimierung.....	29
Tabelle 8: Formulierungen - Druckjobs	30
Tabelle 9: Prozessparameter 3D-Druck.....	31
Tabelle 10: UM1-Qualitatives Screening.....	35
Tabelle 11: UM2 - Qualitatives Screening.....	39
Tabelle 12: Druck – HDT (Mittelwert aus 2 Messungen).....	47
Tabelle 13: Ergebnisse der mechanischen Prüfungen der Referenz und von Di-1010	50

8 Literaturverzeichnis

- Bertsche, B., & Bullinger, H.-J. (2007). *Entwicklung und Erprobung innovativer Produkte - Rapid Prototyping*. Heidelberg: Springer.
- Bonnet, M. (2016). *Kunststofftechnik* (3. Aufl.). Wiesbaden: Springer.
- Bonten, C. (2016). *Kunststofftechnik* (2. Aufl.). München: Carl Hanser.
- Elsner, P., Eyerer, P., & Hirth, T. (2012). *Kunststoffe* (8. Aufl.). Heidelberg: Springer.
- Eyerer, P., Hirth, T., & Elsner, P. (2008). *Polymer Engineering* (1. Aufl.). Heidelberg: Springer.
- Frick, A., & Stern, C. (2017). *Einführung in die Kunststoffprüfung* (1. Aufl.). München: Carl Hanser.
- Gebhardt, A. (2007). *Generative Fertigungsverfahren* (3. Auflage). München: Hanser.
- Gebhardt, A. (2013). *Generative Fertigungsverfahren* (4. Aufl.). München: Carl Hanser.
- Grellmann, W., & Seidler, S. (2011). *Kunststoffprüfung* (2. Aufl.). München: Carl Hanser.
- http://www.cubicure.com/hot_lithography. (2018, September 25).
- http://www.cubicure.com/portfolio/3d_druckanlage. (2018, September 25).
- <http://www.lambson.com/wp-content/uploads/2014/07/TPO-L-Technical-Data-Sheet-Rev-2.pdf>. (2010, Juli 12).
- Kaiser, W. (2011). *Kunststoffchemie für Ingenieure* (3. Aufl.). München: Hanser.
- Ligon-Auer, S. C., Schwentenwein, M., Gorsche, C., Stampfl, J., & Liska, R. (2015). Toughening of photo-curable polymer networks: a review.
- Lu, Y., Mapili, G., Suhali, G., Chen, S., & Roy, K. (2006). A digital micro-mirror device-based system for the microfabrication of complex, spatially patterned tissue engineering scaffolds. *Journal of biomedical materials research*, 77(2), 396–405.
- Mattke, T. (2018, Oktober 8). Rheologie - Rheometrie. Abgerufen von <http://rheologie.homepage.t-online.de/kegplat.gif>

-
- Melchels, F., Feijen, J., & Grijpma, D. (2010). A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering. *Biomaterials*, *31*, 6121–6130.
- Mezger, T. (2010). *Das Rheologie Handbuch* (3. Aufl.). Hannover: Vincentz Network.
- Oropallo, W., & Piegler, L. (2016). Ten challenges in 3D printing. *Engineering with Computers*, *32*, 135–148.
- Rosentritt, M., Ilie, N., & Lohbauer, U. (2018). *Werkstoffkunde in der Zahnmedizin*. Stuttgart: Georg Thieme.
- Schmidt, J., & Colombo, P. (2018). Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes. *Journal of the European Ceramic Society*, *38*, 57–66.
- Schwarz, O., Ebeling, F.-W., & Richter, F. (2016). *Kunststoffkunde* (10. Aufl.). Würzburg: Vogel Business Media.
- Sung Yong, H., Ye Chan, K., Mei, W., Hyung-Ick, K., Do-Young, B., Jae-Do, N., ... Jonghwan, S. (2018). Experimental investigation of mechanical properties of UV-Curable 3D printing materials, (145), 88–94.