

ENTWICKLUNG EINES STEREOLITHOGRAPHIEHARZES  
FÜR ELASTOMERE PRODUKTE

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs  
(Dr.-Ing.)

genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur MATTHIAS HEGER  
aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:	Professor Dr. Dr. h. c. D. Braun
Mitberichterstatter:	Professor Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	24.04.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	25.06.2001

Darmstadt 2001

D 17

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. D. Braun, meinem verehrten Lehrer, danke ich für die Überlassung dieses interessanten Themas und die mir gewährte Unterstützung und Anleitung zu dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Disselhoff für zahlreiche Hinweise und anregende Diskussionen.

Allen Kommilitonen und Mitarbeitern des Deutschen Kunststoff-Instituts, die mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützt und zu einem angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben, sei an dieser Stelle gedankt.

Ein Dank geht auch an die Firma 3 D-Systems Europe (Darmstadt) und deren Mitarbeiter, von denen stellvertretend Herr S. Germer erwähnt werden soll, für die Möglichkeit der Benutzung einer Stereolithographieanlage sowie die Betreuung während dieser Versuche.

Diese Arbeit wurde im Deutschen Kunststoff-Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. D. Braun in der Zeit vom Januar 1996 bis Dezember 2000 durchgeführt.

In memoriam Gerhard Heger

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Rapid Prototyping .....</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Photoinitierte Polymerisation.....</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>Untersuchte Harze.....</b>	<b>21</b>
4.1	<i>Siloxanharze .....</i>	<i>24</i>
4.1.1	Herstellung von $\alpha,\omega$ -(Methacryloxypropyldimethylsilyl)-Polydimethylsiloxan (PDMS-MAPr) .....	24
4.1.2	PDMS-MAPr / aktiSil <sup>®</sup> MAM.....	26
4.1.3	PDMS-MAPr(32) / PDMS-MAPr(2).....	28
4.1.4	PDMS-MAPr(32) / PDMS-VM.....	29
4.1.5	PDMS-MAPr(32) / EA .....	30
4.1.6	PDMS-MAPr(32) / EA / HDDA .....	31
4.1.7	PDMS-MAPr(32) / DecMA / HDDA .....	31
4.1.8	PDMS-MAPr(32) / DecMA / EGDMA .....	32
4.1.9	PDMS-MAPr(32) / DecMA / EGDMA / DMAEMA.....	35
4.1.10	PDMS-MAPr(32) / HexMA / EGDMA / DMAEMA .....	37
4.1.11	PDMS-MAPr(32) / PDMS-VM / HexMA / EGDMA / DMAEMA .....	41
4.1.12	Diskussion .....	42
4.2	<i>Butadienharze.....</i>	<i>44</i>
4.2.1	CTB / HDDA.....	45
4.2.2	CTB / CHMA .....	46
4.2.3	CTB / CHMA / HDDA.....	47
4.2.4	CTB / MA.....	48
4.2.5	CTB / MA / HDDA .....	50
4.2.6	CTB / EGDMA.....	50
4.2.7	CTB / PEG-MA.....	52
4.2.8	CTB / PEG-MA / EGDMA .....	53
4.2.9	CTB / S / HDDA .....	54
4.2.10	CTB / S / EGDMA .....	55
4.2.11	CTB / Leinöl.....	56
4.2.12	CTB / S / Leinöl.....	58
4.2.13	CTB / EGDMA / Leinöl .....	59
4.2.14	CTB / S / EGDMA / Leinöl.....	59
4.2.15	CTB / MA / StMA .....	61
4.2.16	CTB / MA / StMA / HDDA.....	61
4.2.17	CTB / HEA.....	62

4.2.18	CTB / HEA / MA.....	63
4.2.19	CTB / HEA / HDDA.....	64
4.2.20	CTB / HEA / MA / HDDA.....	65
4.2.21	CTB / HEA / S / HDDA.....	65
4.2.22	CTB / HEA / EA / HDDA.....	66
4.2.23	CTB / HEA / EA / PntBA / HDDA.....	67
4.2.24	CTB / HEA / EA und CTB / HEA / EA / HDDA.....	68
4.2.25	CTB / HexMA / EGDMA / DMAEMA.....	68
4.2.26	CTB / DecMA / EGDMA / DMAEMA.....	69
4.2.27	CTB / HPA / EGDMA / DMAEMA.....	70
4.2.28	Diskussion.....	71
4.3	<i>Acrylatharze</i> .....	73
4.3.1	HPA / HexMA / EGDMA.....	73
4.3.2	HEA / DecMA / EGDMA.....	74
4.3.3	HEA / HexMA / EGDMA.....	76
4.3.4	Zugversuche.....	76
4.3.5	Stereolithographie Untersuchungen.....	77
4.3.6	Diskussion.....	81
<b>5</b>	<b>Untersuchung der Polymerisationsgeschwindigkeit.....</b>	<b>83</b>
5.1	<i>Siloxanharze</i> .....	85
5.2	<i>Butadienharze</i> .....	86
5.3	<i>Acrylatharze</i> .....	89
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>90</b>
6.1	<i>Chemikalien</i> .....	90
6.1.1	Lösungsmittel.....	90
6.1.2	Polysiloxane, Silane.....	90
6.1.3	Photoinitiatoren.....	91
6.1.4	Acrylate und Methacrylate.....	94
6.2	<i>Herstellung von PDMS-MAPr</i> .....	95
6.3	<i>Vernetzungsexperimente</i> .....	96
6.4	<i>Stereolithographieversuche</i> .....	98
6.5	<i>Meßmethoden</i> .....	98
6.5.1	Gelpermeationschromatographie.....	98
6.5.2	Differentialkalorimetrie.....	99

## Inhaltsverzeichnis

---

6.5.3	UV/VIS Spektroskopie .....	100
6.5.4	Zugversuche.....	101
6.5.5	Härteprüfung (Shore A).....	101
6.5.6	Schwindungsmessung mit dem Laser-Scan-Mikrometer.....	102
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>105</b>
<b>8</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>108</b>

## Abkürzungsverzeichnis

---

CHMA	Cyclohexylacrylat
CTB	Oligobutadien Hycar <sup>®</sup> CTB 2000X162
DecMA	n-Decylmethacrylat
DMAEMA	2-Dimethylaminoethylmethacrylat
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
EA	Ethylacrylat
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
HDDA	Hexandioldiacrylat
HEA	2-Hydroxyethylacrylat
HexMA	n-Hexylmethacrylat
HPA	2-Hydroxypropylacrylat
HQ	Hydrochinon
HQME	Hydrochinonmonomethylether
MA	Methylacrylat
PDMS-MAPr	$\alpha,\omega$ -(Methacryloxypropyldimethylsilyl)-Polydimethylsiloxan
PDMS-OH	$\alpha,\omega$ -(Hydroxydimethylsilyl)-Polydimethylsiloxan
PDMS-VM	$\alpha,\omega$ -(Trimethylsilyl)-poly[(dimethylsiloxan) <sub>92,5</sub> -co-(methylvinylsiloxan) <sub>7,5</sub> ]
PEG-MA	(Polyethylenglycol)methacrylat
PntBA	Copolymeres aus 99 mol-% n-Butylacrylat und 1 mol-% t-Butylacrylat
S	Styrol
StMA	Stearylacrylat

### 1 Einleitung

Sowohl in der Technik als auch bei der Einführung neuer Produkte besteht immer wieder die Notwendigkeit, dreidimensionale Modelle aus Kunststoff mit möglichst geringem Aufwand und in kurzer Zeit herzustellen. Werden diese in der Technik als Prototypen für die Optimierung von Teilen oder deren Handhabung benötigt, so dienen sie im Bereich des Marketings der Veranschaulichung von Produktvorschlägen, da ein realer Körper einfacher zu begutachten ist als eine technische Zeichnung. Die Verfahren, die zur zeitsparenden Herstellung von Prototypen entwickelt wurden, werden unter dem Oberbegriff *Rapid Prototyping*<sup>1-7)</sup> zusammengefaßt und betreffen die verschiedensten Techniken. Speziell für die Herstellung von Kunststoffmodellen wurde mit der Stereolithographie<sup>8-16)</sup> eine Möglichkeit entwickelt, die eine Verknüpfung des Computers mit der Polymerchemie darstellt. Mit Hilfe der Stereolithographie ist es möglich, aus CAD/CAM-Daten oder Daten aus der Medizin (Computertomograph etc.)<sup>17,18)</sup> innerhalb kurzer Zeit dreidimensionale Objekte von nahezu beliebiger Komplexität zu produzieren. Die Rohdaten werden in einem vorbereitenden Prozeß mit den Daten für Stützkonstruktionen, die dem Bauteil während des Baus Halt geben und nach Bauende wieder entfernt werden, kombiniert und durch ein Computerprogramm in Schichtdaten umgerechnet, die das Objekt in horizontalen Schnitten darstellen. Diese Werte werden dann von einem Prozeßrechner zur Steuerung eines Laserstrahls benutzt. Mittels dieses Laserstrahls wird auf einer Bauplattform unmittelbar unter der Oberfläche eines sogenannten flüssigen Photopolymerisationsharzes, das sich in einem Vorratsbehälter unterhalb des Lasers befindet, eine Polymerisation ausgelöst und dadurch das Objekt schichtweise aufgebaut. Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik läßt sich auf diese Weise mit Hilfe eines CAD-Datensatzes in einem Zeitbereich von Stunden bis Tagen das zugehörige Modell erstellen. Damit erreicht man je nach der Komplexität des zu produzierenden Teiles im Vergleich zu herkömmlichen Modellbautechniken eine Verkürzung der Bauzeit<sup>2)</sup> um bis zu 95 %, was eine Kostenreduktion<sup>16)</sup> um bis zu 90 % zur Folge hat. Es sind also durch den Einsatz der Stereolithographie erhebliche Wettbewerbsvorteile zu erlangen. Daher ist es nicht überraschend, daß die Zahl der weltweit installierten Geräte seit der Einführung des



Verfahrens abgesehen von leichten Rückgängen in den Verkaufszahlen seit 1998 durch eine gewisse Marktsättigung mit stetig zunehmenden Wachstumsraten stieg (siehe Abb. 1). Die Stereolithographie hat den größten Marktanteil an den *Rapid Prototyping* Verfahren und zeigt überdurchschnittliches Wachstum.

Im Verbund mit Folgetechniken wie dem Vakuum- oder Feinguß wird die Leistungsfähigkeit der *Rapid Prototyping* Verfahren noch erweitert. So können die Modelle beispielsweise als Urformen für Gußformen dienen, in denen dann Kleinserien mit seriennahen oder -identischen Kunststoffen hergestellt werden. Ferner können Modelle, die keine massiven Wände besitzen, um sie besser ausbrennen zu können, in einer besonderen Wabenstruktur gebaut werden; analog zu verlorenen Wachsmodellen werden sie als Kern für Metallgußformen eingesetzt. Auf diesem Wege lassen sich Werkzeuge für eine spätere Serienfertigung in erheblich kürzerer Zeit herstellen. Diese Weiterentwicklungen des *Rapid Prototyping* werden daher auch unter dem Begriff *Rapid Tooling*<sup>19-23)</sup> zusammengefaßt.

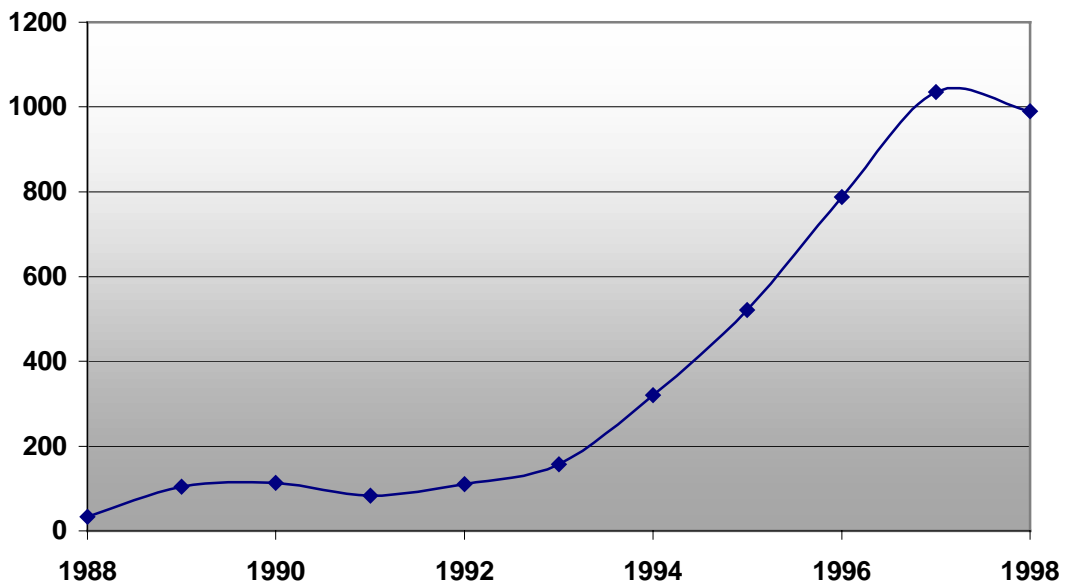


Abb. 1. Weltweit verkaufte Rapid Prototyping Geräte<sup>24)</sup>.

Daß die Vorteile des *Rapid Prototyping* im allgemeinen und der Stereolithographie im besonderen nicht auf einzelne Branchen beschränkt sind, zeigt das breite Spektrum der Anwender (siehe Abb. 2). Die immer kürzer werdenden Entwicklungszyklen für neue Produkte lassen sich kaum noch ohne *Rapid Prototyping* Techniken bewältigen. Daher ist erwartungsgemäß auch der größte Anteil der Nutzer in der Konsumgüterindustrie zu finden, deren Produkte besonders kurzlebig sind.

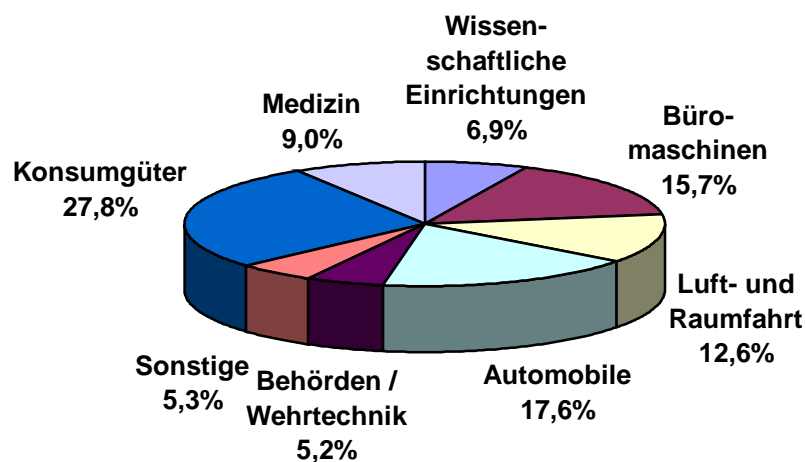


Abb. 2. Branchen der Rapid Prototyping Nutzer<sup>24)</sup>.

Die für die Stereolithographie eingesetzten photopolymerisierbaren Ausgangsprodukte, die in der Praxis üblicherweise als Harze bezeichnet werden, sind sehr komplexe Mischungen und bestehen aus vielen Bestandteilen. So sind in den Harzmischungen höherfunktionelle Monomere enthalten, damit es bei der Polymerisation in der Stereolithographieanlage zu einer Vernetzung des Polymeren kommt. Durch die Vernetzung wird verhindert, daß sich das Polymere im Monomeren oder anderen Harzbestandteilen wieder löst, was ohne Vernetzer gerade bei den Acrylatharzen häufig der Fall ist. Zudem ist durch die größere Konzentration an polymerisierbaren Gruppen auch eine erhöhte Reaktionsfähigkeit des Harzes gegeben. Ferner sind Photoinitiatoren, Beschleuniger für die Initiatoren und Regulatoren für die Viskosität des Harzes enthalten. Letztere werden meist als reaktive Verdünner bezeichnet, da es sich um niedermolekulare Substanzen mit funktionellen Gruppen handelt, die mit in das

Netzwerk eingebaut werden. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, daß die verdünnenden Substanzen sich nicht später im Netzwerk störend bemerkbar machen und z. B. ein beschleunigtes Altern des fertigen Polymeren durch Ausschwitzen oder verminderte Lichtbeständigkeit verursachen. Außerdem würden sich unreaktive Verdüner bei längerem Gebrauch nach und nach im verbleibenden Harz anreichern und so zu einer Verminderung der Reaktionsfähigkeit des gesamten Harzes führen.

Für die Monomermischungen fanden bisher überwiegend Acrylate und Methacrylate Verwendung. Diese sind mit den entsprechenden Initiatorsystemen ausreichend schnell mit Hilfe eines Lasers zu polymerisieren und liefern mehr oder minder harte Objekte. Ein entscheidender Nachteil ist ihr starker Schrumpfung bei der Polymerisation. Dadurch wird die Maßgenauigkeit der Bauteile eingeschränkt, weil sich zum einen die schon geschriebenen Lagen beim Aufpolymerisieren der nächsten Schicht verziehen (was als *curling* bezeichnet wird). Zum anderen erfolgt in der Stereolithographieanlage durch den Laser nur eine Aushärtung zu etwa 96-98 %, weil sich zeigte, daß eine Nachhärtung des fertigen Bauteils in einem UV-Ofen zu weniger Verzug der Teile führt, da die Gesamtform sich gegenseitig stützt. Schrumpft das Harz hierbei aber noch stark, so ist es unmöglich, maßgenaue Teile zu erhalten, weil es praktisch nicht machbar ist, den zu erwartenden Materialschwund schon vorher mit in das Modell einzubeziehen. Daher versucht man u. a. durch Zugabe geeigneter Füllstoffe<sup>25)</sup> oder durch Verwenden sperriger Substituenten an den Monomeren, die eine übermäßige Volumenkontraktion auf sterischem Wege verhindern, den Schrumpfung zu minimieren.

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Stereolithographie ist die Maßgenauigkeit der produzierten Teile. In der Anfangszeit der Stereolithographie wurden zunächst vorwiegend Designmodelle geschaffen, bei denen es nur auf die dreidimensionale Darstellung eines Entwurfes ankam, deren Materialeigenschaften aber nicht mit denen des Endproduktes übereinstimmen mußten. Da es sich hierbei um Anschauungsstücke für die Visualisierung eines Entwurfes handelte, brauchte das Produkt auch nicht in sehr engen Toleranzgrenzen maßhaltig zu sein. Nach und nach wurden aber immer höhere Anforderungen an die Stereolithographieteile gestellt. Sie wurden auch für Kleinserien und Prototypen eingesetzt. Daraus ergab sich die Forderung nach erhöhter

Maßgenauigkeit, die durch den systembedingten starken Schrumpf der Acrylatharze mit den bis dahin üblichen Harzen nicht mehr zu erfüllen war. Erste Verbesserungen wurden durch den Einsatz von Bisphenol-A-Derivaten als Harze erzielt. Durch die großen aromatischen Ringe wird ein allzu starker Schrumpf verhindert. Eine wesentlich höhere Präzision der produzierten Teile konnte mit Epoxidharzen erreicht werden. Mit den gegenwärtig gebräuchlichen Harzen lassen sich Maßgenauigkeiten bis zu 0,1 mm erzielen<sup>16)</sup>. Daher lösen Epoxidharze, die von Natur aus einen geringeren Schrumpf bei der Polymerisation aufweisen, die Acrylat- und Methacrylatharze zunehmend ab. Allerdings besitzen die Epoxidharze den Nachteil, daß sie im Vergleich zu radikalisch polymerisierenden Harzen meist langsamer aushärten. Dadurch verlängert sich die Bauzeit von Modellen aus Epoxidharzen entsprechend. Im Vergleich zu den herkömmlichen spanabhebenden Methoden der Modellerstellung ist der Geschwindigkeitsvorteil aber immer noch beträchtlich.

Harze für elastische oder biokompatible Polymere, die z. B. als Formen oder Implantate zu verwenden wären, gibt es bisher nicht. Es sind zwar Stereolithographieharze bekannt, die eine gewisse Elastizität besitzen, aber diese ist vergleichsweise gering. So wird von einigen Harzen eine Bruchdehnung von maximal 10 bis 20 % und damit eine entsprechende Flexibilität der Bauteile erreicht. Dies ist verglichen mit den ursprünglich angewendeten Acrylatharzen zwar schon ein großer Fortschritt, reicht aber beispielsweise bei weitem nicht für die Herstellung von Gußformen mit größeren Hinterschneidungen aus.

Eine Möglichkeit, zu elastomeren Produkten zu kommen, besteht in der Verwendung von entsprechenden endständig funktionalisierten Makromonomeren<sup>26,27)</sup> anstelle der bisher eingesetzten Monomeren. Unter einem Makromonomeren<sup>27)</sup> versteht man ein Oligomeres, das an einem oder seltener an beiden Kettenenden eine Monomerfunktion trägt, über die das Makromonomere an Polyreaktionen teilnehmen kann.

Das Interesse an Makromonomeren beruht auf mehreren Vorteilen, die sie bieten. So können diese in der Regel flüssigen Substanzen leicht mit Zusatzstoffen oder anderen Reaktanden gemischt werden, sie sind weniger toxisch als die meisten üblichen

Monomeren und sind dennoch oft ohne Lösungsmittel verarbeitbar. Ferner ergeben sich geringere Volumenänderungen bei der Polymerisation, da durch die Oligomeren schon ein höheres Molekulargewicht vorgegeben ist und die den Schrumpf verursachenden Reaktionen auf die Kettenenden beschränkt sind. Im Vergleich zu den üblichen Monomeren sind also erheblich weniger Polymerisationsschritte nötig, um ein gewünschtes Molekulargewicht zu erreichen. Damit ergeben sich auch geringere Reaktionswärmen. Der wichtigste Vorteil liegt jedoch im Einsatz als Synthesebausteine für Block- und Pfropfcopolymere.

Bei der Polymerisation von höherfunktionellen Monomeren findet eine Vernetzung statt. Verwendet man Makromomere, die an beiden Kettenenden z. B. Methacrylatgruppen tragen, und vernetzt diese, werden dadurch die Kettensegmente zwischen den Netzknotenpunkten im Vergleich zu den üblichen höherfunktionellen Monomeren vergrößert, was eine erhöhte Beweglichkeit von Netzteilbereichen zur Folge hat. Dies wiederum führt zu einer höheren Elastizität der ausgehärteten Harze. Durch geeignete Wahl der Makromonomerkettenlänge kann man so gewünschte Härte- und Elastizitätsgrade einstellen.

Es gibt verschiedene Wege, um zu Makromonomeren zu kommen:

- Man kann von Initiatoren<sup>27)</sup> ausgehen, die die gewünschte polymerisierbare Gruppe tragen. Bei der Startreaktion wird dann die Monomerfunktion über den Initiatorrest in die wachsende Kette eingeführt.
- Ein zweiter Weg besteht im gezielten Abbruch<sup>27)</sup> mit funktionalisierten Abbruchreagentien. Dadurch kann am Kettenende die gewünschte Monomergruppe angebracht werden.
- Um zu beidseitig funktionalisierten Makromonomeren zu gelangen, kann man im Fall von Siloxanen beispielsweise von Hydroxy-terminierten Oligomeren<sup>26)</sup> ausgehen, die dann in einer polymeranalogen Reaktion mit einem Chlorsilan, das die gewünschte Monomerfunktion beinhaltet, umgesetzt werden.

- Für die Herstellung von höherfunktionellen Makromonomeren werden sowohl polymeranaloge Reaktionen als auch Monomere mit unterschiedlichen reaktiven Gruppen, z. B. einer radikalisch und einer ionisch polymerisierbaren Gruppe, eingesetzt.

Von M. Heger<sup>26)</sup> wurden Möglichkeiten untersucht, Stereolithographieharze für elastomere Produkte auf Basis von Siloxanmakromonomeren zu entwickeln. Dazu wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren Methacryloxypropyl-terminierte Polydimethylsiloxane (PDMS-MAPr) synthetisiert. Der Wahl von PDMS-MAPr lag die Idee zu Grunde, daß diese Siloxane zum einen ein elastomeres Netzwerk liefern, zum anderen biokompatibel sein können. Durch eine gezielte Auswahl der Kettenlänge der Makromonomeren kann man gewünschte Elastizitätsgrade des Produktes erreichen. Die Siloxanketten bilden dabei sehr flexible, lange Segmente im Netzwerk. Neben der zu erwartenden Biokompatibilität bieten die Siloxane auch noch den Vorteil, optisch klare Produkte zu liefern.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, daß es zwar mit einer UV-Lampe möglich ist, ein solches PDMS-MAPr-Stereolithographieharz zu photopolymerisieren, es jedoch nicht gelang, das Harz in einer Stereolithographieanlage zu verarbeiten. Durch DSC-Untersuchungen der lichtinduzierten Polymerisation konnte gezeigt werden, daß im Vergleich mit einem herkömmlichen Acrylatharz die Geschwindigkeit der lichtinduzierten Polymerisation von PDMS-MAPr etwa um den Faktor 10 langsamer ist. Durch Modellrechnungen wurde die These gestützt, daß diese Verzögerung größtenteils durch die langen Diffusionszeiten der Kettenenden der Siloxane verursacht wird. Während bei einem Acrylatharz, das weitgehend aus relativ kleinen Monomeren besteht, ein gebildetes Radikal in seiner unmittelbaren Umgebung eine Vielzahl an reaktiven Gruppen für den Polymerisationsschritt findet, müssen sich bei den Siloxanmakromonomeren zwei Kettenenden treffen. Für lange Polymerketten sind die Diffusionszeiten natürlich viel länger als für Monomere. Versuche mit Copolymeren aus Dimethylsiloxan und Vinylmethylsiloxan {P(DMS-co-VMS)} als Beispiel einer

Verteilung der reaktiven Gruppen entlang der Hauptkette zeigten durch die höhere Anzahl von reaktiven Gruppen pro Harzvolumen und die damit verbundene größere Zahl von potentiellen Reaktionsstellen in der Umgebung eines Radikals schon eine erhöhte Geschwindigkeit der lichtinduzierten Polymerisation, die aber noch nicht ausreichend für einen Einsatz des Harzes in der Stereolithographie war.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen ergeben sich für die Entwicklung eines Stereolithographieharzes für elastomere Produkte folgende möglichen Lösungswege:

- 1) Erhöhen der Anzahl der reaktiven Gruppen pro Harzvolumen durch Zumischen von reaktiven Verdünnern und/oder höherfunktionellen Komponenten (Vernetzer) in ein System von beidseitig endständig funktionalisierten Makromonomeren.
- 2) In Analogie zur Vulkanisation von Kautschuk kann man von Oligomeren eines elastomeren Polymeren ausgehen, die radikalisch polymerisierbare Gruppen an ihren Hauptketten tragen. Diese Gruppen können dann durch Copolymerisation mit geeigneten Monomeren vernetzt werden. Hier muß auf eine nicht zu hohe Viskosität des Gemisches geachtet werden, da das Harz eine Mindestfließfähigkeit benötigt, um während der Herstellung des Bauteils auch schon erzeugte Konturen wieder vollständig benetzen zu können.
- 3) Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Monomere einzusetzen, die bei der Polymerisation elastomere Produkte mit genügend niedrigen Glastemperaturen liefern. Prinzipielle Voraussetzung für die Eignung entsprechender Monomere als Stereolithographieharz ist, daß sie lichtinduziert polymerisierbar sind und in flüssigem Aggregatzustand vorliegen.

### 2 Rapid Prototyping

Die klassische Herstellung von Prototypen erfolgte mit den althergebrachten Modellbau- und spanabhebenden Techniken. Je nach Komplexität des zu bauenden Prototyps erforderte der Bauprozess Zeiten von einigen Tagen über einige Wochen bis hin zu mehreren Monaten. Alle diese als subtraktive Methoden bezeichneten Verfahren, bei denen das Bauteil durch Materialabtrag aus einem Rohling herausgearbeitet wird, sind recht zeitintensiv und hinsichtlich der Komplexität - besonders was Hinterschneidungen betrifft - limitiert. Den Übergang zum *Rapid Prototyping* bilden die CNC-Frästechniken. Durch die Übernahme der Steuerung der Fräsmaschinen durch einen Computer kann schon ein ansehnlicher Zeitvorteil erreicht werden. Die systembedingten Nachteile bei der Bauteilgeometrie lassen sich damit jedoch auch nicht beseitigen. Dies ist nur mit einer additiven Methode, die mit Materialauftrag das Modell von Grund auf erstellt, möglich. Daher ist allen *Rapid Prototyping* Techniken auch der additive Charakter gemeinsam. Ferner ergibt sich im Vergleich zu den spanabhebenden Verfahren natürlich auch dadurch ein Zeitvorteil, daß nur an den Stellen Material aufgetragen werden muß, wo es auch benötigt wird.

Abgesehen von einigen weniger verbreiteten Methoden werden im wesentlichen fünf verschiedene Verfahren für das *Rapid Prototyping* genutzt. Den größten Verbreitungsgrad besitzt die Stereolithographie (STL oder SL), auf die weiter unten noch genauer eingegangen wird. Bei allen Verfahren gleich ist die Art der Datenaufbereitung und der Steuerung des Bauprozesses. Die Modelldaten werden jeweils in horizontale Schichtdaten umgewandelt, nach denen dann das Modell lagenweise gebaut wird.

Eine der Stereolithographie sehr verwandte, aber weit weniger verbreitete Technik ist das *Solid Ground Curing* (SGC)<sup>1,28</sup>. Genau wie bei der Stereolithographie wird hierbei ein flüssiges Photopolymerisationsharz durch UV-Strahlung polymerisiert. Als Strahlungsquelle dient aber kein Laser, sondern eine UV-Lampe. Dabei werden jeweils



ganze Schichten durch eine Maske belichtet und nicht wie beim Laser punktweise aufgebaut.

Ein weiteres Verfahren, das recht häufig angewendet wird, ist das *Selective Laser Sintering* (SLS)<sup>1,28)</sup>. Ähnlich wie bei der Stereolithographie erfolgt der Aufbau der einzelnen Modellschichten hier ebenfalls mit einem Laser. Das Ausgangsmaterial ist jedoch nicht flüssig, sondern ein Pulver. Diese Pulver werden mittels des Lasers gesintert. Demzufolge kommen auch CO<sub>2</sub>-Laser zum Einsatz und keine UV-Laser, da diese die benötigte Energie nicht liefern können. Der Bauraum wird auf eine Temperatur kurz unterhalb des Schmelzpunktes der Pulvermaterialien vorgeheizt, so daß der Laser nur noch die restliche Energie bereitstellen muß, die benötigt wird, um das Pulver zu sintern. An Materialien für die Pulver stehen neben thermoplastischen Kunststoffen auch Metalle und spezielle Sandgußmaterialien zur Verfügung.

Beim *Layer Oriented Manufacturing* (LOM)<sup>1,28)</sup> werden die einzelnen Schichten aus selbstklebenden Papier- oder Polyesterfolien aufgebaut. Jede Lage besteht aus einer Folie, die auf die darunter liegende geklebt wird. Danach werden die Modellkonturen mittels eines CO<sub>2</sub>-Lasers aus der Folie ausgeschnitten und die nicht benötigten Flächen in kleine Karos zerteilt, um sie nach Bauende leichter entfernen zu können. Streng genommen handelt es sich dabei also um einen kombinierten additiven und subtraktiven Prozeß. Es gibt auch Varianten dieses Verfahrens, die mit einem Plotter mit einer beheizten Spitze anstelle des Lasers arbeiten.

Die letzte Methode, die hier erwähnt werden soll, ist das *Fused Deposition Modeling* (FDM)<sup>1,28)</sup>. Bei diesem Verfahren kommen thermoplastische Kunststoffe zum Einsatz. Ein Plotter mit einem beheizten Düsenkopf wird mit dem drahtförmigen Ausgangsmaterial beschickt. Hierin wird der Kunststoff aufgeschmolzen und auf die Bauplatzform extrudiert.

Da das Ziel der vorliegenden Arbeit die Entwicklung eines Harzes für die Stereolithographie ist, soll dieses Verfahren zunächst etwas ausführlicher vorgestellt werden.

Die Stereolithographie gehört zwar zu den ältesten *Rapid Prototyping* Techniken, ist aber dennoch erst seit relativ kurzer Zeit auf dem Markt verfügbar. Die ersten Veröffentlichungen über einen schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Objekten durch lichtinduzierte Polymerisation stammen schon aus dem Jahr 1956 von O. J. Munz<sup>29)</sup>, das erste Patent auf eine Stereolithographieapparatur im heutigen Sinne erhielt Chuck W. Hull<sup>30)</sup> von der Firma 3D Systems Inc. aber erst im Jahre 1986. Seither hat diese Technik einen stetigen Aufschwung erfahren und sich in vielen Ländern mit Wachstumsraten weit über dem Durchschnitt der *Rapid Prototyping* Branche entwickelt<sup>2, 8, 11, 16)</sup>.

Das Verfahren der Modellherstellung läßt sich bei der Stereolithographie grob in zwei Arbeitsschritte gliedern, die in Abb. 3 schematisch dargestellt sind.

Zunächst wird ein Volumenmodell durch ein CAD-Programm erstellt. Hierbei wird entweder ein 3D-Modell direkt aufgebaut oder aus 2D-Daten generiert. Vervollständigt werden die CAD-Daten durch die sogenannten Supportkonstruktionen. Supportkonstruktionen sind Träger und Stützen, die dem Bauteil während der Bauphase Halt geben sollen und nach dem Bau wieder entfernt werden. Diese Stützen sind nötig, um ein Verziehen der Form oder ein Wegschwimmen von Überhängen beim Wischvorgang auf der Flüssigkeitsoberfläche zu verhindern. Zum Abschluß werden die Daten in ein Format umgerechnet, das die Stereolithographieanlage verarbeiten kann.

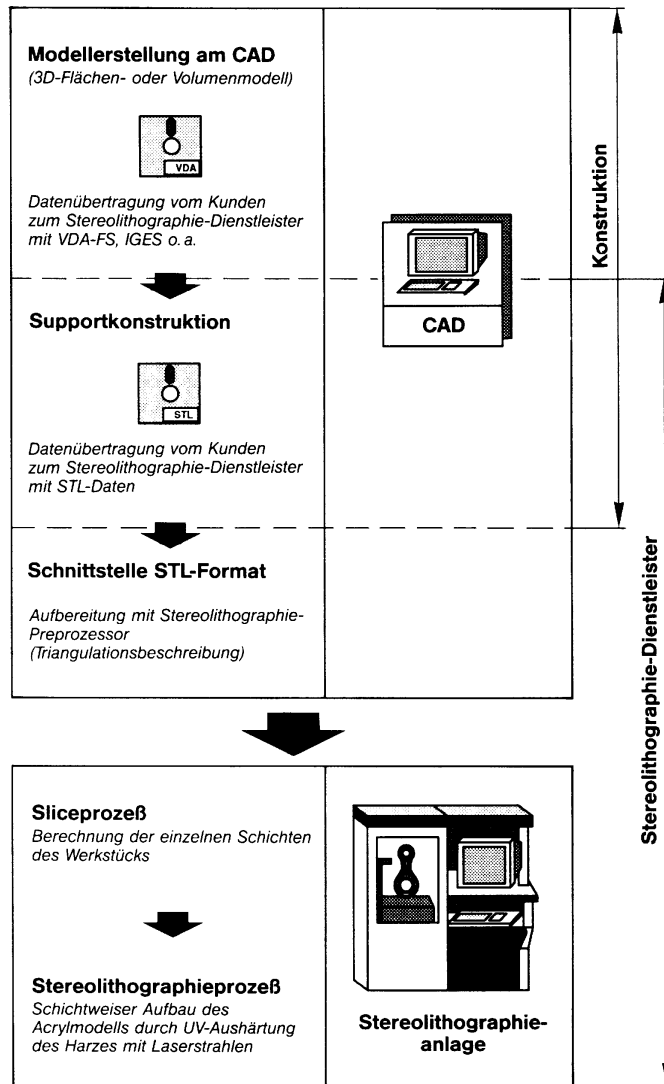


Abb. 3. Schematische Darstellung des Verfahrensablaufs vom CAD-Modell bis zum realen 3D-Modell mit Hilfe der Stereolithographie<sup>16)</sup>.

Im zweiten Schritt werden die CAD-Daten durch einen Slicerechner in horizontale Schichten aufgeteilt. Die Daten der einzelnen Schichten werden dann zur Steuerung des Lasers im eigentlichen Bauprozess benutzt.

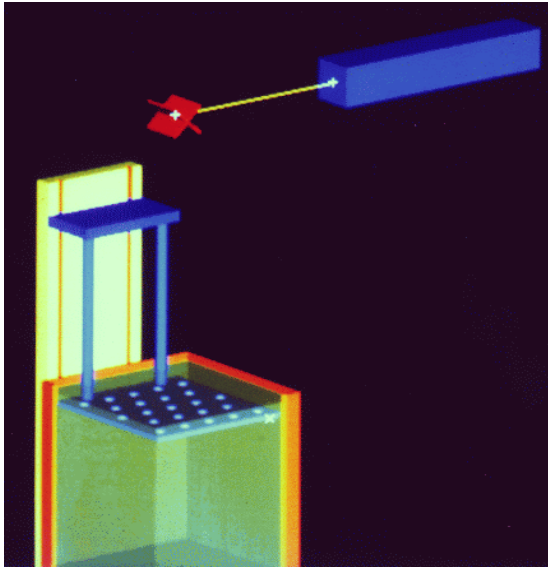


Abb. 4. Hauptkomponenten einer Stereolithographieanlage.

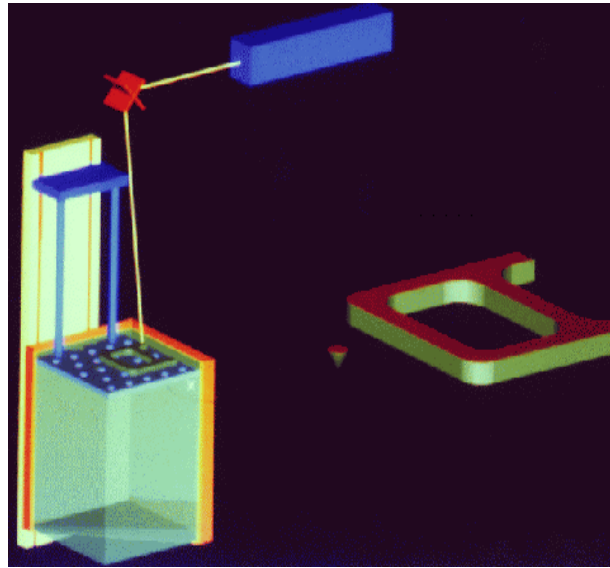


Abb. 5. Der Laser schreibt computergesteuert die berechneten Schichten.

Das Bauprinzip einer Stereolithographieanlage ist recht einfach. Sie besteht aus einer Wanne, die mit einer photopolymerisierbaren (Makro-)Monomermischung gefüllt ist, und einem Laser, der mit Hilfe von computergesteuerten Umlenkspiegeln die Oberfläche des Monomerbades bestrahlen kann. Über einen Spindelaufzug taucht eine Bauplattform in Form einer Lochplatte in das Monomerbad ein. Zu Beginn des Bauvorgangs befindet sich die Plattform etwa 0,1 mm unter der Badoberfläche, was der Schichtdicke der zu schreibenden Lagen entspricht (Abb. 4). Der Computer steuert nun über den Umlenkspiegel den Laserstrahl entsprechend den Schichtdaten über die Monomerbadoberfläche und löst so eine lichtinduzierte Polymerisation aus (Abb. 5). Die Energie des Lasers ist so bemessen, daß nur an der Oberfläche polymerisiert wird, da es sonst unmöglich wäre, maßgenaue überstehende Konturen zu erzeugen. Wenn die erste Lage geschrieben ist, fährt der Aufzug mit der Plattform und dem sich darauf befindlichen Polymerisat unter die Flüssigkeitsoberfläche, um die schon geschriebenen Konturen vollständig mit neuer Monomermischung zu benetzen (Abb. 6). Anschließend wird der Aufzug in der neuen Lagenhöhe positioniert, und ein Wischer fährt über die Flüssigkeitsoberfläche, um einen gleichmäßigen Flüssigkeitsstand über dem gesamten

Bauteil zu erreichen. Dieser Vorgang des neuen Positionierens und Wischens ist der zeitaufwendigste Schritt beim Erstellen einer Lage, das eigentliche Polymerisieren dauert meist nur einen Bruchteil der erforderlichen Gesamtzeit.

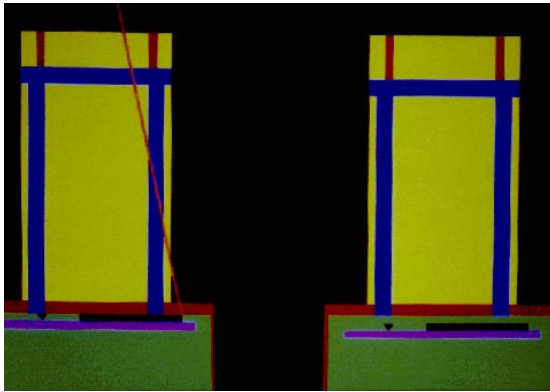


Abb. 6. Wenn eine Lage geschrieben ist, fährt der Aufzug unter die Flüssigkeitsoberfläche.

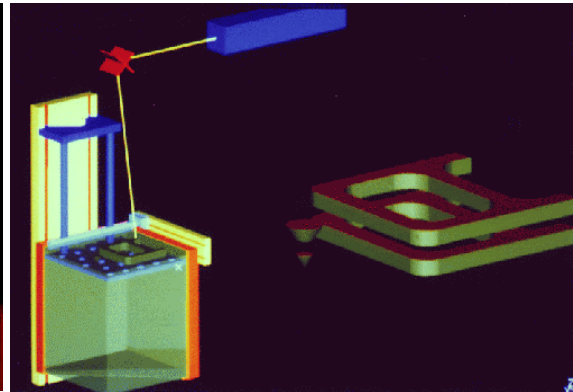


Abb. 7. Ist der Aufzug wieder positioniert, wird die nächste Lage geschrieben.

Ist das Monomerbad nach einer kurzen Wartezeit dann zur Ruhe gekommen, wird die nächste Lage geschrieben (Abb. 7). Dieser Vorgang wiederholt sich solange, bis das komplette Teil gebaut ist. Nach Abschluß der Bauphase wird das Werkstück in eine Ablaufposition über der Harzoberfläche gebracht (Abb. 8). Wenn das überschüssige Harz abgelaufen ist, wird das Bauteil gesäubert, die Supports werden entfernt, und es wird in einem UV-Ofen nachvernetzt. Diese Nachvernetzung ist nötig, da in der Stereolithographieanlage das polymerisierende System nur zu etwa 96-98 % ausgehärtet wird. Auf diese Weise kann, wie schon gesagt, das Verziehen der Bauteile verringert werden, da sich die Gesamtform gegenseitig stabilisiert, während sich durch den starken Schrumpfung der neuen Schicht bei der Polymerisation bei vollständiger Aushärtung untere Schichten verziehen können.

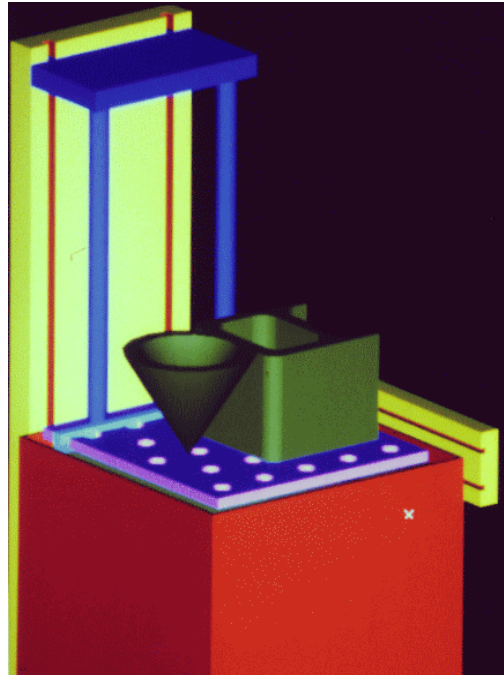


Abb. 8. Wenn das gesamte Teil fertig ist, fährt der Aufzug in eine Ablaufposition über der Oberfläche des Monomerbades.

### 3 Photoinitierte Polymerisation

Elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen ca. 100 und 750 nm wird als Licht bezeichnet. Man unterscheidet dabei die Bereiche der ultravioletten Strahlung (etwa 100-400 nm) und des sichtbaren Lichtes (etwa 400-750 nm); daran schließt sich der Bereich der Infrarotstrahlung an. Da Licht eine Erscheinungsform von Energie darstellt, wird es schon seit langer Zeit für chemische Umsetzungen verwendet. Nièpce führte 1815 erste Untersuchungen zur Vernetzung von C-C-Doppelbindungen durch Bestrahlen mit Licht durch<sup>31)</sup>, die in der Folge zur Entwicklung der fotografischen Platte führten. 1845 veröffentlichten Blyth und Hoffmann<sup>32)</sup> ihre Beobachtungen zur Polymerisation von Styrol durch Sonnenlicht. Heutzutage findet insbesondere die durch UV-Licht ausgelöste Polymerisation weite Anwendung<sup>33-35)</sup> und ist aus dem Farben- und Lackbereich nicht mehr wegzudenken, beispielsweise für schnelltrocknende Lacke und Druckfarben. In der Technik wird in diesem Zusammenhang auch häufig von Photopolymerisation gesprochen. Diese Bezeichnung ist jedoch nicht ganz korrekt, da es sich bei einer Photopolymerisation streng genommen um eine Polymerisation handelt, bei der jeder Kettenwachstumsschritt durch Monomeranlagerung an die Kette nur nach Photonenabsorption erfolgt.

Im Gegensatz dazu versteht man unter photoinitierten Polymerisationen<sup>36)</sup> Kettenreaktionen, die durch einen photochemischen Vorgang eingeleitet werden und in deren Verlauf ein flüssiges oder gasförmiges Monomeres in ein festes Polymeres überführt wird. Ein einzelnes absorbiertes Photon reicht dabei aus, die Polymerisation zu starten. Für das folgende Kettenwachstum werden keine weiteren Absorptionen benötigt.

Durch Lichtabsorption (UV, sichtbar, IR) wird ein Ausgangsmolekül in einen angeregten Zustand versetzt. Damit einher geht eine Änderung des Energiezustandes, des Aufenthaltsbereiches der Elektronen und der Struktur. Die Anregung eines Moleküls aus dem Grundzustand erfolgt meist durch den Übergang von Elektronen aus einem doppelt besetzten Orbital in unbesetzte Orbitale höherer Energie. Daher ist der

angeregte Zustand mit seinen zwei einfach besetzten Orbitalen auch erheblich reaktiver als der Grundzustand. Da der angeregte Zustand nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht, sind solche Zustände nur sehr kurzlebig. Das angeregte Molekül unterliegt neben möglichen photophysikalischen Vorgängen (Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Intersystem Crossing etc.) auch photochemischen Vorgängen (Bindungsspaltung, Elektronentransfer, Wasserstoffabstraktion, Isomerisierungen etc.), die zur Bildung einer die Polymerisation initiiierenden Spezies (Radikal, Ion) führen.

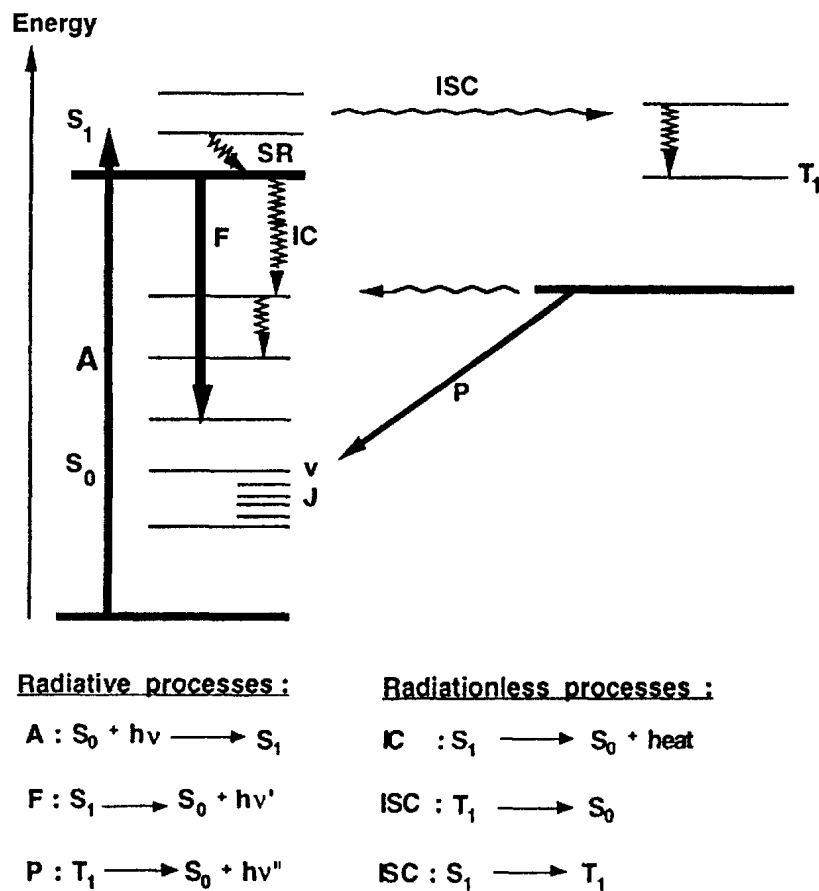


Abb. 9. Jablonski-Diagramm<sup>36)</sup>.

Die möglichen photophysikalischen Vorgänge können am Jablonski-Diagramm (siehe Abb. 9) abgelesen werden. Nach der Anregung (A) des Moleküls erfolgen sowohl strahlungslose als auch mit Emission verbundene Desaktivierungsvorgänge. Die mit Emission verknüpften Vorgänge sind die Fluoreszenz (F) und die Phosphoreszenz (P). Bei der Fluoreszenz handelt es sich um einen Übergang gleicher Multiplizität in den



Grundzustand ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), während die Phosphoreszenz der Übergang unterschiedlicher Multiplizität in den Grundzustand ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) ist.

Die strahlungslosen Vorgänge sind die Schwingungsrelaxation (SR), Internal Conversion (IC) und Intersystem Crossing (ISC). Die Schwingungsrelaxation ist der Übergang zwischen Schwingungsniveaus gleicher Spinmultiplizität ( $S_1 \rightarrow S_1$ ). Mit Internal Conversion wird der Übergang zwischen Elektronenanregungszuständen gleicher Multiplizität ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) bezeichnet. Der Übergang zwischen Anregungszuständen verschiedener Multiplizität ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) wird schließlich als Intersystem Crossing beschrieben.

Da die Monomeren in der Regel keine Molekülteile besitzen, die direkt eine polymerisationsauslösende Spezies bilden können, gibt man ihnen zur Polymerisation entsprechende, als Photoinitiatoren bezeichnete niedermolekulare organische Substanzen bei, die mit hinreichend hoher Quantenausbeute in der Lage sind, durch die Aufnahme von Strahlungsenergie und die oben beschriebenen Folgereaktionen eine polymerisationsauslösende Spezies zu generieren. Die Quantenausbeute  $\Phi_m$ , die als Anzahl der polymerisierten Monomereinheiten pro absorbiertem Photon definiert ist, kann bei typischen Polymerisationen bis zu einigen Tausend betragen.

An kommerzielle Photoinitiatoren werden verschiedene Anforderungen gestellt:

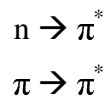
- Einfache Synthese (niedriger Preis)
- Schwacher Geruch und geringe Toxizität
- Gute Lagerstabilität und leichte Verarbeitbarkeit
- Hohe Lichtabsorption
- Hohe Ausbeute an initiiierenden Spezies
- Große Reaktivität der initiiierenden Spezies

Die meisten dieser Anforderungen liegen in der Verantwortung der Hersteller der Photoinitiatoren, aber die hohe Lichtabsorption und die große Reaktivität müssen auch bei der Auswahl des für ein Polymerisationssystem geeigneten Photoinitiators

berücksichtigt werden. So muß darauf geachtet werden, daß das Absorptionsspektrum des Photoinitiators mit dem Emissionsspektrum der Lichtquelle möglichst gut übereinstimmt. Ferner muß die Reaktivität des Photoinitiators auf die eingesetzten Monomeren abgestimmt sein.

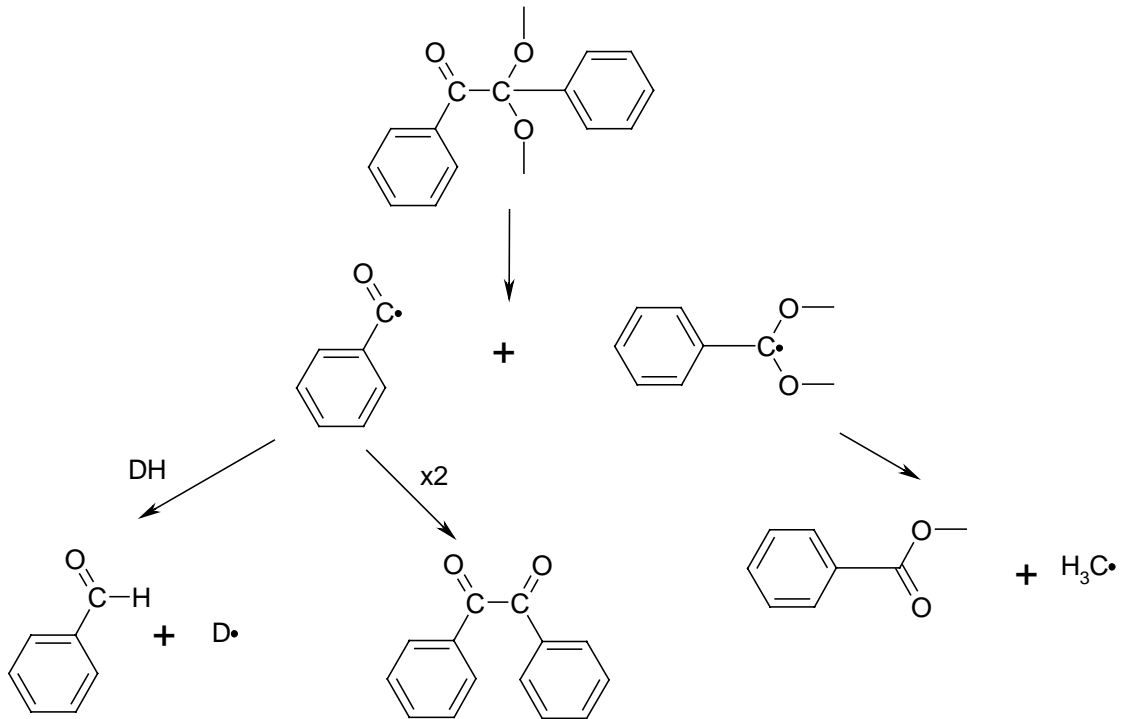
Da es sich bei den in der vorliegenden Arbeit eingesetzten reaktiven Gruppen der Monomeren ausnahmslos um radikalisch zu polymerisierende (Meth-)Acrylatfunktionen handelt, die mit einem HeCd-Laser polymerisiert werden sollen, fiel die erste Wahl auf 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA) als Initiator. Dessen Absorptionsmaximum (siehe Abschnitt 6.1.3) liegt sehr nahe bei der Wellenlänge von 325 nm des Lasers. DMPA gehört in die Gruppe der Photoinitiatoren auf Basis des Benzoyl-Chromophors, das für UV-strahlungsempfindliche Initiatoren wegen seiner guten Absorption und Reaktivität in diesem Wellenlängenbereich am gebräuchlichsten ist.

Für die Carbonylgruppe des DMPA gibt es zwei mögliche elektronische Übergänge



und zwei Triplet-Zustände  $n\pi^*$  und  $\pi\pi^*$ , wobei die  $n \rightarrow \pi^*$  Übergänge symmetrieverboten sind, weshalb der molare Extinktionskoeffizient des  $n\pi^*$  Übergangs erheblich niedriger ist als der des  $\pi\pi^*$  Überganges.

Ausgehend von den angeregten Zuständen ergeben sich für die Bildung von Radikalen im wesentlichen zwei Wege<sup>37)</sup>: Die Bindungsspaltung, die meist in  $\alpha$ -Stellung auftritt und dann auch als *Norrish Typ I* bezeichnet wird, und (sofern geeignete Donoren vorhanden sind und vom  $n\pi^*$  Zustand ausgegangen wird) die intermolekulare Wasserstoffabstraktion.



Schema 1. Reaktionen beim Zerfall von 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon. DH bezeichnet ein Wasserstoffdonormolekül.

Schema 1 zeigt die *Norrish Typ I* Spaltungsreaktion von DMPA und einige der möglichen Folgereaktionen. Das Radikal, das für den Start der Polymerisationen verantwortlich ist, ist das Benzoylradikal. Daneben kann auch in geringerem Umfang das Methylradikal, das aus dem  $\alpha,\alpha$ -Dimethoxybenzylradikal abgespalten werden kann, zur Polymerisation beitragen. Umstritten ist in der Literatur<sup>37-46)</sup> die Häufigkeit dieser Folgereaktion zur Bildung von Methylradikalen.

## 4 Untersuchte Harze

Ausgangspunkt zur Herstellung von Harzen für elastomere Produkte waren Vorarbeiten von M. Heger<sup>26)</sup>. Wie schon in der Einleitung erläutert, wurde dazu ein Einkomponentenharz aus einem endständig funktionalisierten Polydimethylsiloxan synthetisiert. Allerdings polymerisierte dieses Harz für die Anwendung zur Stereolithographie zu langsam. Daher wurden mehrere Lösungswege für die Beschleunigung der Polymerisation des Siloxanharzes bzw. für neue Harzkonzepte entworfen. Diese Ansätze sollen hier näher erläutert werden.

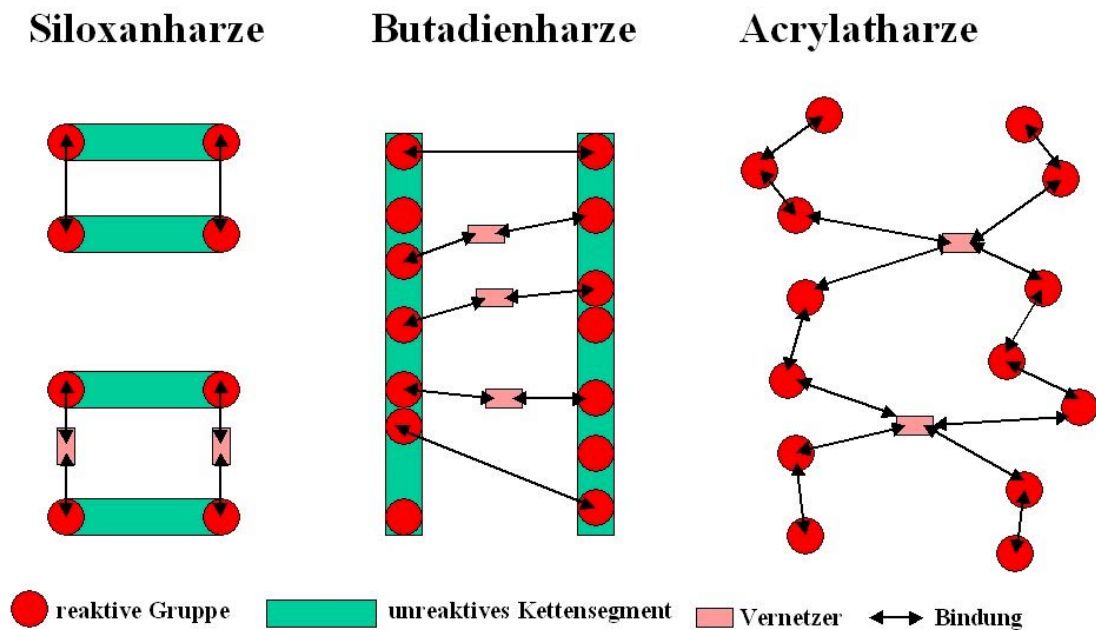


Abb. 10. Schematische Darstellung der untersuchten Harzklassen.

Abb. 10 zeigt schematisch die drei Möglichkeiten, die untersucht wurden:

- (1) Die makromolekulare Struktur der Siloxanharze mit polymerisierbaren Endgruppen bewirkt im Vergleich zu einem Harz aus monomeren Bestandteilen eine Verringerung der Geschwindigkeit der Diffusion der reaktiven Spezies sowie der Konzentration derselben. Diese Nachteile lassen sich durch Erniedrigen der

Viskosität durch reaktive Verdünner sowie die Zugabe von Vernetzern beheben. Die reaktiven Verdünner haben dabei eine doppelte Funktion: Neben der Erniedrigung der Viskosität bewirken sie gleichzeitig auch eine Erhöhung der Zahl der reaktiven Gruppen pro Harzvolumen. Die Verknüpfung der Oligomerketten kann sowohl direkt als auch über die zugesetzten Verdünner und Vernetzer erfolgen (siehe Schema in Abb. 10 links).

Die Schwierigkeit bei der Auswahl der Verdünner und Vernetzer liegt darin, daß sich die Komponenten zu einem homogenen Harz mischen lassen müssen. Eine Entmischung muß aber nicht nur bei den Ausgangskomponenten vermieden werden, sondern ist auch bei den entstehenden Polymeren in Grenzen zu halten, um die mechanischen Eigenschaften nicht nachteilig zu beeinflussen. Unter diesen Gesichtspunkten fiel aufgrund der chemischen Ähnlichkeit die Wahl auf kürzerkettige Siloxanmakromonomere, verschiedene Acrylate und Methacrylate ähnlicher Polarität und eine oberflächenmodifizierte Kieselerde.

- (2) Die zweite untersuchte Möglichkeit umfaßt Harze, die für eine Vernetzungsreaktion analog der Vulkanisation von Kautschuk mit Schwefel geeignet sind. Es sind also Harze, bei denen die Hauptketten der oligomeren Bestandteile über reaktive Stellen, die über die gesamte Kette verteilt sind, durch monomere Einheiten vernetzt werden. Grundsätzlich können die Oligomerketten auch direkt miteinander verknüpft werden (siehe Abb. 10 Mitte). Günstig als Harzgrundlage sollten Oligomere von Monomeren sein, die elastomere Polymere liefern. Diese Oligomeren müssen zusätzlich noch in der Hauptkette oder als Seitengruppen polymerisierbare Strukturen enthalten, damit sie über diese reaktiven Stellen vernetzt werden können. Ein geeignetes Oligomeres könnte ein Oligobutadien sein, das einen so niedrigen Polymerisationsgrad aufweist, daß es noch flüssig ist. Die relativ hohe Viskosität dieser Oligomeren kann man durch reaktive Verdünner und Vernetzer herabsetzen.
- (3) Die dritte untersuchte Harzklasse geht von Monomeren als Harzkomponenten aus. Das Harz besteht dann aus "frei beweglichen" reaktiven Gruppen. Dadurch kann

eine niedrige Viskosität mit guter Diffusion und hoher Konzentration an reaktiven Gruppen erreicht werden. Probleme bei der Auswahl bereitet neben der Mischbarkeit der Komponenten vor allem die Tatsache, daß viele elastomere Polymere wie z. B. Polybutadien aus gasförmigen Monomeren entstehen. Da es aber unabdingbar ist, daß ein Stereolithographieharz flüssig ist, fallen derartige Monomere aus dem Kreis der möglichen Komponenten heraus. Dagegen bieten sich die auch als reaktive Verdünner eingesetzten Monomeren Hydroxypropylacrylat (HPA), Hydroxyethylacrylat (HEA) u. ä. an. Aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) ihrer Homopolymeren (z. B. für HEA<sup>45</sup>):  $T_g = -15\text{ °C}$ ) und der damit verbundenen elastischen Eigenschaften sowie der hohen Reaktivität bei der Polymerisation erfüllen sie alle benötigten Anforderungen.

Zur Beurteilung des Polymerisationsverhaltens wurden jeweils 1-2 g der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Harze in Mikroreagenzgläsern bei Raumtemperatur mittels einer UV-Lampe aus einem Abstand von 20 cm bestrahlt (siehe Abschnitt 6.3). Die Bestrahlungsdauer betrug in der Regel 1 h und wurde bei Bedarf auf bis zu 6 h verlängert, falls noch flüssige oder gelartige Rückstände vorhanden waren. Anschließend wurden die Polymeren durch Zerschlagen der Reagenzgläser freigelegt, wodurch zylindrische Probekörper für die mechanischen Untersuchungen erhalten wurden. Eine erste Einschätzung der Polymerisationsgeschwindigkeit wurde durch Messen der Zeit bis zur Bildung von festen Polymeren bei der UV-Lampen-Bestrahlung sowie beim Bestrahlen mit einer Zahnarzt-Lampe gewonnen.

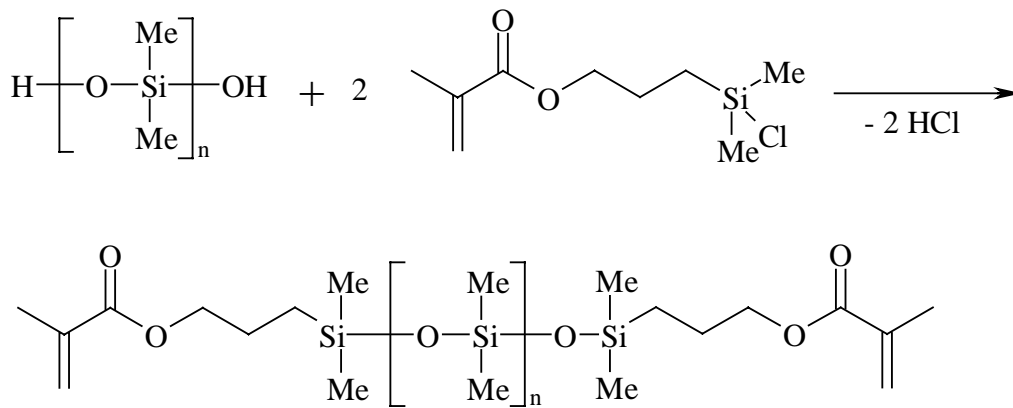
### 4.1 Siloxanharze

Harze, die auf Siloxanen basieren, vereinen mehrere Vorteile in sich. So bilden sich bei der Vernetzung entsprechend substituierter Siloxane elastomere Netzwerke. Die Produkte sind zudem optisch klar und in vielen Fällen sogar biokompatibel.

Wie sich bei den Vorarbeiten von M. Heger<sup>26)</sup> zeigte, photopolymerisiert ein Einkomponentenharz aus endständig funktionalisierten oligomeren Siloxanen zu langsam für die Verwendung in einer Stereolithographieanlage. Durch Erhöhen der Zahl der reaktiven Gruppen pro Harzvolumen und Erniedrigen der Viskosität kann man die Reaktionsfähigkeit des Harzes aber steigern. Dies erreicht man, wie schon berichtet, durch die Zugabe von reaktiven Verdünnern sowie Vernetzern zur Harzmischung. Daher wurden verschiedene Mischungen mit kompatiblen Verdünnern und Vernetzern untersucht. Zum Einsatz kamen zunächst ein funktionalisierter Füllstoff, dann kürzerkettigere Siloxane und schließlich kurz- und längerkettigere Acrylate und Methacrylate in Verbindung mit verschiedenen großen Vernetzern.

#### 4.1.1 Herstellung von $\alpha,\omega$ -(Methacryloxypropyldimethylsilyl)-Polydimethylsiloxan (PDMS-MAPr)

Methacryloxypropyldimethylchlorsilan ist ein kommerziell verfügbarer Synthesebaustein, der sich durch seine ausgezeichnete Reaktivität für die Umsetzung mit  $\alpha,\omega$ -Hydroxysiloxanen (PDMS-OH) anbietet. Die Triebkraft der Reaktion von  $\alpha,\omega$ -Hydroxysiloxanen mit Chlorsilanen beruht auf der leichten Hydrolysierbarkeit der Chlorsilanbindung. Bei der Umsetzung mit der Hydroxygruppe der Siloxane wird sehr rasch HCl abgespalten. Da es sich dabei um ein gasförmiges Produkt handelt, ist es leicht, das Reaktionsgleichgewicht durch Anlegen eines Unterdruckes auf die Produktseite zu verschieben. Schema 2 beschreibt die Bildung von PDMS-MAPr.



Schema 2. Umsetzung von PDMS-OH mit Methacryloxypropyldimethylchlorsilan zu PDMS-MAPr.

Hergestellt wurden mehrere methacryloxypropylterminierte Siloxane mit verschiedenen Kettenlängen. Die Reaktion erfolgte ohne Lösungsmittel, da die Siloxane, die eingesetzt wurden, genügend niedrigviskos sind, um sie mit einem Magnetrührer mischen zu können. Die Reaktion wurde bei 45 °C durchgeführt. Diese erhöhte Temperatur erleichtert die Abspaltung von HCl und macht die Siloxane etwas dünnflüssiger; sie ist aber noch niedrig genug, um Äquilibrierungsreaktionen, die durch die freigesetzte Säure ausgelöst werden können, nicht zu sehr zu beschleunigen. Zur Minimierung der Äquilibrierungsreaktionen ist es sehr wichtig, das HCl möglichst schnell aus der Reaktionsmischung zu entfernen. Je besser das Vakuum ist und je schneller die Siloxane gerührt werden, desto weniger verschiebt sich das Maximum der Molekulargewichtsverteilungskurve zu höheren Molekulargewichten. Durch das Zurückdrängen der Äquilibrierungsreaktionen kann auch die Anzahl der einfach substituierten Ketten reduziert werden, da bei jedem Start einer Äquilibrierungsreaktion ein unsubstituiertes Kettenende entsteht.

Die Siloxane mit Methacryloxypropylendgruppen wurden als wasserklare Flüssigkeiten erhalten und ließen sich mit einer UV-Lampe (siehe Abschnitt 6.3) zu optisch klaren Produkten vernetzen. Dies ist gerade für die lichtinduzierte Polymerisation von Vorteil,



da die Monomermischung und das gebildete Netzwerk nicht schon durch Eigenabsorption die Energie des eingestrahlt Lichtes reduzieren.

Die im folgenden verwendeten Bezeichnungen setzen sich aus dem Kürzel PDMS-MAPr und der Angabe der Tausenderstellen des Molekulargewichtes des zugrunde liegenden Siloxans zusammen. Somit steht PDMS-MAPr(32) für ein Siloxanharz, das aus einem Silanol mit einem Molekulargewicht von  $32.700 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  hergestellt wurde. Die Molekulargewichte der eingesetzten Siloxane sind in Tab. 44 auf S. 91 zusammengefaßt.

### 4.1.2 PDMS-MAPr / aktiSil<sup>®</sup> MAM

Von der Fa. Hoffmann Mineral wird eine mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan gecoatete Kieselerde mit einer Korngrößenverteilung von  $d_{50} \leq 4 \mu\text{m}$  und  $d_{97} \leq 20 \mu\text{m}$  angeboten (aktiSil<sup>®</sup> MAM). Durch den Einsatz dieses Produktes wird nicht nur eine chemische Ähnlichkeit des Füllstoffes (Quarz) sondern auch der reaktiven Gruppen auf der Oberfläche mit dem Siloxanharz erreicht. Dieser Füllstoff findet bei radikalisch polymerisierenden Monomeren Verwendung und bewirkt einen verstärkenden Effekt bei elastomeren Produkten. Diese Verstärkung ist durch das reaktive Anbinden des Füllstoffes an das Polymere besonders ausgeprägt und dauerhaft. Neben der Erhöhung der Zahl der reaktiven Gruppen pro Harzvolumen ist dies ein willkommener Nebeneffekt, der zur Wahl dieses Füllstoffes als Harzkomponente führte.

Als Photoinitiator fand 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon (siehe Tab. 45 auf S. 92) Verwendung, das unter dem Handelsnamen Irgacure<sup>®</sup> 651 erhältlich ist. Ein entscheidender Vorteil dieses Initiators ist die hohe Photonenausbeute. Dem steht der kleine Nachteil gegenüber, daß es sich um einen Feststoff handelt, der schwieriger in Lösung zu bringen ist als ein flüssiger Initiator. Ferner muß bei der Dosierung darauf geachtet werden, daß die Konzentration auf die Photonenkonzentration abgestimmt ist, da beim Zerfall des Initiators auch Radikale entstehen, die nicht zum Kettenwachstum

beitragen, sondern zu Abbruchreaktionen führen. Zerfällt der Initiator mit zu hoher Geschwindigkeit, so nehmen die Abbruchreaktionen überhand.

Tab. 1. Zusammensetzungen der Mischungen aus PDMS-MAPr (32) und aktiSil<sup>®</sup> MAM; Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil PDMS-MAPr (32) [Gew.-%]	Anteil aktiSil <sup>®</sup> MAM [Gew.-%]	Eigenschaften
A	95	5	Mischungen zunehmend viskoser,
B	90	10	Polymerisationsprodukt beige,
C	80	20	zeigt zunehmend
D	70	30	Inhomogenitäten, wird weniger
E	60	40	elastisch

Bei höheren aktiSil-Gehalten wurde das Harz stärker viskos und härtete nicht mehr homogen aus. Durch die starke Partikelstreuung am Füllstoff reichte die Eindringtiefe der UV-Strahlung nicht mehr, um das Harz auch in einer dickeren Schicht noch durchzuhärten. Um ein Maß für die Geschwindigkeit der lichtinduzierten Polymerisation zu erhalten, wurden DSC-Messungen durchgeführt (siehe Kapitel 5). Dabei wurde die Reaktionswärme während der lichtinduzierten Polymerisation aufgezeichnet und das Zeitintervall bis zum Erreichen des Maximums des Reaktionspeaks als Vergleichswert herangezogen. Als Referenzwerte dienten die entsprechenden Zeitintervalle kommerzieller Stereolithographieharze, die etwa bei 1 min liegen. Ziel der Änderung der Harzmischungen war somit das Erreichen von Polymerisationspeaks im Bereich von etwa einer Minute.

Das Zumischen von aktiSil<sup>®</sup> MAM zu dem Siloxanharz bewirkte keine eindeutige Peakverschiebung bei den DSC-Messungen. Es findet also keine signifikante Beschleunigung der Vernetzungsreaktion statt, was sich dadurch erklären läßt, daß der Gewinn an Reaktivität, der durch das Einbringen von zusätzlichen reaktiven Gruppen erreicht

wird, durch eine wegen der Partikelstreuung geringere Strahlungsintensität und die aufgrund des Feststoffes gestiegene Viskosität der Mischung kompensiert wird.

#### 4.1.3 PDMS-MAPr(32) / PDMS-MAPr(2)

Da die Experimente mit dem reaktiven Füllstoff keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten, wurde versucht, die Polymerisation des Harzes mit reaktiven Verdünnern zu beschleunigen. Um Probleme mit der Mischbarkeit zu vermeiden, fiel die Wahl auf ein analoges PDMS-MAPr mit niedrigerem Polymerisationsgrad. Damit könnte sich ein chemisch homogenes Netzwerk bilden, das sich nur in den Netzknotenabständen unterscheidet.

Tab. 2. Zusammensetzungen der Mischungen aus PDMS-MAPr (32) und PDMS-MAPr (2); Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil PDMS-MAPr (32) [Gew.-%]	Anteil PDMS-MAPr (2) [Gew.-%]	Eigenschaften
86	80	20	Klare elastische Probekörper nach der Polymerisation
87	90	10	

Mit diesen Harzen konnten zwar elastische Probekörper (siehe Abschnitt 6.3) mit guter mechanischer Stabilität erhalten werden, aber die beschleunigende Wirkung des kurzketigen Siloxans ist nicht sehr groß. Es werden zwar im DSC Peakmaxima von einer Minute und weniger erhalten, aber die Peaks sind immer noch sehr breit. So erstreckt sich beispielsweise bei Harz 86 der Reaktionspeak auf einen Zeitraum von bis zu etwas über fünf Minuten. Damit wird in der kurzen Bestrahlungszeit mit dem Laser einer Stereolithographieanlage kein genügend hoher Umsatz erreicht.

4.1.4 PDMS-MAPr(32) / PDMS-VM

Da das als Vergleichssubstanz bei den Stereolithographieversuchen von M. Heger<sup>26)</sup> eingesetzte  $\alpha,\omega$ -(Trimethylsilyl)-poly[(dimethylsiloxan)<sub>92,5</sub>-*co*-(methylvinylsiloxan)<sub>7,5</sub>] (PDMS-VM) mit dem Laser polymerisierbar war, wurde es als Beschleuniger der Harzmischung verwendet. Ebenso wie bei der Mischung im vorigen Abschnitt unterscheidet sich die zugesetzte Komponente damit im wesentlichen nur in der Kettenlänge von der Hauptharzkomponente. Die Vinylgruppen, die als reaktive Gruppen eingeführt wurden, sind entlang der Hauptkette statistisch verteilt.

Tab. 3. Zusammensetzungen der Mischungen aus PDMS-MAPr (32) und PDMS-VM; Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil PDMS-MAPr (32) [Gew.-%]	Anteil PDMS-VM [Gew.-%]	Eigenschaften
94	90	10	Klare elastische Probekörper nach der Polymerisation
95	80	20	
96	70	30	
97	60	40	

Es wurden bei der Polymerisation wiederum klare elastische Probekörper mit guter mechanischer Stabilität erhalten, aber auch hier trat kein beschleunigender Effekt ein. Die Auswertung der DSC-Messungen bereitete sogar Schwierigkeiten, weil die Kurven des Harzes bei der Vernetzung und die des vernetzten Produktes wegen der langsamen Reaktion nur wenig verschieden sind. Ein charakteristischer Reaktionspeak ist dabei zumindest innerhalb der Meßzeit von 15 min nicht zu erkennen. Eine mögliche Erklärung hierfür liefert die Annahme, daß die Polymerisation mit einer so niedrigen Geschwindigkeit stattfindet, daß über die gesamte Meßzeit nur ein geringfügig erhöhter Wärmestrom beobachtet werden kann. Eine andere Erklärung wäre, daß die

Wärmetönung zu gering ist, da von Oligomeren ausgegangen wird und nur relativ wenige Polymerisationsschritte zur Vernetzung erforderlich sind.

#### 4.1.5 PDMS-MAPr(32) / EA

Da alle Harzmischungen, die nur oligomere Siloxane als Harzbestandteile enthielten, keine ausreichenden Beschleunigung der lichtinduzierten Polymerisation zeigten, wurde versucht, die entscheidende Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Verwenden eines monomeren Verdünners zu erreichen. Mit Ethylacrylat (EA) wurde ein Monomeres gewählt, das auf Grund seiner Acrylatgruppe sehr rasch polymerisiert und durch seine niedrige Viskosität auch hervorragende verdünnende Eigenschaften besitzt.

Tab. 4. Zusammensetzungen der Mischungen aus PDMS-MAPr (32) und EA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil PDMS-MAPr (32) [Gew.-%]	Anteil EA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
130	50	50	Alle Proben klar, elastisch, reißen leicht, nur z. T. vernetzt, Rest Gel
131	60	40	
132	70	30	
133	80	20	
134	90	10	

Die Polymerisation dieser Harze verlief uneinheitlich und nicht vollständig. So blieben neben vernetzten Polymeren auch vergelte Anteile in mit der Zusammensetzung wechselnden Mengen übrig. Die festen Polymeren waren zwar elastisch, aber die Reißfestigkeiten waren sehr gering. Insbesondere die Weiterreißfestigkeit war sehr niedrig.

#### 4.1.6 PDMS-MAPr(32) / EA / HDDA

Durch Zusatz von Hexandioldiacrylat (HDDA) als Vernetzer zu der im vorigen Abschnitt beschriebenen Harzmischung wurde versucht, die Polymerisation bis zu vollständig festen Polymeren zu führen.

Die Mischungen mit EA und HDDA entmischten sich jedoch bereits vor der Bestrahlung und hinterließen z. T. noch flüssige Rückstände nach der Bestrahlung. Die entstandenen Polymerisate waren dementsprechend uneinheitlich und enthielten neben gelartig weichen auch sprödharte Bereiche.

#### 4.1.7 PDMS-MAPr(32) / DecMA / HDDA

PDMS-MAPr und EA zeigen eine Tendenz zur Entmischung, die durch HDDA noch verstärkt wurde. Daher wurde mit n-Decylmethacrylat (DecMA) ein Monomeres als Verdünner ausgewählt, das durch seine größere Kettenlänge eine bessere Verträglichkeit mit dem Siloxan erwarten ließ. Außerdem besitzt homopolymeres DecMA schon zähelastische Eigenschaften.

Tab. 5. Zusammensetzungen der Mischungen aus PDMS-MAPr(32), DecMA und HDDA; Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil PDMS- MAPr(32) [Gew.-%]	Anteil DecMA [Gew.-%]	Anteil HDDA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
150	50	40	10	Weiß, elastisch, weich, reißt leicht
151	60	30	10	Weiß, elastisch, weich, reißt leicht
152	70	20	10	Weiß, elastisch, weich, reißt leicht

Bei etwas längerem Stehen (über Nacht) entmischen sich die nicht polymerisierten Harze mit DecMA und HDDA als Verdünner. Dies macht sich auch bei den nach der Polymerisation erhaltenen Probekörpern bemerkbar. Alle sind im oberen Bereich härter als unten und neigen zum Abbröckeln. Sie sind weich-elastisch, besitzen aber nur eine ganz geringe Reißfestigkeit.

#### 4.1.8 PDMS-MAPr(32) / DecMA / EGDMA

Da die Mischungen PDMS-MAPr(32) / DecMA / HDDA zum Entmischen neigen, was - wie Untersuchungen an den binären Mischungen des Systems zeigten - durch HDDA verursacht wird, wurde dieser Vernetzer gegen das kürzerkettigere Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) ausgetauscht. Damit gelang es, homogene Mischungen zu erhalten.

Tab. 6. Zusammensetzungen der Mischungen aus PDMS-MAPr(32), DecMA und EGDMA; Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Probenbezeichnung	Anteil PDMS-MAPr(32) [Gew.-%]	Anteil DecMA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
153	80	10	10	Weiß, elastisch, weich, relativ stabil, oben etwas härter
154	70	20	10	Weiß, elastisch, weich, relativ stabil, oben etwas krümelig
155	60	30	10	Weiß, elastisch, "weicher Hartgummi", oben etwas härter
156	50	40	10	Weiß, elastisch, "Hartgummi"
157	40	50	10	Weiß, hart elastisch, Rand oben etwas bröckelig
158	30	60	10	Weiß, hart, aber noch elastisch

#### 4 Untersuchte Harze

Fortsetzung von Tab. 6.

Proben- bezeich- nung	Anteil PDMS- MAPr(32) [Gew.-%]	Anteil DecMA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
159	20	70	10	Weiß, hart, aber noch elastisch
160	10	80	10	Weiß, hart, aber noch elastisch
161	15	80	5	Weiß, elastisch, "Hartgummi"
163	25	70	5	Weiß, elastisch, "Hartgummi"
165	35	60	5	Weiß, elastisch, "Hartgummi", bröckelt innen, reißt leicht
166	45	50	5	Weiß, elastisch, "Hartgummi", bröckelt innen, reißt leicht
167	55	40	5	Weiß, weicher Kern, härtere Schale, bröckelt innen
168	65	30	5	Weiß, elastisch, weich, homogen
169	75	20	5	Weiß, elastisch, weich, homogen
171	85	10	5	Weiß, elastisch, weich, homogen

Bei der Polymerisation entmischten sich die Harze bei bestimmten Zusammensetzungen. Bei EGDMA-Gehalten von 10 Gew.-% beschränkte sich die Entmischung bei Zusammensetzungen ab einem Siloxananteil von 70 Gew.-% auf einen leicht härteren Randbereich. Unterhalb von 60 Gew.-% Siloxan in der Mischung nahm die Entmischung kontinuierlich zu. Bei diesem Harz wurde erstmals die Bildung von Hohlräumen, deren Ausmaß sich mit der Zusammensetzung änderte, in den Probekörpern beobachtet. Die Größe dieser Hohlräume variierte bei einem Probekrperdurchmesser von 10 mm zwischen 1 mm und 7 mm. Bei einem Gehalt von 80 Gew.-% DecMA und ab 30 Gew.-% DecMA bildeten sich hohlraumfreie Probekörper. Dazwischen nahm die Größe der Hohlräume erst zu bis zu einem Maximum bei ca. 55 Gew.-%, um dann wieder abzunehmen. Bei den Mischungen mit 5 Gew.-% EGDMA zeigte sich ein gleiches Bild. Die Größe der Hohlräume und das Ausmaß der



Entmischung waren jedoch geringer. Ab etwa 60 Gew.-% Siloxananteil waren die Probekörper homogen.

Die entmischten Polymeren weisen deutlich verschiedene Bereiche in bezug auf Härte und Färbung auf und zeichnen sich durch schlechte mechanische Eigenschaften aus. Daher sind nur Zusammensetzungen aus dem Teilbereich der Mischungen mit 5 Gew.-% EGDMA und mehr als 60 Gew.-% Siloxan brauchbar. Ein Versuch, die Eigenschaften mit aktiSil<sup>®</sup> MAM zu verbessern, brachte nicht den gewünschten Erfolg. Eine Mischung aus 60 Gew.-% PDMS-MAPr(32), 10 Gew.-% DecMA, 5 Gew.-% EGDMA und 25 Gew.-% aktiSil<sup>®</sup> MAM vernetzte nicht vollständig und zeigte vergleichsweise schlechtere Eigenschaften.

Bei der Polymerisation der Mischungen kam es vielfach zu ungleichmäßiger Vernetzung, die sich durch härtere Randbereiche bemerkbar machte. Wenn die Randschichten ausgehärtet sind, gelangt offensichtlich nicht mehr genügend Strahlung in das Innere des Probekörpers, um mit Irgacure<sup>®</sup> 651 auch hier eine vollständige Polymerisation zu erreichen. Daher wurde versucht, durch die Verwendung eines anderen Photoinitiators, CGI 1700, einer Mischung aus 25 Gew.-% Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-tri-methylpentylphosphinoxid und 75 Gew.-% 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, die speziell für die Durchhärtung dickerer und pigmentierter Schichten entwickelt wurde, dieses Problem zu lösen oder zumindest zu minimieren, falls das unbefriedigende Polymerisationsverhalten nur durch eine zu starke Absorption des gebildeten Polymeren verursacht wird.

Tab. 7. Zusammensetzungen der Mischungen aus PDMS-MAPr(32), DecMA und EGDMA; Initiator: 1 Gew.-% CGI 1700.

Proben- bezeich- nung	Anteil PDMS- MAPr(32) [Gew.-%]	Anteil DecMA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
178	15	80	5	Weiß, elastisch, weich, inhomogen
179	25	70	5	Weiß, elastisch, weich, inhomogen
180	75	20	5	Weiß, elastisch, weich, homogen
181	85	10	5	Weiß, elastisch, weich, homogen

Dabei zeigt sich, daß man bei den Mischungen im Bereich von 60-65 Gew.-% Siloxan oder höher bleiben muß, um homogene Produkte zu erhalten.

#### 4.1.9 PDMS-MAPr(32) / DecMA / EGDMA / DMAEMA

Um eine mögliche Inhibierung der Polymerisation durch Luftsauerstoff zu minimieren, wird in der Lackindustrie den Formulierungen in manchen Fällen 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) beigegeben. Die Aminogruppe fängt dabei die störenden Sauerstoffradikale ab. Gleichzeitig kann DMAEMA mittels der Methacrylatgruppe an der Polymerisation teilnehmen und in das Polymere eingebunden werden, was die Produktqualität erhöht, da keine niedermolekularen Formulierungsbestandteile ausschwitzen können.

In einer Stereolithographieanlage findet die Polymerisation systembedingt nur in der obersten Schicht des Monomerbades statt, um definierte Schichtdicken gezielt erzeugen zu können. Gerade in dieser Schicht ist aber der Sauerstoffgehalt am größten, da die Anlage nicht in einer Schutzgasatmosphäre betrieben werden kann. Daher war es

denkbar, daß die Zugabe von DMAEMA zu einer Verbesserung des Polymerisationsverhaltens der Stereolithographieharze führt.

Tab. 8. Zusammensetzungen der Mischungen aus PDMS-MAPr(32), DecMA, EGDMA und DMAEMA; Initiator: 1 Gew.-% CGI 1700.

Proben- bezeich- nung	Anteil PDMS- MAPr(32) [Gew.-%]	Anteil DecMA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Anteil DMAEMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
183	24	70	5	1	Weiß, elastisch, weich, inhomogen
184	74	20	5	1	Weiß, elastisch, weich, homogen
185	84	10	5	1	Weiß, elastisch, weich, homogen

Ein nachteiliger Effekt des Zusatzes von DMAEMA auf die mechanischen Eigenschaften der Polymeren konnte nicht beobachtet werden; sie sind mit denen aus den Harzen entsprechender Zusammensetzung ohne DMAEMA identisch. Vergleicht man die im DSC ermittelten Reaktionszeiten der Harze (siehe Abschnitt 5.1 Proben 178-181 und 183-185), so stellt man fest, daß die Peakmaxima durchweg zu kürzeren Zeiten hin verschoben werden. Dieser Effekt ist um so ausgeprägter, je geringer der Siloxananteil in der Harzmischung ist.

Da DMAEMA keine negativen Auswirkungen bezüglich der mechanischen Eigenschaften der Polymerisate zeigte und die erwartete Verbesserung des Polymerisationsverhaltens durch Minimieren der Sauerstoffinhibierung erreicht wurde, wurde DMAEMA als Mischungsbestandteil für die folgenden Versuche übernommen.

4.1.10 PDMS-MAPr(32) / HexMA / EGDMA / DMAEMA

Um eine größere Palette an Härtegraden der Polymeren herstellen zu können und um eventuell eine bessere Mischbarkeit der benutzten Komponenten zu erreichen, wurde das langkettige DecMA gegen das kürzerkettigere n-Hexylmethacrylat (HexMA) ausgetauscht. Zudem ist die Viskosität von HexMA etwas niedriger als die von DecMA, wodurch sich ein noch besserer Verdünnungseffekt ergibt.

Tab. 9. Zusammensetzungen der Mischungen aus PDMS-MAPr(32), HexMA, EGDMA und DMAEMA; Initiator: 1 Gew.-% CGI 1700.

Proben- bezeich- nung	Anteil PDMS- MAPr(32) [Gew.-%]	Anteil HexMA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Anteil DMAEMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
186	24	70	5	1	Weiß, elastisch, relativ hart, inhomogen
197	34	60	5	1	Weiß, inhomogen, bröckelig, spröde
196	44	50	5	1	Weiß, inhomogen, bröckelig, spröde
195	54	40	5	1	Weiß, zäh elastisch, mittelhart, homogen
194	64	30	5	1	Weiß, zäh elastisch, mittelhart, homogen
190	74	20	5	1	Weiß, elastisch, weich, homogen
189	84	10	5	1	Weiß, elastisch, weich, homogen

Die Mischungen dieser Reihe zeigen das gleiche Verhalten wie die analogen Mischungen mit DecMA. Der Anteil an Siloxan im Harz, bis zu dem noch homogene Polymere erhalten werden, reicht bei HexMA jedoch herunter bis zu 54 Gew.-%.

Mit den Harzen 189, 190, 194 und 195 wurden Untersuchungen in einer Stereolithographieanlage durchgeführt. Die Versuche wurden in zwei Serien eingeteilt, wobei bei der ersten als Initiator CGI 1700 mit einer Konzentration von 1 Gew.-% eingesetzt wurde. Für die zweite Serie wurden zu den Mischungen der ersten Serie noch weitere 2 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651 zugefügt, um einen höheren Initiatorgehalt und einen möglichen synergistischen Effekt zu untersuchen. Dazu wurden zwei verschiedene Versuchsserien mit den Harzen durchgeführt (siehe Abschnitt 6.4). Einmal wurde ein Quadrat mit der Kantenlänge 1 cm geschrieben, was der normalen Arbeitsweise einer Stereolithographieanlage entspricht. Zum zweiten wurden die Harze in der Parkposition des Lasers einer punktförmigen Dauerbestrahlung für eine bestimmte Zeit ausgesetzt. Diese Art der Bestrahlung ist mit der einer UV-Lampe vergleichbar und ermöglicht es, das Harz bei längeren Bestrahlungs- und damit Aktivierungszeiten zu untersuchen.

Bei der ersten Serie zeigten die Harze weder beim Schreiben noch in der Parkposition des Lasers eine Veränderung. Bei der zweiten Serie bildeten sich weiße Schlieren an der Oberfläche, die langsam nach unten wegdrifteten. Es fand also unter den angewandten Bedingungen keine ausreichende Polymerisation statt, sondern es wurden nur wenige, vermutlich niedermolekulare Produkte gebildet. Ein Referenzversuch mit PDMS-VM (vgl. Tab. 3) mit 1 Gew.-% CGI 1700 führte zu Polymerfäden. Bei einer Mischung aus 50 Gew.-% Harz 195 und 50 Gew.-% PDMS-VM fand ebenso wie bei den anderen untersuchten Harzen keine Reaktion statt. Es ist somit nicht möglich, die Polymerisation der Harze durch Mischen mit PDMS-VM soweit zu beschleunigen, daß sie in der Stereolithographieanlage verarbeitbar sind. Noch zu untersuchen wäre die Auswirkung eines niedrigeren Initiatorgehaltes in Verbindung mit PDMS-VM, da bei Gehalten von 1 Gew.-% die Abbruchrate aufgrund der hohen Konzentration an Radikalen, die nicht zum Kettenwachstum beitragen, schon zu hoch für eine effektive Polymerisation sein könnte (vgl. Einleitung zu Abschnitt 4.1.2 und Ende von Abschnitt 4.3.3).

An Polymeren aus den Harzen 189, 190, 194 und 195, die auch für die Stereolithographieversuche eingesetzt wurden, wurden im Zugversuch (Näheres siehe Abschnitt 6.5.4) die mechanischen Eigenschaften bestimmt. Mit abnehmendem Siloxangehalt weisen sie Reißdehnungen von 155 %, 72 %, 26 % und 20 % auf. In Abb. 11 ist als Beispiel das Zug-Dehnungs-Diagramm der Proben aus Harz 189 aufgetragen.

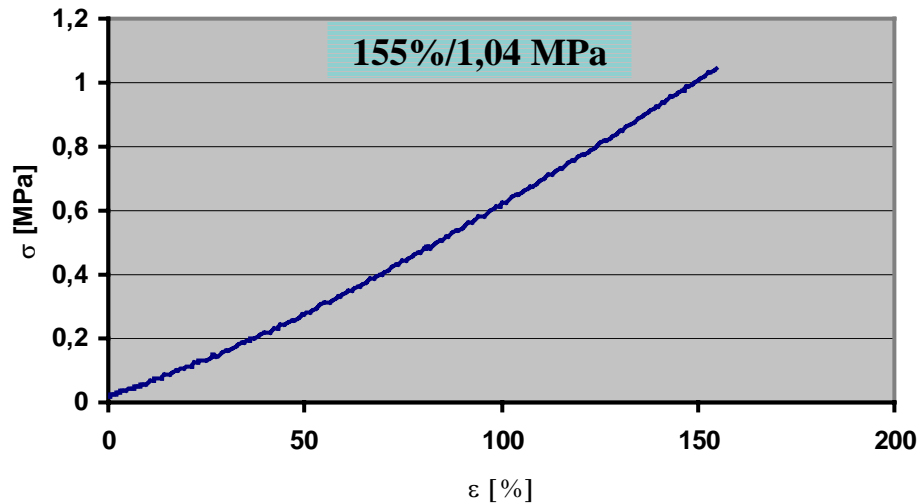


Abb. 11. Zug-Dehnungs-Diagramm des Polymeren aus dem Harz 189; Zusammensetzung: 84 Gew.-% PDMS-MAPr(32), 10 Gew.-% HexMA, 5 Gew.-% EGDMA und 1 Gew.-% DMAEMA; Initiatoren: 1 Gew.-% CGI 1700 und 2 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

An den Harzen 189 und 190 wurden zusätzlich noch Hysteresemessungen durchgeführt. Angepaßt an die Reißdehnung der Proben wurden bei Harz 189 zwei Serien mit 50 % und 100 % und bei Harz 190 mit 20 % Dehnung als obere Umkehrpunkte gemessen.

Tab. 10 gibt die dabei erzielten Restdehnungen wieder. In Abb. 12 ist beispielhaft das Diagramm der Hysteresemessung von Harz 189 bei 100 % als Umkehrpunkt dargestellt.

Tab. 10. Restdehnungen der Siloxanharze im Hystereseversuch. Zuggeschwindigkeit 100 mm/min, unterer Umkehrpunkt 0,05 MPa.

Harz	Oberer Umkehrpunkt [%]	Restdehnung 1 [%]	Restdehnung 2 [%]	Restdehnung 3 [%]
189	50	8,3	8,6	9,6
189	100	14,6	15,7	15,9
190	20	4,5	4,6	5,2

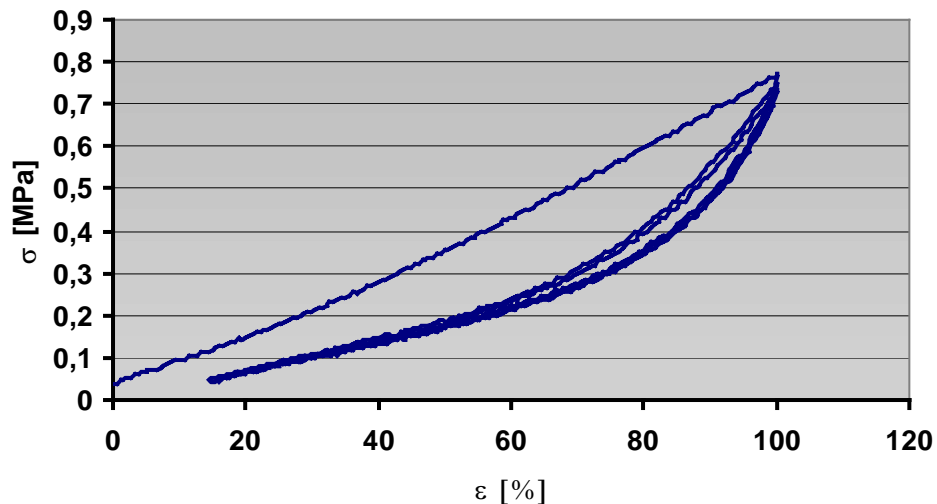


Abb. 12. Hysterese-Diagramm des Polymeren aus dem Harz 189; Zusammensetzung: 84 Gew.-% PDMS-MAPr(32), 10 Gew.-% HexMA, 5 Gew.-% EGDMA und 1 Gew.-% DMAEMA; Initiatoren: 1 Gew.-% CGI 1700 und 2 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651; Unterer Umkehrpunkt: 0,05 MPa; Oberer Umkehrpunkt: 100 %; Zuggeschwindigkeit: 100 mm/min.

Diese Harzmischung zeigt, daß es möglich ist, ein photopolymerisierbares Harz zu entwickeln, das Reißdehnungen bis zu 155 % erreicht und dabei sehr gute elastische Eigenschaften besitzt. Nach einer minimalen anfänglich verbleibenden Restdehnung kehrt das Polymere nach der Zugbeanspruchung annähernd wieder auf dieselbe

Restdehnung zurück. In bezug auf die elastomeren Eigenschaften erfüllt diese Harzzusammensetzung damit alle Erwartungen der Zielsetzung dieser Arbeit. Allerdings gelang bisher, wie oben beschrieben, die Umsetzung der lichtinduzierten Polymerisation vom Laborversuch mit der UV-Lampe auf den Laser der Stereolithographieanlage nicht.

#### 4.1.11 PDMS-MAPr(32) / PDMS-VM / HexMA / EGDMA / DMAEMA

Um die Wirkung von PDMS-VM auf die im vorigen Abschnitt beschriebene Harzmischung zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Mischungen mit einem Gesamtsiloxangehalt von 74 Gew.-% verwendet.

Tab. 11. Zusammensetzungen der Mischungen aus PDMS-MAPr(32), PDMS-VM, HexMA, EGDMA und DMAEMA; Initiator: 1 Gew.-% CGI 1700.

Proben- bezeich- nung	Anteil PDMS- MAPr(32) [Gew.-%]	Anteil PDMS- VM [Gew.-%]	Anteil HexMA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Anteil DMAEMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
192	54	20	20	5	1	Alle Proben weiß, weich, elastisch, homogen
193	34	40	20	5	1	

Die Komponenten lassen sich sehr gut mischen und polymerisieren bei UV-Bestrahlung auch zu homogenen Polymeren mit ähnlichen Eigenschaften wie die in Abschnitt 4.1.10 beschriebenen Harze. Sie polymerisieren aber sehr viel langsamer als diese. Die Peakmaxima im DSC liegen bei etwas über 3 min, während das vergleichbare Harz ohne PDMS-VM (Harz 190) schon nach ca. 2 min das Peakmaximum aufweist. Außerdem verbreitern sich die Peaks ganz erheblich. Die Polymerisation findet also mit einer niedrigeren Geschwindigkeit über einen längeren Zeitraum statt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine anfängliche Bildung von größeren Partikeln aus PDMS-VM



mit mehreren PDMS-MAPr-Molekülen, die durch ihre größere Diffusionshemmung dann langsamer mit den verbliebenen PDMS-MAPr-Molekülen weiterpolymerisieren. Am Ende der Polymerisation macht sich dann zusätzlich die höhere Netzwerkdicke bemerkbar. PDMS-VM ist daher für eine Beschleunigung der Polymerisation des Harzes, das in Abschnitt 4.1.10 beschrieben wurde, ungeeignet.

### 4.1.12 Diskussion

Die Untersuchungen an den Siloxanharzen führten zu Mischungen, die sich mit UV-Licht zu Produkten mit den gewünschten mechanischen Eigenschaften polymerisieren lassen. Es konnten Harze formuliert werden, die Polymere mit bis zu 155 % Reißdehnung liefern. Die Harze waren allerdings nur bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe photopolymerisierbar. Für eine Verarbeitung mit dem Laser einer Stereolithographieanlage erwiesen sie sich überraschenderweise als zu reaktionsträge. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die Bildung von zwei verschiedenen freien Radikalen beim Zerfall des Photoinitiators<sup>46)</sup> sein. Es entstehen beim Zerfall von 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon  $\text{PhCO}\cdot$  und  $\text{Ph}(\text{OCH}_3)_2\text{C}\cdot$ , wovon nur das Benzoylradikal eine Polymerkette zu starten vermag; das  $\alpha,\alpha$ -Dimethoxybenzylradikal führt vorwiegend zu Kettenabbruchreaktionen. Bei der Bestrahlung mit dem Laser entstehen durch die hohe Energie lokal sehr große Konzentrationen an den nicht ketteninitiierenden Radikalen, die dann Grund für eine hohe Abbruchrate sein können. Untersuchungen von Buback et al.<sup>47)</sup> bestätigen diese These und zeigen ferner, daß bei laserinduzierten Photopolymerisationen mit zunehmenden Initiatorkonzentrationen so hohe Initiatorradikalkonzentrationen auftreten können, daß durch die dann vermehrten Abbruchreaktionen die Polymerisationsgeschwindigkeit erheblich reduziert und im Extremfall sogar auf Null abgesenkt wird.

Zusätzlich werden die Radikale, die in der Lage sind, eine Polymerisation auszulösen, auch noch durch den in der Harzmischung für die Lagerung erforderlichen Inhibitor abgefangen. Dadurch ist es möglich, daß zu wenige Radikale übrigbleiben, um zu einer ausreichenden Polymerisationsgeschwindigkeit in der Stereolithographieanlage zu kommen.

Versuche mit einer Konzentrationsreihe von 1 Gew.-% bis  $10^{-4}$  Gew.-% (vgl. Ende Abschnitt 4.3) an Photoinitiator bestätigten die Richtigkeit der obigen Überlegungen; sie ergaben bei 0,1 Gew.-% ein Optimum der Polymerisationsgeschwindigkeit. Niedrigere Initiatorkonzentrationen sind nicht mehr ausreichend, um die Polymerisation in Anwesenheit des Inhibitors, der aus Gründen der Lagerstabilität des Stereolithographieharzes erforderlich ist, starten zu können. Mit 0,1 Gew.-% Initiator konnte ein starkes Vergelen der Mischungen erreicht werden, das sich durch Streuung des Laserstrahls an sich bildenden Polymerteilchen auf einen Bereich ausdehnte, der einem Vielfachen des Strahldurchmessers entspricht.

Die Versuche mit den Siloxanharzen zeigten, daß es gelang, Harze zu formulieren, aus denen Polymere mit sehr guten elastischen Eigenschaften entstehen. Allerdings polymerisieren diese Harze zu langsam für die Verwendung in einer Stereolithographieanlage. Bei punktueller Dauerbestrahlung mit einem Laser konnten zwar feste Polymere erzeugt werden, aber innerhalb der kurzen Bestrahlungszeiten bei einem normalen stereolithographischen Schreibvorgang gelang dies nicht. Da dieses Phänomen möglicherweise u. a. durch Streuung an den sich bildenden Polymerpartikeln verursacht wird, könnte die Verwendung von anderen reaktiven Verdünnern, die zusammen mit den Siloxanmakromonomeren zu klaren Produkten polymerisieren, die notwendige Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit bewirken.

### 4.2 Butadienharze

Die zweite Klasse von Harzen, die untersucht wurde, sind die Oligobutadiene. Ausgangspunkt für deren Wahl als Hauptkomponente eines Stereolithographieharzes war die Idee, ähnlich wie bei der Vulkanisation von Kautschuk die regelmäßig entlang der Hauptkette verteilten reaktiven Doppelbindungen für die notwendigen Vernetzungsreaktionen zu nutzen. Die Bildung eines vernetzten Polymeren ist aus mehreren Gründen nötig. Das gebildete Polymere soll sich nach der Polymerisation nicht mehr in der Form verändern, d. h. es darf sich nicht in der Harzmischung lösen oder stark quellen. Gerade bei den als reaktiven Verdünnern eingesetzten Acrylaten und Methacrylaten und ihren Polymeren ist dies jedoch der Fall. Deshalb muß man vernetzende Systeme wählen, da diese im Monomeren unlöslich werden. Ein weiterer Grund liegt in der häufig höheren Polymerisationsgeschwindigkeit von vernetzenden Systemen, mit der man zu höhermolekularen Polymeren gelangt.

Um ein elastomeres Polymeres zu erhalten, muß man von einem Oligomeren als Hauptharzkomponente ausgehen, das elastomere Polymere bildet, da durch die Vernetzung des Oligomeren das Endprodukt zwangsläufig härter als das eingesetzte Oligomere wird.

Für die Butadienharze wurde ein carboxyterminiertes Oligobutadien (CTB) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von  $4.400 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  eingesetzt, das von der Firma BF Goodrich unter dem Handelsnamen Hycar<sup>®</sup> CTB 2000X162 vertrieben wird. Es ist ein flüssiges Produkt mit der Viskosität und der Farbe von Honig.

Bei den Versuchen mit den Butadienharzen wurde nach dem gleichen Schema wie schon bei den Siloxanharzen vorgegangen. CTB wurde mit in der Kettenlänge verschieden großen Verdünnern (vom monomeren Methylacrylat bis hin zum oligomeren (Polyethylenglycol)methacrylat) und Vernetzern (vom EGDMA bis zum langkettigen Leinöl) gemischt. Hierbei diente die Variation der Größe der Verdünner in erster Linie der Anpassung der Verdünnungswirkung, während die Änderungen am

Vernetzer das Erzielen des gewünschten Vernetzungs- und damit Härtegrades bewirken sollten.

#### 4.2.1 CTB / HDDA

Je kürzer die Abstände zwischen den Netzknotenpunkten in einem vernetzten Polymeren sind, desto härter ist das Polymere. Für Oligobutadiene muß also ein Vernetzer eingesetzt werden, der möglichst langkettig und flexibel ist. Daher wurde HDDA als Vernetzer ausgewählt, weil es mit der Hexylkette eine nicht allzu kurze Netzbrücke bildet. Außerdem zeigt es eine gute Mischbarkeit mit CTB, was ebenso wichtig für die Harzmischung ist.

Tab. 12. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB und HDDA;

Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil HDDA [Gew.-%]	Eigenschaften, Bemerkungen
21	95	5	
22	90	10	
23	80	20	Harz zunehmend dünnflüssiger,
24	70	30	Polymerisationsprodukt gelblich
25	60	40	klar, von weich elastisch bis hart
26	50	50	

Der Zusatz des Vernetzers beschleunigt die UV-Härtung des Harzes, was auch im DSC an der Verschiebung der Peakmaxima der Vernetzungsreaktion zu kürzeren Zeiten hin beobachtet werden kann. Die Beschleunigung ist jedoch nicht ausreichend, um das Harz in einer Stereolithographieanlage verwenden zu können. Ebenso ist der viskositätserniedrigende Effekt, der durch die Zugabe von HDDA zu CTB erreicht wird, relativ gering, so daß erst ab ca. 40 Gew.-% HDDA ein in einer Stereolithographieanlage

verarbeitbares Harz erhalten wird. Bei diesem Vernetzeranteil wird das bei der Polymerisation erhaltene Produkt allerdings schon hart und ist nicht mehr genügend flexibel. Bei allen Mischungsverhältnissen wird bereits bei geringer Zugbeanspruchung ein Reißen der Polymeren beobachtet, wobei eine schuppige Bruchfläche entsteht.

HDDA erweist sich damit weder in bezug auf die mechanischen Eigenschaften noch in bezug auf den Verdünnungseffekt als geeigneter reaktiver Verdünner bzw. Vernetzer.

#### 4.2.2 CTB / CHMA

Cyclohexylmethacrylat (CHMA) sollte mit seiner voluminösen Cyclohexylgruppe durch sterische Hinderung einer zu engmaschigen Vernetzung des CTB vorbeugen und gleichzeitig durch seine niedrige Viskosität einen guten Verdünnungseffekt haben.

Tab. 13. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB und CHMA;

Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil CHMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
7	70	30	Gelblich, klar, hochviskoses Gel
8	60	40	Schwach gelblich, klar, stark klebrig, sehr weich
9	50	50	Schwach gelblich, klar, weich, kaum elastisch, verformbar

CHMA ist mit CTB leicht zu homogenen Harzen mischbar und zeigt auch einen guten Verdünnungseffekt. Im Vergleich zu HDDA wird ein geringerer Zusatz von CHMA benötigt, um das Harz auf ein gefordertes Viskositätsniveau zu bringen. Die Produkte sind aber nach der Bestrahlung teilweise nur vergelt und viel zu weich. Sie zeigen keine oder nur ganz geringe elastische Eigenschaften und sind - wenn überhaupt feste Polymere entstehen - noch sehr klebrig, was auf einen ungenügenden Umsatz schließen läßt. Offensichtlich werden bei der Polymerisation durch das monofunktionelle CHMA nicht genügend CTB Ketten verknüpft.

#### 4.2.3 CTB / CHMA / HDDA

Da die CTB / CHMA-Harze zu weiche oder nur ungenügend ausgehärtete Produkte lieferten, wurde versucht, durch Zusatz von HDDA eine stärkere Vernetzung zu erreichen.

Tab. 14. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, CHMA und HDDA;

Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil CHMA [Gew.-%]	Anteil HDDA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
11	50	25	25	Gelblich, leicht trüb, wenig flexibel, bricht leicht
12	60	20	20	Gelblich, leicht trüb, hart elastisch, reißt leicht
13	70	15	15	Gelblich, leicht trüb, hart elastisch, reißt leicht

Fortsetzung von Tab. 14.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil CHMA [Gew.-%]	Anteil HDDA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
14	80	10	10	Gelblich, leicht klebrig, weich, wenig elastisch, reißt leicht
15	90	5	5	Gelblich, nicht vollständig polymerisiert, außen weich, innen noch flüssig

Ein Vergleich der Reaktionspeaks in den DSC-Untersuchungen dieser Harze mit denen eines handelsüblichen Stereolithographieharzes zeigt, daß die Reaktionszeiten dieser Harze Werte erreichen, die in für eine Stereolithographieanwendung brauchbaren Regionen liegen. Die Materialeigenschaften der ausgehärteten Harze sind aber mangelhaft. So sind die Mischungen mit hohen CTB-Gehalten nur unvollständig polymerisiert und weisen noch mehr oder minder stark vergelte Anteile auf, während sie bei niedrigen CTB-Gehalten nur noch wenig flexibel und elastisch sind. Bei allen Polymeren wird eine geringe Reißfestigkeit beobachtet.

#### 4.2.4 CTB / MA

Mit Methylacrylat (MA) als monomerem Zusatz zu CTB wurde ein relativ rasch polymerisierendes Monomeres untersucht, um die Reaktionsgeschwindigkeit der lichtinduzierten Polymerisation zu erhöhen und homogene feste Polymere zu erhalten.

Tab. 15. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB und MA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil MA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
16	50	50	Milchig weiß, außen elastisch, innen nur Gel
17	60	40	Etwas milchig weiß, außen elastisch, innen nur Gel
18	70	30	Gelblich, klar, weich, außen elastisch, innen etwas Gel
19	80	20	Gelblich, klar, weich, elastisch, innen etwas klebrig, reißt leicht
20	90	10	Gelblich, klar, weich, elastisch, innen etwas klebrig, reißt leicht

Sowohl das Polymerisationsverhalten als auch die mechanischen Eigenschaften dieser Harze sind jedoch nicht befriedigend. Die Probekörper waren nur an der Außenseite elastisch. Im Inneren dieser elastischen Hüllen befanden sich je nach Zusammensetzung mehr oder weniger vergelte Produkte, was an einem ungenügenden Durchdringen des UV-Lichts durch das Polymere liegen könnte. Auch bei diesen Mischungen fiel die geringe Reißfestigkeit ins Auge. Aus den DSC-Messungen ließ sich keine Korrelation der Geschwindigkeit der lichtinduzierten Polymerisation mit der Zusammensetzung der Harze wie bei den Siloxanen erkennen.



4.2.5 CTB / MA / HDDA

Um die Polymerisationseigenschaften der CTB / MA-Harze zu verbessern, wurde dem System mit HDDA wieder ein zusätzlicher Vernetzer beigegeben. Damit sollte sicher gestellt werden, daß sich ein homogener Probekörper bildet und auch das Innere der Probe fest wird.

Tab. 16. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, MA und HDDA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil MA [Gew.-%]	Anteil HDDA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
27	60	30	10	Gelblich, leicht trüb, "Hartgummi", leicht klebrig
28	60	20	20	Leicht gelblich, leicht trüb, "Hartgummi", leicht klebrig
29	60	10	30	Leicht gelblich, leicht trüb, "Hartgummi", leicht klebrig

Alle Harze lieferten zu harte Produkte, die zudem auf der Oberfläche etwas klebrig blieben. Sie sind wie ein Hartgummi kaum flexibel und geben nur in geringem Maße auf Druck nach. Die Polymerisationsgeschwindigkeiten liegen bei 10 Gew.-% MA leicht unter der vergleichbaren Mischung ohne MA und steigen mit dem MA-Gehalt; bei 30 Gew.-% MA-Anteil sind sie etwa doppelt so hoch.

4.2.6 CTB / EGDMA

Da die Ergebnisse mit HDDA als Vernetzer nicht befriedigend waren, wurde mit EGDMA ein Vernetzer in der Butadienharzmischung untersucht, der etwas polarer und

mit Methacrylatgruppen ausgestattet ist. Ersteres sollte die Mischungseigenschaften positiv beeinflussen, während aufgrund der etwas niedrigeren Reaktivität der Methacrylatgruppen im Vergleich zu den Acrylatgruppen des HDDA eine bessere Steuerung des Vernetzungsgrades und damit der Härte des Produktes zu erwarten war.

Tab. 17. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB und EGDMA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
30	50	50	Gelblich, etwas trüb, hart, bricht leicht schuppig
31	60	40	Gelblich, etwas trüb, hart, bricht leicht schuppig
32	70	30	Gelblich, etwas trüb, noch recht hart, bricht leicht schuppig
33	80	20	Gelblich, etwas trüb, weich, wenig elastisch, reißt leicht
34	90	10	Gelblich, trüb, weich, klebrig, verformbar, reißt leicht

Die Polymeren aus Harzen mit höheren Gehalten an EGDMA sind jedoch viel zu hart und dazu noch wenig mechanisch belastbar. Sie sind sehr spröde und neigen zu einem schuppigen Bruch. Bei niedrigeren Gehalten sind die Produkte zwar weicher, aber dennoch wenig elastisch. Bei 10 Gew.-% EGDMA bildet sich nur noch eine klebrige, verformbare Masse. In der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich keine Unterschiede bei den verschiedenen Zusammensetzungen messen.

## 4.2.7 CTB / PEG-MA

Bei der nächsten Versuchsreihe wurde mit (Polyethylenglycol)monomethacrylat (PEG-MA) ein Makromonomeres als reaktiver Verdüner eingesetzt, das durch seine längeren Ketten ( $\bar{M}_n \approx 526$ ) in der Lage sein sollte, die unbefriedigenden mechanischen Eigenschaften der vorher beschriebenen Harze zu verbessern. Insbesondere die Reißfestigkeit könnte sich durch stärkere Verschlaufungen mittels der längeren Ketten verbessern. Ein Abgleiten der einzelnen Ketten und damit verbundenes Reißen, wie es bei kürzerkettigen Polymerbestandteilen vorkommt, würde dadurch vermindert. Der Polymerisationsgrad des PEG-MA wurde so gewählt, daß es bei Raumtemperatur noch flüssig und genügend niedrigviskos ist.

Tab. 18. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB und PEG-MA;

Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil PEG-MA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
35	90	10	Gelblich, klar, nicht formstabiles Gel
36	80	20	Gelblich, trüb, nicht formstabiles Gel
37	70	30	Gelblich, milchig trüb, nicht formstabiles Gel
38	60	40	Milchig trüb, weich, sehr klebrig
39	50	50	Milchig trüb, weich, sehr klebrig

Wie Tab. 18 zeigt, lassen sich - wenn überhaupt - nur wenig formstabile Festkörper aus diesen Harzmischungen erhalten. Die Peakmaxima der DSC-Kurven der Polymerisationsreaktionen treten zwar schon relativ früh auf (siehe Abschnitt 5.2 Proben 35-39), aber bedingt durch die langen Ketten ist die Reaktionsfähigkeit dieser Harze beschränkt,

d. h., die Polymerisation läuft relativ schnell bis zu vergelbten Produkten, aber danach kommt die Reaktion aufgrund der gestiegenen Viskosität und eventuell auch der ungenügenden Lichtabsorption praktisch zum Erliegen.

#### 4.2.8 CTB / PEG-MA / EGDMA

Durch den Einsatz von EGDMA als Vernetzer sollten in dieser Harzserie die Schwierigkeiten bei der Polymerisation der Harze aus CTB / PEG-MA vermieden werden. Durch seine wesentlich höhere Mobilität könnte EGDMA in der Lage sein, das höhermolekulare PEG-MA durch Copolymerisation mit der Butadien-Hauptkette zu verbinden.

Tab. 19. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, PEG-MA und EGDMA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil PEG-MA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
40*	50	10	40	Gelblich, hart, spröde, bricht leicht
41*	50	20	30	Gelblich, leicht trüb, hart elastisch, reißt leicht
42*	50	30	20	Gelblich, leicht trüb, hart elastisch, reißt leicht
43*	50	40	10	Gelblich, trüb, leicht klebrig, weich, wenig elastisch, reißt leicht
44	60	10	30	Gelblich, leicht trüb, fest, bröckelt leicht
45*	60	20	20	Gelblich, leicht trüb, fest, bröckelt leicht

Fortsetzung von Tab. 19.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil PEG-MA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
46	60	30	10	Gelblich, trüb, weich, verformbar, reißt leicht
47	70	10	20	Gelblich, leicht trüb, wenig elastisch, reißt leicht
48	70	20	10	Gelblich, trüb, weich, verformbar, reißt leicht
49	80	10	10	Gelblich, trüb, weich, verformbar, reißt leicht

Die in der Tabelle mit \* gekennzeichneten Proben waren schon vor der Polymerisation teilweise entmischt. Insgesamt zeigten sich Schwierigkeiten mit der Mischbarkeit der Komponenten. Bei längerem Stehenlassen tendierten alle Mischungen mehr oder weniger stark zum Entmischen. Diese Entmischung zeigte sich auch bei den daraus erhaltenen Polymeren. Wegen der inhomogenen Polymerisation und der entmischten Polymeren sind auch die mechanischen Eigenschaften der Produkte unbefriedigend.

#### 4.2.9 CTB / S / HDDA

Versuche, CTB alleine mit Styrol (S) zu photopolymerisieren, schlugen fehl. Auch nach mehreren Stunden unter der UV-Lampe zeigten die Proben keinerlei Viskositätszunahme. Daher wurde den Mischungen ein Vernetzer zugefügt, der dazu dienen sollte, durch die Vernetzung der CTB-Ketten schneller ein höheres Molekulargewicht zu erhalten und durch Copolymerisation auch das Styrol einzubinden.

Tab. 20. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, S und HDDA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil S [Gew.-%]	Anteil HDDA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
55	57,1	38,1	4,8	Alle Proben trüb, zunehmend gelblich, klebrig, nicht formstabile Gele
56	66,7	28,5	4,8	
57	76,2	19,0	4,8	
58	85,7	9,5	4,8	

Auch mit Styrol und HDDA als Vernetzer war keine befriedigende Polymerisation zu erreichen. Alle Versuche führten lediglich zu nicht formstabilen Gelen. Daher wurde mit EGDMA ein anderer Vernetzer getestet (siehe Abschnitt 4.2.10).

#### 4.2.10 CTB / S / EGDMA

Tab. 21. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, S und EGDMA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil S [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
59	90	5	5	Alle Proben trüb, gelblich, klebrig, nicht formstabil, zäh
60	80	15	5	
61	70	25	5	

EGDMA zeigte ebenso wenig Wirkung zur Polymerisationsbeschleunigung wie HDDA.

4.2.11 CTB / Leinöl

Leinöl ist das Samenöl des Flachses (*Linum usitatissimum*)<sup>48)</sup>. Chemisch gesehen handelt es sich um ein Triglycerid verschiedener Fettsäuren. Die Zusammensetzung der Fettsäuren variiert je nach Anbauort und Erntejahr teilweise recht stark, umfaßt aber immer die gleichen Fettsäuren. Das in dieser Arbeit eingesetzte Leinöl weist typischerweise folgende Zusammensetzung auf<sup>49)</sup>:

- Linolensäure (C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>COOH) 51±4 Gew.-%
- Linolsäure (C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>COOH) 16±3 Gew.-%
- Ölsäure (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH) 23±3 Gew.-%
- Palmitinsäure (C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOH) 7±1 Gew.-%
- Stearinsäure (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH) 3±1 Gew.-%

Schematisch läßt sich das Leinöl ohne Berücksichtigung der gesättigten Säuren mit der in Abb. 13 dargestellten Strukturformel beschreiben.

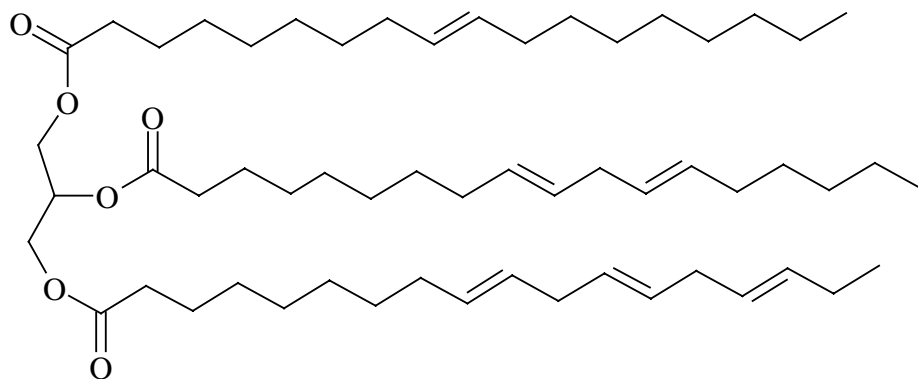


Abb. 13. Schematische Strukturformel von Leinöl.

In der Technik werden solche mehrfach ungesättigten Fettsäuretriglyceride wegen ihrer Fähigkeit zur Filmbildung als trocknende Öle bezeichnet. Die Filmbildung beruht auf Molekülvergrößerungen und Vernetzungsreaktionen, die durch Autoxidationsvorgänge eingeleitet werden. Der Luftsauerstoff greift dabei an den zu den Doppelbindungen  $\alpha$ -ständigen Methylengruppen ( $\alpha$ -Methylen-Mechanismus) an und bildet wegen

tautomerer Verschiebungen der Doppelbindungen in den entstandenen Radikalen verschiedene konjugiert-ungesättigte Hydroperoxide. Diese Hydroperoxide führen dann in Sekundärreaktionen zur Polymerisation. In der Technik finden solche Hydroperoxide, die durch Lufteinblasen in Leinöl hergestellt werden, unter der Bezeichnung "Geblasenes Leinöl" als Vorprodukte Verwendung.

Geblasenes Leinöl wurde als Beispiel eines langkettigen Vernetzers eingesetzt, um größere Netzknotenabstände zu erreichen. In diesem Fall wären weichere und elastischere Produkte zu erwarten. Wenn das Leinöl über eine Doppelbindung reagiert, so können die freien Kettenenden durch Verhaken und Verschlaufen zu einer verbesserten Reißfestigkeit beitragen.

Tab. 22. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB und Leinöl;

Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil Leinöl [Gew.-%]	Eigenschaften der bestrahlten Proben
62	90	10	Alle Proben noch flüssig, kaum viskoser
63	80	20	

Leinöl als alleiniger Vernetzer erwies sich als zu wenig reaktiv. Die Proben zeigten bei der Bestrahlung kaum eine Viskositätszunahme. Bedingt durch die längeren Ketten und die im Vergleich zu HDDA oder EGDMA höhere Viskosität der Harzmischungen wird die Polymerisation offensichtlich sowohl sterisch als auch durch die eingeschränkte Diffusion stark behindert.



4.2.12 CTB / S / Leinöl

Um die Viskosität sowie die sterische Hinderung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Harzmischungen herabzusetzen, wurde den Mischungen mit Styrol ein Monomeres hinzugefügt, das in der Lage sein sollte, die Polymerisation durch seine niedrige Viskosität und durch Copolymerisation mit den anderen Komponenten zu beschleunigen.

Tab. 23. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, S und Leinöl;

Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil S [Gew.-%]	Anteil Leinöl [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
65	80	10	10	Alle Proben trüb, gelblich, auf der Oberfläche eine zähe Haut, unten nur geliert
67	70	20	10	
69	60	30	10	

Damit konnte zwar eine geringfügige Beschleunigung der Polymerisation beobachtet werden; allerdings reichte es auch nach längerer Bestrahlung nur zur Bildung einer dünnen, zähen Haut auf der Oberfläche der Probekörper. Im Inneren waren sie nach wie vor nur geliert. Es finden also immer noch zu wenige Polymerisationsschritte statt, bzw. es werden zu wenige Butadienoligomere verknüpft. Eine Möglichkeit, eine höhere Zahl an Verknüpfungen zu erhalten, besteht in der Verwendung eines Vernetzers; dies wurde in den folgenden Versuchen geprüft.

4.2.13 CTB / EGDMA / Leinöl

Um eine größere Anzahl an Verknüpfungen zu erreichen, wurde das Styrol gegen den Vernetzer EGDMA ausgetauscht. Damit stellt diese Mischung ein System aus oligomerer Hauptkomponente mit einem kurz- und einem langkettigen Vernetzer dar.

Tab. 24. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, EGDMA und Leinöl;

Initiator: 1 Gew.-% Irgacure® 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Anteil Leinöl [Gew.-%]	Eigenschaften der bestrahlten Proben
70	90	1	9	
71	90	5	5	
72	80	1	19	
73	80	5	15	Alle Proben gelblich, nur teilweise geliert, nicht formstabil
74	70	1	29	
75	70	5	25	
76	60	1	39	
77	60	5	35	

Wie man aus Tab. 24 entnehmen kann, wurde durch den Austausch des Styrols gegen EGDMA keine Verbesserung der Produkte sowie des Polymerisationsverhaltens erreicht. Alle Mischungen ergaben nicht formstabile Polymere.

4.2.14 CTB / S / EGDMA / Leinöl

Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit der im vorigen Abschnitt beschriebenen Harzmischungen besteht in der Zugabe eines zusätzlichen Monomeren. Die Vierkomponentenmischung stellt quasi eine Kombination aus den Dreikomponentenmischungen der Harze dar, die in den letzten beiden Abschnitten untersucht wurden. Somit könnten

sich die erwarteten positiven Eigenschaften des kurzketigen Vernetzers und des Monomeren addieren und für eine ausreichend schnelle und vollständige Polymerisation sorgen.

Tab. 25. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, S, EGDMA und Leinöl;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil S [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Anteil Leinöl [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
78	90	5	1	4	Gelblich, trüb, geliert
79	80	15	1	4	Gelblich, trüb, oben zähe Haut, unten geliert
80	70	25	1	4	Gelblich, trüb, oben zähe Haut, unten geliert
81	60	35	1	4	Gelblich, trüb, z.T. krümelig, zäh nicht formstabil
82	50	10	5	35	Gelblich, trüb, oben zähe Haut, unten geliert
83	50	10	1	39	Gelblich, trüb, oben leicht geliert
84	50	20	1	29	Gelblich, trüb, oben zähe Haut, unten geliert
85	50	30	1	19	Gelblich, trüb, oben zähe Haut, unten geliert

Es gelang jedoch mit keiner der Mischungen, vollständig durchpolymerisierte Probekörper zu erhalten.

4.2.15 CTB / MA / StMA

Mit Stearylmethacrylat (StMA) wurde ein längerkettiges Monomeres eingesetzt, um durch zusätzliche Verschlaufungen die mechanischen Eigenschaften (insbesondere das Reißverhalten) zu verbessern.

Tab. 26. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, MA und StMA;

Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil MA [Gew.-%]	Anteil StMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
98	45	45	10	Alle Proben gelblich, sehr weich,
99	55	35	10	innen nur Gel, außen elastisch

Genauso wie bei den CTB / MA-Harzen (siehe Abschnitt 4.2.4) bildete sich auch bei diesem System nur eine sehr dünne elastische Hülle, die mit vergeltem Produkten gefüllt war. Auch hier liegt es nahe anzunehmen, daß das Polymere zu stark absorbiert und dadurch im Inneren der Probekörper zu wenig UV-Strahlung für die Auslösung der Polymerisation vorhanden ist. Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften kann nicht erwartet werden, da keine einheitlichen Probekörper erhalten wurden.

4.2.16 CTB / MA / StMA / HDDA

Da die im vorigen Abschnitt beschriebene Mischung nicht genügend schnell polymerisierte, sollte, wie schon bei den früheren Harzen, durch Zugabe von HDDA zu den in Abschnitt 4.2.15 geprüften Harzen eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit und Vernetzung herbeigeführt werden.

Tab. 27. Zusammensetzungen der Harze aus CTB, MA, StMA und HDDA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil MA [Gew.-%]	Anteil StMA [Gew.-%]	Anteil HDDA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
100	55	15	10	20	Gelblich, hart, elastisch
101	55	25	10	10	Gelblich, noch recht hart, elastisch, reißt aber leicht

Mit diesen Mischungen konnten durchgehärtete Probekörper hergestellt werden. Die Vernetzung ist jetzt allerdings schon wieder so groß, daß nur noch Hartgummi-Eigenschaften erzielt wurden. Das leichte Reißen der Proben auch schon bei geringer mechanischer Beanspruchung ist immer noch zu beobachten. Ein verstärkender Effekt des StMA ist nicht erkennbar.

#### 4.2.17 CTB / HEA

Für die folgenden Versuche wurde HEA als reaktiver Verdünner gewählt, weil es neben einer guten Verdünnungswirkung auch eine sehr hohe Reaktivität besitzt. Zudem polymerisiert es zu einem zäh-elastischen Polymeren, was die mechanischen Eigenschaften der Produkte verbessern sollte.

Tab. 28. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB und HEA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure® 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil HEA [Gew.-%]	Eigenschaften der bestrahlten Proben
102	90	10	Alle Proben gelblich, nur geliert, nicht formstabil
103	80	20	
104	70	30	

Wie auch schon bei den anderen Butadienharzen ohne Vernetzer bilden sich mit HEA nur gelierte Polymerisate, die nicht formstabil sind.

#### 4.2.18 CTB / HEA / MA

Die erste Variante der Kombination CTB / HEA, die untersucht wurde, um ein vollständig polymerisiertes Produkt zu erhalten, bestand in der Zugabe von MA als zusätzlichem Monomeren.

Tab. 29. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, HEA und MA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure® 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil HEA [Gew.-%]	Anteil MA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
105	80	10	10	Gelblich, weich, elastisch, klebrig
106	70	20	10	Gelblich, weich, elastisch, sehr klebrig
107	70	10	20	Gelblich, weich, innen nur Gel, außen elastisch

Alle Mischungen lieferten jedoch nur klebrige bis sehr klebrige Polymere, was auf Monomerrückstände im Polymeren zurückzuführen ist. Die Mischung mit 20 Gew.-% MA zeigte noch das bereits früher erwähnte Hülle-Gelkern-Verhalten, während mit den anderen Zusammensetzungen weiche elastische Probekörper erhalten wurden.

#### 4.2.19 CTB / HEA / HDDA

Um die Monomerrückstände in den Mischungen, wie sie im vorigen Abschnitt beschrieben wurden, zu verringern und die Polymeren etwas härter zu machen, wurde wiederum ein Vernetzer zugegeben (siehe Tab. 30).

Tab. 30. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, HEA und HDDA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil HEA [Gew.-%]	Anteil HDDA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
108	80	10	10	Gelblich, klar, elastisch, klebrig, reißt leicht
109	70	20	10	Gelblich, fast klar, elastisch, etwas klebrig, reißt leicht
110	60	30	10	Gelblich, etwas trüb, elastisch, etwas klebrig, reißt leicht

Alle Produkte, die aus diesen Harzen erhalten werden, sind zwar schon erheblich weniger klebrig als die Polymeren aus den Mischungen, die im vorigen Abschnitt beschrieben wurden, und in gewissen Grenzen auch elastisch, reißen aber schon bei geringer Zugbeanspruchung.

4.2.20 CTB / HEA / MA / HDDA

Auch die Zugabe eines weiteren Monomeren, nämlich von MA, bewirkte keine Besserung des schlechten Reißverhaltens. Ähnlich ist es mit der Klebrigkeit. Die Mischungen mit 60 Gew.-% CTB sind zwar nur noch wenig klebrig, aber ganz konnte die Klebrigkeit nicht beseitigt werden (siehe Tab. 31).

Tab. 31. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, HEA, MA und HDDA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure® 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil HEA [Gew.-%]	Anteil MA [Gew.-%]	Anteil HDDA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
111	70	10	10	10	Gelblich, klar, elastisch, etwas klebrig, reißt leicht
112	60	20	10	10	Gelblich, leicht trüb, elastisch, kaum klebrig, reißt leicht
113	60	10	20	10	Gelblich, leicht trüb, elastisch, kaum klebrig, reißt leicht

4.2.21 CTB / HEA / S / HDDA

Der Austausch von MA gegen Styrol bewirkte eine erhebliche Verschlechterung der Produkteigenschaften. Das Polymere aus der Mischung mit 20 Gew.-% S war spröde und kaum noch elastisch. Bei einem HEA Gehalt von 20 Gew.-% gelierte das Harz nur noch. Das Polymere aus der Mischung mit 70 Gew.-% CTB zeigte dieselben Probleme im Reißverhalten wie schon die zuvor beschriebenen Butadienharze (siehe Tab. 32).



Tab. 32. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, HEA, S und HDDA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure® 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil HEA [Gew.-%]	Anteil S [Gew.-%]	Anteil HDDA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
114	70	10	10	10	Gelblich, fast klar, etwas elastisch, reißt leicht
115	60	20	10	10	Gelblich, nur stark geliert
116	60	10	20	10	Gelblich, milchig, kaum elastisch, brüchig

#### 4.2.22 CTB / HEA / EA / HDDA

Als drittes Monomeres außer MA und S wurde in den Vierkomponentenmischungen Ethylacrylat untersucht (siehe Tab. 33).

Tab. 33. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, HEA, EA und HDDA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure® 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil HEA [Gew.-%]	Anteil EA [Gew.-%]	Anteil HDDA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
117	70	10	10	10	Gelblich, fast klar, elastisch, reißt leicht, etwas klebrig
118	60	20	10	10	Gelblich, etwas trüb, reißt leicht, elastisch, etwas klebrig
119	60	10	20	10	Gelblich, elastisch, klebt nicht, reißt noch leicht

Bei einem EA-Gehalt von 20 Gew.-% gelang es, klebfreie Polymere zu erhalten. Sind die Gehalte niedriger, so sind die Polymeren noch klebrig. Nicht verbessert werden konnte aber die Reißfestigkeit (siehe Tab. 33).

#### 4.2.23 CTB / HEA / EA / PntBA / HDDA

Da die Verbesserung der Reißfestigkeit durch zusätzliche Verschlaufungen der längeren Ketten mittels StMA noch nicht ausreichend war (siehe Abschnitt 4.2.15 und 4.2.16), wurde ein elastomeres Polymeres von hohem Molekulargewicht in die Harzmischung eingebracht. Verwendet wurde ein Copolymeres (PntBA) aus 99 % n-Butylacrylat und 1 % t-Butylacrylat mit  $\bar{M}_w = 330.000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Es besitzt zwar keine polymerisierbaren Gruppen, könnte aber in der Art eines semiinterpenetrierenden Netzwerkes in das Butadiennetzwerk eingelagert werden. Um das Mischen der Harze zu erleichtern, wurde zunächst eine 40 gew.-proz. Lösung von PntBA in EA hergestellt (siehe Tab. 34).

Tab. 34. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, HEA, EA, PntBA und HDDA;  
Initiator: 1 Gew.-% Irgacure<sup>®</sup> 651.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil HEA [Gew.-%]	Anteil PntBA [Gew.-%]	Anteil EA [Gew.-%]	Anteil HDDA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
120	60	10	12	8	10	Alle Proben gelblich, trüb, reißen leicht, elastisch, etwas klebrig
121	60	10	15	5	10	
122	50	10	18	12	10	
123	40	10	18	12	20	

Der gewünschte verstärkende Effekt stellte sich nicht ein. Wegen des Gehalts an unreaktiver Harzkomponente polymerisierten die Mischungen zudem langsamer.

4.2.24 CTB / HEA / EA und CTB / HEA / EA / HDDA

Mischungen aus CTB, HEA und EA sowie CTB, HEA, EA und HDDA waren nicht stabil und entmischten sich schon vor der Bestrahlung langsam. Die frisch gemischten Harze ergaben ohne Vernetzer sehr weiche, klebrige Produkte. Mit Vernetzer waren sie in geringem Maße elastisch, rissen aber leicht.

4.2.25 CTB / HexMA / EGDMA / DMAEMA

Die Mischung aus CTB, HexMA, EGDMA und DMAEMA stellt eine Analogie zum Siloxanharz aus Abschnitt 4.1.10 dar. Ebenso wie bei dem Siloxanharz dient das DMAEMA auch hier zur Verringerung der Inhibierung der Polymerisation durch Luftsauerstoff (siehe Tab. 35).

Tab. 35. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, HexMA, EGDMA und DMAEMA; Initiator: 1 Gew.-% CGI 1700.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil HexMA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Anteil DMAEMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
198	84	10	5	1	Gelblich, fast klar, elastisch, reißt leicht, klebrig
199	74	20	5	1	Gelblich, reißt leicht, elastisch, klebrig
200	64	30	5	1	Gelblich, elastisch, klebrig, reißt noch leicht

#### 4 Untersuchte Harze

Fortsetzung von Tab. 35.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil HexMA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Anteil DMAEMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
201	54	40	5	1	Gelblich, trüb, elastisch, etwas klebrig, reißt noch leicht
202	80	10	9	1	Gelblich, trüb, weich, etwas klebrig, bröckelig
203	70	20	9	1	Gelblich, trüb, weich, etwas klebrig, bröckelig

Auch mit dem Zusatz von DMAEMA konnte nicht verhindert werden, daß die Polymeren klebrig waren. Ihre mechanischen Eigenschaften waren ebenfalls nicht gut. Neben geringer Reißfestigkeit fiel besonders die Bröckeligkeit der Harze 202 und 203 auf.

#### 4.2.26 CTB / DecMA / EGDMA / DMAEMA

Auch das System aus CTB, DecMA, EGDMA und DMAEMA (siehe Tab. 36) ist eine Analogie zum entsprechenden Siloxanharz (vgl. Abschnitt 4.1.9).

Tab. 36. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, DecMA, EGDMA und DMAEMA; Initiator: 1 Gew.-% CGI 1700.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil DecMA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Anteil DMAEMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
204	84	10	5	1	Gelblich, weich, reißt leicht, klebrig
205	74	20	5	1	Gelblich, reißt leicht, elastisch, klebrig

Für diese Proben gilt in bezug auf die Eigenschaften das gleiche, was schon zu den mit HexMA versehenen Harzen in Abschnitt 4.2.25 gesagt wurde.

#### 4.2.27 CTB / HPA / EGDMA / DMAEMA

Der Austausch von DecMA gegen das rasch polymerisierende Hydroxypropylacrylat (HPA) sollte neben dem Geschwindigkeitsvorteil auch eine vollständigere Polymerisation aufgrund der höheren Reaktivität der Acrylatgruppe bringen (siehe Tab. 37).

Tab. 37. Zusammensetzungen der Mischungen aus CTB, HPA, EGDMA und DMAEMA; Initiator: 1 Gew.-% CGI 1700.

Proben- bezeich- nung	Anteil CTB [Gew.-%]	Anteil HPA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Anteil DMAEMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
206	84	10	5	1	Gelblich, elastisch, reißt leicht, klebrig
207	74	20	5	1	Gelblich, reißt leicht, weich, klebrig

Auf die mechanischen Eigenschaften und die Klebrigkeit der Polymerisate hatte HPA keinerlei Einfluß. Vergleicht man die DSC-Ergebnisse der Harze mit HexMA, DecMA und HPA (siehe Abschnitt 5.2, Proben 198 - 203, 204 / 205 und 206 / 207), so ergibt sich eine in der Reihenfolge DecMA < HexMA < HPA zunehmende Polymerisationsgeschwindigkeit.

### 4.2.28 Diskussion

Da sich die Polymerisationsgeschwindigkeit der Harzmischungen auf Siloxanbasis mit den endständig reaktiven Makromonomeren als zu gering für eine Stereolithographieanlage erwiesen hatte (siehe Abschnitt 4.1), wurde Oligobutadien als Mischungs-komponente gewählt, weil es entlang seiner Hauptkette eine Vielzahl an Doppelbindungen besitzt, die als mögliche Vernetzungspunkte dienen können. Damit sollte eine rasche Vernetzung zu höhermolekularen Produkten erreicht werden. Trotz des makromonomeren Charakters des Oligobutadiens findet ein Radikal des Photoinitiators oder der wachsenden Polymerkette in seiner näheren Umgebung genügend reaktive Stellen. Damit sollte es gelingen, die Butadienketten ähnlich wie bei der Vulkanisation von Kautschuk mit Monomeren so rasch zu verknüpfen, daß es für die Polymerisationsbedingungen in einer Stereolithographieanlage ausreicht.

Von der Geschwindigkeit her wurde dieses Ziel auch erreicht. Es zeigte sich jedoch dabei, daß die Mischungen aus Oligobutadien und reaktivem Verdünner aufgrund der hohen Anzahl an reaktiven Stellen in der Polymerkette derart engmaschig vernetzten, daß die Polymeren sehr hart wurden. Um die Polymeren weicher und elastischer zu machen, wurden mehrere längerkettigere oder großvolumigere Monomere als reaktive Verdünner mit dem Ziel untersucht, die Vernetzungsdichte zu erniedrigen und die Netzknotenabstände zu vergrößern. Dabei gelang es jedoch nicht, ein Monomeres zu finden, das einen Kompromiß zwischen schneller engmaschiger und langsamer weitmaschiger Vernetzung ermöglichte. Beim Vergrößern der Kettenlänge der Verdünnermoleküle erfolgte ein sprunghafter Übergang von einer raschen Polymerisation mit hohen Umsätzen zu einer relativ langsamen Polymerisation mit gelartigen Produkten. Daß nur gelartige Produkte entstehen, ist zum einen auf einen ungenügenden Umsatz und zum anderen auf eine zu schwach vernetzte Polymerstruktur zurückzuführen.

Zusammenfassend läßt sich daher zu den Butadienharzen sagen, daß es nicht gelang, Formulierungen herzustellen, die zu Polymerisaten mit den gewünschten mechanischen Eigenschaften führen. Die Polymerisation erfolgte zwar sehr rasch und in den erforderlichen Zeiten, aber die meisten erhaltenen Polymeren waren entweder zu hart oder nur vergelt. Die wenigen Proben, die elastische Eigenschaften zeigten, besaßen nur eine äußerst geringe Reißfestigkeit.

### 4.3 Acrylatharze

Die dritte untersuchte Stoffklasse wird unter dem Begriff Acrylatharze zusammengefaßt und geht von Monomeren als Mischungskomponenten aus. Unter diesen Monomeren befinden sich sowohl Acrylate als auch Methacrylate. Durch den Einsatz von Monomeren kann eine niedrige Viskosität mit guter Diffusion und recht hoher Konzentration an reaktiven Gruppen erreicht werden. Zudem zeichnen sich gerade die Acrylate durch besondere Reaktivität aus. Die Probleme bei der Auswahl der Monomeren bestehen in der Mischbarkeit der Komponenten sowie in der Beschränkung auf solche flüssige Monomere, die elastomere Polymere bilden. Unter diesen Gesichtspunkten bieten sich vor allem die schon als reaktive Verdüner eingesetzten Monomeren Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylacrylat u.ä. an.

Da sich EGDMA bei den Butadienharzen aufgrund seiner Mischbarkeit mit den anderen (Meth-)Acrylatkomponenten und des erzielten Härtegrades der Polymeren als geeignetster Vernetzer erwiesen hatte, wurde es bei den Acrylatharzen als feststehende Mischungskomponente verwendet. Neben den rasch polymerisierenden Hauptkomponenten HEA und HPA wurden mit HexMA und DecMA zwei verschieden lange reaktive Verdüner untersucht, um unterschiedliche Härten der Produkte einzustellen.

#### 4.3.1 HPA / HexMA / EGDMA

HPA zeichnet sich durch seine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit aus. Zudem bildet es elastische Polymere. Damit sind die wichtigsten Kriterien für die Hauptkomponente erfüllt. Darüber hinaus ist HPA auch sehr gut mischbar mit HexMA und EGDMA. Die Mischungen sind sehr niedrigviskos, was ebenfalls als vorteilhaft anzusehen ist. Die Verdüner-Vernetzer-Kombination HexMA / EGDMA wurde von den Siloxanharzen übernommen, da sie sich dort bewährt hatte, was Mischungs- und Verdünnungseigenschaften angeht.



Tab. 38. Zusammensetzungen der Mischungen aus HPA, HexMA und EGDMA;  
Initiator: 1 Gew.-% CGI 1700.

Proben- bezeich- nung	Anteil HPA [Gew.-%]	Anteil HexMA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
214	50	30	20	Klar, hart, spröde
215	60	30	10	Klar, hart, kaum flexibel
216	70	20	10	Klar, hart, kaum flexibel
217	80	10	10	Klar, hart, kaum flexibel
218	50	40	10	Klar, hart, kaum flexibel
219	40	50	10	Klar, hart, etwas elastisch
220	30	60	10	Klar, hart, etwas elastisch
221	50	45	5	Klar, bedingt elastisch
222	40	55	5	Klar, bedingt elastisch

Die auf diese Weise erhaltenen Probekörper (Tab. 38) sind insgesamt viel zu hart. Die Mischungen mit 10 Gew.-% EGDMA sind kaum flexibel und weisen Eigenschaften auf, die gerade noch als hartgummiartig bezeichnet werden können. Mit 20 Gew.-% EGDMA ist die Mischung sogar spröde. Die Mischungen mit 5 Gew.-% EGDMA kommen den angestrebten Eigenschaften nahe, sind aber immer noch zu hart.

#### 4.3.2 HEA / DecMA / EGDMA

Da die Mischungen mit HPA als Hauptkomponente, die im vorigen Abschnitt beschrieben wurden, alle zu zu harten Polymeren führten, wurde in der folgenden Versuchsreihe HPA durch HEA ersetzt. HEA bietet Polymerisationsgeschwindigkeiten, die denen von HPA ähnlich sind, und weist in seinem Homopolymeren eine niedrigere Glasstemperatur<sup>45)</sup> ( $T_g = -15 \text{ °C}$ ) als HPA-Homopolymere auf. Dadurch sollte es gelingen, die Polymeren der Harzmischung bei unverändert hoher Polymerisations-

geschwindigkeit weicher zu machen. Zusätzlich wurde als Verdünner das etwas längerkettigere DecMA verwendet, um die Netzknotenabstände zu erhöhen und dadurch ein flexibleres Polymeres zu erhalten.

Tab. 39. Zusammensetzungen der Mischungen aus HEA, DecMA und EGDMA;  
Initiator: 1 Gew.-% CGI 1700.

Proben- bezeich- nung	Anteil HEA [Gew.-%]	Anteil DecMA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben	Shore A Härte
235	90	5	5	Klar, elastisch	39
223	80	15	5	Klar, elastisch	46
237	70	25	5	Klar, elastisch	44
224	60	35	5	Klar, elastisch	40
239	50	45	5	Klar, elastisch	51
240	40	55	5	Klar, elastisch	46
241	30	65	5	Klar, elastisch	42

Mit diesen Mischungen aus HEA, DecMA und EGDMA (siehe Tab. 39) lassen sich sehr gute, elastische Probekörper herstellen. In der letzten Spalte sind auch die Werte der Shore A-Härtebestimmung aufgeführt. Allerdings konnte weder aus diesen Werten, die den Durchschnitt von fünf Messungen nach DIN 53 505 darstellen, noch aus den Werten, die in Vorversuchen an halbierten zylindrischen Probekörpern ermittelt wurden, eine eindeutige Abhängigkeit des Härtegrades von der Zusammensetzung abgeleitet werden. Möglicherweise ist dies auch auf die Fehlerbreite der Messungen und die relativ nah beieinander liegenden Werte zurückzuführen. Mit den Polymeren wurden ferner Zugversuche durchgeführt, die in Abschnitt 4.3.4 zusammengefaßt sind.

Da diese Mischungen die gewünschten mechanischen Eigenschaften zeigten und damit außerdem unter UV-Bestrahlung mit einer Zahnarztlampe (siehe Abschnitt 6.3) eine ausreichend kurze Polymerisationszeit erreicht werden konnte, wurden die Proben 223 und 224 in einer Stereolithographieanlage getestet (siehe Abschnitt 4.3.5).

#### 4.3.3 HEA / HexMA / EGDMA

Mischungen aus HEA, HexMA und EGDMA liefern ebenso wie die analogen Mischungen mit DecMA sehr gute, elastische Probekörper. Die Polymerisationszeit von Probe 225 beträgt mit der Zahnarzt-UV-Lampe ca. 10 s. Sie ist damit geringfügig kürzer als die der Mischungen mit DecMA, was sich mit der etwas besseren Beweglichkeit der HexMA-Moleküle erklären läßt. Mit diesen Harzmischungen bzw. ihren Polymerisationsprodukten wurden ebenso wie mit den im vorigen Abschnitt beschriebenen Mischungen Zugprüfungen und Stereolithographieversuche durchgeführt. Diese sind in den folgenden beiden Abschnitten zusammengefaßt.

Tab. 40. Zusammensetzungen der Mischungen aus HEA, HexMA und EGDMA;  
Initiator: 1 Gew.-% CGI 1700.

Proben- bezeich- nung	Anteil HEA [Gew.-%]	Anteil HexMA [Gew.-%]	Anteil EGDMA [Gew.-%]	Eigenschaften der polymerisierten Proben
225	80	15	5	Klar, elastisch
226	60	35	5	Klar, elastisch

#### 4.3.4 Zugversuche

Um die mechanischen Eigenschaften der Produkte aus den Acrylatharzen zu untersuchen, wurden mit Polymeren aus ausgewählten Mischungen Zugversuche an Prüfstäben dieser Materialien durchgeführt, die durch Polymerisation mit UV-Bestrahlung erzeugt wurden. Bei der Herstellung dieser Prüfstäbe traten aber Probleme auf. Es gelang nicht, eine einwandfreie Oberfläche zu erhalten (vgl. Abschnitt 6.5.4). Daher können die Werte der Zugversuche nur als ungefähre Anhaltspunkte dienen. Die wahren Werte dürften wesentlich höher liegen, da während der Prüfungen kein

eigentliches Materialversagen auftrat, sondern nur ein Reißen an Mikrorissen und Fehlstellen an der Oberfläche der Probekörper. Ermittelt wurden bei einer Zuggeschwindigkeit von 25 mm/min folgende Reißdehnungen: Harz 223 46 %, Harz 224 45 %, Harz 225 54 % und Harz 226 43 %. Es ist daher davon auszugehen, daß bei der Verwendung fehlerfreier Probekörper deutlich höhere Werte gefunden werden.

### 4.3.5 Stereolithographie Untersuchungen

Mit den Proben 223, 225 und 226 wurden Versuche in einer Stereolithographieanlage durchgeführt. Dabei wurden die Parameter<sup>50)</sup>  $E_c$  und  $D_p$  für die Steuerung der Anlage variiert.  $E_c$  ist die kritische Flächenenergie und beschreibt die Energie, die mindestens benötigt wird, um das Harz zur Polymerisation bis zum Gel zu bringen.  $D_p$  steht für die optische Eindringtiefe in das Harz und ist definiert als die Weglänge, in der die Ausgangsintensität eines einfallenden Laserstrahls auf den  $e^{-1}$ -fachen Teil abgesunken ist. Als Anlagenparameter wurden zunächst die Standardwerte eines kommerziellen Stereolithographieharzes übernommen und dann mit der Intention verändert, die Strahlungsintensität und Bestrahlungsdauer zu variieren.

Bei Probe 223 wurden zum Schreiben eines Quadrates der Kantenlänge 1 cm bei konstant gehaltenem  $D_p = 4,83$  mm für  $E_c$  nacheinander 30, 100 und  $1000 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  eingestellt. Nur bei  $1000 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  für  $E_c$  konnte eine Gelbildung beobachtet werden. Bei den niedrigeren Werten wurden keinerlei Anzeichen einer Polymerisation festgestellt. Bei der Kombination  $D_p = 2,00$  mm und  $E_c = 1000 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  trat ebenfalls nur ein Gelieren ein. Bei einer Probe, die in der Parkposition des Lasers bestrahlt wurde, konnte eine feine Nadel aus Polymerem erhalten werden. Es ist also mit dieser Mischung eine längere Bestrahlungsdauer erforderlich, um mit dem Laser zu festen Polymeren zu gelangen.

Bei den anderen Mischungen (225 und 226) konnte keinerlei Reaktion beobachtet werden. Weder beim Schreiben noch in der Parkposition des Lasers konnte eine Polymerisation mit dem Laser ausgelöst werden. Bei Versuchen mit höheren

Initiatorgehalten (5 und 10 Gew.-%) wurden teilweise Schlieren beobachtet, aber keine festen Polymeren erzeugt.

Wie schon in Abschnitt 4.1.11 erwähnt, können sich bei der Spaltung von Photoinitiatoren aus Acetophenonderivaten Radikale<sup>46)</sup> bilden, die nicht zum Kettenstart beitragen. Wird entweder durch eine zu große Initiatorkonzentration oder durch eine zu hohe Photonenkonzentration eine zu große Konzentration dieser Radikale bei der lichtinduzierten Polymerisation erzeugt, so ergibt sich eine Abbruchgeschwindigkeit, die höher ist als die Polymerisationsgeschwindigkeit, d. h. die Polymerisation kommt zum Stillstand oder wird überhaupt nicht gestartet. Dies könnte eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Polymerisationsverhalten der Harze bei der Bestrahlung mit einer UV-Lampe und mit einem Laser sein, da beim Laser durch die höhere lokale Energie ein schnellerer Zerfall des Initiators ausgelöst wird. Dadurch kommt es an der Einstrahlstelle zu erheblich größeren Konzentrationen an solchen Radikalen, die keine Polymerisation auslösen oder Ketten abbrechen, als bei einer UV-Lampe.

Daher wurde mittels einer Konzentrationsreihe untersucht, ob eine geringere Initiatorkonzentration mit dem Laser ein besseres Ergebnis liefert. Dazu wurde eine Harzserie (Harz 225) mit einer Konzentrationsreihe von 1 Gew.-% bis  $10^{-4}$  Gew.-% Photoinitiator unter sonst gleichen Bedingungen in der Parkposition des Lasers bestrahlt. Ebenso wie bei den Siloxanharzen zeigte sich auch hier, daß bei Initiatorgehalten unter 0,1 Gew.-% nicht mehr genügend Photoinitiator in der Mischung vorhanden ist, um in Gegenwart des aus praktischen Gründen unvermeidlichen Inhibitors eine Polymerisation auszulösen. Bei 0,1 Gew.-% Photoinitiator konnte dagegen innerhalb weniger Sekunden eine Nadel aus Polymerem im Probengefäß erzeugt werden.

Für ein kommerzielles Harz ist es nötig, eine möglichst lange Lagerstabilität zu gewährleisten, da ein Harz in einer Stereolithographieanlage eine Standzeit von mehreren Wochen bis Monaten haben muß, weil es lediglich je nach Verbrauch nachgefüllt wird. Daher befindet sich in den Harzmischungen immer ein Stabilisator, der eine vorzeitige Polymerisation verhindert. Aus diesem Grunde wurden die

Untersuchungen der neu entwickelten Harze auch an stabilisierten Mischungen durchgeführt. Wie die vorangehend beschriebenen Versuche jedoch zeigten, war der Polymerisationsvorgang in Gegenwart des eingesetzten Stabilisators (Hydrochinonmonomethylether) zu langsam für einen erfolgreichen stereolithographischen Schreibvorgang. Daher wurden Untersuchungen zur Inhibierungsperiode durchgeführt.

Für einen Vergleich der Inhibierungsperioden zwischen dem stabilisierten und dem ungestabilisierten Harz, wurde die Polymerisation mit Hilfe eines Laser-Scan-Mikrometers (siehe Abschnitt 6.5.6) beobachtet. Zur Messung wurde ein Modellsystem verwendet, das aus dem Hauptharzbestandteil 2-Hydroxyethylacrylat und AIBN als thermischem Initiator bestand. Die Auswertung der Inhibierungsperioden ergab etwa einen Faktor 4, um den der Inhibitor den Polymerisationsbeginn verzögert (siehe Abb. 14).

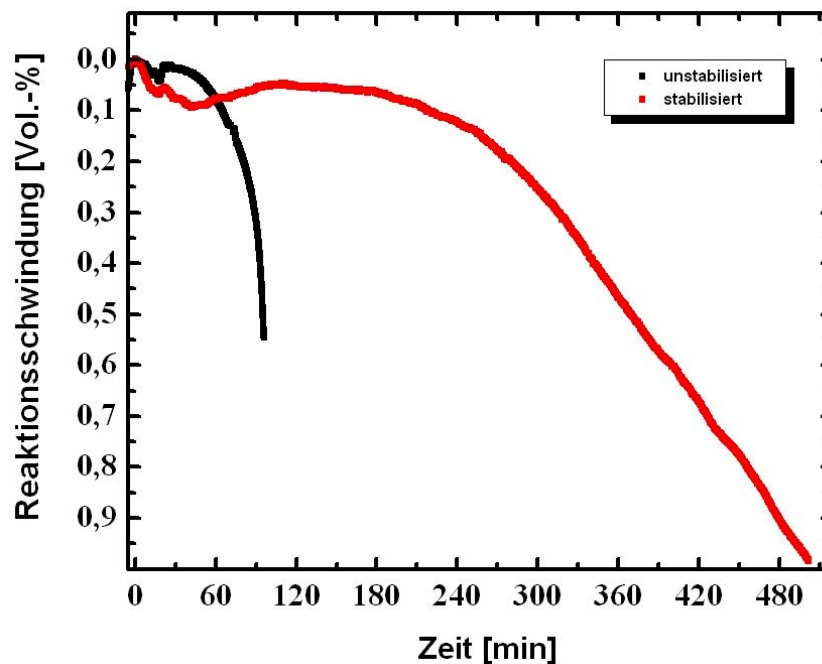


Abb. 14. Bestimmung der Inhibierungsperioden am Modellsystem HEA / 0,5 Gew.-% AIBN bei 50 °C mit Hilfe eines Laser-Scan-Mikrometers.

Ferner läßt sich aus der Abbildung erkennen, daß die Polymerisationskurve des stabilisierten Harzes nach dem Start einen nahezu linearen Verlauf aufweist, während

das unstabilisierte Harz einen eher exponentiellen Gang zeigt. Dies zeigt eindeutig, daß bei der Anwesenheit von Inhibitoren die Polymerisation nicht nur erwartungsgemäß später einsetzt, sondern daß der Inhibitor auch nach Polymerisationsbeginn die Polymerisationsgeschwindigkeit beeinflusst. Daraus ist zu schließen, daß die durch den Laser erzeugten Initiatorradikale zunächst nicht nur mit dem Inhibitor abreagieren, sondern auch schon vorher die Polymerisation starten.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auch ein unstabilisiertes Harz in einer Stereolithographieanlage untersucht. Zur Verwendung kam Harz 223 (80 Gew.-% HEA, 15 Gew.-% n-DecMA, 5 Gew.-% EGDMA) mit verschiedenen Gehalten an Photoinitiator (CGI 1700) und bei zwei verschiedenen Laserleistungen (5 mW und 37 mW). Die Initiatorkonzentrationen betragen 1 Gew.-%, 0,1 Gew.-%, 0,075 Gew.-%, 0,05 Gew.-% und 0,025 Gew.-%. Alle Proben wurden in der Parkposition des Lasers der Stereolithographieanlage bestrahlt. Damit konnte bei beiden verwendeten Laserleistungen mit Initiatorkonzentrationen bis zu 0,075 Gew.-% eine Nadel aus festem, elastischen Polymeren an der Einstrahlstelle des Lasers erzeugt werden. Bei der niedrigen Laserleistung waren die erzielten Nadellängen kürzer als bei der höheren Leistung bzw. die benötigten Zeiten für die Polymerisation von ca. 1 cm langen Nadeln (Füllhöhe im Probengefäß) länger (zwischen 5 s und 2 min). Ein gleiches Verhalten ergibt sich mit dem Konzentrationsverlauf; bei niedrigen Konzentrationen sind die polymerisierten Nadeln kürzer als bei höheren.

Daher wurde für einen Schreibvorgang, bei dem wieder ein Quadrat der Kantenlänge 1 cm als Teststruktur geschrieben wurde, Harz 223 mit 1 Gew.-% CGI 1700 eingesetzt. Die Laserleistung betrug 37 mW. Die Anlagenparameter wurden von den vorigen Versuchen übernommen, da sie sich als günstig erwiesen hatten, also  $D_p = 2,00$  mm und  $E_c = 1000 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ . Damit konnte beim Schreiben einer Lage ein klar definiertes Quadrat erzeugt werden, das allerdings im Inneren noch nicht vollständig zusammenhängend war, sondern die einzelnen Spuren des Lasers erkennen ließ. Beim Schreiben einer zweiten Lage wurde dann ein durchgängig festes Polymerquadrat erreicht, das auch elastische Eigenschaften zeigte.

Weitere Versuche, bei denen zur Steuerung der Stereolithographieanlage mit  $D_p = 4,83 \text{ mm}$  und  $E_c = 30 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  bzw.  $16,50 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  die Standardwerte für das kommerziell erhältliche Epoxidharz SLA 5170 (Ciba-Geigy) verwendet wurden, führten nicht zu Polymeren. Für eine kommerzielle Anwendung wären daher noch zwei Probleme zu lösen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit muß noch mehr erhöht werden, um wirtschaftlich sinnvolle Bauzeiten in der Stereolithographieanlage zu ermöglichen. Ein Ansatzpunkt hierzu wäre z. B. die Zugabe von funktionalisierten Oligomeren von HEA. Weiterhin muß eine geeignete Inhibitorkonzentration gefunden werden, um das Harz genügend lagerstabil zu machen bei gleichzeitiger ausreichender Polymerisationsfähigkeit.

### 4.3.6 Diskussion

Die Ergebnisse der Versuche mit Acrylatharzen zeigen, daß es auf dieser Basis möglich ist, ein Stereolithographieharz zu entwickeln, das elastomere Produkte liefert. Die bei der Auswahl der Acrylate geforderten Eigenschaften wie hohe Polymerisationsgeschwindigkeit und niedriges Molekulargewicht (und damit niedrige Viskosität) konnten bei Beschränkung der Hauptbestandteile der Harzmischungen auf Monomere, die zu elastomeren Polymeren polymerisieren, erreicht werden. Erst durch die Verwendung von hochreaktiven Acrylatmonomeren gelang der entscheidende Schritt bezüglich der mechanischen Eigenschaften und der Polymerisierbarkeit in einer Stereolithographieanlage.

Die Untersuchungen an den Acrylatharzen führten zu Mischungen, die zu Polymeren mit den gewünschten elastischen Eigenschaften polymerisieren. Die mechanische Belastbarkeit der Polymeren ist sogar noch besser als bei den Siloxanharzen. Es wurden Shore A Härten von etwa 45 erzielt.

Ebenso wie bei den Siloxanharzen gelang es aber bisher nicht, stabilisierte Mischungen in einer Stereolithographieanlage zu verarbeiten. Untersuchungen der Inhibierungsperiode am Beispiel von 2-Hydroxyethylacrylat ergaben eine Verlängerung der Inhi-



bierungsperiode um den Faktor 4 beim Vergleich des stabilisierten mit dem entstabilisierten Monomeren. Daher wurden auch entstabilisierte Mischungen in der Stereolithographieanlage untersucht. Mit diesen konnte eine Struktur gezeichnet werden, die zu einer zusammenhängenden Fläche mit elastischen Eigenschaften polymerisierte. Die Schreibgeschwindigkeit des Lasers war dabei allerdings etwa 75-100 mal langsamer als bei einem handelsüblichen Harz.

Für einen kommerziellen Einsatz dieser Harzmischungen sind daher noch zwei Probleme zu lösen. Zum einen muß die Polymerisationsgeschwindigkeit des Harzes noch deutlich erhöht werden, um wirtschaftlich vertretbare Verarbeitungszeiten zu erzielen. Eine Möglichkeit hierzu besteht in der Zugabe von funktionalisierten Oligomeren zu der bestehenden Mischung. Besonders geeignet dafür erscheint ein z. B. endgruppenfunktionalisiertes Oligomeres des Hauptbestandteils, also 2-Hydroxyethylacrylat. Da es unumgänglich ist, das fertige Harz zu stabilisieren, weil die Lagerstabilität sonst viel zu gering wäre, muß außerdem eine geeignete Inhibitor-konzentration gefunden werden, die genügend Lagerstabilität der Harze gewährleistet bei gleichzeitiger guter Polymerisationsfähigkeit in der Stereolithographieanlage.

### 5 Untersuchung der Polymerisationsgeschwindigkeit

Um ein Maß für die Geschwindigkeit der lichtinduzierten Polymerisation zu bekommen, wurden DSC-Untersuchungen durchgeführt. In einer quasiisothermen Messung wurde die Probe mit UV-Licht bestrahlt und gleichzeitig die Reaktionswärme aufgezeichnet. Als Meßtemperatur wurden 40 °C gewählt, weil dies etwa der Temperatur entspricht, die ohne eigene Heizung am Meßkopf bei längerer Bestrahlung mit der UV-Lampe erreicht wird. Die Kühlung des DSC-Gerätes wurde abgeschaltet, um ein Gegenkühlen gegen die freiwerdende Reaktionswärme zu verhindern. Daher ist die Messung nur als quasiisotherm zu betrachten.

Nach Ende der Messung wurde noch 1 h weiter bestrahlt, um sicherzustellen, daß der im Rahmen der Reaktionsfähigkeit des jeweiligen Harzes maximal erzielbare Umsatz auch erreicht wurde. Das vernetzte Harz wurde dann nochmals in gleicher Weise gemessen und die erhaltenen Werte von der ersten Messung subtrahiert, um die thermischen Effekte durch die UV-Lampe aus dem Meßergebnis herauszurechnen. Das Zeitintervall vom Bestrahlungsbeginn bis zum Maximum der Reaktionspeaks wurde als Bewertungskriterium für die Polymerisationsfähigkeit heran gezogen.

Abb. 15 zeigt als Beispiel für einen typischen Reaktionspeak die DSC-Kurve von Harz 86. Je reaktiver das Harz ist, desto schmaler und höher wird der Peak und desto kürzer ist das Zeitintervall bis zum Peakmaximum. Ist die Harzmischung reaktionsträge und treten Induktionsperioden auf, so steigt die Kurve zunächst nur durch den Wärmestrom der UV-Lampe etwas an. Diesen Anstieg durch den Wärmestrom der Lampe kann man besonders gut bei den nahezu vollständig vernetzten Harzen erkennen (siehe Abb. 16), da hier keine Reaktionspeaks mehr auftreten. Bis zum Ende der Induktionsperiode ist dann ein konstantes Wärmestromniveau zu beobachten. Beginnt die Polymerisation, so steigt der Wärmestrom als Folge davon stark an. Eine Induktionszeit kann also an einer Parallelverschiebung des Reaktionspeaks entlang der Zeitachse erkannt werden. Die Form des Peaks wird durch Induktionsphasen nicht

verändert. Die Kurve von Harz 163 (siehe Abb. 17) zeigt die Verschiebung und Verbreiterung der Reaktionspeaks bei reaktionsträgen Harzen recht deutlich.

Die kommerziell erhältlichen Stereolithographieharze zeigen ein Peakmaximum bei knapp unter 1 min. Geeignete Harze sollten also vergleichbare Polymerisationszeiten aufweisen, um in einer üblichen Stereolithographieanlage verwendbar zu sein.

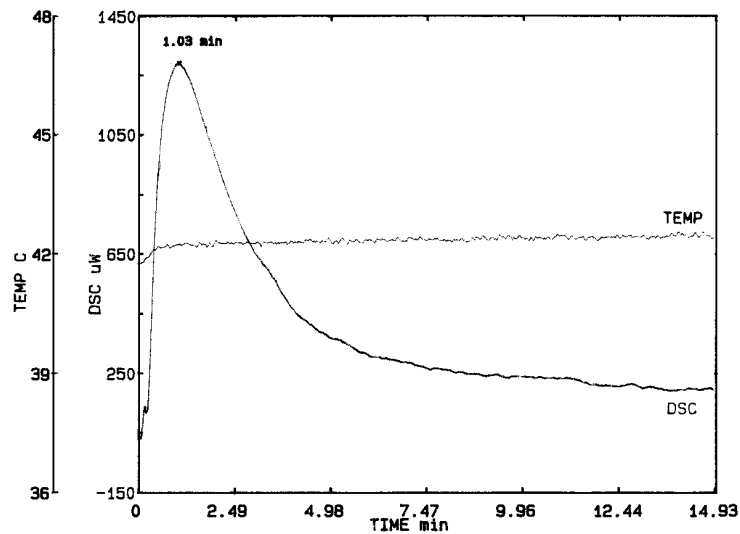


Abb. 15. Subtrahierte DSC-Kurve der Vernetzung von Harz 86.

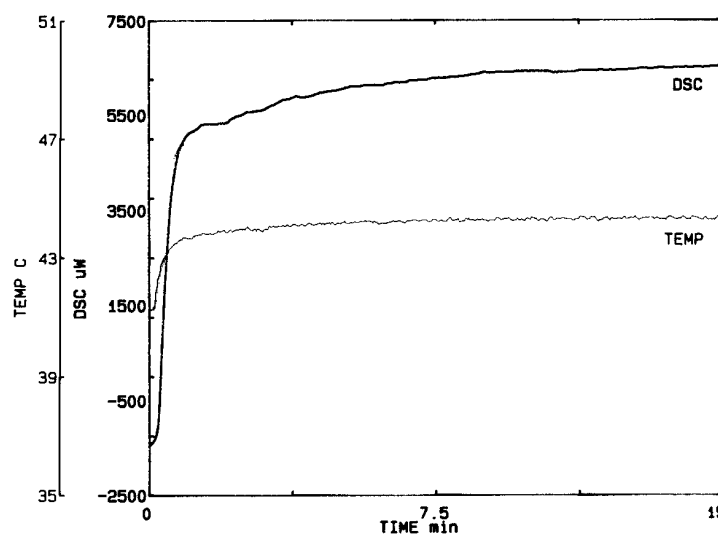


Abb. 16. DSC-Kurve eines vernetzten Harzes.

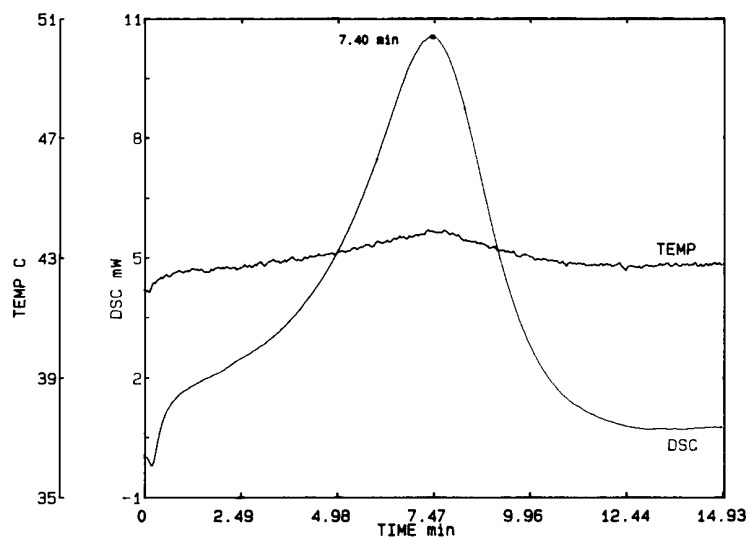


Abb. 17. Subtrahierte DSC-Kurve der Vernetzung von Harz 163.

### 5.1 Siloxanharze

Tab. 41. DSC-Ergebnisse der untersuchten Siloxanharze.

Probenbezeichnung	Peakmaximum des Reaktionspeaks	Abschnitt mit Beschreibung der Mischungen
	[min]	
86	1,03	4.1.3
87	0,67	
161	8,02	4.1.8
163	7,40	
169	2,57	
171	2,07	4.1.9
183	5,01	
184	1,93	
185	1,73	

## 5 Untersuchung der Polymerisationsgeschwindigkeit

Fortsetzung von Tab. 41.

Probenbezeichnung	Peakmaximum des Reaktionspeaks [min]	Abschnitt mit Beschreibung der Mischungen
186	6,87	
190	2,07	4.1.10
189	1,73	
192	3,27	
193	3,07	4.1.11

### 5.2 Butadienharze

Tab. 42. DSC-Ergebnisse der untersuchten Butadienharze.

Probenbezeichnung	Peakmaximum des Reaktionspeaks [min]	Abschnitt mit Beschreibung der Mischungen
21	1,27	
22	0,97	
23	0,97	4.2.1
24	0,80	
25	0,80	
26	0,84	
7	1,77	
8	3,75	4.2.2
9	4,58	
11	0,84	
12	1,03	
13	0,77	4.2.3
14	0,77	
15	0,83	

## 5 Untersuchung der Polymerisationsgeschwindigkeit

---

Fortsetzung von Tab. 42.

Probenbezeichnung	Peakmaximum des Reaktionspeaks [min]	Abschnitt mit Beschreibung der Mischungen
16	1,50	
17	1,53	
18	1,53	4.2.4
19	1,40	
20	2,00	
27	0,73	
28	1,03	4.2.5
29	1,60	
30	1,00	
31	1,00	
32	1,03	4.2.6
33	0,97	
34	1,03	
35	0,73	
36	0,80	
37	0,83	4.2.7
38	0,97	
39	0,97	
40	1,37	
41	1,50	
42	1,43	
43	1,47	
44	1,70	4.2.8
45	1,37	
46	1,33	
47	1,57	
48	1,60	
49	1,63	

## 5 Untersuchung der Polymerisationsgeschwindigkeit

Fortsetzung von Tab. 42.

Probenbezeichnung	Peakmaximum des Reaktionspeaks [min]	Abschnitt mit Beschreibung der Mischungen
98	1,00	4.2.15
99	0,87	
100	0,97	4.2.16
101	0,93	
198	0,57	4.2.25
199	0,90	
200	1,53	
201	2,33	
202	0,83	
203	0,90	
204	0,67	
205	0,80	4.2.26
206	0,53	4.2.27
207	0,60	

Bei den Siloxanharzen ist innerhalb der Konzentrationsreihen einer Mischung eine eindeutige Korrelation zwischen dem Gehalt an reaktivem Verdünner und der Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen; das Peakmaximum liegt mit zunehmendem Verdünnergehalt immer früher. Wie man z. B. an den Messungen der Harze 11 - 15 sehen kann, ist bei den Butadienharzen dagegen nicht immer eine so eindeutige Korrelation der Zusammensetzung mit der Reaktionsgeschwindigkeit wie bei den Siloxanen zu beobachten. Dies kann daran liegen, daß die Differenzen für die Peakmaxima gerade bei Zeiten von unter einer Minute so gering sind, daß sie zum einen im Bereich der Meßgenauigkeit liegen und zum anderen auch Schwierigkeiten bei der Auswertung der Peaks auftreten, die durch unregelmäßige Peakformen verursacht werden.

5.3 Acrylatharze

Tab. 43. DSC-Ergebnisse der untersuchten Acrylatharze.

Probenbezeichnung	Peakmaximum des Reaktionspeaks [min]	Abschnitt mit Beschreibung der Mischungen
235	0,80	
223	1,07	
237	1,27	
224	1,57	4.3.2
239	1,83	
240	2,43	
241	3,00	
225	0,77	4.3.3
226	2,00	

Vergleicht man die Zeiten der Acrylat-Harzmischungen, die in einer Stereolithographieanlage verarbeitet werden konnten, mit dem üblichen Wert für den Reaktionspeak von etwa einer Minute, der aus der Messung kommerzieller Harze erhalten wurde, so zeigt sich, daß dieses Kriterium bei den in der Anlage verarbeitbaren Mischungen erfüllt wurde. Die DSC-Messungen sind also eine geeignete Methode für eine erste Einschätzung der Verarbeitbarkeit einer Harzmischung auf einer Stereolithographieanlage.



## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Chemikalien

#### 6.1.1 Lösungsmittel

Sämtliche Lösungsmittel wurden - soweit sie für die Umsetzungen zum Einsatz kamen - nach den üblichen Vorschriften getrocknet. Die getrockneten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

#### 6.1.2 Polysiloxane, Silane

Die Polysiloxane stammen von der Firma Hüls America und wurden über die Firma ABCR (Karlsruhe) bezogen. Sämtliche Polysiloxane wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Methacryloxypropyldimethylchlorsilan stammt ebenfalls von den genannten Firmen. Es wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

In Tab. 44 sind die benutzten Siloxane und Silane zusammengestellt.

Tab. 44. Aufstellung der bezogenen Siloxane und Silane.

Best.-Nr.	Bezeichnung	$\overline{M}_w$ (lt. Katalog)	$\overline{M}_w$ (lt. GPC) <sup>*)</sup>
M 8542	Methacryloxypropyldimethyl- chlorsilan	220,77	n. b.
PS 341	$\alpha,\omega$ -(Hydroxydimethylsilyl)- polydimethylsiloxan	4.200	15.800
PS 342.5	$\alpha,\omega$ -(Hydroxydimethylsilyl)- polydimethylsiloxan	18.000	32.700
PS 343.5	$\alpha,\omega$ -(Hydroxydimethylsilyl)- polydimethylsiloxan	36.000	53.600
PS 424	$\alpha,\omega$ -(Trimethylsilyl)- poly[(dimethylsiloxan)- <i>co</i> - (methylvinylsiloxan)] 7,5 mol-% Comonomergehalt	k. A.	n. b.

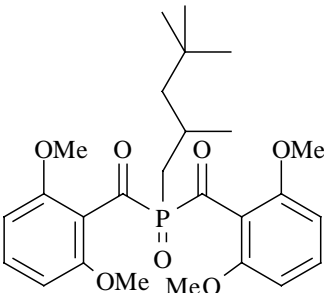
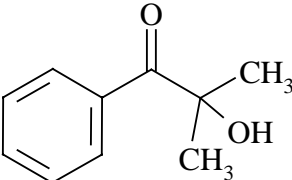
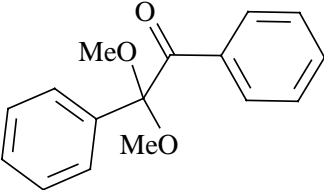
<sup>\*)</sup> mit PDMS-Standards; n. b.: nicht bestimmt; k. A.: keine Angabe

### 6.1.3 Photoinitiatoren

Alle Photoinitiatoren wurden ohne weitere Reinigung verwendet. 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (identisch mit Irgacure<sup>®</sup> 651) stammt von der Fa. Janssen Chimica (Brüggen). Das Versuchsprodukt CGI 1700 wurde von der Fa. Ciba Additive GmbH (Frankfurt am Main) zur Verfügung gestellt und ist inzwischen unter dem Namen Irgacure<sup>®</sup> 1700 im Handel. Zum besseren Lösen wurde Irgacure<sup>®</sup> 651 zunächst in einer Reibschale fein pulverisiert.

Im einzelnen handelt es sich um die in Tab. 45 aufgeführten Produkte:

Tab. 45. Eingesetzte Photoinitiatoren.

Name	Formel	Strukturformel
CGI 1700	Gemisch aus 75% Darocur <sup>®</sup> 1173 und 25 % Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid	
Darocur <sup>®</sup> 1173	2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on	
Irgacure <sup>®</sup> 651	2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon	

Alle verwendeten Photoinitiatoren wurden so ausgewählt, daß ihre Absorptionsmaxima im Bereich der Wellenlänge des Lasers der Stereolithographieanlage (HeCd, 325 nm) liegen. Da der Laser noch eine Nebenlinie bei 340 nm besitzt, wurde darauf geachtet, daß möglichst auch diese Wellenlänge mit hinreichend hoher Intensität absorbiert wird, um die Effizienz für die lichtinduzierte Polymerisation zu erhöhen.

In Abb. 18 und Abb. 19 sind die UV-Spektren der beiden Photoinitiatoren dargestellt. Sie wurden mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% in Methanol bei einer Schichtdicke von einem Zentimeter aufgenommen.

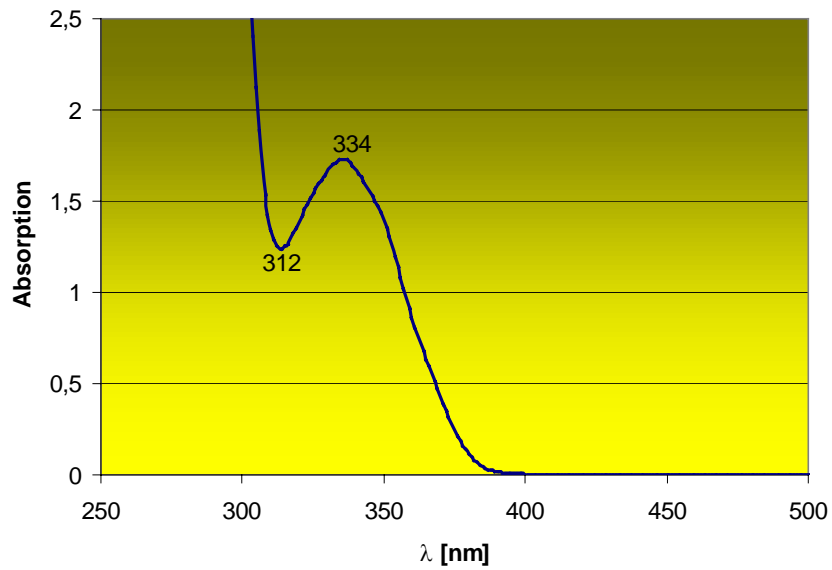


Abb. 18. UV-VIS Spektrum von Irgacure<sup>®</sup> 651 in Methanol (0,2 Gew.-%), Schichtdicke 1 cm.

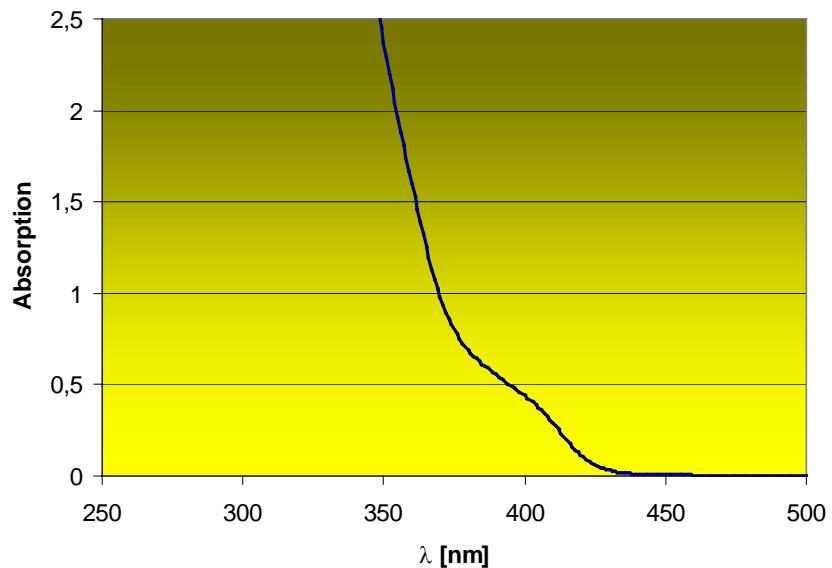


Abb. 19. UV-VIS Spektrum von CGI 1700 in Methanol (0,2 Gew.-%), Schichtdicke 1 cm.

## 6.1.4 Acrylate und Methacrylate

Sämtliche eingesetzten Acrylate und Methacrylate wurden für die überwiegende Zahl der Versuche ohne weitere Reinigung verwendet. Es wurde zunächst auch bewußt darauf verzichtet, sie zu entstabilisieren, da die fertigen Stereolithographieharze ebenfalls stabilisiert werden müssen, um eine ausreichende Lagerstabilität und Handhabbarkeit zu gewährleisten. Die Harze werden beim Arbeiten (Einsetzen und Entfernen der Bauplattform, erstes Säubern des Bauteils, etc.) in der Stereolithographieanlage auch über längere Zeit dem Umgebungslicht ausgesetzt.

Tab. 46. Eingesetzte Acrylate und Methacrylate.

Acrylat / Methacrylat	Hersteller	Stabilisator
2-Hydroxyethylacrylat	Röhm, Darmstadt	287 ppm HQ/HQME
n-Hexylmethacrylat	Röhm, Darmstadt	100 ppm HQME
n-Decylmethacrylat	Röhm, Darmstadt	k. A.
Ethylenglycoldimethacrylat	Röhm, Darmstadt	k. A.
2-Hydroxypropylacrylat	Röhm, Darmstadt	228 ppm HQME
2-Dimethylamino-ethylmethacrylat	Röhm, Darmstadt	750 ppm HQME
Cyclohexylmethacrylat	Röhm, Darmstadt	49 ppm HQME
Hexandioldiacrylat	ABCR, Karlsruhe	k. A.
Methylacrylat	Merck, Darmstadt	100 ppm HQME
(Polyethylenglycol)mono-methacrylat ( $\bar{M}_n \approx 526$ )	Aldrich	900 ppm HQME
Stearylmethacrylat	Röhm, Darmstadt	k. A.

k. A.: keine Angabe

Für die Versuche mit entstabilisierten Harzmischungen wurde HEA im Vakuum destilliert. EGDMA wurde säulenchromatographisch mit einer DeHibit 100 Säule gereinigt. Die Entstabilisierung von n-DecMA erfolgte schließlich durch Ausschütteln

mit Natronlauge sowie anschließendes Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat.

### 6.2 Herstellung von PDMS-MAPr

Die Herstellung von PDMS-MAPr erfolgte nach folgender allgemeiner Vorschrift:

OH-terminiertes PDMS der gewünschten Kettenlänge wird in einem Rundkolben unter Stickstoff auf 45 °C erwärmt. Wenn die Temperatur erreicht ist, wird Methacryloxypropyldimethylchlorsilan in äquimolarer (bezogen auf die OH-Gruppen) Menge (oder in geringem Überschuß) zugegeben und der Kolben auf 30 mbar evakuiert. Man rührt die Mischung so lange, bis die Gasentwicklung aufgehört hat (fünf bis zehn Stunden, je nach Kettenlänge). Zum Aufarbeiten des PDMS-MAPr wird die Mischung in Diethylether aufgenommen und drei- bis viermal mit Wasser gewaschen. Anschließend trocknet man mit CaCl<sub>2</sub> und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck. Man erhält die verschiedenen PDMS-MAPr als wasserklare Flüssigkeiten, deren Viskositäten im Verhältnis zu den jeweiligen Ausgangsprodukten nur geringfügig erhöht sind.

Durch die Umsetzung - bzw. durch die Äquilibration während der Reaktion - werden die Molekulargewichtsverteilungskurven der Edukte zwar durchweg zu etwas höheren Molekulargewichten verschoben, aber es gelingt in den meisten Fällen, die Polydispersität der Siloxane zu verringern. Das "tailing" in den Verteilungskurven wird durch die Äquilibrationsreaktionen erheblich verkleinert. Das führt bei sonst gleichbleibender Form der Kurven zu einer Verringerung der Polydispersität. Abb. 20 zeigt exemplarisch den Vergleich der GPC-Chromatogramme von Edukt und Produkt am Beispiel des am häufigsten eingesetzten Siloxans ( $\overline{M}_w = 32.700 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ).

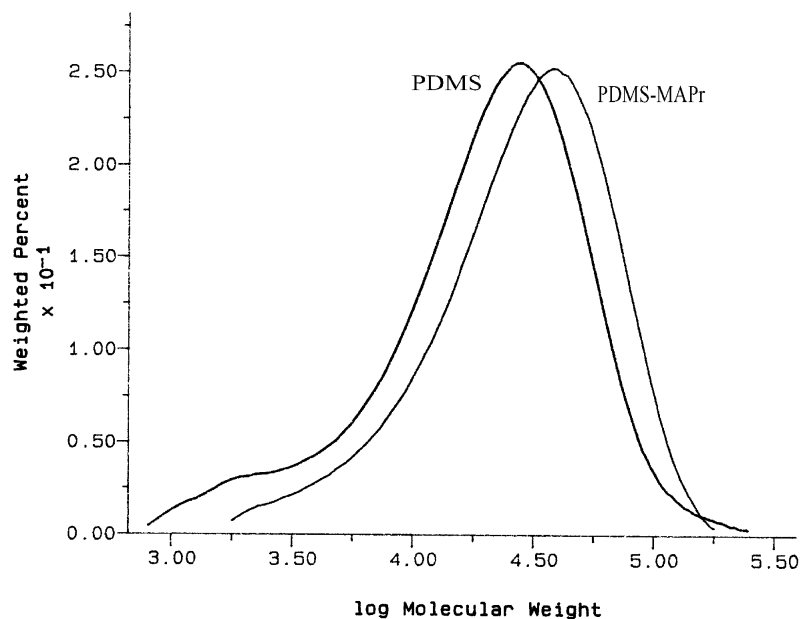


Abb. 20. Vergleich der GPC-Kurven von Edukt und Produkt der Umsetzung von  $\alpha,\omega$ -hydroxyterminiertem PDMS

( $\bar{M}_w = 32.700 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) zu PDMS-MAPr (Standard: PDMS).

### 6.3 Vernetzungsexperimente

Die Vernetzungsexperimente wurden überwiegend in Mikroreagenzgläsern, z. T. auch in kleinen Aluminiumschälchen durchgeführt. Dazu wurden 1-2 g Harz in die Reagenzgläser gefüllt und diese in ein Becherglas gestellt. Das Becherglas wurde im Abstand von 20 cm unter einer UV-Lampe plaziert und die Moneroberfläche von oben direkt bestrahlt. Bei den Versuchen mit den Aluminiumschälchen wurde meistens eine Zahnarzt-UV-Lampe benutzt. Hierbei erfolgte die Bestrahlung ebenfalls direkt auf die Moneroberfläche, allerdings mit einem Abstand von nur einigen Zentimetern.

Abb. 21 zeigt die Maße der verwendeten UV-Lampe der Marke Osram ULTRA-VITALUX<sup>®</sup> (Durchmesser  $d = 127$  mm, Länge  $l = 185$  mm, Abstand  $a = 150$  mm). Es handelt sich um einen 300 W UV-Strahler mit einem Spezialhartgaskolben in Pilzform

mit Innenreflektor für technische Anwendungen. In Abb. 22 ist ihr spektraler Strahlungsfluß wiedergegeben.

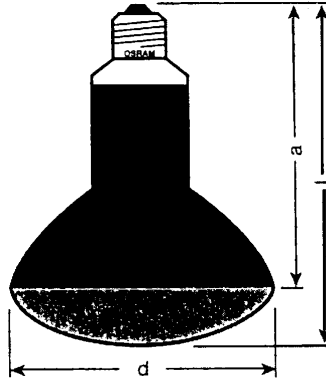


Abb. 21. Maße der UV-Lampe Osram ULTRA-VITALUX<sup>® 51)</sup>.

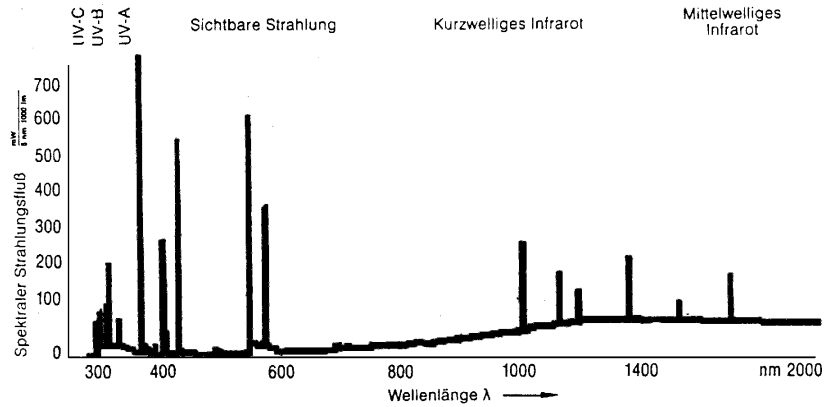


Abb. 22. Spektraler Strahlungsfluß der UV-Lampe Osram ULTRA-VITALUX<sup>® 51)</sup>.

Bei der Zahnarzt-UV-Lampe handelt es sich um eine Lampe der Marke Jouident Modell CU-80 in Pistolenform mit Lichtleiter, wie sie im Dentalbereich zum Aushärten von Zahnfüllungen aus Kunststoff benutzt wird. Diese Lampe hat eine Leistung von 400-500  $\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$  und deckt den Spektralbereich von 380-510 nm ab<sup>52)</sup>. Sie besitzt eine akustische



Signaleinrichtung, die 10 s-Intervalle anzeigt, und einen Thermoschutzschalter, der die Lampe nach 40 s Betriebsdauer abschaltet.

### **6.4 Stereolithographieversuche**

Für die Stereolithographieversuche stand für begrenzte Zeiten ein Gerät der Fa. 3D-Systems (Darmstadt), Modell SLA-250 mit einer maximalen Laserleistung von 38 mW zur Verfügung. Die Steuerung der Anlage erfolgte über das Programm "SLA-250 3D-Systems Stereolithography System" Version 1.1, Release 3.8.4 (© 1996). Die Monomerbadkammer war auf 30 °C temperiert. Für die Versuche, bei denen ein Quadrat von 1 cm Kantenlänge geschrieben wurde, wurde eine Petrischale auf der Bauplatzform befestigt und der Aufzug so positioniert, daß der Harzpegel innerhalb und außerhalb der Petrischale gleich war. Diese Angleichung der Flüssigkeitspegel erfolgte deshalb, weil der Laserstrahl auf die Monomerbadoberfläche fokussiert ist. Um längere Bestrahlungszeiten auf einem einzelnen Punkt zu erzielen, wurden die Harze in Rollrandgläser gefüllt und auf die Parkposition des Lasers gestellt. Da der Laser bei geöffneter Bauraumtür durch einen Schutzschalter mittels eines Shutters abgeschaltet wird, besteht über das Öffnen und Schließen der Tür eine genaue Kontrolle der Bestrahlungszeiten.

### **6.5 Meßmethoden**

#### **6.5.1 Gelpermeationschromatographie**

Für die Aufnahme der Gelpermeationschromatogramme wurde eine Anlage der Fa. Waters eingesetzt. Sie ist mit einer Säulenkombination aus Ultrastyrigel der Porengrößen  $2 \cdot 10^5$ ,  $2 \cdot 10^4$  und  $1 \cdot 10^3$  Å ausgestattet und wurde bei 30 °C mit Tetrahydrofuran betrieben. Als Detektor diente ein Differentialrefraktometer Modell R 401, die Eichsubstanzen waren engverteilte PDMS-Standards der Fa. PSS (Mainz).

### 6.5.2 Differentialkalorimetrie

Für die differentialkalorimetrischen Messungen wurde ein Gerät der Fa. Seiko Instruments Modell DSC 22C mit Flüssigstickstoffkühlung in leicht modifizierter Form (siehe Abb. 23) eingesetzt. Für die Auswertung wurde die Standardsoftware sowie das Programm DSCSUB zur Kurvensubtraktion benutzt. Die Kalibrierung erfolgte als Dreipunkt-Kalibrierung mit Indium, Zink und Blei.

Um die Geschwindigkeit der lichtinduzierten Polymerisation untersuchen zu können, wurden die Deckel des Meßkopfes entfernt und durch eine im Absorptionsbereich der Photoinitiatoren noch UV-durchlässige Glasabdeckung ersetzt. Der Meßraum des Gerätes wurde unterhalb der Glasabdeckung zusätzlich noch mit einem Korkstopfen verschlossen, der die Bestrahlung durch Bohrungen oberhalb des Meß- und Referenzplatzes erlaubte. Dies bewirkte einerseits eine zusätzliche thermische Isolierung, andererseits eine gezielte ausschließliche Bestrahlung der Proben- und Referenzpfännchen. Durch diesen Aufbau war während der Messungen das ständige Spülen des Probenraumes mit Stickstoff gewährleistet. Die Steuereinheit für die Stickstoffkühlung wurde nicht eingeschaltet, um ein Gegenkühlen gegen den Wärmestrom der UV-Lampe zu verhindern. Die Proben (10-20 mg) wurden in unverschlossenen Aluminiumpfännchen auf dem Meßkopf plaziert. Als Referenz diente ein leeres Pfännchen. Im Abstand von 20 cm über dem Meßkopf wurde die UV-Lampe an einem Stativ befestigt. Der Meßkopf wurde mittels eines Shutters aus Pappe abgedeckt. Für die Messungen wurde zunächst die Lampe eingeschaltet, damit sie ein stabiles Spektrum abgab, danach der Probenraum auf 40 °C erwärmt und dann 1 min isotherm gehalten. Anschließend wurde der Shutter geöffnet und in einem weiteren Isothermschritt 15 min bestrahlt.

Die Temperatur von 40 °C wurde gewählt, weil der Wärmestrom der Lampe den Probenraum ohne weitere Reaktion auf etwa 40-45 °C während der Bestrahlungszeit aufheizt. Ferner wurde nach Meßende noch 30-60 min weiter bestrahlt, um eine möglichst vollständige Vernetzung des Harzes zu erreichen. Anschließend wurde das

ausgehärtete Harz in gleicher Weise nochmals vermessen. Die erhaltene Kurve wurde von der Kurve der Vernetzung subtrahiert, um rein thermische Effekte, die durch die Bestrahlung mit der Lampe und nicht durch die Vernetzungsreaktion verursacht werden, von der Vernetzungskurve abzuziehen. Als Maß für die Vernetzungsgeschwindigkeit wurden die Maxima der Kurven herangezogen.

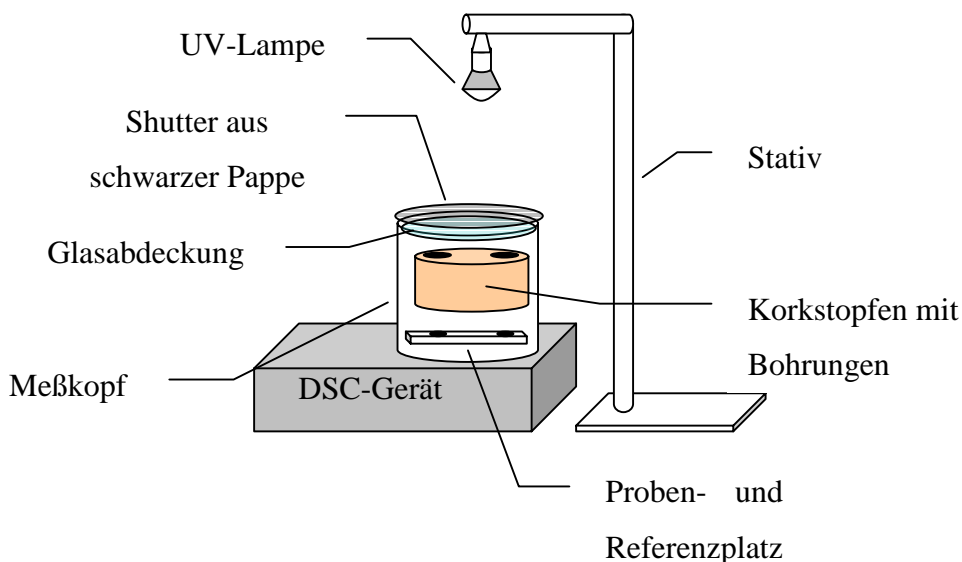


Abb. 23. Aufbauschema des DSC-Gerätes für die Messung der Geschwindigkeit der lichtinduzierten Polymerisation.

### 6.5.3 UV/VIS Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem Gerät der Marke Perkin-Elmer, Modell UV/VIS Spectrometer Lambda 40, aufgezeichnet. Als Software zur Messung und Auswertung wurde Perkin-Elmer UV WinLab Version 2.0 eingesetzt. Die Proben wurden in 0,2 gew.-proz. methanolischer Lösung in Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm vermessen. Der Scanbereich betrug 800-250 nm.

### 6.5.4 Zugversuche

Die Zugversuche wurden mit einer Anlage der Fa. Zwick Modell 1445 durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software Zwick PC-Software Z7005. Zur Prüfung gelangten in Anlehnung an DIN 53 504 Probekörper Nr. S3A, die zuvor 24 h im Normklima gelagert wurden. Die Zuggeschwindigkeit betrug bei den Siloxanharzen 100 mm/min und bei den Acrylatharzen 25 mm/min.

Die Prüfstäbe wurden durch Bestrahlen der jeweiligen Harzmischung in einer Teflonform hergestellt. Bei den Siloxanharzen wurden die Formen mit einem Objektträger abgedeckt und im Abstand von 25 cm bestrahlt. Im Falle der Acrylatharze mußte auf die Objektträger verzichtet werden, da das Polymere stark an der Glasoberfläche haftet und der Schrumpf dieser Harze so groß ist, daß Fehlstellen im Prüfstab entstehen. Allerdings bildete sich auch bei freier Bestrahlung keine einwandfreie Oberfläche, so daß die Meßwerte hier nur einen ungefähren Anhaltspunkt liefern. Die wahren Werte dürften wesentlich höher liegen, da bei der Messung kein eindeutiges Materialversagen auftrat, sondern ein Versagen an Oberflächenunebenheiten und Mikrorissen.

An den Siloxanharz-Prüfstäben wurden zusätzlich noch Hysteresemessungen durchgeführt. Die Zuggeschwindigkeit betrug dabei ebenfalls 100 mm/min. Es wurden ausgehend von einer Vorspannung von 0,05 MPa drei Zyklen mit einem unteren Umkehrpunkt von 0,05 MPa und einem oberen Umkehrpunkt bei 20, 50 bzw. 100 % Dehnung durchlaufen.

### 6.5.5 Härteprüfung (Shore A)

Zur Bestimmung der Shore A-Härte der ausgehärteten Harze diente ein Shore Härtemeßgerät ohne nähere Modellbezeichnung der Fa. Zwick. Die Durchführung erfolgte gemäß DIN 53 505 oder in Anlehnung daran. In der abgewandelten Form fanden zylindrische Probekörper von 1 cm Durchmesser und einer Höhe von 2 cm Verwendung, die zur Messung der Länge nach halbiert wurden.

## 6.5.6 Schwindungsmessung mit dem Laser-Scan-Mikrometer

Um die Inhibierungsperioden der stabilisierten und unstabilierten Harzmischungen untersuchen und vergleichen zu können, wurden die Polymerisationsvorgänge mit Hilfe einer Schwindungsmessung beobachtet. Dafür kam ein Laser-Scan-Mikrometer zum Einsatz. Durch die kontinuierliche Datenaufnahme in kurzen Zeitabständen kann gewährleistet werden, daß auch die sehr rasch verlaufende Polymerisation der Acrylate gut gemessen werden kann.

Das in dieser Arbeit benutzte Laser-Scan-Mikrometer arbeitet mit einer genormten optoelektronischen Längenmessung mit berührungsloser Erfassung der Meßgröße. Es handelt sich um das in <sup>53)</sup> beschriebene Scanningverfahren, dessen Funktionsweise in Abb. 24 schematisch dargestellt ist.

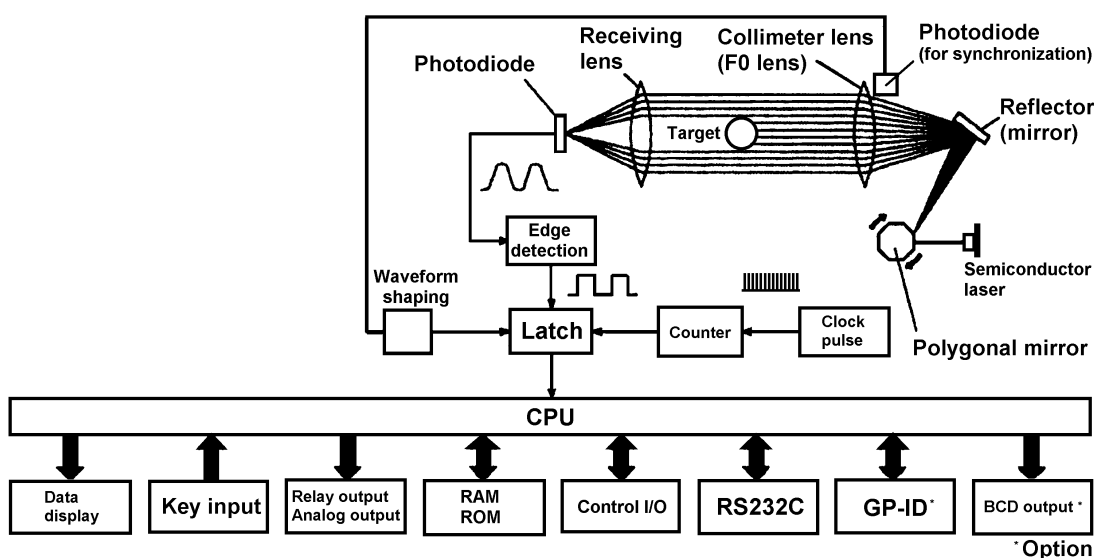


Abb. 24. Schematische Darstellung der Funktionsweise des Laser-Scan-Mikrometers<sup>54)</sup>.

Der Laserstrahl eines Halbleiterlasers wird von einem rotierenden polygonalen Spiegel auf einen Reflexionsspiegel geworfen. Von dort durchläuft der Strahl nach Durchtritt durch ein der Kollimation dienendes Linsensystem den Probenraum, der von einem thermostatisierten Ofen umgeben ist. Durch die Rotation des Polygonalspiegels scannt der Laser den gesamten Meßbereich in Form einer Parallelverschiebung im Probenraum ab. Im Anschluß an die Meßebeine befindet sich ein weiteres Linsensystem, das das

Lichtband dann auf eine Photodiode fokussiert. In der Photodiode wird das optische Signal in ein elektrisches umgewandelt.

Befindet sich eine Probe im Meßraum, so wird das Lichtband für eine gewisse Zeit unterbrochen. Diese Zeit entspricht der Länge des eingebrachten Gegenstandes. Zur Synchronisation befindet sich vor dem Kollimatorsystem noch eine zweite Photodiode. Treten durch Änderungen des Brechungsindex der Luft und/oder der Probe Laufzeitänderungen auf, so können diese über die Synchronisation mit der zweiten Photodiode kompensiert werden.

Das verwendete Gerät besteht aus einem Scanningkopf LS-3060 der Firma Keyence und einer dazugehörigen Kontrolleinheit LS 3101. Das Gerät ist mit einer RS 232 Schnittstelle ausgestattet, über die die Kommunikation mit einem Computer möglich ist. Es wurde ein Qbasic Meßprogramm zur Steuerung und Datenaufnahme verwendet.

Zur Messung wurde ein Modellsystem verwendet. Da bei den Acrylatharzen 2-Hydroxyethylacrylat als Haupttharzkomponente 80 Gew.-% der Mischung ausmacht, wurde nur HEA für den Vergleich der Inhibierungsperioden untersucht. Ferner wurde kein Photoinitiator verwendet, sondern mit Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) thermisch bei 50 °C initiiert. Da es sich um einen reinen Vergleich zwischen dem stabilisierten und dem ungestabilisierten Monomeren unter sonst gleichen Meßbedingungen handelt, kann man davon ausgehen, daß dies nicht zu Verfälschungen der Ergebnisse führt.

Abb. 25 zeigt schematisch die Durchführung der Messung. Das zu untersuchende Harz wird in einer Küvette in den Strahlengang des Laser-Scan-Mikrometers gestellt. Der Laserstrahl tastet die Probe sowie das darüberliegende Luftvolumen ab. An der durch die Kapillarkräfte gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche wird der Strahl gebrochen und trifft damit nicht mehr auf die Photodiode. Damit kann auf der Photodiode ein Hell-Dunkel-Hell-Muster beobachtet werden, das dem Meniskus der Probe entspricht. Über die Verschiebung des Musters kann dann der Schrumpf der Probe während der Polymerisation verfolgt werden.

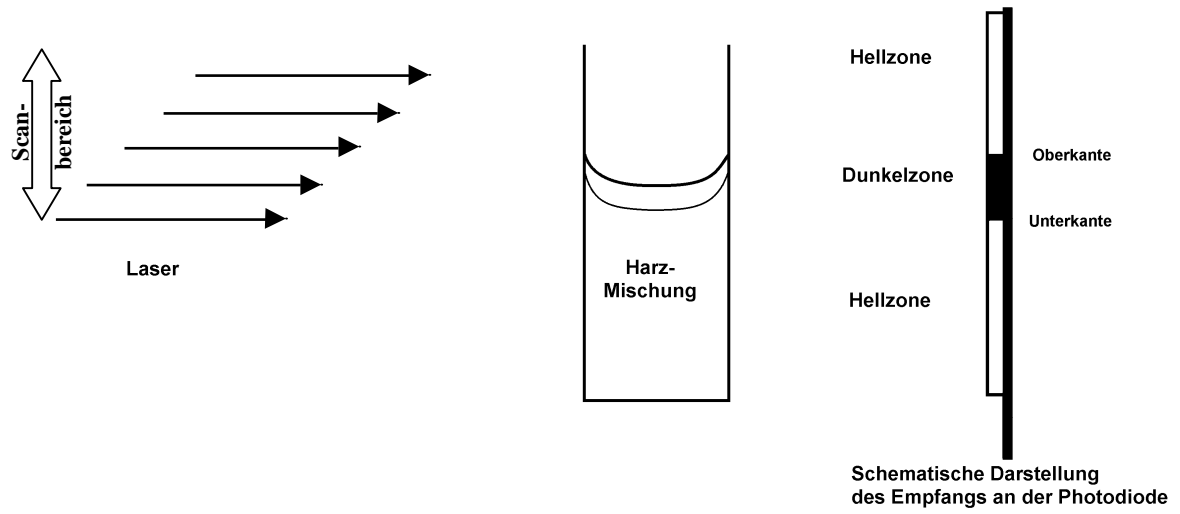


Abb. 25. Schema des Meßprinzips des Laser-Scan-Mikrometers.

## 7 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von photopolymerisierbaren Systemen, die es ermöglichen, mit Hilfe der Stereolithographie Bauteile mit elastischen Eigenschaften herzustellen. Derartige in der Praxis als Harze bezeichnete Systeme sind bislang kommerziell nicht verfügbar.

1. Im Laufe der Untersuchungen wurden drei prinzipiell unterschiedliche Systeme eingehend auf ihre Eignung für den beabsichtigten Zweck geprüft:

- A. Harze auf der Basis von Siloxanmakromonomeren
- B. Harze auf der Basis von oligomerem Butadien und
- C. Harze auf der Basis von monomeren Acrylaten und Methacrylaten.

Das System A setzt sich aus langkettigen Siloxanmolekülen mit endständigen reaktiven Gruppen zusammen. System B besteht ebenfalls aus längerkettigen Oligomeren, aber die reaktiven Gruppen sind hier entlang der Hauptkette von Oligobutadien verteilt. Bei System C kommen ausschließlich Monomere zum Einsatz; es besteht damit sozusagen aus "frei beweglichen" reaktiven Gruppen.

2. Mit Harzen auf der Basis von Siloxanen sowie mit Mischungen aus Acrylaten und Methacrylaten gelang es, Kunststoffe zu erzeugen, die den gestellten Anforderungen gerecht werden. So zeigen Polymere, die z. B. aus Mischungen von methacryloxypropylterminiertem Polydimethylsiloxan / n-Hexylmethacrylat / Ethylenglycol-dimethacrylat / 2-Dimethylaminoethylmethacrylat hergestellt wurden, Reißdehnungen bis zu 155 % im Vergleich zu Reißdehnungen von ca. 15 %, die als Elastomere für Stereolithographiegeräte bisher in der Literatur beschrieben wurden. Auch das Hystereseverhalten dieser Elastomeren ist zufriedenstellend.

3. Im Vergleich zu den relativ langsam polymerisierenden Siloxansystemen zeichnen sich die Acrylatharze durch vorteilhaft hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten aus.



Auch die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe auf der Basis von Acrylatharzmischungen wie z. B. 2-Hydroxyethylacrylat / n-Decylmethacrylat / Ethylenglycoldimethacrylat erreichen das geforderte Niveau.

4. Im Gegensatz zu den Siloxan- und Acrylatharzen gelang es nicht, mit oligomeren Butadienharzen und Mischungen mit den verschiedensten Vernetzern (Hexandioldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Leinöl) und reaktiven Verdünnern (Cyclohexylacrylat, Methylacrylat, (Polyethylenglycol)monomethacrylat, Styrol, Stearylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, n-Hexylmethacrylat, n-Decylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat) Polymere herzustellen, die die gewünschten mechanischen Eigenschaften aufwiesen. In der Regel polymerisierten diese Systeme entweder so langsam, daß in dem in der Praxis tolerierbaren Zeitraum nur gelartige Produkte entstanden, oder sie vernetzten derart engmaschig, daß nur harte oder spröde Polymere erhalten wurden.
5. Für die Acrylatharze konnten Rezepturen entwickelt werden, die im Wellenlängenbereich der heute für die Stereolithographie eingesetzten Laser mit für den technischen Prozeß ausreichend hohen Geschwindigkeiten photopolymerisierbar sind. Bei den Siloxanharzen erreicht die Geschwindigkeit dagegen nicht ganz die benötigten Werte. Es gelingt hier zwar, bei längerer Bestrahlung in der Parkposition des Laserstrahls feste Polymere zu erzeugen, aber bei einem normalen stereolithographischen Schreibvorgang werden auch bei sehr langsamer Schreibgeschwindigkeit keine festen Produkte erhalten.
6. Während stabilisierte Siloxan- und Acrylatharze durch Bestrahlen mit UV-Lampen im Wellenlängenbereich des verwendeten Lasers in ca. 1 min ausgehärtet werden konnten, gelang es nicht, diese Harze auch in einer technischen Stereolithographieanlage zu polymerisieren. Dies ist vermutlich auf den in der Praxis wegen der erforderlichen Lagerstabilität der Harze notwendigen Zusatz von Stabilisatoren zurückzuführen. Modell-Untersuchungen zur Inhibierungsperiode mit 2-Hydroxyethylacrylat und AIBN als thermischem Initiator ergaben einen Verlängerungsfaktor von 4 beim Vergleich von stabilisierten gegenüber entstabilisierten Mischungen.

Diese Zeitdifferenz ist entscheidend für die Polymerisationsfähigkeit in der Stereolithographieanlage. Die viermal so lange Inhibierungsperiode spielt beim kontinuierlichen Bestrahlen mit einer UV-Lampe nur eine untergeordnete Rolle, während sie in einer Stereolithographieanlage verantwortlich dafür ist, daß innerhalb der kurzen Bestrahlungszeit mit dem Laser kein ausreichender Umsatz bei der Polymerisation stattfindet.

7. Mit einem Acrylatharz auf der Basis von 2-Hydroxyethylacrylat / n-Decylmethacrylat / Ethylenglycoldimethacrylat wurden in einer Stereolithographieanlage Versuche durchgeführt, bei denen ein Quadrat geschrieben wurde. Es gelang hierbei, eine zusammenhängende Fläche mit ausreichenden elastischen Eigenschaften zu erzeugen. Die erreichbare Schreibgeschwindigkeit war allerdings um etwa den Faktor 75-100 niedriger als bei üblichen Standardharzen.
  
8. Für eine Weiterentwicklung zu einem kommerziellen Produkt muß die Polymerisationsgeschwindigkeit der zu Elastomeren führenden Harze erhöht werden. Ein Ansatzpunkt ist die Zugabe von funktionalisierten Oligomeren zu der erfolgreich getesteten Acrylatharzmischung. Außerdem muß ein geeigneter Stabilisator bzw. eine Stabilisatorkonzentration für das Harz gefunden werden, bei der eine ausreichende Lagerfähigkeit über mehrere Wochen bis Monate gewährleistet ist, die aber dennoch eine genügend schnelle Polymerisation unter den gegebenen Umständen erlaubt.

## 8 Literatur

- <sup>1</sup> A. Gebhardt  
Rapid Prototyping - Werkzeuge für die schnelle Produktentwicklung  
Carl Hanser Verlag München Wien 1996
- <sup>2</sup> P. Eyerer, P. Elsner, B. Wiedemann, F. Baumann, B. Keller  
Kunststoffe **83** (1993) 949 - 955
- <sup>3</sup> D. Burkhardt  
Plast. Kautsch. Ztg. **3** (1995) 10
- <sup>4</sup> D. Kochan  
Kunststoffberater **43(12)** (1998) 22 - 26
- <sup>5</sup> W. Leuthe  
Rapid Prototyping (RP) und Rapid Tooling (RT)  
in: 17. Jahrestagung Elastomerverarbeitung. Vom Konzept zur Serie  
VDI-Verlag Düsseldorf (1999) 113 - 127
- <sup>6</sup> B. J. Arnold-Feret  
Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. (1998) 3084 - 3087
- <sup>7</sup> H. Wollstadt  
Plastverarbeiter **49(11)** (1998) 42 - 44
- <sup>8</sup> J. Bisschop, J. C. Jagt  
Kunstst. Rubber **2** (1992) 11 - 18
- <sup>9</sup> A. Hull  
Plast. Mod. Élastomères **44 (2)** (1992) 61 - 62

- <sup>10</sup> G. Sudesh Kumar, D. C. Neckers  
Macromolecules **24** (1991) 4322 - 4327
- <sup>11</sup> S. Lavabre  
Rev. Gen. Caoutch. Plast. **68 (709)** (1991) 84 - 86
- <sup>12</sup> N.N.  
Rev. Gen. Caoutch. Plast. **67 (695)** (1990) 58 - 59
- <sup>13</sup> D. C. Neckers  
Chemtech **1990**, 615 - 619
- <sup>14</sup> D. C. Neckers  
Polym. Eng. Sci. **32** (1992) 1481 - 1489
- <sup>15</sup> W. Michaeli, Th. Gernot, E. Krampe, M. Langen  
Kunststoffe **84** (1994) 1676 - 1679
- <sup>16</sup> H. Schmitt, M. Geiger, W. Steger  
Konstr. Gießen **17 (4)** (1992) 13 - 19
- <sup>17</sup> N.N.  
Kunststoffe **84** (1994) 1679
- <sup>18</sup> N.N.  
Blickp. Kunststoff **6** (1995) 3
- <sup>19</sup> G. D. Dunham  
Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. (1994) 1094 - 1097
- <sup>20</sup> K. Maley  
Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. (1994) 1082 - 1084

- <sup>21</sup> M. Cantwell, C. Chassapis  
Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. (1994) 1142 - 1145
- <sup>22</sup> G. S. Cummings  
Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. (1994) 1064 - 1068
- <sup>23</sup> A. Gebhardt  
Kunststoffe **88(11)** (1998) 1992 - 2000
- <sup>24</sup> T. Wohlers  
Rapid Prototyping & Tooling, State of the Industry: 1999 Worldwide Progress Report  
Wohlers Associates 1999
- <sup>25</sup> P. Karrer, S. Corbel, J. C. Andre, D. J. Lougnot  
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **30** (1992) 2715 - 2723
- <sup>26</sup> M. Heger  
Diplomarbeit TH Darmstadt 1995
- <sup>27</sup> O. Nuyken  
Angew. Makromol. Chem. **223** (1994) 29 - 46
- <sup>28</sup> J. Eschl, F. Baumann, B. Möggiger, P. Eyerer  
Methodik zur Erstellung des ersten Prototyps  
in: Von der Idee zum Produkt. Rasche und methodische Produktentwicklung.  
VDI Verlag Düsseldorf 1999
- <sup>29</sup> US 2 775 758 (1956)  
Erf.: O. J. Munz
- <sup>30</sup> US 4 575 330 (1986)  
Erf.: C. W. Hull

- <sup>31</sup> G. A. Delzenne  
J. Macromol. Sci., Rev. Polym. Technol. **1** (1971) 185 - 215
- <sup>32</sup> J. Blyth, A. W. Hoffmann  
Liebigs Ann. Chem. **53** (1845) 292 - 295
- <sup>33</sup> M. Fischer, H. Barzynski  
Photoreaktionen  
in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie  
Band 3, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 305 - 319
- <sup>34</sup> S. J. Bett, P. A. Dworjanyn, J. L. Garnett  
J. Oil Colour Chem. Assoc. **73(11)** (1990) 446 - 453
- <sup>35</sup> C. Decker  
Prog. Polym. Sci. **21(4)** (1996) 593 - 650
- <sup>36</sup> J.-P. Fouassier  
Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications  
Carl Hanser Verlag München, Wien 1995
- <sup>37</sup> G. A. Senich, R. E. Florin  
J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. **C24(2)** (1984) 239 - 324
- <sup>38</sup> H.-J. Timpe, H. Baumann  
Photopolymere: Prinzipien und Anwendung  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1988, S. 62 f.
- <sup>39</sup> J. G. Kloosterboer  
Network Formation by Chain Crosslinking Photopolymerization and its Applications in Electronics  
in: Adv. Polym. Sci. **84** (1988) 1 - 61

- <sup>40</sup> C.-H. Chang, A. Mar, A. Tiefenthaler, D. Wostratzky  
Photoinitiators: Mechanisms and Applications  
in: Handbook of Coatings Additives, Volume 2,  
L. J. Calbo, Ed., Marcel Dekker Inc. 1992, S. 1 - 43
- <sup>41</sup> A. Borer, R. Kirchmayr, G. Rist  
Helv. Chim. Acta **61** (1978) 305 - 313
- <sup>42</sup> C. J. Groenenboom, H. J. Hageman, T. Overeem, A. J. M. Weber  
Makromol. Chem. **183** (1982) 281 - 289
- <sup>43</sup> H. Baumann, H.-J. Timpe, V. E. Zubarev, N. V. Fok, M. Y. Melnikov  
J. Photochem. **30** (1985) 487 - 496
- <sup>44</sup> P. Jaegermann, F. Lenzian, G. Rist, K. Möbius  
Chem. Phys. Lett. **140** (1987) 615 - 621
- <sup>45</sup> M. Azam Ali, M. A. Khan, K. M. Idriss Ali  
J. Appl. Polym. Sci. **60(6)** (1996) 879 - 885
- <sup>46</sup> H. Fischer, R. Baer, R. Hany, I. Verhoolen, M. Walbiner  
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1990) 787 - 798
- <sup>47</sup> M. Buback, M. Busch, Ch. Kowollik  
Macromol. Theory Simul. **9** (2000) 442 - 452
- <sup>48</sup> H. J. Donatus von Mikusch-Buchberg, F.-J. Büschler  
Trocknende Öle  
in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie  
Band 23, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 425 - 455
- <sup>49</sup> J. D. V. Mikusch  
Farbe Lack **58** (1952) 303 - 312

- 50 S. 52 in <sup>1)</sup>
- 51 Produktinformation der Fa. Osram
- 52 Produktinformation der Fa. Jouident
- 53 DIN 32 877
- 54 Keyence  
User Manual zum Laser-Scan-Mikrometer LS-3060



## Lebenslauf

<b>Name</b>		Matthias Heger
<b>Anschrift</b>		Alt Fechenheim 117 60386 Frankfurt (Main)
<b>Geburtsdatum/-ort</b>		05.09.1968 in Frankfurt am Main
<b>Familienstand</b>		Ledig
<b>Schulbildung</b>	1974 - 1978	Grundschule Freiligrath-Schule Frankfurt
	1978 - 1987	Heinrich-von-Gagern-Gymnasium Frankfurt
	20.05.1987	Abitur
<b>Wehrdienst</b>	06/87 – 09/88	in Fritzlar (Heeresflieger)
<b>Studium</b>	WS 88/89 - WS 94/95	Diplomstudiengang Chemie TH Darmstadt Vertiefungsrichtung: Makromolekulare Chemie Diplomarbeit am Deutschen Kunststoff-Institut (Darmstadt) unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h. c. D. Braun
	06.03.1995	Diplom (Dipl.-Ing.), Diplomthema: „Stereolithographie mit Polysiloxanen“
	seit WS 1995/96	Dissertation am Deutschen Kunststoff-Institut (Darmstadt) unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h. c. D. Braun

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt sowie noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den