

## Diplomarbeit

---

# Untersuchung ausgewählter Kieselerden als potenzielle Füllstoffe in lichthärtenden 3D-Druckharzen

---

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines  
Diplom-Ingenieurs im Studiengang Wirtschaftsingenieurwesen-Maschinenbau  
an der Technischen Universität Wien

unter der Leitung von

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

Institut für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie

verfasst von

**Patrick Friedl, BSc.**

1126865

[e1126865@student.tuwien.ac.at](mailto:e1126865@student.tuwien.ac.at)

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Personen bedanken, die mich während der Entstehung dieser Diplomarbeit unterstützt haben.

An erster Stelle gebührt mein Dank natürlich Herrn Prof. Dr. Jürgen Stampfl, der mir mit dieser Arbeit die Möglichkeit geboten hat, einen weitreichenden Einblick in die Welt der Werkstoffwissenschaften und der additiven Fertigung zu erhalten und im Rahmen dessen mit einer zukunftsorientierten Technologie zu arbeiten.

Mein weiterer Dank gilt der Firma Hoffmann Mineral und allen voran ihren Mitarbeitern Herrn Dr. Andreas Oesterreicher und Herrn Hubert Oggermüller, die mir einerseits die Materialien zur Durchführung dieser Diplomarbeit zur Verfügung stellten und mich andererseits stets mit konstruktivem Feedback versorgten.

Ebenfalls ein großer Dank gebührt Herrn Dr. Peter Dorfinger für die ausgezeichnete Betreuung während der Diplomarbeit und die geduldige Beantwortung aller meiner Fragen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Frau Dipl.-Ing. Sonja Baumgartner, Herrn Dipl.-Ing. Malte Hartmann und Herrn Dipl.-Ing. Markus Kury für die Unterstützung während der Diplomarbeit bedanken.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Stefan Zellhofer und Herrn Dr. Thomas Koch, die mir die reibungsfreie mechanische Auswertung meiner Proben ermöglichten.

Ein großer Dank gilt auch meinen Kommilitonen, welche mich größtenteils durch mein ganzes Studium begleitet haben und mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen. Besonders erwähnen möchte ich hier meine Studienkollegen aus Ober- und Niederösterreich, mit denen ich besonders zu Studienbeginn lange Lernwochen verbrachte. Ihnen wünsche ich ganz viel Glück für ihre zukünftige berufliche Laufbahn.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken, die mir dieses Studium erst ermöglicht hat. Sie stand während der gesamten Studienzeit hinter mir und konnte es auch nach Tiefschlägen immer wieder schaffen mich erneut aufzurichten.

## Kurzbeschreibung

Schon seit Jahrzehnten werden Additive Fertigungsverfahren in industriellen Entwicklungsprozessen zur Herstellung von Prototypen verwendet. Aufgrund steigender Anforderungen an die Materialien und den Kostendruck, ist es seit einigen Jahren durch den technologischen Fortschritt auch möglich, Teile zu fertigen, welche den Qualitätsanforderungen eines Endproduktes entsprechen.

Diese Diplomarbeit widmet sich der Prüfung ausgewählter Neuburger Kieselerdeprodukte hinsichtlich ihres Potenzials zu Eigenschaftsverbesserung von lichthärtenden 3D-Druckharzen. Besonderer Fokus liegt hierbei auf der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Acrylat-basierenden Harzformulierungen. Mithilfe der an der Technischen Universität entwickelten Blueprinter ist es möglich, dreidimensionale Bauteile schichtweise zu fertigen. Ausgangsmaterial hierfür ist eine Mischung aus lichtempfindlichen Harzen, spezifischen Additiven und den Neuburger Kieselerden als Füllstoff. Der verwendete Laser beleuchtet die gesamte Kontur des zu fertigenden Bauteils und startet damit die Polymerisation. Im Postprocessing werden die Proben im Anschluss für die Auswertung vollständig ausgehärtet. Anschließend werden die Prüfkörper auf ihre mechanischen Eigenschaften mittels der Analyseverfahren Zugversuch, Kerbschlagbiegeversuch und Dynamisch-Mechanischer Analyse getestet. Auch die Viskosität des Ausgangsmaterials wird ermittelt und es erfolgt eine Bruchflächenanalyse der getesteten Proben.

Aufgabe dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Formulierung, welche bei möglichst hohem Füllstoffanteil die besten mechanischen Eigenschaften aufweist. Dazu muss aus den vorliegenden Kieselerden das Produkt mit dem größten Potenzial ermittelt werden sowie die Auswahl der richtigen Photopolymerharze erfolgen.

## **Abstract**

For decades additive manufacturing processes have been used in industrial development processes to make prototypes. Due to increasing demands on materials and cost pressure, for several years now, technological advances have made it possible to produce parts that fulfill the quality requirements of a final product.

This thesis deals with the testing of selected Neuburg Siliceous Earth Products with regard to their potential to improve the properties of light-curing 3D printing resins. Special focus is put on the investigation of the mechanical properties of acrylate-based resin formulations. Using the Blueprinter developed at the Technical University makes it possible to manufacture three-dimensional components in layers. Starting material for this is a mixture of photosensitive resins, specific additives and the Neuburg Siliceous Earth as a filler. The laser which is used illuminates the entire contour of the component that has to be manufactured and thus starts the polymerization. In postprocessing, the samples are then fully cured for evaluation. Subsequently, the test specimens are tested for their mechanical properties by means of the analysis methods: tensile test, notched-bar impact test and dynamic-mechanical analysis. The viscosity of the starting material is also determined and a fracture surface analysis of the samples tested is carried out.

The aim of this work is the development of a formulation which has the best mechanical properties with the highest possible filler content. For this purpose, the product with the greatest potential must be determined from the available silicas and the choice of the appropriate photopolymer resins must be made.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1	Additive Fertigungsverfahren .....	3
2.2	Stereolithographie.....	6
2.3	Blueprinter .....	8
2.4	Photopolymere und Polyreaktionen.....	11
2.4.1	Photopolymere allgemein.....	11
2.4.2	Bildungsreaktion für Makromoleküle .....	12
2.4.3	Radikalische Kettenpolymerisation .....	14
2.5	Füllstoffe in Polymeren.....	18
2.5.1	Füllstoffe allgemein .....	18
2.5.2	Gefüllte Photopolymere .....	19
<b>3</b>	<b>Materialen und Methoden.....</b>	<b>21</b>
3.1	Verwendete Materialien.....	21
3.1.1	Photopolymere.....	21
3.1.2	Füllstoff Neuburger Kieselerde.....	23
3.1.3	Additiv-Masterbatch.....	27
3.1.4	Dispergiermittel.....	29
3.2	Erstellung der Materialproben.....	30
3.2.1	Vorbereitung des Materials (Preprocessing).....	30
3.2.2	Drucken mittels Blueprinter 7 .....	32
3.2.3	Nachbearbeitung der Proben (Postprocessing).....	35
3.3	Mechanische, thermische und chemische Analyse .....	36
3.3.1	Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) .....	36
3.3.2	Zugversuch.....	40
3.3.3	Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy .....	43
3.3.4	Rheologie .....	46
3.4	Analyse mit Rasterelektronenmikroskop (REM) .....	47
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>49</b>
4.1	Erste Messreihe .....	49
4.1.1	Füllstoff AKTIFIT VM .....	50
4.1.2	Füllstoff AKTIFIT AM .....	53
4.1.3	Fazit erste Messreihe.....	55
4.2	Zweite Messreihe .....	56
4.2.1	Füllstoff SILFIT Z91.....	56
4.2.2	Füllstoff SILLITIN Z89PURISS.....	59
4.2.3	Füllstoff Testprodukt TP2010080 .....	61
4.2.4	Füllstoff Testprodukt TP2015088 .....	63
4.2.5	Fazit Zweite Messreihe .....	66
4.3	Dritte Messreihe .....	67
4.3.1	Füllstoff SILFIT Z91.....	67
4.3.2	Füllstoff Testprodukt TP2015088 .....	70
4.3.3	Fazit Dritte Messreihe.....	73
4.4	Vierte Messreihe .....	74
4.4.1	Methode 1: Erhöhte Mischzeit.....	74
4.4.2	Methode 2: Verwendung Dispergiermittel .....	75

4.4.3	Fazit vierte Messreihe.....	76
<b>4.5</b>	<b>Fünfte Messreihe.....</b>	<b>77</b>
4.5.1	Füllstoff SILFIT Z91.....	77
4.5.2	Füllstoff Testprodukt TP2015088 .....	79
4.5.3	Fazit fünfte Messreihe .....	81
<b>4.6</b>	<b>Bruchflächenanalyse mittels REM .....</b>	<b>82</b>
<b>5</b>	<b><i>Zusammenfassung und Ausblick .....</i></b>	<b>87</b>
<b>6</b>	<b><i>Abbildungsverzeichnis.....</i></b>	<b>89</b>
<b>7</b>	<b><i>Tabellenverzeichnis.....</i></b>	<b>92</b>
<b>8</b>	<b><i>Literaturverzeichnis.....</i></b>	<b>93</b>

# 1 Einleitung und Motivation

Seit nun fast 30 Jahren drängen Additive Fertigungsverfahren, also Verfahren bei denen der Aufbau eines Bauteils schichtweise, generativ auf Basis von 3D-Files erfolgt, immer stärker auf den Markt. Vor allem im Bereich des Prototypenbaus bietet das sogenannte Rapid Prototyping (dt. „schneller Modellentwurf“) wesentliche Vorteile im Vergleich zu subtraktiven oder formenden Verfahren, die ursprünglich für diese Zwecke verwendet wurden. Des Weiteren wurde in den letzten Jahren die Entwicklung von additiven Verfahren stark vorangetrieben. Durch den Einsatz von leistungsstärkeren Maschinen und hochentwickelten, spezialisierten Materialien konnte man die Qualität der Prototypen dermaßen verbessern, dass es möglich geworden ist qualitative Endprodukte zu erzeugen. Dies wird heutzutage als Rapid Manufacturing (dt. „schnelle Produktion“) bezeichnet. [1][2]

Um ein breites Einsatzspektrum der Additiven Fertigungsverfahren zu gewährleisten, werden den Grundmaterialien beziehungsweise der Matrix oft Zusatzstoffe -sogenannte Füllstoffe- hinzugefügt, welche z.B. die mechanischen, thermischen oder elektrischen Eigenschaften verändern und gleichzeitig den Anteil des teuren Grundmaterials im Endprodukt verringern. [3]

Das Unternehmen Hoffman Mineral hat sich auf die Gewinnung und Aufbereitung eines Rohstoffs spezialisiert, welcher zu verschiedenen Füllstoffen verarbeitet wird, nämlich der sogenannten Neuburger Kieselerde. Diese speziellen Produkte werden bereits in unterschiedlichen Branchen sehr erfolgreich als Füllstoff verwendet und daher wird von Hoffman Mineral ebenfalls eine Möglichkeit gesehen, sich im Bereich des 3D- Druckes als Füllstofflieferant zu etablieren. [4]

Voruntersuchungen mit Füllstoffen aus Neuburger Kieselerden in Kombination mit stereolithographischen Verfahren haben ergeben, dass hierbei folgende Eigenschaften zu erwarten sind:

- Erhöhung der Steifigkeit und Festigkeit unter weitgehender Beibehaltung von Bruchdehnung und Schlagzähigkeit
- Erhöhung der Glasübergangstemperatur  $T_G$
- Senkung der Materialgesamtkosten mit zunehmender Beigabe von Füllstoffen.

Aufgrund dieser vielversprechenden Vorergebnisse und dem sich damit bietenden Potenzial zum Einsatz von Neuburger Kieselerten im Bereich des 3D-Druckes, hat sich das Unternehmen Hoffmann Mineral dazu entschlossen, in Kooperation mit der Technischen Universität Wien eine ausführliche Forschungsarbeit in diesem Bereich durchzuführen.

Ziel dieser Diplomarbeit ist die Prüfung ausgewählter Neuburger Kieselerdeprodukte hinsichtlich ihres Potenzials zur Eigenschaftsverbesserung von lichthärtenden 3D-Druckharzen. Besonderer Fokus liegt dabei auf der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Acrylat-basierenden Harzformulierungen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Additive Fertigungsverfahren

Prinzipiell unterscheidet man bei Fertigungsverfahren zwischen folgenden drei Verfahren:

- Subtraktive Fertigungsverfahren
- Formative Fertigungsverfahren
- Additive Fertigungsverfahren

Die Gruppe der Verfahren bei denen additiv gearbeitet wird, fällt dabei in die Kategorie der generativen Fertigungsverfahren. Additiv bedeutet, dass beliebig gestaltbare Geometrien eines Bauteils oder Produktes schichtweise aufgebaut werden, dies wird auch als Schichtbauverfahren bezeichnet. Mithilfe der generativen Fertigungsverfahren kann dieser Prozess automatisiert werden, einzelne Schichten werden erzeugt und anschließend in der richtigen Reihenfolge aneinandergefügt. Neben der Geometrie werden auch die resultierenden Materialeigenschaften während des Herstellprozesses generiert, dies zeichnet die Additiven Fertigungsverfahren aus. Abbildung 1 zeigt anschaulich das Prinzip der schichtweisen Modellgenerierung mithilfe eines realen Modells.

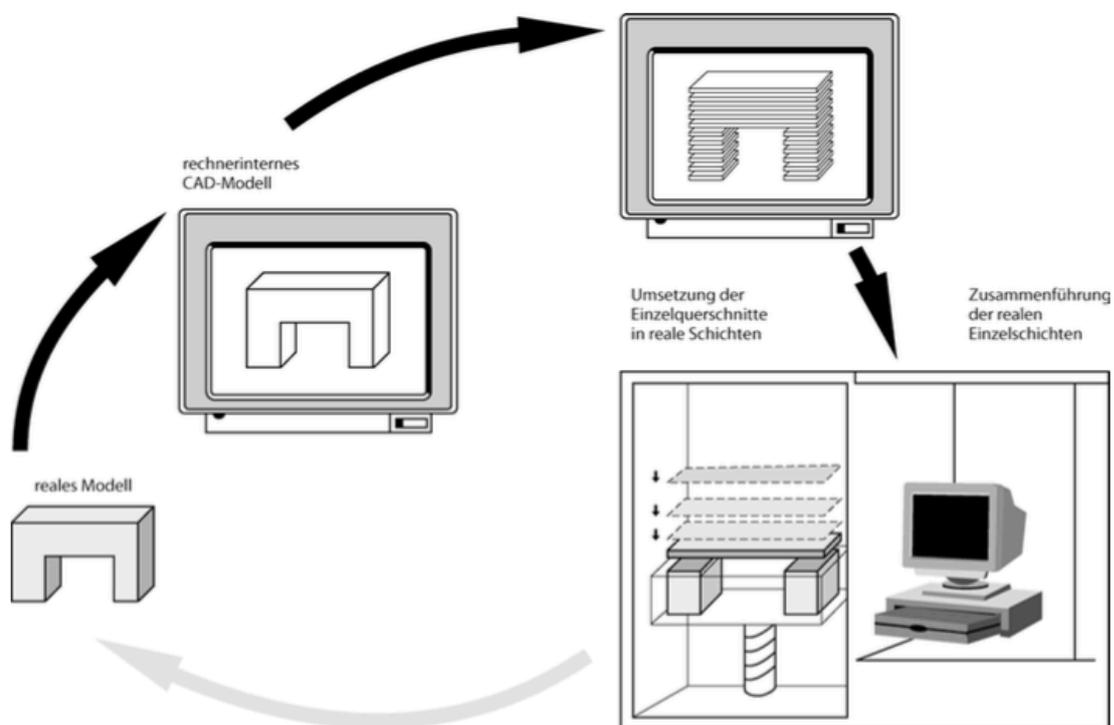


Abbildung 1: Darstellung des Prinzips der Modellgenerierung beim Rapid Manufacturing [6]

Bei den Additiven Fertigungsverfahren unterscheidet man je nach Anwendungszweck der erzeugten Produkte zwischen:

- Rapid Prototyping

Hierbei steht die Herstellung von Konzeptmodellen im Vordergrund, deren Materialeigenschaften und Oberflächenqualität nicht dem eines Endproduktes entsprechen.

- Rapid Tooling

Beschäftigt sich mit der Herstellung von Vorrichtungen und Werkzeugen.

- Rapid Manufacturing

Fokus auf Einzel- oder Kleinstserienfertigung von kundenspezifischen Endprodukten.

- Additive Manufacturing

Erzeugung von Serienprodukten. [5]

Wesentliche Voraussetzung für alle diese Verfahren ist das Vorhandensein eines vollständigen und fehlerlosen 3D-CAD-Modells, welches man entweder durch einen Entwurfsprozess oder das Laserscannen von einem vorhandenen Werkstück und die anschließende Aufarbeitung der dabei entstehenden Daten erhalten kann. Im Anschluss werden die erzeugten Geometriedaten des 3D-CAD-Modells über eine STL- Schnittstelle (Standard Transformation Language) an den Prozess übergeben. STL approximiert dabei die Flächen des Modells als Dreiecks- Facetten. Je feiner dieser Schritt erfolgt, desto genauer kann das Werkstück anschließend im Prozess abgebildet werden. Gleichzeitig erhöht sich aber auch die erzeugte Datenmenge und damit die erforderliche Rechenleistung. Bevor man nun mit der Fertigung des Bauteils aus der STL- Datei beginnen kann, müssen noch einige verfahrens- und maschinenspezifische Entscheidungen getroffen, beziehungsweise noch einige Einstellungen ergänzt werden. Als Beispiel dafür gibt es die Aufbaurichtung, denn die x-y-Ebene enthält nur Informationen über die Konturenggebung. Die dritte Dimension, also die z-Ebene ist nicht kontinuierlich, sondern entsteht über das Aneinanderfügen der einzelnen Schichten. Eine weitere wichtige Entscheidung betrifft die Schichtdicke; je kleiner man diese wählt, desto mehr erhöht sich die Genauigkeit des Bauteils in z-Richtung, allerdings steigt damit auch die Gesamtdauer des Prozesses. Benötigte Stützstrukturen werden (halb-)automatisch generiert und fallen unter die Kategorie der erforderlichen Ergänzungen.

Nachdem alle Einstellungen getroffen wurden, erfolgt die Weiterverarbeitung durch ein sogenanntes Slice-Programm, welches die Daten für die Konturen der jeweiligen Schichten erzeugt. Daraufhin folgen die eigentliche Prozessvorbereitung, sowie maschinenspezifische Einstellung der Parameter, gefolgt von der schichtweisen Fertigung des Bauteils. Im Post-Processing müssen im Anschluss die Teile gesäubert - sowie je nach Verfahren - noch nachbearbeitet werden. [5] [6]



Behälter mit flüssigem, photoreaktivem Kunststoff schichtweise aufgebaut. Verwendet werden dabei meist mit einem geeigneten Photo-Inhibitor versetzte, zähflüssige, unvernetzte oder niedrig vernetzte Monomere. Durch die UV- Bestrahlung wird mittels des Photoinitiators die Polymerisation gestartet, welche das flüssige Monomer zu einem festen Polymer umwandelt. Um die Arbeitsfläche mit dem flüssigen Kunststoff mit dem UV- Laser bestrahlen zu können, muss dieser zuerst mittels einer Optik gebündelt und über ein galvanisches Scanner- Spiegel- System umgelenkt werden. Die bestrahlten Stellen werden vernetzt, das Monomer härtet durch eine photochemisch induzierte Reaktion aus. Wenn eine Schicht vollständig ausgehärtet ist, muss die Arbeitsfläche wieder neu mit Kunststoffharz beschichtet werden. Dazu wird die Plattform mitsamt dem Werkstück um die definierte Schichtdicke ins Kunststoffbad abgesenkt, mittels einer Rakel kann anschließend die Oberfläche gleichmäßig neu beschichtet werden. Es erfolgt die Vernetzung der nächsten Schicht, welche durch Überlappung mit der vorherigen Schicht verbunden ist. So wird das Werkstück schichtweise aufgebaut; dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die letzte Schicht vollendet und damit der Bauteil fertiggestellt ist. Anschließend fährt die Trägerplattform mit dem fertigen Modell aus der Flüssigkeit heraus, der überflüssige Kunststoff kann abtropfen, damit Werkstück und Trägerplattform anschließend gemeinsam entnommen werden können. [6] [8]

Abhängig von der Kontur des zu fertigenden Bauteils müssen unterschiedliche Stützstrukturen vorgesehen werden, welche beispielsweise freihängende Flächen halten müssen. Diese werden im Anschluss an den Prozess wieder manuell entfernt. Die polymerisierten und dadurch vernetzten Bauteile müssen im Anschluss an den Druckprozess noch mithilfe von UV- Licht ausgehärtet werden, um ihre Endhärte zu erhalten. [6]

## 2.3 Blueprinter

Der an der Technischen Universität Wien entwickelte Blueprinter erhielt seinen Namen durch das bei der Belichtung verwendete blaue Licht. Er basiert auf der von Texas Instruments entwickelten DLP-Technologie, einem Lampen-Masken-Verfahren, welches über Mikrospiegel in einem Arbeitsschritt die gesamte Bauteilschicht belichten kann. Ursprünglich wurde der Blueprinter für die Verarbeitung von keramikgefüllten Photopolymeren entwickelt. Da er gegenüber herkömmlichen DLP-Modellen wesentliche Vorteile im maschinellen und steuerungstechnischen Bereich aufweist, wird eine Verarbeitung von viskosen und hochgefüllten Harzsystemen ermöglicht. Abbildung 3 zeigt anschaulich das Funktionsprinzip des Blueprinters und beinhaltet eine Legende mit den zugehörigen Bauteilbezeichnungen. Bei dem gezeigten Modell ist die Wanne, in der sich das photosensitive Harz befindet, sowohl drehbar als auch kippbar gelagert und der Boden der Wanne ist transparent, um eine Belichtung von unten zu ermöglichen. Die Bauplattform ist in z-Richtung frei beweglich und wird mittels eines Kraftsensors überwacht.

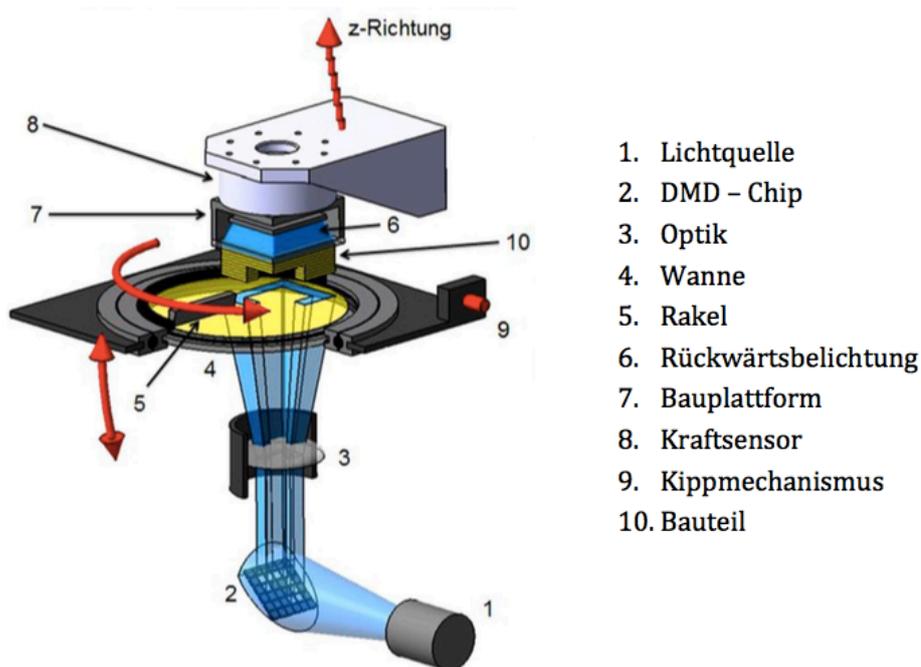


Abbildung 3: Funktionsprinzip Blueprinter mit Legende [9]

Zur Vorbereitung auf einen Druckjob muss ein vollständiges und fehlerfreies 3D-Modell in die Software des Blueprinters geladen werden. Das interne Slice-Programm sliced das Modell anschließend vollautomatisch. Falls es die Geometrie des Bauteils erfordert, müssen manuell noch Stützstrukturen eingefügt werden. Dadurch sind für den Blueprinter sämtliche Informationen bezüglich der Geometrie jeder einzelnen Schicht zugänglich.

Des Weiteren muss die Maschine für den Job vorbereitet werden, dabei ist besonders darauf zu achten, dass zwischen der Bauplattform (7) und der Wanne (4) Parallelität herrscht. Außerdem muss die Wanne mit dem benötigten Photopolymer befüllt werden.

Bevor der Druck nun gestartet werden kann, müssen noch folgende Systemparameter in der Software definiert werden:

- Bauplattform (Anpresskraft und Fahrgeschwindigkeit)
- Wanne (Kipp- und Drehgeschwindigkeit, Kippweg sowie Drehwinkel)
- Dauer und Intensität der Belichtung

Nach dem Start des Druckjobs wird das viskose Material gleichmäßig auf der Wanne verteilt. Dazu dreht sich die Wanne in x-y- Ebene um 360° an der Rakel (5) vorbei. Durch diesen Vorgang kann die vorher definierte Schichthöhe zum Erstellen der ersten Schicht erreicht werden.

Wurde der erste Schritt erfolgreich beendet und das Material gleichmäßig auf der Wanne verteilt, erfolgt nun die Absenkung der Bauplattform auf die Startposition. Da im Vorhinein die Anpresskraft definiert wurde, fährt die Bauplattform nur soweit bis der Kraftsensor (8) den zu erreichenden Wert misst. Die Bauplattform verweilt hier für kurze Zeit, um zu gewährleisten, dass sich eine gleichmäßige Schicht zwischen Wanne und Bauplattform ausbilden kann.

Im nächsten Schritt erfolgt die erste Belichtung über ein Leuchtdioden-Array, welches in der Bauplattform angebracht und nur durch eine Glasplatte getrennt ist. Diese Art der Belichtung wird als Rückwärtsbelichtung (6) bezeichnet, dabei wird das gesamte Baufeld ausgehärtet. Das hierbei entstehende überschüssige Material muss allerdings bei der Nachbearbeitung wieder manuell entfernt werden. Vorteil der Rückwärtsbelichtung ist eine gute Aushärtung sowie ein guter Verbund der ersten Schicht. Zusätzlich erfolgt außerdem ein Winkelausgleich, der von großem Vorteil ist, da die nötige Parallelität der Wanne bei manueller Montage der Bauplattform schwierig zu erreichen ist.

Mithilfe des Kippmechanismus (9) erfolgt die Trennung des ausgehärteten Materials von der Wanne, der Mechanismus kippt um den vorher definierten Kippweg. Dies ist von großem Vorteil, um die großen Abziehkräfte der ersten Schicht zu reduzieren. Das Werkstück löst sich somit stetig von der Vorderseite beginnend, dies hält die auftretenden Kräfte stets konstant klein. Die Bauplattform mitsamt der ersten Schicht fährt im Anschluss weg von der Wanne in z-Richtung nach oben.

Um die nächste Schicht erzeugen zu können, muss im folgenden Schritt die nicht benetzte Wannenoberfläche durch eine erneute Drehung der Wanne neu beschichtet werden. Im Anschluss senkt sich die Bauplattform auf den vorher definierten Schichtdickenwert in das Materialbad, es muss dabei wieder genug Verweilzeit gegeben sein, um eine gleichmäßige Schicht zwischen Wanne und Plattform gewährleisten zu können.

Um nun die benötigte Geometrie aushärten zu können müssen, die durch die LED- Lichtquelle (1) entstehenden Strahlen über einen DMD-Chip (2) durch eine Optik (3) geleitet werden. Der gesamte Belichtungsaufbau wird dabei als Light Engine bezeichnet. Für eine vollständige Polymerisation muss der Photoinitiator auf die verwendete Wellenlänge abgestimmt sein.

Dieser Vorgang wird nun solange wiederholt bis alle für die Erstellung des Bauteils benötigten Schichten abgearbeitet worden sind. Nach dem Drucken und Aushärten der letzten Schicht kommt es zu einem finalen Trennvorgang, die Bauplattform fährt dabei wieder in z-Richtung von der Wanne weg. Der Unterschied ist, dass dieses Mal die Bauplattform so weit nach oben fährt, dass diese mitsamt dem gedruckten Bauteil problemlos entnommen werden kann.

Bei der nun folgenden Nachbearbeitung wird das fertige Bauteil von der Bauplattform gelöst, Rückstände vom Photopolymer werden per Hand unter Zuhilfenahme von Ethanol oder Isopropanol entfernt. Damit die Bauteile vollständig aushärten können, kommen sie nach der gründlichen Säuberung in eine UV- Kammer, in der sie für eine gewisse Dauer nachbelichtet werden. [9] [10]

Abbildung 4 ist eine Visualisierung in Form eines Blockschaltbildes aller innerhalb eines Druckjobs anfallenden Prozessschritte.

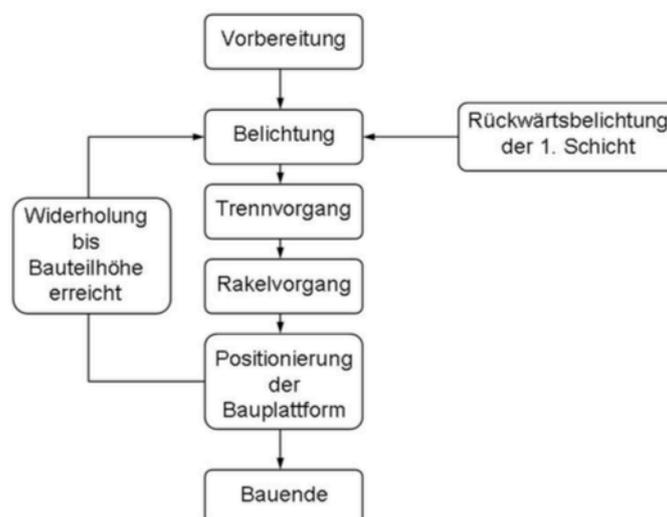


Abbildung 4: Übersicht der Prozessschritte des Blueprinters [10]

## 2.4 Photopolymere und Polyreaktionen

### 2.4.1 Photopolymere allgemein

Bereits im 19. Jahrhundert wurden Lichtquellen bei der Herstellung von Polymeren verwendet. Mithilfe von Sonnenlicht wurde dabei Vinyl-Chloracetat in Polyvinyl-Chloracetat umgewandelt, um Glasflaschen herzustellen. Photopolymere finden ein großes Einsatzgebiet in der Coating-Industrie (Möbelbeschichtungen, ...) und in der Elektronikindustrie, des Weiteren beruhen 3D- Drucktechnologien - wie die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Stereolithographie - auf dem Einsatz von Photopolymeren.

Photopolymere sind lichtempfindliche Polymermaterialien, welche ihre Eigenschaften verändern, wenn sie einer UV- Lichtquelle ausgesetzt werden. Zwar gibt es Polymere, die ihre Eigenschaften unter Strahlungsbedingungen wie Hitze oder Mikrowellen verändern können, Photopolymere sind allerdings ausschließlich durch Lichtquellen (Sonnenlicht, UV-Laser, Lampen etc.) aushärtbar. Das Photopolymer verändert dabei seine Form, je nach Viskosität und Temperatur befindet es sich vor der Bestrahlung in einem flüssigen bis zähflüssigen Zustand. Nach der anschließenden Bestrahlung härtet das Photopolymer aus und wird zu einem festen, plastischen Körper. Dabei härtet ausschließlich der bestrahlte Bereich aus, die unbelichteten Teile befinden sich im unveränderten Zustand. [11]

Das gesamte gehärtete Photopolymer besteht im Wesentlichen aus mehreren essentiellen Bestandteilen, zu sehen in Abbildung 5.

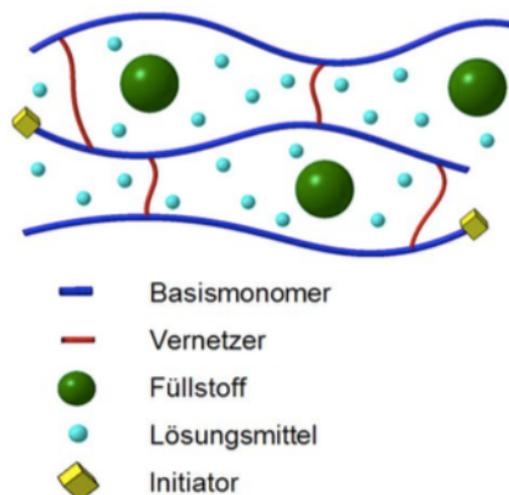


Abbildung 5: Einfache Darstellung des Aufbaus eines Photopolymers [12]

Das Grundmaterial (die Matrix) besteht dabei aus einem Photopolymer, welches das Grundgerüst bildet und wesentlich für die Formgebung im Bauprozess verantwortlich ist. Die Füllstoffe sind unlösliche Zusatzstoffe, sie dienen als Füller zwischen den einzelnen Molekülketten und wirken sich dabei auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie die Verarbeitungseigenschaft der verwendeten Formulierung aus. Um die Formstabilität der Polymermatrix zu gewährleisten, werden polyfunktionale Monomere als Vernetzer zwischen den Polymerketten verwendet. Eine Möglichkeit, die Rheologie zu beeinflussen, bieten sogenannte Reaktivverdünner, welche im Wesentlichen die Viskosität der Formulierung herabsetzen und dadurch die Verarbeitbarkeit verbessern. Diese Reaktivverdünner sind dabei flüssige, niedrig-viskose monofunktionale Monomere, welche mit ihren freien Doppelbindungen essentiell für die ablaufende radikalische Kettenpolymerisation sind. Die Zeit, die das Photopolymer dabei benötigt, um vollständig zu polymerisieren, ist stark abhängig von der Reaktivität der Formulierung. Eine chemische Verbindung und damit eine weitere Komponente ist der sogenannte Photoinitiator, welcher nach UV-Bestrahlung zerfällt und damit freie Radikale bildet, mit denen die Polymerisation initiiert werden kann. Um zu verhindern, dass sich während des Bauprozesses die beigefügten Füllstoffe wieder absetzen können, werden als weitere Komponente oft Lösungsmittel - sogenannte Verdickungsmittel - eingesetzt. Dies ist essentiell, um sicherzustellen, dass während des gesamten Baujobs dasselbe Mischverhältnis in der Formulierung besteht und es so zu gleichmäßigen Ergebnissen kommen kann. Es liegen im Lösungsmittel dabei keine freien Doppelbindungen vor, die rissfreie Polymerisation der Polymatrix kann aber mithilfe von niedersiedenden Verbindungen erreicht werden. [9] [11]

#### 2.4.2 Bildungsreaktion für Makromoleküle

Auf Basis von Synthesereaktionen sind ein Großteil der für die Technik essentiellen Kunststoffe entstanden. Hierbei sind die Ausgangsstoffe niedermolekulare Verbindungen, welche in Form von sogenannten Monomeren auftreten. Diese Synthesereaktionen (auch Polyreaktionen oder Polymerbildungsreaktionen) können unter dem Oberbegriff Polymerisation zusammengefasst werden. Die Art der chemischen Reaktion, die dabei abläuft, bestimmt dabei die Klasse in der Polymerisation. Diese kann dabei wie folgt lauten:

- Kettenpolymerisation
- Kondensationspolymerisation
- Additionspolymerisation

Des Weiteren erfolgt eine Unterscheidung der Mechanismen der ablaufenden Polyreaktion, dies führt zu einer Einteilung in Kettenwachstumsreaktion und Stufenwachstumsreaktion, diese ist in Abbildung 6 ersichtlich. [13]

Die Technische Universität Wien hat ein Belichtungsverfahren entwickelt, welches auf Photopolymerisation mittels einer Kettenwachstumsreaktion beruht. [9] Bei Kettenwachstumsreaktionen kann man nach Art des reaktiven Zentrums zwischen folgenden Klassen unterscheiden (ebenfalls ersichtlich in Abbildung 6):

- radikalisch
- kationisch
- anionisch
- koordinativ

Im Zuge dieser Arbeit wird mittels Verwendung des Photoinitiators das Prinzip der radikalischen Kettenpolymerisation verwendet. Die Aktivierung des Photoinitiators erfolgt durch UV-Bestrahlung mit bestimmter Wellenlänge.

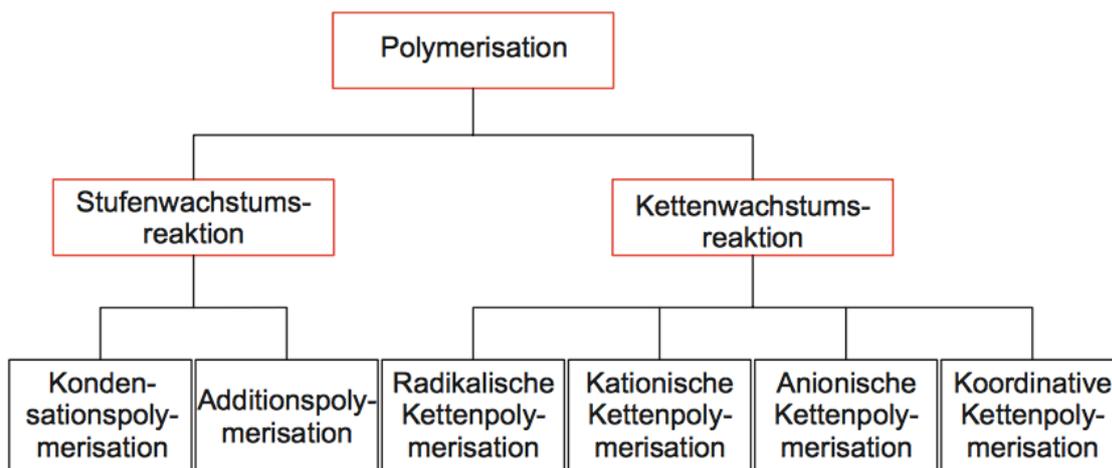


Abbildung 6: Übersicht der Einteilung der Polyreaktionen [13]

Essentiell für die Kettenpolymerisation ist das Vorhandensein von reaktionsfähigen Monomeren, welche sich entweder durch das Aufbrechen einer Doppelbindung (z.B. zwischen zwei C-Atomen) oder durch Ringspaltung ohne Abspaltung von Nebenprodukten oder Atomwanderungen zu Makromolekülen aneinanderreihen, ersichtlich in Abbildung 7.

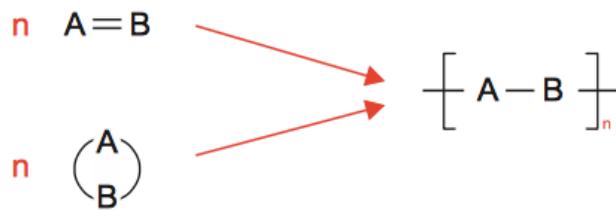


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Kettenpolymerisation [13]

Die Kettenpolymerisation läuft dabei immer in kinetischen Einzelvorgängen ab, welche wie folgt unterteilt werden können:

- Initiierung/Startreaktion
- Kettenwachstumsreaktionen
- Kettenübertragungsreaktionen
- Kettenabbruchreaktionen

#### 2.4.3 Radikalische Kettenpolymerisation

- Initiierung/Startreaktion

Um eine radikalische Kettenpolymerisation auszulösen, werden reaktive Teilchen mit einem ungepaarten Elektron benötigt. Diese Teilchen werden als sogenannte Radikale bezeichnet. Ihre Erzeugung kann unterschiedlich erfolgen, beispielsweise durch die Verwendung von sichtbarem Licht oder andere energiereiche Strahlung wie Gamma-, Röntgen- oder UV-Strahlung. Ein Mittel, welches häufig zur Bildung von Radikalen verwendet wird, sind sogenannte Initiatoren. Bei den Versuchen zu dieser Diplomarbeit wurde ebenfalls ein Photoinitiator verwendet. Diese Initiatoren zerfallen zu den benötigten, reaktiven Radikalen ( $I^*$ ), dargestellt in Abbildung 8.



Abbildung 8: Darstellung Radikalbildung [13]

Die Initiierung bezeichnet also den primären Prozess der Radikalbildung. Die nun freien Radikale suchen im Anschluss bei der Startreaktion mit ihrem ungepaarten Elektron nach anderen Elektronen, um damit eine Bindung einzugehen. Oft werden dabei C=C-

Doppelbindungen aufgebrochen. Infolgedessen bleibt ein Elektron der C=C-Doppelbindung ungepaart (C\*), dieses sucht in weiterer Folge wieder einen Bindungspartner, die Kettenreaktion wurde begonnen. Abbildung 9 zeigt eine Darstellung der Startreaktion der radikalischen Kettenpolymerisation.

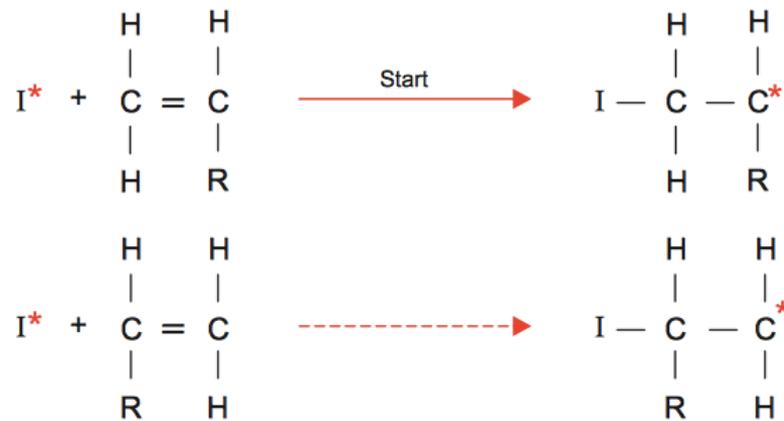


Abbildung 9: Darstellung der Startreaktion der radikalischen Kettenpolymerisation [13]

- Kettenwachstumsreaktion

Die Kettenwachstumsreaktion geht nun im Prozess so lange weiter, bis sämtliche bindungsfähige Teilchen miteinander reagiert haben. Dabei reagiert jedes neu hinzukommende Monomer in der Nähe eines Monomer-Radikals unter gleichzeitiger Öffnung der Doppelbindung sowie fortlaufender Additionsreaktion.

- Kettenübertragungsreaktion

Hierbei kommt es zu einer Übertragung des aktiven Kopfes des wachsenden Kettenmoleküls auf ein bis zu diesem Zeitpunkt inaktives M-H Molekül. Dadurch entsteht eine stabile Bindung zwischen dem Wasserstoff und dem Kohlenstoff und damit zur Entstehung eines neuen Radikals (M\*), welches im Anschluss Ausgangspunkt für eine neue Kette werden kann. Dies ist ersichtlich in Abbildung 10 dargestellt.

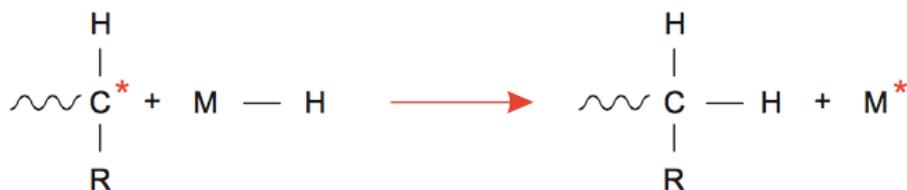


Abbildung 10: Darstellung Kettenübertragungsfunktion [13]

Eine wichtige Rolle spielen hierbei zugefügte Regler, welche über eine hohe Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion verfügen. Sie übernehmen dabei die Rolle des Initiatorradikals zur Fortsetzung der Polymerisation und haben dabei die Auswirkung, dass sie die mittlere Kettenlänge reduzieren, ohne dabei die gesamte Reaktion zu stoppen. Des Weiteren wird der meist unerwünschte Verzweigungsgrad vermindert.

- Kettenabbruchsreaktion

Die Kettenabbruchsreaktion führt zu einem Ende des Kettenwachstums, dabei verschwinden die reaktiven Zentren und es kommt zum Wachstumsende des Makromoleküls. Prinzipiell kann man dabei zwischen drei Varianten unterscheiden:

- Rekombination

Bei der Rekombination gehen zwei aktive Endgruppen mit ihren freien Elektronen eine Bindung ein, dadurch entsteht ein neues, nicht reaktives Teilchen. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 11 dargestellt.

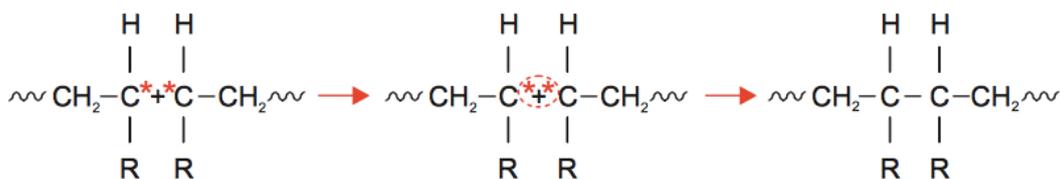


Abbildung 11: Darstellung Rekombination [13]

- Initiatoraddition

Bei der Initiatoraddition wird ein neues Teilchen durch die Anlagerung eines freien Initiatorradikals an eine aktive Endgruppe gebildet, ersichtlich ist dies anhand eines Beispiels in Abbildung 12.

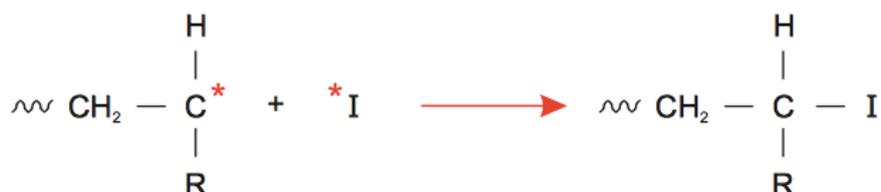


Abbildung 12: Darstellung Initiatoraddition [13]

- Disproportionierung

Bei der Disproportionierung kommt es zu einer Reaktion zweier reaktiver Endgruppen und dabei zu einer gesättigten sowie ungesättigten Verbindung. Das Radikal geht dabei allerdings nicht nur die Bindung mit dem freien Elektron des anderen Radikals ein, sondern nimmt sich auch ein Wasserstoffatom aus seiner C-H-Bindung. Dadurch kann das Radikal nun selbst mit seinem freien Elektron eine C-H-Bindung eingehen. Im benachbarten Radikal gehen währenddessen die 2 freien Elektronen ein Elektronenpaar mit benachbarten C-Atomen ein. Der Ablauf der Disproportionierung ist in Abbildung 13 ersichtlich.

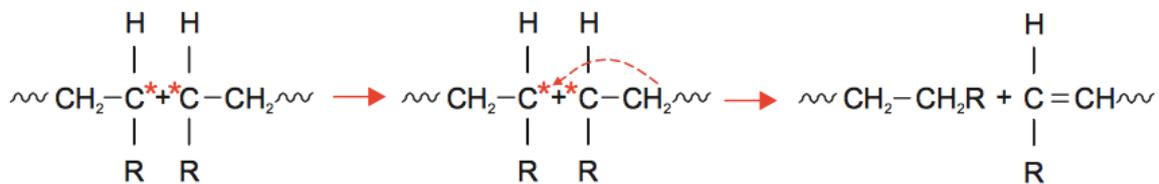


Abbildung 13: Darstellung Disproportionierung [13]

Dabei kommt es zu einer Bildung von Ketten unterschiedlicher Länge, die Makromoleküle haben nicht die gleiche Größe. Die Molmasse schwankt daher um einen Mittelwert, genannt die mittlere Molmasse. Daher versucht man den Zufallsfaktor bei der Abhängigkeit der mittleren Molmasse von der Häufigkeit der Abbruchreaktion zu minimieren. Dazu gilt Folgendes:

- (1) je weniger Initiator oder niedrigere Polymerisationstemperatur desto höher die mittlere Molmasse
- (2) je mehr Initiator oder höhere Polymerisationstemperatur desto niedriger die mittlere Molmasse

Zur „Beruhigung“ der Radikale können sogenannte Inhibitoren verwendet werden. Diese werden zugegeben und verhindern so die vorzeitige Polymerisation der Monomere bei Verarbeitung, Versand oder Lagerung. [13]

## 2.5 Füllstoffe in Polymeren

### 2.5.1 Füllstoffe allgemein

Ein Füllstoff ist prinzipiell definiert als ein festes Material, welches in der Lage ist die physikalischen und chemischen Eigenschaften von anderen Materialien durch das Vorhandensein oder Fehlen von Oberflächeninteraktionen und deren eigene physikalische Eigenschaften zu verändern.

Ursprünglich wurden Materialien Füllstoffe rein aus Kostengründen beigemischt, Füllstoffe gelten als günstig und führen folglich bei hohen Zugabemengen zu einer deutlichen Kostenersparnis des Gesamtmaterials. Heutzutage ist darüber hinaus ebenso bekannt, dass man durch die Zugabe der richtigen Füllstoffe wesentliche Steigerungen der Eigenschaften von Polymeren erzielen kann. [14] Folgende Eigenschaften eines Polymers können durch die Zugabe von Füllstoffen direkt beeinflusst werden:

*Tabelle 1: Übersicht beeinflussbarer Eigenschaften von Polymeren [14]*

Materialdichte	Optische Eigenschaften	Farbe
Oberflächeneigenschaften	Produktform	Thermische Eigenschaften
Elektrische Eigenschaften	Permeabilität	Mechanische Eigenschaften
Chemische Reaktivität	Rheologie	Morphologie
Materialbeständigkeit	Umwelteinflüsse	Gesundheit & Sicherheit

Die Modifizierung mechanischer Eigenschaften und insbesondere die Verbesserung von E-Modul und Zugfestigkeit sind dabei zweifellos einige der überzeugendsten Gründe für die Einbeziehungen von funktionellen Füllstoffen in Polymeren. Auch im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Ebenfalls werden thermische Eigenschaften und Rheologie untersucht. Die geeignete Auswahl eines Füllstoffes erfolgt anhand seiner Korngröße, Form, Festigkeit und Dichte und ist dabei von größter Wichtigkeit, um sicher zu sein, dass der Füllstoff sein volles Verstärkungspotential entfalten kann. Die Klassifizierung von Füllstoffen nach bestimmten Eigenschaften ist dabei sehr nützlich, um die Auswahl zu erleichtern. [15]

### 2.5.2 Gefüllte Photopolymere

Produkte aus Photopolymeren, die mittels Stereolithographie gefertigt werden, neigen dazu schlechtere mechanische Eigenschaften aufzuweisen wie vergleichbare Teile, die mit konventionellen Methoden entstehen. Des Weiteren verfügen Erzeugnisse der Stereolithographie oft über geringe Bruchdehnungen und es tritt im Versagensfall oft Sprödbruch auf.

Aus diesen Gründen werden in der Stereolithographie bei den dabei verwendeten Photopolymeren ebenfalls unterschiedliche Füllstoffe beigemischt, um die mechanischen Eigenschaften damit anzupassen. [16]

Die Partikelgröße der verwendeten Füllstoffe variiert dabei sehr stark, die kleinsten Partikel sind dabei im Nano- und Mikrobereich angesiedelt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Füllstoffe sind in die Kategorie der Mikropartikel einzuordnen. Mikropartikel sind Partikel mit Dimensionen zwischen 0,1 und 100  $\mu\text{m}$ . [17]

Auf dem Gebiet der gefüllten Photopolymere gibt es bereits große Menge an Forschungsarbeiten, welche sich mit dem Einfluss von verschiedenen Füllstoffen auf das Photopolymer beschäftigen. Wichtige Erkenntnisse, die man aus diesen Arbeiten ziehen kann, sind zum Beispiel:

- Der Einsatz von 2D Nanofüllstoffen, in diesem Fall Nanosilikate (sogenannte Nanoclays) führt zu einer wesentlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von 3D-Bauteilen, die durch Stereolithographie erzeugt werden. Besonders hervorzuheben ist dabei die Steigerung der Bruchdehnung von bis zu 100%. Außerdem konnten die Zugfestigkeit und das E-Modul erhöht werden. Zusätzliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften verspricht man sich auf Basis dieser Arbeit durch den Einsatz von anderen 2D Nanofüllstoffen wie Graphen. Dies ist besonders interessant, da die in dieser Arbeit verwendeten Füllstoffe ebenfalls auf Silikatbasis beruhen. [16]
- Durch den Einsatz von anorganischen keramischen Füllstoffen ist es möglich eine Acrylat-basierende Formulierung zur Erzeugung zellulärer Strukturen mittels Stereolithographie herzustellen. Durch die Variation des Gehaltes an Füllmaterialien, Reaktivverdünner, Vernetzer und der Verwendung eines geeigneten Photoinitiators kann so ein breites Spektrum an Materialien mit den gewünschten Eigenschaften erzeugt werden. Beispielweise unterscheiden sich die Werte für Biegefestigkeit und E-Modul bis um einen Faktor von 2. [18]

- Des Weiteren hat sich bei der Untersuchung des rheologischen Verhaltens beim Einsatz keramischer Füllstoffe gezeigt, dass die Gesamtrheologie die Kinetik der Photopolymerisation nicht beeinflusst, sondern diese nur durch die Viskosität der intergranularen Phase bestimmt wurde. Außerdem wurde der Einfluss der optischen Eigenschaften des Mediums, genauer gesagt das Brechungsindexverhältnis untersucht. Es zeigt sich, dass die Geschwindigkeit der Polymerisation mit steigendem Indexverhältnis abnimmt. [19]

Es gibt noch eine Vielzahl von weiteren Forschungsarbeiten, die sich mit der Veränderung und Verbesserung der Eigenschaften von Photopolymeren durch Füllstoffzugabe beschäftigen. Auch diese Arbeit lässt sich in diese Kategorie einordnen, sie zielt auf die Untersuchung der Veränderung von mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften durch die Zugabe von verschiedenen Mikrofüllstoffen auf Silikatbasis ab.



In den Formulierungen wird Miramer PU2560 beigemischt, um den fertigen Proben die nötige Zähigkeit zu verschaffen. Da die Schlagzähigkeit von Bomar™ XR-741MS erfahrungsgemäß eher niedrig und das Material nach Bestrahlung und Aushärtung tendenziell spröde ist, wurden durch die Beimischung von Miramer PU2560 wesentlich bessere Ergebnisse erzielt.

Diese beiden Materialien bilden sowohl allein als auch kombiniert die Grundmatrix aller verwendeter Proben, welche im Rahmen der Diplomarbeit gefertigt wurden. Es gibt 2 verschiedene Arten, wie die Grundmatrix der erzeugten Proben aufgebaut ist:

- 1 Die Proben bestehen aus 100% Bomar™ XR-741MS als Grundmaterial
- 2 Die Proben bestehen aus einer Kombination von 80% Bomar™ XR-741MS und 20% Miramer PU2560

Auf Basis dieser Matrix wurde jeweils die Menge der beigemischten Füllstoffe und Additive berechnet.

### 3.1.2 Füllstoff Neuburger Kieselerde

Den wichtigsten Punkt und damit das Herzstück dieser Diplomarbeit bilden die Füllstoffe, hergestellt aus der sogenannten Neuburger Kieselerde. Dabei handelt es sich um ein natürlich entstandenes Gemisch aus korpuskularer Neuburger Kieselsäure und lamellarem Kaolinit, welches mit physikalischen Methoden untrennbar ist. Der Anteil der Kieselsäure weist dabei eine runde Kornform auf, die Primärpartikel haben dabei eine Korngröße von etwa 200 Nanometern. Diese in der Natur einmalige Struktur bewirkt eine hohe spezifische Oberfläche und dadurch folglich positive anwendungstechnische Eigenschaften und rheologische Aktivität. Abbildung 15 zeigt Aufnahmen der Bestandteile mit dem Rasterelektronenmikroskop.

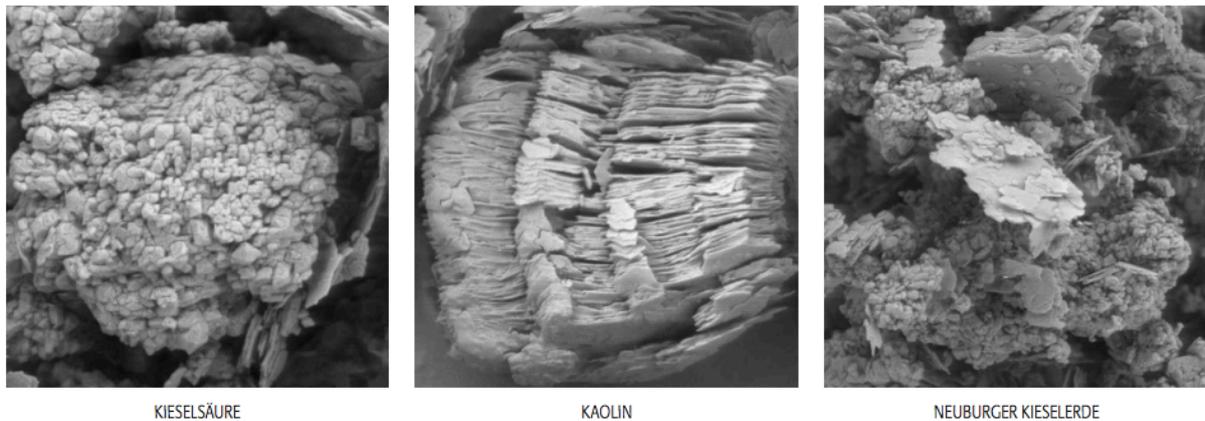
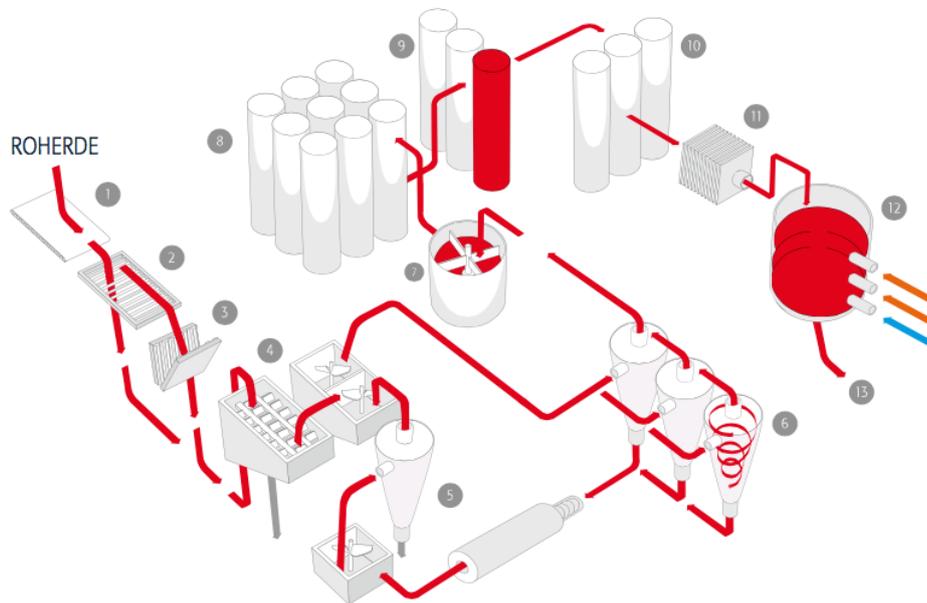


Abbildung 15: REM-Aufnahmen Bestandteile Neuburger Kieselerde [4]

Da nur etwa 30% der abgebauten Kieselerde verwertbar sind, muss das Material einen Aufbereitungsprozess durchlaufen, bei welchem es sich im Wesentlichen um einen großen Trennungsprozess handelt. Der erste Schritt beinhaltet dabei die Dispergierung der Roherde in Wasser zur Abtrennung der Steinfraktionen. Anschließend werden in einer Hydrozyklonanlage die Sandfraktion abgetrennt und die Feinstanteile nach den verschiedenen Korngrößen unterteilt. Der durch diesen Prozess gewonnene Schlamm wird in Folge eingedickt und einer Entwässerung in Filterpressen unterzogen. Im Anschluss erfolgt die Pulverisierung und Zwischenlagerung zur weiteren Verarbeitung.

Abbildung 16 zeigt den gesamten, stufenweisen Trennungsprozess, der während der Aufbereitung stattfindet. Die Legende beschreibt die dabei wesentlichen Abläufe.



- |                      |   |
|----------------------|---|
| <b>Stufe 1 - 3</b>   | Aufgabe und Zerkleinerung der Roherde, Abtrennen von Grobmaterial durch Rüttelsieb          |
| <b>Stufe 4 - 5</b>   | Abtrennen der Steinfraktionen und Dispergierung in Wasser                                   |
| <b>Stufe 6</b>       | Abtrennung der Sandfraktionen und Klassierung in verschiedene Korngrößen durch Hydrozyklone |
| <b>Stufe 7 - 10</b>  | Eindickung, Lagerung und Mischung der einzelnen Produkttypen in Form von Schlamm            |
| <b>Stufe 11 - 12</b> | Entwässerung durch Filterpressen, Restfeuchteentzug in Trocknern                            |
| <b>Stufe 13</b>      | Veredlung, Oberflächenbehandlung, Verpackung  |

Abbildung 16: Darstellung Aufbereitungsprozess Neuburger Kieselcerden [22]

Für die kalzinierten Produkte der Reihe SILFIT und AKTIFIT dient das Standardprodukt Sillitin Z 86 als Ausgangsmaterial. Ein nachgeschalteter thermischer Prozess treibt das enthaltene Kristallwasser des Kaolinanteils aus und es kommt zu einer Bildung von amorphen Mineralphasen. Der Anteil der Kieselsäure bleibt bei den Temperaturen, die während des thermischen Prozesses auftreten, inert.

Ursprünglich wurden für diese Diplomarbeit folgende 8 Standard-Füllstoffe sowie 2 Testprodukte, welche für die Untersuchung im Rahmen der Diplomarbeit erzeugt wurden, zur Verfügung gestellt:

Tabelle 2: Übersicht Füllstoffe

Füllstoff	Basismaterial	Oberflächenbehandelt mit
Aktifit VM	Silfit Z91	Vinylsilan
Aktifit AM	Silfit Z91	Aminosilan
Aktisil Q	Sillitin V90	Methacrylsilan
Silfit Z91	Sillitin Z86	unbehandelt
Sillitin V88	-	unbehandelt
Sillitin Z89 puriss	-	unbehandelt
Sillitin Z89	-	unbehandelt
Sillitin Z86	-	unbehandelt
TP 2010080	Silfit Z91	Methacrylsilan
TP 2015088	Silfit Z91	Methacrylsilan

Um den Probenumfang einzudämmen, wurden aus dieser Liste 6 Füllstoffe zur Untersuchung ausgewählt. Bei den restlichen Füllstoffen war es aufgrund ihrer chemischen Struktur vorhersehbar, dass es zu tendenziell schlechteren Ergebnissen kommen würde. Die Wahl fiel auf die Füllstoffe Aktifit VM, Aktifit AM, Silfit Z91, Sillitin Z89 puriss, TP 2010080 und TP 2015088.

Abbildung 17 stellt den Vergleich der Korngrößenverteilung vom Basisprodukt Sillitin Z86 zu den kalzinierten Produkten dar. Man kann dabei beobachten, dass die Korngrößenverteilungen der kalzinierten Produkte und des unkalzinierten Basisproduktes annähernd gleich sind.

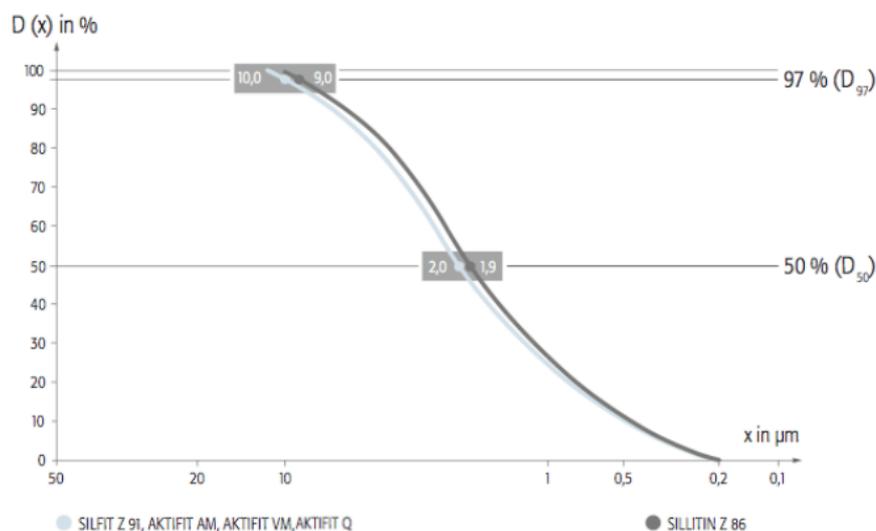


Abbildung 17: Korngrößenverteilung Vergleich [22]

Bei einem Großteil der verwendeten Füllstoffe wurde die Oberfläche der Neuburger Kieselerde durch die Behandlung mit Silan funktionalisiert. Dies ist nötig, um den Füllstoffen eine gute Dispergierbarkeit sowie verbesserte mechanische und dynamische Eigenschaften zu verschaffen. Freigesetzte Nebenprodukte bei der Herstellung werden bereits beim Prozess weitestgehend entfernt. Das Silan wird mithilfe von Kupplungsreaktionen an der Oberfläche des Füllstoffes fixiert. Die besten Ergebnisse dieser Arbeit konnten dabei Produkte erzielen, deren Oberfläche mit Methacrylsilan modifiziert wurde. [22]

In den Proben der Diplomarbeit wurden die Füllstoffe jeweils in 5% Schritten zum Grundmaterial hinzugefügt, berechnet auf Basis der Menge der Matrix.

### 3.1.3 Additiv-Masterbatch

Zusätzlich zu Grundmaterial und Füllstoffen wurde für die Versuche noch der sogenannte Masterbatch verwendet. Von diesem Masterbatch wurde in jeder Formulierung 1,3 Gewichtsprozent - bezogen auf die Masse der Grundmatrix - hinzugefügt. Dieser besteht dabei aus folgenden Additiven:

- Speedcure TPO-L

Bei dem Additiv Speedcure TPO-L handelt es sich um einen Photoinitiator, der flüssig ist und bei 380 Nanometern Licht absorbiert. Zuständig ist der Photoinitiator für die Bereitstellung von Radikalen, die beim Zerfall nach der Absorption entstehen. Mit diesen Radikalen kann im Anschluss die Polymerisation initiiert werden. Im Masterbatch beträgt der Anteil von Speedcure TPO-L etwa 46,15 %. Abbildung 18 zeigt die Darstellung der Molekülstruktur von Speedcure TPO-L. [23]

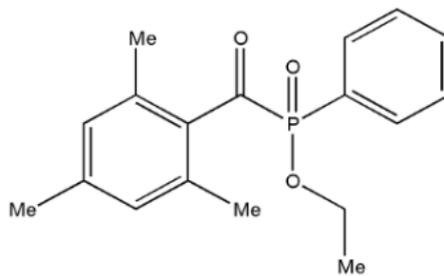


Abbildung 18: Molekülstruktur Speedcure TPO-L [23]

- Isobornylmethacrylat, tech.

Isobornylmethacrylat ist ein flüssiges Additiv und fungiert im Masterbatch als Reaktivverdünner. Dieser dient zur Modifikation der Formulierung, durch Zugabe erhält man eine niedrigere Viskosität, wodurch sich die Verarbeitbarkeit deutlich verbessern lässt. Im Masterbatch beträgt der Anteil von Isobornylmethacrylat etwa 46,15 %. [24]

Abbildung 19 zeigt die Darstellung der Molekülstruktur von Isobornylmethacrylat.

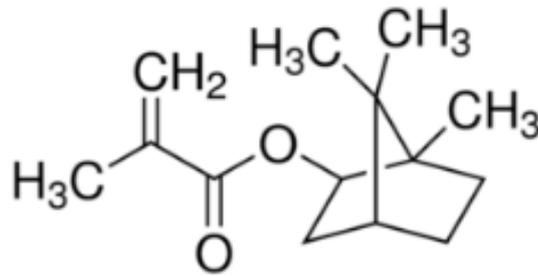


Abbildung 19: Molekülstruktur Isobornylmethacrylat [24]

- 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone

Bei 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone handelt es sich um ein pulverförmiges Additiv, welches in den Formulierungen als UV-Absorber eingesetzt wird. Dieser arbeitet nach dem Prinzip der Lichtabsorption, es soll das Material vor Alterung sowie generell vor schlechten Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften schützen. Im Masterbatch beträgt der Anteil von 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone etwa 7,7%. Abbildung 20 zeigt die Darstellung der Molekülstruktur von 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone. [25]

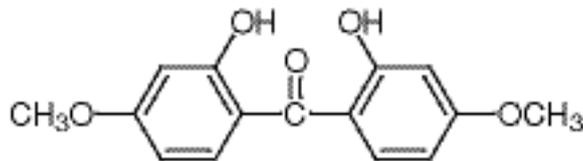


Abbildung 20: Molekülstruktur 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone [25]

### 3.1.4 Dispergiermittel

Da es im Laufe der Diplomarbeit zu Diskussionen bezüglich der Homogenität der Formulierungen kam, wurden in einer Versuchsreihe sogenannte Dispergiermittel verwendet. Mithilfe dieser Additive sollte die Bildung von großen Agglomeraten verhindert, beziehungsweise die stabile Zerteilung von Agglomeraten vorangetrieben werden. Für eine optimale Wirkung sollte das Additiv schon dem Mahlgut zugegeben werden. Da die Füllstoffe allerdings schon vorgefertigt waren, konnte eine Dispergierung nur mit dem SpeedMixer beziehungsweise einem Ultraschall Mixer durchgeführt werden. Die Auswahl der Dispergiermittel erfolgte auf Basis des Grundmaterials Bomar™ XR-741MS sowie der Neuburger Kieselerden als Füllstoffe. Es mussten also Dispergiermittel sein, die für anorganische, aliphatische Materialien geeignet waren. Die Wahl fiel auf folgende 2 Produkte:

- Lubrizol SP 66000
  
- Disperbyk 111

Hierbei handelt es sich bei beiden Produkten um ein lösemittelfreies Netz- und Dispergieradditiv zur Stabilisierung von anorganischen Pigmenten. Es sorgt durch sterische Stabilisierung für eine Deflockulation der Pigmente.

Die empfohlenen Zusatzmengen konnten dabei den Datenblättern entnommen werden, hierbei wurde in der Menge variiert, um optimale Einsatzmengen für bestmögliche Ergebnisse zu erreichen. [26] [27]

## 3.2 Erstellung der Materialproben

### 3.2.1 Vorbereitung des Materials (Preprocessing)

Bei den Versuchen wurde als Grundmatrix wie schon erwähnt entweder das Bomar™ XR-741MS allein oder in Kombination mit dem Miramer PU256 verwendet. Der Unterschied in der Materialvorbereitung war hierbei nur, dass bei einer Kombination der beiden Materialien vor der Zugabe von weiteren Stoffen zuerst die Grundmatrix im SpeedMixer durchgemischt wurde. Bei reinem Bomar™ XR-741MS konnte dieser Schritt selbstverständlich übersprungen werden.

Der verwendete SpeedMixer (Abbildung 21) ist eine dual-asymmetrische Zentrifuge, welche Formulierungen mit einer Kapazität von bis zu 500 Gramm mit einer Maximalgeschwindigkeit von 800 bis zu 2350 Umdrehungen mischen kann. Die maximale Mischzeit pro Vorgang beträgt 600 Sekunden. Das Modell verfügt über einen Unwuchtsensor, der bei auftretender Unwucht den Mischvorgang automatisch unterbricht. Da das verwendete Material hierzu eine niedrige Viskosität aufweisen muss, wird die Mischung vor Verwendung im SpeedMixer im Ofen bei etwa 90 °C für mehrere Minuten vorerhitzt. Dieses Modell hat den großen Vorteil, dass es über eine Vakuumpumpe verfügt. Mithilfe einer externen Vakuumpumpe kann so in der Mischkammer ein Unterdruck erzeugt werden, was die anschließende Bearbeitungszeit beim Entgasen stark verkürzt.



Abbildung 21: SpeedMixer DAC 600.2 VAC-P [28]

Schritt 1 ist also die Aufbereitung der Grundmatrix in den für den SpeedMixer passenden Probebechern. Für die Erstellung der Zugproben, Schlagzähigkeitsproben sowie der Proben für die Dynamisch-Mechanische Analyse hat sich hierbei eine Menge von ca. 60g als brauchbar erwiesen. Nachdem die Grundmatrix erstellt wurde, kann anschließend mit der Beimengung von Füllstoff und Master Batch fortgefahren werden. Bevor die Proben danach wieder mit dem SpeedMixer weiterbearbeitet werden, müssen die Komponenten aufgrund der Pulverform der Füllstoffe zuerst händisch durchgemischt werden. Dies dient einerseits um bereits vorher die Komponenten zu vermischen, andererseits um präventiv eine Verschmutzung des SpeedMixers durch aufgewirbelte Partikel zu vermeiden.

Die Proben werden nun so lange durchmischt, bis sich eine ausreichende Homogenität eingestellt hat. Dies kann man überprüfen, indem man nach einem fertigen Mischzyklus eine Probe des Materials entnimmt und diese zwischen zwei Glasplättchen verteilt. Hierbei kann man bereits mit freiem Auge erkennen wie es um die Durchmischung der Formulierung steht und ob noch große Agglomerate vorhanden sind.

Ist man nun mit der Durchmischung der Formulierung zufrieden kann, sie dem SpeedMixer entnommen werden. Bevor das Material aber verwendet werden kann, muss dieses noch von der Luft, die durch die Verwendung des SpeedMixers in die Mischung gekommen ist, befreit werden. Dieses sogenannte Entgasen erfolgt mithilfe der Verwendung einer Vakuumkammer, welcher durch eine Vakuumpunkte die Luft entzogen wird. Dadurch löst sich die Luft aus der Mischung, je wärmer dabei das Material ist, desto reaktiver ist es und desto schneller erfolgt die Entgasung. Aus diesem Grund wird das Material in der Kammer während des gesamten Vorganges beheizt. Sobald sich keine Luftblasen mehr bilden und sich die Mischung beruhigt hat, kann sie der Vakuumkammer entnommen werden. Das Entgasen ist ein essentieller Schritt. Wird dieser nicht durchgeführt, ist das Material aufgrund des hohen, im Material gebundenen Luftanteils nicht für die Verwendung mittels Stereolithographie geeignet.

Der Entgasungsprozess kann dabei eine beträchtliche Zeit in Anspruch nehmen. Während die ersten für die Auswertung erstellten Proben noch ohne Vakuum im SpeedMixer gemischt wurden, wurde danach auf die Vakuumfunktion des SpeedMixers zurückgegriffen. Dabei wird der Mischkammer des SpeedMixers während des Mischvorganges ebenfalls mit einer Vakuumpunkte die Luft entzogen. Dies hatte im Anschluss die Folge, dass sich die Entgasungszeit in der Vakuumkammer drastisch reduzierte. Zwar konnte man immer noch beobachten, wie sich Luftblasen auf dem Material bildeten, die Blasenbildung hatte sich allerdings im Vergleich zu den Mischungen davor wesentlich verringert.

### 3.2.2 Drucken mittels Blueprinter 7

Nachdem die Formulierung im Preprocessing fertig vorbereitet wurde, kann der eigentliche Druckvorgang durchgeführt werden.

Zum Einsatz kommt hierbei der Blueprinter 7 (BP7), welcher im Gegensatz zu anderen 3D-Druckern an der TU Wien zur Bestrahlung der Photopolymere einen Laser benutzt. Dieser hat eine Wellenlänge von 375 Nanometern und eine Leistung von 70 Milliwatt. Die Dateien der benötigten CAD-Teile werden dabei als STL-Files importiert. Eine schematische Skizze des BP7 ist in Abbildung 22 ersichtlich.

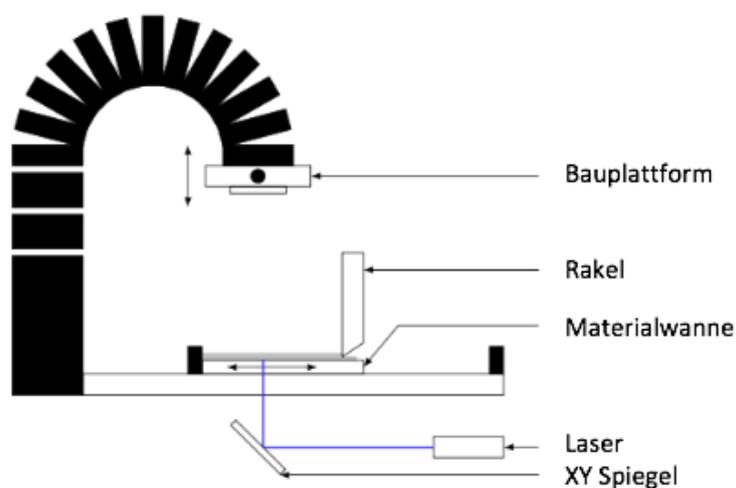


Abbildung 22: Skizze Blueprinter 7 [29]

Bevor man mit dem Druck beginnen kann, müssen einige wesentliche Parameter eingestellt werden, die für den Druck erforderlich sind. Wichtige Parameter sind dabei:

- Temperatur von Materialwanne, Rakel und Bauplatzform
- Motorenparameter wie die Rakelhöhe oder die Geschwindigkeiten mit der sich die Bauplatzform in z-Richtung bewegt
- Prozessparameter wie die Schichtdicke oder die Anpresskraft bei der Erstellung der ersten Schicht
- Laserparameter wie die Scangeschwindigkeit oder die Polarisationsrichtung [29]

Für eine Großzahl der Drucke wurde folgende Einstellung verwendet:

*Tabelle 3: Übersicht Druckparameter*

Parameter		Wert
Temperatur	Materialwanne	80 °C
	Bauplattform	80 °C
	Rakel	80 °C
	Abzieher	80 °C
Rakelhöhe		500 µm
Geschwindigkeit Bauplattform	Hoch	20 mm/s
	Runter	30 mm/s
Schichtdicke		100 µm
Anpresskraft 1. Schicht		200 N
Scangeschwindigkeit		2000 pps

Bei manchen Drucken kam es zu dem Problem, dass die erste Schicht an der Bauplattform nicht vollständig haftete. Dies führte natürlich zu einem Abbruch des Druckes und einem Neustart. Abhilfe kann hierbei durch eine Senkung der Scangeschwindigkeit des Lasers und einer Temperaturerhöhung der Wanne geschaffen werden. Wenn dadurch im Anschluss eine vollständige Haftung der ersten Schicht erreicht wird, kann die Scangeschwindigkeit wieder auf den alten Wert gesetzt werden, um die Prozesszeit zu verringern. Eine weitere Einstelloption ist, dass nach einer gewissen Schichtanzahl die Plattform nicht mehr geheizt wird.

Wurden nun alle Parameter richtig gewählt, kann im Anschluss das vorerhitzte Material in die Wanne gefüllt werden. Der nächste Schritt ist das Referenzieren der Rakel, um die richtige Rakelhöhe zu gewährleisten. Durch manuelles Bewegen der Wanne kann hier im Vorfeld bereits festgestellt werden, ob eine gleichmäßige Schicht erzeugt wurde. Ist das nicht der Fall, so weiß man, dass z.B. die Rakel nicht parallel zur Wanne ist, oder die Höhe nicht richtig eingestellt wurde.

Im Anschluss muss die Bauplattform manuell näher an die Wanne gebracht werden, da der Weg zwischen Ausgangsposition und Materialwanne mit der vorher eingestellten langsamen Bewegungsgeschwindigkeit die Prozesszeit massiv erhöhen würde. Ist die Plattform in Wannennähe und die Parameter gecheckt, kann der Druckvorgang gestartet werden.

Der Drucker erzeugt nun automatisch die erste Schicht, die Bauplattform fährt so lange auf die Wanne, bis die definierte Anpresskraft erreicht wird. Alle weiteren Schichten werden über die eingestellte Schichtdicke angefahren, die weiteren Informationen bezüglich der Gesamtdicke des Modells erhält der Drucker über das CAD-File. Ist die Plattform in Position startet die Bestrahlung durch den vorher separat eingeschalteten Laser. Nachdem die erste Schicht gedruckt wurde, wird der Druckvorgang kurz pausiert, um - wie bereits erwähnt - zu überprüfen, ob die Schicht denn auch wirklich an der Plattform haftet. Dazu wird einfach die Bauplattform kurz entnommen und manuell überprüft. Tritt Haftung auf, kann die Plattform wieder eingesetzt werden und der Drucker seinen Auftrag fortsetzen. Nun wird Schicht für Schicht das gewünschte Modell aufgebaut. Nach Vollendung der letzten Schicht fährt die Bauplattform automatisch in Ausgangslage und der Prozess ist abgeschlossen.

### 3.2.3 Nachbearbeitung der Proben (Postprocessing)

Im Anschluss an den Druckvorgang folgt das sogenannte Postprocessing, da die Teile in der Form, in der sie aus dem Drucker kommen, noch nicht direkt verwendet werden können.

Der erste Schritt im Postprocessing ist das Lösen der gedruckten Proben von der Bauplattform. Im besten Falle wird die noch warme Plattform dabei direkt nach Vollendung des Druckjobs aus dem Drucker genommen. Wenn die Plattform allerdings schon länger unbeheizt im Drucker war und damit ihre Temperatur verloren hat, muss sie noch einmal aufgeheizt werden, da sich die Proben im kalten Zustand in den meisten Fällen nur äußerst schwer bruchfrei von der Plattform lösen lassen. Nachdem die Proben gelöst wurden, befinden sie sich in der Regel im abgekühlten Zustand. Zur Vorbereitung auf die weitere Verarbeitung kommen sie für kurze Zeit bei 90 Grad in den Ofen. Anschließend werden sie entnommen und vom restlichen, nicht ausgehärteten Material, welches noch an den Proben klebt, gereinigt. Um wirklich alle Reste entfernen zu können, benutzt man zur Reinigung dabei 2-Propanol, einen einfachen, nicht cyclischen Alkohol. Anschließend kommen die Proben noch einmal kurz in den Ofen, um die Reste des 2-Propanol zu verdampfen.

Im letzten Schritt erhalten die noch sehr weichen Proben ihre endgültige Härte, indem sie in einer UV-Kammer „fertig“ polymerisiert werden. Dabei werden sie auf einer Unterlage der UV-Kammer ausgebreitet und für 1000 Sekunden kontinuierlich mit UV-Licht bestrahlt (10 Blitze pro Sekunde mit einer Wellenlänge von 300-700 Nanometern). In der UV-Kammer herrscht während der Bestrahlung eine Stickstoffatmosphäre um Sauerstoffverunreinigungen zu vermeiden.

Ist die UV-Bestrahlung beendet, werden die Proben entnommen, die Nachbearbeitung ist damit abgeschlossen und die Proben sind bereit für die Analyse.

### 3.3 Mechanische, thermische und chemische Analyse

#### 3.3.1 Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Mithilfe der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) kann das viskoelastische Verhalten, also die Steifigkeit und Dämpfung einer Festkörperprobe in Abhängigkeit von den Parametern Temperatur und Frequenz bestimmt werden. Hierbei wird die Probe mittels einer harmonischen Schwingung belastet, wodurch es zu einer vorgegebenen Dehnung kommt. Die Probe reagiert auf diese Dehnung mit einer dem Wert entsprechenden Spannung, ersichtlich in Abbildung 23. Im Falle einer Probe aus linear-elastischem Material besitzt die Probenantwort dieselbe Phase wie das Anregungssignal. Bei Verwendung eines viskoelastischen Werkstoffes wird die Probe auf die Beanspruchung zeitverzögert reagieren. Hierbei kommt es also zu einer Phasenverschiebung  $\delta > 0$ , im Gegensatz zu rein elastischen Werkstoffen, bei denen es zu keiner Verzögerung auf das Anregungssignal kommt ( $\delta = 0$ ).

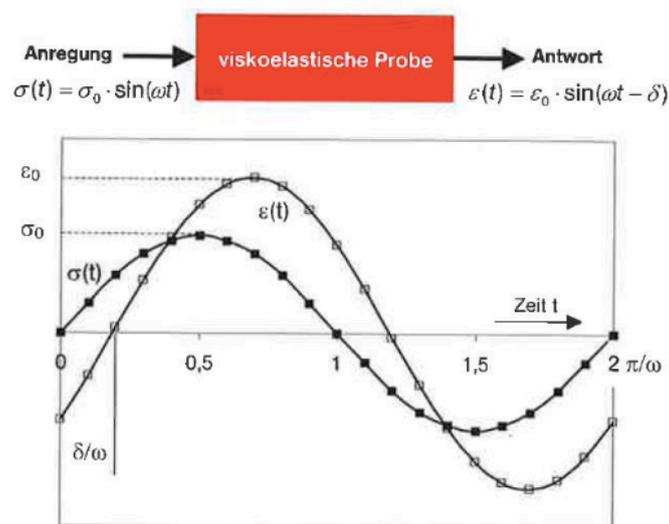


Abbildung 23: Harmonische Anregung einer viskoelastischen Probe [30]

Der komplexe Elastizitätsmodul  $E^*$  wird aus dem Quotienten der Spannungsanregung und der phasenverschobenen Antwort ermittelt. Dieser besteht aus einem Realteil, welcher den Speichermodul darstellt und einem Imaginärteil, welcher mit dem Verlustmodul gleichzusetzen ist und somit mit dem viskosen Verhalten des Materials in Zusammenhang steht. Dies ist grafisch in Abbildung 24 zu erkennen.

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

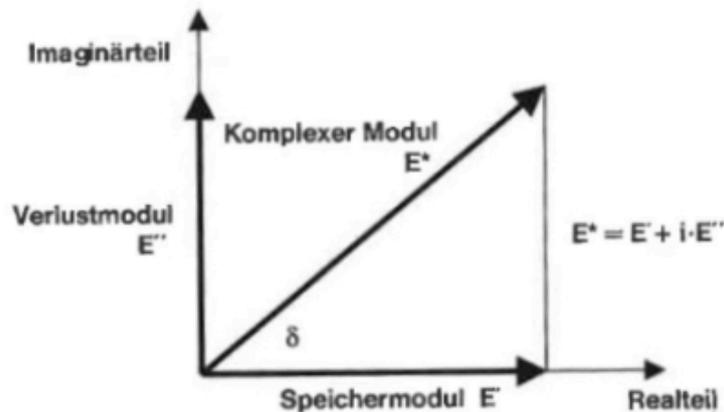


Abbildung 24: Komplexer Elastizitätsmodul viskoelastischer Werkstoffe [30]

Die gespeicherte Arbeit während des Belastungszyklus wird als Speichermodul bezeichnet und ist auf dem Realteil aufgetragen. Es ist ein Maß für die Steifigkeit eines viskoelastischen Werkstoffes. Mithilfe des Speichermoduls kann man die elastischen Eigenschaften eines Werkstoffes beurteilen. Bei der dynamischen Belastung des Prüfkörpers entsteht ein Anteil von in Wärme umgewandelter Arbeit, dieser wird als Verlustmodul bezeichnet und entspricht der dissipierten Energie.

Mithilfe des Verlustmoduls können die viskosen Eigenschaften eines Werkstoffes ermittelt werden. Die Einheit der Module ist in Megapascal (MPa) angegeben. Das Verhältnis vom Verlustmodul zum Speichermodul wird als Verlustfaktors  $\tan\delta$  angegeben.  $\tan\delta$  ist ein Maß für die mechanische Dämpfung oder innere Reibung eines viskoelastischen Werkstoffes.

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

Während der harmonischen Anregung und dynamischen Belastung der Probe wird sie innerhalb eines vorgegeben Temperaturfensters getestet. Als Ergebnis dieser Messung erhält man ein Diagramm in welchem Speichermodul, Verlustmodul und Verlustfaktor über Zeit bzw. Frequenz zu finden sind. Dies ist in Abbildung 25 ersichtlich.

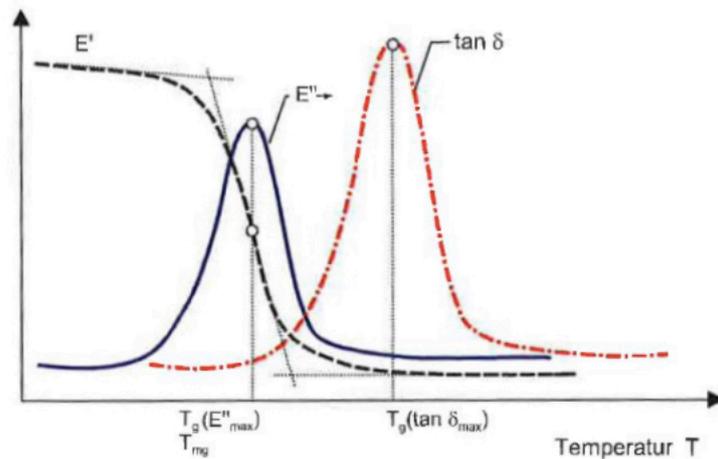


Abbildung 25: Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DMA-Messung [30]

Mithilfe dieses Diagrammes kann in Folge die Glasübergangstemperatur  $T_g$  ermittelt werden. Die Glasübergangstemperatur kann dabei über folgende Methoden ermittelt werden:

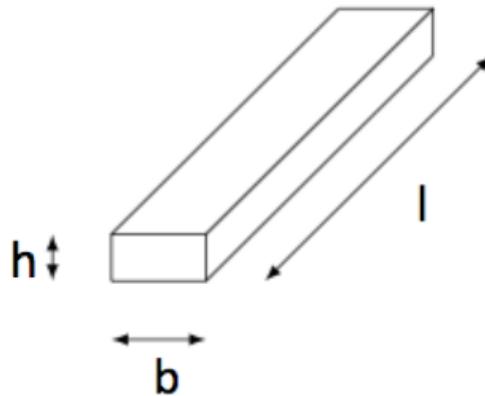
- Wendepunkt der Speichermodulkurve
- Maximum des Verlustmoduls
- Maximum des Verlustfaktors  $\tan\delta$

Der optimale Fall wäre, wenn das Maximum des Verlustmoduls bei derselben Temperatur wie der Wendepunkt der Speichermodulkurve liegen würde. Die Ermittlung des Wendepunktes erweist sich oftmals als schwierigste Variante, deswegen greift man in der Praxis in der Regel zu den anderen beiden Methoden zurück. Bei Elastomeren wird empfohlen sich die Glasübergangstemperatur über  $\tan\delta_{\max}$  zu ermitteln. [30]

In dieser Diplomarbeit wurde die Dehnung mittels 3- Punkt- Biegeversuch aufgebracht. Die Parameter sowie die Abmessungen des Probekörpers (Abbildung 26) lauten wie folgt:

*Tabelle 4: Abmessungen Probekörper DMA*

Parameter	Wert
Amplitude	10 $\mu\text{m}$
Vorspannkraft	0.05 N
Probenlänge l	25 mm
Probenbreite b	4 mm
Probendicke h	2 mm



*Abbildung 26: Darstellung Probekörper DMA*

Der Thermische Zyklus lief dabei wie folgt ab:

- 1 Abkühlung der Probe auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  mittels flüssigen Stickstoffes
- 2 Halten der Temperatur auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 5 Minuten
- 3 Steigerung der Temperatur mit einer Heizrate von  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro Minute auf  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$

### 3.3.2 Zugversuch

Als Zugversuch bezeichnet man das quasistatische Prüfverfahren, bei dem einem Prüfkörper eine Belastung zugeführt und diese Belastung stetig steigend bis zum Bruch des Prüfkörpers erhöht wird. [31] Der Zugversuch zählt zu einem der wichtigsten Prüfverfahren der mechanischen Analysemethoden. Dabei wird eine genormte Probe axial in die Prüfmaschine eingespannt und anschließend mit einer kontinuierlichen Geschwindigkeit längs der Stabachse gedehnt. Abbildung 27 zeigt den schematischen Aufbau einer Zugprüfmaschine.

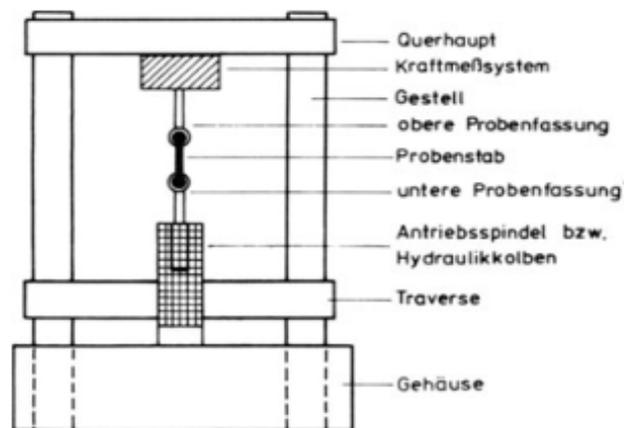


Abbildung 27: Schematischer Aufbau Zugprüfmaschine [32]

Es kommt dabei neben der Längsdehnung zu einer Kontraktion der Probe quer zur Zugrichtung. Aufgrund der Tatsache, dass der Werkstoff der Verformung unterschiedliche Widerstände entgegenbringt, kommt es auch zu einer Veränderung der aufzuwendenden Kraft während des Versuchsablaufes. Dabei hängt die Größe dieser Parameter natürlich von der Probegeometrie ab, welche vom Werkstoff abhängig ist. Abbildung 28 zeigt dabei die Probeabmessung einer Zugprobe nach DIN EN ISO 527-2.

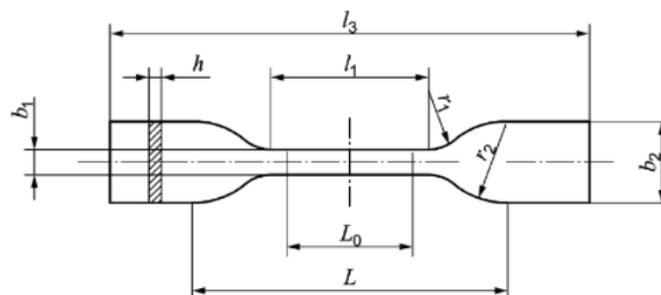


Abbildung 28: Geometrie der Zugprobe nach DIN EN ISO 527-2 [33]

Bei dieser Diplomarbeit wurden dabei folgende Parameterabmessungen genommen:

*Tabelle 5: Abmessungen Probekörper Zugversuch*

Parameter	Wert
Probenlänge $l_3$	35 mm
Probenbreite $b_2$	6 mm
Steglänge $l_1$	12 mm
Stegbreite $b_1$	2 mm
Probendicke $h$	1 mm

Um nun verschiedene Werkstoffe und deren Verhalten miteinander vergleichen zu können, muss man sowohl die Spannung als auch die Dehnung während des Versuches aufnehmen und grafisch in einem Diagramm darstellen. [34]

Die Spannung errechnet sich dabei folgendermaßen:

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

Mit

- $\sigma$  Spannung in [MPa]
- F Kraft in [N]
- A Anfangsquerschnittsfläche des Probekörpers in [mm<sup>2</sup>]

Die Dehnung ergibt sich mit:

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

Mit

- $\varepsilon$  Dehnung
- $L_0$  Ausgangslänge am Probekörper in [mm]
- $\Delta L_0$  Verlängerung des Probekörpers zwischen den Messmarken in [mm] [33]



### 3.3.3 Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy

Der Kerbschlagbiegeversuch zählt neben der Härteprüfung und dem Zugversuch zu einem der am häufigsten verwendeten Verfahren innerhalb der mechanischen Werkstoffprüfung. Mithilfe des Kerbschlagbiegeversuches lässt sich die Bruchzähigkeit von verschiedenen Werkstoffen messen. Dieser Wert ist wichtig, da in der Praxis Werkstücke aus technischen Werkstoffen nicht nur einer Dauerbelastung, sondern oft auch schlagartigen Belastungen ausgesetzt werden. Das Verfahren hat die Vorteile, dass es sehr schnell und kostengünstig durchgeführt werden kann. Es ist dabei behilflich das Werkstoffverhalten quantitativ zu bewerten. Dadurch eignet es sich hervorragend, um verschiedene Werkstoffe miteinander vergleichen zu können. Um den Versuch durchführen zu können, benötigt man ein sogenanntes Pendelschlagwerk, wie es in Abbildung 31 schematisch dargestellt ist.

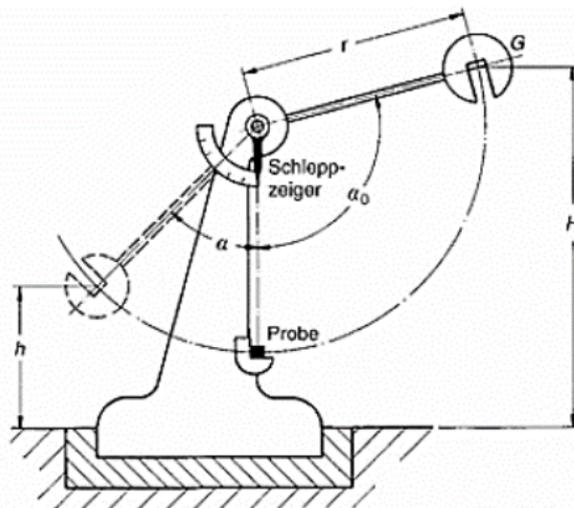


Abbildung 31: Pendelschlagwerk Kerbschlagbiegeversuch [36]

Man erkennt dabei deutlich, dass die Probe am tiefsten Punkt der Kreisbahn des Fallhammers positioniert wird. Der Fallhammer erreicht bis zum Auftreffen der Schneide bzw. Finne auf die Probe etwa eine Geschwindigkeit von 5 m/s. Durch die damit zugeführte Energie verformt sich die Probe und dabei entstehen Druck- und Zugspannungen in der Probe. Diese Spannungen müssen dabei von der Probe durch plastische Verformung abgebaut werden. Wenn es dem Werkstoff der Probe allerdings nicht möglich ist diese Belastungen aufzunehmen, kommt es zum Sprödbruch der Probe. Mithilfe der Kerbschlagarbeit kann man im Anschluss auf die Zähigkeit des Materials schließen.

Diese lässt sich aus der Höhendifferenz wie folgt berechnen:

$$W = m * g * (H - h)$$

Mit

m	Fallhammermasse
g	Erdbeschleunigung
H	Starthöhe des Fallhammers
h	Erreichte Höhe nach Durchschlagen der Probe [35] [36]

Wichtig bei der Durchführung des Kerbschlagbiegeversuches ist die Wahl des richtigen Fallhammers. Der Wert der aufgenommenen Arbeit soll dabei zwischen 10 % und 80 % der vom Hammer zur Verfügung gestellten Energie liegen. Dieser Wert kann dabei durch einen Probeversuch ermittelt werden. Liegt der Wert nun über oder unter der Vorgabe, muss folglich auf den nächstgrößeren beziehungsweise kleineren Fallhammer gewechselt werden. Selbstverständlich muss auch auf den nächstgrößeren Fallhammer umgestiegen werden, wenn es zu gar keinem sauberen Bruch der Probe kommt. Bei dieser Diplomarbeit wurde ein Fallhammer mit 2 Joule verwendet, welcher sich für den vorgegebenen Proberahmen als beste Wahl herauskristallisiert hatte.

Die Probenanordnung wurde für diese Diplomarbeit nach Charpy gewählt, in Abbildung 32 ist die richtige Positionierung ersichtlich. Unbedingt zu erwähnen ist, dass während der Diplomarbeit im Gegensatz zur Abbildung ungekerbte Kunststoffproben verwendet wurden.

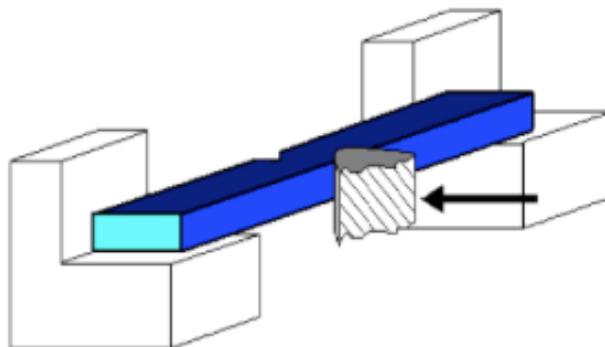


Abbildung 32: Probenanordnung nach Charpy und Aufschlagstelle der Hammerfinne [37]

Laut DIN EN ISO 179-1 wird die Charpy-Schlagzähigkeit  $a_{cU}$  von ungekerbten Probekörpern berechnet als die beim Bruch aufgenommene Schlagarbeit bezogen auf die Anfangsquerschnittsfläche des Probekörpers. Dies erfolgt dabei mit folgender Formel:

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h * b} * 10^3$$

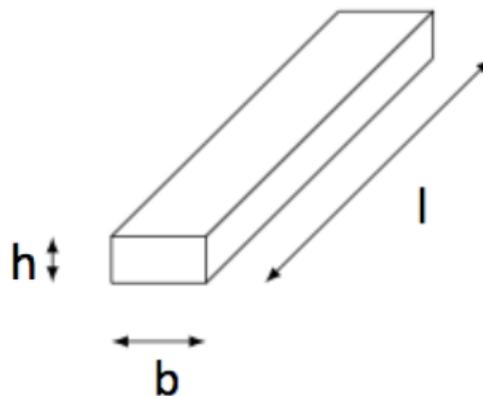
Mit

- $E_c$  korrigierte Arbeit, welche zum Bruch des Prüfkörpers führt in Joule
- $h$  Dicke des Probekörpers in Millimeter
- $b$  Breite des Probekörpers in Millimeter [38]

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die Abmessungen des Probekörpers (Abbildung 33) laut DIN EN ISO 179-1 wie folgt gewählt:

*Tabelle 6: Abmessungen Probekörper Kerbschlagbiegeversuch*

Parameter	Wert
Probenlänge l	80 mm
Probenbreite b	10 mm
Probendicke h	4 mm



*Abbildung 33: Darstellung Probekörper Kerbschlagbiegeversuch*

### 3.3.4 Rheologie

Im Laufe der Diplomarbeit wurden von verschiedenen Formulierungen auch die Viskositäten gemessen, verwendet wurde dafür ein Rheometer von Anton Paar. Die Viskosität ist ein Maß für die innere Reibung eines Mediums, sie beschreibt die Zähflüssigkeit eines Materials. Hohe Viskosität ist gleichbedeutend mit einem sehr dickflüssigen Material. Um gute Ergebnisse im Druck zu erhalten, sollte die Viskosität 20 Pascalsekunden nicht überschreiten. [39]

Gemessen wurde dabei mit der Platte/Platte Methode, das bedeutet, dass auf einer feststehenden Platte eine zweite Platte unter Einhaltung eines gewissen Abstandes rotiert. Der Abstand zwischen den Platten beträgt 200 Mikrometer, dazwischen befindet sich natürlich das zu messende Material. Abbildung 34 zeigt eine skizzierte Darstellung des Messaufbaus.

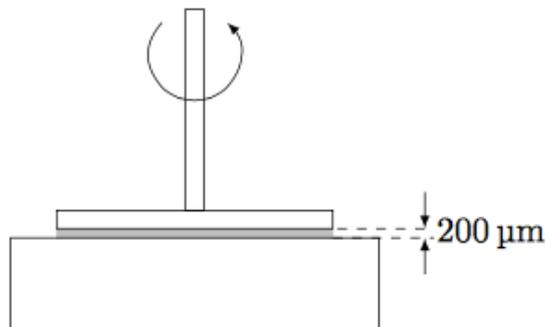


Abbildung 34: Skizzierte Darstellung Messaufbau Viskositätsmessung [29]

Zu Beginn des Vorgangs muss auf die feststehende Platte das Material aufgetragen werden, anschließend wird die zweite Platte abgesenkt. Wichtig für aussagekräftige Messwerte ist es, dass das nun am Plattenrand austretende Material per Hand entfernt wird. Anschließend wird die Wärmekammer um die Messplatten geschlossen und der Versuch kann gestartet werden. Gemessen wurde in einem Temperaturbereich von 60 bis 100 Grad. Da der Druck bei etwa 80 Grad durchgeführt wird, entspricht dies dem verarbeitungstechnisch interessanten Bereich der Formulierung. Die Heizrate wurde mit 3 °C pro Minute gewählt, die Scherrate beträgt bei den Messungen  $50\text{s}^{-1}$ . Um den Versuchsablauf zu beschleunigen, kann zwischen den einzelnen Messungen mithilfe von flüssigem Stickstoff die Wärmekammer rasch gekühlt werden.

### 3.4 Analyse mit Rasterelektronenmikroskop (REM)

Bei der Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops wird die Oberfläche von Proben mittels eines fein gebündelten Elektronenstrahls abgetastet. Mit einem modernen REM ist es möglich eine Vergrößerung von bis zu  $10^5$  zu erreichen, so können sogar Bildpunkte mit einem Abstand von 1 Nanometer noch unterschieden werden.

Das REM besteht dabei aus folgenden Bestandteilen:

- das Strahlerzeugungssystem, welches aus einer Wolfram-Glühkathode (zur Elektronenerzeugung), einem Steuerzylinder und einer Anode (zur Elektronenbeschleunigung) besteht
- das XY-Ablenksystem mit dem ein Zeilenraster generiert wird
- das Linsensystem (zwei Kondensorenlinen und eine Endlinse) zur feinen Bündelung des primären Elektronenstrahls
- der Sekundärelektronendetektor (zur Registrierung der herausgeschleuderten Sekundärelektronen bei Kontakt des Elektronenstrahls mit der Probe) und zusätzliche, je nach Aufgabenstellung verschiedene Detektoren
- die elektronische Signalverarbeitung (Helligkeitsregelung des korrespondierenden Leuchtpunkts am Monitor)
- ein Rastergenerator (Synchronisation des XY-Ablenksystem des EM-Tubus und des Monitors)
- eine Probenkammer
- die Vakuumpumpen

In Abbildung 34 sieht man den schematischen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

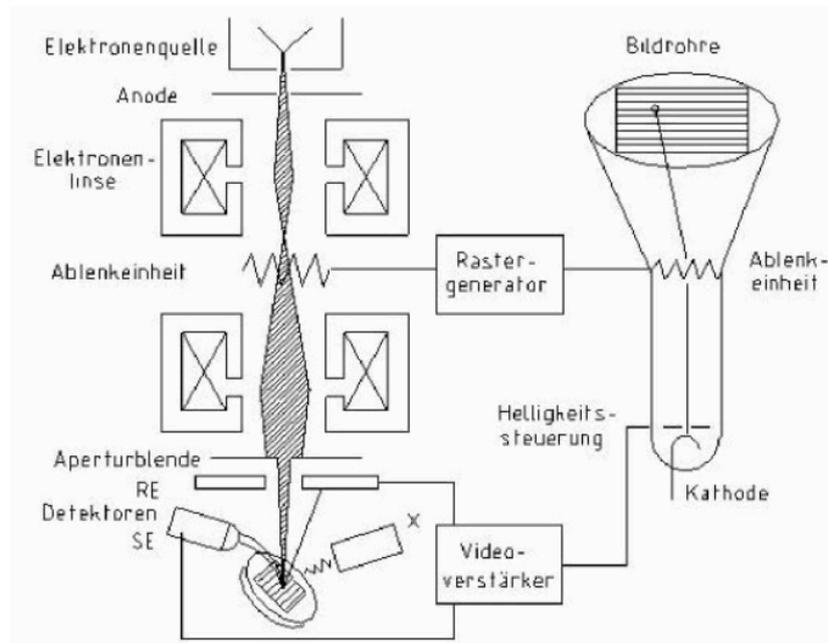


Abbildung 35: Schematischer Aufbau des Rasterelektronenmikroskops [40]

Der Wolframdraht agiert dabei als Kathode, er wird erhitzt und erzeugt damit einen durch den Steuerzylinder fokussierten und durch die Anode beschleunigten Primärelektronenstrahl. Der Elektronenstrahl wird durch elektromagnetische Spulen (Kondensoren und Endlinse) geleitet und dadurch sehr fein gebündelt, anschließend trifft der Strahl fokussiert auf die Probe. Das XY- Ablenssystem ist für die Erstellung eines Zeilenrasters verantwortlich. Durch die punkt- und zeilenweise Abtastung werden dabei sogenannte Sekundärelektronen freigesetzt, welche von einem über der Probe montierten Detektor erfasst werden. Der Neigungswinkel der Oberfläche bestimmt dabei die Intensität der Sekundärstrahlung, was wesentlich für die Erfassung der Plastizität der Probe ist, da dem Detektor dadurch zugewandte Details heller als abgewandte Details angezeigt werden. Im sogenannten Szintillator am Detektor entstehen Lichtblitze, welche elektrisch rückverwandelt und verstärkt durch einen Photomultiplier auf den Bildschirm übertragen werden.

Um die Oberflächen bei der Rasterelektronenmikroskopie sichtbar machen zu können, müssen die Proben speziell vorbereitet werden. Grund dafür ist, dass im Vorgang nur leitende Oberflächen dargestellt werden können, die Proben jedoch aus nicht leitfähigem Kunststoff bestehen. Abhilfe verschafft man sich hierbei durch das Aufdampfen eines Metallfilmes (in dieser Arbeit wurde Gold verwendet) auf die Oberfläche. Wichtig dabei ist, dass die aufgedampfte Schicht dabei nicht zu dick erzeugt wird, da man sonst die feinen Strukturen des Objektes abdecken würde. Des Weiteren müssen die Objekte vor dem Bedampfen absolut wasserfrei sein, da die Abtastung mit dem Elektronenstrahl im Hochvakuum stattfindet. [40]

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Erste Messreihe

Um die Prozessabläufe bei der Erstellung der Druckjobs sowie der Auswertung der Proben kennenzulernen, wurden für die erste Messreihe selbständig Füllstoffe aus dem zur Verfügung gestellten Sortiment ausgewählt. Die Wahl bei der ersten Messreihe fiel dabei auf die Füllstoffe AKTIFIT VM und AKTIFIT AM. Als Grundmatrix wurde die 80/20 Mischung aus Bomar™ XR-741MS und Miramer PU2560 verwendet, wie sie in den Methoden beschrieben wurde. Das Gewicht der Mischungen beträgt ohne Füllstoff 62,5g je Formulierung. Auf Basis dieses Gewichts wurde der Anteil des Additiv-Masterbatch zugefügt (1,3 Gewichtsprozent), sowie die Füllstoffanteile berechnet. Bei den Füllstoffen wurde jeweils eine Mischung mit 5%, 10%, 15% und 20% Füllstoffanteil zur Messung angefertigt. Die Mischzeiten der Formulierungen im SpeedMixer betragen etwa 20 Minuten. Die Proben wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, gefertigt und anschließend jeweils mittels Zugversuches, DMA und Kerbschlagbiegeversuches geprüft. Als Referenz dienen bei der Auswertung der Diagramme jeweils Proben ohne Zugabe von Füllstoff. Bei der DMA wurde jeweils 1 Probe getestet, der Probenumfang bei Kerbschlagbiegeversuch und Zugversuch beträgt jeweils 7 Proben. Die Ergebnisse der Diagramme von Kerbschlagbiegeversuch und Zugversuch sind die berechneten Mittelwerte aller Proben einer Reihe, zusätzlich wird die Standardabweichung angegeben. Im Folgenden ist eine Übersicht der Ergebnisse der zwei Füllstoffe aufgeführt.

#### 4.1.1 Füllstoff AKTIFIT VM

AKTIFIT VM wird auf Basis von Silfit Z91 hergestellt, die Oberfläche wird dabei mit funktionellen Silanen modifiziert. Silanisiert wird bei AKTIFIT VM mit Vinylsilan, Kupplungsreaktionen fixieren dabei das Silan an der Oberfläche des Füllstoffes. Abbildung 36 zeigt das Diagramm mit den Ergebnissen der Dynamisch- Mechanischen Analyse.

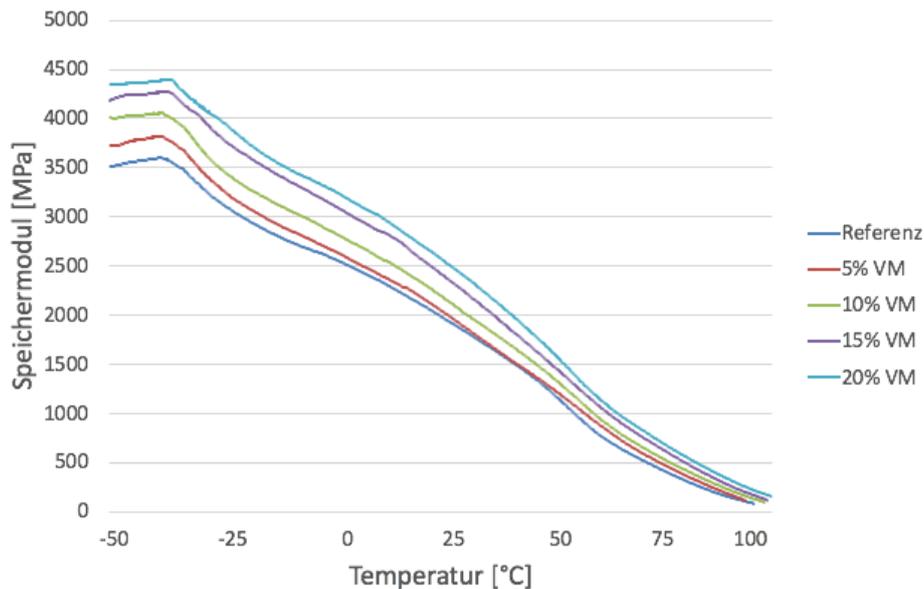


Abbildung 36: Ergebnisse DMA AKTIFIT VM

Der Versuch wurde ursprünglich in einem Temperaturbereich von -50 °C bis 150 °C durchgeführt, allerdings kann man im Diagramm beobachten, wie ab ca. 100 °C keine Werte mehr aufgezeichnet werden konnten. Dies könnte daran liegen, dass das Material ab 100 °C die benötigte Amplitude nicht mehr aufbringen konnte und so keine Daten mehr aufgenommen werden konnten. Des Weiteren lässt sich beobachten, wie mit steigendem Füllstoffanteil auch das Speichermodul bei Start des Versuchs stetig zunimmt. Vergleicht man die Referenzprobe mit der 20%-Probe, kommt man auf eine Steigerung von ca. 25%. Die Kurven nehmen anschließend bei allen Mischverhältnissen relativ gleichmäßig ab und nähern sich mit zunehmender Temperatur immer weiter gegenseitig an. Für eine einheitliche, übersichtlichere Darstellung und dem einfachen Vergleich der Werte wird in Abbildung 37 der Wert des Speichermoduls bei 23 °C dargestellt.

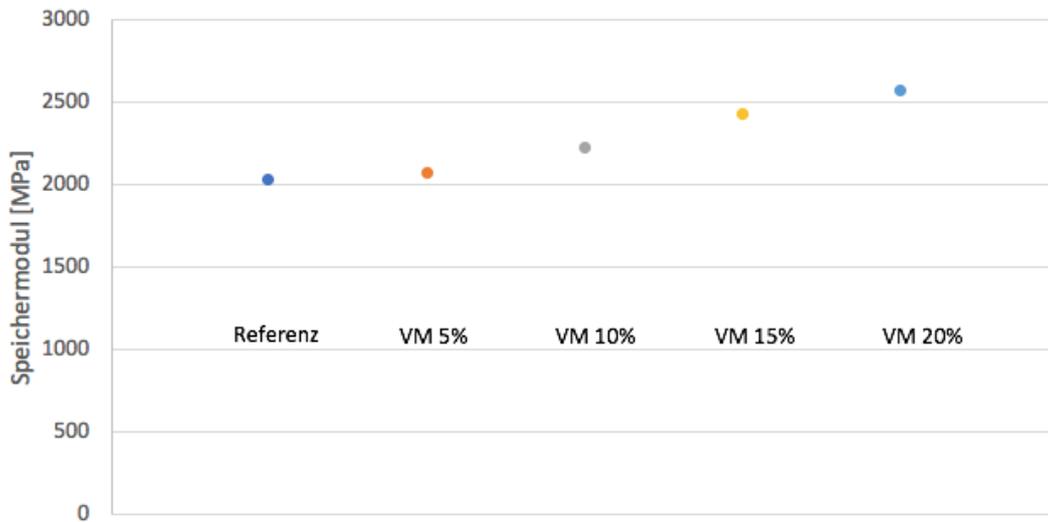


Abbildung 37: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Füllstoff Aktifit VM

Abbildung 38 zeigt die Ergebnisse des Zugversuches, links ist das Diagramm mit den Werten der Zugfestigkeit, rechts mit den Werten der Bruchdehnung.

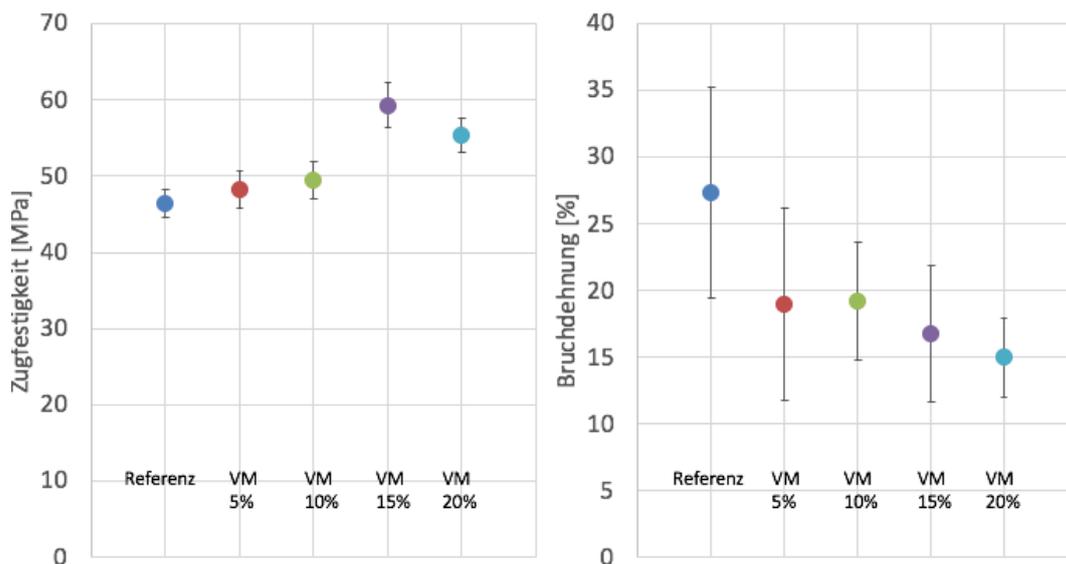


Abbildung 38: Ergebnisse Zugversuch AKTIFIT VM

Betrachtet man den Verlauf der Zugfestigkeit, so kann man recht deutlich erkennen, dass mit zunehmendem Füllstoffanteil bis 15% der Wert stetig zunimmt. Bei weiterer Zugabe bis 20% Füllstoff beginnt der Wert allerdings wieder zu fallen. Vergleicht man nun den Referenzwert mit dem Wert bei 15%, so kann man hier eine Steigerung der Zugfestigkeit von etwa 25% erreichen.

Bei der Bruchdehnung kann man beobachten, dass diese durch die Zugabe des Füllstoffes relativ stark abnimmt, auch schon bei nur 5% Füllstoffanteil. Anzumerken ist aber auch, dass die Standardabweichung vor allem bei den Proben mit wenig Füllstoffanteil und der Referenzprobe eher groß ist. Den besten Wert erhält man im Bereich um 10% Füllstoffanteil, im Vergleich zur Referenz ist man hier bei einer Abnahme der Bruchdehnung von „nur“ etwa 40%.

Abbildung 39 zeigt das Diagramm mit den Ergebnissen des Kerbschlagbiegeversuches nach Charpy.

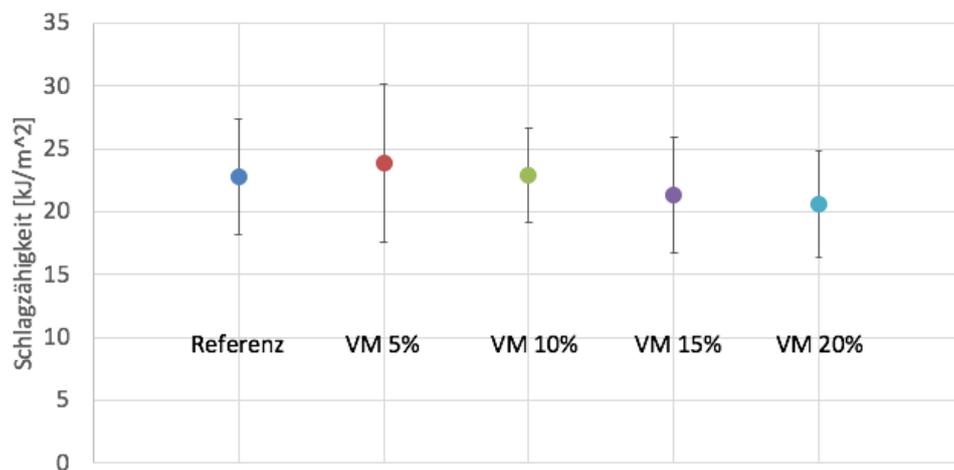


Abbildung 39: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung AKTIVIT VM

Es zeigt sich, dass man mit Zugabe von 5% Füllstoff den Wert der Schlagzähigkeit erhöhen kann. Bei weiterer Zugabe von Füllstoff verringert sich der Wert allerdings wieder bis zum Tiefpunkt bei 20% Füllstoffanteil. Die maximale Steigerung der Schlagzähigkeit bei 5% Füllstoffanteil beträgt etwa 4%.

#### 4.1.2 Füllstoff AKTIFIT AM

Aktifit AM wird ebenfalls auf Basis von Silfit Z91 hergestellt, silanisiert wird hierbei allerdings mit Aminosylan. In Abbildung 40 sieht man das Diagramm mit den Ergebnissen der Dynamisch-Mechanischen Analyse.

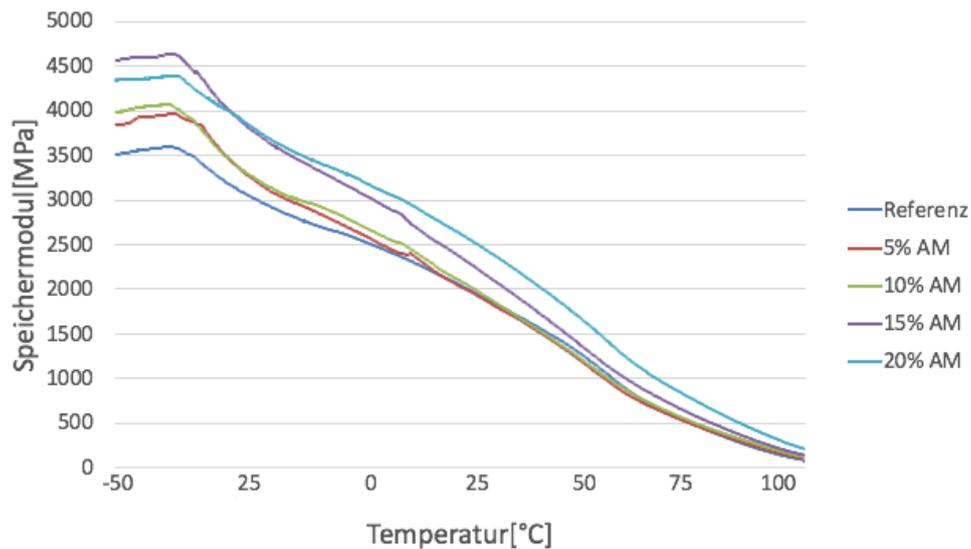


Abbildung 40: Ergebnisse DMA AKTIFIT AM

Man kann erkennen, dass auch hier wieder das Speichermodul mit zunehmenden Füllstoffanteil steigt. Der signifikante Unterschied ist hierbei, dass bei 15% Füllstoffanteil der Startwert bei -50 °C höher liegt als der Wert von der Probe mit 20% Füllstoffanteil. Hierbei wäre ein größerer Probenumfang nötig, um zu erkennen, ob es sich um einen probenabhängigen Ausnahmefall handelt oder ob dies tatsächlich repräsentativ ist. Maximal kann man im Vergleich zur Referenz also eine Steigerung des Speichermoduls von etwa 31% erreichen. Im Weiteren kommt es wieder zu einer eher gleichmäßigen Abnahme der Kurven. Bei etwa 110 °C konnten in diesem Fall keine Messwerte mehr genommen werden, wahrscheinlich konnte das Material die nötige Amplitude wieder nicht erreichen. Abbildung 41 zeigt die Darstellung des Speichermoduls bei 23 °C.

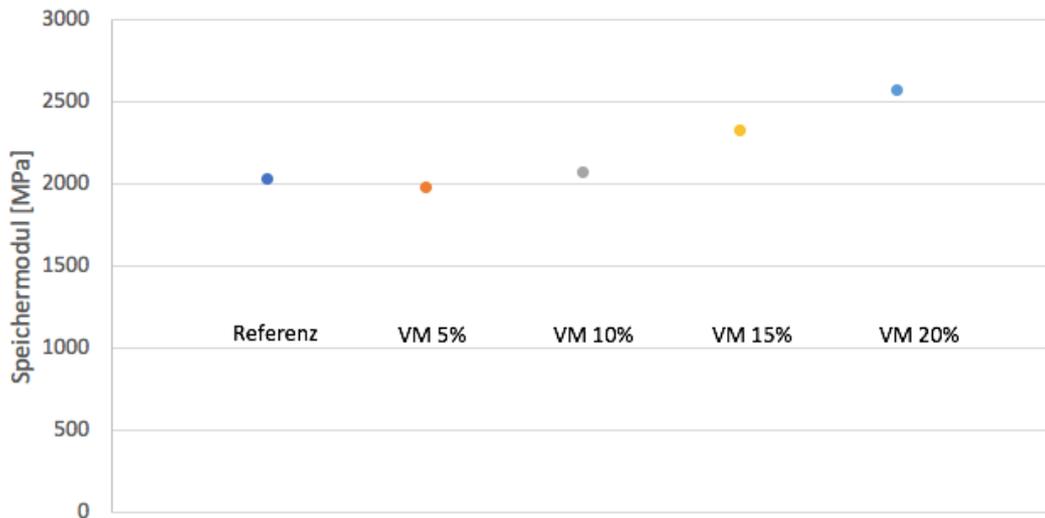


Abbildung 41: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Füllstoff Aktifit AM

In Abbildung 42 sieht man die Ergebnisse des Zugversuches von AKTIFIT AM, links im Bild die Zugfestigkeit, rechts die Bruchdehnung. Die Werte sind dargestellt als Mittelwert der Ergebnisse aller Proben, zusätzlich ist die Standardabweichung eingetragen.

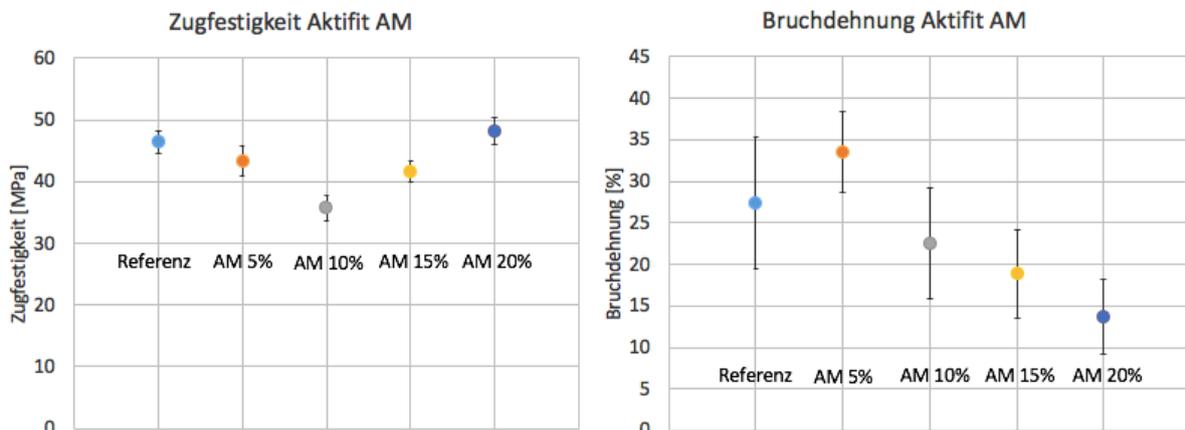


Abbildung 42: Ergebnisse Zugversuch AKTIFIT AM

Betrachtet man das linke Diagramm so erkennt man, dass es bis zu einem Füllstoffanteil von 10% zu einer Reduzierung der Zugfestigkeit kommt, bei weiterer Zugabe steigt dieser Wert allerdings sogar über Referenzniveau an. So kann man bei 20% Füllstoffanteil insgesamt eine Steigerung von etwa 3 Prozent gegenüber der Referenzprobe erreichen.

Im rechten Diagramm sieht man, dass bei geringen Füllstoffmengen von circa 5% eine Steigerung der Bruchdehnung möglich ist. Bis zu 23% können hier an Steigerung erzielt

werden. Erhöht man den Füllstoffanteil in weiterer Folge, so erkennt man ganz deutlich, dass die Bruchdehnung stark abnimmt.

Abbildung 43 zeigt das Diagramm mit den Ergebnissen des Kerbschlagbiegeversuches nach Charpy.

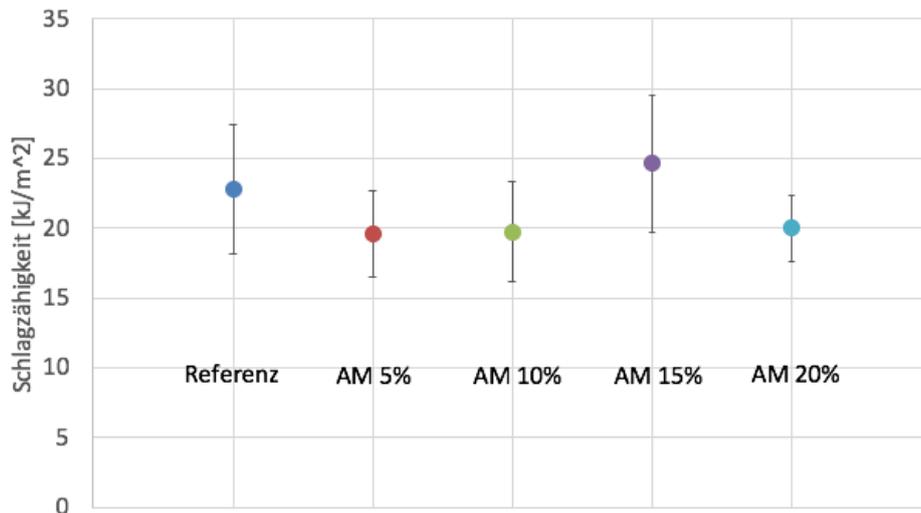


Abbildung 43: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung AKTIFIT AM

Aus dem Diagramm kann man sehr deutlich herauslesen, dass die Schlagzähigkeit mit Zugabe von AKTIFIT AM etwas abnimmt. Bei 15% Füllstoffanteil erreicht der Wert eine Spitze, ob es sich hierbei um einen korrekten Verlauf handelt, müsste mit einer weiteren Messreihe eruiert werden. Alle anderen Werte pendeln sich in etwa bei  $20 \text{ kJ/m}^2$  ein und somit kommt es im Vergleich zur Referenz zu einer Abnahme der Schlagzähigkeit von circa 13%.

#### 4.1.3 Fazit erste Messreihe

Die erste Messreihe diente primär dazu, die Erstellungs- und Prüfprozesse der Proben, die im Laufe der Diplomarbeit benötigt wurden, kennenzulernen. Mit den Füllstoffen AKTIFIT AM und AKTIFIT VM wurden aufgrund fehlender Vorgaben 2 beliebige Füllstoffe aus dem zur Verfügung gestellten Sortiment ausgewählt. Bei der Durchführung der Untersuchungen konnten schon erste Effekte beobachtet werden, die durch die Zugabe von Füllstoffen aus Neuburger Kieselerden verursacht werden. Bei der Schlagzähigkeit kommt es in beiden Fällen zu einer leichten Steigerung oder Senkung des Wertes, abhängig vom Füllstoffanteil. Positiv fällt auf, dass sich die Zugfestigkeit mit dem richtigen Mengenanteil an Füllstoffen steigern lässt, negativ, dass die Bruchdehnung bei höheren Konzentrationen sehr leidet. Außerdem steigt das Speichermodul durch eine Erhöhung des Füllstoffanteiles je nach Temperatur mehr oder weniger stark. Eine Korrelation zwischen Speichermodul und E-Modul konnte nicht festgestellt werden.

## 4.2 Zweite Messreihe

Nach Rücksprache mit Hoffmann Mineral einigte man sich für die zweite Messreihe auf die Untersuchung folgender Füllstoffe:

- SILFIT Z91
- SILLITIN Z89PURISS
- TP 2010080
- TP 2015088

Grundmatrix ist weiterhin die 80/20 Mischung aus Bomar™ XR-741MS und Miramer PU2560, das Probengewicht beläuft sich weiterhin auf 62,5 Gramm pro Formulierung. Auch bei der Menge des Additiv-Masterbatches sowie der Füllstoffanteile wurde nichts verändert. Die Mischzeit beträgt wieder in etwa 20 Minuten pro Formulierung, der Probenumfang beträgt weiterhin jeweils 7 Stück beim Zugversuch und dem Kerbschlagbiegeversuch und 1 Stück bei der DMA.

### 4.2.1 Füllstoff SILFIT Z91

SILFIT Z91 wurde deshalb zur Untersuchung ausgewählt, da es in seiner reinen Form als Grundmaterial für viele weitere Füllstoffe dient. Es ist nicht oberflächenbehandelt und hat als Basismaterial SILLITIN Z86.

Abbildung 44 zeigt die Ergebnisse der DMA, auf der linken Primärachse ist das Speichermodul aufgetragen, die rechte Sekundärachse zeigt den Verlustfaktor Tan Delta.

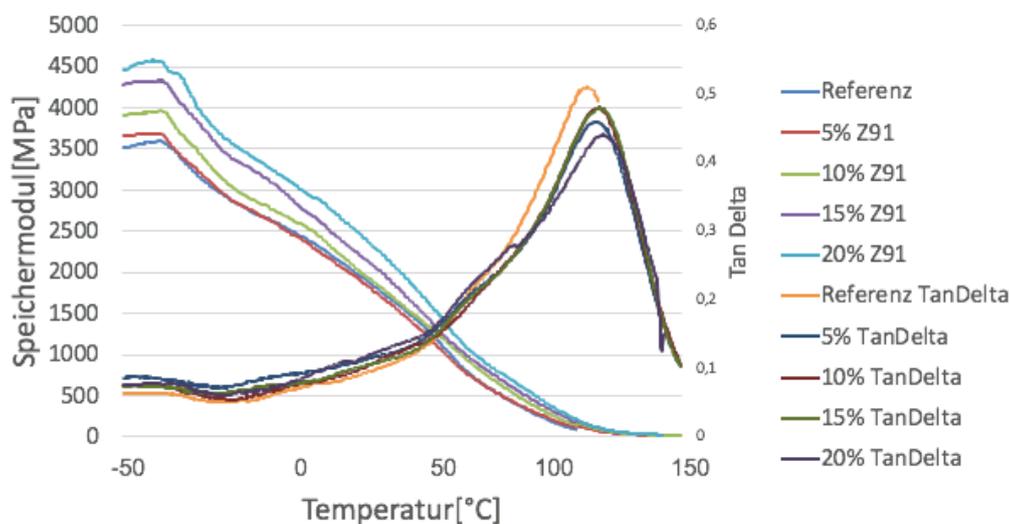


Abbildung 44: Ergebnisse DMA SILFIT Z91

Auch hierbei wurden wieder in einem Intervall zwischen -50 °C und 150°C die Messungen durchgeführt. Mit diesem Füllstoff war es auch möglich in höheren Temperaturbereichen Messwerte zu erhalten. Beim Speichermodul zeigt sich hier wieder der bekannte Verlauf. Steigender Füllstoffanteil resultiert in einer stetigen Steigerung des Grundwertes des Speichermoduls bei -50 °C. Anschließend folgt der gleichmäßige Abfall aller Kurven und eine Annäherung bis zum Erreichen der Glasübergangstemperatur. Diese wird mithilfe der rechten Achse dargestellt, der Peak in der Kurve kennzeichnet die Glasübergangstemperatur. Man kann recht schön beobachten, dass sich im Vergleich zur Referenz die Glasübergangstemperatur bei allen Füllstoffgehalten leicht steigern lässt. Abbildung 45 zeigt wieder die Darstellung des Speichermoduls bei 23 °C.

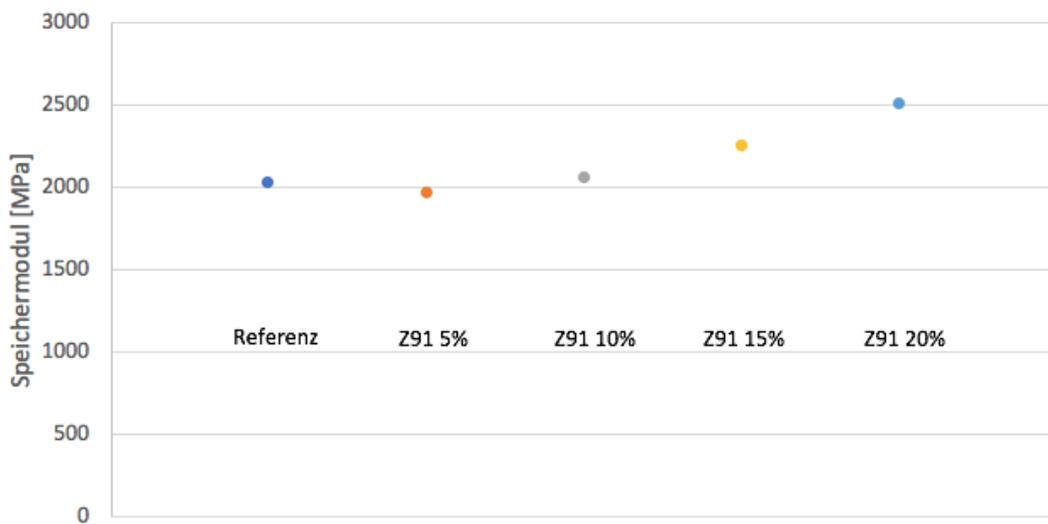


Abbildung 45: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Füllstoff Silfit Z91

Abbildung 46 enthält die Ergebnisse des Zugversuches, links im Diagramm wird die Zugfestigkeit, rechts die Bruchdehnung dargestellt.

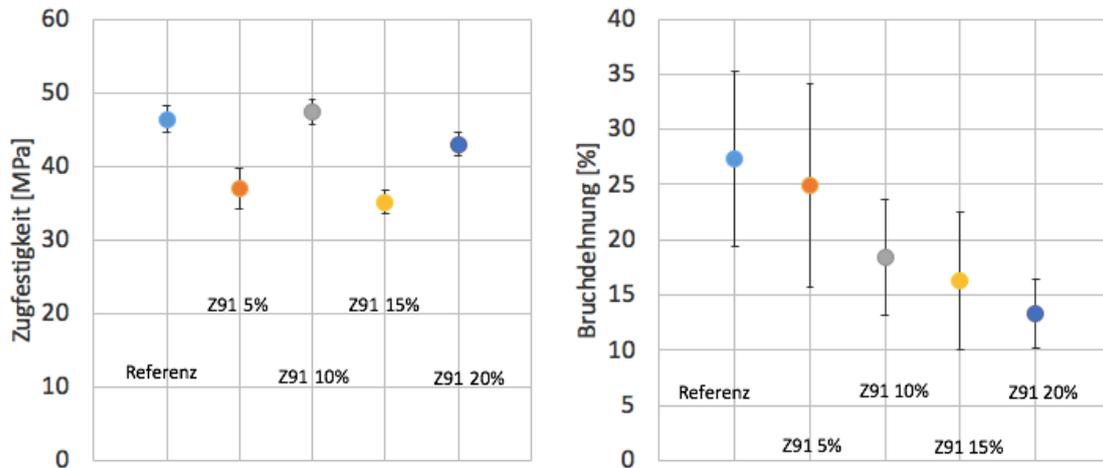


Abbildung 46: Ergebnisse Zugversuch SILFIT Z91

Betrachtet man das linke Diagramm so kann man in diesem Fall kein deutliches Muster erkennen, die Zugfestigkeit fällt bei 5% und übersteigt bei 10% den Referenzwert. Bei 15% fällt der Wert der Zugfestigkeit auf das niedrigste Niveau der Testreihe und bei 20% steigt die Zugfestigkeit wieder. Auch hier wären weitere Testreihen von Nöten um die Werte zu bestätigen.

Bei der Bruchdehnung ist ein deutlicher Trend erkennbar, mit zunehmendem Füllstoffgrad sinkt hier die Bruchdehnung relativ konstant und erreicht seinen Tiefstwert bei 20% Füllstoffanteil. Im Vergleich zur Referenz verliert man hier also bis zu 47% an Bruchdehnung.

Abbildung 47 enthält das Diagramm mit den Ergebnissen des Kerbschlagbiegeversuches nach Charpy.

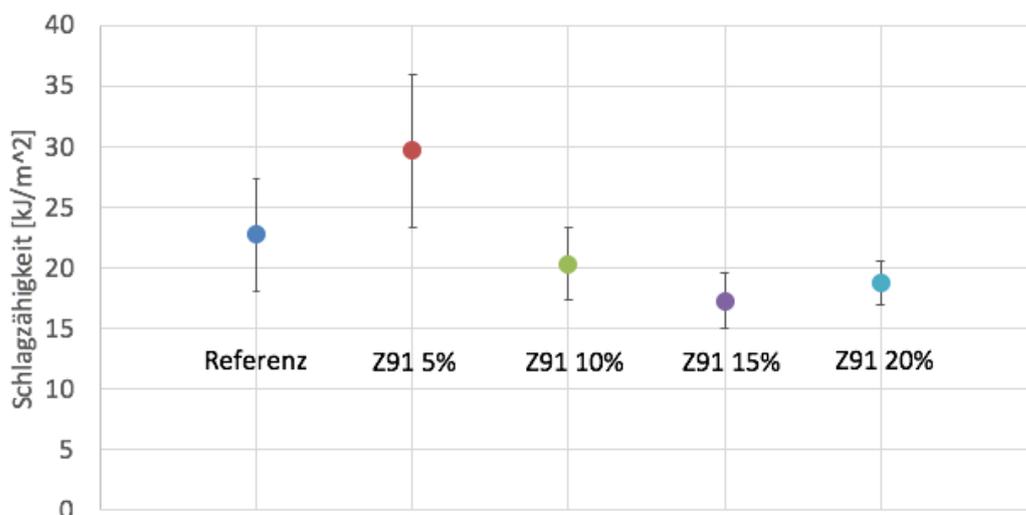


Abbildung 47: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung SILFIT Z91

Hierbei kann man bei einem niedrigen Füllstoffanteil um 5% eine Steigerung der Schlagzähigkeit von bis zu 30 Prozent erreichen. Bei weiterer Zugabe von Füllstoffen fällt der Wert der Schlagzähigkeit bei allen Proben unter Referenzniveau.

#### 4.2.2 Füllstoff SILLITIN Z89PURISS

Der Füllstoff SILLITIN Z89PURISS wurde als mögliche Alternative zum Füllstoff Z91 ausgewählt. Puriss Produkte zeichnen sich im Vergleich zu normalen SILLITIN Produkten durch einen deutlich erhöhten Feinheitsgrad aus, welcher durch einen der eigentlichen Produktion nachgeschalteten Prozess erreicht wird.

In Abbildung 48 sieht man das Diagramm der Ergebnisse der DMA.

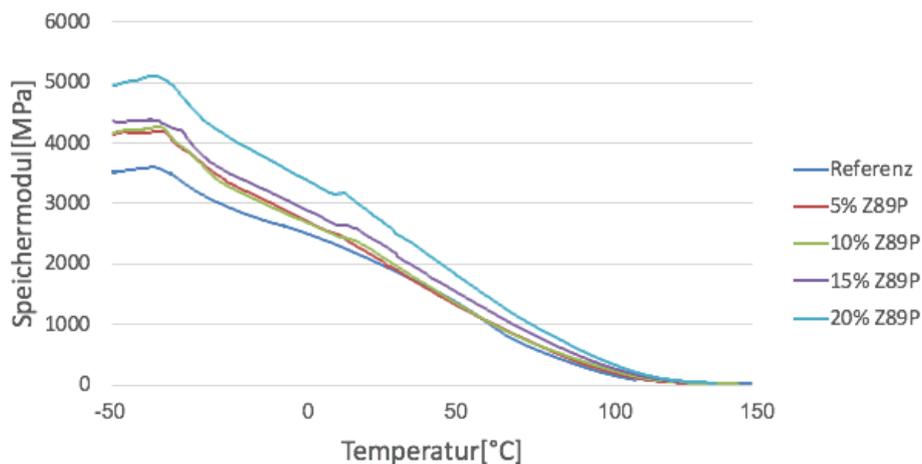


Abbildung 48: Ergebnisse DMA SILLITIN Z89PURISS

Man erkennt wieder den bereits aus vorherigen Versuchen bekannten Verlauf, höhere Füllstoffanteile ergeben ein höherer Speichermodul bei -50 °C. Mit steigender Temperatur sinkt das Speichermodul bei allen Kurven gleichmäßig und die Werte des Speichermoduls nähern sich bei höheren Temperaturen immer weiter aneinander an. In Abbildung 49 sieht man die Darstellung des Speichermoduls bei 23 °C.

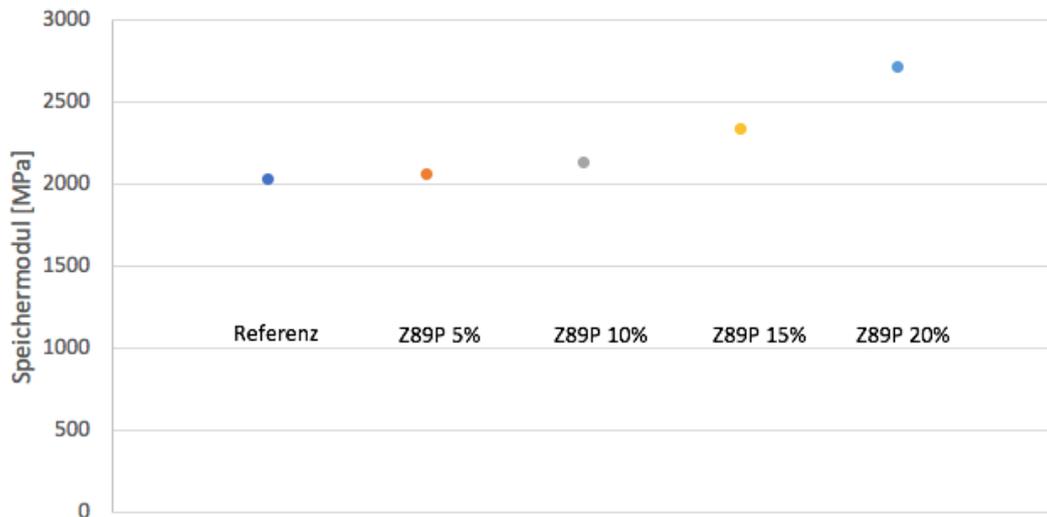


Abbildung 49: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Füllstoff Sillitin Z89Puriss

Abbildung 50 zeigt die Ergebnisse des Zugversuches, links in der Abbildung ist die Zugfestigkeit im Diagramm dargestellt, rechts die Bruchdehnung.

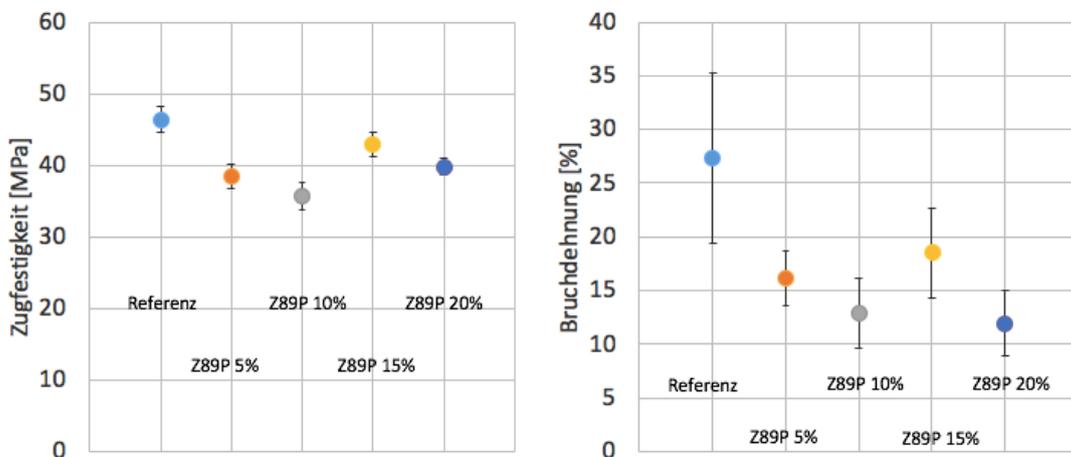


Abbildung 50: Ergebnisse Zugversuch SILLITIN Z89PURISS

Sowohl die Zugfestigkeit als auch die Bruchdehnung bei SILLITIN Z89PURISS nehmen bei Zugabe von Füllstoff sofort recht stark ab. Bei 5% Füllstoffanteil hat man bei der Zugfestigkeit bereits einen Verlust von 17% und bei der Bruchdehnung einen Verlust von 40% im Vergleich zur Referenz ohne Füllstoff. Dieser Wert sinkt weiter bei zusätzlicher Zugabe von Füllstoff bis dieser im Bereich um 15% wieder ansteigt, jedoch noch weit unter dem Referenzniveau bleibt. Weitere Zugabe führt wieder zu einem Trend in die negative Richtung.

Abbildung 51 zeigt das Ergebnis des Kerbschlagbiegeversuches nach Charpy.

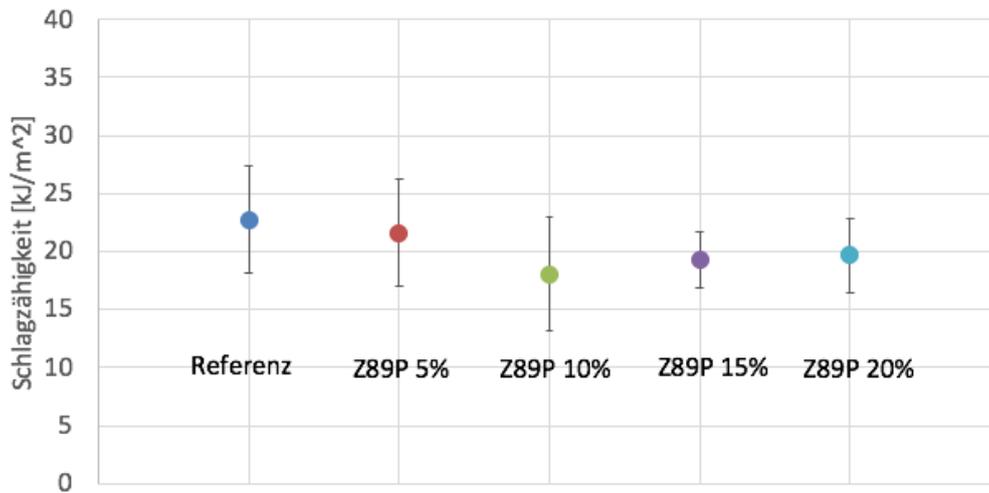


Abbildung 51: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung SILLITIN Z89PURISS

Man sieht recht deutlich, dass der Wert der Schlagzähigkeit bei allen Füllstoffanteilen leicht unter Referenzniveau liegt. Im Vergleich zur Referenzprobe wird im Bereich um 10% die Schlagzähigkeit maximal um bis zu 24% gesenkt.

#### 4.2.3 Füllstoff Testprodukt TP2010080

Das Testprodukt TP2010080 ist ein Füllstoff auf Basis von SILFIT Z91, welcher speziell für diese Versuchsreihe angefertigt wurde. TP2010080 ist oberflächenbehandelt, silanisiert wird hierbei mit Methacrylsilan.

In Abbildung 52 kann man die Ergebnisse der Dynamisch-Mechanischen Analyse betrachten.

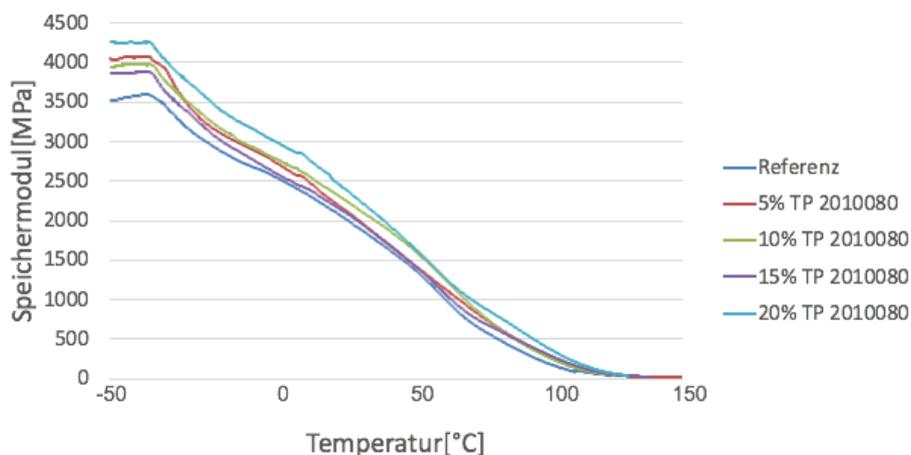


Abbildung 52: Ergebnisse DMA Testprodukt TP2010080

Bei dieser Messung sieht man, dass die Zugabe der Füllstoffe das Speichermodul bei -50 °C bei allen Formulierungen erhöht. In diesem Fall ist der Wert von 5% Füllstoffanteil allerdings höher als jener bei 10% und 15% Füllstoffanteil. Das Maximum liegt hier bei 20% Anteil. Vergleicht man den Wert mit der Referenz, erhält man eine Steigerung des Speichermoduls von etwa 21% am Start der Messung. Die Kurven nehmen anschließend wieder gleichmäßig ab und nähern sich einander an. Abbildung 53 zeigt das Speichermodul bei 23 °C.

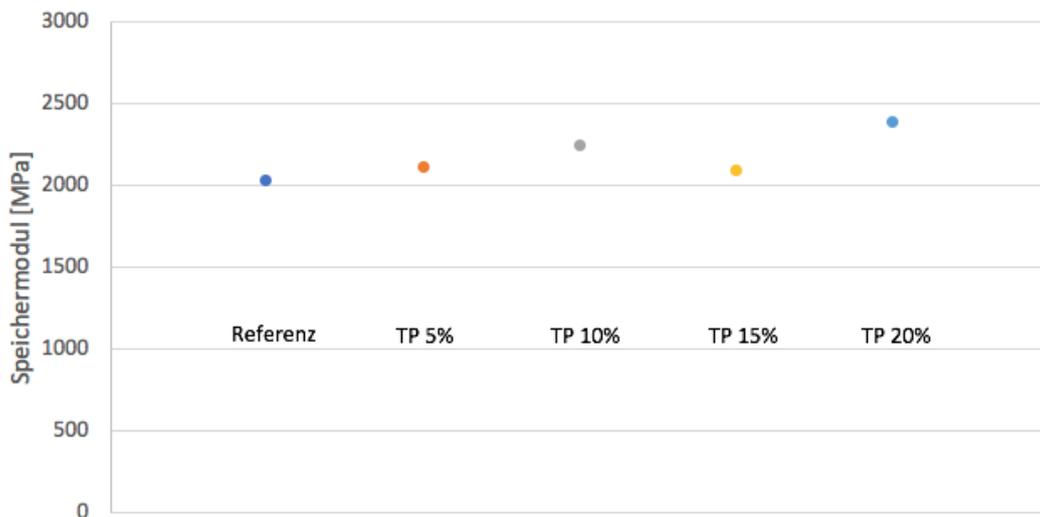


Abbildung 53: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Testprodukt TP 2010080

Im Abbildung 54 kann man die Ergebnisse des Zugversuches betrachten, links das Diagramm mit der Zugfestigkeit, rechts die Auflistung der Bruchdehnungen.

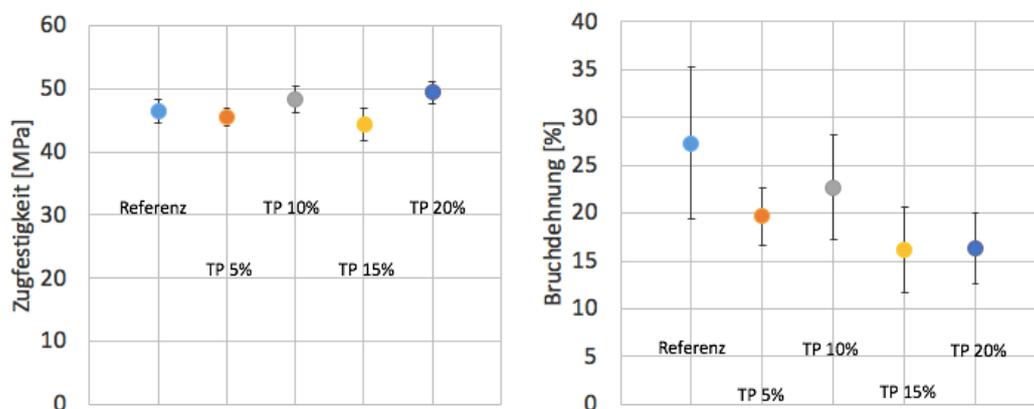


Abbildung 54: Ergebnisse Zugversuch Testprodukt TP2010080

Im linken Diagramm kann man erkennen, dass die Zugfestigkeit durch Zugabe von Füllstoff annähernd erhalten oder sogar gesteigert werden kann. Das Maximum erreicht man bei 20% Füllstoffanteil, gegenüber der Referenz erhält man dabei eine Steigerung von etwa 6 Prozent.

Die Bruchdehnung nimmt durch Füllstoffzugabe wesentlich ab, bei 10% Füllstoffanteil kommt es zu einer leichten Steigerung, welche allerdings unter Referenzniveau liegt. Zwischen 15% und 20% Füllstoffanteil gibt es keinen signifikanten Unterschied, im Vergleich zum Referenzwert hat man hier eine Senkung der Bruchdehnung von bis zu 40%.

Abbildung 55 zeigt die Ergebnisse des Kerbschlagbiegeversuches nach Charpy.

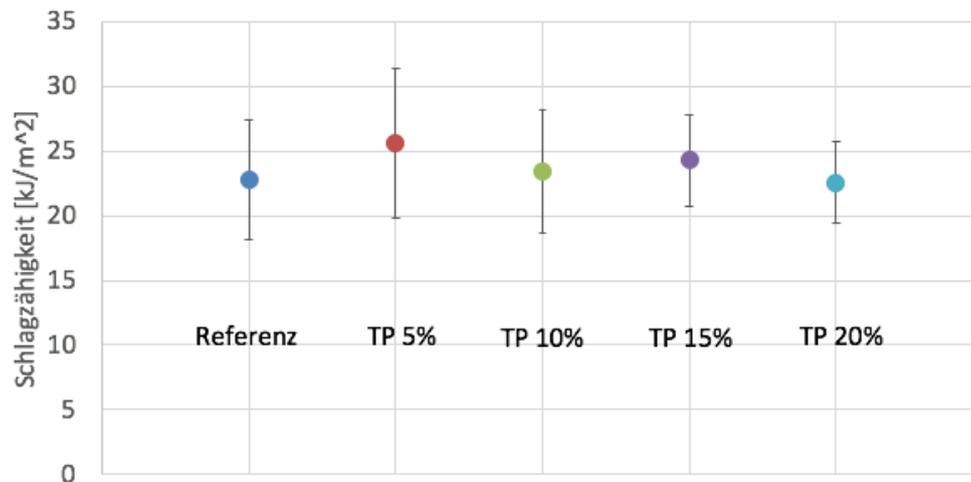


Abbildung 55: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung Testprodukt TP2010080

Das Diagramm zeigt recht deutlich, dass die Schlagzähigkeit auch bei Zugabe von höheren Füllstoffmengen erhalten beziehungsweise sogar gesteigert werden kann. Die größte Steigerung findet dabei im Bereich um 5% Füllstoffanteil statt, gegenüber der Referenz kommt man dabei auf etwa 13% Erhöhung der Schlagzähigkeit.

#### 4.2.4 Füllstoff Testprodukt TP2015088

Das Testprodukt TP2015088 ist auch extra für diese Versuchsreihe angefertigt worden. Als Grundstoff wurde hierbei ebenso SILFIT Z91 verwendet, welches mit Methacrylsilan oberflächenbehandelt wurde.

Abbildung 56 zeigt die Ergebnisse der DMA, auf der linken Primärachse ist das Speichermodul aufgetragen, die rechte Sekundärachse zeigt den Verlustfaktor Tan Delta.

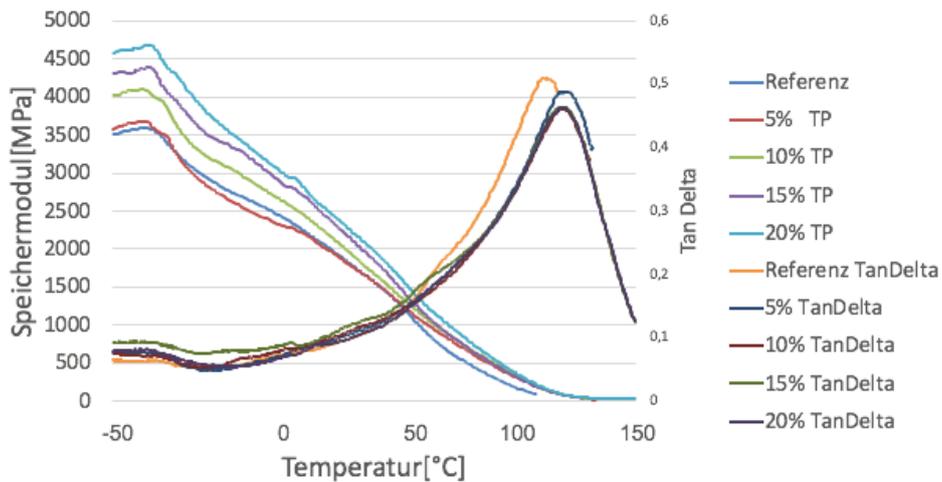


Abbildung 56: Ergebnisse DMA Testprodukt TP2015088

Betrachtet man die Kurven des Speichermoduls so sieht man den bereits bekannten Verlauf. Bei -50 °C erhält man durch höhere Füllstoffzugabe stetig steigende Startwerte des Speichermoduls. Im Anschluss erfolgt mit steigender Temperatur ein gleichmäßiger Abfall aller Kurven und annähernd gleiche Werte bei Erreichen der Glasübergangstemperatur. Rechts im Diagramm sieht man wie sich die Glasübergangstemperatur durch Zugabe von Füllstoff bei allen prozentuellen Anteilen erhöht. Abbildung 57 zeigt wieder das Speichermodul bei 23 °C.

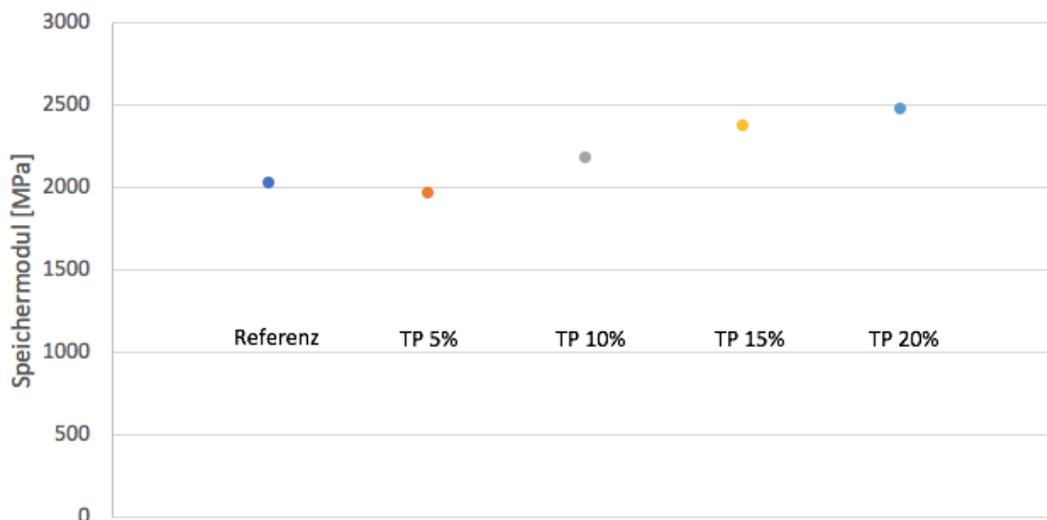


Abbildung 57: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Testprodukt TP 2015088

Abbildung 58 zeigt die Ergebnisse des Zugversuches, links ist das Diagramm mit der Zugfestigkeit, im rechten Diagramm sind die Werte der Bruchdehnung dargestellt.

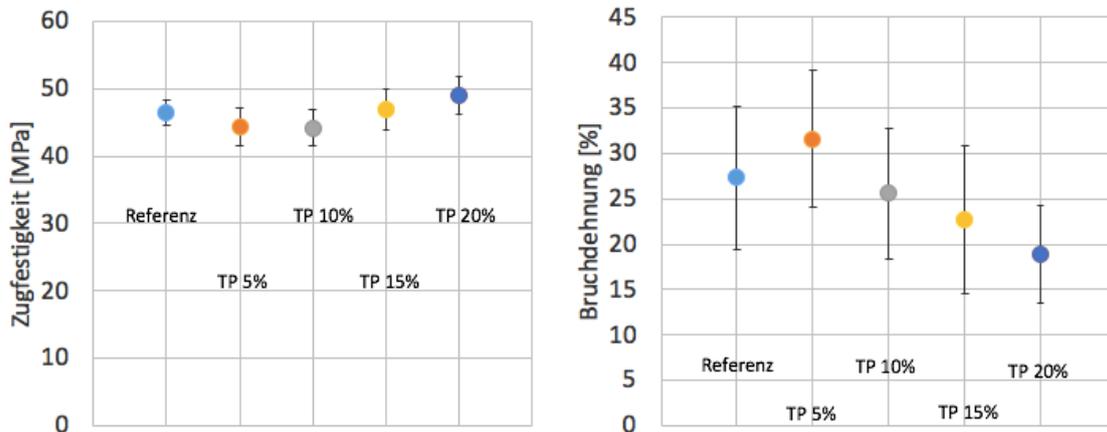


Abbildung 58: Ergebnisse Zugversuch Testprodukt TP2015088

Betrachtet man das linke Diagramm, so kann man deutlich erkennen, dass die Zugfestigkeit bis 10% Füllstoffanteil etwas absinkt. Danach kommt es zu einer Steigerung und einem Maximum bei 20%. Hinsichtlich der Referenz kann man dabei von einer Zunahme der Zugfestigkeit von etwa 3% ausgehen.

Bei der Bruchdehnung kommt es bei einem geringen Füllstoffanteil von circa 5% zu einer wesentlichen Steigerung der Bruchdehnung. Vergleicht man den Wert mit der Referenz, so kann man von einer Zunahme der Bruchdehnung von etwa 16% ausgehen. Kommt es anschließend zu einer weiteren Erhöhung des Füllstoffanteils so sinkt der Wert der Bruchdehnung wesentlich unter Referenzniveau.

In Abbildung 59 kann man die Ergebnisse des Kerbschlagbiegeversuches nach Charpy betrachten.

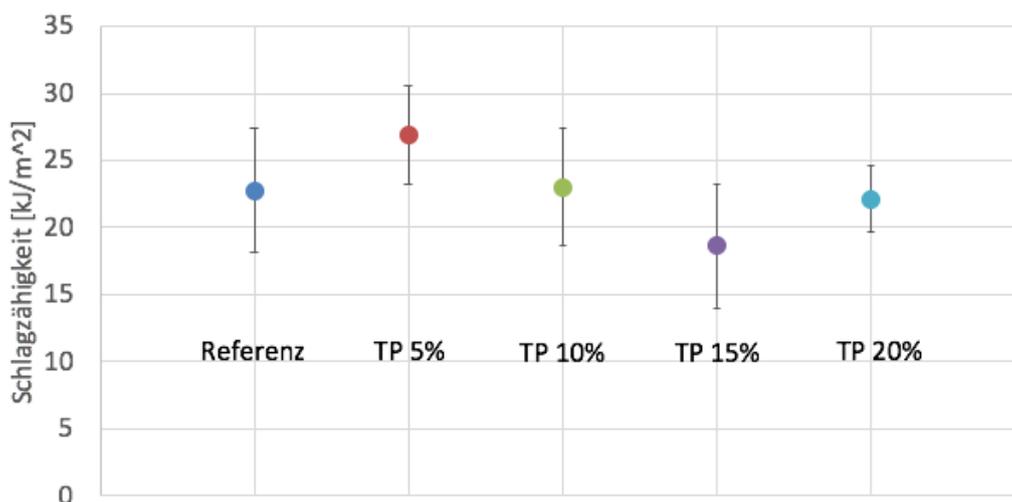


Abbildung 59: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung Testprodukt TP2015088

Auch hier kommt es im Bereich um 5% zu einer wesentlichen Steigerung der Schlagzähigkeit, bei den restlichen Füllstoffkonzentrationen, außer bei 15%, kann der Wert einigermaßen gehalten werden. Die maximale Steigerung der Schlagzähigkeit bei 5% im Vergleich zur Referenzprobe beträgt in etwa 18%.

#### 4.2.5 Fazit Zweite Messreihe

In der zweiten Messreihe wurden im Wesentlichen jene Füllstoffe untersucht, welche für Hoffmann Mineral das größte Potential in diesem Einsatzbereich besitzen. Die besten Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften liefert das Testprodukt TP2015088 bei einem Füllstoffanteil von etwa 5%. Zusammengefasst wäre dies:

*Tabelle 7: Ergebnisse Untersuchungen Testprodukt TP2015088*

Mechanische Eigenschaft:	Veränderung zum Referenzmaterial:
Speichermodul	Steigerung um ca. 3%
Zugfestigkeit	Minderung um ca. 2%
Bruchdehnung	Steigerung um ca. 16%
Schlagzähigkeit	Steigerung um ca. 18%

Zwar gibt es bei der Zugfestigkeit eine leichte Minderung des Wertes, dafür kann man sich in den Bereichen Bruchdehnung und Schlagzähigkeit wesentlich steigern. Auch beim Speichermodul kann man im geringeren Ausmaß von einer Verbesserung sprechen. Aufgrund dieser Ergebnisse kann man davon ausgehen, dass sich das Testprodukt TP2015088 bei geringen Füllstoffanteilen sehr wohl positiv auf die mechanischen Eigenschaften von Harzformulierungen auswirken kann. Die anderen untersuchten Füllstoffe weisen sehr wohl auch in einigen Bereichen gute Werte auf, lediglich die Bruchdehnung scheint bei den restlichen Füllstoffen immer zu leiden. Aufgrund dessen kann das Testprodukt TP2015088 mit 5% Konzentration in der 80/20 Grundmatrix im Gesamtpaket am besten überzeugen.

### 4.3 Dritte Messreihe

Auf Basis des Wissens, das aus Messreihe 2 gewonnen werden konnte, wurden für die dritte Messreihe von Hoffmann Mineral der Basisstoff SILFIT Z91 und TP2015088 zur näheren Untersuchung ausgewählt. Wesentlicher Unterschied zur vorherigen Messreihe ist die Grundmatrix, welche in dieser Messreihe aus 100% Bomar™ XR-741MS besteht. Mischzeiten, Probengewicht, Probenumfang, Anteil des Additiv-Masterbatches und Füllstoffanteile bleiben unverändert. Zusätzlich zu den mechanischen Prüfverfahren wurden in dieser Messreihe auch Viskositäten am Rheometer bestimmt und ausgewertet.

#### 4.3.1 Füllstoff SILFIT Z91

Abbildung 60 zeigt das Diagramm mit den Ergebnissen der DMA, auf der linken Primärachse ist das Speichermodul aufgetragen, die rechte Sekundärachse zeigt den Verlustfaktor Tan Delta.

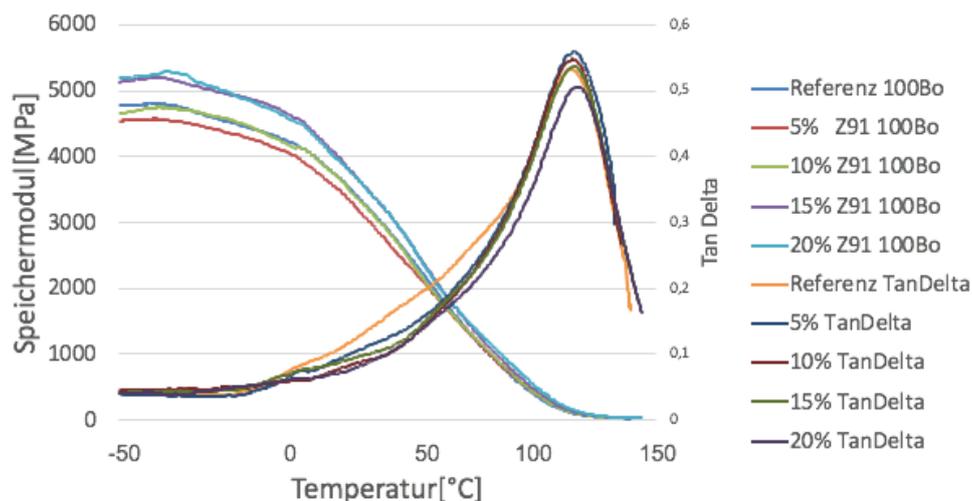


Abbildung 60: Ergebnisse DMA SILFIT Z91

Auffällig dabei ist, dass der Referenzwert des Speichermoduls höher ist als der Wert der Proben mit 5% bzw. 10% Füllstoffanteil. Die Werte mit höheren Füllstoffanteilen liegen wieder deutlich über dem Referenzwert, maximal kann im Bereich um 20% Füllstoffanteil eine Steigerung von etwa 8% erreicht werden. Der restliche Verlauf ist wieder sehr ähnlich zu vorherigen Versuchen, gleichmäßiger Abfall der Kurven und Annäherung bei Glasübergangstemperatur. Zu beachten hierbei ist ebenfalls, dass sich die Glasübergangstemperatur der Proben im Vergleich zur Referenz nicht merklich erhöht, lediglich bei 20% Füllstoffanteil kommt es zu einer leichten Steigerung. In Abbildung 61 sieht man das Speichermodul bei 23 °C.

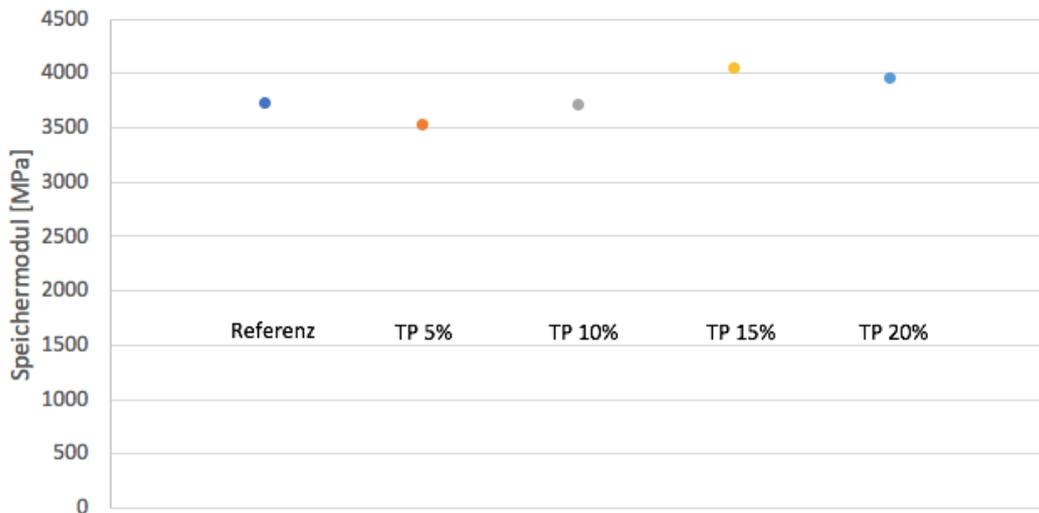


Abbildung 61: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Füllstoff Silfit Z91

Abbildung 62 zeigt die Ergebnisse des Zugversuches, im linken Diagramm ist die Zugfestigkeit dargestellt, rechts sieht man wieder die Bruchdehnung.

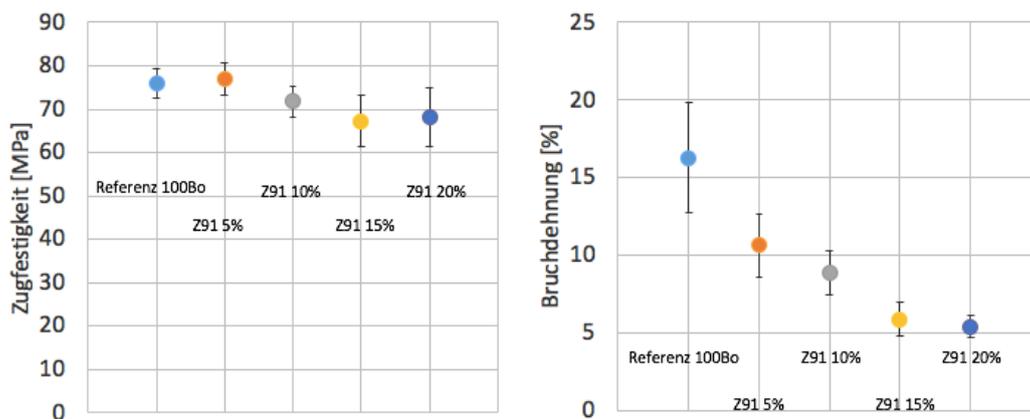


Abbildung 62: Ergebnisse Zugversuch SILFIT Z91

Betrachtet man die Zugfestigkeit, so sieht man direkt eine leichte Steigerung des Wertes hinsichtlich der Referenz bei 5% Füllstoffanteil (etwa 1%). Bei weiterer Füllstoffzugabe fällt dieser Wert allerdings sehr deutlich unter den Referenzwert, das Minimum wird bei etwa 15% Füllstoffanteil erreicht.

Die Bruchdehnung leidet stark durch die Zugabe von Füllstoffen, selbst bei niedrigen Anteilen liegt der Wert bereits weit unter Referenz. Der niedrigste Wert wird bei 20% Füllstoffanteil erzielt, es kommt also zu einem Abfall der Bruchdehnung von bis zu 35%.

Abbildung 63 zeigt die Ergebnisse des Kerbschlagversuches nach Charpy.

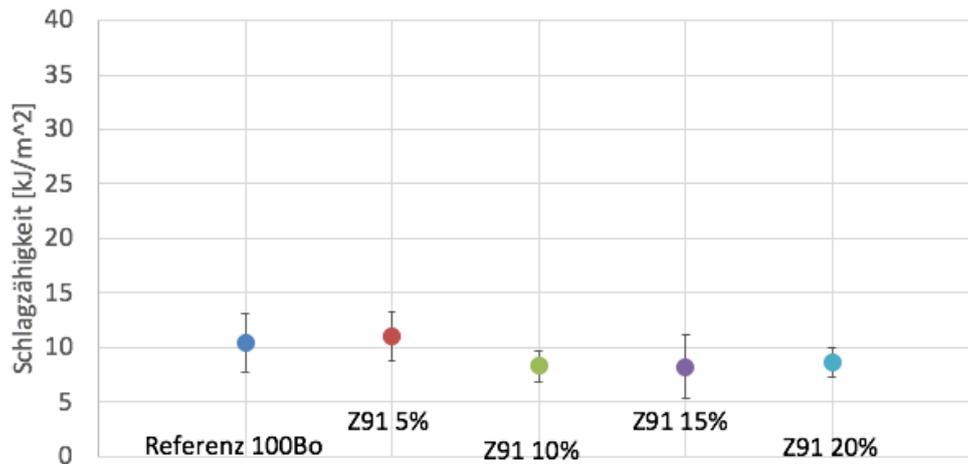


Abbildung 63: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung SILFIT Z91

Betrachtet man das Diagramm mit den Ergebnissen, so sieht man, dass sich die Schlagzähigkeit durch niedrige Anteile von Füllstoffen etwas steigern lässt (etwa um 9%). Danach fällt durch weitere Füllstoffzugabe der Wert wieder unter Referenzniveau, der Tiefpunkt wird bei etwa 15% erreicht.

Abbildung 64 zeigt eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der Viskositätsmessung am Rheometer. Links ist das Diagramm mit den Ergebnissen von SILFIT Z91 in der 80/20 Grundmatrix dargestellt, im rechten Diagramm sind die Ergebnisse der Messung von SILFIT Z91 mit der Grundmatrix aus reinem Bomar™ XR-741MS eingetragen.

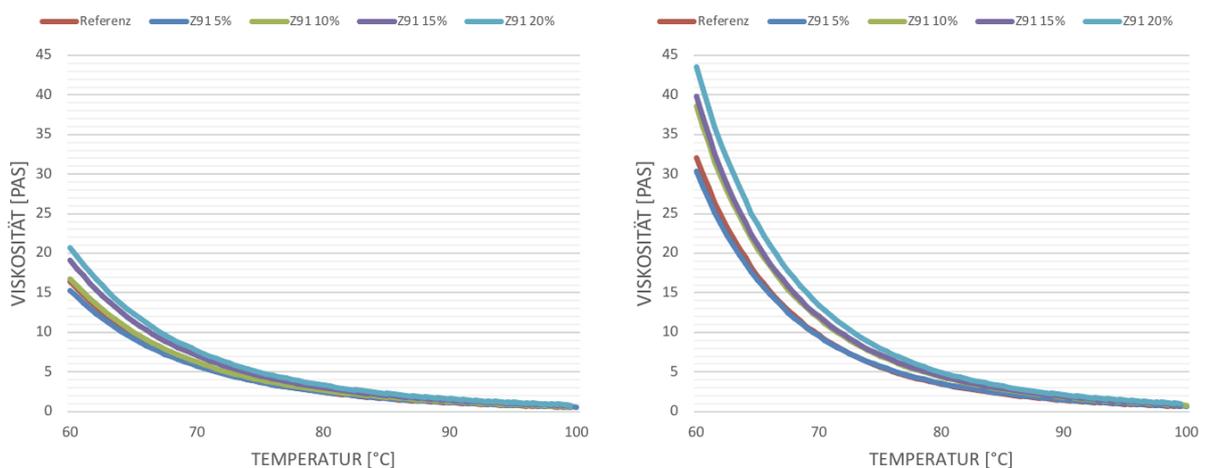


Abbildung 64: Ergebnisse Viskositätsmessung SILFIT Z91

Der Temperaturbereich wurde bei beiden Diagrammen zwischen 60 °C und 100 °C gewählt, da dies, aufgrund der Drucktemperaturen zwischen 80 °C und 90 °C, der für die Untersuchungen relevante Bereich ist. Vergleicht man die Diagramme bei 60 °C, so sieht man

sofort, dass sich die Werte durch Verwendung der 80/20 Grundmatrix im Vergleich zur Grundmatrix mit 100% Bomar™ XR-741MS halbieren. Im druckrelevanten Bereich zwischen 80 °C und 90 °C sind bei beiden Diagrammen die Werte etwa  $\leq 5$  Pa·s und damit weit unter den für gute Druckergebnisse benötigten  $\leq 20$  Pa·s. Der Referenzwert scheint in beiden Fällen etwas zu hoch zu liegen, er liegt über der Mischung mit 5%. Für die Versuche wurde Restmaterial benutzt, welches bei den einzelnen Druckjobs nach Fertigstellung eingesammelt wurde, die Proben waren somit nicht frisch gemischt. Um diese Ergebnisse zu bestätigen, müsste eine weitere Versuchsreihe mit frisch gemischten Proben durchgeführt werden. Außerdem steht das Rheometer, das für die Untersuchung verwendet wurde, nicht in einem Raum mit UV-freier Beleuchtung. Aufgrund der Photopolymere und des in jeder Probe vorhandenen Photoinitiators könnte es hier bei der Versuchsdurchführung durchaus schon zu erster Vernetzung gekommen sein.

#### 4.3.2 Füllstoff Testprodukt TP2015088

In Abbildung 65 sieht man das Diagramm mit den Ergebnissen der DMA.

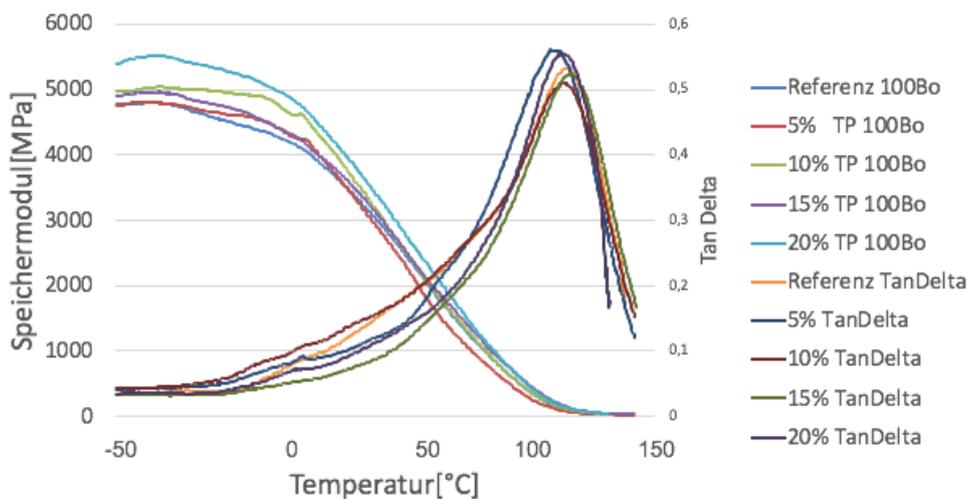


Abbildung 65: Ergebnisse DMA Testprodukt TP2015088

Auch bei dieser Auswertung gibt es einige Unregelmäßigkeiten beim Speichermodul. Die Referenzprobe und die Probe mit 5% Füllstoffanteil haben bei -50 °C etwa den gleichen Wert. Des Weiteren liegt der Wert von 10% Füllstoffanteil über jenem mit 15% Füllstoffanteil. Nur bei 20% ist man erwartungsgemäß mit dem Ergebnis über allen anderen Proben angesiedelt. Hier kann man gegenüber der Referenz mit einer Steigerung von bis zu 15% rechnen. Die Kurven fallen mit steigender Temperatur im Anschluss wieder gleichmäßig ab und nähern sich bis zum Erreichen der Glasübergangstemperatur einander an. Die Glasübergangstemperatur kann, wie im Diagramm zu sehen ist, bei allen Temperaturen im Vergleich zur Referenz gesteigert werden. Abbildung 66 zeigt das Speichermodul bei 23 °C.

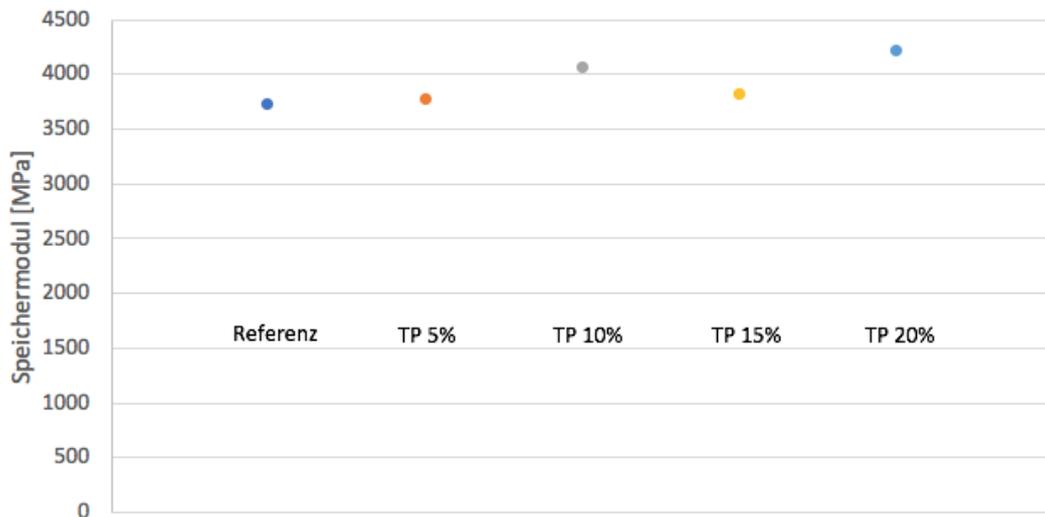


Abbildung 66: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Testprodukt TP 2015088

Abbildung 67 zeigt die Ergebnisse des Zugversuches, im linken Diagramm ist die Zugfestigkeit dargestellt, rechts sieht man wieder die Bruchdehnung.

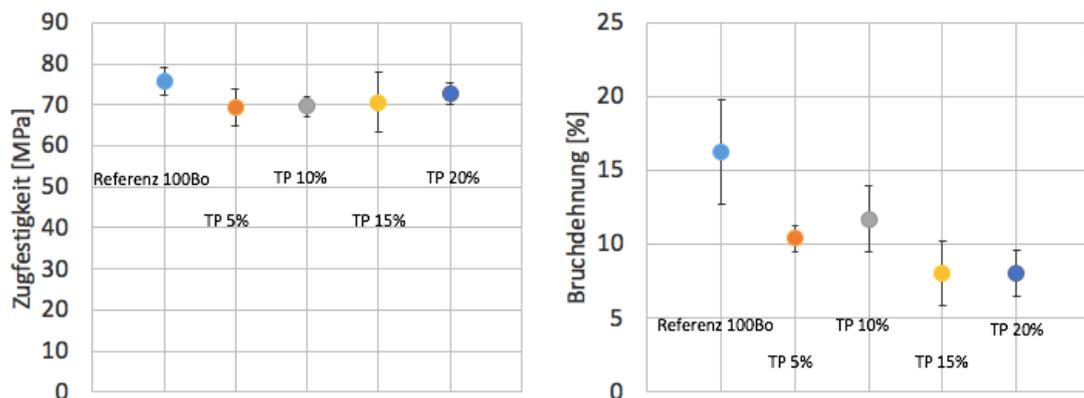


Abbildung 67: Ergebnisse Zugversuch Testprodukt TP2015088

Betrachtet man die Zugfestigkeit, so kann man erkennen, dass bei allen Füllstoffanteilen der Wert leicht abnimmt, der Tiefpunkt wird bei etwa 5% Anteil erreicht. Dort muss man also hinsichtlich der Referenz mit einer Minderung der Zugfestigkeit von bis zu 9% rechnen.

Die Bruchdehnung nimmt bei allen Füllstoffen im Vergleich zur Referenz deutlich ab, nur bei 10% Füllstoffanteil kommt es zwischendurch zu einer leichten Steigerung. Dieser Wert liegt allerdings weiterhin unter Referenzniveau. Tiefstwert der Bruchdehnung wird bei etwa 15% Füllstoffanteil erreicht, im Vergleich zur Referenz hat man also eine Senkung von bis zu 45%.

Abbildung 68 zeigt das Diagramm mit den Ergebnissen des Kerbschlagbiegeversuches nach Charpy.

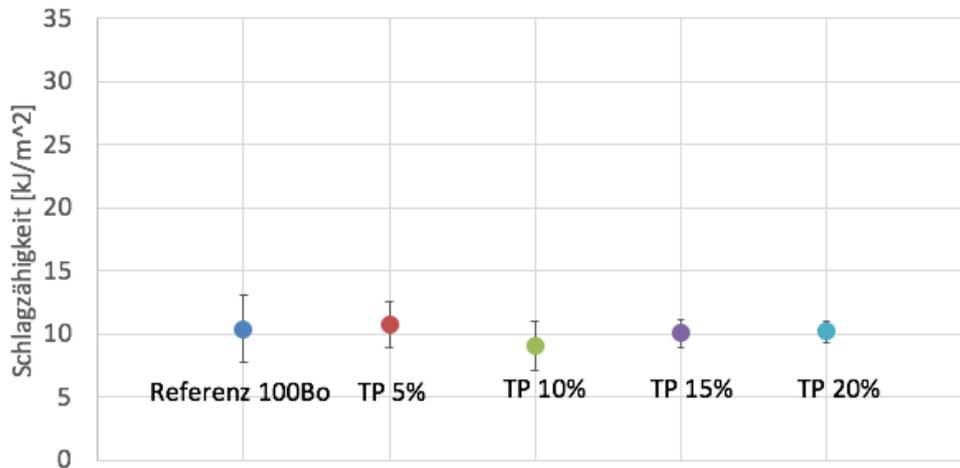


Abbildung 68: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung Testprodukt TP2015088

Hier kann man recht deutlich erkennen, dass die Schlagzähigkeit fast bei allen Füllstoffanteilen gehalten werden kann, nur bei 10% Anteil kommt es zu einer leichten Minderung. Im Bereich um 5% kann sogar mit einer Steigerung der Schlagzähigkeit von etwa 4% gerechnet werden.

Abbildung 69 zeigt wieder die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Viskositätsmessung am Rheometer. Links ist das Diagramm mit den Ergebnissen von TP2015088 in der 80/20 Grundmatrix dargestellt, im rechten Diagramm sind die Ergebnisse der Messung von TP20115088 mit der Grundmatrix aus reinem Bomar™ XR-741MS eingetragen.

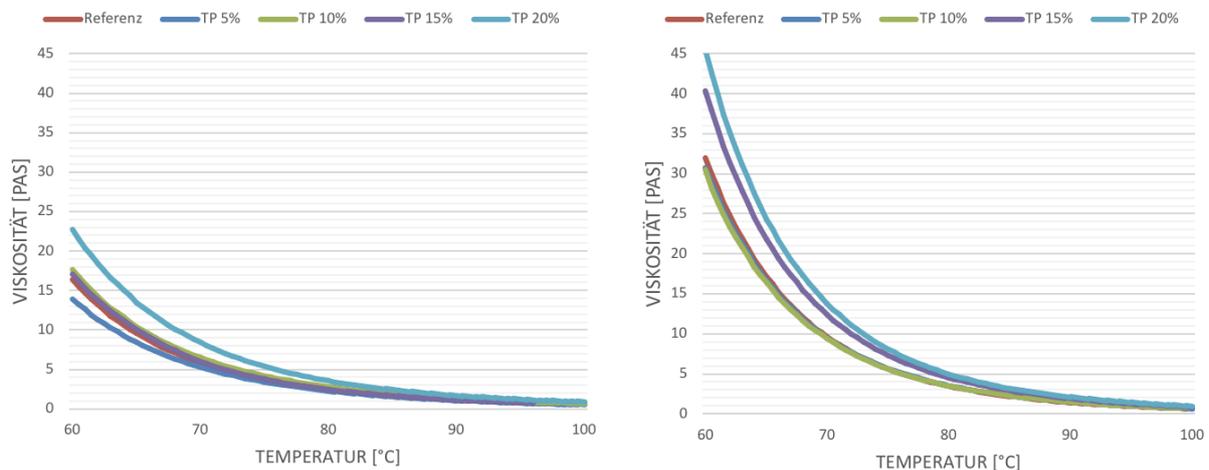


Abbildung 69: Ergebnisse Viskositätsmessung Testprodukt TP2015088

Auch bei dieser Messung lag der Temperaturbereich zwischen 60 °C und 100 °C, um den gesamten relevanten Bereich abzudecken. Die Ergebnisse sind sehr ähnlich zu denen der Viskositätsmessung mit dem Füllstoff SILFIT Z91. Die Startwerte bei 60 °C sind bei der 80/20 Mischung wieder etwa halb so groß wie jene Viskositätswerte der Messung mit 100% Bomar™ XR-741MS als Grundmatrix. Auch hierbei sind die Werte bei Temperaturen im Druckbereich

wieder etwa  $\leq 5$  Pa·s und somit weit unter 20 Pa·s. Auch bei diesen Versuchen wären zur Bestätigung oder Widerlegung der Ergebnisse weitere Messreihen unter optimalen Bedingungen von Nöten (d.h. frische Mischungen UV-freie Umgebung).

#### 4.3.3 Fazit Dritte Messreihe

Nach Abschluss der dritten Messreihe konnte man nun die Ergebnisse der Messungen mit den 2 verschiedenen Grundmaterialien vergleichen. Für die Verwendung einer Grundmatrix mit 100% Bomar™ XR-741MS spricht ein erhöhtes Speichermodul und erhöhte Zugfestigkeit unabhängig vom Füllstoff. Eine Verwendung der 80/20 Grundmatrix verspricht dagegen eine erhöhte Bruchdehnung sowie erhöhte Schlagzähigkeit. Für eine optimale Anpassung des Kunststoffes an das Anwendungsgebiet könnte prinzipiell die Zugabe von Miramer PU2560 variiert werden. Auffällig ist auch, dass man mit dem Füllstoff TP2015088 bei der Verwendung mit der 80/20 Grundmatrix wesentlich positivere Ergebnisse erhält. Hier konnte sogar die Bruchdehnung durch geringe Mengen an Füllstoffen gesteigert werden.

Bei der Verwendung von SILFIT Z91 mit der Grundmatrix aus 100% Bomar™ XR-741MS war auffällig, dass sich die Glasübergangstemperatur trotz Zugabe von Füllstoffen nicht steigerte. So kam es zur Diskussion über die Homogenität der Mischung, es wurde befürchtet, dass die Mischzeiten zu kurz sind und es eventuell zur Agglomeratbildung kommt. Auf Basis dieser Informationen wurde eine vierte Messreihe angesetzt.

#### 4.4 Vierte Messreihe

Die Hauptaufgabe der vierten Messreihe war zu ergründen, ob sich die Glasübergangstemperatur bei Verwendung von SILFIT Z91 in Kombination mit der Grundmatrix aus 100% Bomar™ XR-741MS durch verschiedene Methoden erhöhen lässt. Methode 1 war die Erhöhung der Mischzeiten der Formulierungen im SpeedMixer, mit dem Ziel die Durchmischung zu verbessern und damit die Homogenität der Formulierung zu erhöhen. So wurde die Zeit im SpeedMixer auf 120- 180 Minuten erhöht. Bei Methode 2 wurde durch die Zugabe von Dispergiermittel versucht die Bildung von großen Agglomeraten zu verhindern beziehungsweise die stabile Zerteilung von Agglomeraten voranzutreiben. Ansonsten wurde am eigentlichen Ablauf der Drucke und der Auswertung nichts verändert. Ziel war es den ursprünglichen Ergebnissen, die bei der Voruntersuchung zustande kamen, so nahe wie möglich zu kommen. Daher wurden bei dieser Versuchsreihe nur Proben mit 10% Füllstoffanteil gefertigt, da dieser Anteil auch bei der Voruntersuchung gewählt wurde.

##### 4.4.1 Methode 1: Erhöhte Mischzeit

Abbildung 70 zeigt das Ergebnis der DMA, zur besseren Veranschaulichung wurde hierbei nur die Kurve des Tan Delta betrachtet.

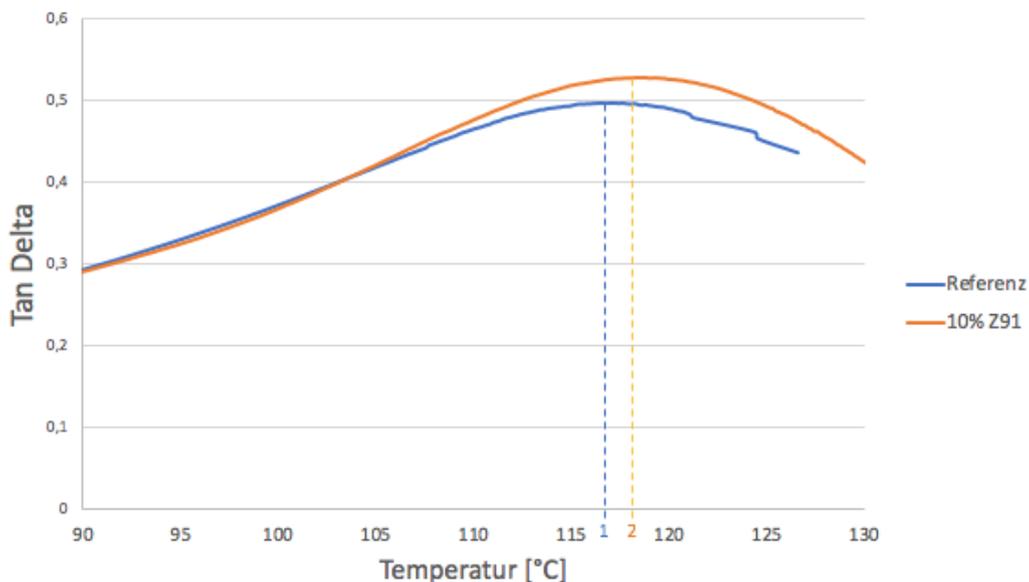


Abbildung 70: Vergleich Glasübergangstemperatur lange Mischzeit

Im Diagramm wurden die Glasübergangstemperaturen beider Formulierungen markiert. (1) kennzeichnet die Glasübergangstemperatur der Referenzprobe, (2) ist die Glasübergangstemperatur der Probe mit 10% Füllstoffanteil und 120 Minuten im SpeedMixer. Wie deutlich zu erkennen ist, konnte hier die Glasübergangstemperatur von etwa 116,9 °C auf 118,5 °C gesteigert werden, dies entspricht einer Steigerung von etwa 1,4%.

#### 4.4.2 Methode 2: Verwendung Dispergiemittel

Abbildung 71 zeigt das Ergebnis der DMA von jenen Proben, bei denen das Dispergiemittel Lubrizol SP66000 verwendet wurde.

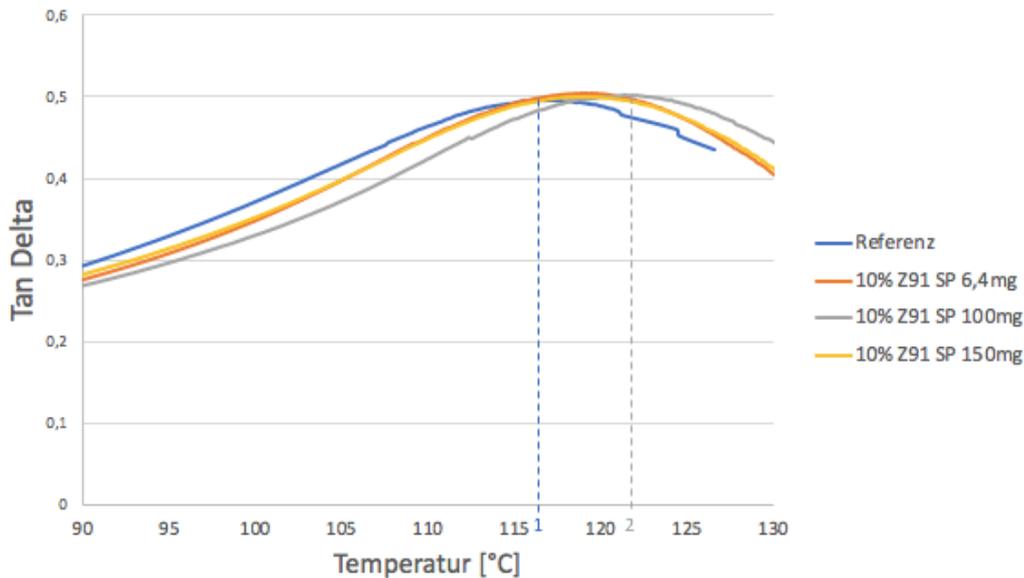


Abbildung 71: Vergleich Glasübergangstemperatur Verwendung Lubrizol SP66000

Im Diagramm wurden die Glasübergangstemperaturen beider Formulierungen wieder markiert, (1) kennzeichnet die Glasübergangstemperatur der Referenzprobe, (2) ist die Glasübergangstemperatur der Probe mit dem besten Ergebnis. Zwar konnten mit allen Dosierungen bessere Werte als jene der Referenzprobe erzielt werden, das Optimum wurde allerdings im Bereich um 100 Milligramm Dispergiemittel erreicht. Für eine weitere Optimierung des Resultats müssten in diesem Bereich zusätzliche Versuche mit verschiedenen Konzentrationen durchgeführt werden. Die Glasübergangstemperatur konnte bei diesem Versuch von etwa 116,9 °C auf 122 °C gesteigert werden, dies entspricht einer Steigerung von etwa 4,4%.

Abbildung 72 zeigt das Ergebnis der DMA von jenen Proben, bei denen das Dispergiemittel Disperbyk 111 verwendet wurde.

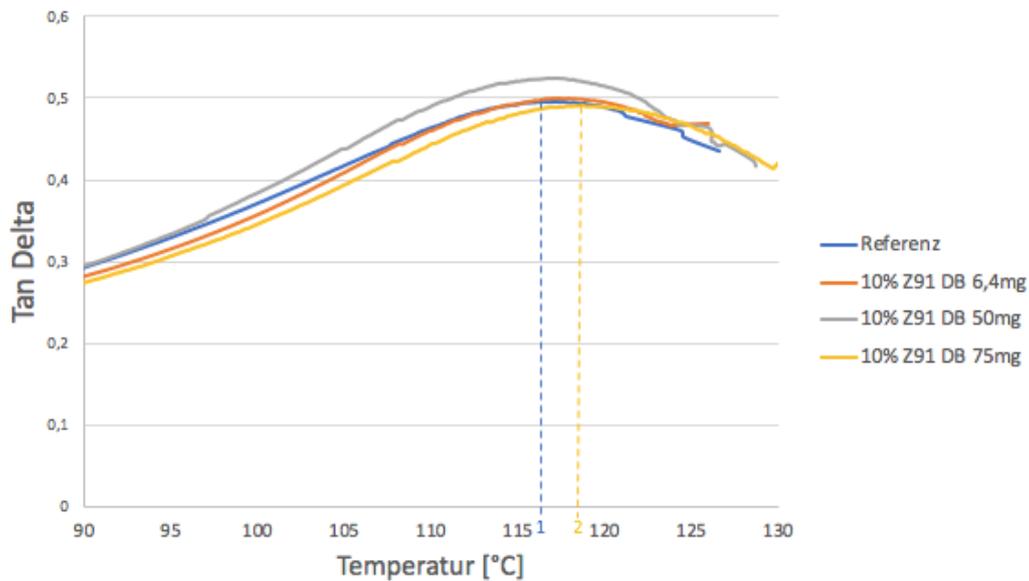


Abbildung 72: Vergleich Glasübergangstemperatur Verwendung Disperbyk 111

Im Diagramm wurden die Glasübergangstemperaturen beider Formulierungen wieder markiert, (1) kennzeichnet die Glasübergangstemperatur der Referenzprobe, (2) ist die Glasübergangstemperatur der Probe mit dem besten Ergebnis. Zwar konnten wieder mit allen Dosierungen bessere Werte als jene der Referenzprobe erzielt werden, das Optimum wurde allerdings im Bereich um 75 Milligramm Dispergiermittel erreicht. Die Glasübergangstemperatur konnte bei diesem Versuch von etwa 116,9 °C auf 118,8 °C gesteigert werden, dies entspricht einer Steigerung von etwa 1,6%.

#### 4.4.3 Fazit vierte Messreihe

Aus der vierten Messreihe kann auf jeden Fall geschlossen werden, dass sowohl mit Erhöhung der Mischdauer als auch der Beigabe von Dispergiermittel die Glasübergangstemperatur gesteigert werden kann. Die großen Steigerungen wie sie in den Voruntersuchungen erzielt wurden, konnten allerdings nicht erreicht werden. Ob nun die Steigerung der Glasübergangstemperatur durch reine Erhöhung der Mischdauer ausreicht oder sich der Mehraufwand durch Verwendung der Dispergiermittel lohnt, ist hierbei zu diskutieren. Erwähnenswert ist, dass der Hersteller von Bomar™ XR-741MS die Glasübergangstemperatur mit 110 °C angibt, bei diesen Versuchen konnten mit den Referenzproben nur Werte um 117 °C erreicht werden. Beim Hersteller wurde allerdings auch ein anderer Photoinitiator bei der Erstellung der Proben verwendet. Eventuell könnte mit einer weiteren Erhöhung der Mischdauer die Homogenität und damit die Glasübergangstemperatur noch weiter gesteigert werden. Bei Verwendung von Dispergiermittel ist ebenfalls noch Potential für eine Steigerung der Glasübergangstemperatur vorhanden, indem man die Dispergiermethoden optimiert (z.B. durch die Verwendung eines Dissolvers).

## 4.5 Fünfte Messreihe

Auf Basis des Wissens der vierten Messreihe wurde eine fünfte Messreihe angesetzt, bei der die Füllstoffe SILFIT Z91 und TP2015088 ein letztes Mal untersucht werden. Es wurde entschieden, dass die reine Erhöhung der Mischdauer ausreichend für die weitere Durchführung der Versuchsreihe ist. Die Grundmatrix ist dabei weiterhin 100% Bomar™ XR-741MS, bei den weiteren Parametern wurde nichts verändert. Hauptsächlich werden in dieser Messreihe die fehlenden Ergebnisse ergänzt, die die Formulierungen mit den erhöhten Mischzeiten erzielen. Des Weiteren wurde eine zusätzliche Formulierung mit einem stark erhöhten Füllstoffanteil von 30% SILFIT Z91 eingefügt. Mit dieser soll erforscht werden, wie sich das Material bei weiterer Zugabe von Füllstoffen über 20% verhält.

### 4.5.1 Füllstoff SILFIT Z91

Abbildung 73 zeigt die Ergebnisse der DMA, auf der linken Primärachse ist das Speichermodul aufgetragen, die rechte Sekundärachse zeigt den Verlustfaktor Tan Delta.

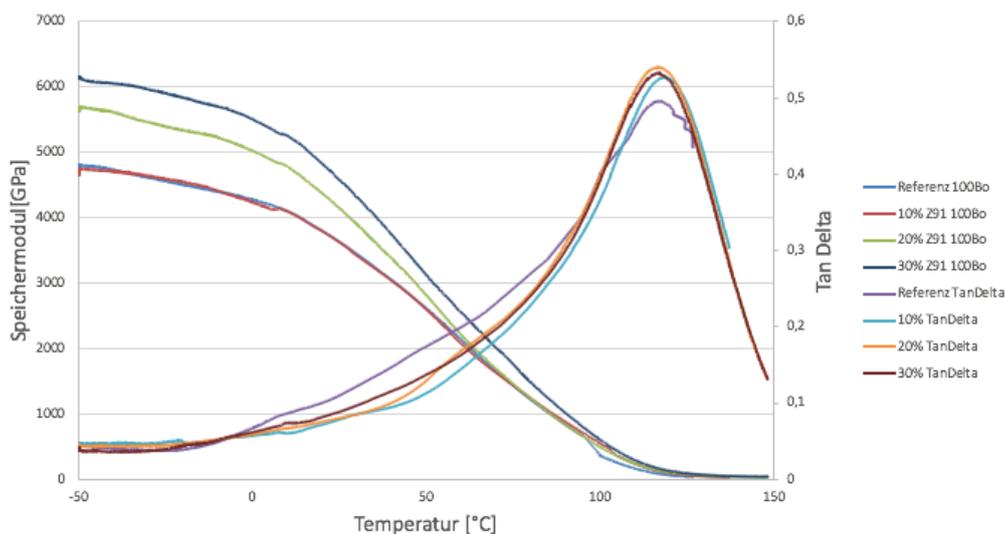


Abbildung 73: Ergebnisse DMA SILFIT Z91

Betrachtet man das Speichermodul, so sieht man, dass die Werte gegenüber der alten Messung erhöht werden konnten. Der Wert von 10% Füllstoffanteil befindet sich bei -50 °C dieses Mal annähernd auf gleichem Niveau mit dem Referenzwert. Bei 20% Anteil kann man eine Steigerung von etwa 8% gegenüber dem alten Wert erreichen. Der Wert bei 30% ist natürlich neu und erwartungsgemäß der höchste der gemessenen Werte. Gegenüber der Referenz hat man hier eine Steigerung von etwa 27%. Es folgt der gewohnte gleichmäßige Abfall und die Annäherung bei Erreichen der Glasübergangstemperatur. Die Steigerung der Glasübergangstemperatur kann wider Erwarten nur bei 10% Füllstoffanteil erreicht werden,

bei den anderen Anteilen stagniert sie auf Referenzniveau. In Abbildung 74 sieht man die Werte des Speichermoduls bei 23 °C.

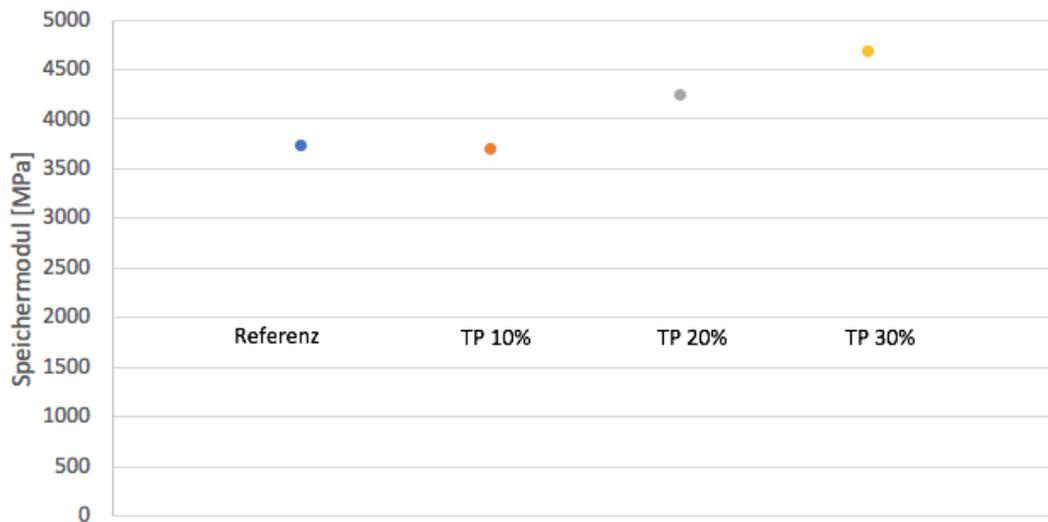


Abbildung 74: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Füllstoff Silfit Z91

Abbildung 75 zeigt die Ergebnisse des Zugversuches, im linken Diagramm ist die Zugfestigkeit dargestellt, rechts sieht man wieder die Bruchdehnung.

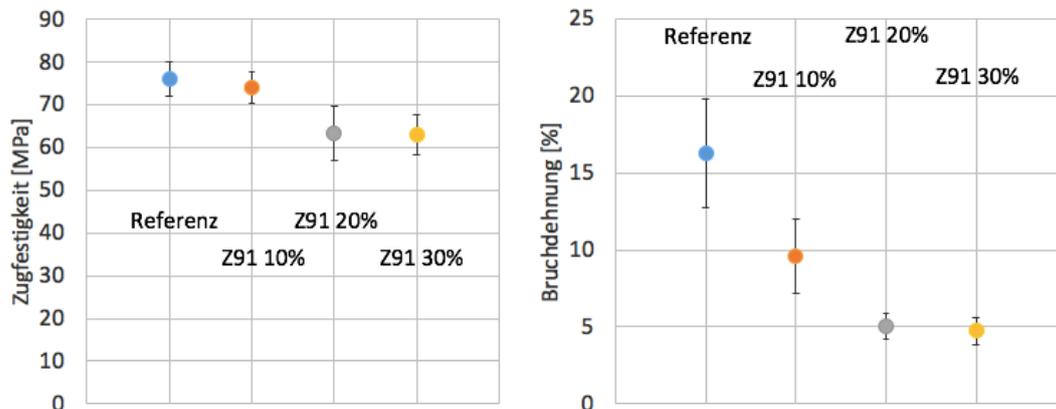


Abbildung 75: Ergebnisse Zugversuch SILFIT Z91

Bei den Ergebnissen des Zugversuches gibt es keine großen Änderungen, die Ergebnisse decken sich im Großen und Ganzen weitgehend mit jenen aus der vergangenen Messreihe. Der Wert bei 30% muss selbstverständlich erwähnt werden, sowohl bei der Zugfestigkeit als auch bei der Bruchdehnung gibt es zwischen 20% und 30% Füllstoffanteil keine große Veränderung mehr. Die Werte verschlechtern sich hier nur minimal und bleiben damit annähernd konstant.

Abbildung 76 zeigt das Diagramm mit den Ergebnissen des Kerbschlagbiegeversuches nach Charpy.

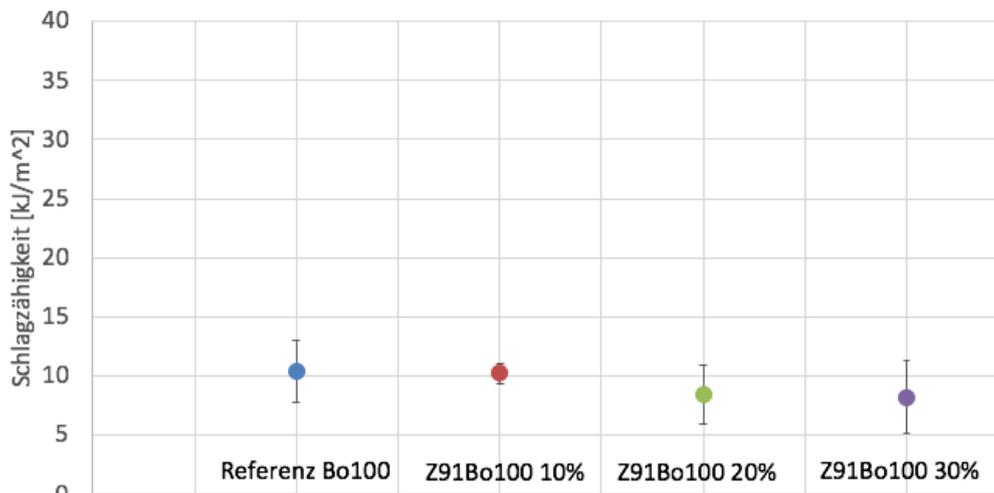


Abbildung 76: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung SILFIT Z91

Auch bei der Schlagzähigkeit gibt es keine Überraschungen, die Werte decken sich weitestgehend mit jenen aus vorherigen Auswertungen. Auch bei der Schlagzähigkeit sieht man zwischen 20% und 30% Füllstoffanteil keinen nennenswerten Unterschied, der Wert fällt nur minimal.

#### 4.5.2 Füllstoff Testprodukt TP2015088

Abbildung 77 zeigt die Ergebnisse der DMA, auf der linken Primärachse ist das Speichermodul aufgetragen, die rechte Sekundärachse zeigt den Verlustfaktor Tan Delta.

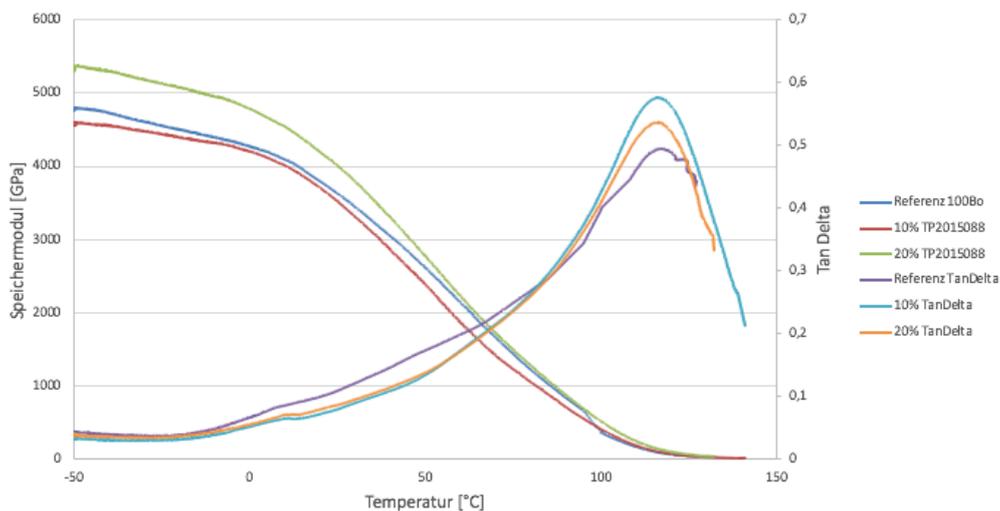


Abbildung 77: Ergebnisse DMA Testprodukt TP2015088

Bei den Ergebnissen ist auffällig, dass dieses Mal beim Speichermodul bei -50 °C der Wert von 10% Füllstoffanteil unter dem der Referenz liegt. Der Wert bei 20% Anteil deckt sich wieder mit den alten Ergebnissen. Auch bei der Glasübergangstemperatur konnte in beiden Fällen keine Steigerung erzielt werden, die Werte stagnieren auf Referenzniveau. In Abbildung 78 sieht man das Speichermodul bei 23 °C.



Abbildung 78: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Testprodukt TP 2015088

Abbildung 79 zeigt die Ergebnisse des Zugversuches, im linken Diagramm ist die Zugfestigkeit dargestellt, rechts sieht man wieder die Bruchdehnung.



Abbildung 79: Ergebnisse Zugversuch Testprodukt TP2015088

Während sich bei der Zugfestigkeit die Ergebnisse wieder mit den Ergebnissen der vergangenen Versuchsreihe decken, gibt es bei der Bruchdehnung eine wesentliche Veränderung. Bei 10% Füllstoffanteil kann der Wert der Bruchdehnung über Referenzniveau gesteigert werden, bei der alten Versuchsreihe lag dieser Wert noch wesentlich unter der Referenz. Man kann dabei von einer Steigerung hinsichtlich der Referenz von etwa 16% ausgehen. Der Wert bei 20% deckt sich wieder mit jenem der alten Versuchsreihe.

Abbildung 80 zeigt das Diagramm mit den Ergebnissen des Kerbschlagbiegeversuches nach Charpy.

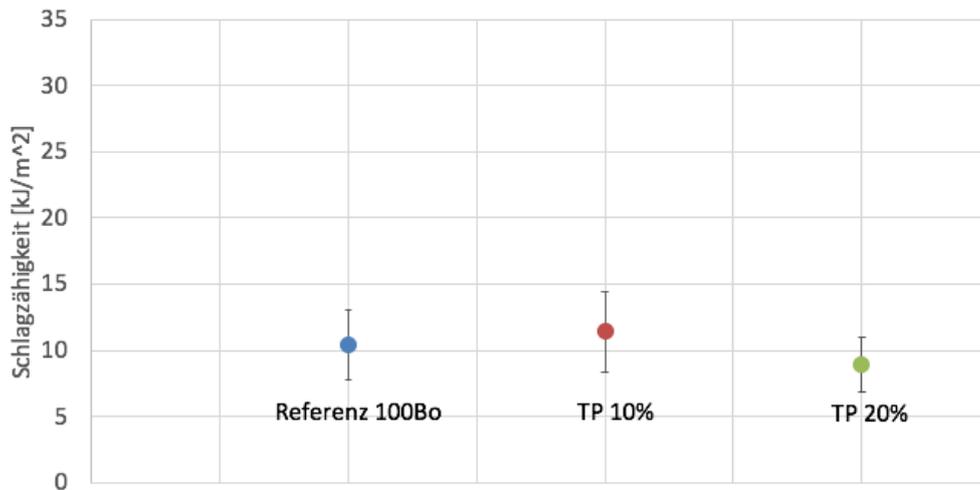


Abbildung 80: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung Testprodukt TP2015088

Bei der Schlagzähigkeit fällt auf, dass der Wert bei 10% Füllstoffanteil in dieser Versuchsreihe gegenüber der Referenz gesteigert werden konnte. Gegenüber der Referenz kann man hier von einer Steigerung von circa 11% ausgehen. Der Wert bei 20% liegt sowohl etwas unter dem Referenzwert als auch unter dem Wert der alten Versuchsreihe.

#### 4.5.3 Fazit fünfte Messreihe

Nach erfolgreichem Abschluss der vierten Messreihe und den daraus resultierenden Ergebnissen hätte man für die fünfte Messreihe Ähnliches prognostiziert. Umso überraschender ist es nun, dass es bei den meisten Formulierungen zu keiner signifikanten Steigerung der Glasübergangstemperatur gekommen ist. Lediglich bei SILFIT Z91 mit 10% Füllstoffanteil konnte diese Steigerung erzielt werden, die restlichen Mischungen blieben hinter ihren Erwartungen. Hier würden auf jeden Fall zusätzliche Messreihen für ein repräsentativeres Ergebnis benötigt werden. Man könnte auf jeden Fall versuchen die Mischzeiten für die Formulierungen mit höheren Füllstoffanteilen weiter zu erhöhen. Im Zweifelsfall müsste doch die Verwendung von Dispergiermittel in Betracht gezogen werden, da diese auch in der vierten Messreihe bessere Ergebnisse liefern konnten. Die meisten Ergebnisse könnte man aber als relevant betrachten, da diese bei 2 Versuchsreihen annähernd gleichwertig waren.

#### 4.6 Bruchflächenanalyse mittels REM

Ziel der Bruchflächenanalyse war es, noch ausführlichere Informationen darüber zu sammeln, wie sich der Einsatz von Neuburger Kieselerden als Füllstoff auf die fertigen Proben auswirkt. Zu diesem Zweck hat man die Proben, nachdem sie mit dem Kerbschlagbiegeversuch getestet wurden, gesammelt und deren Bruchflächen unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Im Laufe der Diplomarbeit wurde bereits beschrieben, wie man die Proben vor dem Einsatz vorbereiten muss und wie die Durchführung dieser Auswertung funktioniert.

Bei der Auswertung wurden 3 Proben untersucht:

- Probe 1 ist 100% Bomar mit 10% Füllstoff Z91 und kurzer Mischzeit
- Probe 2 ist 100% Bomar mit 10% Füllstoff Z91 und einer Mischzeit von 2 Stunden
- Probe 3 ist 100% Bomar mit 30% Füllstoff Z91 und einer Mischzeit von 3 Stunden

Mithilfe dieser 3 Proben konnte einerseits gegenübergestellt werden wie sich die kurze Mischzeit im Vergleich zur langen auf die Proben auswirkt (Probe 1 verglichen mit Probe 2), andererseits konnte man betrachten wie ein hoher Füllstoffanteil das Bruchflächenbild verändert.

Im Folgenden gibt es eine Übersicht der Aufnahmen aller 3 Proben. Es wurden jeweils 6 Zoomstufen pro Probe gemacht, um diese in einem geregelten Umfang vergleichen zu können.

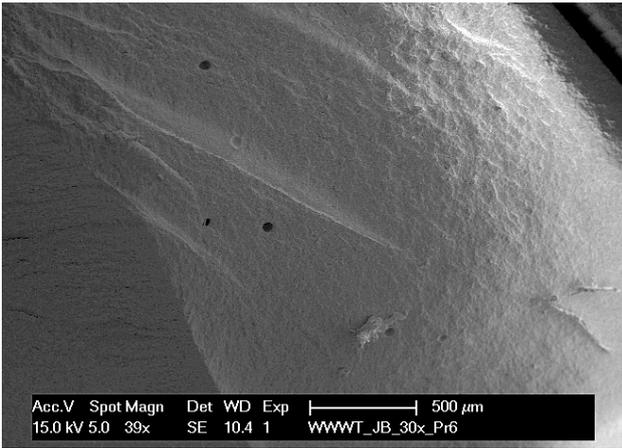


Abbildung 81: REM Probe 1 39x

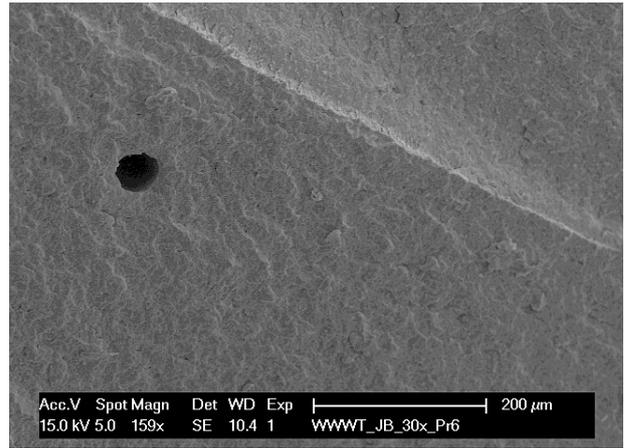


Abbildung 82: REM Probe 1 159x

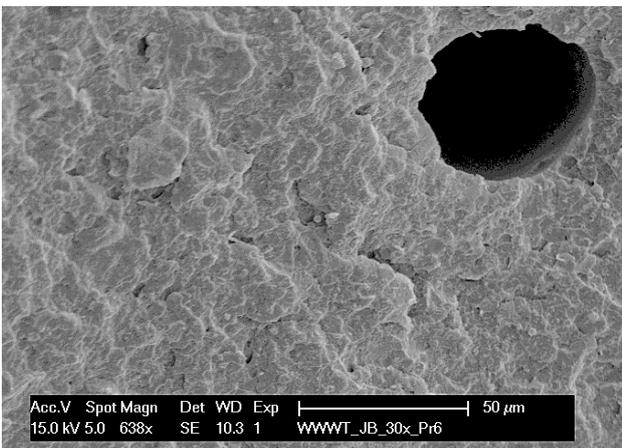


Abbildung 83: REM Probe 1 638x

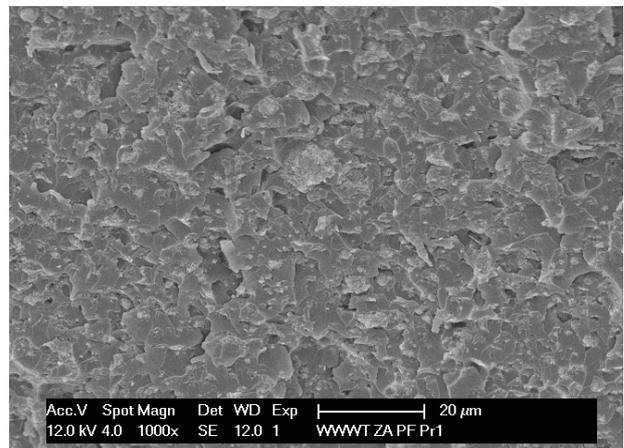


Abbildung 84: REM Probe 1 1000x

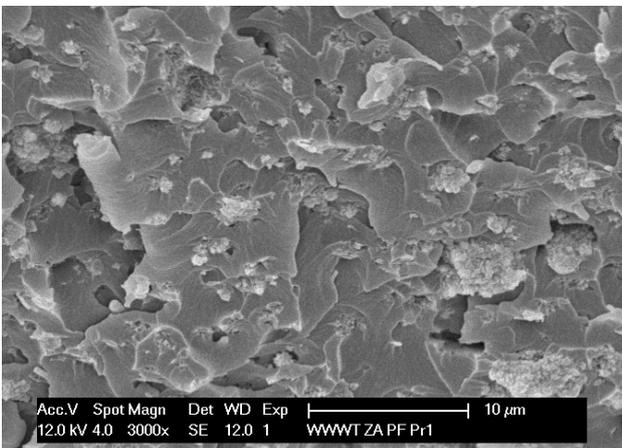


Abbildung 85: REM Probe 1 3000x

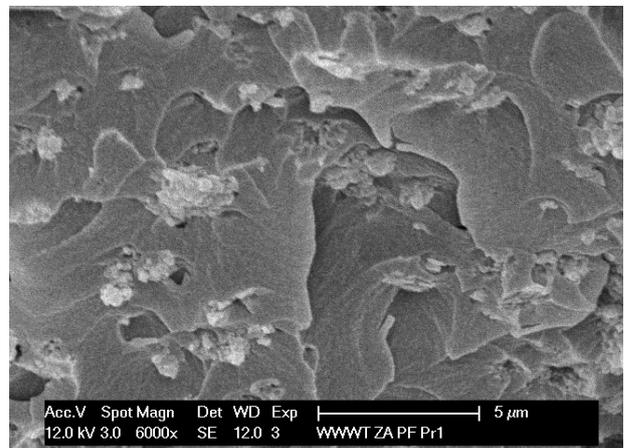


Abbildung 86: REM Probe 1 6000x

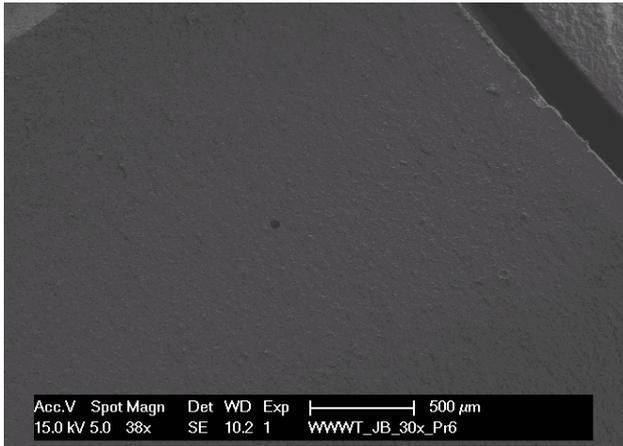


Abbildung 87: REM Probe 2 38x

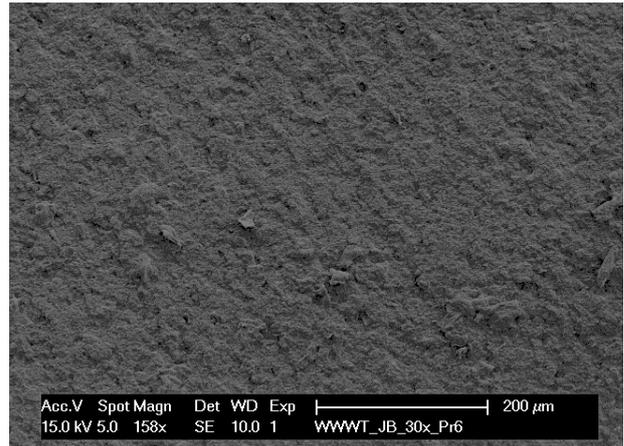


Abbildung 88: REM Probe 2 158x

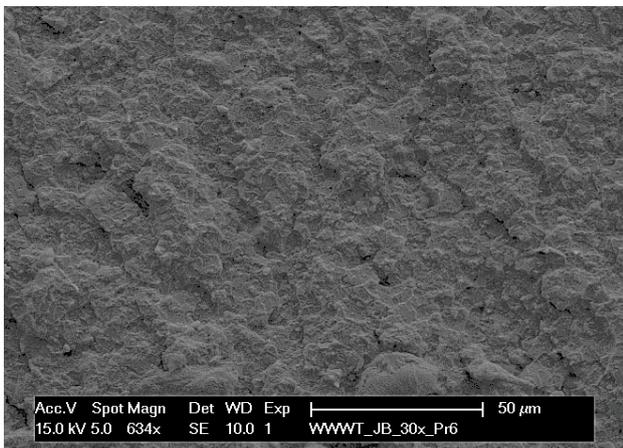


Abbildung 89: REM Probe 2 634x

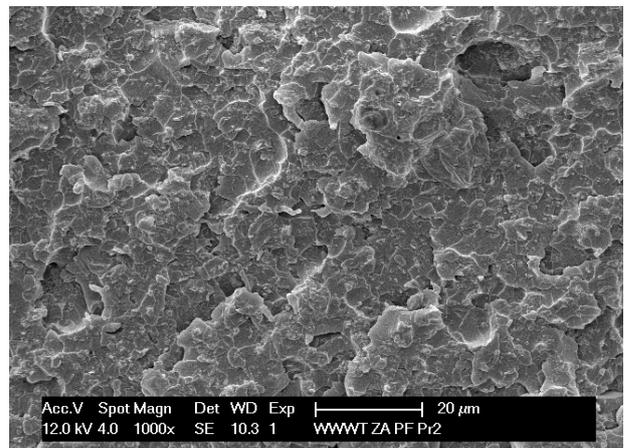


Abbildung 90: REM Probe 2 1000x

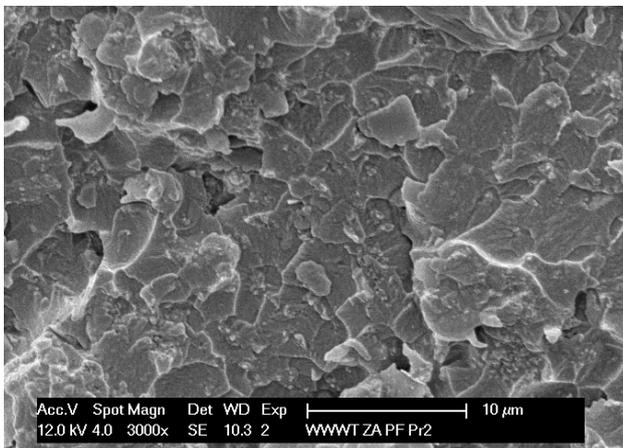


Abbildung 91: REM Probe 2 3000x

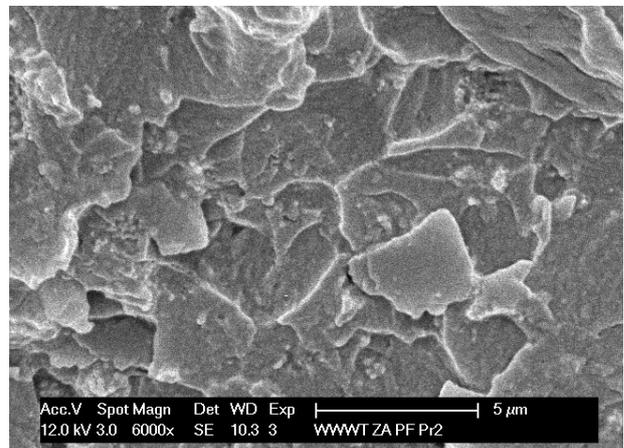


Abbildung 92: REM Probe 2 6000x

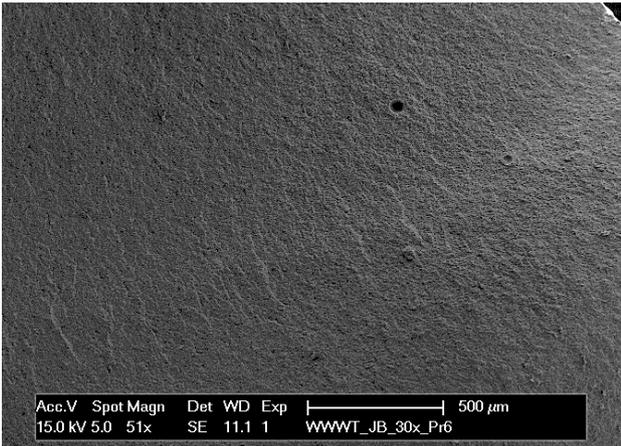


Abbildung 93: REM Probe 3 51x

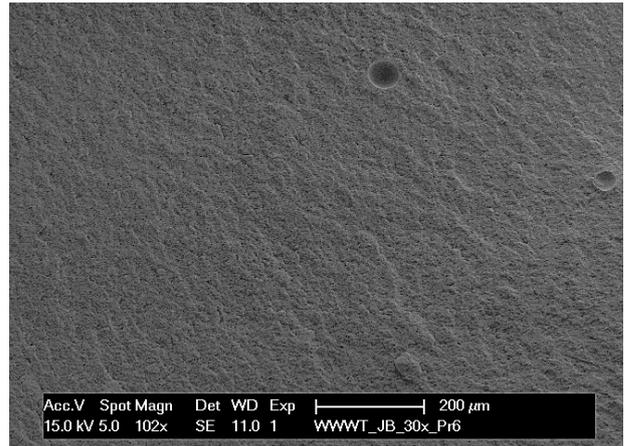


Abbildung 94: REM Probe 3 102x

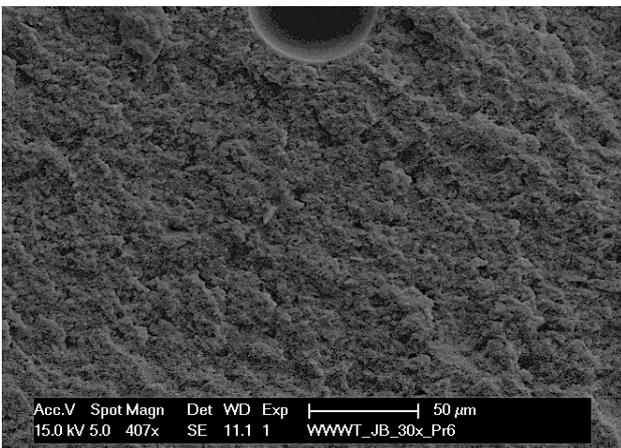


Abbildung 95: REM Probe 3 407x

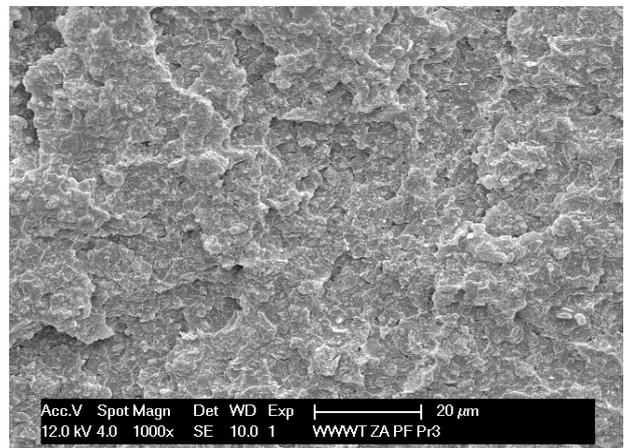


Abbildung 96: REM Probe 3 1000x

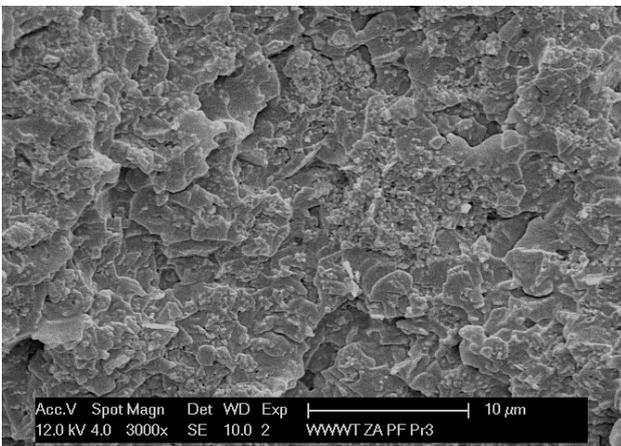


Abbildung 97: REM Probe 3 3000x

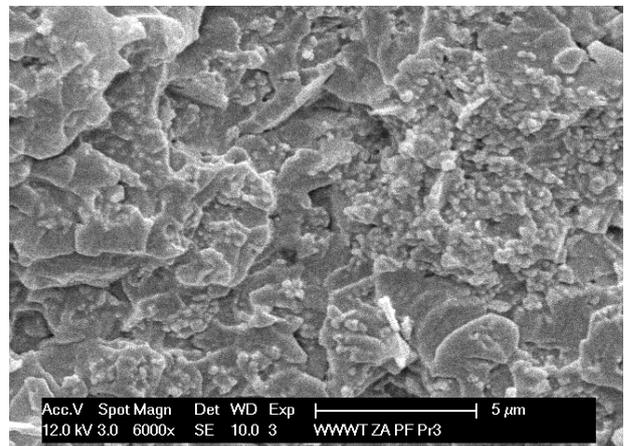


Abbildung 98: REM Probe 3 6000x

In den Abbildungen 81-86 sieht man die Aufnahmen der ersten Probe mit kurzer Mischzeit und geringem Füllstoffanteil, die Abbildungen 87-92 zeigen die Aufnahmen der zweiten Probe mit langer Mischzeit und geringem Füllstoffanteil. Die Abbildungen 93-98 zeigen die Aufnahmen der dritten Probe mit langer Mischzeit und hohem Füllstoffanteil.

Wenn man jetzt die Aufnahmen miteinander vergleicht, kann man recht deutlich einen Einfluss der Mischzeiten und des Füllstoffanteils beobachten. Betrachtet man zum Beispiel Abbildung 81-83 (Probe 1), so sieht man eine Häufung von Unregelmäßigkeiten und Poren in der Bruchfläche. Die Poren sind mit großer Wahrscheinlichkeit Lufteinschlüsse, die trotz des Mischvorganges unter Vakuum und der Entgasung in der Vakuumkammer nicht aus der Mischung entfernt werden konnten. Wenn man nun als Vergleich dazu die Abbildungen 87-89 (Probe 2) betrachtet, kann man eine viel gleichmäßigere Bruchfläche erkennen, des Weiteren ist die Anzahl der Poren stark reduziert. Betrachtet man die Abbildungen 84-86 mit den erhöhten Auflösungen von Probe 1, so kann man sehen, dass die Homogenität der Formulierung nicht optimal ist und Füllstoffagglomerate in der Größenordnung von 5 - 10  $\mu\text{m}$  zu erkennen sind. Diese Agglomerate findet man bei den Abbildungen 90-92 von Probe 2 nicht, dort war es dem Füllstoff aufgrund der erhöhten Mischzeit möglich sich gleichmäßig innerhalb der Matrix zu verteilen. Aus dem Vergleich dieser beiden Proben kann man nun schlussfolgern, dass eine erhöhte Mischzeit zu einer erhöhten Homogenität der Formulierung und damit zu einer viel gleichmäßigeren Bruchfläche führt.

Betrachtet man die die Abbildungen 93-96 (Probe 3) mit dem erhöhten Füllstoffanteil, so könnte man diese Bruchfläche als eine Art Mittelmaß zwischen Probe 1 und Probe 2 einordnen. Zwar erreicht man durch die erhöhte Mischzeit eine viel gleichmäßigere Bruchfläche als bei Probe 1, aufgrund des erhöhten Füllstoffanteiles können aber keine Ergebnisse wie bei Probe 2 erreicht werden. Auch die Anzahl der Poren liegt hier zwischen Probe 1 und Probe 2. In den Abbildungen 97-88 mit den höheren Auflösungen sieht man auch recht deutlich den erhöhten Füllstoffanteil im Vergleich zu den ersten beiden Proben.

Allgemein kann gesagt werden, dass in den Proben 2 und 3 und deren Bruchflächen keine auffälligen, größeren Agglomerate identifiziert werden konnten. Lediglich bei Probe 1 kann man Zusammenschlüsse von Füllstoffen in der Matrix erkennen, welche ihren Ursprung offensichtlich in der kurzen Mischzeit haben. Zur genauen Identifizierung der Agglomerate müsste man aber andere Analysemethoden zum Einsatz bringen. Zur Reduzierung der Poren könnte die Temperatur der Formulierung während des Entgasungsvorganges erhöht werden, um so die Mischung reaktiver zu machen und den Luftblasen damit das Entweichen aus dem Material zu vereinfachen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass Neuburger Kieselerdeprodukte durchaus großes Potential für den Einsatz zur Eigenschaftsverbesserung von lichthärtenden 3D-Druckharzen besitzen. Die gefertigten Proben wiesen dabei alle eine sehr gute Bauteilqualität auf.

Die Wahl der Grundmatrix hängt sehr stark von den geforderten Eigenschaften ab. Benutzt man als Grundmaterial 100% Bomar™ XR-741MS, so kann man allgemein mit einem erhöhten Speichermodul bei tieferen Temperaturen und einer erhöhten Zugfestigkeit rechnen. Benutzt man die 80/20 Mischung aus 80% Bomar™ XR-741MS und 20% Miramer PU2560, so kann man von einer erhöhten Bruchdehnung sowie einer verbesserten Schlagzähigkeit ausgehen.

Bei den Füllstoffen hat sich gezeigt, dass sich jeder der getesteten Füllstoffe etwas unterschiedlich auf die Formulierung auswirkt. Prinzipiell kann mit jedem der Füllstoffe aus dem Sortiment bei einem gewissen Füllstoffanteil eine Verbesserung einer mechanischen Eigenschaft erreicht werden, lediglich bei SILLITIN Z89PURISS konnten keine Verbesserungen erzielt werden. Somit schneidet dieser Füllstoff unter den getesteten Füllstoffen am schlechtesten ab. Das größte Potential besitzt laut Analyse der Füllstoff TP2015088. Bei Verwendung der 80/20 Grundmatrix und im Bereich um 5% Füllstoffanteil konnten dabei wesentliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften erreicht werden. Bei allen Formulierungen hängen die Veränderungen der Eigenschaften sehr stark vom Füllstoffanteil ab. Auffällig ist dabei, dass vor allem die Bruchdehnung bei hohen Füllstoffanteilen sehr stark in Mitleidenschaft gezogen wird.

Die Auswertung der Bruchflächen mithilfe des Rasterelektronenmikroskops konnte zeigen, dass sich die Erhöhung der Mischzeit positiv auf die Homogenität der Formulierungen auswirkt. Außerdem konnte ein Vergleich von Proben mit niedrigem und hohem Füllstoffanteil aufgestellt werden. Zwar konnten durch die erhöhten Mischzeiten teilweise Erhöhungen der Glasübergangstemperatur erreicht werden, jedoch war es nicht möglich, hierbei konstante Ergebnisse für alle Füllstoffkonzentrationen zu erreichen. In weiterer Folge müssten also weitere Versuchsreihen durchgeführt werden, die das genaue Zusammenspiel von Füllstoffanteil, Homogenität der Mischung und Veränderung der Glasübergangstemperatur behandeln.

Allgemein kann man nun sehen, dass sich diese Arbeit gut in die Reihe der bereits vorhandenen Forschungsarbeiten zum Thema der Eigenschaftsveränderungen von Photopolymeren durch Füllstoffzugabe einordnet. Durch die Verwendung von Mikrofüllstoffen, geeignetem Additiv-Masterbatch und Grundmaterial kann hier ebenfalls

eine Verbesserung von thermischen und mechanischen Eigenschaften erzielt werden, wie es bereits in anderen Arbeiten zu diesem Thema gezeigt wurde. Auf Basis dieser Arbeit könnten weitere Forschungsreihen durchgeführt werden, welche sich auf bestimmte Bereiche von Füllstoffanteilen spezialisieren, um hier einen optimierten Füllstoffanteil und daraus folgend optimierte Eigenschaften zu ermitteln.

Abschließend ist zu den Ergebnissen natürlich noch zu sagen, dass sie aufgrund des geringen Probenumfangs je Versuchsreihe vorerst eher als Richtwert bzw. Tendenz zu sehen sind. Um hier konstante, verlässliche Werte zu erhalten, müsste man die Anzahl der getesteten Proben je Versuch erhöhen und sicherstellen, dass dabei konstante Bedingungen vorherrschen.

## 6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung des Prinzips der Modellgenerierung beim Rapid Manufacturing [6]	3
Abbildung 2: Prinzip Stereolithographie [6]	6
Abbildung 3: Funktionsprinzip Blueprinter mit Legende [9]	8
Abbildung 4: Übersicht der Prozessschritte des Blueprinter [10]	10
Abbildung 5: Einfache Darstellung des Aufbaus eines Photopolymers [12]	11
Abbildung 6: Übersicht der Einteilung der Polyreaktionen [13]	13
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Kettenpolymerisation [13]	14
Abbildung 8: Darstellung Radikalbildung [13]	14
Abbildung 9: Darstellung der Startreaktion der radikalischen Kettenpolymerisation [13]	15
Abbildung 10: Darstellung Kettenübertragungsfunktion [13]	15
Abbildung 11: Darstellung Rekombination [13]	16
Abbildung 12: Darstellung Initiatoraddition [13]	16
Abbildung 13: Darstellung Disproportionierung [13]	17
Abbildung 14: Darstellung Molekülstruktur Polyesterurethan- Methacrylat [20]	21
Abbildung 15: REM-Aufnahmen Bestandteile Neuburger Kieselerde [4]	23
Abbildung 16: Darstellung Aufbereitungsprozess Neuburger Kieselerden [22]	24
Abbildung 17: Korngrößenverteilung Vergleich [22]	25
Abbildung 18: Molekülstruktur Speedcure TPO-L [23]	27
Abbildung 19: Molekülstruktur Isobornylmethacrylat [24]	28
Abbildung 20: Molekülstruktur 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone [25]	28
Abbildung 21: SpeedMixer DAC 600.2 VAC-P [28]	30
Abbildung 22: Skizze Blueprinter 7 [29]	32
Abbildung 23: Harmonische Anregung einer viskoelastischen Probe [30]	36
Abbildung 24: Komplexer Elastizitätsmodul viskoelastischer Werkstoffe [30]	37
Abbildung 25: Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DMA-Messung [30]	38
Abbildung 26: Darstellung Probekörper DMA	39
Abbildung 27: Schematischer Aufbau Zugprüfmaschine [32]	40
Abbildung 28: Geometrie der Zugprobe nach DIN EN ISO 527-2 [33]	40
Abbildung 29: Spannungs-Dehnungs-Diagramm verschiedener Kunststoffe [35]	42
Abbildung 30: Deformationsverhalten der Zugprobe [35]	42
Abbildung 31: Pendelschlagwerk Kerbschlagbiegeversuch [36]	43
Abbildung 32: Probenanordnung nach Charpy und Aufschlagstelle der Hammerfinne [37]	44
Abbildung 33: Darstellung Probekörper Kerbschlagbiegeversuch	45
Abbildung 34: Skizzierte Darstellung Messaufbau Viskositätsmessung [29]	46
Abbildung 35: Schematischer Aufbau des Rasterelektronenmikroskops [40]	48
Abbildung 36: Ergebnisse DMA AKTIFIT VM	50
Abbildung 37: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Füllstoff Aktifit VM	51
Abbildung 38: Ergebnisse Zugversuch AKTIFIT VM	51
Abbildung 39: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung AKTIFIT VM	52
Abbildung 40: Ergebnisse DMA AKTIFIT AM	53
Abbildung 41: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Füllstoff Aktifit AM	54
Abbildung 42: Ergebnisse Zugversuch AKTIFIT AM	54
Abbildung 43: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung AKTIFIT AM	55
Abbildung 44: Ergebnisse DMA SILFIT Z91	56
Abbildung 45: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Füllstoff Silfit Z91	57
Abbildung 46: Ergebnisse Zugversuch SILFIT Z91	58

Abbildung 47: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung SILFIT Z91 .....	58
Abbildung 48: Ergebnisse DMA SILLITIN Z89PURISS .....	59
Abbildung 49: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Füllstoff Sillitin Z89Puriss .....	60
Abbildung 50: Ergebnisse Zugversuch SILLITIN Z89PURISS .....	60
Abbildung 51: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung SILLITIN Z89PURISS .....	61
Abbildung 52: Ergebnisse DMA Testprodukt TP2010080 .....	61
Abbildung 53: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Testprodukt TP 2010080.....	62
Abbildung 54: Ergebnisse Zugversuch Testprodukt TP2010080 .....	62
Abbildung 55: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung Testprodukt TP2010080 .....	63
Abbildung 56: Ergebnisse DMA Testprodukt TP2015088 .....	64
Abbildung 57: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Testprodukt TP 2015088.....	64
Abbildung 58: Ergebnisse Zugversuch Testprodukt TP2015088 .....	65
Abbildung 59: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung Testprodukt TP2015088 .....	65
Abbildung 60: Ergebnisse DMA SILFIT Z91 .....	67
Abbildung 61: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Füllstoff Silfit Z91.....	68
Abbildung 62: Ergebnisse Zugversuch SILFIT Z91 .....	68
Abbildung 63: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung SILFIT Z91 .....	69
Abbildung 64: Ergebnisse Viskositätsmessung SILFIT Z91.....	69
Abbildung 65: Ergebnisse DMA Testprodukt TP2015088 .....	70
Abbildung 66: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Testprodukt TP 2015088.....	71
Abbildung 67: Ergebnisse Zugversuch Testprodukt TP2015088 .....	71
Abbildung 68: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung Testprodukt TP2015088 .....	72
Abbildung 69: Ergebnisse Viskositätsmessung Testprodukt TP2015088.....	72
Abbildung 70: Vergleich Glasübergangstemperatur lange Mischzeit.....	74
Abbildung 71: Vergleich Glasübergangstemperatur Verwendung Lubrizol SP66000 .....	75
Abbildung 72: Vergleich Glasübergangstemperatur Verwendung Disperbyk 111.....	76
Abbildung 73: Ergebnisse DMA SILFIT Z91 .....	77
Abbildung 74: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Füllstoff Silfit Z91.....	78
Abbildung 75: Ergebnisse Zugversuch SILFIT Z91 .....	78
Abbildung 76: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung SILFIT Z91 .....	79
Abbildung 77: Ergebnisse DMA Testprodukt TP2015088 .....	79
Abbildung 78: Speichermodul bei Raumtemperatur [23 °C] Testprodukt TP 2015088.....	80
Abbildung 79: Ergebnisse Zugversuch Testprodukt TP2015088 .....	80
Abbildung 80: Ergebnisse Schlagzähigkeitsprüfung Testprodukt TP2015088 .....	81
Abbildung 81: REM Probe 1 39x.....	83
Abbildung 82: REM Probe 1 159x.....	83
Abbildung 83: REM Probe 1 638x.....	83
Abbildung 84: REM Probe 1 1000x.....	83
Abbildung 85: REM Probe 1 3000x.....	83
Abbildung 86: REM Probe 1 6000x.....	83
Abbildung 87: REM Probe 2 38x.....	84
Abbildung 88: REM Probe 2 158x.....	84
Abbildung 89: REM Probe 2 634x.....	84
Abbildung 90: REM Probe 2 1000x.....	84
Abbildung 91: REM Probe 2 3000x.....	84
Abbildung 92: REM Probe 2 6000x.....	84
Abbildung 93: REM Probe 3 51x.....	85
Abbildung 94: REM Probe 3 102x.....	85

Abbildung 95: REM Probe 3 407x.....	85
Abbildung 96: REM Probe 3 1000x.....	85
Abbildung 97: REM Probe 3 3000x.....	85
Abbildung 98: REM Probe 3 6000x.....	85

## 7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht beeinflussbarer Eigenschaften von Polymeren [14] .....	18
Tabelle 2: Übersicht Füllstoffe .....	25
Tabelle 3: Übersicht Druckparameter .....	33
Tabelle 4: Abmessungen Probekörper DMA .....	39
Tabelle 5: Abmessungen Probekörper Zugversuch .....	41
Tabelle 6: Abmessungen Probekörper Kerbschlagbiegeversuch.....	45
Tabelle 7: Ergebnisse Untersuchungen Testprodukt TP2015088.....	66

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] A. Gebhardt, „Additive Manufacturing“, München: Carl Hanser Verlag, 2012.
- [2] F. Klocke, „Fertigungsverfahren 5“, 2015.
- [3] Ceresana Research, „Markstudie Füllstoffe (UC-805),“ [Online]. Verfügbar unter: <https://web.archive.org/web/20090709111614/http://www.ceresana.com/de/marktstuumark/additive/fuellstoffe> [Zugriff am 01 10 2018].
- [4] Hoffman Mineral, [Online]. Verfügbar unter: <https://www.hoffmann-mineral.de/Unternehmen> [Zugriff am 01 10 2018].
- [5] A. H. Fritz, und G. Schulze, „Fertigungstechnik“, vol.10, 2012
- [6] A. Gebhardt, „Generative Fertigungsverfahren Additive Manufacturing und 3D Drucken für Prototyping - Tooling – Produktion“, München: Carl Hanser Verlag, 2013.
- [7] J. H. P. D.-W. C. Hyun-Wook Kang, „Sensors and Actuators A: Physical,“ Elsevier, USA, Republic of Korea, 2011.
- [8] D. P. a. S. Dimov, „Rapid Manufacturing“, 2001.
- [9] P. Dorfinger, „Lithographiebasierte Herstellung metallischer Bauteile,“ Wien: Diplomarbeit TU Wien, 2013.
- [10] J. Patzer, „Generative Fertigung von keramischen Bauteilen für dentale Anwendung“, Wien: Dissertation an der TU Wien, 2011.
- [11] R. Pandey, „Photopolymers in 3D printing applications“, 2014.
- [12] S. Gruber, „Generative Fertigung“, Wien: Dissertation an der TU Wien, 2012.
- [13] W. Kaiser, „Kunststoffchemie für Ingenieure“. München Wien: Carl Hanser Verlag, 2016.
- [14] G. Wypych, „Handbook of Fillers“, ChemTec Publishing, Toronto, 2010.
- [15] A.Thabet, Y. A. Mobarak and M. Bakry, „A Review of Nano-Fillers effects on industrial polymers and their characteristics“, Assiut University, Egypt,2018.
- [16] H. Eng, S. Maleksaeedi, S. Yu, Y.Y.C. Choong, F.E. Wiria, C.L.C. Tan, P. C. Su, J. Wie, „3D Stereolithography of Polymer Composites Reinforced with Orientated Nanoclay Orientated Nanoclay“,
- [17] M. Vert, Y. Doi, K.H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, and F. Schué, „Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)“,2012.
- [18] J. Stampfl, C. Heller, M. Schuster, S. Baudis, J. Homa, R. Liska, „Biofunktionelle Photopolymere für die generative Fertigung“, Wien: TU Wien.
- [19] A. Badev, Y. Abouliatim, T. Chartier, L. Lecamp, P. Lebaudy, C. Chaput, C.Delagec, „Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography“, 2011.
- [20] Dymax Corporation, „Bomar® Oligomers Selector Guide“.2018.

- [21] Miwon Specialty Chemical Co, „E-Brochure: The Solution in Energy Curing US-EU Version“.2018.
- [22] Hofmann Mineral, „Funktionelle Füllstoffe“,2018.
- [23] Lambson, „Speedcure: TPO-L“ [Online]. Verfügbar unter: <http://www.lambson.com/wp-content/uploads/2014/07/TPO-L-Technical-Data-Sheet-Rev-2.pdf> [Zugriff am 01 10 2018]
- [24] Sigma-Aldrich, [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/392111?lang=de&region=AT> [Zugriff am 01 10 2018].
- [25] TCI Deutschland GmbH, [Online] Verfügbar unter: <https://www.tcichemicals.com/eshop/de/at/commodity/D0575/> [Zugriff am 01 10 2018].
- [26] Lubrizol, „Technical Data Sheet Solsperse 66000“,2018.
- [27] Byk Additives & Instrumentes, „Merkblatt DISPERBYK-111“,2018.
- [28] Hauschild & co.KG, „Datenblatt SpeedMixer™“.2018
- [29] A. Mégret, „Core-Shell particles toughening of photopolymers used in additive manufacturing“,Wien: Diplomarbeit TU Wien,2017.
- [30] A. Frick und C. Stern, Praktische Kunststoffprüfung. München: Carl Hanser Verlag,2011.
- [31] H. Schmiedel, Hrsg., Kunststoffprüfung. München Wien: Carl Hanser Verlag, 1992.
- [32] E. Macherauch, „Praktikum in Werkstoffkunde“, 9.Auflage, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1990.
- [33] Technisches Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ und Technisches Komitee CEN/TC 249 „Kunststoffe“, „DIN EN ISO 527-2: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften“. 2012.
- [34] W. Seidel und F. Hahn, Werkstofftechnik, 8. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2010.
- [35] W. Grellmann und S. Seidler, Hrsg., Kunststoffprüfung, 3. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2015.
- [36] E. Macherauch und H.W. Zoch, „Praktikum in Werkstoffkunde“, 11. Aufl., Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2011.
- [37] B. Duscher, G. Kern, T. Koch, und S. Zellhofer, „Lehrveranstaltungsunterlagen zu Werkstoffprüfung 1 LU“, Wien: Skriptum der TU Wien,2018.
- [38] Technisches Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ und Technisches Komitee CEN/TC 249 „Kunststoffe“, „DIN EN ISO 179-1: Kunststoffe - Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften“. 2010.
- [39] W. J. Bartz, „Viskosität und Fließverhalten“, Expert Verlag.1994
- [40] Universität des Saarlands, „Das Rasterelektronenmikroskop ( REM )“ [Online] Verfügbar unter: <http://cfn.physik.uni-saarland.de/Dokumente/Manuals/Rasterelektronenmikroskop.pdf> [Zugriff am 01 10 2018]