



Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und
Systemzuverlässigkeit LBF

Pulverentwicklung für das Rapid Manufacturing mit dem 3D-Druck-Verfahren

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 17137 N der Forschungsvereinigung Kunststoffe e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Dieses Forschungsvorhaben wurde im Rahmen einer Doktorarbeit am Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit bearbeitet. Der vorliegende Bericht beinhaltet Auszüge aus der parallel entstandenen Dissertationsarbeit:

C. Kottlorz, Dissertation (2013) TU Darmstadt, (Skript in Bearbeitung)

Zusammenfassung

Mit dem Siegeszug des Computers hat sich die Art der Produktentwicklung in ihren Grundzügen verändert. Heute werden dreidimensionale Modelle in nahezu uneingeschränkter Formvielfalt am Computer konstruiert. Das computer-aided design (CAD) hat die Produktentwicklung enorm vereinfacht und beschleunigt, weshalb es sich in der Industrie mittlerweile zur Standardmethode etablieren konnte. Zur Evaluation von Haptik und Funktion werden aber noch immer reale Modelle benötigt, was die Entwicklung von CAM-Prozessen (computer-aided manufacturing) in den Fokus gerückt hat. Mit ihnen lassen sich die 3D-Modelle ebenso schnell in die Wirklichkeit übersetzen. Vorteil dieser neuartigen Produktionskette ist die grundsätzliche Trennung von CAD und CAM. Modelldaten können ohne Transportkosten über die ganze Welt verschickt und überall dort in reale Formkörper umgesetzt werden wo die nötigen CAM-Anlagen stehen.

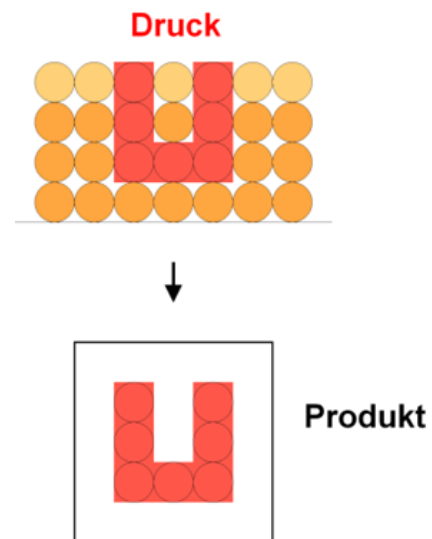
Die Attraktivität dieses schnellen Designs bei gleichzeitig hoher Flexibilität in der Herstellung wurde vom Markt bereits erkannt. Eine Vielzahl an Techniken für das *Rapid Prototyping und Manufacturing (RP und RM)*, also für das schnelle Übersetzen von virtuellen Modellen in reale Prototypen oder sogar funktionstüchtige Kleinserien, werden zurzeit intensiv erforscht. Daraus sind bereits apparativ einfache, schnelle und im Betrieb preiswerte Anlagen hervorgegangen.

Keramische und metallische Methoden dominieren derzeit noch den CAM-Markt, aber auch für Kunststoffe sind Verfahren wie das Fused-Deposition-Modeling (FDM) die Stereolithographie (SLA), das Lasersintern (SLS) und der 3D-Druck (3DP) bekannt. Letzterer ist besonders interessant, da er sich im Prinzip kaum vom 2D-Druck unterscheidet. Die Anlagen sind entsprechend einfach im Aufbau und kostengünstig in der Anschaffung. Beim 3D-Druck, dem dieser Bericht gilt, werden die Querschnitte des Körpers mit einem computergesteuerten Druckkopf Schicht für Schicht in ein Pulverbett eingeschrieben. Abb.1 zeigt einen U-förmigen Körper aus einzelnen Querschnitten im Pulverbett und das fertige Produkt nach dem Absaugen des Pulvers.

Das Verfahren des 3D-Druck besticht auch mit dem Potential, durch eine Kaskadierung vieler Druckdüsen ganze Kleinserien in konkurrenzlos kurzer Zeit herzustellen. Das dies derzeit noch nicht durchgeführt wird, ist der Qualität der Formkörper geschuldet. Sie sind porös, spröde und mechanisch wenig belastbar, da

beim Druck nur wenig Tinte dosiert wird. Letztere löst die Pulverkörner oberflächlich an, verdunstet anschließend und lässt einen Formkörper zurück, der zu einem großen Teil aus Poren besteht.

Abb. 1.
U-förmiger Körper im Pulverbett und nach der Isolierung aus dem Pulverbett.



In einem vorangegangenen Projekt wurden erste Ideen realisiert die zu kompakten, porenarmen und mechanisch stabileren Formkörpern führen konnten. Die neuen, reaktiven Tinten, verdunsteten nach dem Druck nicht einfach, sondern bildeten nach ihrer Polymerisation mit dem Pulverpolymer eine einheitliche Matrix aus. Speziell entwickelte PMMA-Pulver nahmen die Drucktinte schnell an und lösten sich darin rasch auf. Mit den modifizierten Komponenten gelang es erstmals homogene und porenarme Druckkörper herzustellen. Sie verdeutlichten das Potential des kompakten Drucks, waren vom Ideal eines homogenen und formtreuen Körper, der mit dem Spritzguss konkurrieren kann, aber noch weit entfernt. Die Tinten polymerisierten noch zu schnell, weshalb sich innere Spannungen und Verzug ausbildeten. Die Pulver waren wenig fließfähig und packten im Pulverbett lediglich locker. Hohe Tintenmengen konnten so nicht ortsfest gehalten werden und verliefen noch unkontrolliert.

In Rahmen dieses Projekts wurden die genannten Probleme gelöst. Das optimierte Polymerisationsverfahren erlaubte eine Polymerisation der Druckkörper nach dem Druck, ohne Verzug bei gleichzeitig hohen Umsätzen. Die einzelnen Körner der neuen Pulvertypen packten dicht und lösten sich rasch in der Tinte auf. Beide Faktoren führten zu einer besseren Formtreue. An einem automatisierten Druck-Teststand wurden die Komponenten direkt einem Praxistest unterzogen. Die erhaltenen Formkörper wurden im Detail charakterisiert und mechanisch geprüft. Sie

waren ebenso fest und dehnbar wie Spritzgusskörper vergleichbarer industrieller Polymere.

Mit dem Teststand konnte eine gute, aber noch nicht optimale Formtreue erreicht werden. Nach einer verfahrenstechnischen Optimierung an kommerziellen Druckmaschinen steht einer konkurrenzfähigen Kleinserienproduktion von Funktionsteilen nach dem derzeitigen Kenntnisstand aber nichts mehr im Weg.

Inhalt

	Zusammenfassung	1
1	Einleitung	8
1.1	3D-Druckstrategien	17
1.2	Der kompakte Druck	22
2	3D Druckstand	25
2.1	Aufbau und Funktion des Druckstandes	25
2.2	Poröser Druck als Referenz	29
	2.2.1 Bestimmung der Druckparameter	11
	2.2.2 Vorbereitung der Quelldaten	11
	2.2.3 Poröse Druckkörper	11
3	Komponenten des kompakten 3D-Drucks	35
3.1	Ausgangssituation zu Projektbeginn	36
3.2	Monomertinte	40
3.3	Pulver	44
	3.3.1 Fließverhalten und Pulverschichten	45
	3.3.2 Schüttdichte	48
	3.3.3 Löseverhalten	50
	3.3.4 Schnell lösliche Pulvertypen	52
	3.3.4.1 Aggregatkörner (AG)	53
	3.3.4.2 Elastomermodifizierte Mikroblend-Perlen (MB)	55
4	Polymerisation der Monomertinte	58
4.1	Kinetik der isothermen radikalischen Polymerisation	60
4.2	Komponenten des Barbitursäure/Kupfer(II)-Initiatorsystems	62
4.3	Polymerisation der Tinte in Masse	63
5	Runde Aggregatpulver	69
5.1	Mikroperlen	71
	5.1.1 Mikroperlen aus der Emulsionspolymerisation	71
	5.1.2 Mikroperlen aus der Dispersionspolymerisation	72
5.2	Aggregatkörner aus Emulsionsperlen	74
	5.2.1 Dispersionsmedium	75
	5.2.2 Fällmittel	76
	5.2.3 Fällung in der Dispersion	76
	5.2.4 Grenzflächenfällung	78
	5.2.5 Eigenschaften des GF-Pulvers	83
5.3	Aggregatkörner aus Dispersionsperlen	86
	5.3.1 Emulsion in Wasser	86
	5.3.2 Kompaktierung der Öltropfen	89
	5.3.3 Lösen runder Aggregatkörner	92
6	MB1-Pulver	95
6.1	Synthese des MB1-Pulvers	95
6.2	Eigenschaften des MB1-Pulvers	100
6.3	3D-Druck mit MB1-Pulver	103
7	MB2-Pulver	107
7.1	MMA-Suspensionspolymerisation	110
7.2	Eigenschaften der Weichphase PMMAcoPBa	115
8	MB2_1-Pulver	117
8.1	Synthese des MB2_1-Pulvers	117
8.2	Eigenschaften des MB2_1-Pulvers	119

8.3	3D-Druck mit MB2_1-Pulver	125
9	MB2_2-Pulver	131
9.1	Synthese des MB2_2-Pulvers	131
9.2	Eigenschaften des MB2_2-Pulvers	135
9.3	3D-Druck mit MB2_2-Pulver	140
10	Polymerisation im Pulverbett	147
11	Formtreue	153
11.1	Vergleich zum porösen Druck	154
11.2	Volumenbilanz und Schrumpf	158
12	Stufenkörper	166
13	Zusammenschau	171
14	Literatur	173

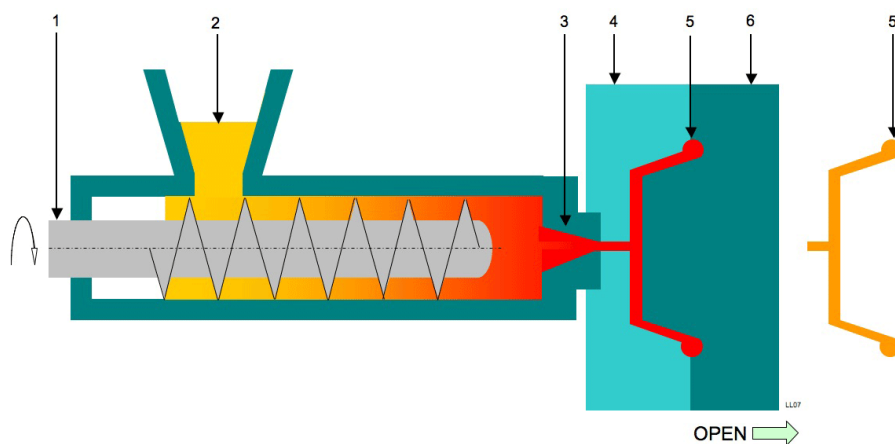
Abkürzungen und Symbole

5nBS	5-n-Butyl-barbitursäure
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ACN	Acrylnitril
AG	Aggregat
BA	Butylacrylat
BPBS	1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure
BPO	Dibenzoylperoxid
BzMA	Benzylmethacrylat
CAD	computer aided design
CAM	computer aided manufacturing
CyMA	Cyclohexylmethacrylat
Δ	absolute Abweichung der Maße einer Dimension
DMAc	Dimethylacetamid
DMT	Dimethyl-p-toluidin
DSC	differential scanning calorimetry
ε_b	Bruchdehnung
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
FDM	Fused Deposition Modeling
γ	Oberflächenspannung
GPC	Gelpermeationschromatographie
η	Viskosität
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HIPS	High impact polystyrene
i-BMA	Isobutylmethacrylat
φ	Porosität
LM	Lichtmikroskop
MB	Mikroblend
MeSt	Methylstyrol
MIA	multiple image alignment
MMA	Methylmethacrylat
n-BMA	n-Butylmethacrylat
p	Polymerisationsumsatz

PBA	Polybutylacrylat
PBMA	Polybutylmethacrylat
PBzMA	Polybenzylmethacrylat
PDMSMA	Poly(dimethylsiloxan), methacryloxypropyl terminiert
PEG	Polyethylenglykol
PEMA	Polyethylmethacrylat
PHEMA	Polyhydroxyethylmethacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVA	Polyvinylalkohol
ρ	Dichte
REM	Rasterelektronenmikroskop
RM	rapid manufacturing
RP	rapid prototyping
RT	rapid tooling
σ_b	Bruchspannung
s_D	Prozentualer Schrumpfung entlang einer Dimension
S_{ges}	Gesamtvolumenschrumpfung
SLA	Stereolithographie
SLS	Selektives Lasersintern
S_{Poly}	Polymerisationsschrumpfung
St	Styrol
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T_g	Glastemperatur
Z	Kennzahl der Verdünnbarkeit

1 Einleitung

Kunststoffe verdanken ihren fortwährenden Erfolg zu einem großen Teil ihrer einfachen, schnellen und ebenso variablen Formgebung. Vor allem das Spritzgussverfahren ^[1-4] (Abb. 1.1) dominiert den heutigen Markt. Dabei wird das energieeffiziente Schmelzverhalten thermoplastischer Kunststoffe ausgenutzt. Granulat oder Pulver wird aufgeschmolzen und in ein Werkzeug gepresst, dessen Kavität ein Negativ der gewünschten Form darstellt. Der abgekühlte Formkörper wird anschließend aus dem Werkzeug ausgestoßen.



*Abb.1.1. Prinzipieller Aufbau einer Spritzgussmaschine:
Granulat wird über den Einfülltrichter (2) zugeführt und durch die Schnecke (1) gefördert. Durch die Düse (3) wird der aufgeschmolzene Kunststoff in das Werkzeug (4) eingespritzt. Durch Öffnen der schließseitigen Werkzeughälfte (6) wird das Formteil (5) ausgeworfen.*

Ganze Großserien von Kunststoffkörpern können so in hoher Taktrate produziert werden. Sehr verschiedene Thermoplaste können in extrem verschiedenartigen Formen gespritzt werden.^[5] Weltweit wird ungefähr ein Drittel der Kunststoffartikel durch den Spritzguss geformt und ein Viertel der formgebenden Maschinen sind Spritzgussanlagen.^[6] Spritzgussanlagen sind sehr groß (Abb. 1.2a) und erfordern hohe Investitionskosten, amortisieren sich aber in der Großserie.

Seit dem Einzug von Computern in Produktionsanlagen verändern sich die Formgebungsverfahren allerdings rasant. Die Produkte werden heute über virtuelle CAD-Modelle designt und anhand von Prototypen evaluiert. Bis zur Produktreife werden Form und Funktion der Entwürfe und Prototypen iterativ optimiert. Dies verlangt eine ganze Serie unterschiedlicher Einzelstücke.^[7] Dies warf ein Problem auf: Die Herstellung von Einzelstücken mit dem Spritzguss ist zu teuer, da für jedes

Stück ein neues Formwerkzeug gebraucht wird.^[8, 9] (Abb. 1.2b.) Leider ist der Spritzguss zudem auch bei Kleinserien, die heutzutage ebenfalls oft nachgefragt werden, wirtschaftlich nicht rentabel.



a

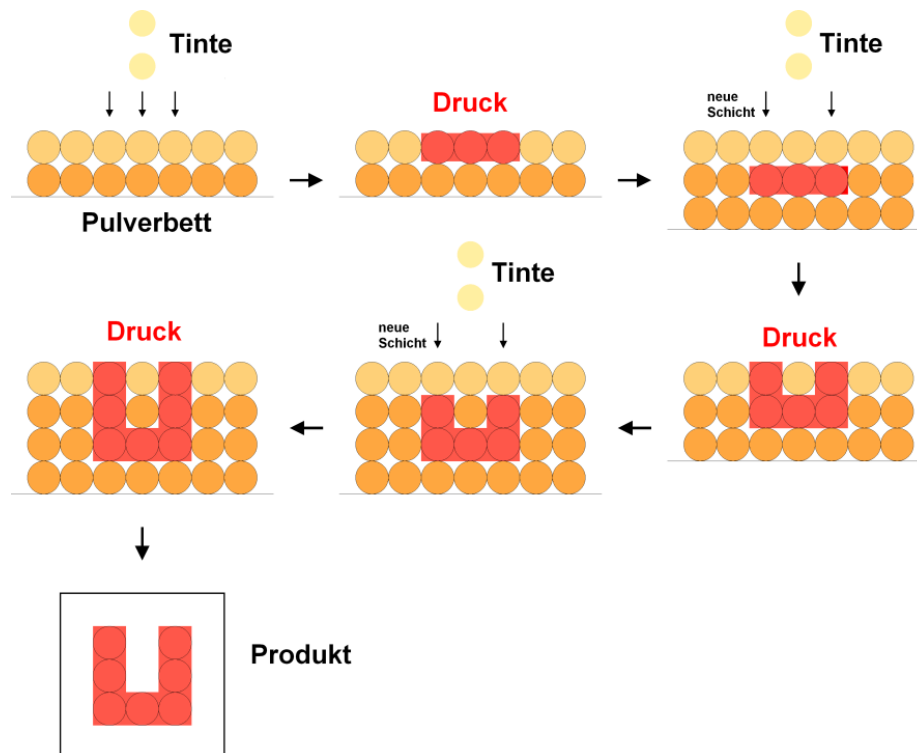
b

Abb. 1.2. (a) Spritzgussanlage Arburg Allrounder 630 S^[10],
(b) mehrteiliges Werkzeug^[8].

Dieses Manko hat *Freiformverfahren*^[11-15] in den Fokus gerückt, die sich vom Spritzguss prinzipiell unterscheiden. Bei ihnen werden Körper ohne Werkzeug direkt aus CAD-Modellen Querschnitt für Querschnitt aufgebaut (CAM). So können Prototypen (rapid Prototyping, RP) oder Kleinserien (rapid manufacturing, RM) in direkten CAD-CAM-Prozessen zügig realisiert werden.

Freiformverfahren traten erstmals 1987 in den USA und 1990 in Europa in Erscheinung.^[16] Ihnen ist der schichtweise Aufbau aus übereinander liegenden Querschnitten gemein. Daher werden sie oft als *generative Fertigungstechnologien* bezeichnet. Ausgangspunkt ist das CAD-Modell des gewünschten Formkörpers, das durch eine Computersoftware in einzelne Querschnitte zerlegt wird. Die Konturinformationen werden an die Fertigungsmaschine weitergegeben, wo nach und nach der 3D-Körper entsteht. Das generelle Bauprinzip ist in Abb. 1.3 anhand des 3D-Drucks skizziert. Abbildung 1.4 zeigt den Aufbau eines 3D-Druckers. Von einem Pulverreservoir wird eine dünne Pulverschicht auf die Bauplatzform gerakelt. Mit einem computergesteuerten Druckmodul wird ein Querschnitt des Formkörpers mit einer Tinte eingeschrieben, wobei die Tinte die Pulverkörner kompaktiert. Eine neue Pulverschicht wird darüber gerakelt und der nächste Querschnitt wird gedruckt.

Dieser Ablauf wiederholt sich bis zur Fertigstellung des Körpers. Zum Isolieren wird das Restpulver abgesaugt.^[16-18]



*Abb. 1.3. Prinzip des 3D-Druck:
Druck eines Querschnittes mit Tinte in das Pulverbett, Auftragen einer neuen Pulverschicht und Druck der Folgeschicht, Isolierung des fertigen Körpers aus dem umgebenden Restpulver.*

Die Stadien eines modernen Fertigungsprozesses sind in Abb. 1.5 zusammengefasst. Ein CAD-Modell wird erstellt (Abb. 1.5a) und querschnittsweise in ein Pulverbett gedruckt (Abb. 1.5b). Der fertige Prototyp wird vom Restpulver befreit (Abb. 1.5c) und in der abschließenden Nachbehandlung mit einem Lack versiegelt.

Die Freiformverfahren unterscheiden sich bei prinzipiell immer gleichem Bauprinzip hinsichtlich der Materialien und der Kompaktierungsmethode. Die wichtigsten sind in Abb. 1.6 skizziert. Beim 3D-Druck und dem selektiven Lasersintern (SLS)^[19-24] wird in ein Pulverbett eingeschrieben, beim 3D-Druck mit einer Tinte und beim SLS mit einem Laserstrahl, der ortselektiv Pulverkörner aufschmilzt. Bei der Stereolithographie (SLA)^[25-30] wird der Körper in einem flüssigen Bad eines Photopolymers aufgebaut, wobei die Querschnitte mit einem Laser ausgehärtet werden. Beim Fused Deposition Modeling (FDM)^[31-35] wird ein geschmolzener Polymerstrang in den freien Raum extrudiert.

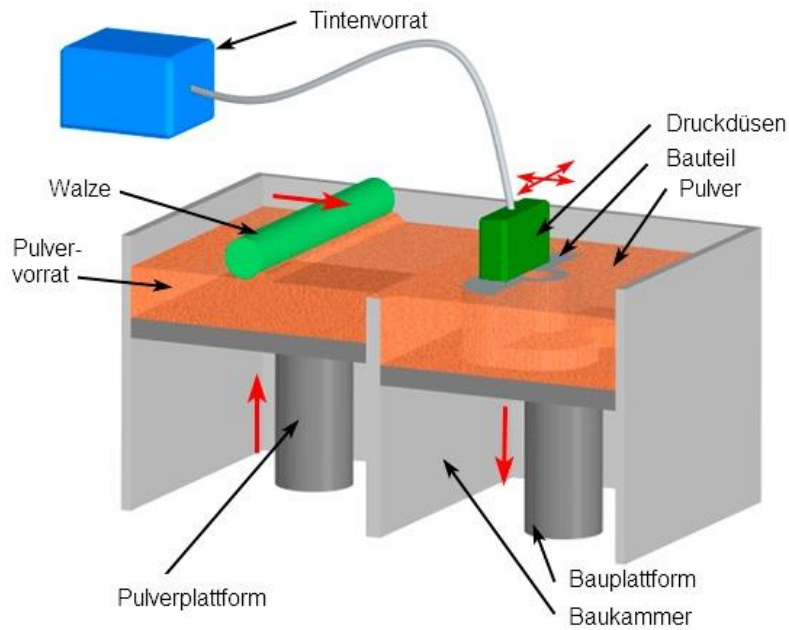


Abb. 1.4. Aufbau eines 3D-Druckers: Tinten- und Pulvervorrat (links), Bauplattform mit Druckdüsen (rechts).^[36]

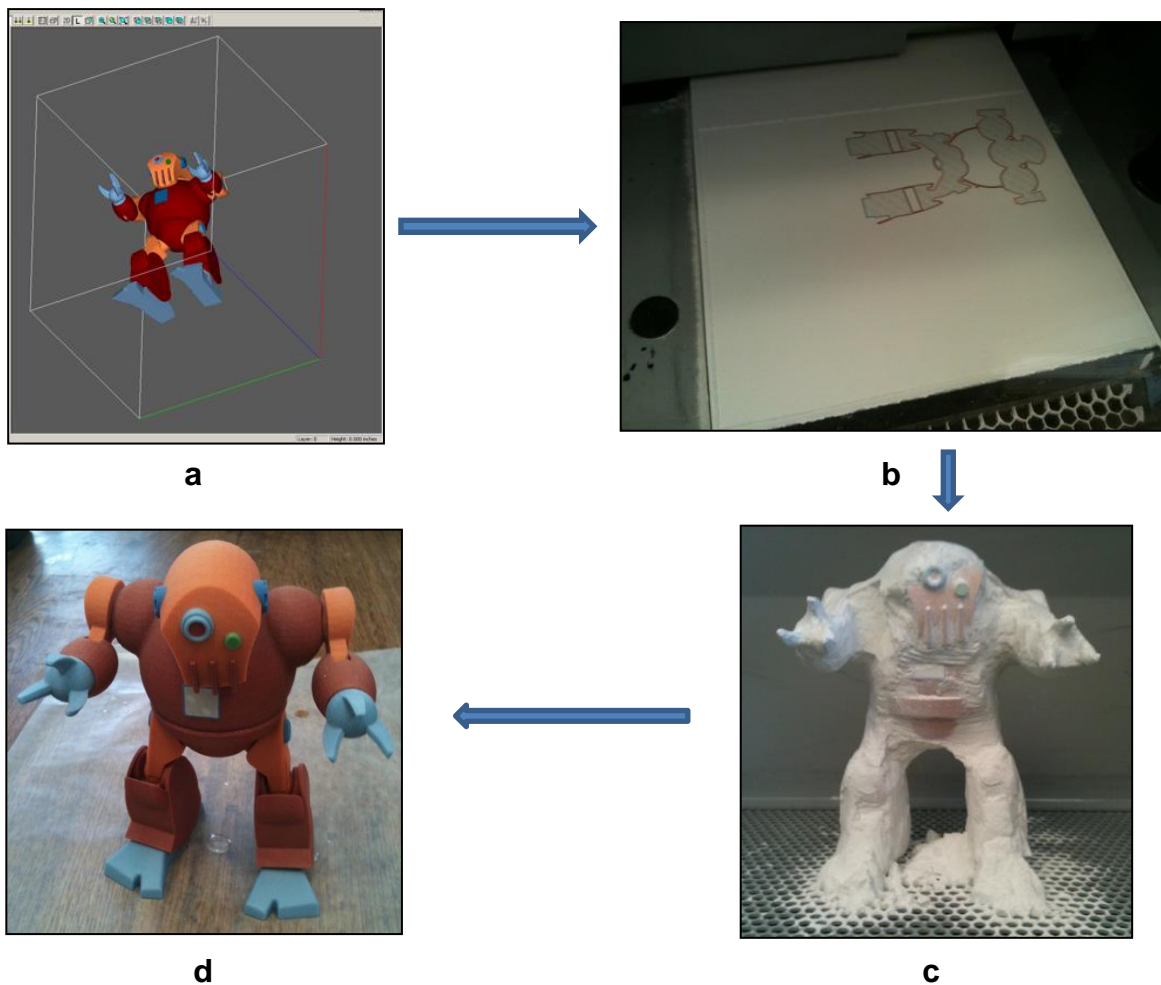


Abb. 1.5. Stadien der freien Formgebung: (a) CAD-Modell, (b) 3D-Druck, (c) Isolierung des Körpers, (d) lackiertes Endprodukt.^[37]

Sowohl für das SLA-Verfahren als auch für das FDM werden meistens Stützstrukturen benötigt, um Überhänge zu realisieren. Bei den pulverbasierten Verfahren genügt dagegen das umliegende Pulver als Stütze.^[16]

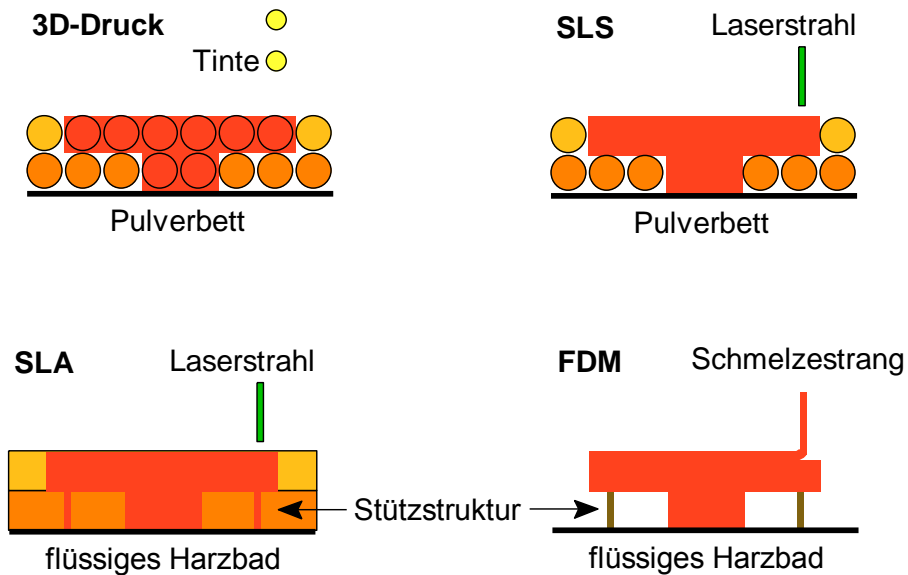


Abb. 1.6. Bauprinzip unterschiedlicher Freiformverfahren.

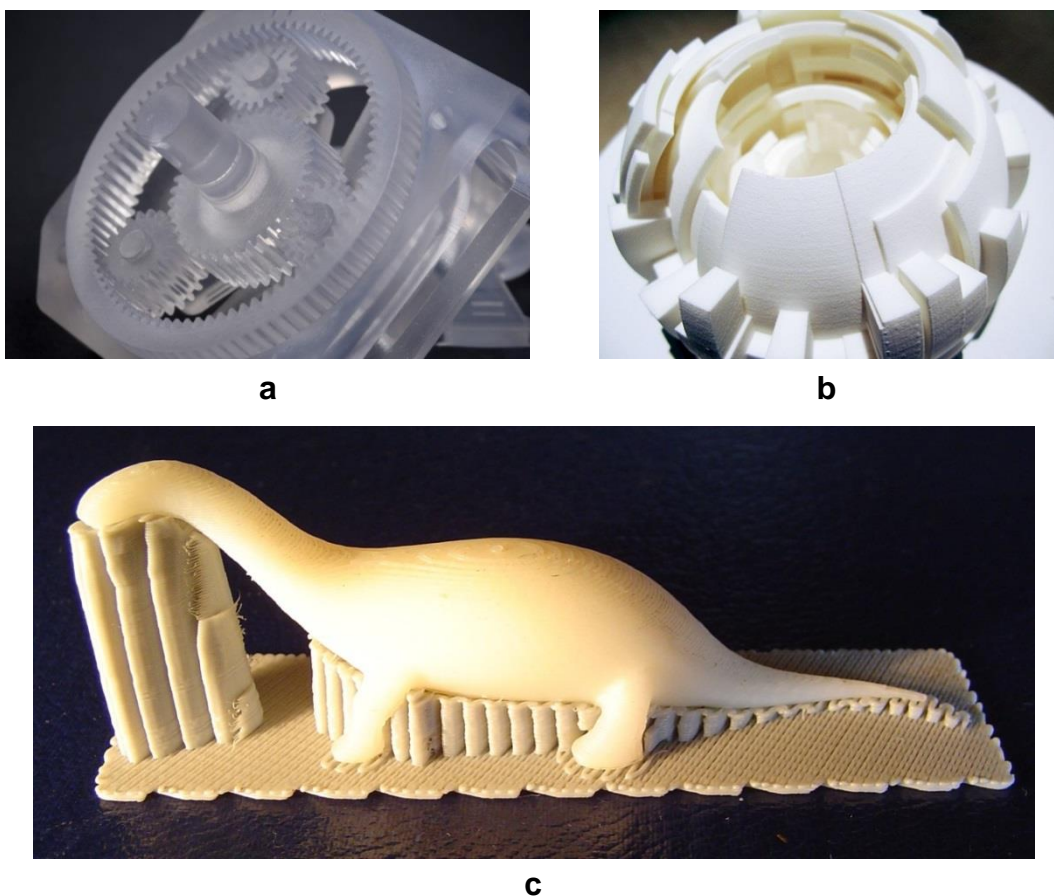


Abb. 1.7. Formkörper aus dem Rapid Prototyping: (a) Mikrogetriebe aus der SLA, (b) Kunstobjekt aus dem SLS, (c) FDM-Modell mit Stützstruktur.^[38-40]

Der 3D-Druck wurde am Massachusetts Institut of Technology (MIT) entwickelt und 1993 zum Patent angemeldet.^[41] Wie beim pulverbasierten SLS-Verfahren können Metalle, Polymere oder Keramikpulver bedruckt werden.^[42] Unterschiede zeigen sich beim Kompaktieren. Die Pulverkörner werden nicht durch einen Laserstrahl, sondern durch eine flüssige Tinte verbunden, was die Apparatur vereinfacht. Geeignete Düsenmodule sind schon am Markt etabliert. Der Fertigungsprozess läuft bei Raumtemperatur ab, Pulveralterung wird damit vermieden. Daher sind Investitions- und Betriebskosten viel geringer als bei SLS- und SLA-Anlagen.

Thermoplastische Kunststoffe sind als Werkstoffe für die Freiformverfahren von besonderem Interesse. Ihre Pulver werden beim 3D-Druck mit wässrigen oder lösemittelhaltigen Tinten verfestigt.^[43, 44] Besonders dient Polymethylmethacrylat (PMMA) als Pulverbasis. Es zeichnet sich durch einen günstigen Preis, gute Beständigkeit und Biokompatibilität aus. Besonders attraktiv sind Anwendungen in der Medizintechnik, zum Beispiel als Zahn- und Knochenersatz.^[45, 46] Drucksysteme auf PMMA-Basis werden von der Firma Voxeljet vertrieben.^[47] Bisher taugen die Produkte, weil porös und deshalb instabil, aber nur als Anschauungsobjekte oder als Urformen für das rapid tooling (RT, Abb. 1.8). Beim RT werden von gedruckten Körpern Formwerkzeuge abgeformt, entweder aus Silikon für den Einsatz im Vakuumguss oder aus aluminiumgefüllten Werkzeugharzen für die Serienproduktion durch Spritzguss.^[48, 49] Die RT-Werkzeuge dienen dann als Gussformen für Formkörper.

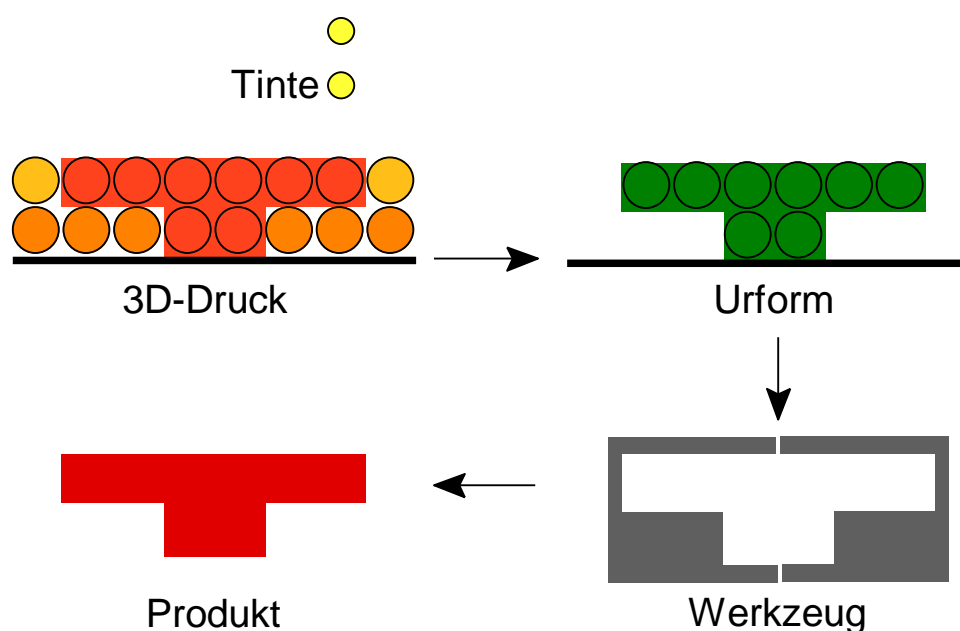


Abb. 1.8. Rapid Tooling: Urform (grün), Formwerkzeug (grau), Serienprodukt (rot).

Mit den Freiformverfahren können heute Einzelstücke kosteneffizient hergestellt werden. Das Einzelstück entsteht zwar im Stundentakt, viel langsamer als beim Spritzguss, steht aber dennoch schneller zur Verfügung, weil die Werkzeugentwicklung entfällt. Ein weiterer Vorteil der Verfahren wird in Abb. 1.9 gezeigt. Körper mit komplizierten Hinterschneidungen und fast geschlossenen Hohlräumen lassen sich in einem Stück realisieren. Das ist mit Spritzguss undenkbar.



Abb. 1.9. Komplizierte Geometrie mit Innenstruktur.^[50]

Die Freiformverfahren wurden über die letzten Jahrzehnte intensiv weiterentwickelt. Dennoch leiden sie unter spezifischen Problemen (Abb. 1.10), derentwegen sie dem Spritzguss qualitativ unterlegen sind: Eine perfekte Umsetzung der CAD-Vorlage ist bisher nicht möglich. Oft bleibt eine Schichtstruktur, vor allem beim FDM-Verfahren (Abb. 1.10a). Pulverbasierte Körper sind rau und porös, vor allem beim 3D-Druck (Abb. 1.10b). Körper mit Überhängen sind kritisch. Geschmolzenes Baumaterial oder Tinten neigen dazu, in tiefere Schichten abzusacken (Abb. 1.10c). Schließlich geht mit der Verfestigung des Körpers immer ein Schrumpfen einher, der innere Spannungen und Verzug hervorruft (Abb. 1.10d).

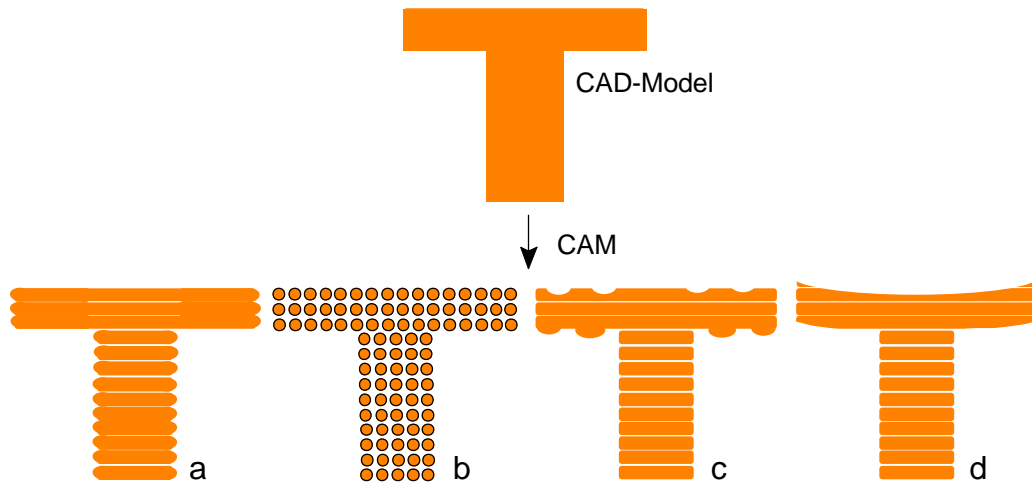


Abb. 1.10. Probleme der freien Formgebung:
 (a) Schichtstruktur, (b) poröser Körper, (c) Absacken, (d) Verzug.

Die Probleme sind noch weitestgehend ungelöst, weshalb Freiformverfahren bisher vorwiegend dann eingesetzt werden, wenn die Körper fehlerhaft bleiben dürfen. Dies trifft auf Prototypen und Anschauungsobjekte zu. In Spezialfällen werden mit Freiformverfahren allerdings auch schon Endprodukte oder Kleinserien produziert (rapid manufacturing, RM).^[51-53] Wichtige Branchen für das RM (Abb.1 11) sind die Elektronikindustrie, die Automobilindustrie und insbesondere die Medizintechnik, wo Modelle personalisiert für den jeweiligen Patienten hergestellt werden.

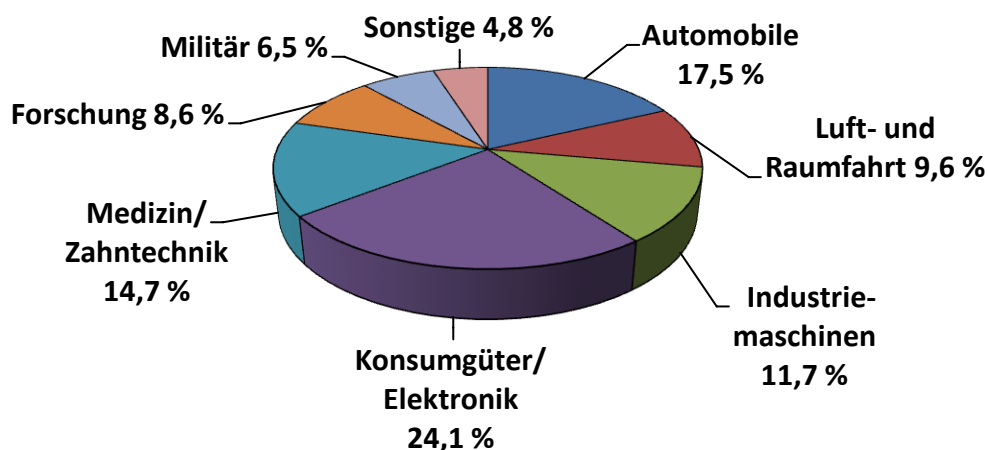


Abb. 1.11. Branchenverteilung des RM-Marktes.^[54]

Den Anforderungen einer modernen Produktion, mit hoher Geschwindigkeit, Kosteneffizienz und reproduzierbar hoher Qualität, genügen Freiformverfahren noch

nicht vollständig. Der Entwicklungsaufwand in Richtung RM ist jedoch groß, hier besteht enormes Wachstumspotential.^[55]

Bei der Ausweitung der generativen Fertigungstechnologien auf den RM-Sektor hat der 3D-Druck ein Alleinstellungsmerkmal. Durch die technisch einfache Kaskadierung vieler Düsenmodule können große Flächen in kurzer Zeit bedruckt werden. Das Drucksystem VX4000 der Firma Voxeljet bedruckt ein Bauvolumen von 4 m×2 m×1 m mit über 25.000 Düsen gleichzeitig.^[56] Große Bauteile oder komplette Kleinserien können so in einem Durchgang hergestellt werden.

Dieses Projekt befasste sich mit dem 3D-Druck von Kunststoffkörpern. Stand der Technik zu Beginn war der *poröse Druck*, bei dem die einzelnen Pulverkörner mit einer minimalen Tintenmenge oberflächlich versintert werden, woraufhin die Tinte verdunstet und die gleiche Porosität im Körper zurücklässt, die schon im Pulverbett vorgegeben war. Die Formkörper sind oberflächlich rau und spröde. Die Herausforderung bestand darin, die Poren im Pulverbett durch eine hohe Tintenmenge ohne Verlaufen zu füllen und die Tinte anschließend ohne Verzug zu polymerisieren. Aus diesem *kompakten Druckprozess* resultierten homogene, porenarme und mechanisch stabile Druckkörper.

In den nächsten Abschnitten werden die poröse und die kompakte Druckstrategie näher vorgestellt. Hauptaugenmerk sind die beiden wichtigsten Komponenten Pulver und Tinte. Anschließend wird der Druck-Teststand anhand des porösen Drucks vorgestellt. Die porösen Druckkörper, die diesem Bericht als Referenz dienen, werden charakterisiert.

1.1 3D-Druckstrategien

Die wesentlichen Prozesse beim 3D-Druck sind das Aufrakeln einer dünnen Pulverschicht, das Verdüsen von Tintentropfen und die Verfestigung des Pulvers durch die Tinte. Diese Teilschritte werden im Folgenden detailliert beschrieben.

Polymerpulver für den 3D-Druck müssen frei fließen können, um dünne, möglichst homogene Schichten auszubilden. Abbildung 1.12a zeigt eine solche Einzelschicht unter einer Handrakel. Die lichtmikroskopische (LM) Aufnahme in Abb. 1.12b verdeutlicht, dass die Pulverkörner dicht an dicht liegen, ohne große Lücken. Dennoch ist eine solche Pulverschicht immer porös, weil zwischen den Pulverkörnern Zwickel verbleiben.

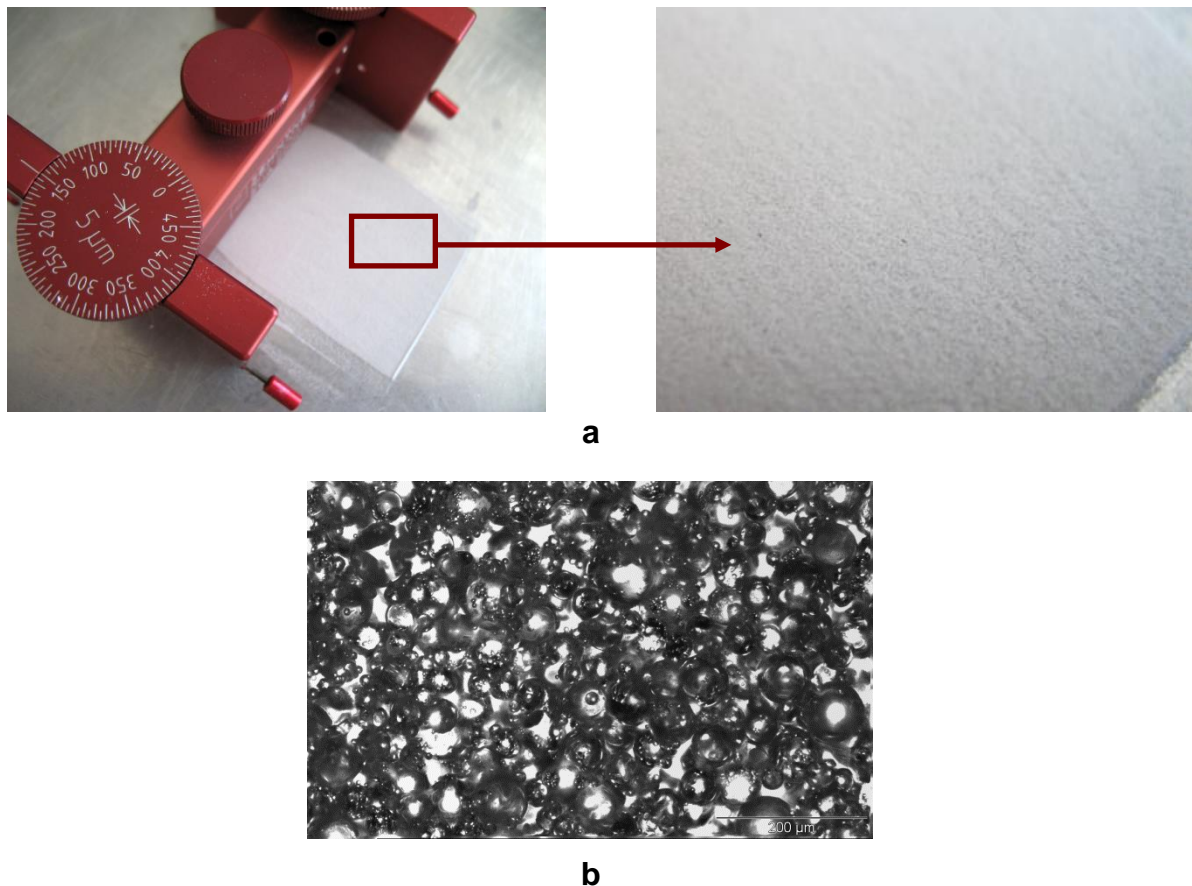


Abb. 1.12. Polymerpulver: (a) gerakelte Einzelschicht, (b) LM-Aufnahme der Schicht.

Insbesondere Pulver, deren Körner mit der Suspensionspolymerisation präpariert werden, können solche dünne Schichten liefern. Das Referenzpulver dieser Arbeit ist das PMMA-Pulver aus den Polypor-Drucksystemen der Firma Voxeljet.^[57] In Abb. 1.13 wird eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) gezeigt. Es

besteht polydispers aus kugelrunden Körnern mit Durchmessern von 10-100 μm mit einem Mittelwert von $d_{50}=55 \mu\text{m}$, die drucktaugliche Schichten in Dicken von 80-200 μm bilden. In dieser Arbeit wird dieses Standradpulver als **Polypor-Pulver** bezeichnet.

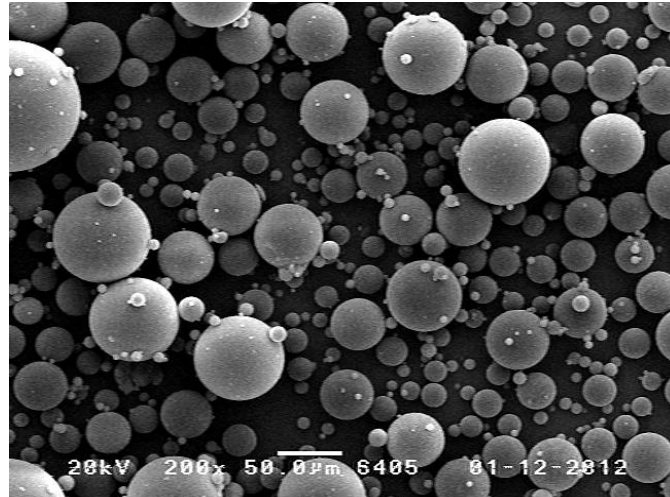


Abb. 1.13. Pulverkörner des Polypor PMMA-Pulvers.

Beim Druck werden 50 μm große Tintentropfen auf die Pulverschicht abgesetzt. Sie dringen in die Zwickel zwischen den Pulverkörnern ein und füllen diese zum Teil. Nur Drucktinten optimierter Viskosität lassen sich verdüsen (Kap. 3.2). Die Oberflächenspannung bestimmt die Wechselwirkungen zur Düse und zum Pulver. Abbildung 1.14 zeigt den sauberen Ausstoß eines runden Tintentropfens aus einer Düse.

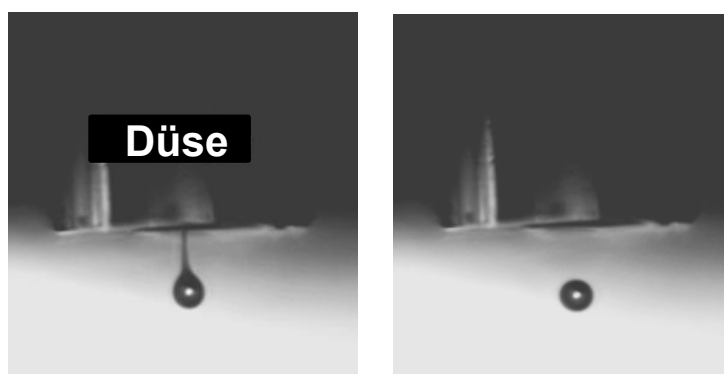


Abb. 1.14. Ausstoß eines Tintentropfens aus einer Düse.

Die Druckstrategien unterscheiden sich in der dosierten Tintenmenge und in der Art der Aushärtung.^[58] Derzeit üblich ist vorwiegend die Druckstrategie A in Abb. 1.15. Hier wird mit wasserfreien organischen Tinten gearbeitet. Die Tinte löst die

Pulverkörner oberflächlich an und verklebt sie punktuell miteinander. Reine Lösemitteltinten verdunsten nach dem Druck aus dem Pulverbett. Besser sind aber Tinten, die Monomere enthalten, weil sie im Pulver polymerisiert werden können und somit in ihm verbleiben.

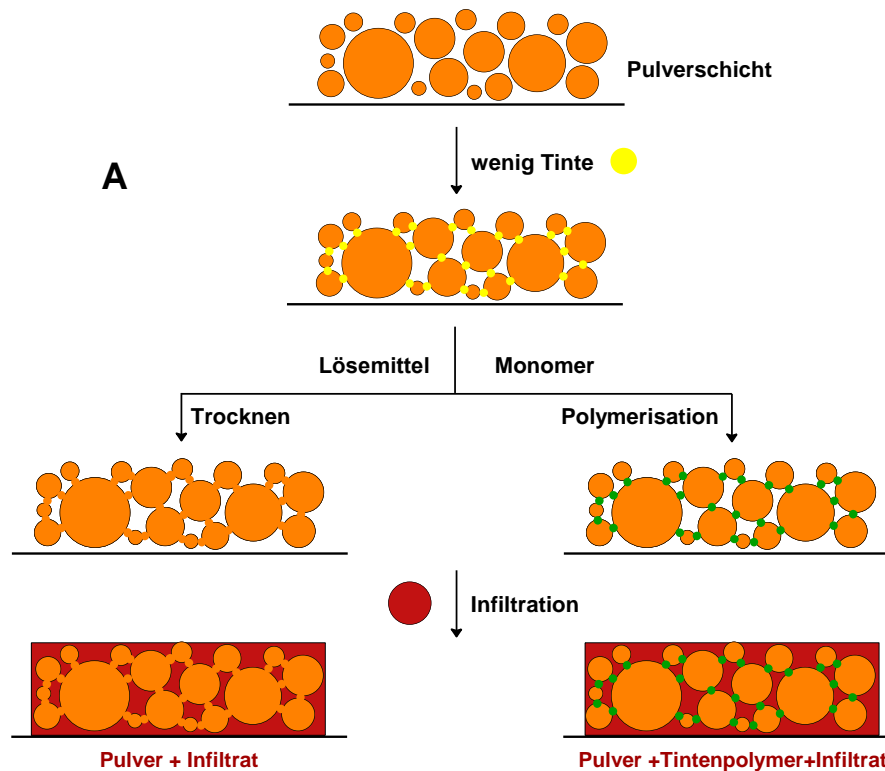
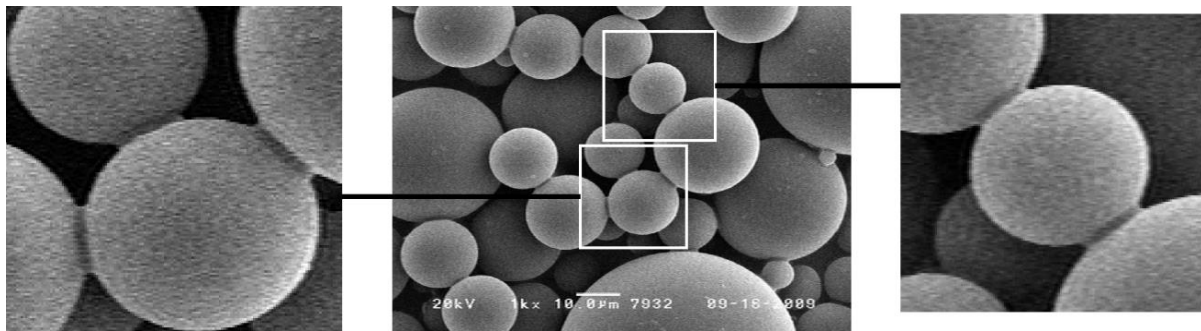


Abb. 1.15. poröse Druckstrategie mit Infiltration.

Das Kennzeichen dieser Strategie A ist eine geringe Tintenmenge, die das Zwickelvolumen im Pulverbett nicht füllt. Der fertige Formkörper ist deshalb ähnlich porös wie das originale Pulverbett und entsprechend fragil. Das Porenvolumen muss nachträglich mit einem Harz infiltriert werden^[59], das den Körper verfestigt. Dieser Druckprozess wird von nun an als **poröser Druck** bezeichnet.

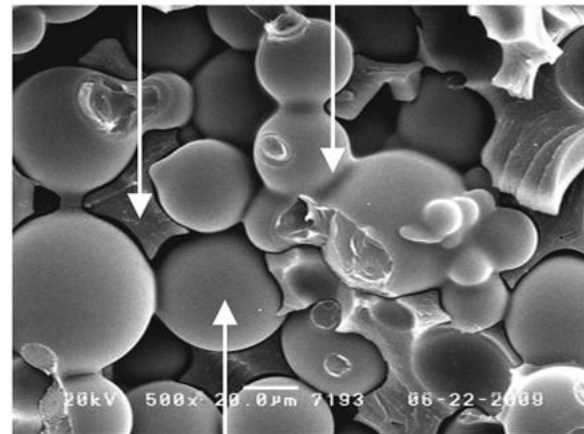
In Abb. 1.16 sind die dünnen Verbindungsstege der Pulverkörner nach dem Druck und das infiltrierte Endprodukt zu sehen. Die Infiltration ist ein unerwünschter und auch kritischer Extraschritt. Die zumeist verwendeten Epoxidharze sind spröde und die Phasenbindung an die Pulverperlen ist augenscheinlich schlecht (Abb. 1.16b).

Die Strategie A hat aber auch einen großen Vorteil. Die geringe Tintenmenge beeinflusst das Pulverbett kaum. Das CAD-Modell wird deshalb konturscharf und vor allem ohne Schrumpf und Verzug umgesetzt (Kap. 2.2).



a

Epoxid Versinterung



b

PMMA Perle

Abb. 1.16.
REM-Aufnahmen poröser Druckkörper:
(a) punktuell versinterte Pulverperlen,
(b) infiltriertes Endprodukt.

Bei den noch neuen Strategien B und C (Abb. 1.17) wird hingegen mit viel Tinte gearbeitet, die die Poren im Pulverbett füllt. Wird mit einer Monomertinte gearbeitet und polymerisiert diese im Pulverbett sofort, besteht die fertige Schicht aus einer Matrix des Tintenpolymers mit eingebetteten Pulverkörnern (Strategie B). Dies ähnelt dem Produkt aus Strategie A nach der Infiltration. Löst das Monomer zunächst die Pulverkörner und polymerisiert anschließend, so resultiert eine homogene Schicht aus einem Blend des Tinten- und Pulverpolymers. (Strategie C).

Die Strategien B und C wurden bisher noch nicht zufriedenstellend entwickelt, liefern aber potentiell direkt porenfreie (B), oder sogar homogene (C) Druckkörper, die mechanisch zu Spritzgusskörpern aufschließen können. Die Prozesse werden im Folgenden als **kompakter Druck** bezeichnet. Die große Tintenmenge erhöht jedoch die Gefahr, dass die Tinte verläuft oder in tiefere Schichten absackt. Ebenso erleiden die Körper beim Verdunsten der Tinte oder bei ihrer Polymerisation einen merklichen Schrumpf, der zum Verzug führen kann.

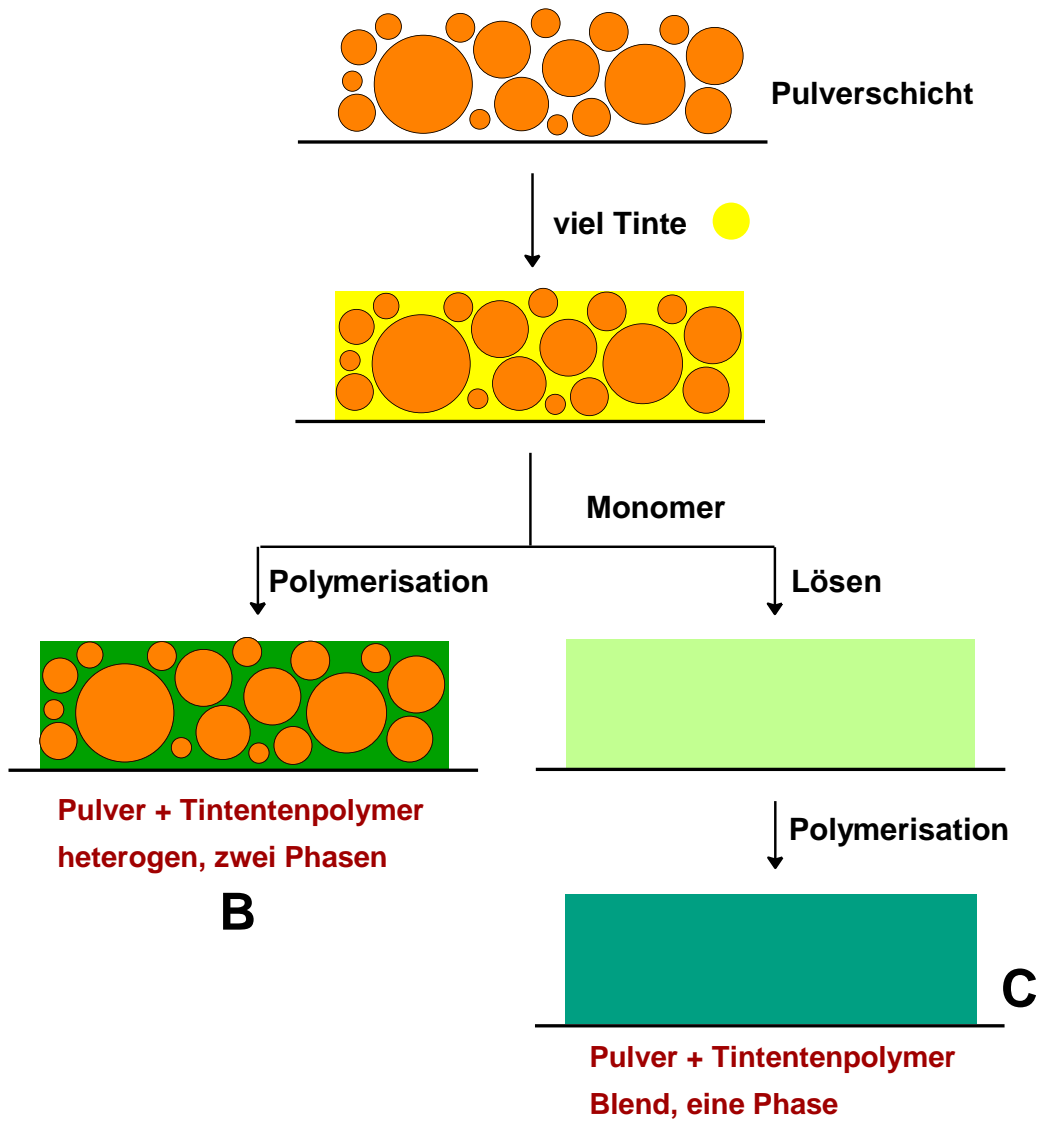


Abb. 1.17. Strategien für den kompakten Druck.

1.2 Der kompakte Druck

Strategie C besitzt den entscheidenden Vorteil, dass sich die Pulverkörner in der Drucktinte lösen. Ist der Prozess schnell genug, entsteht eine hochviskose Monomer-Polymer-Lösung, die das Verlaufen der Tinte verhindert.

Die Polymerisation wird im Idealfall nach dem Druck durchgeführt und wird so langsam eingestellt, dass der Polymerisationsschrumpf nicht zu Verzug führt. An den kompakten 3D-Druck nach dieser Strategie werden die die folgenden Erfordernisse gestellt, deren wichtigste Parameter in Abb. 1.18 angegeben sind:

- Die Tinte muss aus einem Monomer bestehen, das sich zu kleinen Tropfen mit Durchmessern $d_{Tr} \cong 50 \mu\text{m}$ verdüsen lässt. Solche Tropfen übertragen alle Details eines Querschnittes fein aufgelöst auf das Pulverbett, bei gleichzeitig hoher Druckgeschwindigkeit. Entscheidend für die Verdüsbarkeit sind vor allem die Viskosität η und die Oberflächenspannung γ .^[60] Ein hoher Siedepunkt T_s ist nötig, damit die Tinte im Pulverbett verbleibt.
- Das Pulver muss sich zu dünnen Schichten mit $80 \mu\text{m} < D < 200 \mu\text{m}$ aufrakeln lassen. Dabei müssen die Pulverkörner dicht und möglichst lückenarm gepackt bleiben. Dann wird weniger Tinte benötigt, um die Poren zu füllen. Entscheidend sind die Größenverteilung und die runde Form der Körner.
- Das Pulver muss sich rasch in der Tinte lösen und diese zu verdicken und so ortsfest halten. Das Löseverhalten ist abhängig von der Kompatibilität der Tinte mit dem Pulverpolymer, der Glasatemperatur T_g des Pulvers^[61] und der Größe der Pulverkörner.^[62, 63]
- Die Polymerisation der Tinte darf erst beim Druck eingeleitet werden. Zum Start wird deshalb ein zweikomponentiges System aus einem Initiator und einem Aktivator benötigt. Von diesen beiden Komponenten wird eine der Tinte und die andere dem Pulver beigegeben. Dann beginnt die Polymerisation genau im Moment des Auftropfens der Tinte. Im Idealfall startet die Polymerisation erst nach dem Druck, dann wird die Gefahr von Verzug minimiert.
- Das Tinten und Pulverpolymer müssen so verträglich sein, dass es zu keiner makroskopischen Phasentrennung. Im Idealfall mischen sich beide miteinander homogen. Dann können transluzente Körper hoher Festigkeit entstehen.

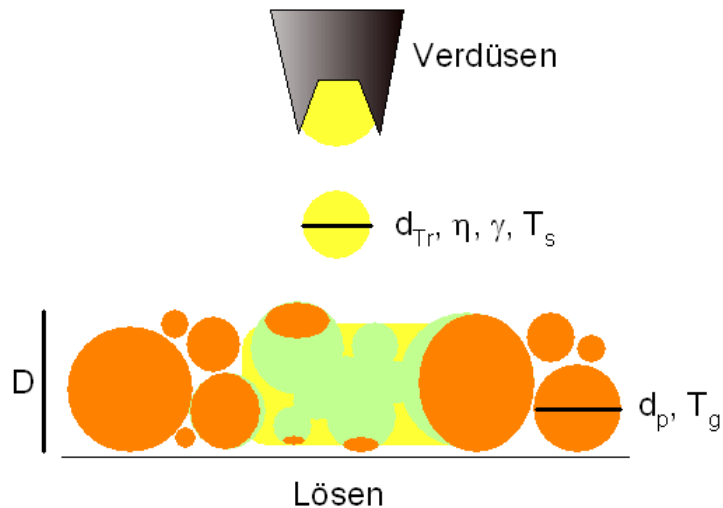


Abb. 1.18. Wichtige Parameter beim 3D-Druck nach Strategie C: Tintentropfen (gelb) werden auf die Pulverkörner (orange) dosiert und lösen diese rasch auf (grün).

In dieser Arbeit wurde die Druckstrategie D in allen Details untersucht. Neue, schnell lösliche Pulvertypen wurden synthetisiert und mit verschiedenen Tinten auf Eignung für den 3D-Druck geprüft. Vielversprechende Formulierungen wurden dem Drucktest unterzogen. Abb. 1.19 gibt einen Überblick über die neuen Pulvertypen.

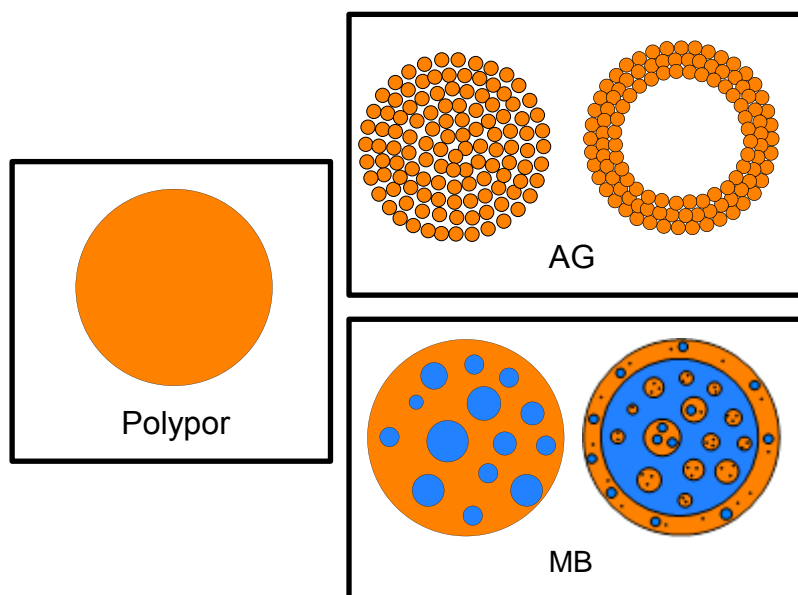


Abb. 1.19. Referenzpulver und neuartige Pulvertypen.

Das monolithische Referenzpulver Polypor wurde mit Suspensionspolymerisation nachgestellt. Die anderen Pulvertypen weisen eine innere Struktur auf. Die Körner der Aggregatpulver (AG) sind aus submikroskopisch kleinen Primärkörnern aufgebaut. Sie können vollständig gefüllt sein oder im Kern hohl sein. Die Körner der

Mikroblendpulver (MB) enthalten ein weiches Polymer, das in unterschiedlichen Morphologien im Korn verteilt ist. Die Formulierung der Drucktinte wird im Hinblick auf die Dosierbarkeit und die spätere Polymerisation im Formkörper optimiert.

Dieser Bericht gliedert sich demgemäß:

- Vorstellung der Druckverfahrens und des Druck-Teststandes (Kap. 2)
- Herstellung und Charakterisierung poröser Druckkörper als Referenz (Kap. 2.2)
- Eigenschaften von Tinten- (Kap. 3.2) und Pulverkomponenten (Kap. 3.3) für den kompakten 3D-Druck
- Polymerisationsverfahren für die Tinten in Masse (Kap. 4) und im Pulverbett (Kap. 10)
- Synthese und Charakterisierung von Aggregatkörnern aus submikroskopischen Primärpartikeln (Kap. 5)
- Synthese und Charakterisierung von schnell löslichen mikroskopischen Polymerperlen mit Drucktests (Kap. 6-9)
- Untersuchung der Formtreue und des Schrumpfverhaltens kompakter Druckkörper (Kap. 11)
- Druck eines Stufenkörpers und Charakterisierung des Überhangs (Kap. 12)

2 3D Druckstand

Für die Druckversuche dieser Arbeit wurde ein VX-Teststand der Firma Voxeljet verwendet. Zunächst wird der Aufbau des Druckers beschrieben und dann der Ablauf eines Druckversuches mit dem Polypor-Pulver nach der Strategie des porösen Drucks.

2.1 Aufbau und Funktion des Druckstandes

Die Komponenten des Druckstandes sind aus Abb. 2.1 ersichtlich. Der Pulvervorrat wird im Trichterturm vorgelegt. Als Tintenreservoir dient eine Spritze, die die Tinte durch einen Schlauch an den Druckkopf weitergibt.

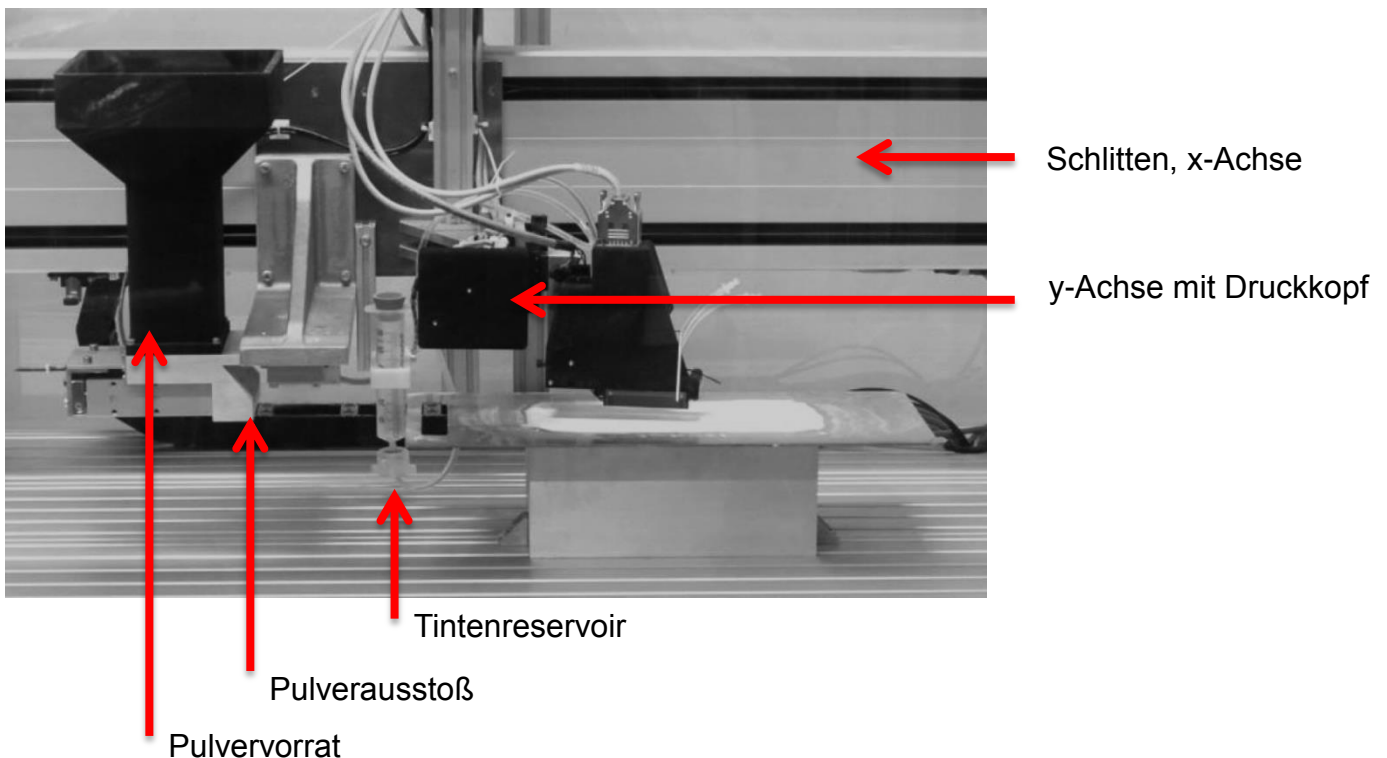
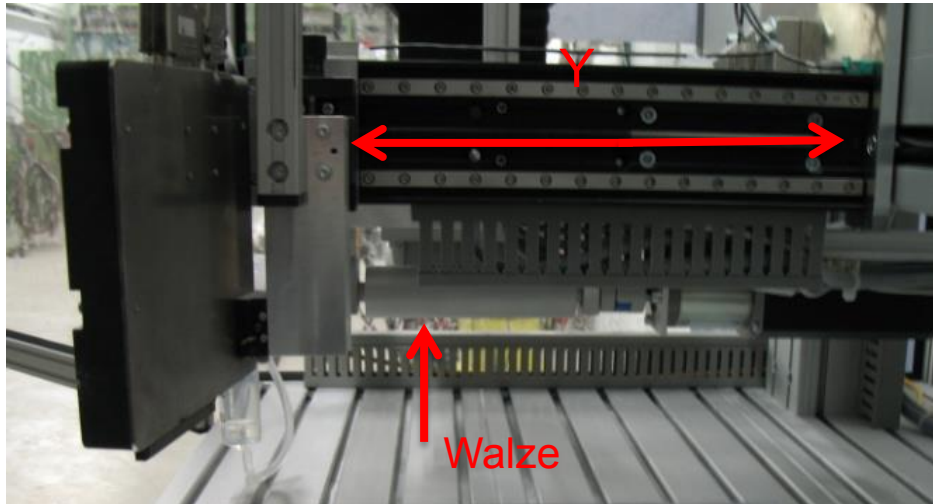


Abb. 2.1. Aufbau des VX-Teststandes.

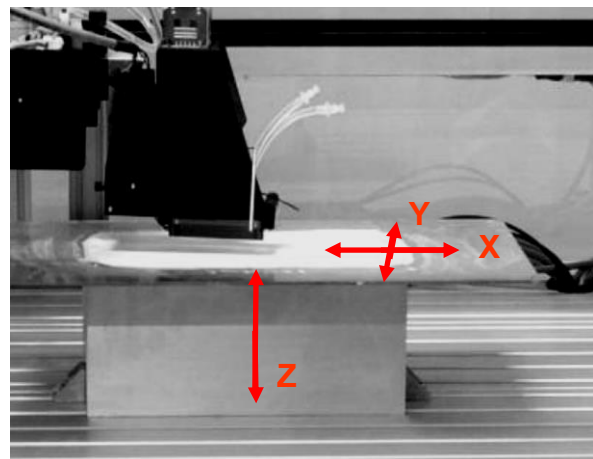
Der Druckkopf wird entlang der y-Achse (Abb. 2.2a) computergesteuert von vorn nach hinten verfahren. Der Schlitten bewegt sich von links nach rechts längs der x-Achse. Daran aufgehängt ist die Gesamtkonstruktion aus Pulvervorrat, Tintenreservoir und Druckkopf. Abbildung 2.2b veranschaulicht die Orientierung der Druckdimensionen. Die Bauplattform, mit aufgetragener Pulverschicht gezeigt, senkt sich beim Druck entlang der z-Achse sukzessiv um jeweils eine Schichthöhe D ab.

Die bedruckbare Fläche ist mit 10×10 cm bewusst klein gewählt, damit schon mit Pulvermengen ab 150 g Drucktests durchgeführt werden können. Die z-Achse lässt sich bis zu 10 cm absenken, das maximale Bauvolumen beträgt daher 1 L.



a

Abb. 2.2.
VX-Teststand:
(a) Seitenansicht der y-Achse und Walze
(b) Bauplattform mit Druckdimensionen.



b

Die Pulverschichten werden automatisiert aufgetragen, indem der Pulvertrichter auf die rechte Seite der Bauplattform verfährt und dort Pulver ausstößt. Eine gegenläufig rotierende Walze (Abb. 2.2a) verteilt den entstandenen Pulverberg zu einer Schicht konstanter Höhe.

Das Druckmodul (Spectra® SL-128 AA, Abb. 2.3) besteht aus 128 einzelnen, hintereinander angeordneten Düsen, mit einem Durchmesser der Düsenapertur von 50 μm . Der Abstand zwischen zwei Düsen beträgt 500 μm . Das Modul ist, bezogen auf die x-Achse, um neun Grad in y-Richtung geneigt, woraus sich eine y-Auflösung (dy) von 79 μm ableitet.

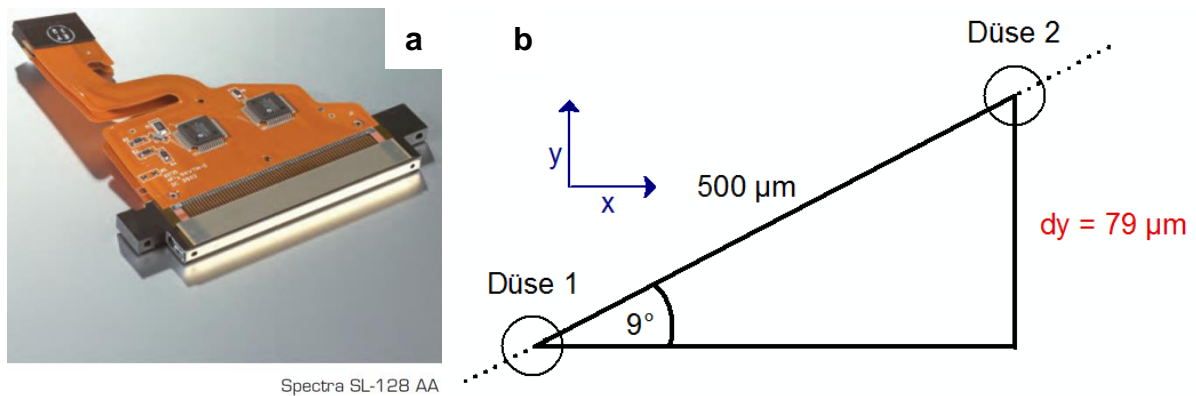


Abb. 2.3. (a) Düsenmodul^[64], (b) Anordnung der Düsen beim Druck.

Die Tinte wird während des Verfahrens des Druckkopfs entlang der x-Achse dosiert. Der Abstand zweier Düsen in y-Richtung ist mit $dy = 79 \mu\text{m}$ konstant. Die 128 Düsen drucken einen 10.1 mm breiten Streifen (Abb. 2.4) des aktuellen Querschnitts, danach wird der Druckkopf längs der y-Achse verfahren und der nächste Streifen gedruckt. Der Druck einer Schicht dauert 1-2 min.

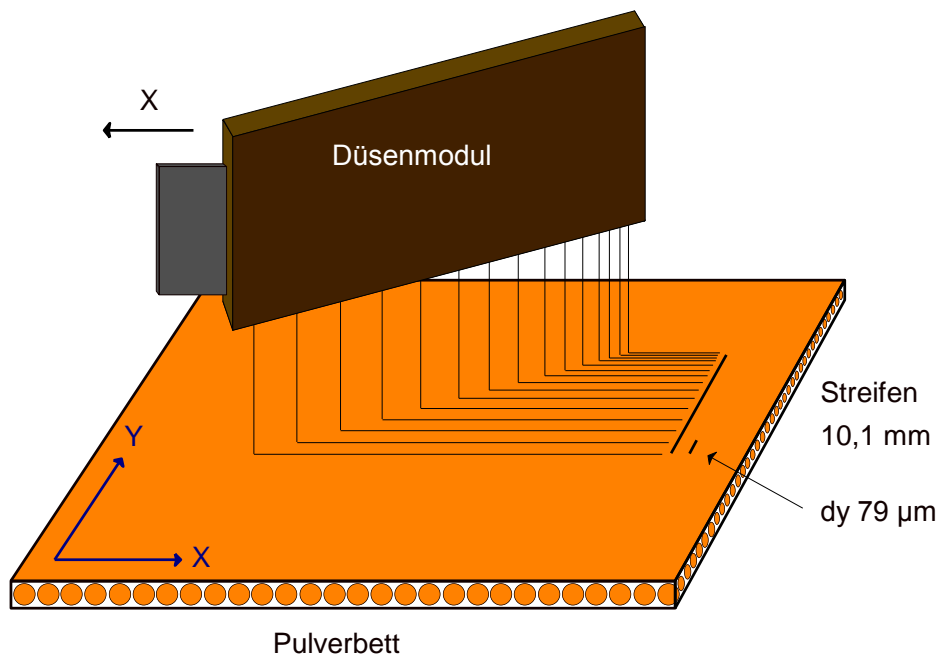


Abb. 2.4. Druckstreifen im Pulverbett.

Der Abstand zweier Tintentropfen in x-Richtung (dx) ist der wichtigste Parameter beim Druck. Er bestimmt, wie viel Tinte ins Pulverbett dosiert wird. Bei gegebener

Druckfrequenz f_d wird dx durch die Verfahrgeschwindigkeit in x-Richtung (v_x) eingestellt.

$$v_x = f_d \times dx \quad (2-1)$$

2.2 Poröser Druck als Referenz

Der poröse Druck mit Lösemitteltinten (Abb. 1.15) ist das Referenzverfahren dieser Arbeit. Druckkörper aus neuartigen Polymeren wurden immer dem Vergleich mit ihren porös gedruckten Pendanten unterworfen.

2.2.1 Bestimmung der Druckparameter

Das Referenzpulver Polypor wurde mit einem Lösemittelgemisch aus Hexanol und Hexylacetat bedruckt. Wichtige Materialdaten sind:

- Die Dichte des Lösemittels ρ_{fl}
- Die Dichte des PMMA ρ_{PMMA}
- Die Schüttdichte des Pulvers ρ_p

Bei bekannter Polymermasse m_p und bekanntem Volumen der Schüttung $V_{Schütt}$ ergibt sich die Schüttdichte nach

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_{Schütt}} = \rho_{PMMA} \frac{V_p}{V_{Schütt}} \quad (2-2)$$

und daraus die Porosität φ_p der Schüttung:

$$\varphi_p = \frac{V_{Luft}}{V} = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_{PMMA}} \quad (2-3)$$

Die Schüttdichte wird vom Hersteller mit $\rho_p = 670 \text{ kg/m}^3$ angegeben. Das Pulverbett besteht demnach zu 44 vol% aus Poren.

Vor jedem Druck wurde der Druckkopf ausgelitert, indem 10000×128 Tropfen in eine Schale dosiert und gewogen wurden. Daraus wurde die Masse eines Tropfens und über die Fluidichte ρ_{fl} dessen Volumen berechnet.

Abbildung 2.5 stellt die Berechnungssoftware vor. Die Tropfenmasse und die Polymerdaten sind bereits eingetragen. Die Auflösung dy und die von Hersteller empfohlene Schichtdicke $dz = D = 150 \text{ }\mu\text{m}$ sind vorgegeben.

Tropfenparameter			
1.Wert	5.Wert	Modulzahl	Schusszahl
<input type="button" value="Übernehmen"/>	<input type="button" value="Übernehmen"/>	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="10000"/>
<input type="text" value="0.086"/> g	<input type="text" value="0.085"/> g	Tropfenmasse <input type="text" value="66.796875"/> ng	Relative Stabilität <input type="text" value="0.98837205"/>

Druckparameter bestimmen			
<input type="text" value="dx"/> <input type="text" value="65"/> <input type="text" value="µm"/>	<input type="text" value="Druckfrequenz"/> <input type="text" value="5000"/>		
<input type="text" value="dy"/> <input type="text" value="79"/> <input type="text" value="µm"/>	Ergebnisse		
<input type="text" value="dz"/> <input type="text" value="150"/> <input type="text" value="µm"/>	Verfahrensgeschwindigkeit <input type="text" value="0.325"/> m/s		
Schüttdichte <input type="text" value="670"/> kg/m³	Dosis bezogen auf Pulvermenge <input type="text" value="12.9434376"/> %		
Fluiddichte <input type="text" value="890"/> kg/m³	bezogen auf Fluid-Pulvergemisch <input type="text" value="11.4601055"/> %		
Materialdichte <input type="text" value="1200"/> kg/m³	Füllgrad <input type="text" value="22.0617421"/> %		
Tropfenmasse <input type="text" value="66.796875"/> ng	<input type="button" value="Tropfenmasse Übernehmen"/>		

Abb. 2.5. Berechnung des Druckprozesses: Materialdaten und Vorgaben (grün), Parameter (rot), Ergebnisse (blau).

Wichtigstes Kennzeichen jeden Druckprozesses ist der angestrebte Füllgrad F , der angibt, welcher Anteil des Porenvolumens im Pulverbett mit der Tinte gefüllt wird:

$$F [\%] = \frac{V_{Tinte}}{V_{Pore}} \quad (2-4)$$

mit V_{Pore} , dem Porenvolumen im Pulver und V_{Tinte} , dem Produkt aus dem Volumen eines Tintentropfens und der Anzahl der Tropfen, die in das Volumenelement dosiert werden. Diese Zahl wird durch die x -Auflösung (dx) variiert und so der Füllgrad eingestellt. Beim Maximum $F = 1$ (= 100 %) sollten keine Poren im Formkörper zurückbleiben.

Das Kennzeichen des porösen Drucks ist die geringe Tintenmenge, die einem Füllgrad von < 25 % entspricht. Nur alle 65 μm (dx) wird ein Tintentropfen dosiert.

2.2.2 Vorbereitung der Quelldaten

Der verwendete Teststand war einfacher aufgebaut als kommerzielle Maschinen. Er las als Quelldaten keine 3D-Modelle ein, sondern Bilddateien (.bmp oder .png), die jeweils einen Querschnitt des Körpers wiedergaben. Das Beispiel in Abb. 2.6 zeigt

drei hintereinander liegende Prüfstäbe für die Zugdehnungsprüfung, die zusammen gedruckt wurden.

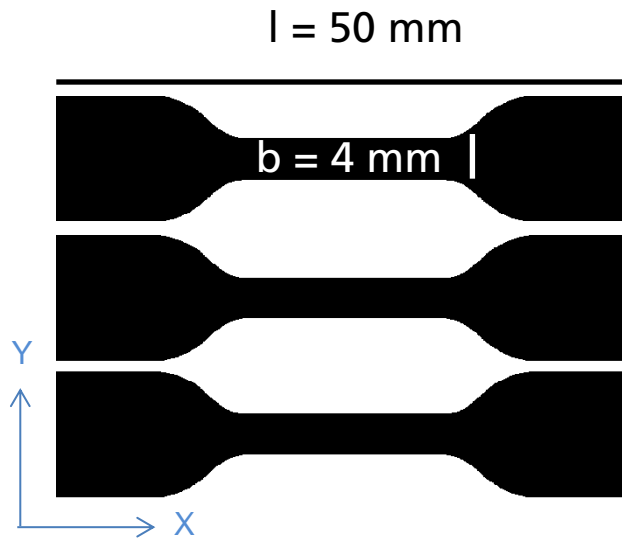


Abb. 2.6. Querschnitt dreier Prüfstäbe.

Auf die schwarzen Flächen wird beim Druck Tinte dosiert, wogegen die weißen Flächen ausgelassen werden. Für die korrekte Größe der Druckkörper wird die Bilddatei entsprechend formatiert. Die Länge der Stäbe von 50 mm muss bei einer x-Auflösung (dx) von $65 \mu\text{m}$ durch 769 Pixel dargestellt werden, die Stegbreite von 4 mm mit $dy = 79 \mu\text{m}$ durch 51 Pixel.

Beim Druck von Prüfstäben gleichen sich die einzelnen Querschnitte, es wird nur eine Bilddatei benötigt. Die Schichtanzahl und die Bilddatei der jeweiligen Schicht wurden in einer Steuerungsdatei (.csv, Abb. 2.7) zusammengefasst.

Anzahl	Bitmap	Offset	SchichtNummer	SchichtHoehe
1	Prüfknochen_klein.bmp	0	1	0,15
1	Prüfknochen_klein.bmp	71	2	0,3
1	Prüfknochen_klein.bmp	14	3	0,45
1	Prüfknochen_klein.bmp	85	4	0,6
1	Prüfknochen_klein.bmp	28	5	0,75
1	Prüfknochen_klein.bmp	99	6	0,9
1	Prüfknochen_klein.bmp	42	7	1,05
1	Prüfknochen_klein.bmp	113	8	1,2
1	Prüfknochen_klein.bmp	56	9	1,35
1	Prüfknochen_klein.bmp	127	10	1,5
1	Prüfknochen_klein.bmp	70	11	1,65
1	Prüfknochen_klein.bmp	13	12	1,8
1	Prüfknochen_klein.bmp	84	13	1,95
1	Prüfknochen_klein.bmp	27	14	2,1

Abb. 2.7. Aufbau der Steuerungsdatei, Schichtanzahl und Gesamthöhe (blau).

Durch das Düsenoffset werden die Linien des Querschnitts mit stets unterschiedlichen Düsen gedruckt. Dies ist dann relevant, wenn eine Düse während des Drucks versagt. Anhand der Steuerungsdatei läuft der Druckprozess dann automatisiert ab. Die Prüfstäbe bestanden am Ende aus 14 Schichten. Mit $dz = 150 \mu\text{m}$ bedeutet dies eine ideale Gesamthöhe von 2.1 mm.

2.2.3 Poröse Druckkörper

Nach dem Druck verweilten die Formkörper 12 h im Pulverbett, wobei die Pulverkörner miteinander versinterten und die Tinte zum Teil verdunstete. Danach hatten die Körper eine ausreichende Grundfestigkeit, konnten isoliert und im Trockenschrank vom Lösemittel befreit werden.

Ein fertiger Prüfstab aus dem porösen Druck wird in Abb. 2.8 gezeigt. Er ist formtreu und scharfkantig, aber opak, was auf eine hohe Porosität schließen lässt. Beim Versintern der Pulverkörner schrumpfte der Körper leicht, zeigte aber keinen Verzug.

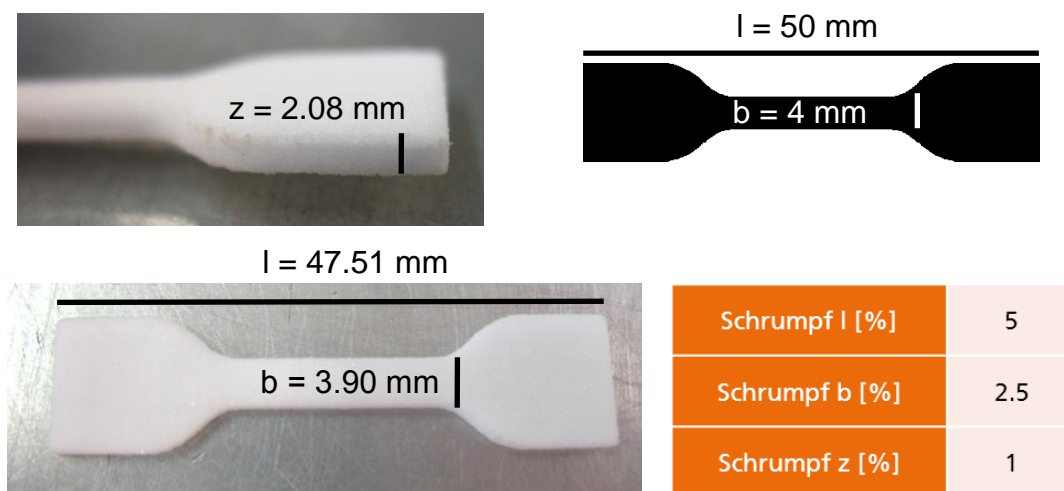


Abb. 2.8. Porös gedruckter Prüfstab: ideale und reale Dimensionen, Schrumpfung.

Die REM-Aufnahme in Abb. 2.9 eines Querschnitts durch den Steg beweist die hohe Porosität. Die Pulverkörner sind noch in ihrer ursprünglichen Form vorhanden und lediglich punktuell versintert, ähnlich wie beim kommerziell hergestellten Produkt aus Abb. 1.16.

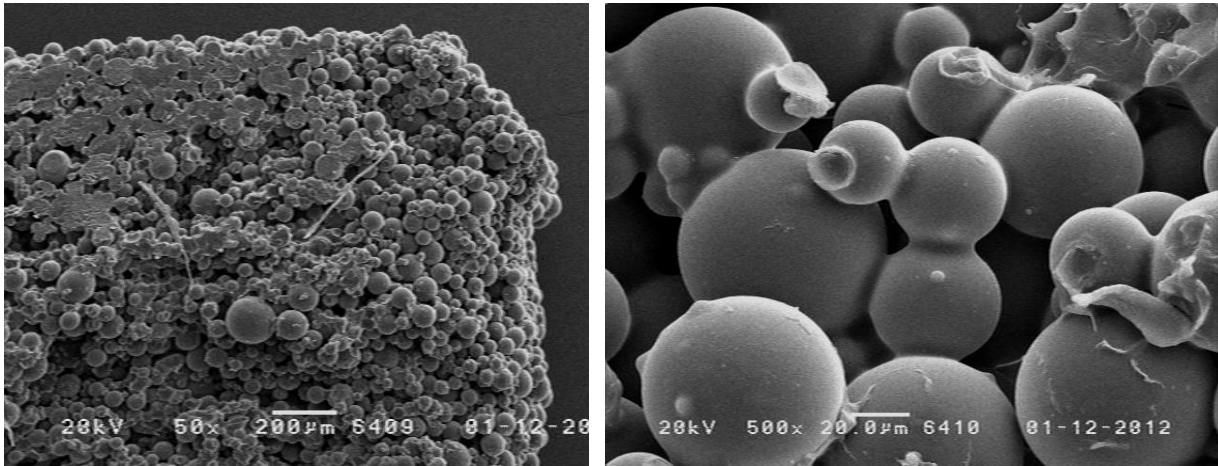


Abb. 2.9. REM: Querschnitt durch den porösen Druckkörper mit Vergrößerung.

Die mechanischen Eigenschaften dieses Testkörpers wurden an der Prüfmaschine Zwicki-Line Z2.5 (Zwick) gemessen. Wichtige Kenndaten waren E-Modul, die Zugfestigkeit σ_b und die Bruchdehnung ϵ_b .

Das Zug-Dehnungsdiagramm in Abb.2.10 bestätigt, dass die porösen Körper bereits früh versagen.

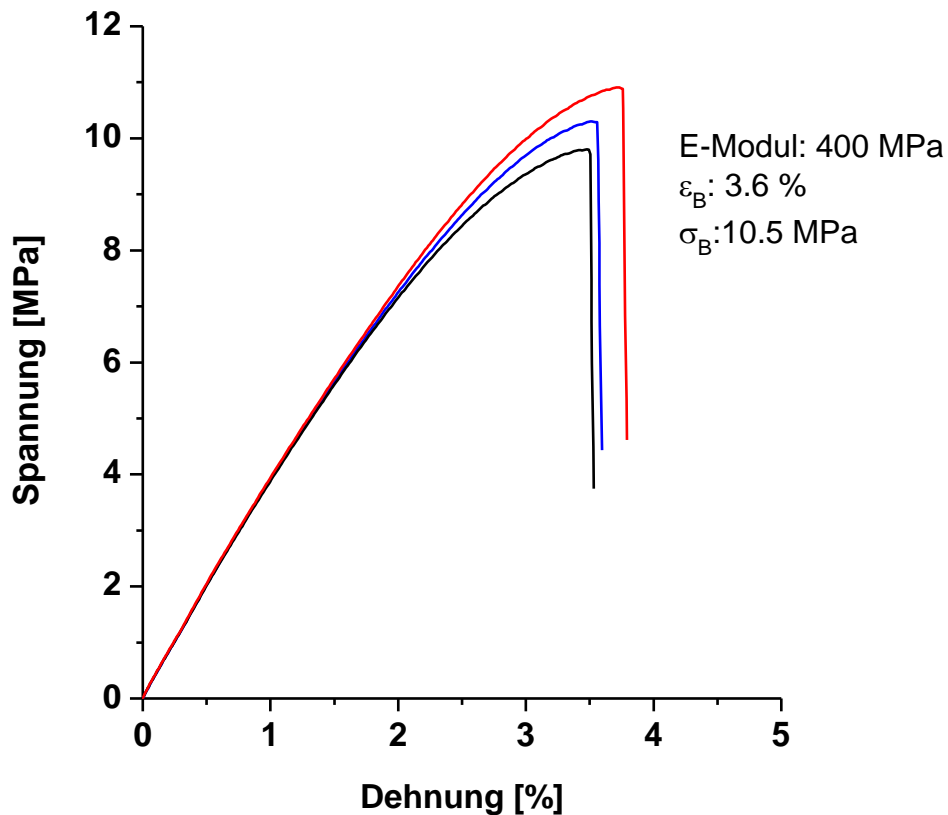


Abb. 2.10. Zug-Dehnungs-Eigenschaften poröser Prüfstäbe.

Um die vom Hersteller angegebene Formtreue von $\pm 100 \mu\text{m}$ zu erreichen, muss noch weniger Tinte ins Pulverbett dosiert werden. Die Bruchdehnung $\varepsilon_b = 1 \%$ ist dann aber sehr gering bei einer Zugfestigkeit von nur $\sigma_b = 4.3 \text{ MPa}$. Spritzgegossenes PMMA ist ähnlich spröd, mit 70 MPa Zugfestigkeit aber deutlich fester. Zur Produktion von Funktionsteilen taugt der poröse Druck somit nicht. Durch Infiltration kann die Festigkeit maximal auf 25 MPa erhöht werden. Dabei verspröden die Formkörper aber noch mehr.^[57]

3 Komponenten des kompakten 3D-Drucks

In Abb. 3.1 wird die kompakte Druckstrategie C aus Abb.1.17 nochmals aufgenommen. Der wichtigste Unterschied zum porösen Druck ist die hohe Tintenmenge. Die Poren des Pulverbetts sollen möglichst vollständig gefüllt werden, auf die Gefahr, dass die Tinte zerläuft, anstatt ortsfest zu bleiben.

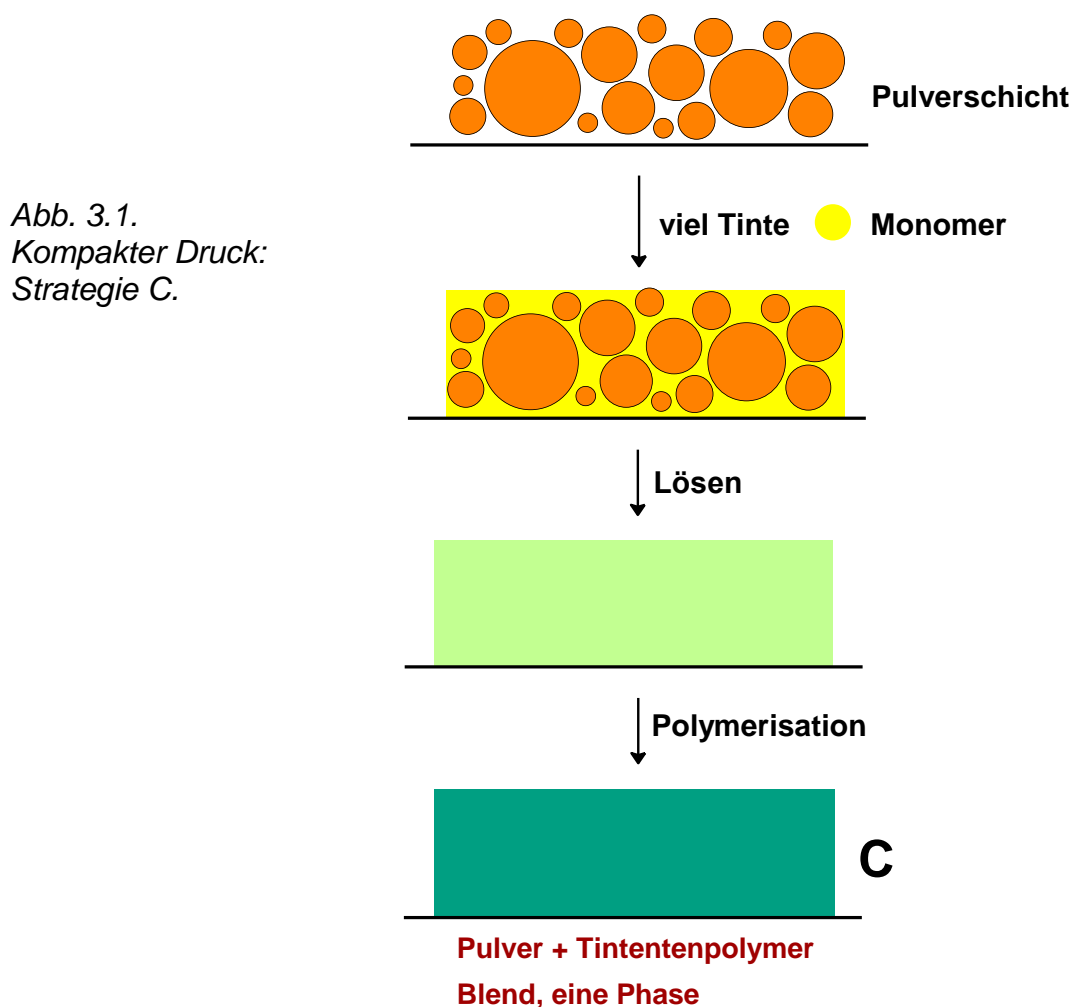


Abb. 3.1.
Kompakter Druck:
Strategie C.

Das dies geschieht, wurde augenscheinlich, wenn das Polypor-Pulver mit einem Füllgrad von 80 % anstatt 20 % bedruckt wurde. Die drei Prüfstäbe in Abb. 3.2 sind so stark ineinander verlaufen, dass die ursprüngliche Form (Abb. 2.6) fast nicht mehr zu erkennen ist. Das schlecht lösliche PMMA-Pulver nahm die Lösemitteltinte nicht schnell genug an und genügt also den Anforderungen des kompakten Drucks nicht.



Abb.3.2. Stark verlaufenes Druckergebnis bei hohem Füllgrad.

3.1 Ausgangssituation zu Projektbeginn

In einem vorangegangenen Projekt wurde das Potential der kompakten Druckstrategie C mit neuartigen Tinten und Pulvertypen in seinen Grundzügen untersucht. Die Druckversuche wurden dabei manuell mit der Einzeldruckdüse (Microdrop AD-K-801) aus Abb. 3.3 durchgeführt. Die Pulverschichten wurden mit einer Handrakel aufgetragen.

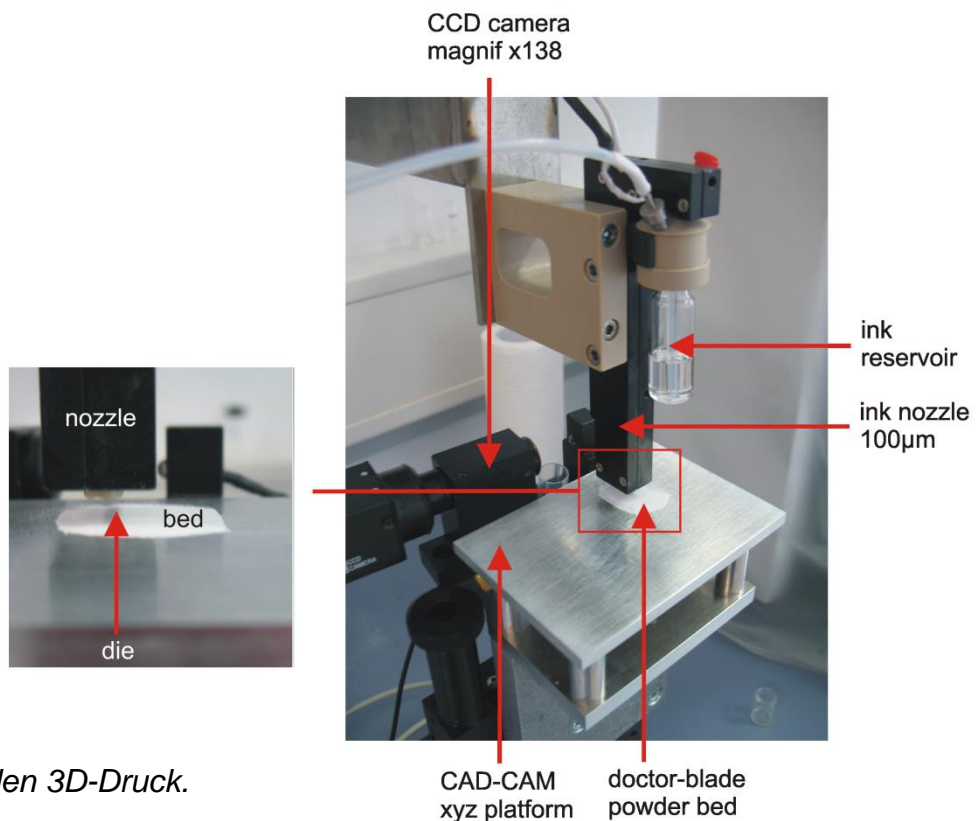


Abb. 3.3.
Einzeldüse für den 3D-Druck.

Mit dieser Druckdüse konnte Benzylmethacrylat (BzMA) als reaktive Tinte stabil und sauber dosiert werden. Die Polymerisation im Druckkörper wurde dann über ein 2-Komponenten-Initiatorsystem eingeleitet. Es bestand aus Dibenzoylperoxid (BPO, Abb. 3.4), das in den Pulvern vorlag, und aus einem Toluidin (Dimethyl-p-toluidin, DMT, Abb. 3.4), das als Beschleuniger in der Tinte gelöst wurde. Trafen die beiden Komponenten beim Druck aufeinander, härtete die Drucktinte bei Raumtemperatur aus. So verblieb sie im Körper und ließ wie gewünscht weniger Poren zurück.

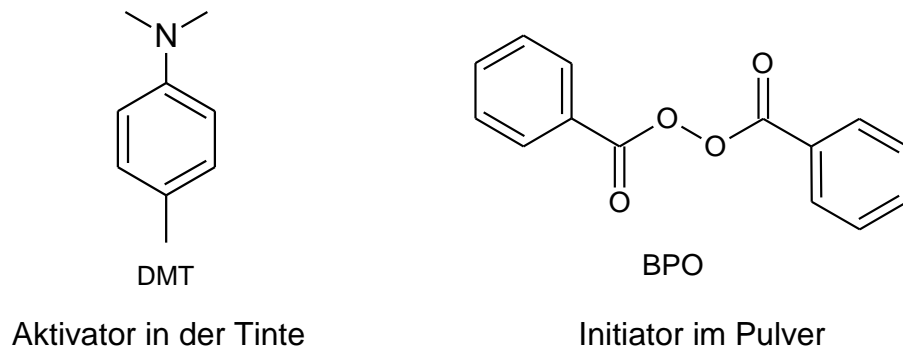


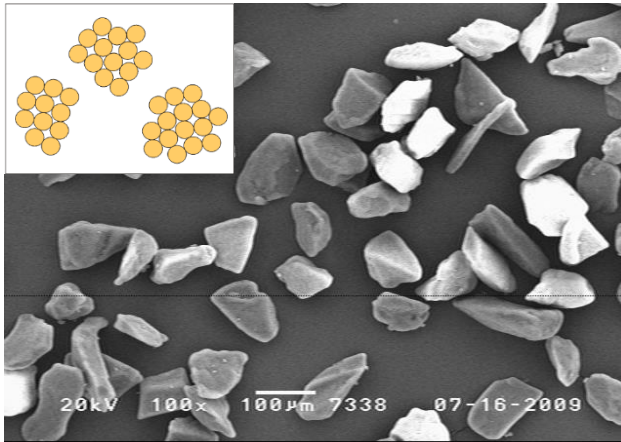
Abb. 3.4. Komponenten des 2K-Initiatorsystems

Das Polymerisationssystem genügte für erste Druckversuche, stellte aber keine optimale Lösung für den 3D-Druck dar. Entweder polymerisierte die Tinte zu schnell in weniger als 1 h, was zu inneren Spannungen und Verzug führte, oder sie war, bei entsprechend geringen Initiator Mengen, so langsam, dass sie schon bei kleinen Umsätzen einfrore.

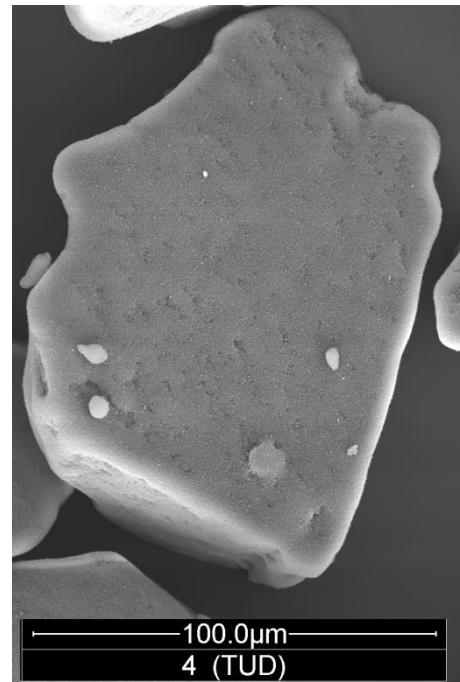
Um auch hohe Tintenmengen ortsfest zu halten, wurde ein neues Pulver entwickelt, dessen einzelne Körner wie in Abb. 3.5 aus Aggregaten von submikroskopisch kleinen PMMA-Mikroperlen bestanden. Letztere wurden mit einer Emulsionspolymerisation synthetisiert und anschließend gefällt, woraufhin der getrocknete Fällkuchen in einer Siebmaschine zu den gezeigten Aggregaten zerschlagen und fraktioniert wurden. Die Aggregatstruktur besaß einen entscheidenden Vorteil. Die Drucktinte wurde durch Kapillarkräfte regelrecht ins Innere der Körner gesaugt, was das Korn innerhalb von 1 min wie in Abb. 3.6 aufsprengte. Die weitaus kleineren Primärpartikel lösten sich ebenso nach nur wenigen Minuten vollständig auf.

Die Pulverkörner waren aber unförmig und kantig. So ließen sie sich nicht zu den dünnen Schichten ($D=150\ \mu\text{m}$), wie sie im 3D-Druck vorgesehen sind, auftragen, da sie miteinander verzahnten. Wurde das Aggregatpulver mit industriellen PMMA-

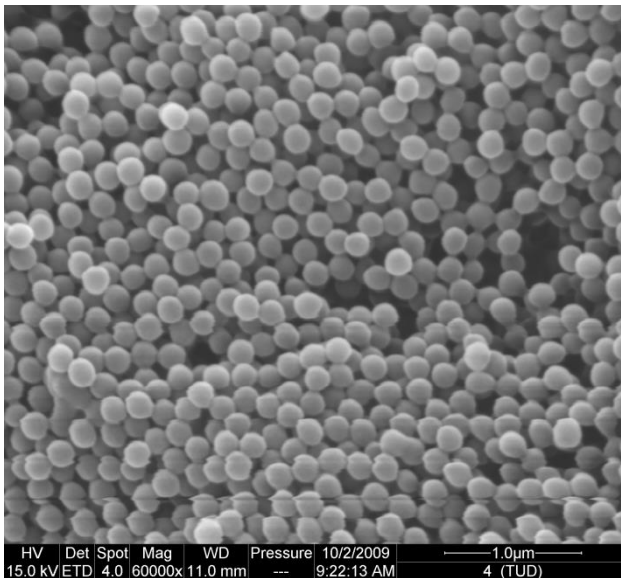
Suspensionsperlen gemischt konnten auch dünne Schichten aufgetragen und bedruckt werden. Die einzelnen Pulverkörner packten sich aber nur locker und konnten hohe Tintenmengen nicht zurückhalten.



a



c



b

Abb. 3.5. (a) REM-Aufnahme des Aggregatpulvers mit (b, c) Vergrößerungen eines Pulverkorns.

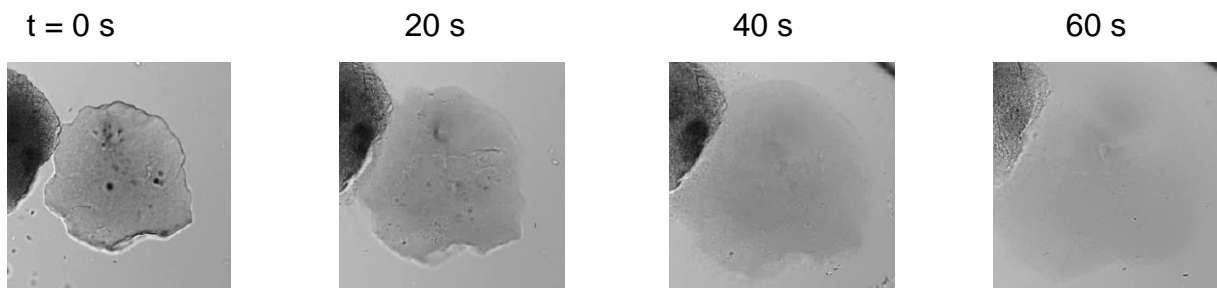


Abb. 3.6. Lösen eines Aggregatkorns unter einem Tintentropfen (LM).

Die Druckerzeugnisse wie der Quader in Abb. 3.7 waren stets durch ein starkes Verlaufen der Tinte geprägt. REM-Aufnahmen von Durchschnitten eines kompakt gedruckten Körpers zeigten aber, dass die Kombination aus einer polymerisierbaren Tinte und einem darin schnell löslichen Pulver zielführend ist. Das Polymer des Aggregatpulvers verband sich mit dem Tintenpolymer zu einer homogenen Matrix in der die Suspensionsperlen eingebettet waren. Die Porosität war gering.

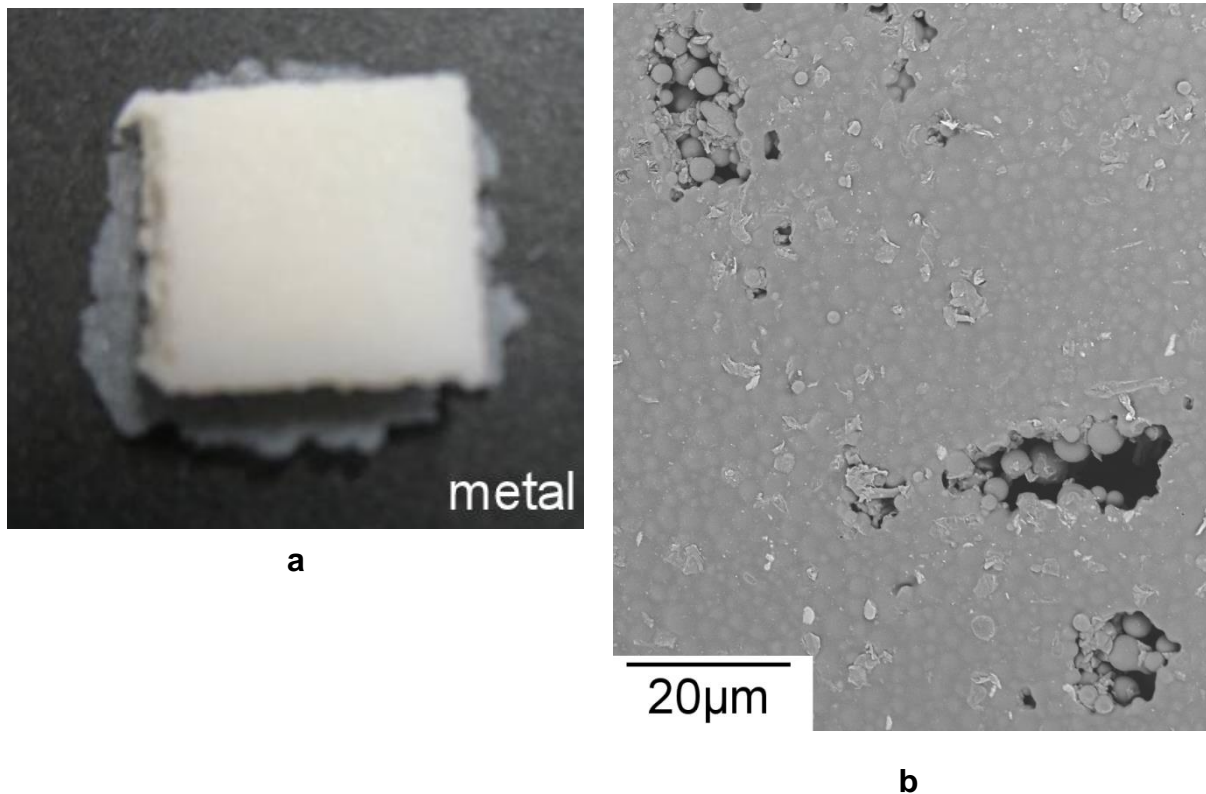


Abb. 3.7. (a) Stark verlaufener Druckquader mit unregelmäßigen Kanten, (b) geringe Porosität im Inneren (REM).

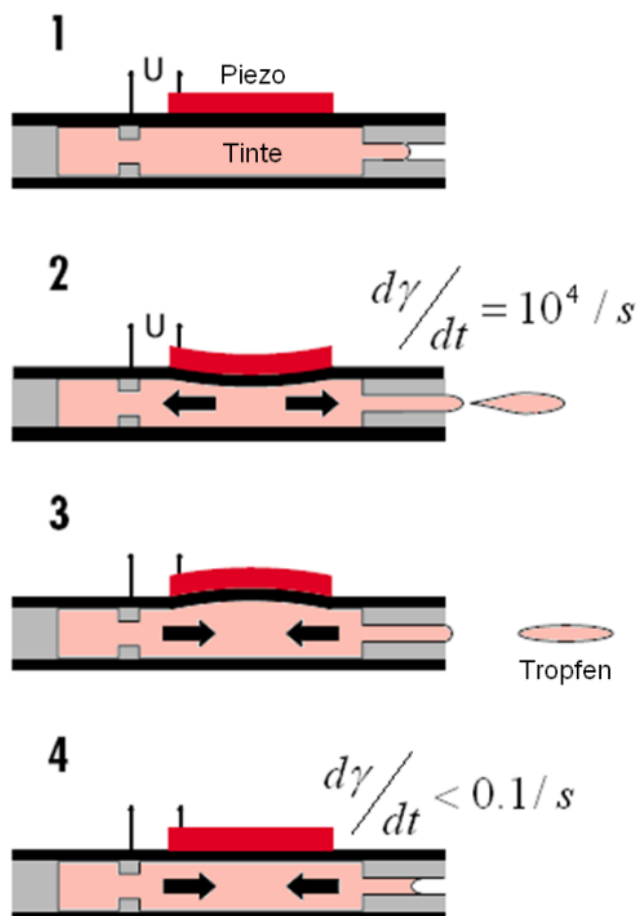
Die Komponenten des derzeitigen Projekts wurden speziell auf den Druck mit dem VX-Teststand optimiert. Ihre Eigenschaften werden zusammen mit den wichtigsten Anforderungen des kompakten Drucks im Folgenden beschrieben.

3.2 Monomertinte

Druckstrategie C führt nach der Polymerisation zu Körpern aus einem Blend des Pulver- und Tintenpolymers. Besteht das Pulver aus PMMA, so wird mit Methylmethacrylat (MMA) als Tinte zweifellos die beste Kompatibilität erreicht. Andere Monomere wurden ebenfalls getestet. Wichtigstes Ausschlusskriterium war ihre Verdüsbarkeit durch das Druckmodul.

Beim Druck wird die Tinte nach dem Prinzip „Drop on demand“ dosiert. Der Druckkopf fährt das Druckbild ab und dosiert dort einen Tintentropfen, wo es das Druckbild erfordert. Dies geschieht in jeder einzelnen Düse durch ein Piezoelement, dessen Arbeitsweise aus Abb. 3.8 hervorgeht. Zunächst kontrahiert das Piezoelement wegen der angelegten Spannung und die Tinte wird unter hoher Scherrate ausgestoßen. Danach wird ein Unterdruck erzeugt, der die Tinte wieder zurückzieht. Dabei löst sich ein Tropfen ab und die Düse wird aus dem Vorrat neu gefüllt.

Abb. 3.8.
Stadien des Verdüsens:
1 in Ruhe,
2 Tropfenausstoß durch Piezoimpuls
mit hoher Scherrate $d\gamma/dt$,
3 Rückzug der Tinte in der Düse
bei kleiner Scherrate,
4 Rückkehr zu 1.



Die Tropfenanzahl wird über die Frequenz der Spannung eingestellt. Der Tropfendurchmesser ist meist kleiner als die Düsenöffnung. Er wird von Düsenparametern wie der Spannungsamplitude und von Fluideigenschaften beeinflusst. Das verwendete Druckmodul (Abb. 2.3) erzeugt Tropfenvolumen von 65-80 pL. ^[64, 65]

Aus den Fluideigenschaften der Tinte lässt sich die dimensionslose Kennzahl Z ableiten^[66], die die Verdüsbarkeit charakterisiert:

$$Z = \frac{\sqrt{\gamma \times \rho \times a}}{\eta} \geq 1 \quad (3-1)$$

Für einen sauberen Tropfenausstoß darf die Viskosität η nicht zu groß sein, sonst wird der Piezoimpuls zu stark gedämpft und die Düse mit dem Radius a kann im Schritt 3 nicht schnell genug mit Tinte wiederbefüllt werden. Bei zu geringer Viskosität wird der Piezoimpuls gar nicht gedämpft und die Tropfen reißen mit zu hoher Energie ab und bilden Satellitentropfen. Die Oberflächenflächenspannung γ muss so hoch sein, dass die Tinte im Ruhezustand ohne Auslaufen in der Düse gehalten wird. ^[67, 68]

Optimal verdüsbar sind Tinten mit $1 < Z < 10$. ^[69, 70] Liegt der Siedepunkt T_s der Tinte aber unter 100°C , bilden sich unter den hohen Scherkräften Gasblasen in der Düse. Zudem verdunstet die Tinte dann schon vor der Polymerisation aus dem Pulverbett.

Neben MMA wurden auch andere Monomere getestet. Ihre physikalischen Parameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tab. 3.1. Physikalische Daten verschiedener Monomere bei Raumtemperatur.

	γ [mN/m]	T_s [$^\circ\text{C}$]	η [mPas]	ρ [g/cm ³]	Z
MMA	28	101	0.47	0.94	55
BzMA	39	231	2.4	1.04	13
HEMA	56	250	5	1.07	8
MeSt	34	170	0.76	0.91	37
St	31	145	0.7	0.91	38

Das zunächst bevorzugte MMA konnte wegen $Z = 55$ nicht verdüst werden. Seine Viskosität und Oberflächenspannung sind zu klein. Abb. 3.9 demonstriert, wie die Tinte unkontrolliert ausläuft und einen Riesentropfen um die Düsenöffnung bildet. Zudem verdunstet MMA zu schnell aus dem Pulverbett.

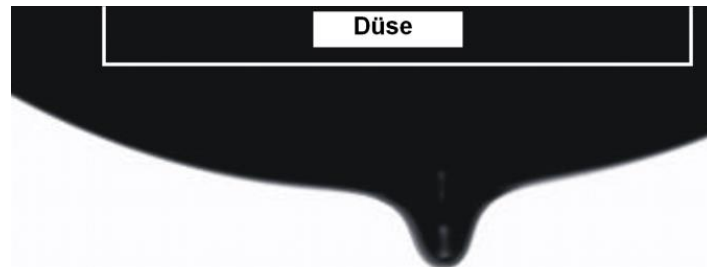


Abb. 3.9. Unkontrolliertes Auslaufen um die Düse.

Styrol (St) und Methylstyrol (MeSt) sind höher siedend und haften besser an der Düse. Ihre geringe Viskosität verbietet aber die Verwendung im 3D-Druck. Auch bei anderen Methacrylaten wie n-Butylmethacrylat (n-BMA, $\eta = 1.1$ mPas), Isobutylmethacrylat (i-BMA, $\eta = 0.9$ mPas), Cyclohexylmethacrylat (CyMA, $\eta = 1.9$ mPas) und Acrylnitril (ACN, $\eta = 0.3$ mPas) ist die Viskosität prohibitiv.^[71]

Höherviskose und hochsiedende Monomere sind Benzylmethacrylat (BzMA) und insbesondere Hydroxyethylmethacrylat (HEMA). Für HEMA liegt die Kennzahl $Z=8$ im optimalen Bereich $1 < Z < 10$. Beim Auslitern der Tintenmengen vor dem Druckprozess bewies sich die Verdüsbarkeit. Beide Monomere bildeten saubere Tropfen wie in Abb. 3.10 aus.



Abb. 3.10. Kontrollierter Ausstoß eines runden BzMA-Tropfens.

Unterschiede wurden bei den dosierten Tintenmengen deutlich. Die berechneten Tropfenmasse von BzMA lag bei $m_{Tr} = 61$ ng ± 12 %. Die Schwankung war viel zu

hoch für reproduzierbare Druckversuche. Mit einer Tropfenmasse von $57 \text{ ng} \pm 0.3 \%$ ließ sich das noch viskosere HEMA dagegen stabil verdüsen.

3.3 Pulver

Das Verhalten unterschiedlicher Pulver beim kompakten Druck ist in Abb. 3.11 detailliert dargestellt. Zunächst wird das Pulver zu einer möglichst homogenen und dicht gepackten Schicht aufgetragen. Wie beim porösen Druck muss es dafür das geeignete Fließverhalten aufweisen. Anschließend wird das Pulverbett mit viel Monomertinte bedruckt. Um für den kompakten Druck zu taugen, muss sich das Pulver rasch in der Tinte lösen, im Idealfall schon vollständig während der Druckdauer einer Schicht (1-2 min), was beim Polypor-Pulver nicht zutrif. Es kann auch vorkommen, dass sich das Pulver rasch anlöst, aber nicht ganz auflöst. Dann liegen im fertigen Formkörper Reste der ursprünglichen Pulverkörner eingebettet in der Polymermatrix vor. In beiden Fällen wird die Tinte durch das gelöste Pulverpolymer stark verdickt und verläuft nicht. Die Polymerpulver werden im Folgenden detaillierter vorgestellt.

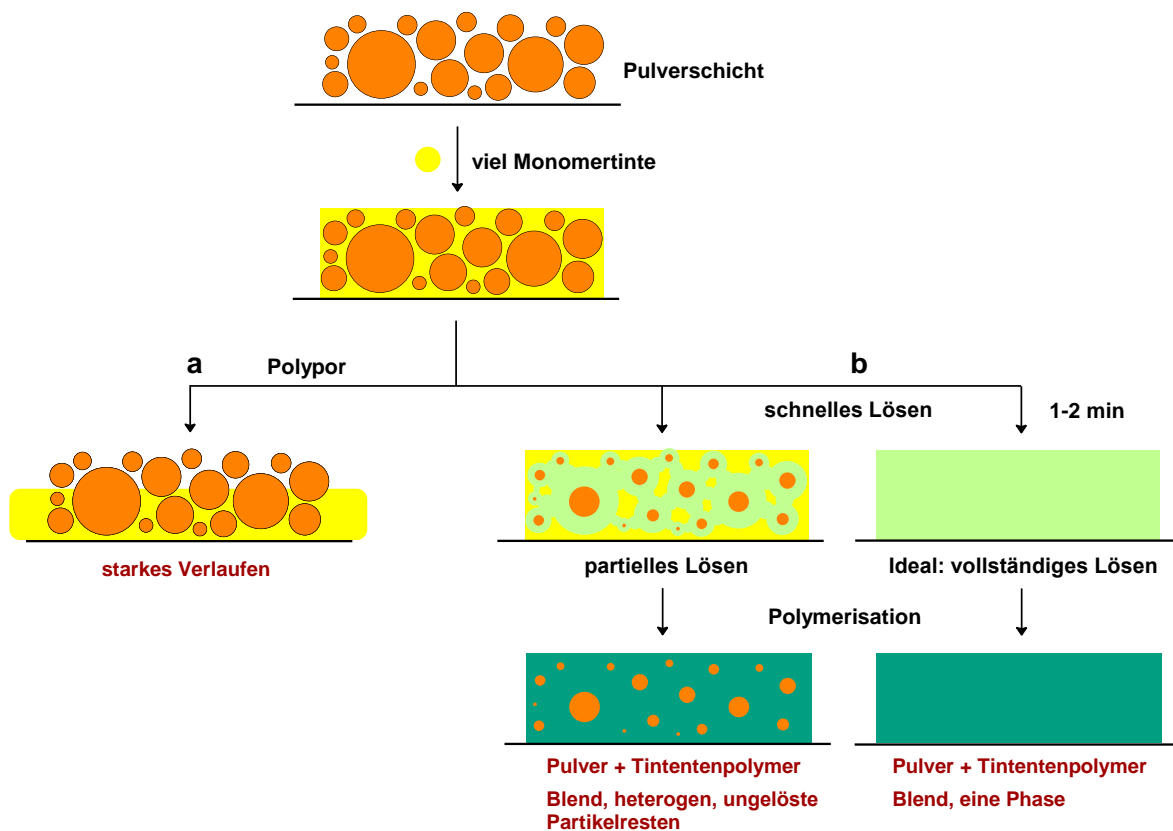


Abb. 3.11. Druck in eine Pulverschicht:
 (a) langsam lösendes Polypor-Pulver hält die Tinte nicht ortsfest,
 (b) schnelles Anlösen oder Auflösen des Pulvers und Polymerisation.

3.3.1 Fließverhalten und Pulverschichten

Pulver bestehen immer aus einzelnen Feststoffkörnern, die gar nicht oder nur schwach miteinander verbunden sind. In Wirbelfeldern fliegen sie wie Gase, auf Schrägen fließen sie wie Flüssigkeiten und in Ruhe liegen sie sich wie Festkörper. Daher wurde ihnen vor einigen Jahren ein eigener Aggregatzustand der *granularen Materie* ^[72-74] zugesprochen. Dieses Verhalten besitzen aber nicht alle Pulver, es ist an bestimmte Parameter gebunden:

- die Form der Körner,
- ihre Größe und deren Uneinheitlichkeit,
- ihre Oberfläche
- und die Korn-zu-Korn-Wechselwirkungen

Beim Aufbringen einer Pulverschicht auf die Bauplatzform kommt vor allem das Fließverhalten der Pulver zum Tragen. Der Prozess ist Abb. 3.12 skizziert. Eine Rake, also eine Walze mit einem definierten Schlitz überfährt das Pulverbett, das Pulver fließt durch den Schlitz und bleibt als ebene Schicht liegen. Bei optimaler Fließfähigkeit (Abb. 3.12a) gleiten die Pulverkörner gut voneinander ab.

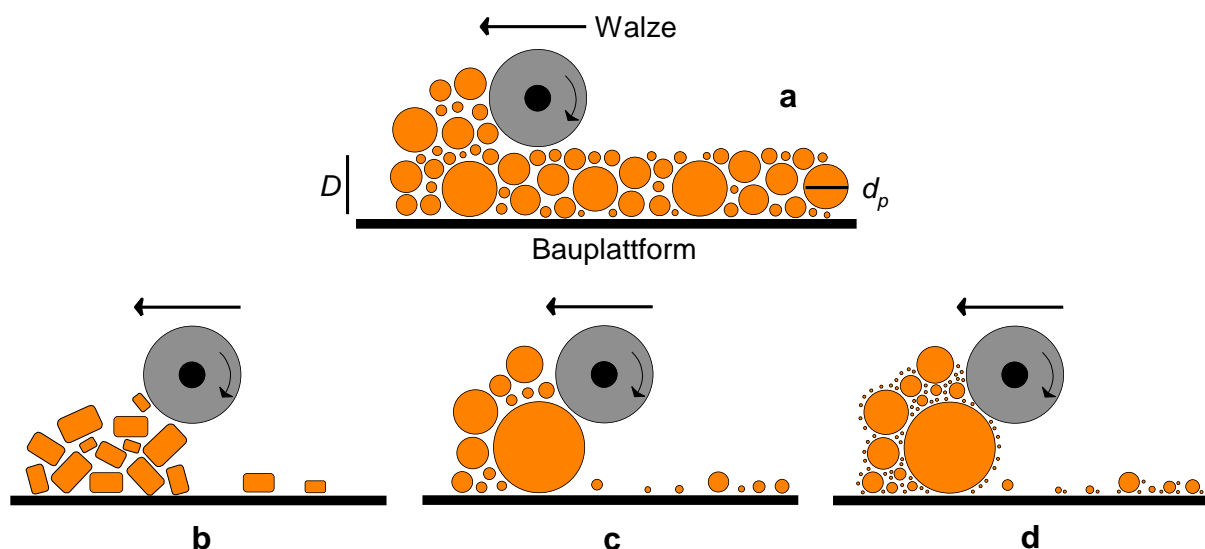


Abb. 3.12. Aufrakeln einer Pulverschicht: (a) optimales Fließen, eingeschränktes Fließen durch (b) unrunde, (c) zu große oder (d) zu kleine Pulverkörner.

Pulver können aus irregulären oder gerundeten Körnern bestehen. In Abb. 3.13 werden als Beispiele Schotter und Kies gezeigt. Geeignete Pulver müssen unbedingt gerundet sein. Irreguläre Körner verzahnen miteinander, weshalb die Walze einen Pulverberg vor sich herschiebt (Abb. 3.12b). Am besten für den 3D-Druck sind kugelrunde Perlen mit einer glatten Oberfläche.



Abb. 3.13. Körner von (a) Schotter und (b) Kies.

Stark polydisperse Pulver enthalten oft Körner, deren Durchmesser d_p größer ist als die Schichtdicke $D = 150 \mu\text{m}$. Diese Superkörner verklemmen sich beim Aufrakeln und ziehen eine Spurrille ins Pulverbett (Abb. 3.12c). Sie müssen durch einen Siebvorgang abgetrennt werden.^[75, 76] Zu kleine Pulverkörner ($d_p < 1\mu\text{m}$) verkleben dagegen das Pulver (Abb. 3.12d): Zum einen laden sie sich elektrostatisch auf und zum anderen bilden sich durch die Luftfeuchtigkeit Fluidbrücken zwischen den einzelnen Pulverkörnern aus, deren Anzahl durch die Kleinstpartikel stark erhöht wird. Deshalb trocknen solche Pulver schwer.^[77] Korndurchmesser zwischen 5-150 μm sind daher wünschenswert.

Das Fließverhalten der Pulver kann über Schüttwinkelmessungen^[78, 79] beurteilt werden. Ein definiertes Volumen des Pulvers wird in den geschlossenen Trichter der Apparatur in Abb. 3.14 gefüllt. Wird der Trichter geöffnet, fließt das Pulver auf die darunterliegende Plattform. Dort häuft sich ein Berg an, der umso steiler und höher ist, je schlechter das Pulver fließt.

Das Polypor-Pulver floss wie eine Flüssigkeit aus und spreitete stark auf der Plattform. Dies führte zu einer sehr kleinen Häufung (Abb. 3.15a).



a



b

Abb. 3.14. Schüttwinkelbestimmung: (a) Versuchsanordnung mit geschlossenem Trichter und Plattform, (b) Plattform mit Pulverberg.



Abb. 3.15. Schüttwinkel des (a) Polypor-Pulvers und von (b) Zucker, (c) Mehl und (d) Kaffee.

Zucker mit kantigen, aber recht einheitlichen Körnern zeigte sich weniger fließfähig. Der Schüttwinkel wurde kleiner (Abb. 3.15b). Mehl- und Kaffeepulver führten mit ihren feinen, zum Teil faserartigen Körnern zu den kleinsten Schüttwinkeln.

Die Anforderungen an das Fließverhalten werden durch das Polypor-Pulver somit erfüllt. Es lieferte fast immer homogene Pulverschichten. Spurrillen von Superkörnern wie in Abb. 3.16b wurden nur selten beobachtet. Alle neuen Pulver für den kompakten 3D-Druck mussten sich daran messen lassen.

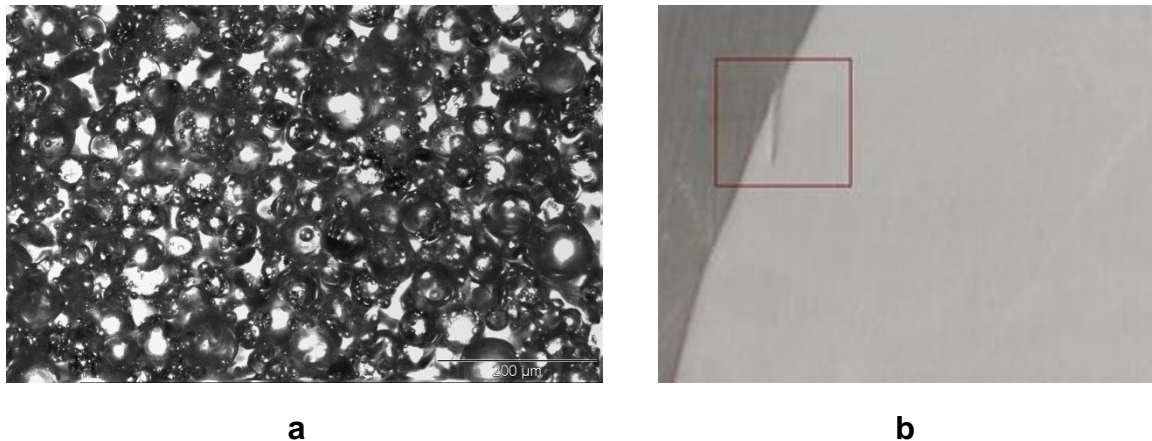


Abb. 3.16. (a) Pulverschicht des Polypor-Pulvers im LM und (b) Spurrille.

3.3.2 Schüttdichte

Die Schüttdichte ρ_p des Pulvers ist gerade für den kompakten Druck ausschlaggebend. Je dichter die Körner packen, umso geringer ist die Porosität φ_p im Pulverbett. Dann wird weniger Tinte benötigt, um einen bestimmten Füllgrad F zu erreichen, was die Gefahr des Verlaufs verringert. Pulver mit guter Fließfähigkeit erzielen meist die besseren Schüttdichten. Entscheidend ist auch die Korngrößenverteilung.

Zum Messen von Schüttdichten wurde mit der Apparatur aus Abb. 3.17 ein Normbecher plan mit dem Pulver gefüllt und gewogen. Aus den Gleichungen 2-2 und 2-3 wurden die Schüttdichte und die Porosität im Pulverbett berechnet. Bei der Messung des Polypor-Pulvers konnte die Herstellerangabe von $\rho_p = 670 \text{ kg/m}^3$ und somit $\varphi_p = 44 \text{ vol\%}$ bestätigt werden.

Das Pulver im Becher wurde nicht kompaktiert, was zur Bestimmung der sogenannten Klopfichte geführt hätte. Kommerzielle Drucker mit Vibrationseinheiten

können das Pulverbett bis zur Klopfdichte verdichten, für den VX-Teststand hingegen ist die Schüttdichte ausschlaggebend.



$$\rho_P = \frac{m_P}{V_{Schütt}} = \rho_{PMMA} \frac{V_P}{V_{Schütt}} ; \quad (2-2)$$

$$\varphi_P = \frac{V_{Luft}}{V} = 1 - \frac{\rho_P}{\rho_{PMMA}} \quad (2-3)$$

Abb. 3.17. Schüttdichtenbestimmung: Plan gefüllter Normbecher.

Die maximale Raumerfüllung einer kubisch dichtesten Packung aus monodispersen Kugeln liegt bei 74 %. Die Raumerfüllung einer Pulverschüttung aus polydispers verteilten Pulverkörnern liegt immer unter diesem Wert. Man kann sich dem Maximalwert aber annähern oder ihn sogar übertreffen, indem man kleine Körner zumischt, die die Zwickel ausfüllen.^[80] Solche bi- oder trimodalen Verteilungen sind schematisch in Abb. 3.18 dargestellt.

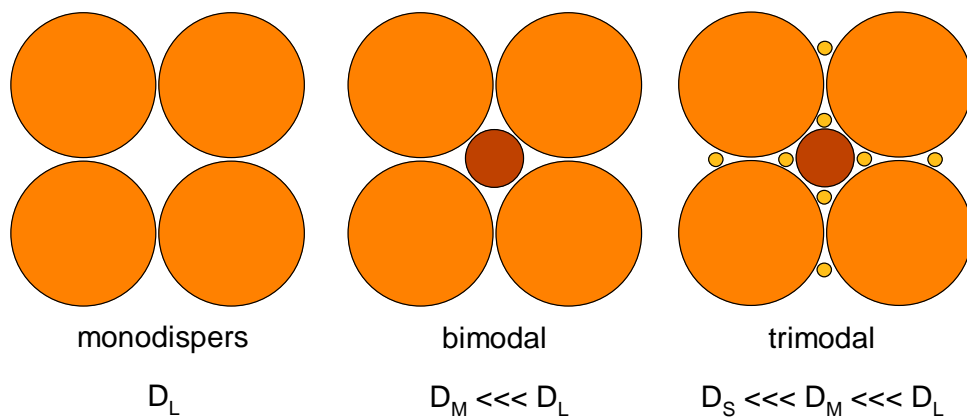


Abb.3.18. Aufbau einer Pulverlage aus gleich großen Kugeln und aus bimodal und trimodal verteilten Korngrößen.

Die Korngrößenverteilung des Polypor-Pulvers wurde mit LM-Aufnahmen gemessen (Abb. 3.19). Wie bei anderen Pulvern aus der Suspensionspolymerisation ist die Verteilung monomodal, aber sehr breit. Die Raumerfüllung liegt bei 56 %. Werden aus dem Pulver scharfe Siebfractionen abgetrennt und gezielt wieder vermischt,

kann die Schüttdichte optimiert werden. Dieser Siebprozess führt jedoch zu hohem Pulverausschuss und sollte deshalb möglichst vermieden werden.

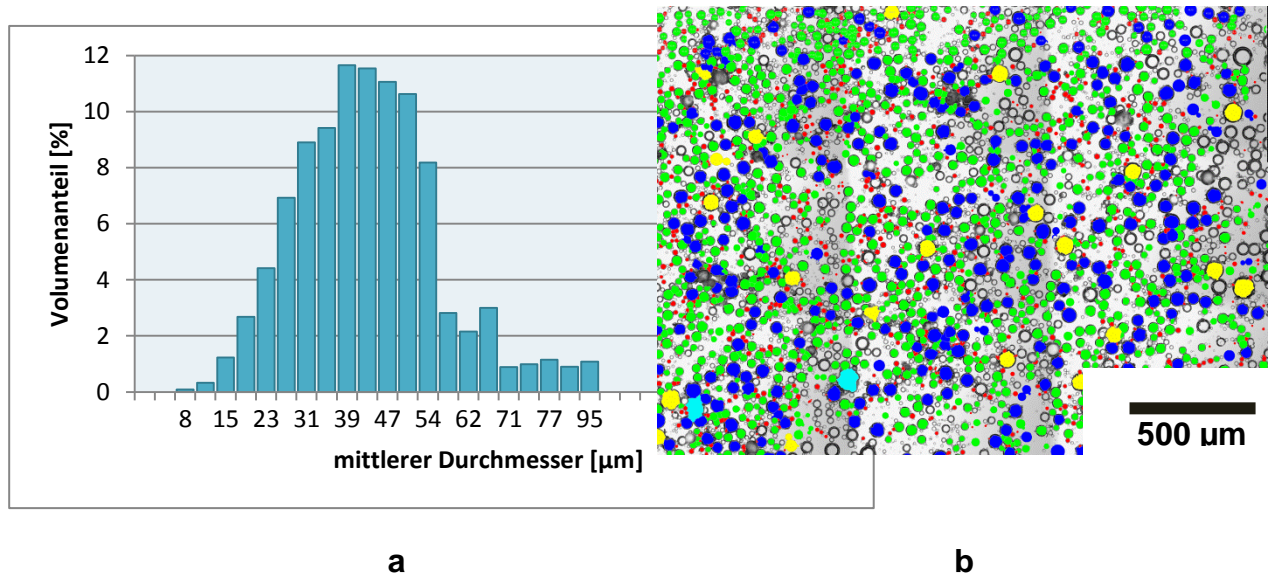


Abb. 3.19. (a) Partikelgrößenverteilung des Polypor-Pulvers, (b) LM-Aufnahme mit größenabhängig eingefärbten Perlen.

Der optimale Korngrößenbereich von 5-150 μm wird beim Polypor-Pulver nicht vollkommen ausgeschöpft. Polydisperse Pulver zeigen bei breiterer Größenverteilung allgemein eine höhere Schüttdichte.^[81] Kleine Körner der Größe 50 μm passen beispielsweise nicht in die Zwickel von 90 μm großen Körnern, können aber die Zwickel zwischen 130 μm großen Körnern füllen. Somit ist ein höherer Anteil an Körnern > 100 μm und auch ein höherer Anteil an Kleinstpartikel < 20 μm wünschenswert und muss durch geeignete Synthesebedingungen eingestellt werden. Die Schüttdichte der Pulver kann zum Teil durch Fließmittel (Aerosile, Evonik) verbessert werden. Diese legen sich um die Pulverkörner und verringern den Reibungswiderstand zwischen ihnen.^[82]

3.3.3 Löseverhalten

Das Löseverhalten der Pulverkörner ist ausschlaggebend um hohe Tintenmengen ortsfest zu halten. Verschiedene Pulver unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Lösezeit und im Mechanismus des Auflöses.^[83]

Die Zeiten bis zum vollständigen Auflösen des Polypor-Pulver wurden unter Rühren im Lösemittelgemisch Hexanol/Hexylacetat, in MMA und in der bevorzugten

Drucktinte HEMA gemessen. Wie Abb. 3. 20 zeigt, löste sich das Pulver in MMA erst nach 1 h, für den kompakten Druck also viel zu langsam.

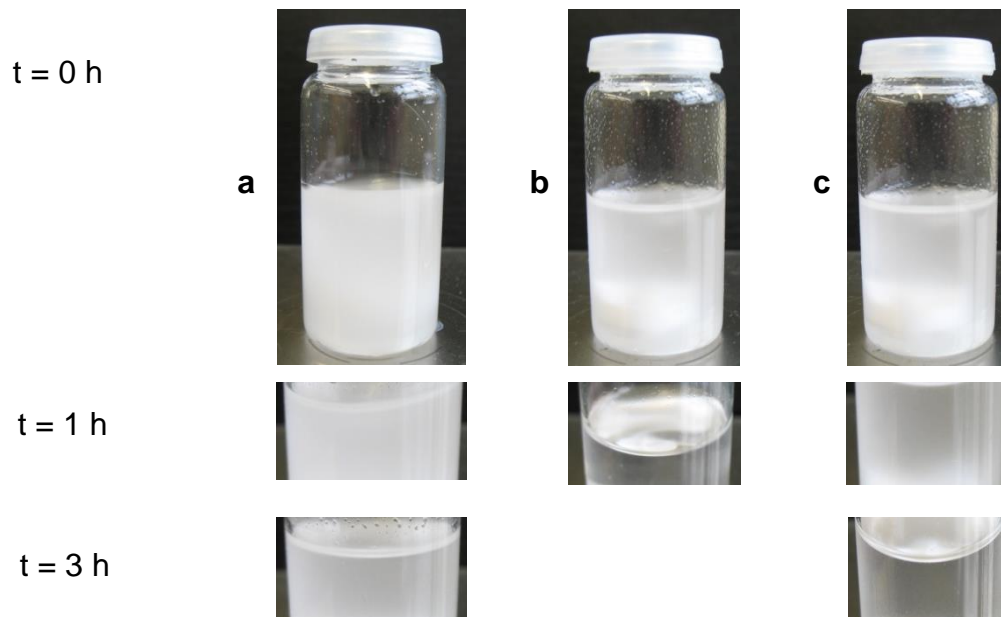


Abb. 3.20. Lösen des Polypor-Pulvers in (a) der Lösemitteltinte, (b) MMA und (c) HEMA.

In HEMA war die Lösezeit mit 3 h noch höher als in MMA, im Lösemittelgemisch Hexanol/Hexylacetat war die Lösezeit sogar nach 6 h noch nicht erreicht. Größere Moleküle und eine höhere Viskosität sind beim Lösen also von Nachteil.^[84, 85]

Das Auflösen einer Polypor-Perle ohne Rühren wurde im Lichtmikroskop (Olympus BX50F) unter einem HEMA-Tropfen verfolgt (Abb. 3.21). Die Perle löste sich zeitlinear (Abb. 3.22). und es war stets eine scharfe Grenzfläche sichtbar. Die Aufnahmen beweisen auch, dass sich die Pulverkörner in den ersten 10 min gar nicht veränderten. Das Pulver nahm die Tinte nicht an.

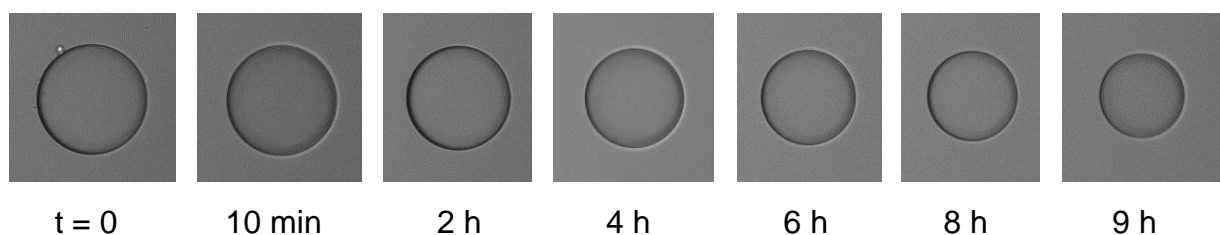


Abb. 3.21. Auflösen einer Polypor-Suspensionsperle unter einem Tropfen HEMA im LM.

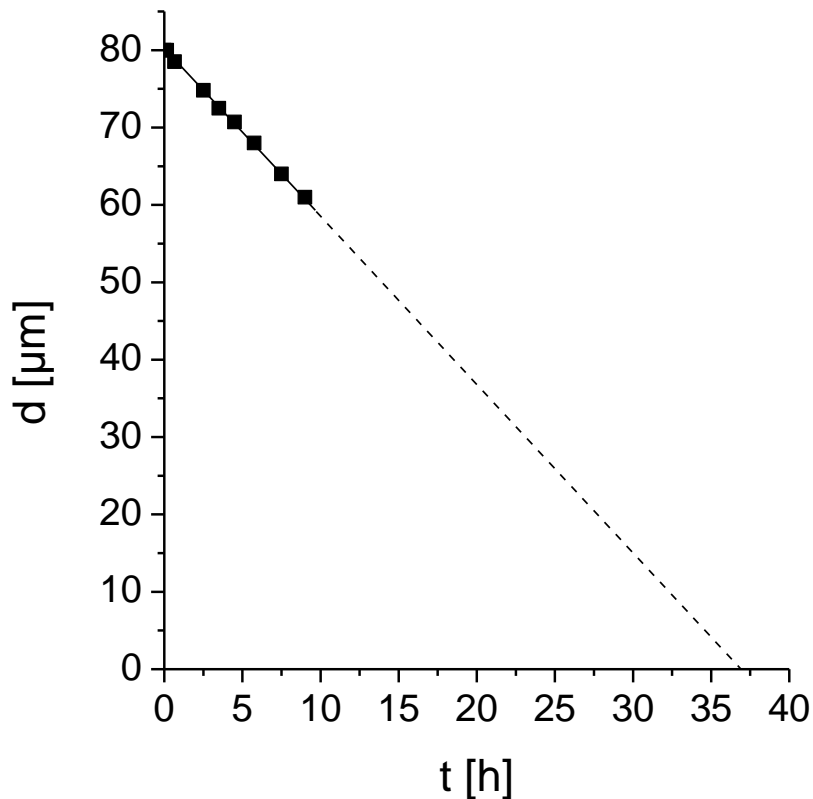


Abb. 3.22. Zeitlicher Verlauf des Auflösevorgangs einer Polypor-Suspensionsperle in HEMA.

3.3.4 Schnell lösliche Pulvertypen

Wenige Beispiele von schnell löslichen Pulvertypen für den 3D-Druck sind bereits bekannt. So existieren Drucksysteme mit Pulvern aus Zink-Ionomeren^[86], die dann aber mit wässrigen Tinten aushärten, oder Polyvinylbutyral^[87], das mit einem spröden Epoxidharz ausgehärtet wird. Es handelt sich stets um teure Spezialpolymere. Pulver auf der Basis von Acrylat- oder Methacrylatpolymeren sind zweifellos besser für die Kleinserienproduktion geeignet.

Zwei generelle Faktoren verursachen das schlechte Löseverhalten des Polypor-Pulvers. Zum einen ist es monolithisch aufgebaut, so muss die Tinte das Polymer mühsam Schicht für Schicht „abschälen“, zum anderen besteht das Pulver aus festem PMMA mit einer hohen Glas temperatur von 120°C. An diesen Punkten setzen die neuartigen Pulvertypen dieser Arbeit an: Die Aggregatkörner (AG, Abb. 3.23a) sind nicht monolithisch aufgebaut, sondern substrukturiert. Die Mikroblend-Perlen (MB, Abb. 3.23b) besitzen Domänen einer Weichphase mit niedriger Glas temperatur.

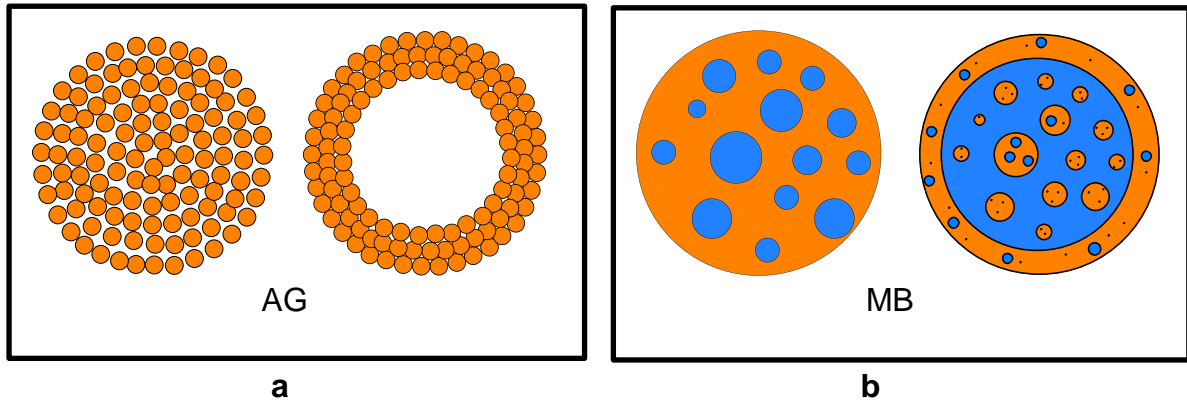


Abb. 3.23. Aufbau neuartiger Pulverkörner: (a) Aggregatkörner, (b) Mikroblend-Perlen.

3.3.4.1 Aggregatkörner (AG)

Das Schema in Abb. 3.24 erklärt das Verhalten unterschiedlicher Kornarchitekturen beim Kontakt mit einer Drucktinte.

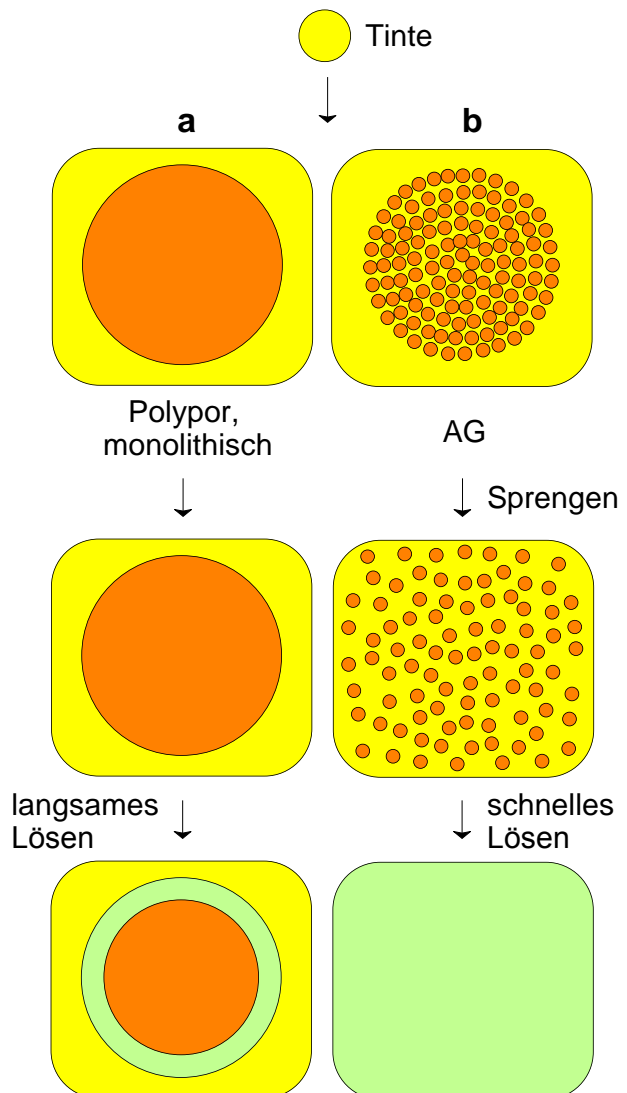


Abb. 3. 24.
Pulverkörner im Kontakt mit Tinte:
(a) langsames Lösen monolithischer Suspensionsperlen,
(b) Sprengen und schnelles Lösen von Aggregatkörnern.

Die monolithische Polypor-Perle wird durch die Tinte erst nur außen benetzt und löst sich dann Schicht für Schicht auf. Das Aggregatkorn AG ist aber aus vielen einzelnen, sehr kleinen PMMA-Partikeln aufgebaut. Im Kontakt mit der Tinte diffundiert diese deshalb schnell ins Innere des Aggregatkorns und sprengt es auf. Die kleinen PMMA-Partikel lösen sich danach nach dem gleichen Mechanismus wie die Suspensionsperle, aufgrund der geringen Größe aber deutlich schneller.

Der prinzipielle Aufbau und der erhoffte Lösemechanismus des AG-Pulvers gleichen den Aggregatkörnern aus Abb. 3.5, die vor Projektbeginn bereits bekannt waren. Die entscheidende Weiterentwicklung besteht in der runden Morphologie der einzelnen Pulverkörner. Diese soll eine hohe Fließfähigkeit und eine ebenso hohe Schüttdichte des Pulvers gewährleisten. Die Präparation solcher Superkörner gelang zunächst nicht. Deshalb wurden neue Präparationsstrategien entwickelt.

Ihr Prinzip bestand darin, den Partikeln ein kugelförmiges Templat vorzugeben. In Abb. 3.25 sind Domänen einer Ölphase dargestellt, in Wasser dispergiert: Die Öldomänen enthalte kleine Primärpartikel aus der Dispersions- oder der Emulsionspolymerisation. Die kugelförmigen Öldomänen können kompaktiert werden, wobei die Primärpartikel aggregieren. Dieses Prinzip wird in Kap. 5 beschrieben.

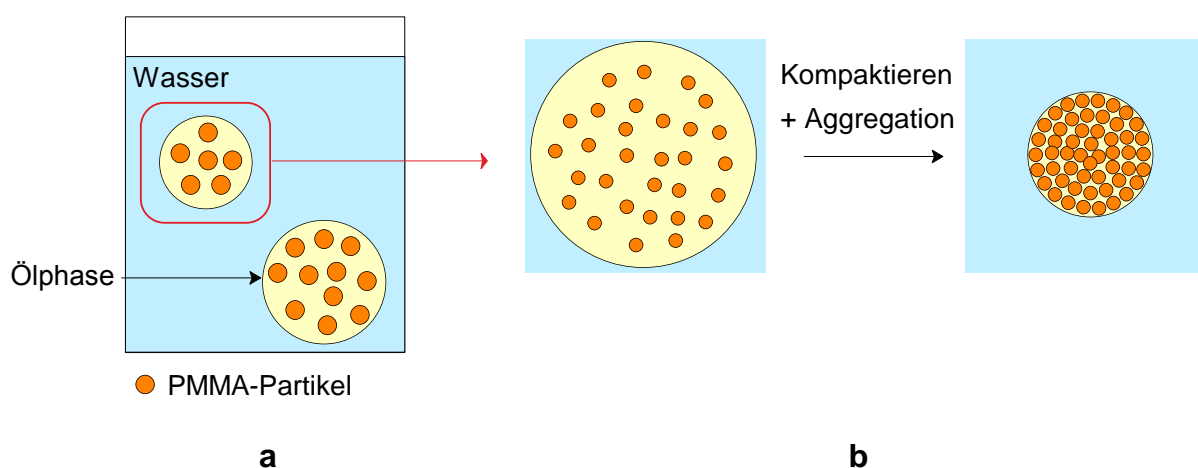


Abb. 3.25. Strategie zur Präparation runder Aggregate: (a) Primärpartikel in einer Ölphase, (b) Kompaktieren eines Öltropfens und Aggregation der Primärpartikel.

3.3.4.2 Elastomermodifizierte Mikrobblend-Perlen (MB)

Abb. 3.26 zeigt den Einfluss der Glasstemperatur T_g eines Polymers auf die Lösezeit in MMA. Die Suspensionsperlen mit niedriger Glasstemperatur aus Polybenzylmethacrylat (PBzMA, $T_g = 54^\circ\text{C}$) und Polybutylmethacrylat (PBMA, $T_g = 30^\circ\text{C}$) lösten sich im Vergleich zu PMMA-Perlen viel schneller, in 1 min, auf. Die Lösezeiten in Abb. 3.26 sind logarithmisch aufgetragen.

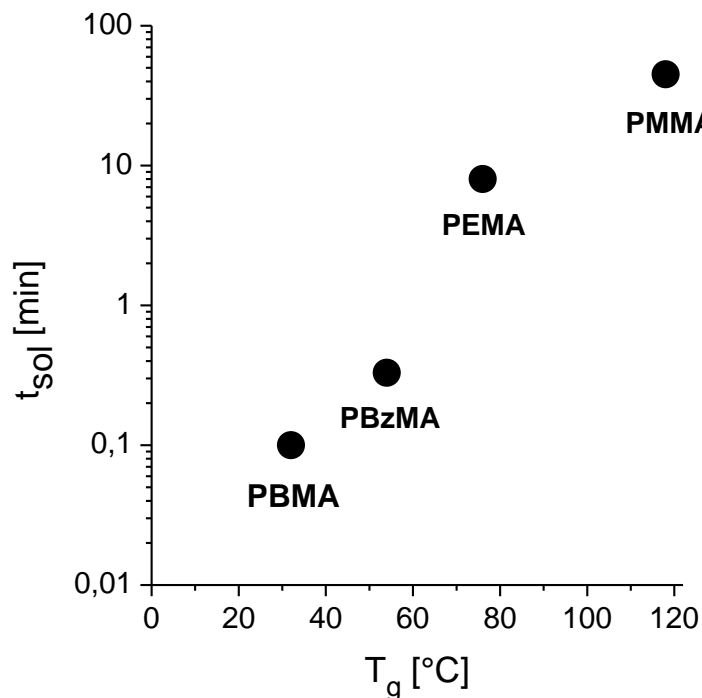


Abb. 3.26. Abhängigkeit der Lösezeiten t_{sol} verschiedener Polymethacrylate von der Glasstemperatur T_g .

Trotz dieses idealen Löseverhaltens taugen PBzMA- und PBMA-Pulver nicht für den 3D-Druck. Wegen der geringen Glasstemperatur verkleben die Körner bei der Lagerung allmählich und büßen ihre Fließfähigkeit ein. Besser geeignet sind die Pulverkörner aus Abb. 3.27. Sie sind nicht homogen aufgebaut, sondern bestehen aus einem Mikrophasenblend des festen PMMA, das für die Fließfähigkeit des Pulvers sorgt, und einer Weichphase mit niedriger Glasstemperatur, die das Auflösen beschleunigt.

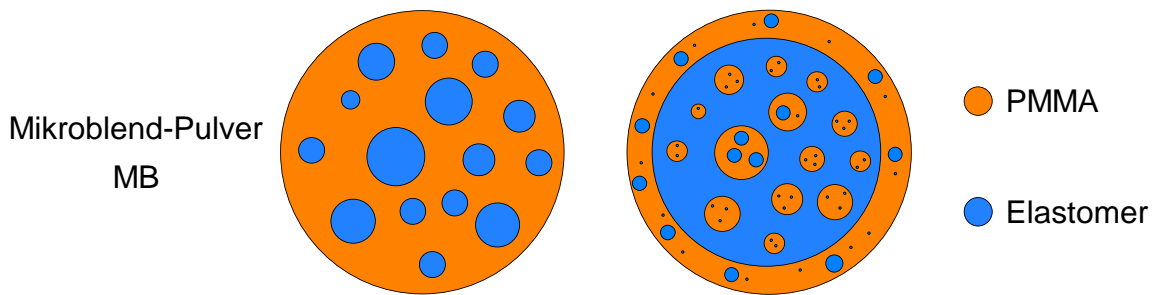


Abb. 3.27. Aufbau der Mikroblend-Pulver, PMMA (orange) und Elastomerphase (blau).

Die erfolgreiche Synthese dieser Körner mit Suspensionspolymerisation wird in Kap. 6-9 beschrieben. Zwei unterschiedliche Strategien wurden verfolgt (Abb. 3.28). Die Strategie MB1 sah vor, als Weichphase das Monomer Butylacrylat (BA) in bereits fertige PMMA Suspensionsperlen einzuquellen und das BA anschließend zu polymerisieren. Bei der Strategie MB2 wurde die Weichphase in-situ erzeugt, indem die Polymerisation des MMA bei einem bestimmten Umsatz gestoppt wurde, wonach der Restgehalt an MMA mit BA vermischt und danach zu einem Copolymer niedriger T_g auspolymerisiert wurde. Abhängig vom Umsatz am Stopp-Punkt bilden sich dabei unterschiedliche Phasenmorphologien aus.

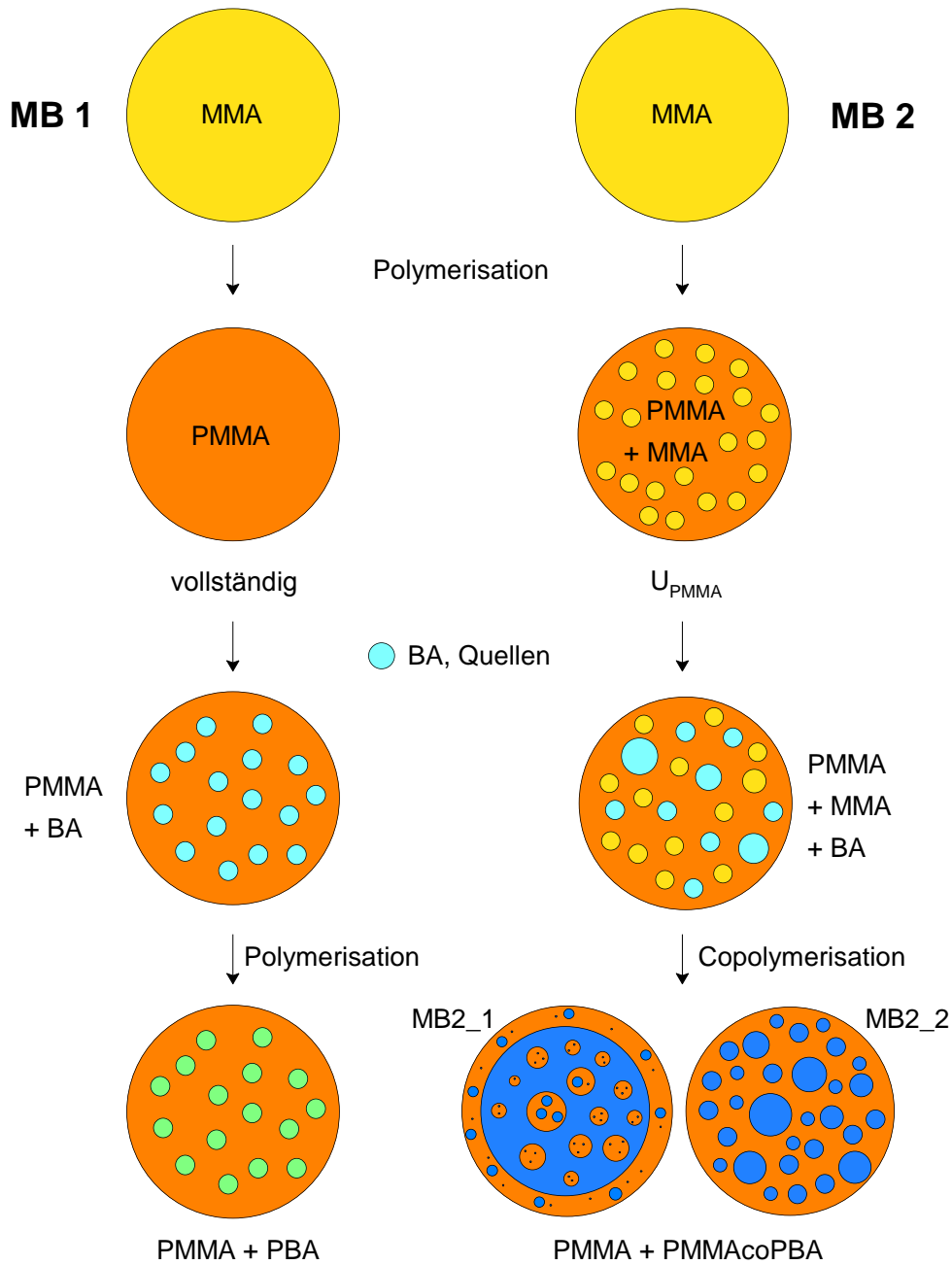


Abb. 3.28. Strategien zur Elastomermodifikation von Suspensionsperlen: Einquellen und Polymerisieren von BA in fertige Perlen (MB1) und Copolymerisation von MMA mit BA (MB2).

4 Polymerisation der Monomertinte

In diesem Kapitel wird die radikalische Polymerisation des Monomers HEMA beschrieben, das sich als optimale Tinte herausgestellt hatte. Der Polymerisationsprozess musste folgende Bedingungen erfüllen:

- Er durfte erst beim Druck initiiert werden, wenn die Tinte auf das Pulverbett trifft.
- Er soll möglichst bei Raumtemperatur ablaufen, auf jeden Fall aber $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, um Abdunsten der Tinte zu minimieren.
- Er muss langsam laufen, im Wesentlichen erst nach dem Druck, damit der Druckkörper dabei allmählich ohne Verzug schrumpft.

Am einfachsten wäre eine thermisch induzierte Polymerisation mit einem Radikalstarter gewesen. Diesen hätte man in der Tinte lösen können und dann die Polymerisation nach dem Druck im Trockenschrank bei erhöhter Temperatur in Gang setzen können. Bekannte Initiatoren werden in Abb. 4.1 gezeigt. Sie sind bei Polymerisationstemperaturen $< 100^{\circ}\text{C}$ bereits aktiv. Leider sind sie das aber auch schon bei Raumtemperatur, was sich über lange Zeit bemerkbar macht: Tinten mit ihnen sind nicht lagerstabil.

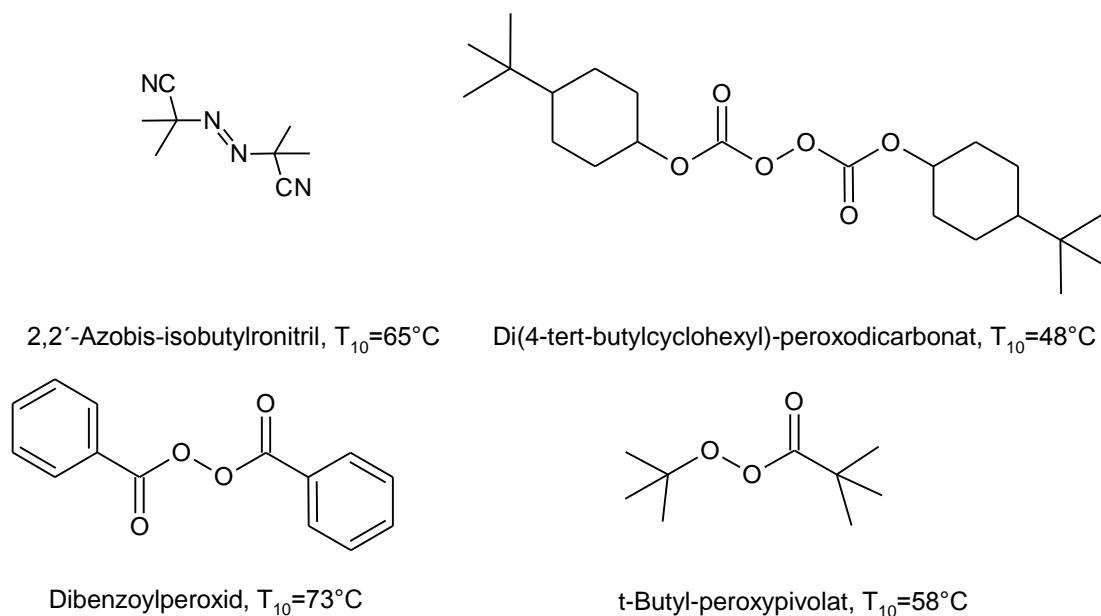


Abb. 4.1. Strukturen bekannter Radikalstarter mit den jeweiligen Temperaturen bei Halbwertszeiten von 10 h.

Denkbar ist auch eine UV-Polymerisation^[88, 89]. Fotosensitive Initiatoren wie Darocur 1137 (Ciba, Abb. 4.2) verlangen allerdings direkte Bestrahlung. Die Tinte müsste somit schon beim Druck in jeder Einzelschicht bestrahlt werden. Bei hoher Intensität läuft die Polymerisation dann schnell genug, resultiert aber eben deshalb in Verzug, kurzen Polymerketten und somit einem spröden Produkt.^[62]

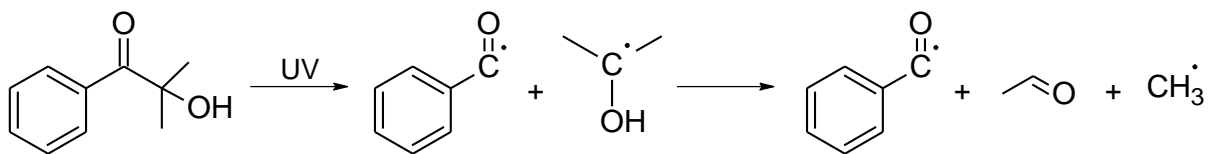


Abb. 4.2. Fotoinduzierte Radikalbildung von Darocur 1137.^[90]

Viel besser für die Initiation geeignet sind Zweikomponentensysteme (2K). Die beiden Komponenten können getrennt dem Pulver und der Tinte zugegeben und leiten erst dann die Polymerisation ein, wenn sie beim Druck zusammentreffen. Solche Systeme sind in der Dentalchemie bekannt, wo sie zur Kalthärtung von Prothesenkunststoffen verwendet werden.^[91, 92]

Ein 2K-Initiatorsystem aus BPO und einem Toluidin wurde im vorangegangenen Projekt für die Polymerisation der Monomertinte in kleinen Druckkörpern angewandt. Die Körper härteten wie gewünscht aus, die Polymerisation war aber so schnell, dass sich innere Spannungen aufbauten, die ihrerseits zu Verzug führten. Eine Optimierung des 2K-Systems gelang nicht. Wurden die Initiator-Konzentrationen stark verringert, lief die Polymerisation erwartungsgemäß langsamer ab, fror dann aber bei geringen Umsätzen ein.

In diesem Projekt wurde ein neues 2K-Initiatrosystem bestehend aus einer Barbitursäure und Kupfer-Ionen auf die Bedingungen des 3D-Drucks angepasst, das dann sämtliche Anforderungen an die Polymerisation erfüllte.

4.1 Kinetik der isothermen radikalischen Polymerisation

Polymerisation

Bei der in Abb. 4.3 dargestellten freien radikalischen Polymerisation greifen die Radikale $I\cdot$ des Initiators I_2 Monomere M in einem langsamen Initiierungsschritt an (k_i). Darauf folgen die weitaus schnelleren Propagationsschritte (k_p) zu langen Polymerketten und anschließend die Termination (k_t) dieser Ketten durch Disproportionierung oder Rekombination der Makroradikale $P\cdot$.^[93-95]

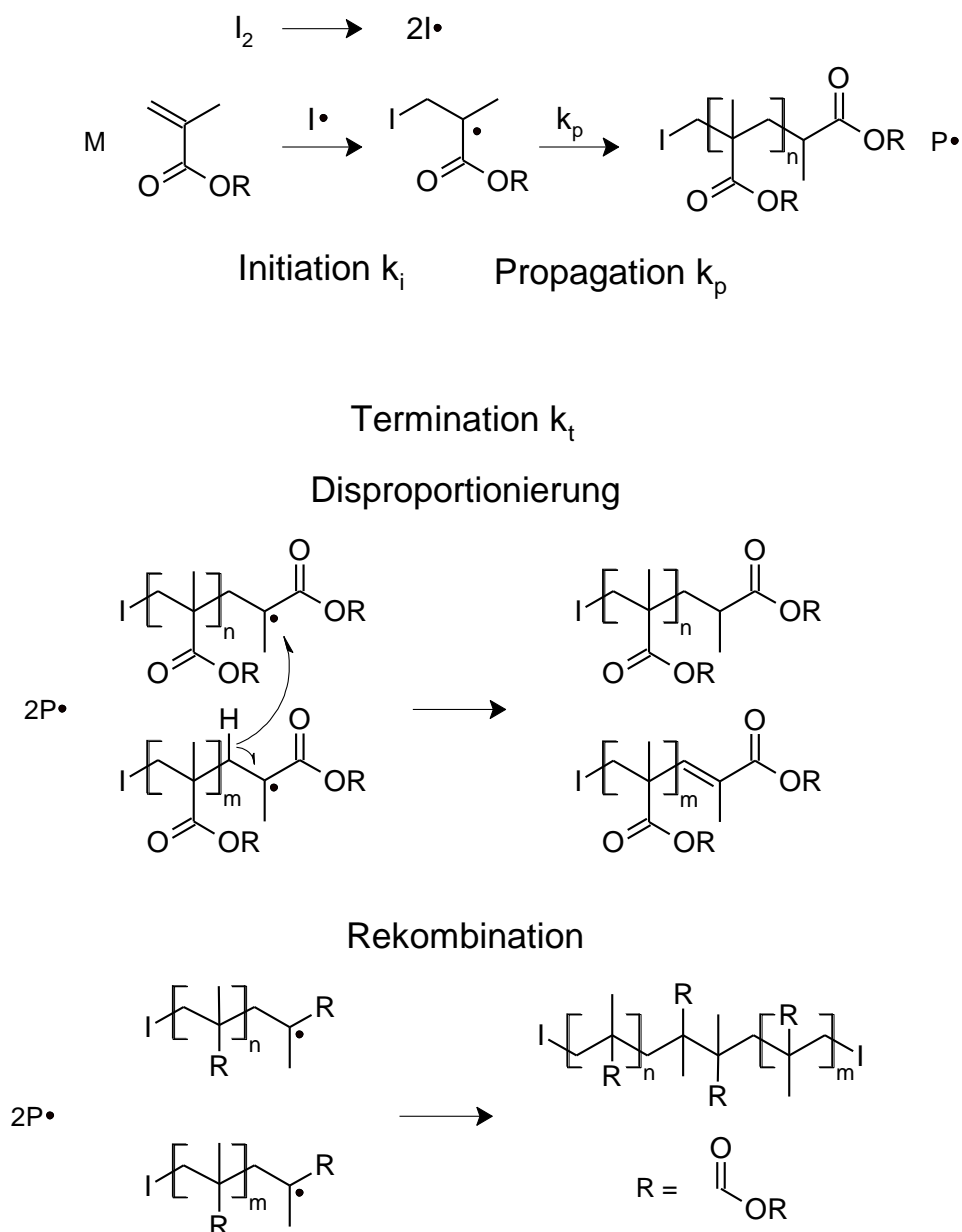


Abb. 4.3. Teilschritte der radikalischen Polymerisation mit Initiierung, Propagation und Abbruch.

Die Konstanten k_i , k_p und k_t charakterisieren die Raten R_i , R_p und R_t dieser Schritte:

$$R_i = k_i[I] \quad R_p = k_p[P\cdot][M] \quad R_t = k_t[P\cdot]^2 \quad (4-1)$$

Die Konzentration der Polymerradikale ändert sich aufgrund der Initiation und der Termination:

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = R_i - R_t \quad (4-2)$$

In isothermen Systemen stellt sich ein stationärer Zustand ein, in dem die Initiations- der Terminationsrate gleicht:

$$R_i = R_t \quad (4-3)$$

Die Radikalkonzentration stellt sich auf ein konstantes Niveau ein,

$$[P\cdot] = \sqrt{\frac{R_i}{k_t}} \quad (4-4)$$

die Gleichung für die Propagationsrate lautet dann:

$$R_p = k_p \sqrt{\frac{R_i}{k_t}} [M] \quad (4-5)$$

Die Polymerisationsrate, definiert als Abnahme der Monomerkonzentration, entspricht der Propagationsrate R_p der Radikalkettenreaktion:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} \quad (4-6)$$

Sie fällt mit sinkender Monomerkonzentration $[M]$ allmählich ab. In dieser Arbeit wurde sie über die Konzentration des Initiators und somit über die Initiationsrate R_i gesteuert.

Der Umsatz p der Polymerisation entspricht dem Integral von R_p :

$$p = \int_0^t R_p dt \quad (4-7)$$

Der Polymerisationsgrad P_n ergibt sich aus dem Verhältnis von R_p zur Terminationsrate R_t :

$$P_n = \frac{R_p}{R_t} \quad (4-8)$$

4.2 Komponenten des Barbitursäure/Kupfer(II)-Initiatorsystems

Barbitursäurederivate wie die 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure (BPBS) und die 5-n-Butyl-barbitursäure (5nBS) eignen sich wegen ihrer CH-Acidität als Radikalstarter für kalthärtende Prozesse.^[96-99] Im Monomer gelöster Sauerstoff wird Kupfer(II)-katalysiert aufgenommen, wobei sich ein Hydroperoxid bildet (Abb. 4.4). Die Folgeschritte sind bisher nicht vollständig aufgeklärt. Vorgeschlagen wird ein beschleunigter Zerfall durch zugesetzte Chlorid- oder Kupferionen.^[100]

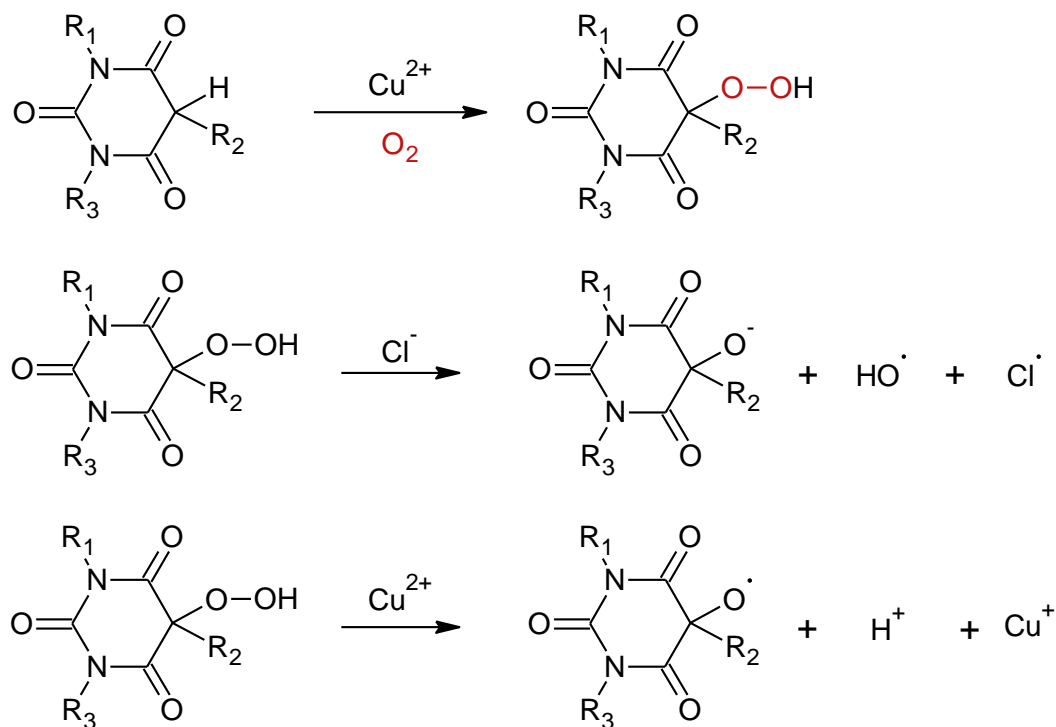


Abb. 4.4. Radikalbildung durch Sauerstoffinsertion in eine Barbitursäure und anschließendem Zerfall.

Die Kupferionen und gegebenenfalls Chloridionen wurden in der Tinte gelöst und die Barbitursäure wurde auf das Pulver aufgeschlagen (Abb. 4.5). Wegen guter Löslichkeit in Methacrylaten wurden Kupfer(II)-naphthenat und Dilauryldimethylammoniumchlorid gewählt.

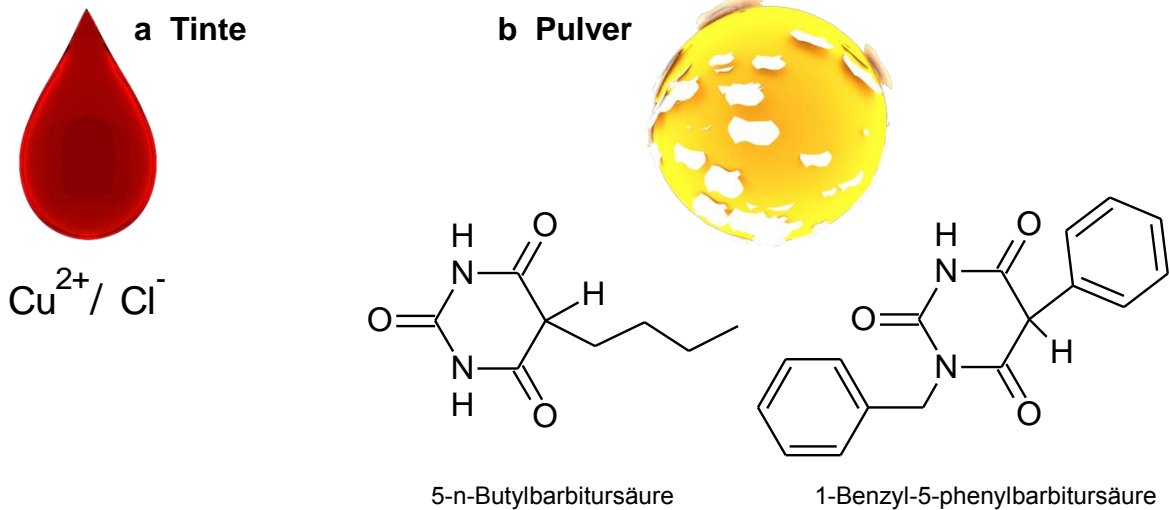


Abb. 4.5. Zusammensetzung des Barbitursäure/Kupfer(II)-Systems:
 (a) Ionen in der Tinte und (b) Barbitursäuren auf das Pulver geschlagen.

4.3 Polymerisation der Tinte in Masse

Als Testsystem wurde die Drucktinte in Masse, unverdünnt und ohne Pulver, auspolymerisiert. Die Kinetik der Polymerisation wurde differentialkalorimetrisch (DSC) verfolgt, wobei die Leistung der freiwerdenden Polymerisationswärme aufgezeichnet wurde.^[101, 102] Abbildung 4.6 zeigt den typischen Kurvenverlauf einer radikalischen Polymerisation in Masse. Dieser ist dem Differential des Umsatzes p (Gl. 4-7) proportional:

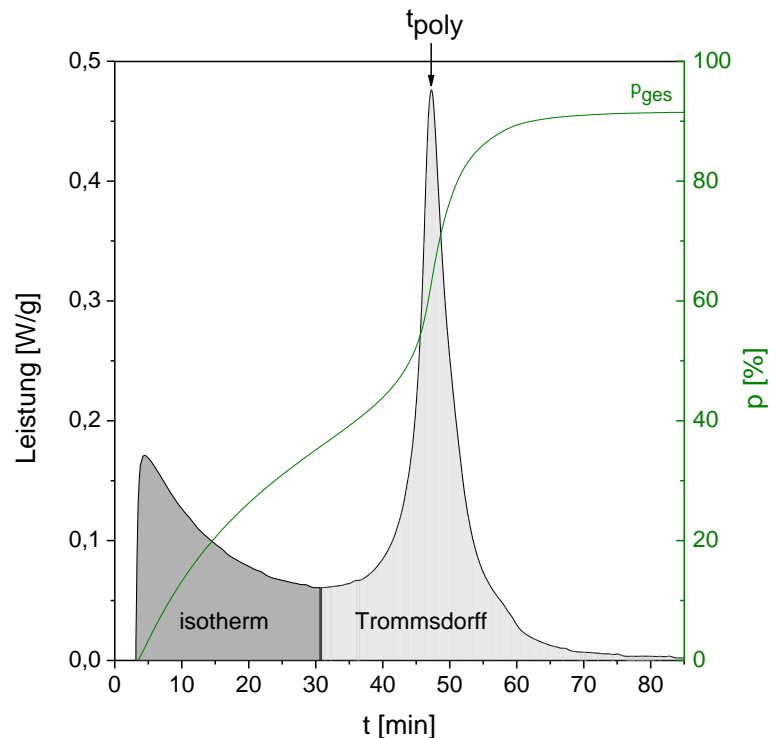
$$\frac{dp}{dt} \propto P \quad (4-9)$$

somit gilt für den Umsatz:

$$p(t) = \frac{\int_0^t P dt}{\int_0^\infty P dt} = \frac{Q_t}{Q_\infty} \quad (4-10)$$

Die DSC-Kurve in Abb. 4.6 zeigt direkt die Polymerisationsrate an. Sie hat einen für Massepolymerisationen reiner Monomere typischen Verlauf.^[101, 102] Zunächst verläuft die Reaktion isotherm und die Polymerisationsrate sinkt nach Gl. 4-5 allmählich.

Abb. 4.6.
DSC-Kurve einer Masse-
polymerisation und Umsatz p ,
Bereiche der isothermen und
Trommsdorff-Polymerisation,
 t_{poly} : Polymerisationszeit.



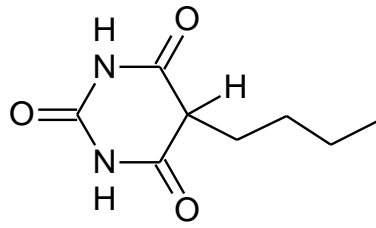
Dann heizt die Reaktion das System aber auf. Die Rate steigt enorm an und fällt erst bei hohem Umsatz wieder ab, worin sich der bekannte Trommsdorff-Effekt äußert.^[103] In diesem Bereich gilt Gl. 4-5 nicht mehr. Der zunehmende Polymergehalt erhöht die Viskosität so stark, dass die Reaktion diffusionskontrolliert weiterläuft. Die Termination, bei der zwei Polymerradikale zueinander finden müssen, verlangsamt sich enorm, $R_i > R_t$. Die Radikalkonzentration $P\cdot$ nimmt deshalb stetig zu, weshalb sich die Polymerisation beschleunigt.

Der vom Trommsdorff-Effekt verursachte Peak in Abb. 4.6 diente in dieser Arbeit dazu, die nötige Polymerisationsdauer zu bestimmen.

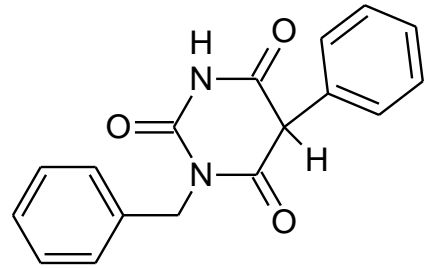
Die Integralkurve des Umsatzes in Abb. 4.6 zeigt noch einen zweiten Effekt an. Der Umsatz bleibt bei 90 % stehen. Vollständiger Umsatz konnte nie erreicht werden, weil sich die Polymermasse verfestigte. Das Restmonomer konnte erst bei sehr hohen Temperaturen auspolymerisiert werden, wodurch der Restgehalt bestimmt wurde.

Die Parameter des Systems Barbitursäure/Kupfer sind in Abb. 4.9 angegeben: die Barbitursäure, ihre Konzentration c_{BS} , die Konzentration des Kupfer(II)-naphthenats c_{Cu} und die Konzentration der Chloridionen c_{Cl} .

C_{BS} [gew% $_{T_{inte}}$]
 C_{Cu} [gew% $_{T_{inte}}$]
 C_{Cl} [gew% $_{T_{inte}}$]



5-n-Butylbarbitursäure



1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure

Abb. 4.9. Parameter des Barbitursäure/Kupfer(II)-Systems.

Zunächst wurde der Einfluss dieser Parameter über DSC-Messungen unter Stickstoff aufgeklärt. Die Messungen in Abb. 4.10 zeigen den Polymerisationsverlauf mit und ohne Chloridionen. Sie beschleunigten die Polymerisation zusätzlich um 22 %, waren aber keine Bedingung für die Initiation. Diese Beschleunigung war für den 3D-Druck unerwünscht. Deshalb wurde darauf verzichtet.

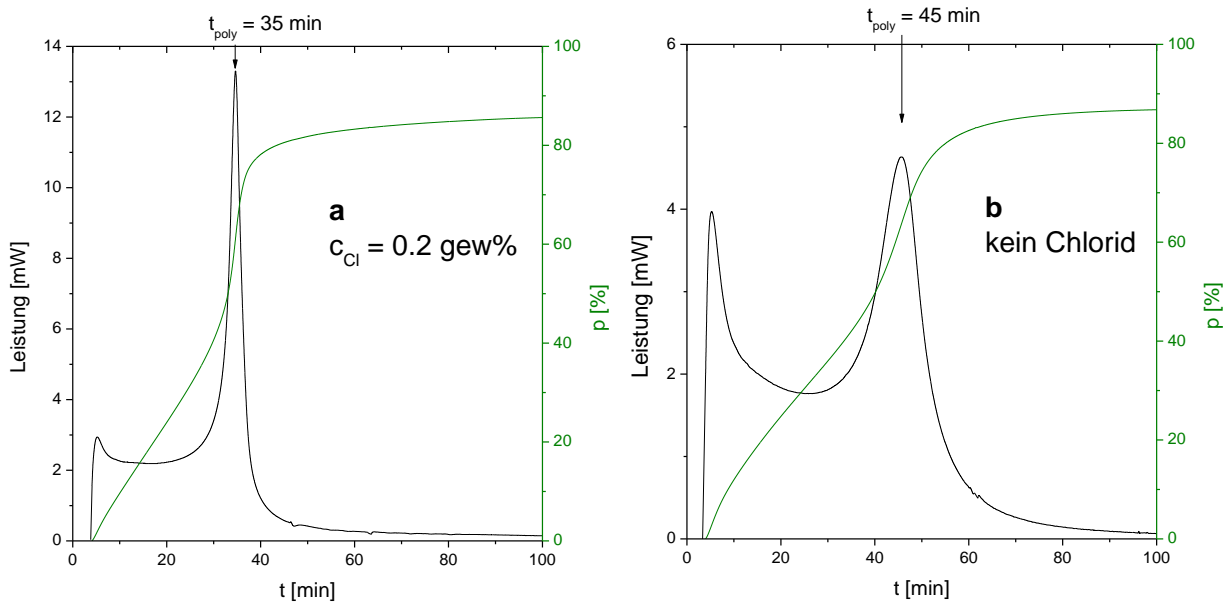


Abb. 4.10. DSC: Polymerisation von HEMA mit BPBS ($C_{BS} = 0.75$ gew%, $C_{Cu} = 0.06$ gew%) (a) mit und (b) ohne Chloridionen.

Die 5-n-Butyl-barbitursäure wurde der 1-Benzyl-5-phenyl-barbitursäure vorgezogen, weil sie etwas langsamer initiierte (Abb. 4.11).

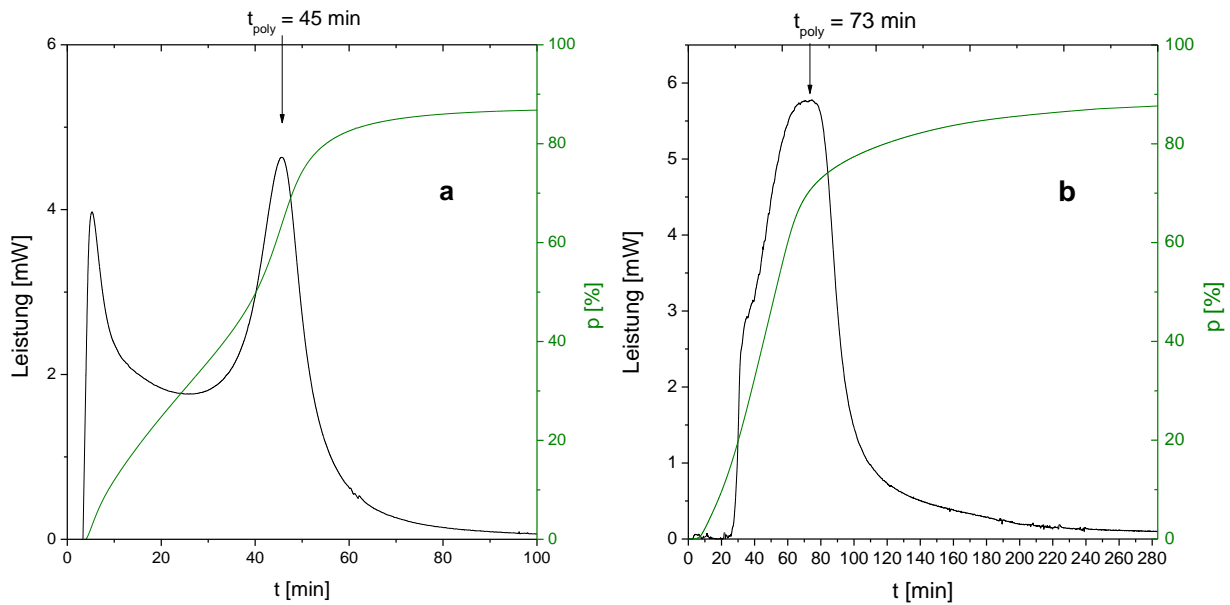


Abb. 4.11. DSC: Polymerisation von HEMA in Stickstoff
 ($c_{BS} = 0.75$ gew%, $c_{Cu} = 0.06$ gew%) mit (a) BPBS und (b) 5nBS

Für den kompakten 3D-Druck mit HEMA als Drucktinte verläuft die Polymerisation bei Raumtemperatur im Idealfall so langsam, dass sie während der Druckdauer nur zu geringen Umsätzen führt. Nach dem Druck kann sie im fertigen Druckkörper bei erhöhter Temperatur beschleunigt und zu hohen Umsätzen geführt werden. Für die Druckdauer wurde ein Zeitraum von 5h angenommen, nur dann können auch große Bauteile ohne frühzeitige Polymerisation hergestellt werden.

Ausgehend von typischen Initiator-Konzentrationen kalthärtender Systeme^[97] wurde die Rezeptur auf die Bedingungen des 3D-Drucks eingestellt. Die Polymerisationszeiten t_{poly} unter Luft sind aus Tab. 4.1 und Abb. 4.12 ersichtlich.

Tab. 4.1. Zeiten bis zum ersten Viskositätsanstieg (t_{visk})
 bei unterschiedlichen C_{BS} und C_{Cl} .

C_{BS} [gew%]	2	2	1.5	1.5	0.75	0.75
C_{Cu} [gew%]	0.1	0.06	0.1	0.06	0.1	0.06
t_{poly}	35 min	60 min	70 min	90 min	150 min	-

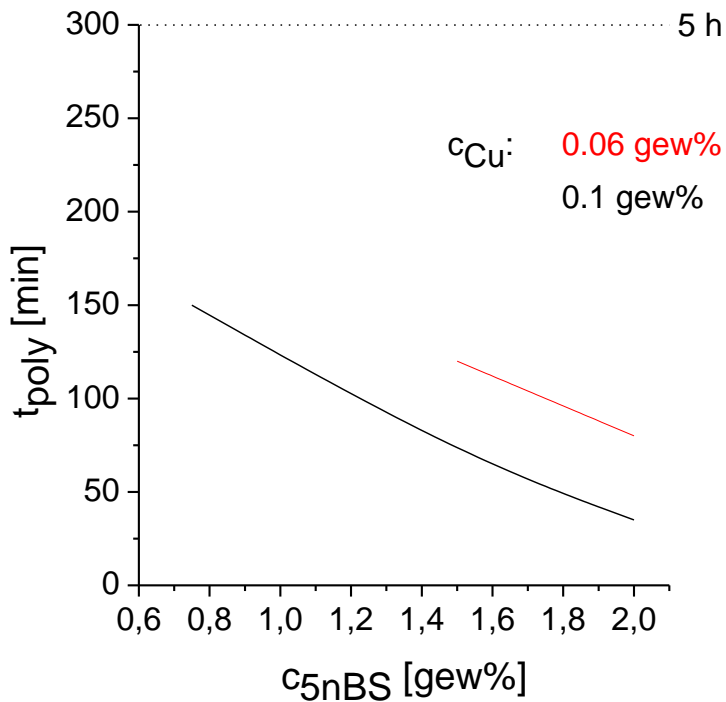


Abb. 4.12. Abhängigkeit der Polymerisationszeit t_{poly} von C_{5nBS} in Luft ($C_{Cu} = 0.06$ (rot), 0.1 (schwarz)).

Bei den geringen Konzentrationen $c_{BS} = 0.75$ gew% und $c_{Cu} = 0.06$ gew% war die Polymerisation unter Luft in den ersten 5 h gehemmt. Wurde die Temperatur dann erhöht, härtete das Monomer aber rasch aus (Abb. 4.13).

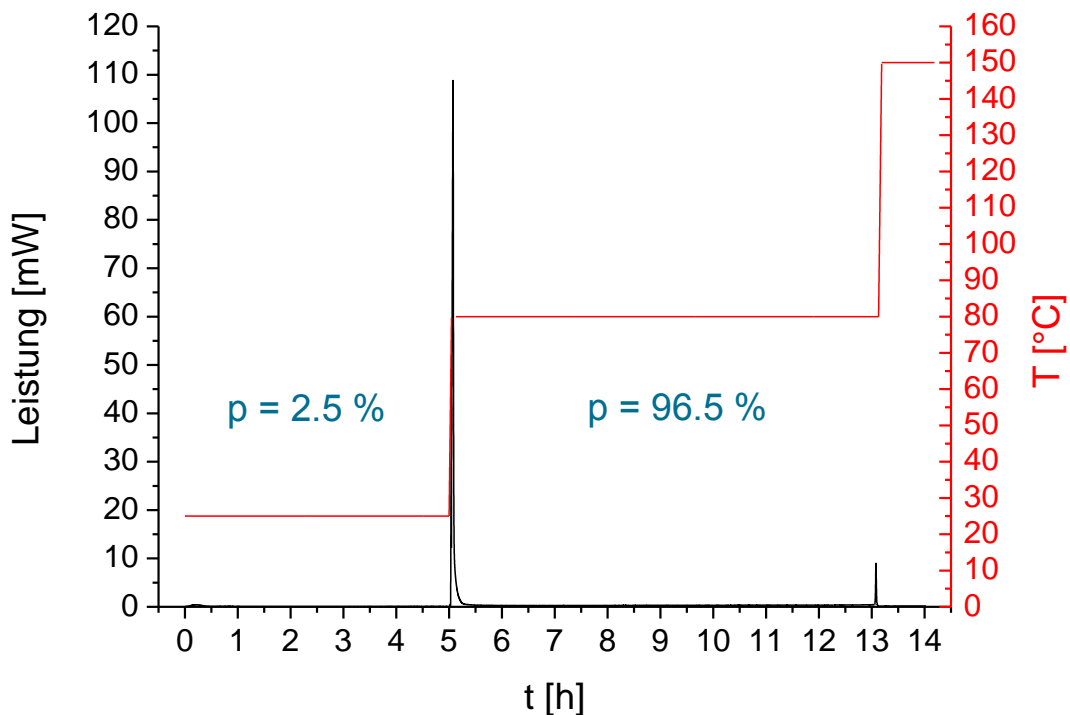


Abb. 4.13. DSC-Kurve der Polymerisation von HEMA in Luft bei 25°C, 80°C und 150°C ($C_{5nBS} = 0.75$ gew%, $c_{Cu} = 0.06$) mit Umsatz p .

Abb. 4.14 zeigt den Polymerisationsverlauf unter Stickstoff. Das Monomer war schon nach 75 min polymerisiert. Bei 150°C erschien kein Peak der Polymerisation des Restmonomers mehr, die Reaktion war also vollständig. Das Barbitursäure/Kupfer(II)-System erfüllte damit alle Anforderungen.

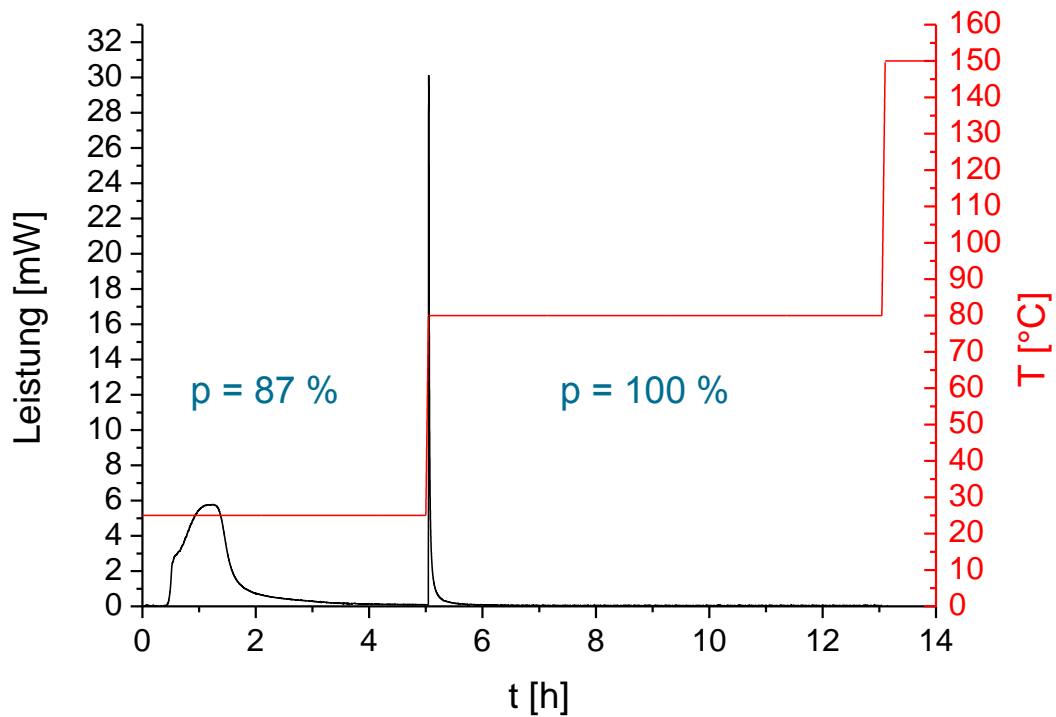


Abb. 4.14. DSC-Kurve der Polymerisation von HEMA in Stickstoff bei 25°C, 80°C und 150°C ($C_{5nBS} = 0.75$ gew%, $C_{Cu} = 0.06$) mit Umsatz p .

Für den 3D-Druck lassen sich aus den Modellversuchen zwei Polymerisationswege ableiten. Während des Drucks bleibt die Polymerisation durch den Luftsauerstoff inhibiert. Danach können die Körper im Trockenschrank polymerisiert werden, entweder unter Stickstoff oder nach Erwärmen auf 80°C.

5 Runde Aggregatpulver

Die Struktur der AG-Pulver, der Zielobjekte dieses Kapitels, ist in Abb. 5.1 dargestellt. Kugelrunde Super- oder Aggregatkörner (AG) bilden eine möglichst dichte Schüttung. Jedes Korn besteht möglichst dicht gepackt aus winzigen Mikroperlen. Verglichen mit einer entsprechenden Schüttung aus kompakten Kugeln sind ein Nach- und ein Vorteil offensichtlich: Die interne Aggregatstruktur der Körner erhöht die Porosität des Pulvers, aber ihrerwegen können sich die Körner in Tinten viel schneller auflösen. Dieser Aspekt stand im Vordergrund.

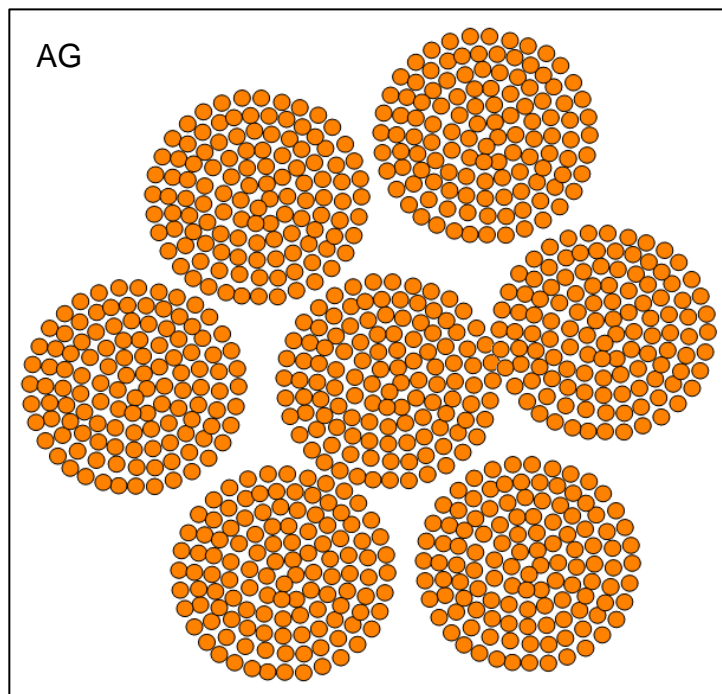


Abb. 5.1. Aufbau eines idealen AG-Pulvers: dichtestmögliche Schüttung von Kugeln, die ihrerseits dichtestmöglich aus Mikroperlen bestehen.

Das Hauptproblem war die Präparation dieser Körner. Man kann Mikroperlen mühelos zu Superkörnern aggregieren, die Kunst ist jedoch, den Aggregaten Kugelform zu verleihen.

Für die Aggregation kolloidaler Partikel zu derart sphärischen Superkörnern sind bisher nur wenige Methoden bekannt. Darunter zählen das Trocknen partikelhaltiger Tropfen auf ultrahydrophoben Oberflächen^[104, 105], das Elektronensprayen^[106], die Präparation in mikrofluidischen Apparaturen^[107, 108] und die Aggregation in Emul-

sionstropfen^[109-111] Bei allen werden die Mikroperlen in runden Tropfen dispergiert und dann in ihnen aggregiert.

Für diese Arbeit bot sich die apparativ wenig aufwändige Aggregationsmethode in Emulsion an. In Kap. 5.1 wird zunächst die Synthese von Mikroperlen zweierlei Art beschrieben und in den Kap. 5.2 und 5.3 ihre Aggregation zu den Superkörnern.

5.1 Mikroperlen

Die Aggregatkörner wurden aus zwei verschiedenen Mikroperlen aufgebaut, die sich in ihrer Größe erheblich unterscheiden.

5.1.1 Mikroperlen aus der Emulsionspolymerisation

Die monodispersen PMMA-Mikroperlen aus Abb. 5.2 wurden durch Emulsionspolymerisation im wässrigen Medium in einem 1L Doppelwandreaktor hergestellt. Die Vorschrift ist in Tabelle 5.1 angegeben. Die Reaktion wurde bei 70°C mit Natriumperoxodisulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) und Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) gestartet.^[112] Als Emulgator wurde Natriumdodecylsulfat (SDS) verwendet. Der Ansatz wurde mit einem Schaufelrührer stets bei 200 U/min gerührt. Erst wurden Keimpartikel hergestellt, die dann in zwei Stufen im kontinuierlichen Dosierverfahren vergrößert wurden. Zur zusätzlichen anionischen Stabilisierung wurde Methacrylsäure (MAA) in die Schale einpolymerisiert, die ihrerseits aus dem weicherem Polymer Poly(benzylmethacrylat) (PBzMA) bestand. Der fertige Latex hatte einen Feststoffgehalt von 35 gew%. Die Mikroperlen waren monodispers. Ihre Endgröße wurde mit der dynamischen Lichtstreuung (NanophoxTM, Sympatec GmbH) auf 289 nm bestimmt. Dieser Latex wurde wie erhalten für den Aggregationsprozess in einer Wasser-in-Öl Emulsion (Kap. 5.2) verwendet.

Tab. 5.1. Vorschrift zur Synthese anionischer Mikroperlen.

Emulsionspolymerisation	
<p>1. Vorlage, 70°C: 200 g Wasser, mit Argon gesättigt 0.05 g SDS 6.3 g MMA 15 min vorheizen</p>	<p>2. Initiator: 0.1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.05 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ Reaktion für 20 min 20 min Nachrühren</p>
<p>3. erste Monomeremulsion, 70°C: Zutropfen mit 2 mL/min 250 g Wasser 0.31 g SDS 0.30 g Dowfax 2A1 235 g MMA</p>	<p>4. zweite Monomeremulsion, 50°C Zutropfen mit 0.4 mL/min 50 g Wasser 0.1 g SDS 34.65 g BzMA 0.35 g Methacrylsäure 30 min Nachrühren</p>

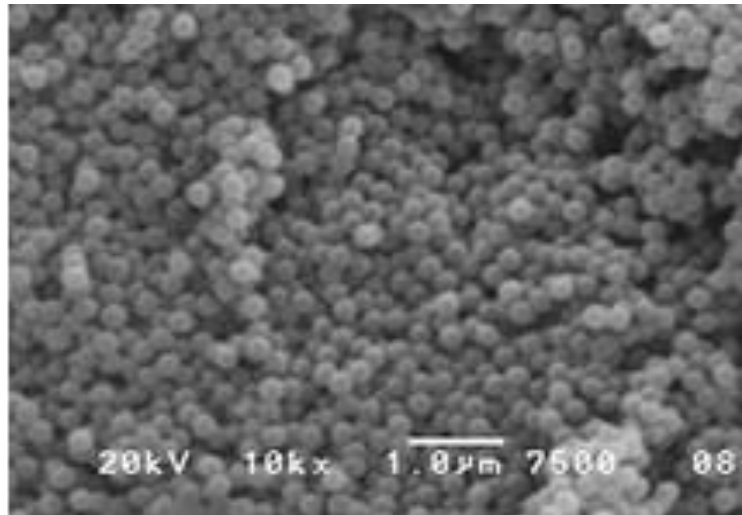
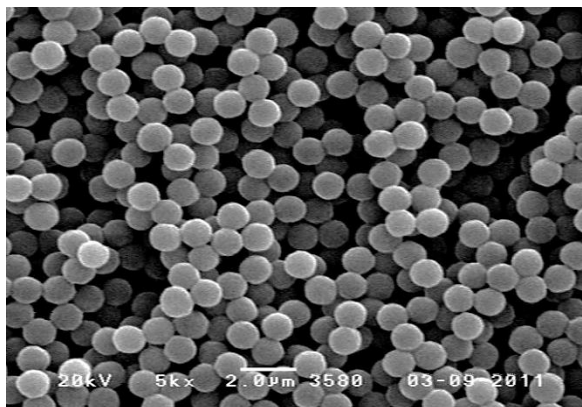


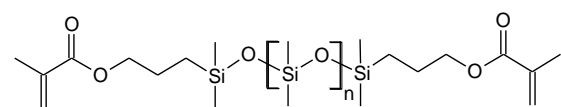
Abb. 5.2. REM-Aufnahme der Mikroperlen aus der Emulsionspolymerisation.

5.1.2 Mikroperlen aus der Dispersionspolymerisation

Die Synthese der monodispersen PMMA-Mikroperlen aus Abb. 5.3a gelang mit Dispersionspolymerisation in Hexan.^[113] Der Durchmesser dieser ladungsfreien Perlen betrug 1.5 µm. Zur sterischen Stabilisierung wurde Polydimethylsiloxan-dimethacrylat (PDMSMA, Abb. 5.3b), das durch Hexan gut solvatisiert wird, in die Polymerketten eingebaut. Die Synthesevorschrift dieser Polymerisation ist in Tab. 5.2 zusammengefasst.



a



PDMSMA

M = 25.000 g/mol

b

Abb. 5.3. (a) REM-Aufnahme der Mikroperlen, (b) Struktur des sterischen Stabilisators PDMSMA.

Hexan wurde zusammen mit dem Stabilisator in einem Kolben vorgelegt und unter Stickstoff bei 90°C refluxiert. Dann wurde das Monomer MMA zusammen mit dem

Initiator Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) zugegeben, woraufhin sich die zunächst homogene Lösung innerhalb weniger Minuten eintrübte.

Tab. 5.2. Synthesevorschrift der Dispersionspolymerisation.

Dispersionspolymerisation (DP)		
n-Hexan	100 mL	66 g
PDMSMA		0.5 g
90°C, Rühren 1 h, N ₂		
AIBN		0.15 g
MMA	12.8 mL	12 g
90°C, Rühren 4 h, N ₂		

Die fertige Dispersion der Mikroperlen in Hexan hatte einen Feststoffanteil von 20 gew% (17 vol%) und wurde wie erhalten als Ölphase im späteren Aggregationsprozess in einer Öl-in-Wasser-Emulsion (Kap. 5.3) eingesetzt.

5.2 Aggregatkörner aus Emulsionsperlen

Aggregatkörner wurden zunächst aus den Emulsionsperlen aus Kap. 5.1.1 aufgebaut. In Abb. 5.4 ist der bisher erfolgreichste Prozessablauf vom Latex bis zum AG-Pulver skizziert. Das Versuchsprotokoll dazu ist in Tab. 5.1 angegeben. Der wässrige Latex mit den PMMA-Mikroperlen aus Abb. 5.2 wurde bei Raumtemperatur in eine Emulsion von Wasser in Hexanol gegeben (1). Die schon vorhandenen Wasserdomänen nahmen den Latex auf, worauf dieser sich in Form von Kugeldomänen dispergierte (2). Anschließend wurde auf 65 °C erwärmt und Methanol zugetropft, das vom Hexanol aufgenommen wurde (3). Das Methanol drang in die Latexdomänen ein und fällte die PMMA-Perlen in ihnen (4). In diesem Stadium entstanden die Superkörner. Die Fällung fand an der Domänen-Matrix-Grenzfläche statt. Dabei wurden die Mikroperlen an der Grenzfläche zum Hexanol leicht angelöst und versintert, was die Körner verfestigte. Weiteres Methanol hob danach die Phasentrennung des Wassers und des Hexanols auf, so dass sich die Körner in einer homogenen Matrix befanden (5). Aus dieser wurden sie durch Trocknung isoliert (6).

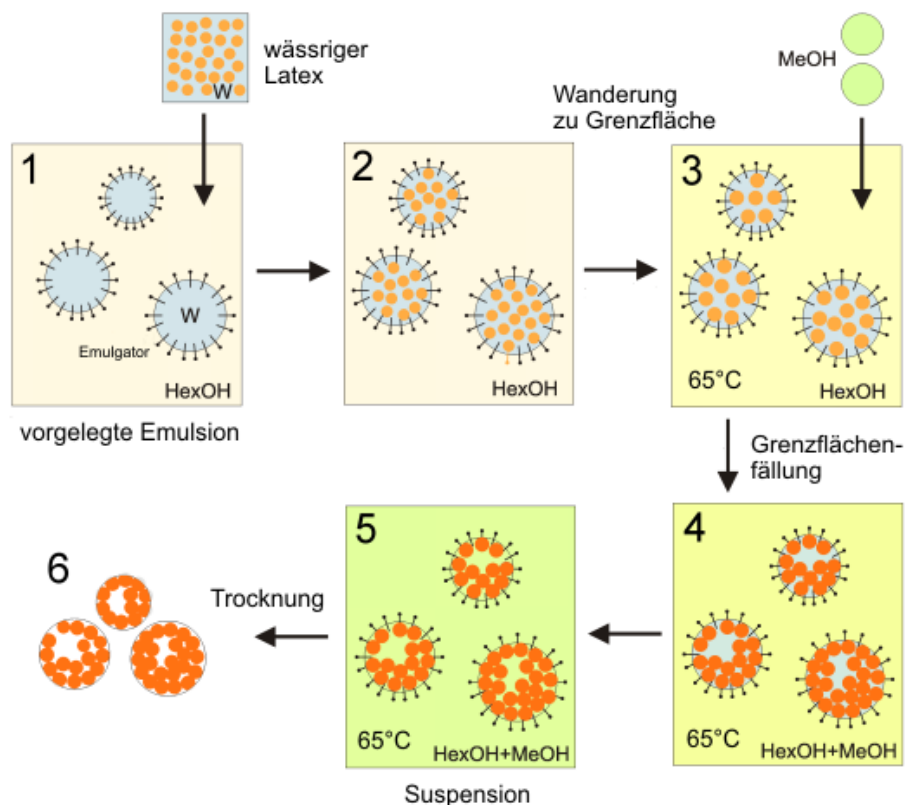


Abb. 5.4. Mechanismus der Grenzflächenfällung von Mikroperlen in den dispergierten Latexdomänen einer w/o-Emulsion in Hexanol.

Tab. 5.1. Protokoll zum optimierten Ergebnis einer Dispersionsfällung.

Dispersionsfällung	
Vorgelegte Emulsion:	900 mg SDS 9 g Wasser 60 g Hexanol 850 U/min, 1 min
Dispersion:	12 mL Latex 2 bei pH 9 260 U/min
Erwärmen:	65°C
Fällung:	18 mL Methanol zudosiert mit 1 mL/min 260 U/min

In den nächsten Abschnitten wird die Entwicklung der einzelnen Zustände und Schritte der Abb. 5.4 diskutiert. Vor allem sollte bewiesen werden, dass stabile Aggregatkörner mit Kugelgestalt präparierbar sind.

5.2.1 Dispersionsmedium

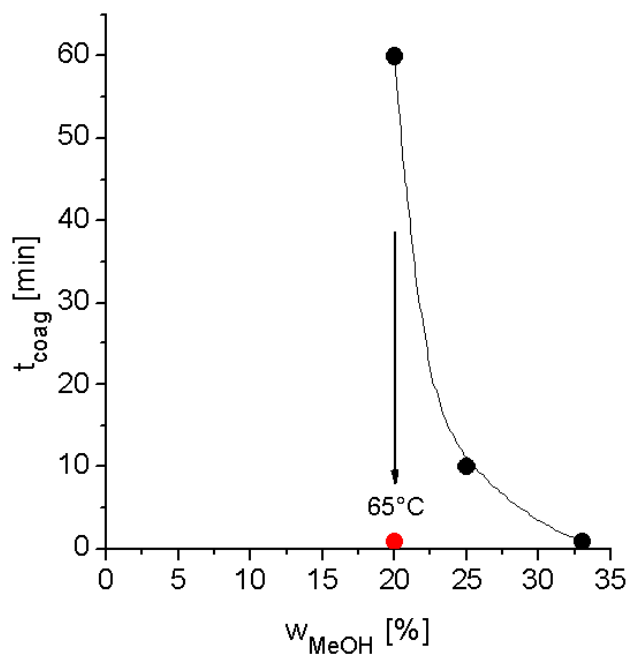
Zunächst wurde für den Latex ein geeignetes Dispergiermittel gesucht. Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, Aceton, Methylethylketon, Chloroform, 1,4-Dioxan, Ethylacetat, Dichlormethan, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid lösten oder quollen die PMMA-Partikel schon bei Raumtemperatur und schieden deshalb aus, ebenso Ethylenglykol, Isopropanol und 1,4-Butandiol, die sich mit dem Wasser des Latex mischten. Besser geeignet waren Alkanole wie Hexanol.

Bei ersten Dispergierungsversuchen offenbarte sich aber die Problematik, dass der Latex beim Kontakt mit Alkanolen spontan koagulierte, bevor eine feine Dispersion entstehen konnte. Diese Problematik wurde durch Vorlegen einer emulgatorstabilisierten Emulsion von wenig Wasser im Alkanol vor der Zugabe des Latex beseitigt werden. Natriumdodecylsulfat (SDS) diente als Emulgator. Diese wässrige Emulsion nahm den Latex direkt an und stabilisierte ihn so, dass er erst viel später koagulierte. Die weiteren Arbeiten wurden mit Hexanol als Dispergiermedien durchgeführt.

5.2.2 Fällmittel

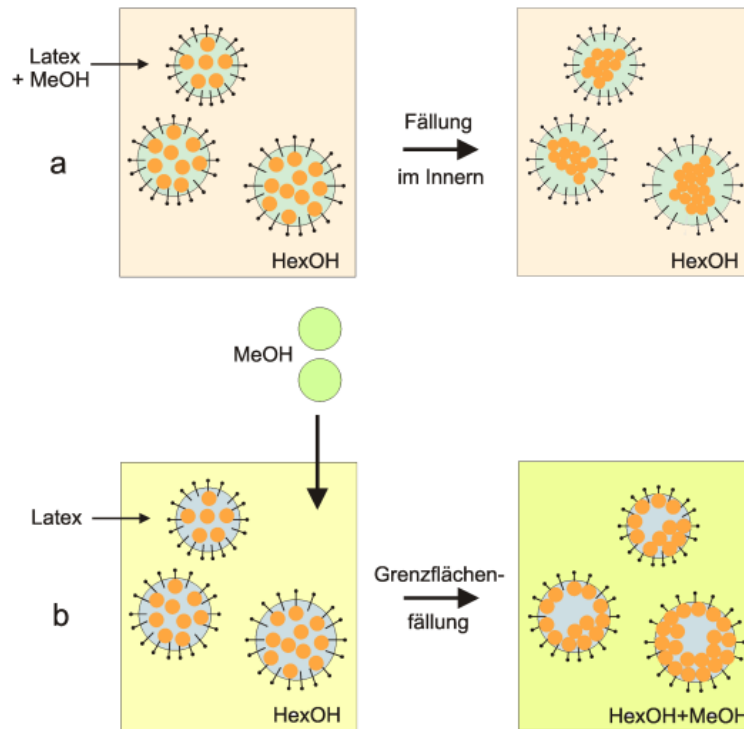
Gesucht wurde ein Fällmittel, das nicht sofort wirkt, sondern erst nach Erwärmen. Nach Versuchen mit verschiedenen Salzen wurde Methanol als geeignet erkannt. Wie Abb. 5.5 zeigt, konnte mit Methanol eine verzögerte Fällung des Latex bei Raumtemperatur eingestellt werden. Bei 20 gew% Methanol setzte die Fällung erst nach 1 h ein. Erhitzen auf 65 °C bewirkte aber eine sofortige Fällung. Damit war ein steuerbarer Fällmechanismus gefunden.

Abb. 5.5.
Fällzeit t_{coag} von Latices bei Raumtemperatur mit dem Methanolanteil w_{MeOH} , bei 65°C sofortige Fällung.



5.2.3 Fällung in der Dispersion

Die Fällung in der Alkanol-Dispersion wurde immer durch Anwärmen auf 65 °C ausgelöst, und zwar auf zweierlei Weise. Beim ersten Verfahren wurde der schon methanolhaltige Latex im Alkanol dispergiert und dann erwärmt. Dabei war Methanol von vornherein in den Latexdomänen zugegen, so dass die PMMA-Mikroperlen intern in den Latexdomänen gefällt wurden (Abb. 5.6a). Beim zweiten Verfahren wurde, wie schon in Abb. 5.2 dargestellt, der reine Latex im Alkanol dispergiert, dann wurde die Dispersion erwärmt und dann erst wurde Methanol zugetropft (Abb. 5.6b).



*Abb. 5.6. Zwei Varianten der Fällung:
 (a) Fällung durch Methanol in den Latexdomänen, (b) Fällung durch später zugegebenes Methanol an der Grenzfläche der Latexdomänen zur Matrix.*

Dieser Unterschied hatte enorme Konsequenzen: Die intern gefällten Domänen führten nicht zu Kugeln, sondern nur zu unrunder, kompakten Aggregaten aus leicht miteinander versinterten PMMA-Mikroperlen. Wurden die Perlen von innen heraus gefällt, bildete sich die runde Morphologie der Templat-Tropfen nicht auf die Aggregate ab. Die Körner in Abb. 5.7 erinnerten mehr an die kantigen Aggregate des vorangegangenen Projektes (Abb. 3.5). Nur vereinzelt waren runde Körner zu entdecken

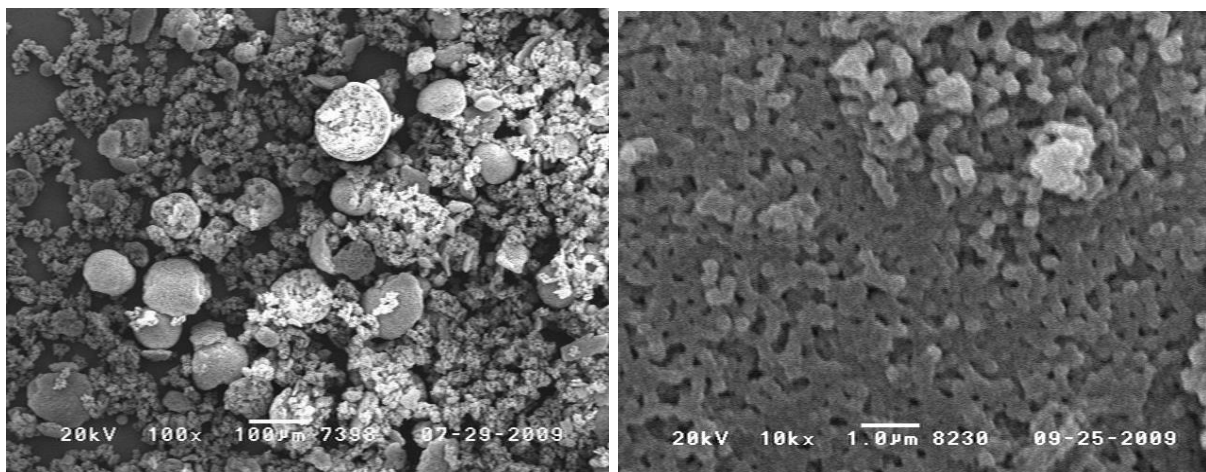


Abb.5.7. Produkt einer internen Fällung mit Methanol gemäß Abb. 5.6a in Hexanol.

Mit dem Verfahren in Abb. 5.6b wurden dann erstmals runde Aggregatkörner wie in Abb. 5.8 erhalten. Zwei Mechanismen sorgten für die runde Morphologie. Zum einen wurde das Fällungsmittel Methanol von außen zugegeben. Zweitens haben die hydrophoben Partikel die Tendenz, nach außen in Richtung der Hexanolphase zu wandern, wo sie kurz an der Grenzfläche adsorbieren. Dieser Effekt ist bekannt und wird oft zur Herstellung von Pickering-Emulsionen ausgenutzt.^[114, 115] So kam es zur Fällung an der Grenzfläche der Wasserphasen zum Dispergiermedium (*Grenzflächenfällung, GF*). Dieser Pulvertyp wird im Folgenden als **GF-Pulver** bezeichnet. Die Außenform der Körner erinnerte an die Suspensionsperlen des Polypor-Pulvers. Der Prozess der Grenzflächenfällung wurde anschließend genauer charakterisiert.

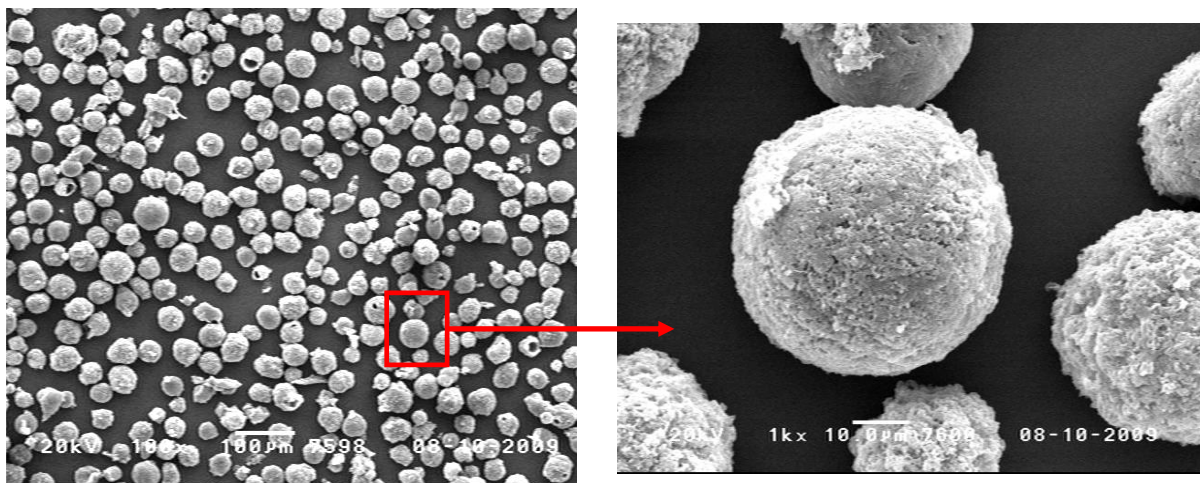


Abb. 5.8. Runde Körner des GF-Pulvers nach der Grenzflächenfällung (REM).

5.2.4 Grenzflächenfällung

Die Grenzflächenfällung wurde mit dem 250 mL-Reaktor in Abb. 5.9 durchgeführt. Sie war durch folgende Faktoren beeinflusst:

Konzentrationen: Der Latex enthielt immer 35 gew% PMMA entsprechend 29 vol%. Im optimierten Versuch, der in Tab. 5.1 vorgestellt wurde, enthielt die Gesamtdispersion (100 mL) nach Zugabe des Latex und Zutropfen des Methanols schließlich 12 vol% Latex, 9 vol% Wasser, 18 vol% Methanol und 1 vol% SDS in Hexanol (52 mg/mL_{wasser}).

Der Einfluss der Emulgatorkonzentration (Abb. 5.10) fiel erwartungsgemäß aus. Mit weniger SDS wurde das vorgelegte Wasser zu größeren Domänen emulgiert, weshalb der aufgenommene Latex zu größeren Kugeln wie in Abb. 5.10c gefällt wurde.

Abb. 5.9.
250 mL-Reaktor mit KPG-Rührer und Ölbad. Der Latex wird über die rechte Schlifföffnung zugeführt. Methanol wird über eine Pumpe durch die linke Schlifföffnung dosiert.

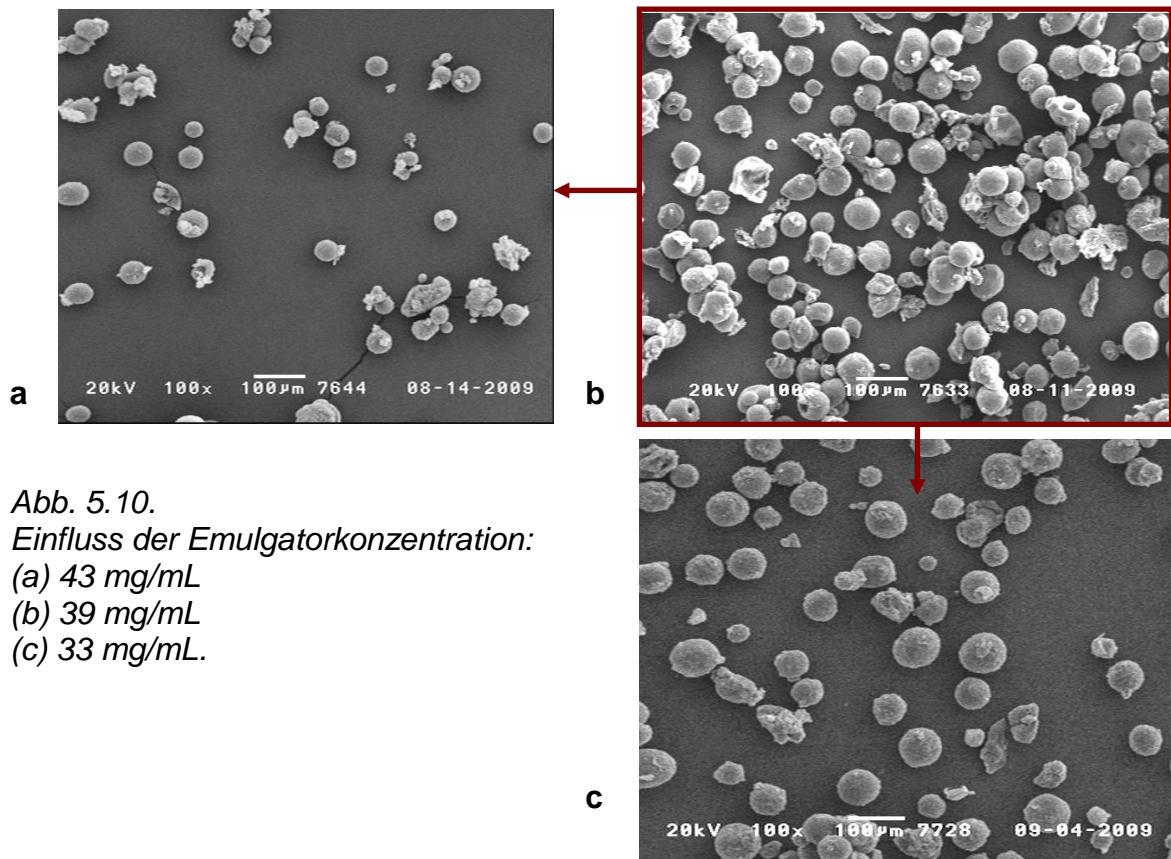


Abb. 5.10.
Einfluss der Emulgatorkonzentration:
(a) 43 mg/mL
(b) 39 mg/mL
(c) 33 mg/mL.

Rührgeschwindigkeit: Die Korngröße wurde wie bei allen flüssigen Dispersionen primär über die Rührgeschwindigkeit eingestellt. Wie erwartet führte eine höhere Rührgeschwindigkeit zu kleineren Partikeln (Abb. 5.11).

Das Rühren beeinflusste aber auch die Qualität des Produkts. Das Pulver in Abb. 5.11b, erzeugt mit 850 U/min, bestand aus perfekteren Kugeln geringer Polydispersität als die anderen Pulver.

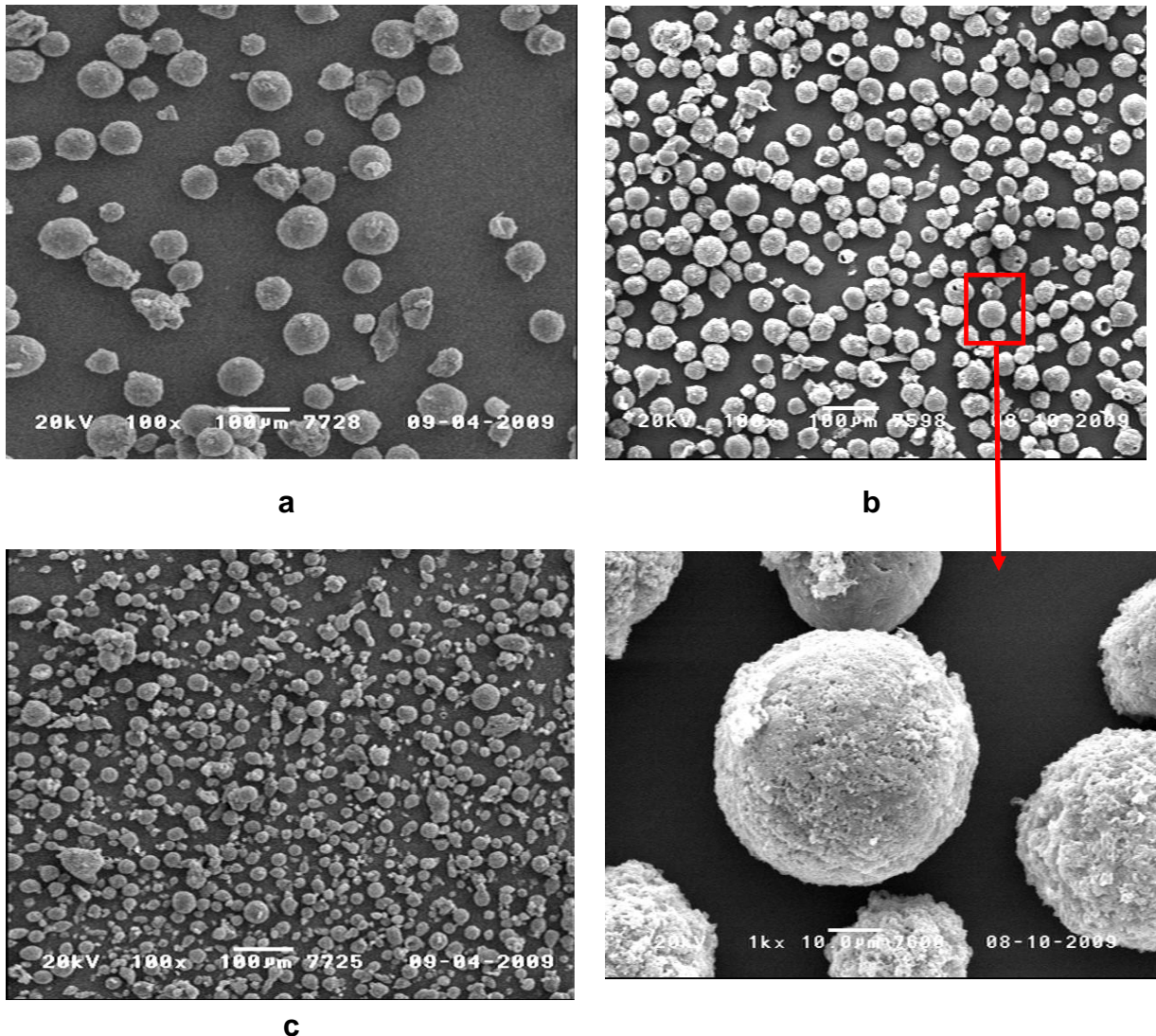


Abb. 5.11. Effekt der Rührgeschwindigkeit: (a) 700, (b) 850, (c) 1000 U/min.

Zuweilen wurden im Pulver aufgerissene Kugeln wie in Abb. 5.12 beobachtet, die einen Blick ins Innere der Aggregate ermöglichten. Dabei wurde ein entscheidendes Problem der Grenzflächenfällung deutlich. Da die Mikroperlen dazu neigten an die Grenzfläche zu wandern, bildeten sie eine dicke Schale aus, ließen in der Mitte aber

einen Hohlkern zurück. Die Körner entsprachen wie in Abb. 5.13 angedeutet nicht der gewünschten Morphologie von homogen gefüllten Körnern.

Abb. 5.12.
Aufgebrochene Kugelschalen
mit hohlem Kern.

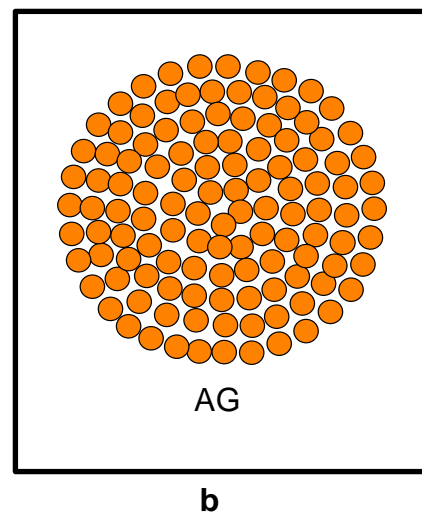
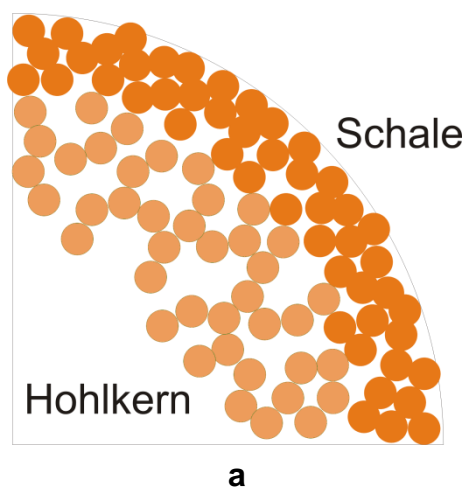
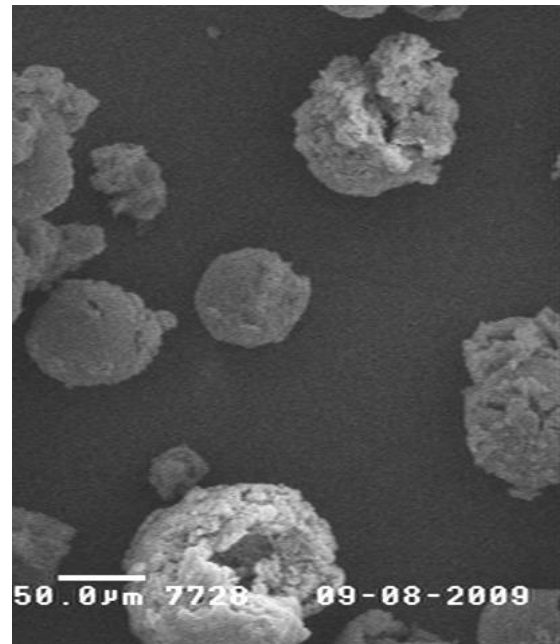
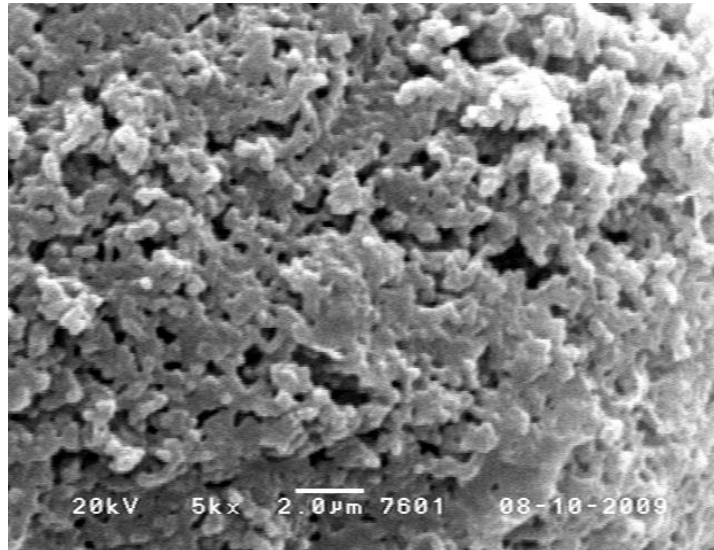


Abb. 5.13. (a) Architektur der GF-Körner mit einer Außenschale aus PMMA-Partikeln und einem hohlen Innenkern im Vergleich zur optimalen Aggregatstruktur (b).

Bei einer Temperatur von 65°C wurde die PBzMA Schale der Mikropellets im Kontakt mit Hexanol angelöst. So waren sie an der Oberfläche nicht nur adsorbtiv miteinander verbunden, sondern regelrecht miteinander versintert (Abb. 5.14). Dies verlieh den Körnern eine sonst für Aggregatkörner nicht typische Stabilität, was ein Recycling von nicht bedrucktem Pulver nach dem Druckprozess prinzipiell ermöglichte. Gleichzeitig war aber ein negativer Effekt auf die Lösegeschwindigkeit der Aggregatkörner zu erwarten.



*Abb. 5.14. Oberfläche eines GF-Korns im REM:
Die Mikroperlen sind zu einem fraktalen Netzwerk versintert.*

Diese Versinterung war essentiell für den Prozess der Grenzflächenfällung, wie ein Gegenversuch bewies. Die Grenzflächenfällung mit Methanol wurde wie immer, aber ohne Erwärmen, durchgeführt. Wie man anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 5.15) sieht, entstand eine Schale aus den Partikeln, die dann aber nicht stabil blieb. Sie brach nach wenigen Sekunden auf und ihre Bruchstücke wanderten durch die Grenzfläche ins Hexanol ab. Im Produkt lagen dementsprechend keine Kugelkörner vor.

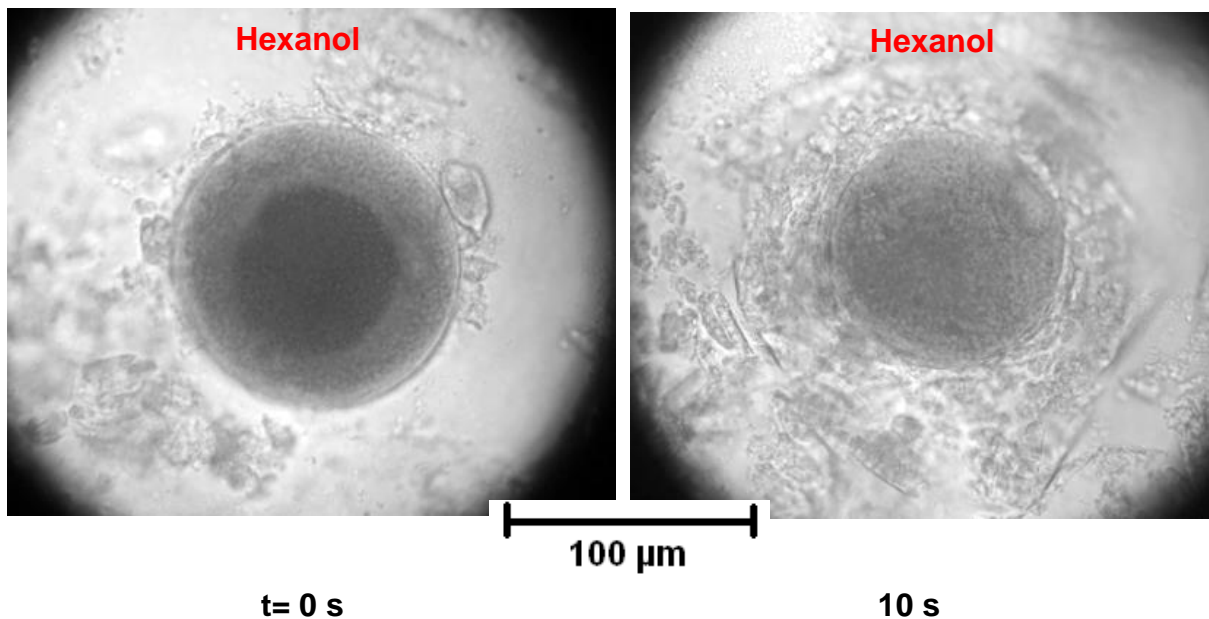


Abb. 5.15. Aufbrechen und Abwandern der ausgebildeten Kugelschale (LM).

5.2.5 Eigenschaften des GF-Pulvers

Der Kuchen des trocknen GF-Pulvers konnte mit der Hand leicht bis zur Verfeinerung von Einzelkörnern zerrieben werden, wobei die Körner nicht zerbrachen. Um ein Pulver für den 3D-Druck zu erzeugen, wurde der Fällkuchen 10 min in einer Kugelmühle verfeinert. Auch dabei wurden die sphärischen Körner nicht zerstört, was für ihre mechanische Stabilität spricht. Die Rakelschicht des GF-Pulvers in Abb. 5.16 fiel genauso homogen und dicht gepackt aus, wie diejenige des Polypor-Pulvers. Bei der ähnlichen Größe und Kugelform der Körner war dies auch zu erwarten.

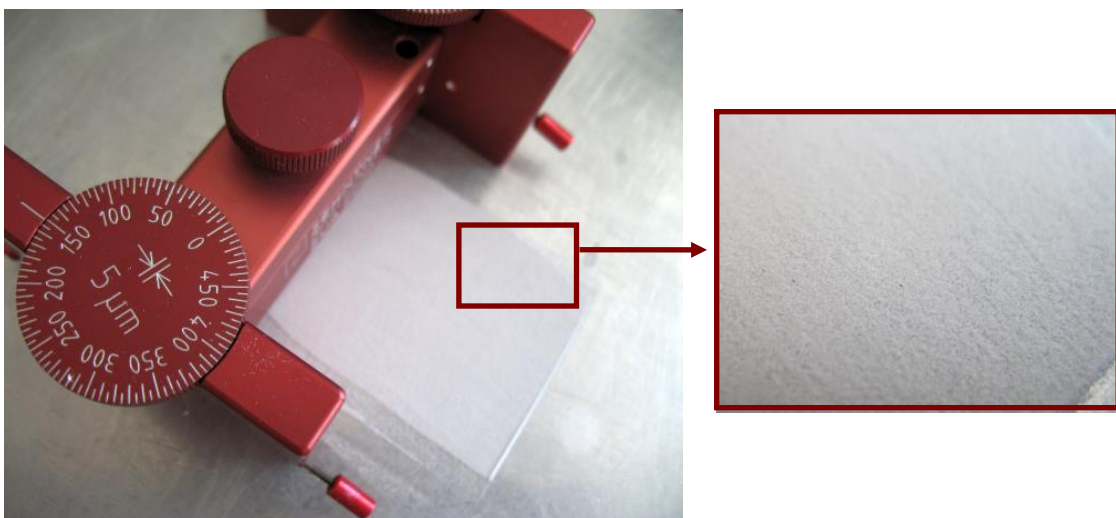
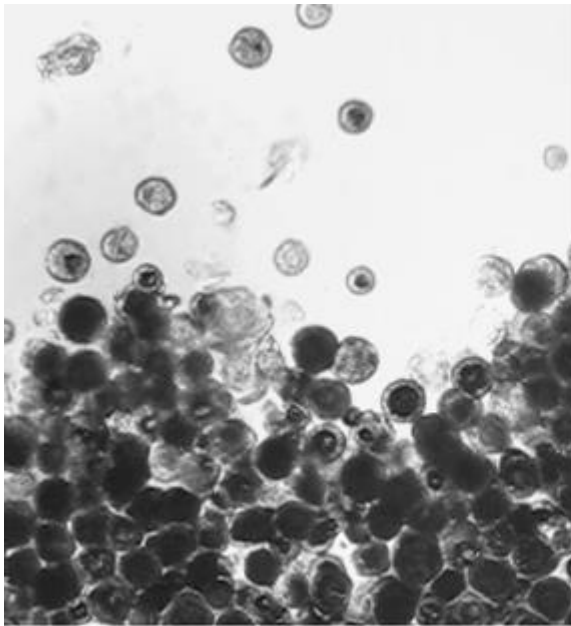


Abb. 5.16. Aufrakeln einer homogenen und dichten GF-Pulverschicht.

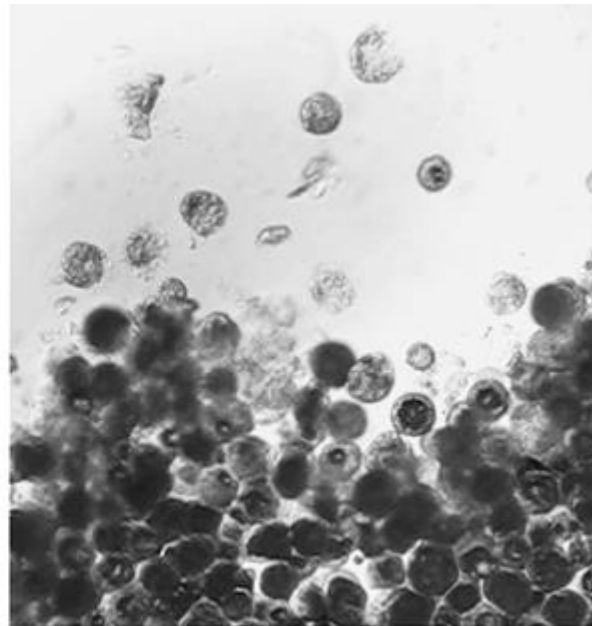
Leider entsprach der dichten Kornpackung nicht eine entsprechend hohe Schüttdichte, weil die GF-Körner im Inneren hohl sind. Die Schüttdichte lag nur bei $\rho_P = 450 \text{ kg/m}^3$, entsprechend einer hohen Porosität von $\varphi_P = 62 \text{ vol}\%$. Diese Werte sind zu vergleichen mit $\rho_P = 670 \text{ kg/m}^3$ und $\varphi_P = 44 \text{ vol}\%$ für das Polypor-Pulver.

Da das GF-Pulver ähnlich aus submikroskopischen Mikroperlen bestand wie das kantige Aggregatpulver aus Kapitel 3.1, war ein analoger Lösemechanismus zu erwarten. In Abb. 5.17 wurde das Lösen von GF-Körnern in HEMA ohne Rühren unter dem LM verfolgt. Augenscheinlich wurde die Aggregatstruktur auch hier durch die Tinte gesprengt, was aber über 1 h in Anspruch nahm.

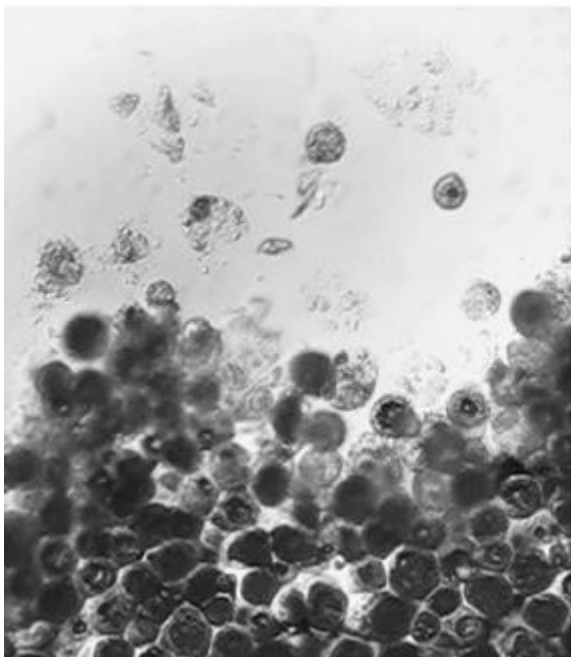
Dies war der Oberflächenversinterung der GF-Körner zuzuschreiben: Das Medium musste die Schale der GF-Körner erst aufbrechen, bevor sich die Saugfähigkeit bemerkbar machte.



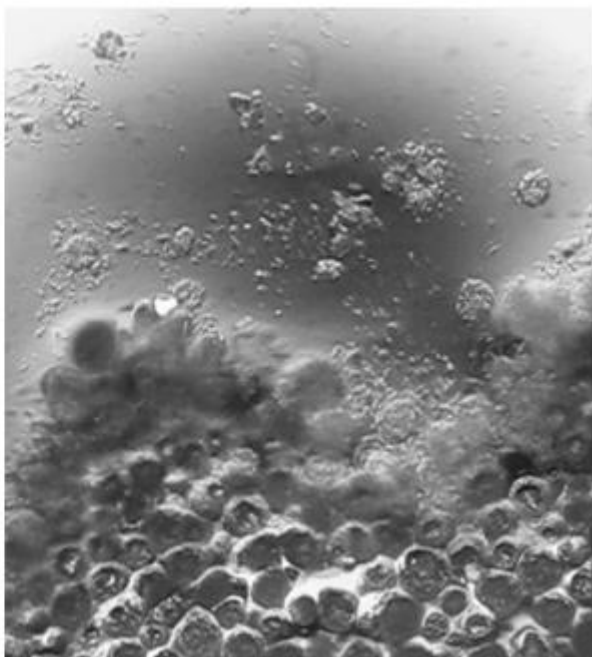
t = 0



t = 1 h



t = 1.5 h



t = 2 h

Abb. 5.17. Aufsprengen der Kornschalen des GF-Pulvers unter einem Tintentropfen.

In Abb. 5.18 war dies zu sehen. Eine gerührte Pulversuspension in HEMA war beim GF-Pulver viel opaker, also weißer, als die Suspensionen des Polypor-Pulvers. Dies zeigte an, dass die GF-Körner am Anfang noch Luft enthielten. Erst nach Aufbrechen der Schalen der Körner entwich sie und die Lösung wurde klar.

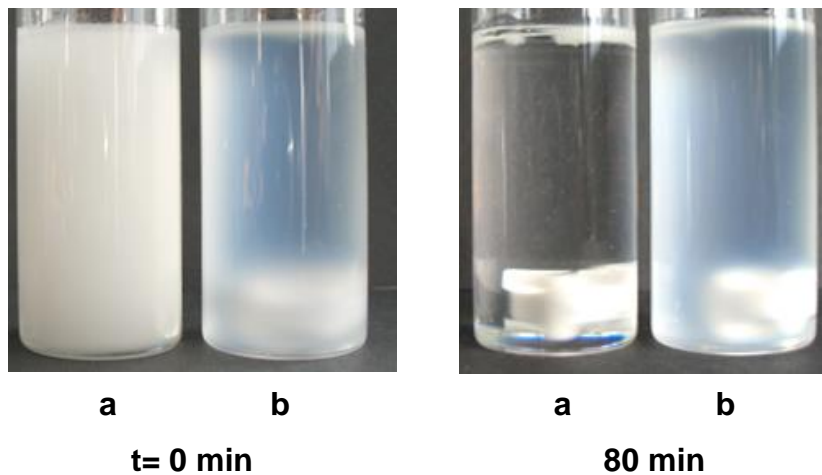


Abb. 5.18. Lösungsversuche unter Rühren: (a) GF-Pulver, (b) Polypor-Pulver.

Für den 3D-Druck lässt sich festhalten, dass die GF-Körner durch ihre Kugelform gute Fließeigenschaften aufwiesen. Ihre Innere Porosität verringerte die Schüttdichte aber so stark, dass im Vergleich zu PMMA-Suspensionsperlen 16 vol% mehr Poren beim Druck mit Tinte zu füllen sind. Der Einfluss der Aggregatstruktur übertrug sich auf ihr Löseverhalten. In einer HEMA-Dispersion lösten sie sich innerhalb von 80 min. Monolithische Suspensionsperlen benötigten in Kapitel 3.3.3 dafür 3 h. Wegen der oberflächlichen Versinterung war die Lösegeschwindigkeit aber noch immer zu langsam, um die hohen Tintenmengen des kompakten Drucks zurückzuhalten.

Den hohlen Kern im Inneren der GF-Körner zu vermeiden, war ein kritisches Problem. Eine Möglichkeit bestand darin, den partikelhaltigen wässrigen Phasen vor der Aggregation durch ein Trocknungsmittel Wasser zu entziehen. Dabei können die Tropfen kompaktieren, woraufhin sich die aufkonzentrierten Mikroperlen zu gefüllten Superkörnern zusammenlagern. Dies war aber nicht umsetzbar, da die Perlen in den Wassertropfen wie in Abb. 5.15 zu schnell durch die Grenzfläche in die Hexanolphase abwanderten. Die Präparationsstrategie musste daher grundlegend geändert werden. Im nächsten Abschnitt wird ein Verfahren vorgestellt, dass ein Kompaktieren von partikelhaltigen Emulsionstropfen erlaubte.

5.3 Aggregatkörner aus Dispersionsperlen

Das Verfahren in Abb. 5.19 wurde invers zu der bereits vorgestellten Fällung in Emulsion durchgeführt. Hier lagen die PMMA-Mikroperlen zu Beginn in Hexan als Ölphase vor. Diese wurde mit geeigneten Emulgatoren in Wasser zu kleinen, runden Tröpfchen wie in Abb. 5.19a emulgiert. Nach einem bekannten Mechanismus^[116] wurden der Emulsion dann kleine Tropfen Decan zugegeben, die Hexan aus den partikelhaltigen Phasen zogen, weshalb sich letztere kompaktierten. Die Mikroperlen lagerten sich dabei so dicht zusammen, dass sie wie in Abb. 5.19b aggregierten. Die Teilschritte dieses Verfahrens werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

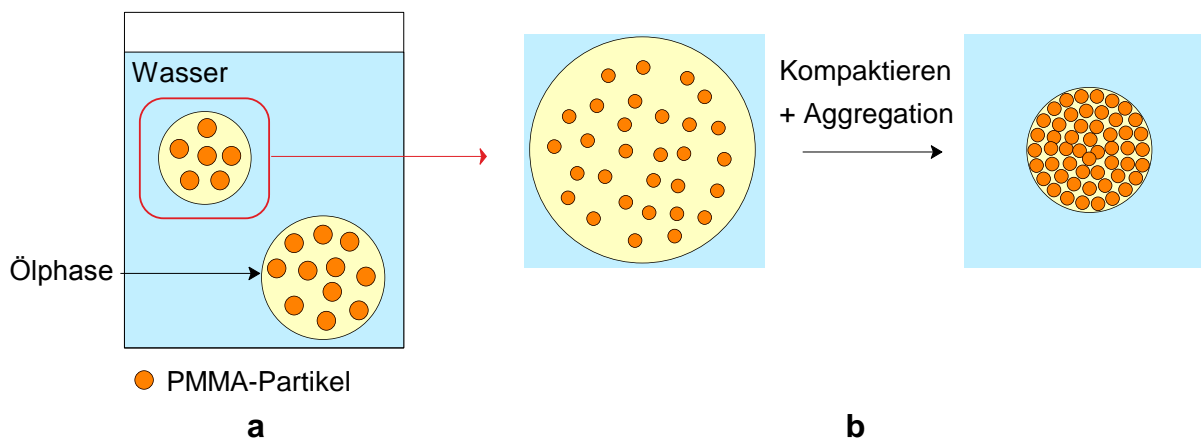


Abb. 5.19. (a) Emulgieren einer partikelhaltigen Hexanphase in Wasser und (b) Kompaktieren der Tropfen unter Aggregation der Partikel.

5.3.1 Emulsion in Wasser

Die Hexandispersion nach der Synthese in Kap. 5.1.2 hatte einen Feststoffanteil von 20 gew% (17 vol%). Diese Dispersion wurde als Ölphase in Wasser gegeben, und zwar mit einem Anteil von 10 vol%, wo sie Tropfen bildete. Die Wahl der Emulgatoren war für die Stabilität der Emulsion und für das Verhalten der Mikroperlen ausschlaggebend. Die optimale Emulsion wird in Abb. 5.20a gezeigt. Hier waren die Öltropfen kugelförmig und stabil. Für diesen Idealfall wurden den Öltropfen vor der Emulgierung 5 vol% eines Sorbitolmonooleats (Span 80, Abb. 5.20b) hinzugegeben. Im Wasser waren 2 gew% Polyvinylalkohol (Mowiol 47-88, Kuraray) gelöst, der die Öltropfen dann gegen Koaleszenz schützte. In der LM-Aufnahme lagen die Öltropfen dicht an dicht, was daran lag, dass sie während der Beobachtung im LM nach oben aufschwammen.

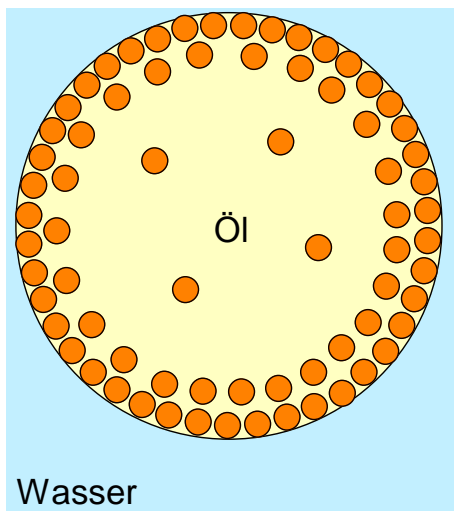
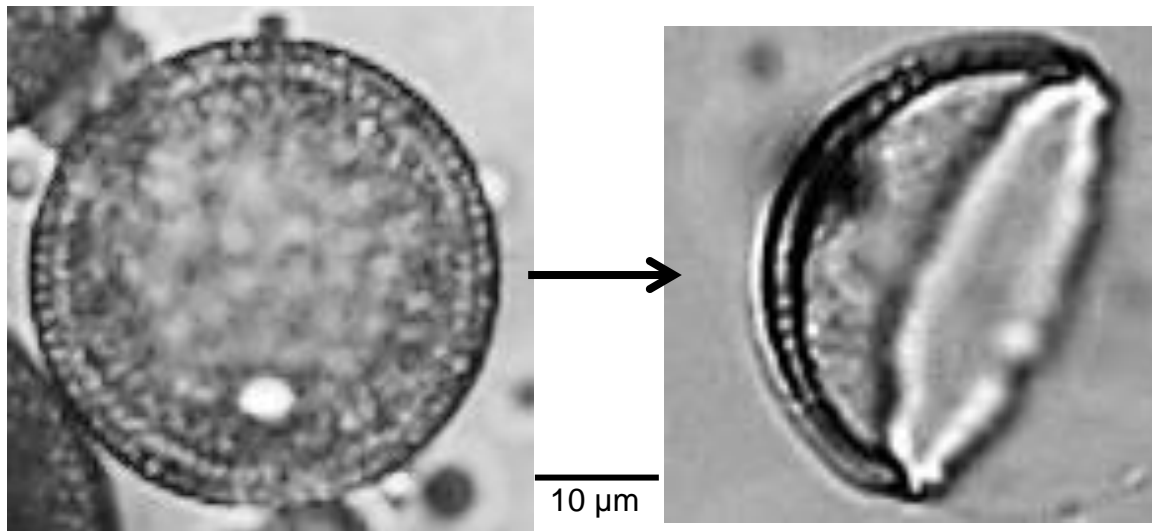


Abb. 5.21.
 (a) Hexantropfen mit Partikelschale,
 (b) Fragment einer Schale nach Entfernung
 des Öls.

Die Art des Schutzkolloides im Wasser war kritisch. 2 gew% Mowiol führten zur optimalen Emulsion in Abb.5.20a. Wurden andere Emulgatoren wie Triton X 405, Polyethylenglykol (PEG 6000) oder Disponil FES 27 verwendet, bildete sich stets eine multiple Wasser-in-Öl-in-Wasser-Emulsion (w/o/w) wie in Abb. 5.22 aus. Sie bestand aus nur wenigen runden Öltropfen und eignete sich nicht für die Präparation von Aggregatkörnern. Als Ursache konnte der Emulgator Span 80 identifiziert werden, der wie beschrieben der Ölphase zugegeben wurde. Dieser besitzt einen hohen Anteil hydrophiler Gruppen und somit einen niedrigen HLB-Wert (hydrophilic-lipophilic-balance) von 4.8.^[117, 118] Dies sind Kennzeichen eines guten Wasser-in-Öl-Emulgators, invers zur gewünschten Emulsion. Die Öltropfen verteilten sich dann nicht mehr einfach im Wasser, sondern lagerten ihrerseits Wassertropfen ein. Mit Mowiol wurde ein starker Öl-in-Wasser-Emulgator gefunden, der dies verhinderte.

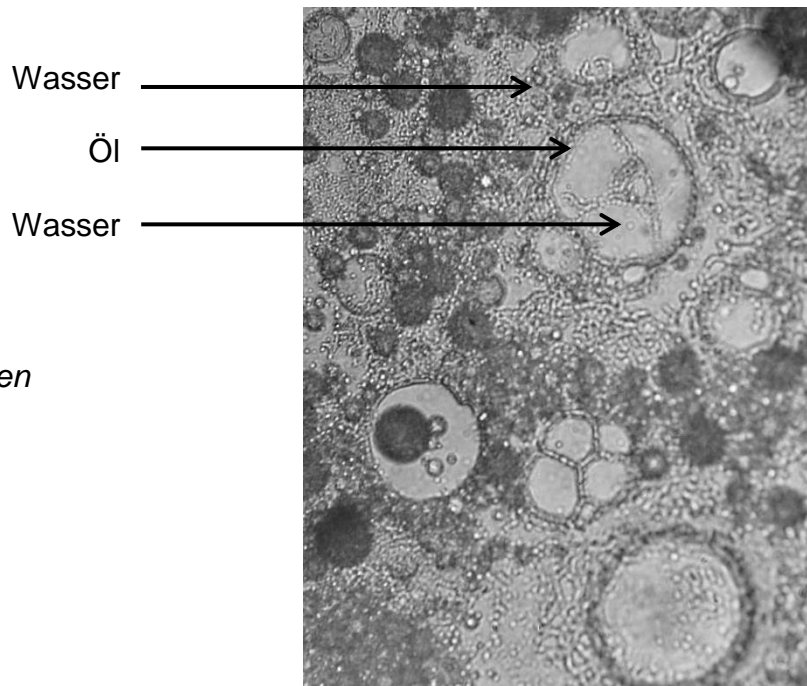


Abb. 5.22.
LM-Aufnahme einer multiplen
Emulsion vom Typ w/o/w.

5.3.2 Kompaktierung der Öltropfen

Nachdem die optimale Emulsion der Hexantropfen, die die Mikroperlen enthielten, im Wasser gelungen war, mussten in dieser Emulsion die gewünschten Aggregatkörner erzeugt werden. Dazu wurde das Hexan folgendermaßen von den Mikroperlen getrennt: Der Dispersion wurde Decan zugesetzt.^[116] Wie Abb. 5.23a dokumentiert, lagen zunächst leere Decantropfen neben den mit Mikroperlen gefüllten Hexantropfen vor. Dann nahmen die Decantropfen aber das Hexan auf. So wurde den Mikroperlen das Hexan entzogen. Wie Abb. 5.23b zeigt, befanden sich die Mikroperlen danach wunschgemäß in Form von Kugelaggregaten frei Wasser. Diese Aggregate waren kleiner als die Hexantropfen, aus denen sie beim Abzug des Hexans entstanden waren.

Nach dem Trocknen wurden die in Abb. 5.24 dargestellten fast perfekten kugelförmigen Aggregatkörner erhalten. Wurde mit einem Spatel leicht auf die Körner gedrückt, zerbrachen sie oder Bruchstücke sprangen ab. Bilder wie in Abb. 5.25 erlaubten Einblicke in die interne Struktur. Die Körner waren wirklich durchgängig ebenemäßig von Mikroperlen gefüllt. Damit schien das Ziel erreicht zu sein.

gefüllte Hexantropfen leere Decantropfen

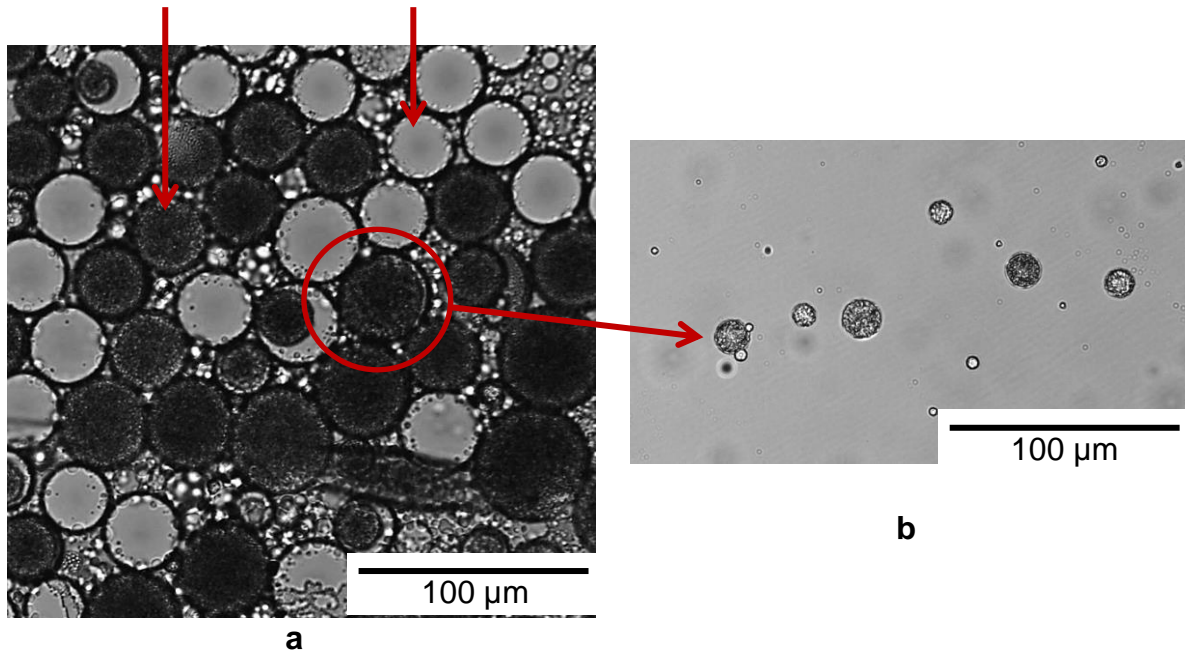


Abb. 5.23. Kompaktierung: (a) leere Decantropfen neben gefüllten Hexantropfen, (b) kompakte Aggregate nach dem Abtrennen der vereinten Öle.

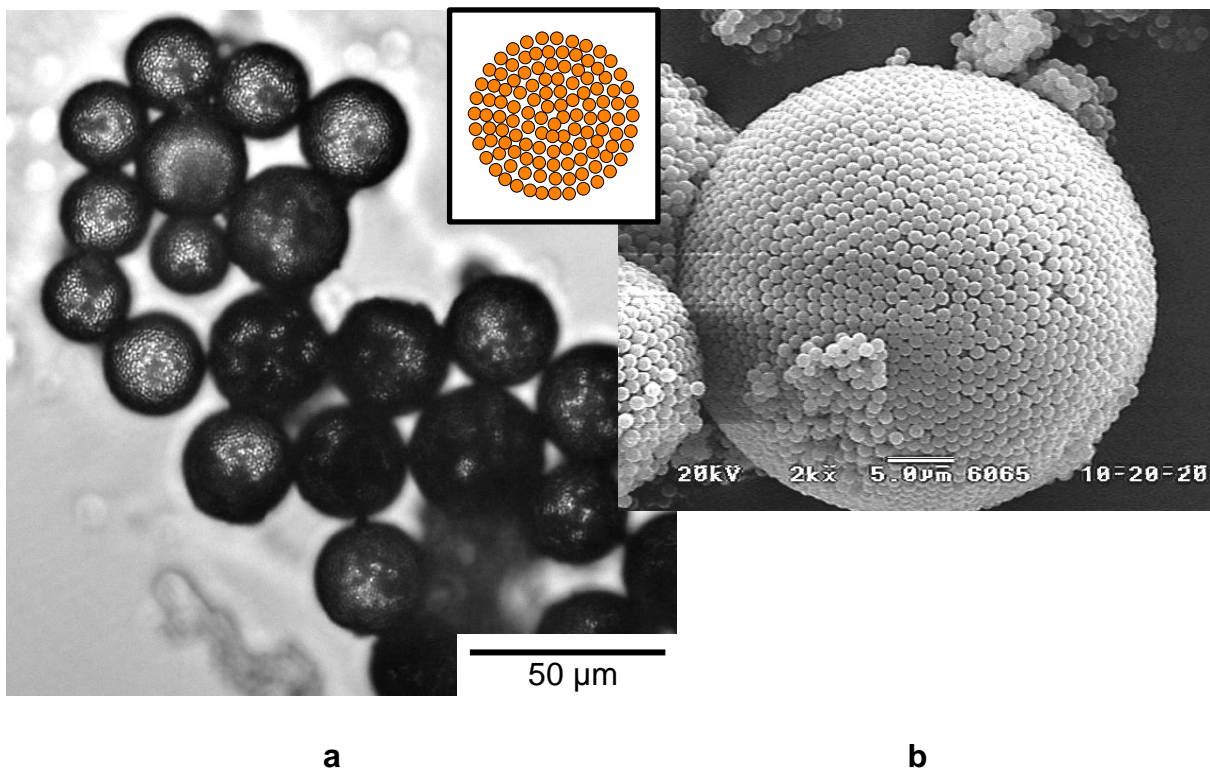


Abb. 5.24. Runde Superkörner (a) im LM und (b) im REM.

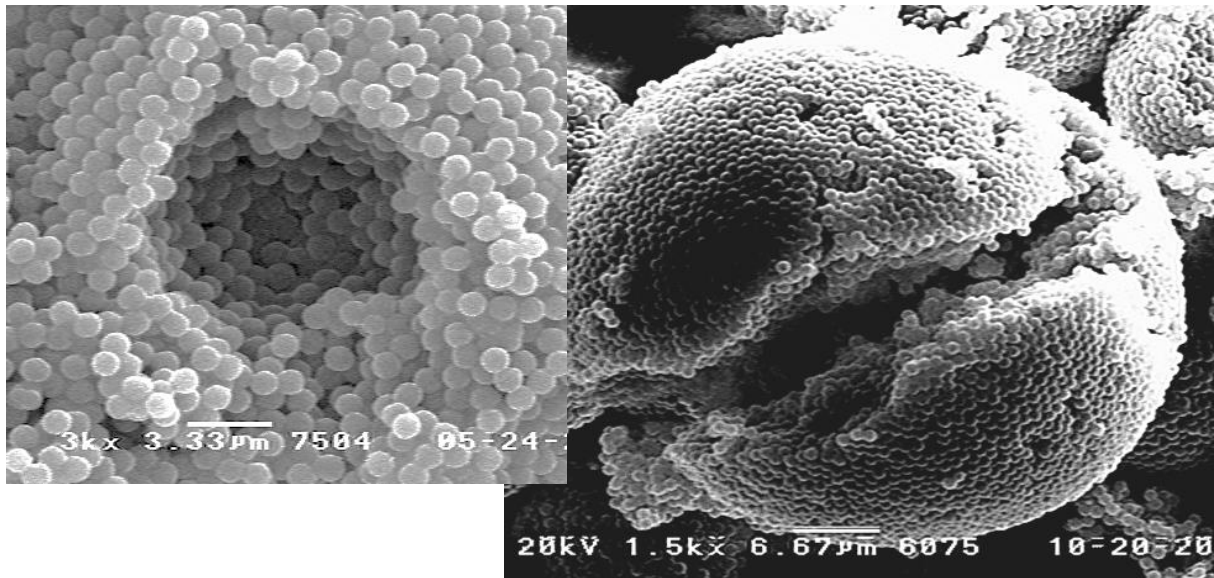
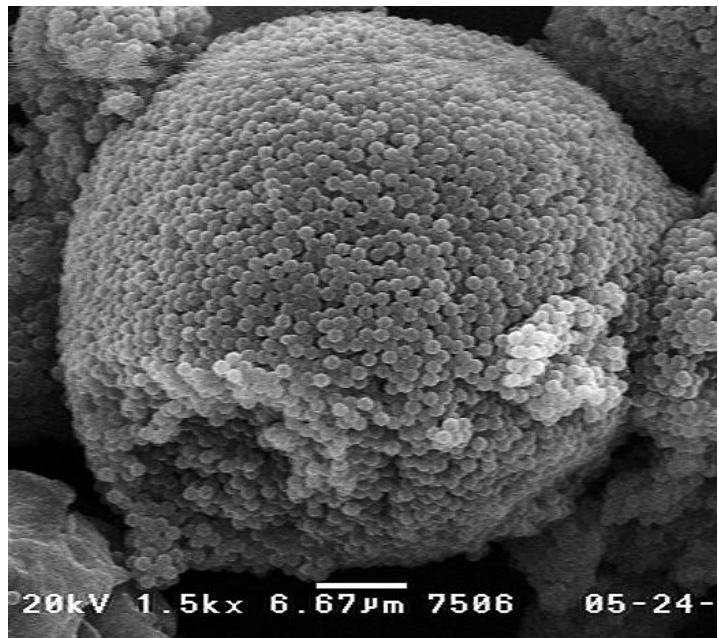
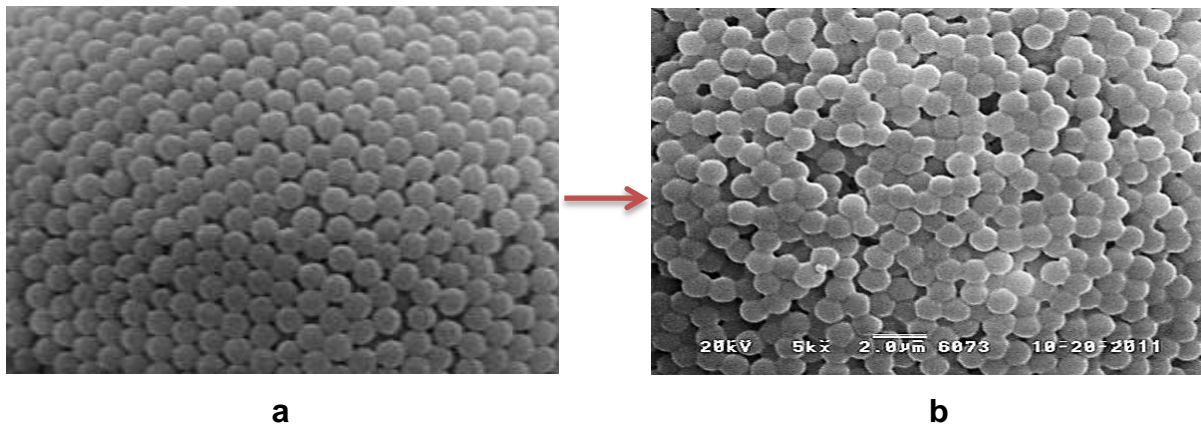


Abb. 5.25.
REM-Aufnahmen defekter
Aggregate.



Leider zerbrachen diese Körner aber zu leicht. Sie überstanden Rakeltests beim 3D-Druck nicht. Deshalb war dieses Aggregatpulver nicht geeignet. Beim 3D-Druck werden Pulver gebraucht, deren Körner stabil bleiben, damit nichtbedrucktes Pulver, das abgesaugt wird, wieder eingesetzt werden kann.

Die Stabilität konnte verbessert werden, indem die Aggregate in einem schlechten Lösemittel wie Hexanol aufgenommen und bei erhöhter Temperatur angelöst wurden. Dabei versinterten die Mikroperlen miteinander (Abb. 5.26). Die Aggregate zerbrachen dann nicht mehr.



*Abb. 5.26. REM-Aufnahmen der Primärpartikel:
(a) vor und (b) nach der dem Anlösen in Hexanol.*

5.3.3 Lösen runder Aggregatkörner

Abbildung 5.27 zeigt das Auflösen von Einzelkörnern in HEMA. Zuerst wurde die Aggregatstruktur vom Lösemittel aufgebrochen und die einzelnen Mikroperlen freigesetzt, die sich dann ganz auflösten. Die Originalaggregate brachen in 10 min auf. Versintern gemäß Abb. 5.26 verlangsamte den Prozess aber so stark, dass er über 2 h brauchte. In beiden Fällen dauerte das Lösen der Mikroperlen dann noch weitere 2h. Diese Zeiten sind viel kürzer als die, die beim Auflösen von kompakten Körnern beobachtet wurden (Abb. 3.22). Dort war über ein Tag zum völligen Auflösen der Körner vonnöten. Damit bestätigten sich die Mechanismen in Abb. 3.24.

Das Präparationsverfahren von Aggregatkörnern aus Dispersionspartikeln ist in Abb. 5.28 zusammengefasst.

a

b

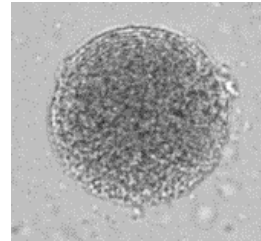
t = 0

t = 0



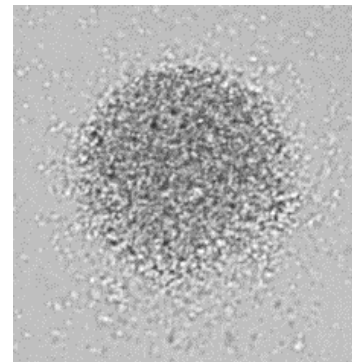
t = 5 min

t = 1 h



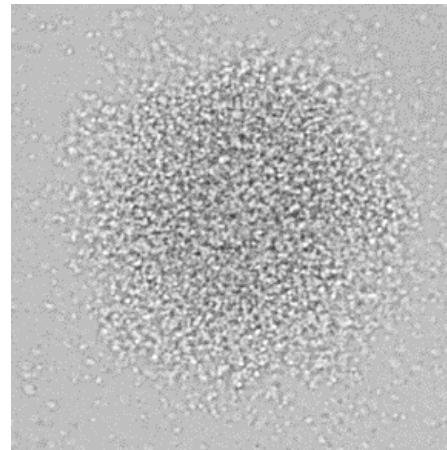
t = 7 min

t = 2.5 h



t = 10 min

t = 2.75 h



t = 3 h

t = 5 h

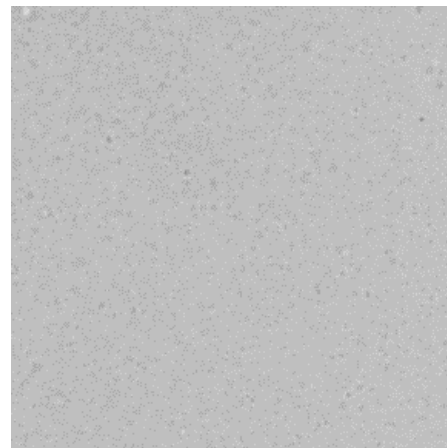


Abb. 5.27.
Lösen runder Aggregate in HEMA:
(a) Lösezeiten der originalen Körner,
(b) der versinterten Körner.

Für den 3D-Druck ist aber festzustellen: Die originalen Aggregatkörner lösten sich schnell genug, die Superkörner aus rein adsorptiv zusammengelagerten Dispersionsperlen zerbrachen aber beim Rakeln, während die versinterten Körner stabil blieben, sich aber zu langsam auflösten.

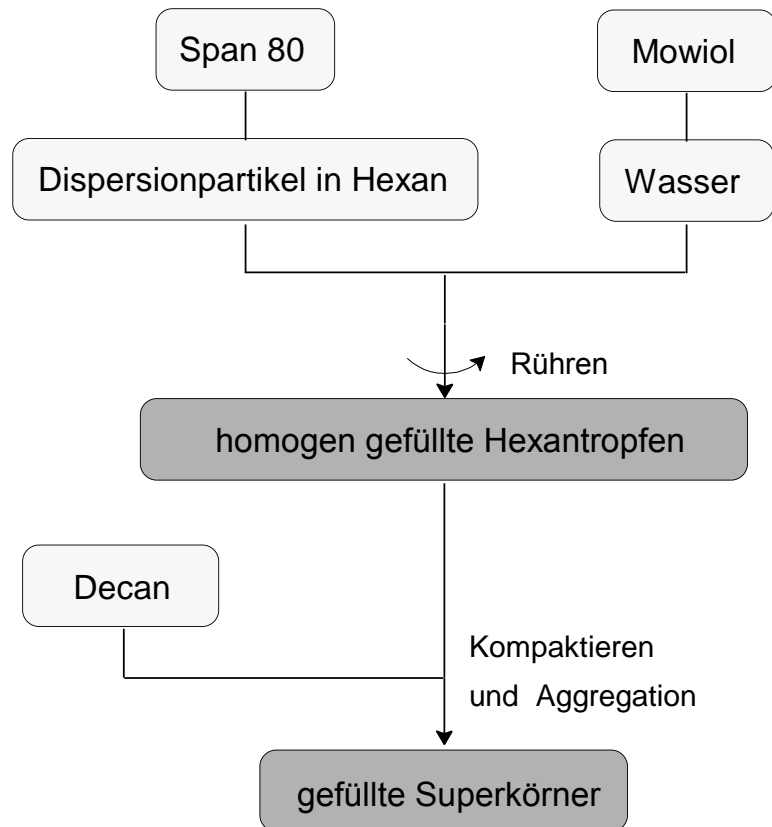


Abb. 5.28.
Teilschritte der Präparation gefüllter Aggregate aus Dispersionspartikeln.

Zu diesem Zeitpunkt mussten die Aggregatkörner leider aufgegeben werden, nicht zuletzt, weil sich ihre Präparation als zu aufwändig erwies, um wirtschaftlich große Pulvermengen für den 3D-Druck herzustellen. Besser geeignet war die Methode der Suspensionspolymerisation. Mit ihr konnten die vorgestellten Mikroblend-Pulver (MB, Kapitel 3.3.4.2) in ausreichender Menge hergestellt werden. Die Synthesen, Pulvereigenschaften und die Anwendung der neuartigen Pulver im 3D-Druck werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

6 MB1-Pulver

Bei den MB-Pulvern (Kap. 3.2.4.2) wurden die PMMA-Körner der Suspensionsperlen mit Mikrodomänen eines Elastomeren durchsetzt. Diese sollten dafür sorgen, dass sich die Körner schneller auflösen. Die elastomere Zweitkomponente sollte später zudem dafür sorgen, dass die 3D-Druckprodukte schlagfester sind als PMMA selbst. Dieser Effekt von Elastomeren in Thermoplasten ist seit langem bekannt.^[119-124]

In Kap. 6-9 werden verschiedene Varianten von Körnern mit diesem thermoplastisch-elastomeren Aufbau vorgestellt. Im Folgenden wird der Typ MB1 mit der Struktur in Abb. 6.1 beschrieben.

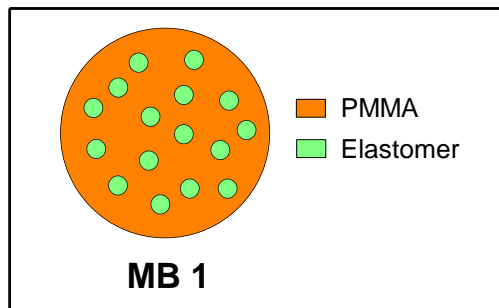


Abb. 6.1. Schematischer Aufbau eines MB1-Pulverkorns.

6.1 Synthese des MB1-Pulvers

Das PMMA-Standardpulver Polypor (Abb. 1.16) wurde nach Abb. 6.3 modifiziert. Das Monomer eines Elastomeren wurde in die PMMA-Perlen eingequollen und dann auspolymerisiert. Wichtige Faktoren waren die Art des Monomers, sein Anteil (gew% bezogen auf die Pulvermasse), seine Kompatibilität mit PMMA und die Quellzeit t_{quell} . So entstand ein elastomermodifiziertes PMMA-Pulver.

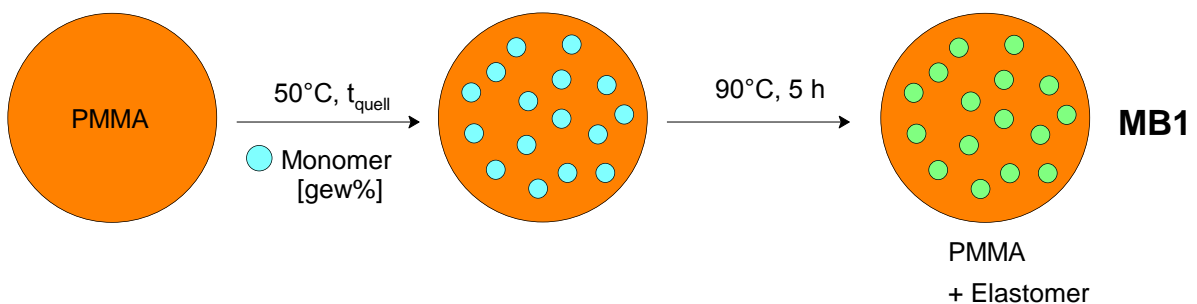


Abb. 6.2. Monomer wird in PMMA-Perlen eingequollen und auspolymerisiert.

Da die Lösezeit von Polymeren nach Kap. 3.3.4 mit ihrer Glastemperatur T_g sinkt, eignete diese sich zum Maßstab der Monomerenwahl. In Tab. 6.1 sind die Glastemperaturen der Polymeren verschiedener (Meth)Acrylate angegeben. Für das MB1-Pulver wurde n-Butylacrylat (BA) mit $T_g = -55^\circ\text{C}$ gewählt, das ein gutes Lösemittel für PMMA ist.

Tab. 6.1. Monomere und Glasübergangstemperaturen ihrer Polymere.

Name	Abkürzung	T_g des Polymers [$^\circ\text{C}$]
n-Butylacrylat	BA	-55
Ethylacrylat	EA	-20
n-Butylmethacrylat	n-BMA	20
Propylmethacrylat	PMA	35
Tetrahydrofurfurylmethacrylat	THFMA	40
i-Butylmethacrylat	i-BMA	53
Benzylmethacrylat	BzMA	54
Hydroxyethylmethacrylat	HEMA	55
Ethylmethacrylat	EMA	65

Das Syntheseverfahren ist in Abb. 6.3 dargestellt. Zunächst wurde das Pulver mit einem Feststoffanteil von 20 gew% in Wasser redispergiert. Mit 1.3 gew% carboxylfunktionalisiertem PVA (Poval KL-318 [25-88], Kuraray) wurden die Pulverkörner vor Aggregation geschützt. Da schnelle Zugabe des Monomers BA dennoch zur Aggregation führte, wurde das BA, mit 0.5 gew% BPO versetzt, langsam in 80 min bei 50°C in die gerührte Suspension getropft. Dann begann die Quellzeit t_{quell} , in der das Monomer in die Perlen quoll. Anschließend wurde das Monomer über 5 h bei einer Temperatur $T_{\text{poly}} = 90^\circ\text{C}$ auspolymerisiert. Nach der Polymerisation wurde das MB1-Pulver, also das PBA-modifizierte Pulver, mehrmals in Wasser gewaschen, getrocknet und zur Verbesserung der Rieselfähigkeit mit 0.2 gew% Aerosil OX-50 (Evonik) versetzt. Von den fertigen MB1-Perlen wurden Dünnschnitte angefertigt und elektronenmikroskopisch charakterisiert.

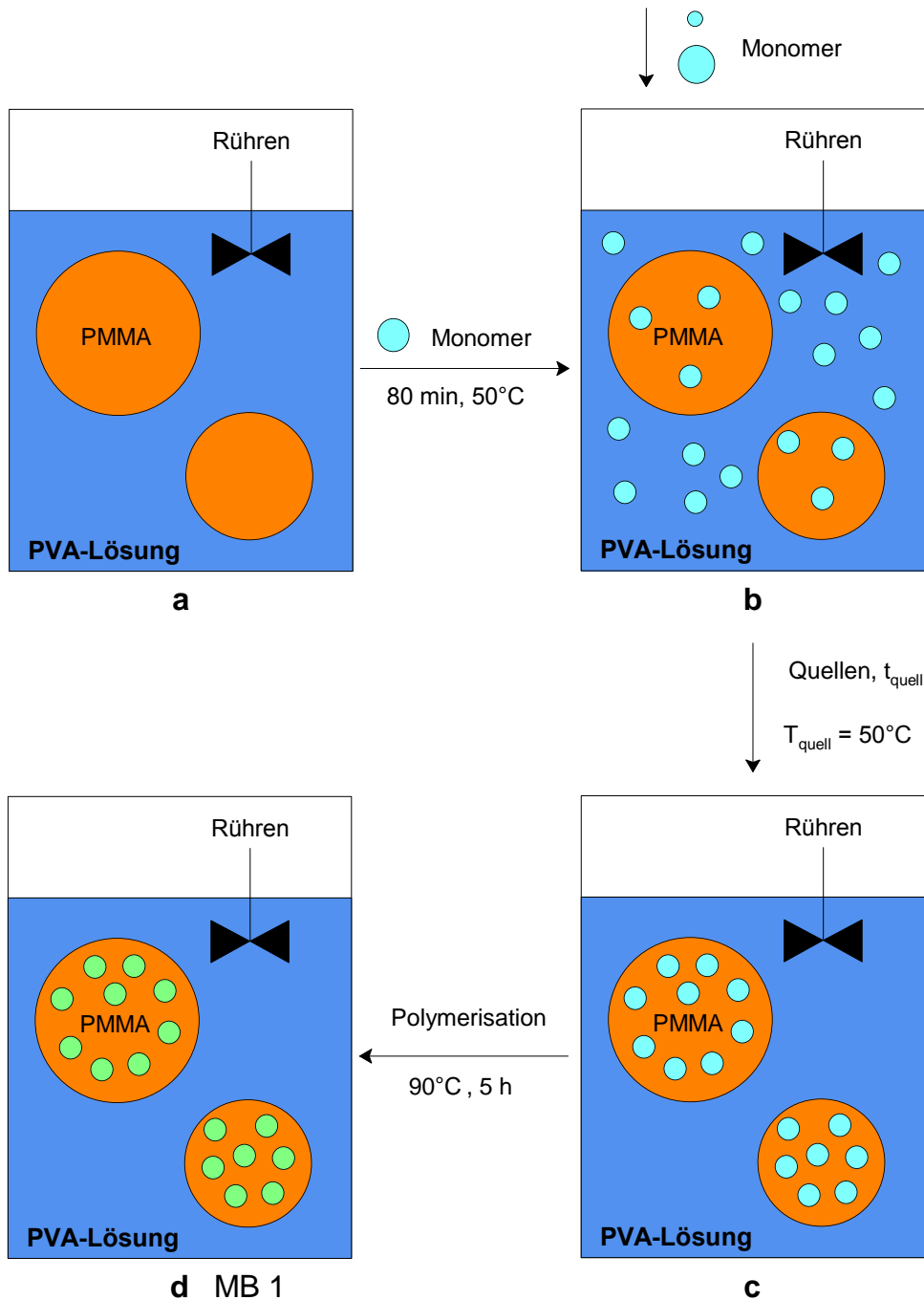


Abb. 6.3. Syntheseschritte des MB1-Pulvers:
 (a) redispergierte Pulverkörner, (b) Zutropfen des Monomers,
 (c) Monomer in den Perlen und (d) Endprodukt nach der Polymerisation.

Das Monomer BA quoll nur langsam in die PMMA-Perlen ein. Die Anteile an Monomer und die Quellzeiten t_{quell} sind in Abb. 6.4 zusammengefasst. Die grünen Balken beschreiben Produktperlen, die erkennbare PBA-Domänen enthielten, die grauen Balken dagegen Perlen ohne solche Domänen. Diese Domänen entstanden erst nach Quellzeiten > 14 h bei Monomeranteilen > 25 gew%.

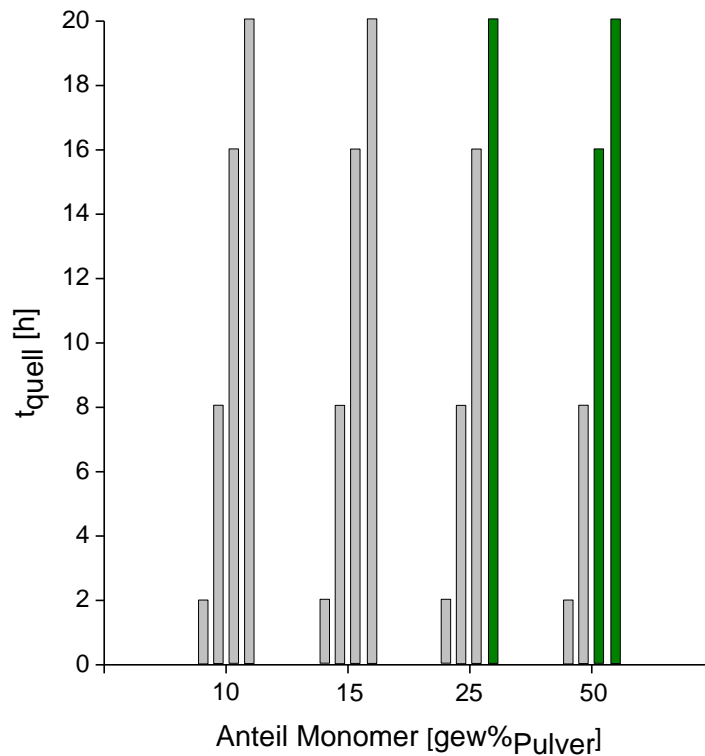


Abb. 6.4. Syntheserversuche MB1: Quellzeiten t_{quell} und Monomeranteile, (Grün markierte Versuche führten zu PBA-Domänen im Pulver).

Die TEM-Aufnahme in Abb. 6.5 demonstriert den unveränderten Aufbau einer mit 15 gew% BA modifizierten und 20 h lang gequollen PMMA-Perle. Sie ist so homogen wie eine Originalperle des Polypor-Pulvers.

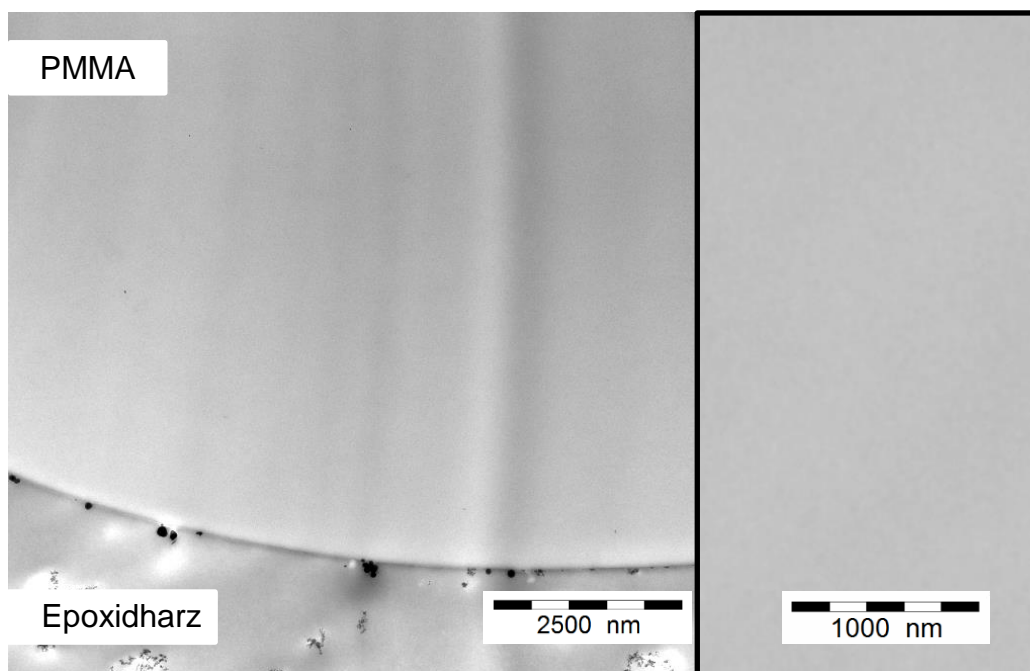
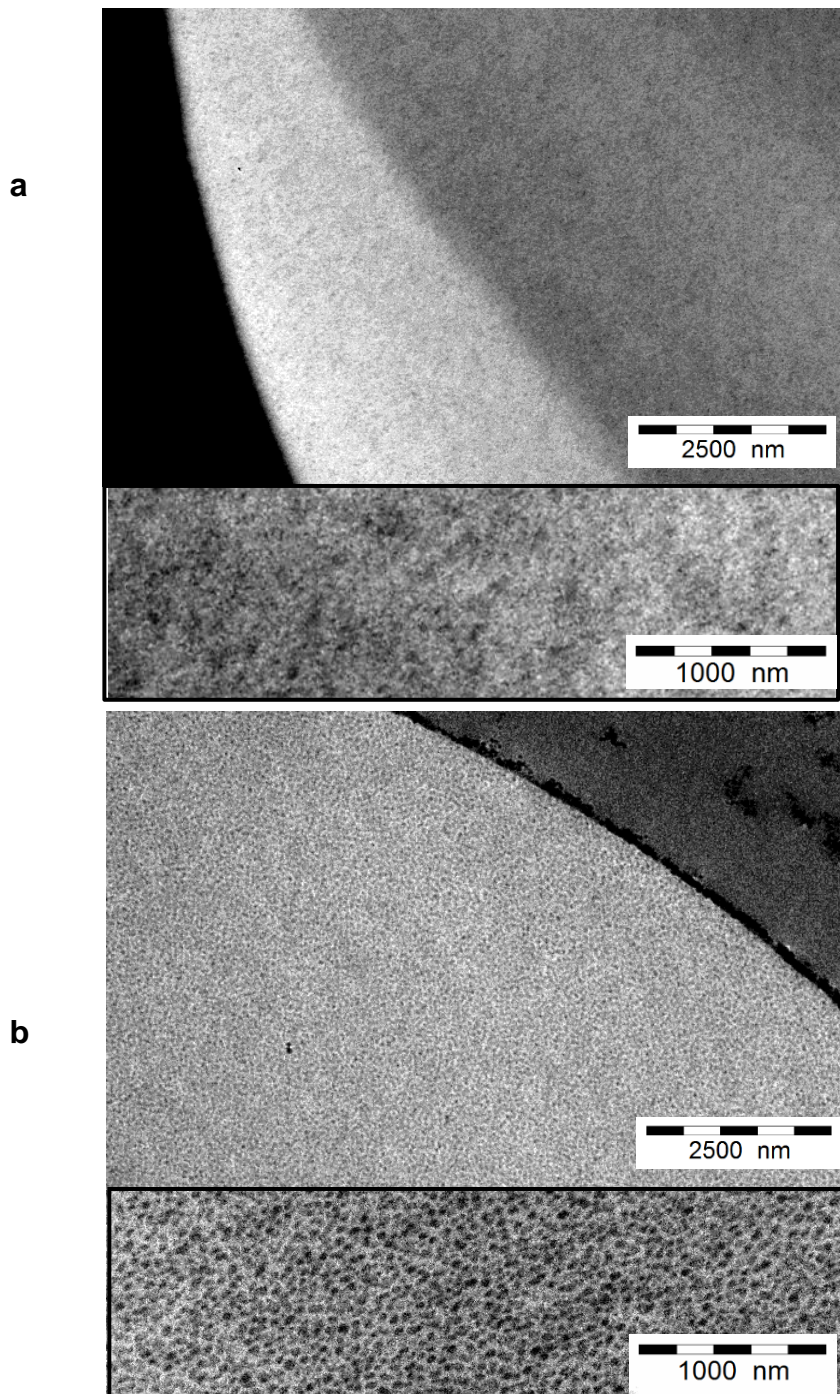


Abb. 6.5. Dünnschnitt einer nicht modifizierten PMMA-Perle im TEM, eingebettet in Epoxidharz.

Die TEM-Aufnahmen in Abb. 6.6 zeigen Perlen, die mit 25 gew% und 50 gew% PBA modifiziert waren. Die Gewichtszunahme bewies, dass sie wunschgemäß aus 20 gew% (Abb. 6.7a) oder 33 gew% (Abb.6.7b) PBA bestanden. Die dunklen PBA-Domänen liegen in der PMMA-Matrix dicht an dicht, aber gut voneinander getrennt. Bei 20 gew% PBA waren sie mit < 10 nm extrem winzig und bei 33 gew% mit 60 nm immer noch sehr klein. Die Synthese des PMMA-PBA-Pulvers MB1 war somit geglückt.



*Abb. 6.7.
Dünnschnitte von
PMMA-Perlen mit
(a) 20 gew% und
(b) 33 gew% PBA.*

6.2 Eigenschaften des MB1-Pulvers

Die REM-Aufnahme des MB1-Pulvers in Abb. 6.7a ähnelt Abb. 1.13, die das Polypor-Pulver zeigte, allerdings mit einem Unterschied. Die MB1-Perlen sind zum Teil durch winzige Sekundärperlen aus PBA (Abb. 6.7b). miteinander verklebt.

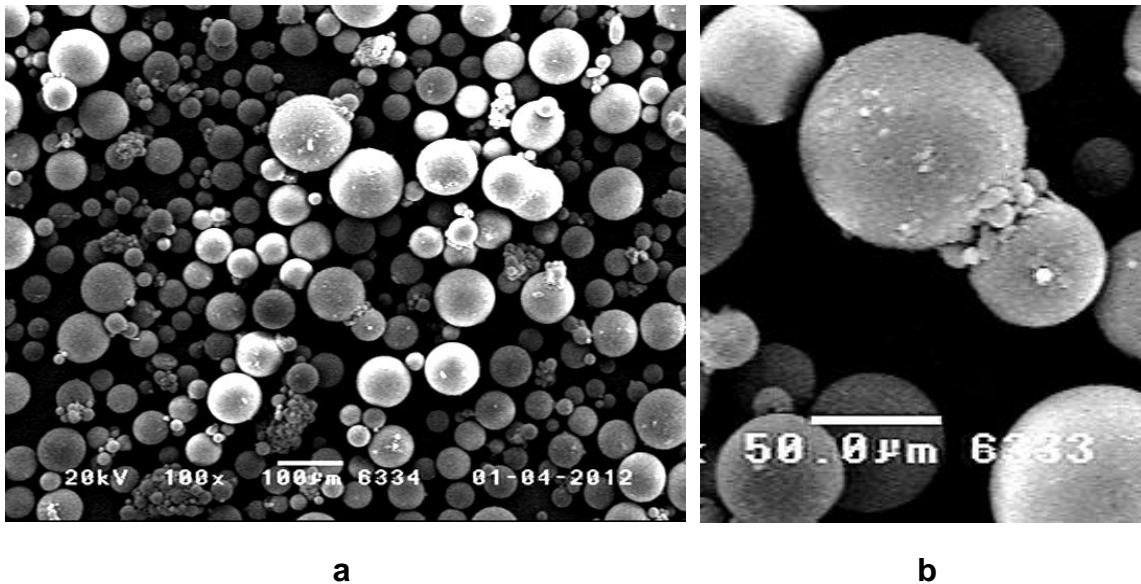


Abb. 6.7. (a) REM-Aufnahme des MB1-Pulvers mit (b) Partikelaggregaten.

Das MB1-Pulver konnte zu 150 μm dünnen Schichten wie in Abb. 6.8 gerakelt werden. Sie waren nicht ganz glatt und von einigen Spurrillen durchsetzt.



Abb. 6.8. 150 μm dünne Schicht aus MB1-Pulver.

Darin äußerten sich die kleinen Sekundärperlen, die die großen Perlen etwas verklebten. Die Schüttdichte des Polypor-Pulvers von $\rho_p = 670 \text{ kg/m}^3$ sank auf 630 kg/m^3 (20 gew% PBA) oder sogar auf 550 kg/m^3 (33 gew% PBA).

Die DSC-Messung des MB1-Pulvers (33 gew% PBA) in Abb. 6.9 beweist auch, dass die Modifizierung mit PBA-Domänen gelang. Der Glasübergang bei -49°C war den größeren PBA-Domänen mit 60 nm Durchmesser zuzuordnen. Weitere breite Glasübergänge lagen im Bereich zwischen 50°C und 100°C . Die Vermutung lag nahe, dass es sich dabei um Mischübergänge von PMMA-Domänen und besonders kleinen PBA-Domänen ($<15 \mu\text{m}$) handelte.^[125]

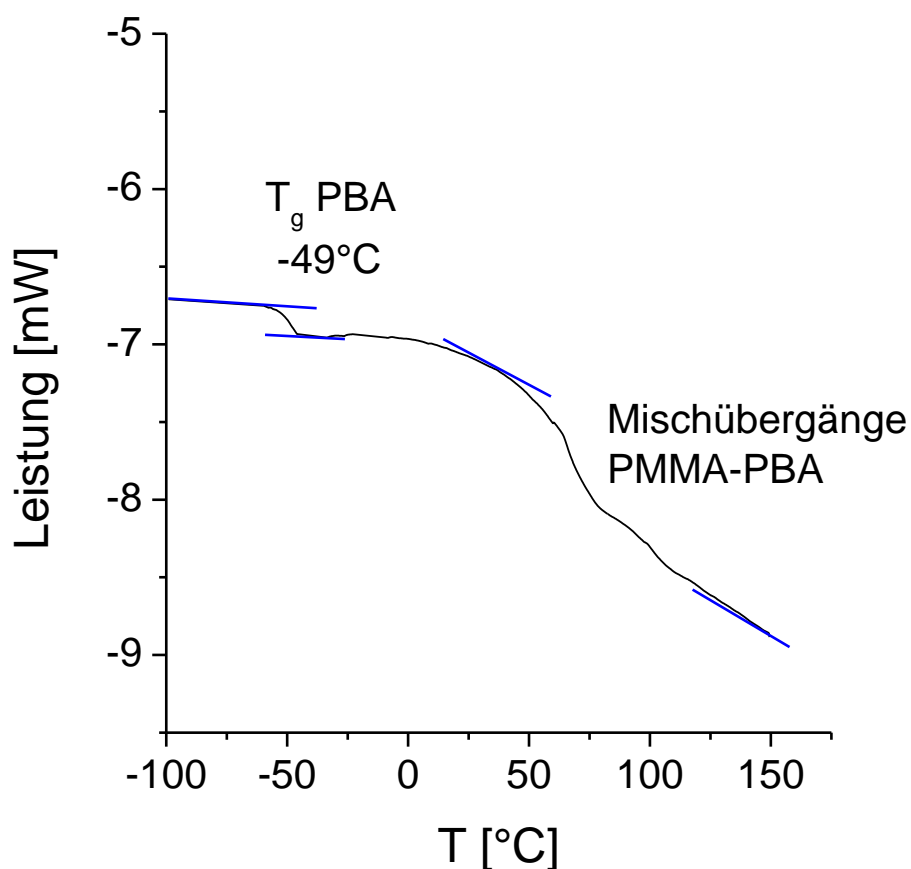
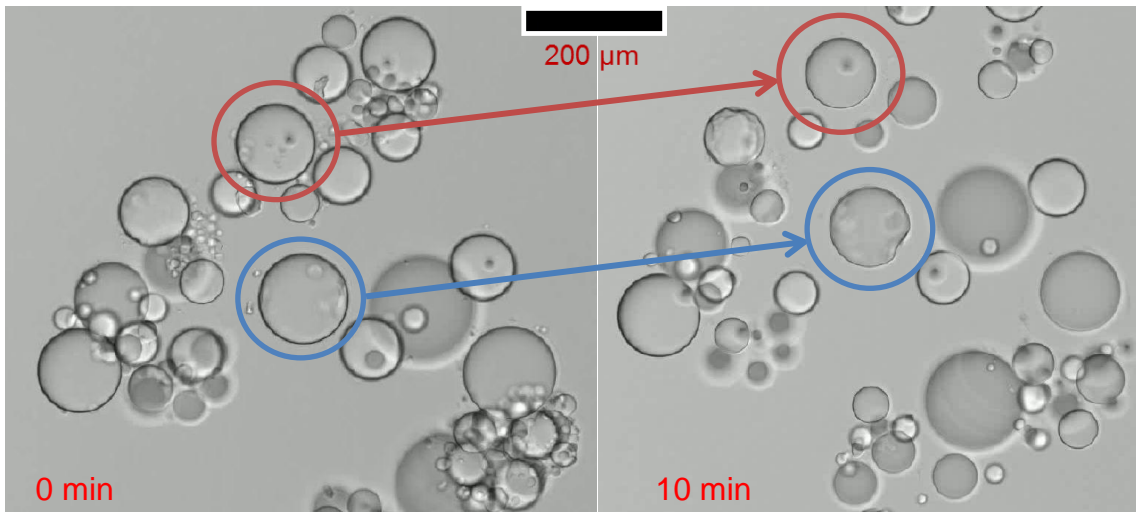
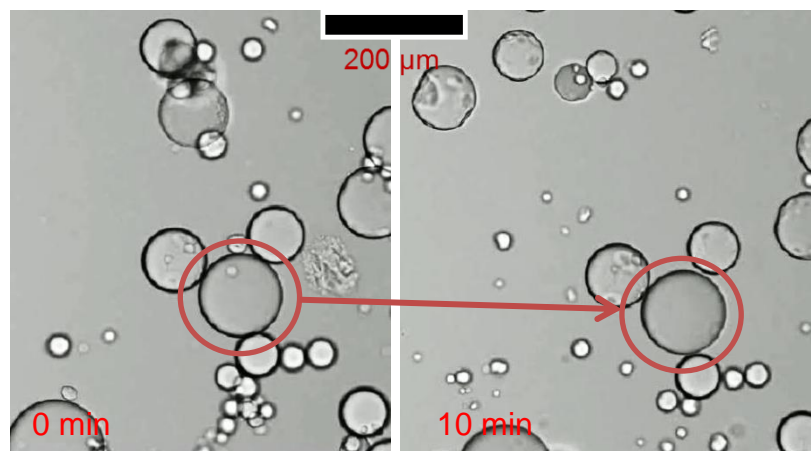


Abb. 6.9. DSC-Messkurve des MB1-Pulvers mit 33 gew% PBA.

Die Pulver mit 20 gew% und 33 gew% PBA wurden unter einem Tropfen HEMA gelöst. Die LM-Aufnahmen in Abb. 6.10 zeigen die ersten 10 min. Die Perlen mit 20 gew% PBA verkleinerten sich in diesem Zeitraum leider wie die des Polypor-Pulvers selbst (Abb. 3.21) gar nicht. 33 gew% PBA beschleunigten den Löseprozess zwar (Abb. 6.11), offenbar drang das HEMA aber noch immer nicht schnell genug in die Perlen ein.



a



b

Abb. 6.10. Lösen von MB1-Pulver in HEMA: (a) 33 gew% und (b) 20 gew% PBA.

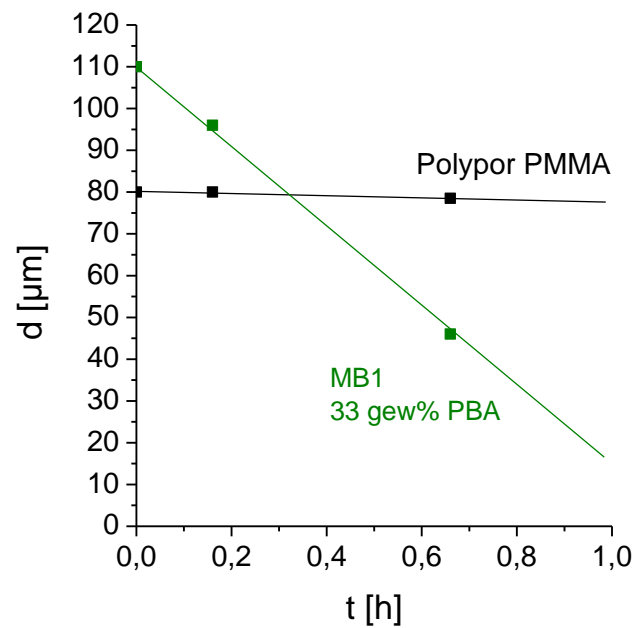


Abb. 6.11. Verlauf des Auflöserns von MB1-Perlen (33 gew% PBA) und Polypor-Perlen in HEMA.

6.3 3D-Druck mit MB1-Pulver

Für den Druckversuch wurde das MB1-Pulver mit 33 gew% PBA verwendet, mit den Druckparametern in Abb. 6.12a. Die Drucktinte war HEMA mit Kupfer(II)-naphthenat (0.06 gew%, Kap. 4.3). Anders als beim porösen Druck (Kap. 2.2) wurde nicht mit einem Füllgrad $F = 22 \%$ der Tinte (Gl. 2.3) gearbeitet, sondern mit 41 %. Als Initiator wurde 5-n-Butyl-barbitursäure auf das Pulver aufgeschlagen. Wie bei den porösen Druckversuchen wurden drei Prüfkörper gedruckt (Abb. 6.12b). Die bestanden wieder aus 14 Schichten mit einer Höhe von jeweils $d_z = 150 \mu\text{m}$. Nach dem Druck wurden sie 5 h im Druckstand gelagert, um die Pulverperlen bestmöglich zu lösen, und dann im Trockenschrank bei 80°C über 6 h auspolymerisiert. Daran anschließend wurde das Restmonomer bei 80°C unter Vakuum ausgetrieben.

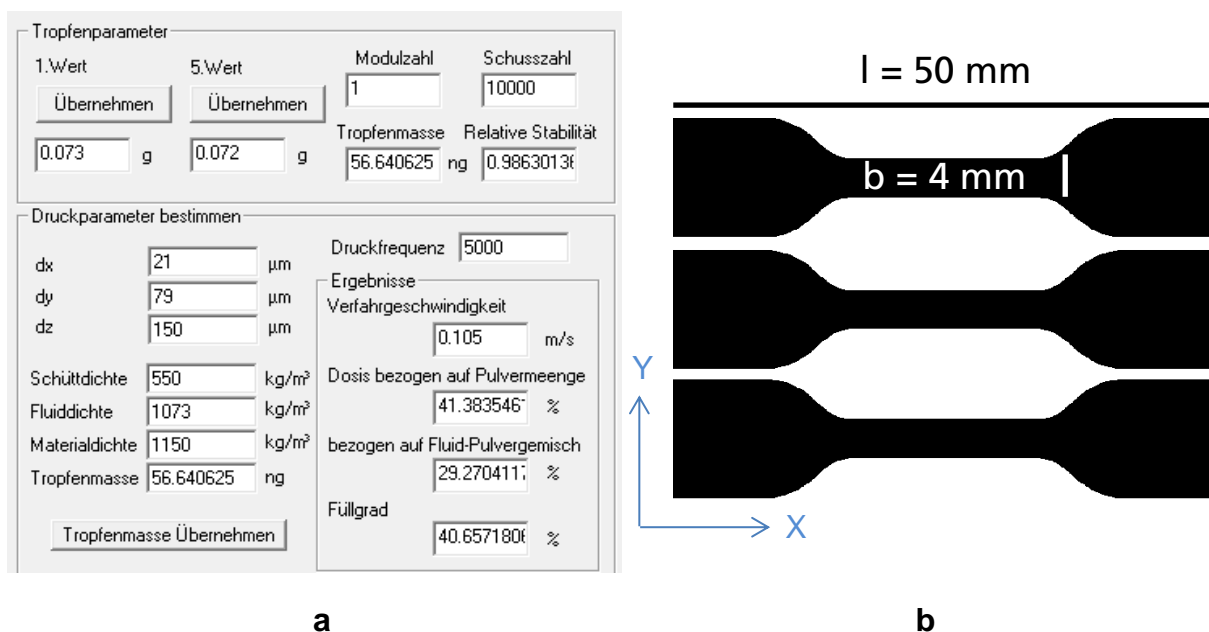


Abb. 6.12. (a) Parameter des Druckversuches mit MB1-Pulver ($F = 41 \%$), (b) Bild mit dem Querschnitt dreier Prüfkörper.

Abb. 6.13 zeigt die Prüfkörper nach der Lagerung im Pulverbett. Sie waren noch weich, da die Polymerisation wie gewünscht noch nicht eingesetzt hatte.

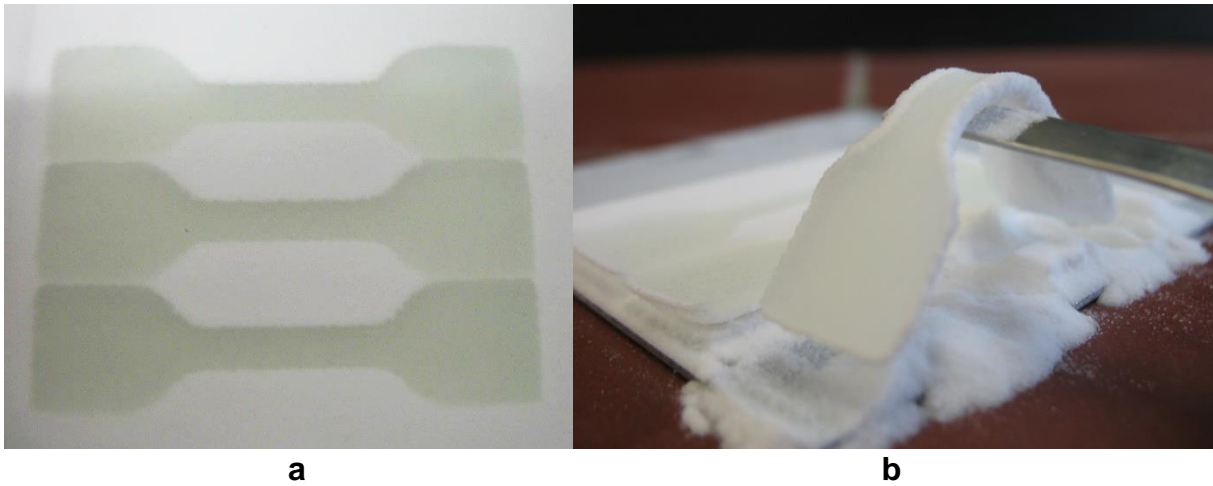


Abb. 6.13. (a) Druckkörper im Pulverbett,
(b) weicher Druckkörper vor der Polymerisation.

Nach der Polymerisation waren die Körper fest und konnten vom umgebenen Pulver befreit werden. In Abb. 6.14 wird das Druckprodukt mit MB1 mit dem Produkt eines porösen Drucks mit Polypor-Pulver verglichen. Der poröse Druck ist leider offensichtlich überlegen. Der MB1-Körper ist aufgrund von Verzug etwas gebogen, nicht formtreu und an den Kanten rau.

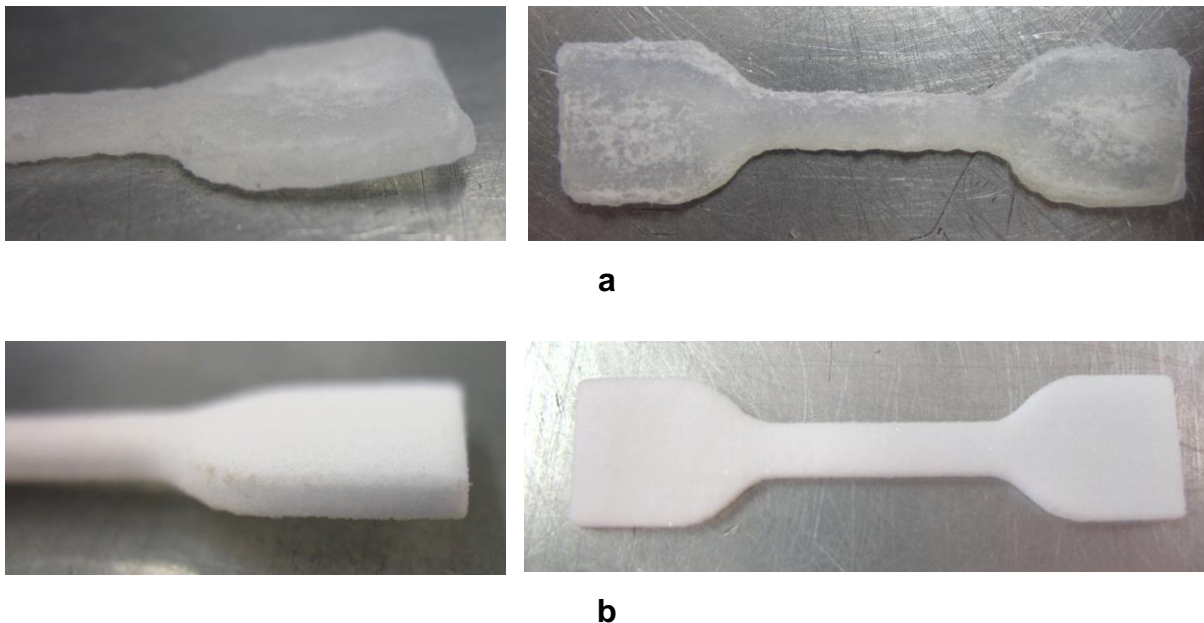


Abb. 6.14. Gegenüberstellung von Druckkörpern:
(a) Druck mit MB1-Pulver, (b) porösen Druck.

Diese Probleme sind dem erhöhten Füllgrad F mit Tinte zuzuschreiben. Er wurde in diesem Kapitel von 22 gew% auf 41 gew%, um ein porenärmeres Produkt zu schaffen. Dies gelang tatsächlich, wie die höhere Transparenz des Körpers beweist. Die viele Tinte hatte aber auch einen schwerwiegenden Nachteil. Sie wurde im

Pulver nicht ortsfest festgehalten, sondern zerlief im Pulver. Daher kam die geringe Formtreue, aber auch der Verzug des MB1-Körpers:

Die Tinte sackte immer in untere Schichten durch, wie die REM-Aufnahme eines Durchschnitts in Abb. 6.15 beweist. Der Körper ist unten dichter und oben poröser. Bei der Polymerisation schrumpfte er also unten stärker als oben, woraus der Verzug resultierte. Vor allem aber dokumentiert Abb. 6.15, dass die einzelnen Perlen von der Tinte durchaus nicht aufgelöst, sondern nur angelöst wurden. Dies bestätigte das Ergebnis der Löseversuche (Kap. 6.2). Die Perlen des MB1-Pulvers lösten sich nicht schnell genug in der Tinte, um diese effizient zu verdicken und das Zerlaufen zu verhindern.

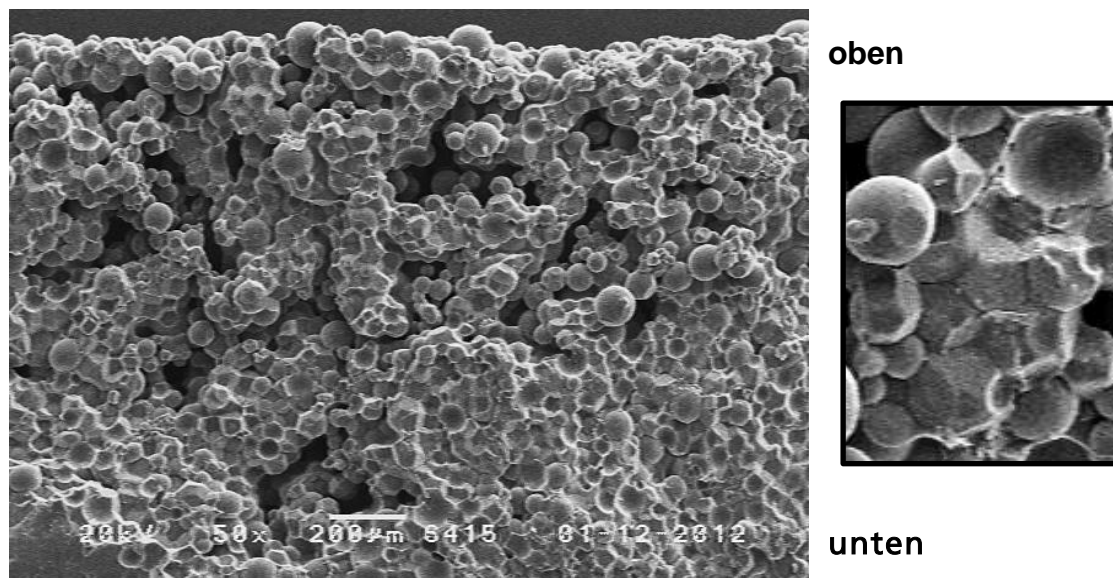


Abb. 6.15. REM-Aufnahme eines Durchschnitts durch den Prüfkörper aus MB1-Pulver.

Die MB1-Prüfkörper bewährten sich auch mechanisch, wie Abb. 6.16 zeigt, nicht. Sie waren zu schwach und spröde. Die weiche PBA-Komponente machte sich nicht bemerkbar, offenbar weil zu wenig davon vorhanden war.

Mit der MB1-Strategie wurde somit das Ziel des kompakten Drucks nicht erreicht. Immerhin war in Abb. 6.15 festzustellen, dass die MB1-Perlen flächig aneinandergebunden sind, während sie beim porösen Druck mit Polypor-Pulver nur punktuell miteinander versintert sind (Abb. 2.9).

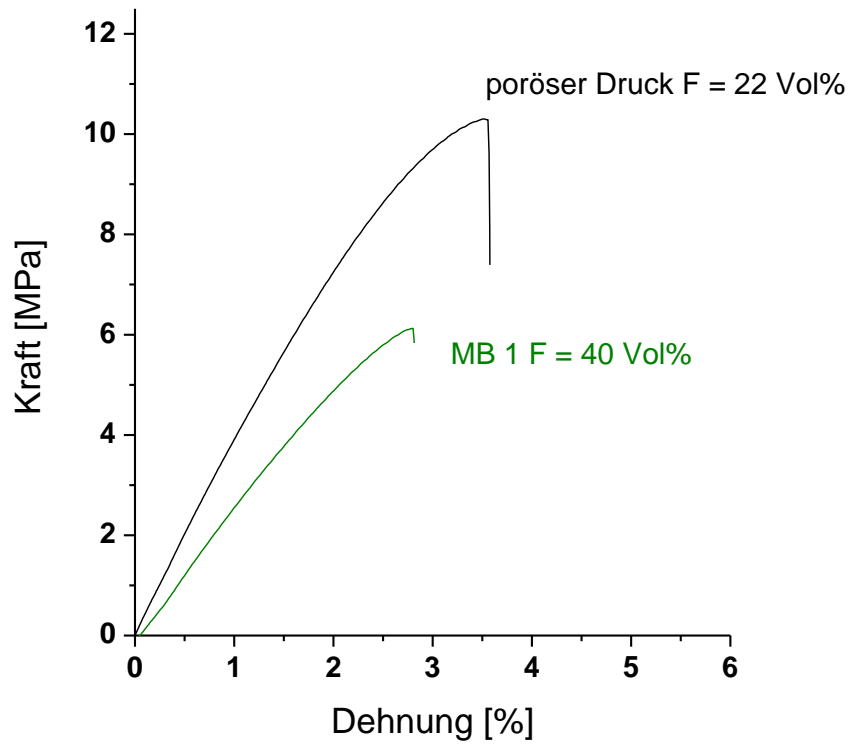


Abb. 6.16. Zug-Dehnungskurve eines MB1-Druckkörpers im Vergleich zum porös gedruckten Körper.

7 MB2-Pulver

Vom Pulvertyp MB2 wurden zwei Typen hergestellt, deren Kornstrukturen in Abb.7.1 dargestellt sind (Abb. 1.19). Beide bestanden, anders als beim Typ MB1, überwiegend aus dem weichen, elastomeren Polymer und nur einem Minderanteil an PMMA. Damit sollte schnelles Auflösen der Perlen in der Drucktinte und Zähigkeit der Druckprodukte gesichert werden. Damit die Perlen beim Lagern nicht miteinander verkleben, musste dafür gesorgt werden, dass sie trotz des hohen Elastomeranteils eine harte PMMA-Oberfläche hatten. Bei den MB2_1-Perlen (Abb. 7.1a) bildete das Elastomer die Matrix, in der PMMA-Domänen dispergiert waren. Das PMMA bildete zudem eine schützende Außenhaut. Die MB2_2-Perlen (Abb. 7.1b) waren invers aufgebaut. Es wurde erzwungen, dass das PMMA trotz seines geringen Anteils die Matrix bildete, in der Elastomerdomänen dispergiert waren.

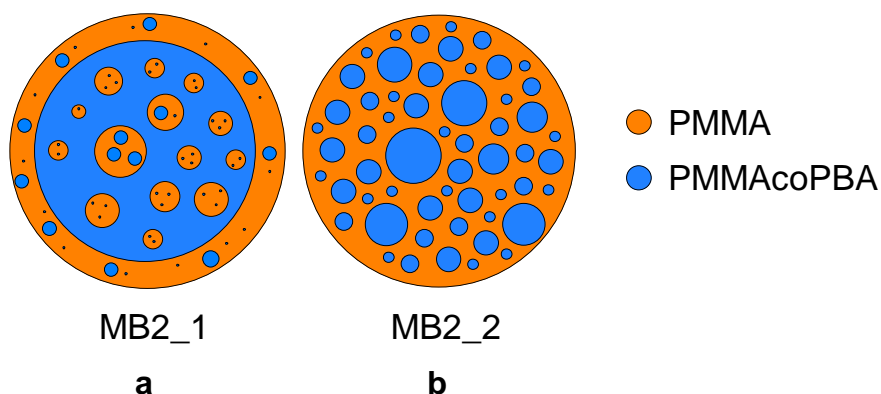


Abb. 7.1. Aufbau unterschiedlicher MB2-Pulver mit hohem Weichphasenanteil.

Kritisch war die Glasstemperatur T_g des Elastomeren. Lag diese zu niedrig, wie beim PBA ($T_g = -55^\circ\text{C}$), bestand die Gefahr, dass die Körner beim langzeitigen Lagern trotz ihres oberflächlichen PMMA-Schutzes verkleben, lag sie zu hoch, lösten sich die Perlen zu langsam in der Drucktinte. Einen Anhaltspunkt gaben Perlen aus Polybenzylmethacrylat (PBzMA) mit $T_g = 54^\circ\text{C}$. Diese lösen sich viel schneller als PMMA (Abb. 3.26). Solche Perlen verklebten aber beim langzeitigen Lagern. Deshalb wurde für die Elastomere eine Glasstemperatur von $40\text{-}50^\circ\text{C}$ angestrebt.

Zur Synthese der MB2-Pulver wurde MMA in einer Suspensionspolymerisation bis zu einem vorgegebenen Primärumsatz U_{MMA} auspolymerisiert, dann wurde mit

schnellem Abkühlen gestoppt. In diesem Stadium lag in den Perlen ein Polymer-Monomer-Gemisch PMMA-MMA vor. Dann wurde das Monomer BA zugegeben, das in einer Zeit t_{quell} bei einer Temperatur T_{quell} in die Perlen quoll, so dass ein Gemisch PMMA-(MMA-BA) aus einem Polymer und zwei Monomeren entstand. Dann wurden die beiden Monomeren weiter zu einem elastomeren Copolymer PMMAcoPBA auspolymerisiert. Je nach Reaktionsführung entstanden die Perlen MB2_1 oder MB2_2 (Abb. 7.2).

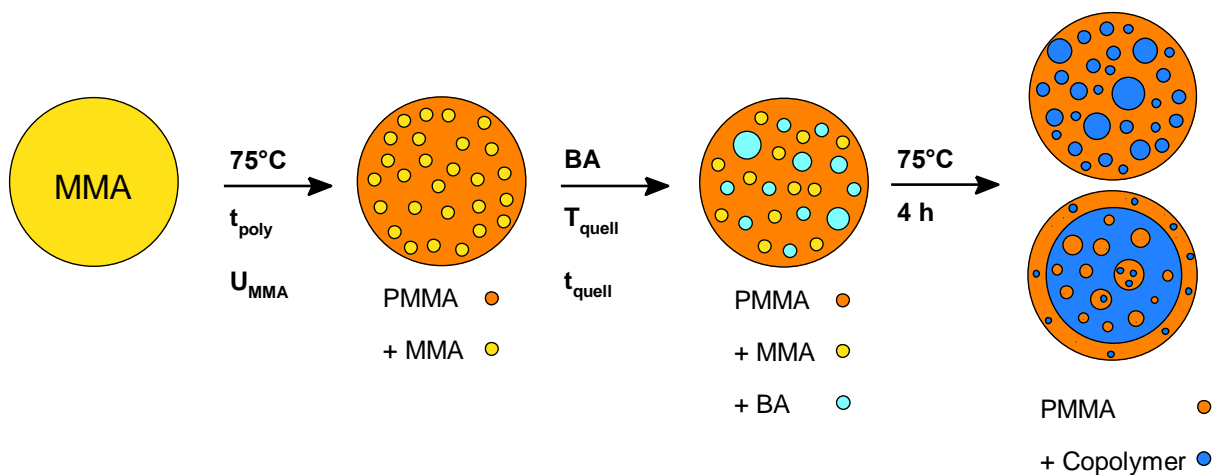


Abb.7.2. Synthese der MB2-Pulver: Polymerisation von MMA bis zum Umsatz U_{MMA} und anschließende Copolymerisation mit BA.

Der Primärumsatz an MMA bestimmte die am Stopppunkt verbleibende Monomermenge. Aus dieser und der Menge des zugesetzten BA ergab sich schließlich die Zusammensetzung des Copolymers PMMAcoPBA. Die Synthese in Abb. 7.3 wurde so eingestellt, dass die Glasemperatur des Copolymers im Bereich von $T_g = 40\text{-}50^{\circ}\text{C}$ liegt.^[126, 127] Der Massenanteil von MMA zu Beginn der Copolymerisation betrug hier $W_{\text{MMA}} = 0.6$.

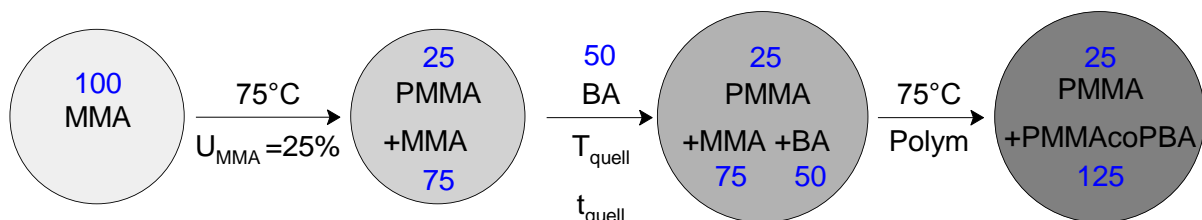


Abb. 7.3. MB2-Pulversynthese mit Massenanteilen der Reaktionspartner.

Die entstehenden Copolymerketten PMMAcoBA sind nicht ideal statistisch aufgebaut. Im Anfangsstadium der Polymerisation bauen sich MMA und BA

entsprechend ihrer Copolymerisationsparameter $r_{\text{MMA}} = 1.79$ und $r_{\text{BA}} = 0.3$ ^[128] so in die Polymerketten ein, dass diese zu MMA-reich werden (Abb. 7.4). Bei hohen Umsätzen entstehen dafür zu BA-reiche Ketten. Dieser Effekt führt zu einer etwas verbreiterten Zusammensetzungsverteilung.

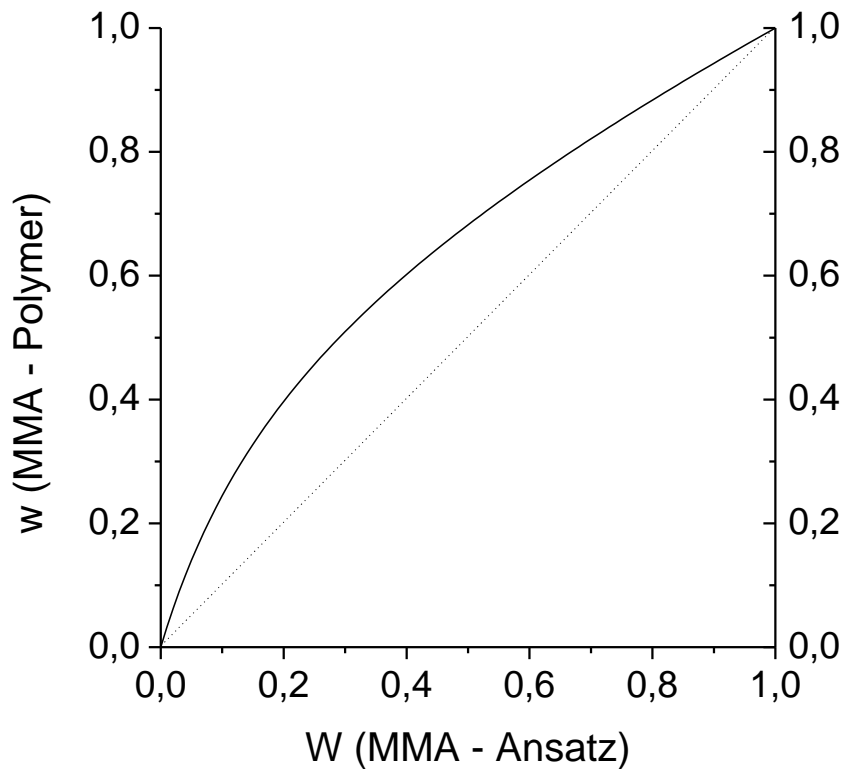


Abb. 7.4. Copolymerisationsdiagramm der Copolymerisation von MMA und BA,
 W_{MMA} = Massenanteil von MMA im Copolymerisationsansatz,
 w_{MMA} = Massenanteil von MMA im Polymer.

7.1 MMA-Suspensionspolymerisation

Der erste Schritt der MB2-Pulversynthese war stets die radikalische Suspensionspolymerisation von MMA. Dabei wird das Monomer zu kleinen Tropfen in Wasser emulgiert, die dann mit einem monomerlöslichen Initiator wie bei der Massepolymerisation zu Perlen polymerisiert werden (Abb. 7.5). Während der Polymerisation befinden sich die Monomertropfen, stabilisiert mit einem Schutzkolloid, im dynamischen Gleichgewicht aus Tropfenkoaleszenz und Zerschierung. Eine mittlere Größe d_m stellt sich ein, die von der Reaktorgeometrie, der Rührstrategie, dem Volumenverhältnis der beiden Phasen und der Art des Schutzkolloids abhängt. Viel Schutzkolloid und schnelles Rühren verkleinern die Tropfen.^[129-133] Während der Polymerisation wird ein Gelpunkt erreicht, bei dem die Tropfen fest werden, wonach sie sich nicht mehr verändern.

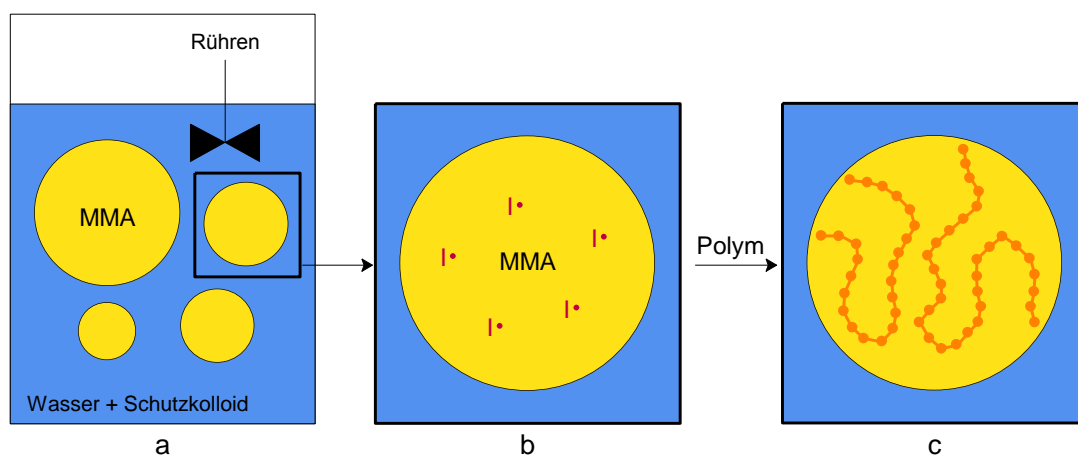
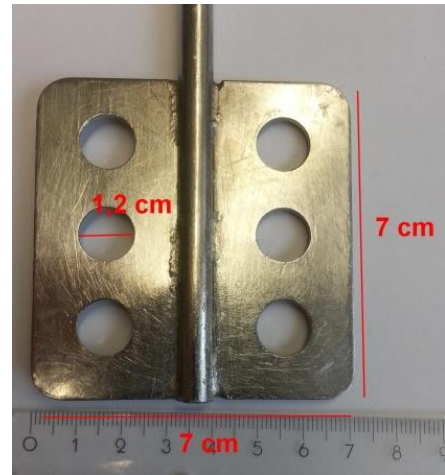


Abb. 7.5. Prinzip der Suspensionspolymerisation: (a) emulgierte MMA-Tropfen in Wasser, (b) Initiator bildet im Monomer Radikale und startet das (c) Kettenwachstum.

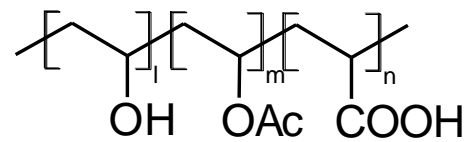
Die Suspensionspolymerisationen wurden in einem Doppelwandreaktor mit Rückflusskühler, Stickstoffeinlass und einem 6-Loch-Flächenrührer durchgeführt (Abb. 7.6). Bei 75°C wurde die Reaktion mit BPO initiiert, 6 h gerührt und abschließend durch Abkühlen gestoppt. Als polymeres Schutzkolloid diente Poval KL-318 [25-88] (Kuraray), dessen Struktur in Abb. 7.6c angegeben ist.



Rührmotor
Rückflusskühler



b



Poval KL-318

c

Reaktor

Thermostat

a

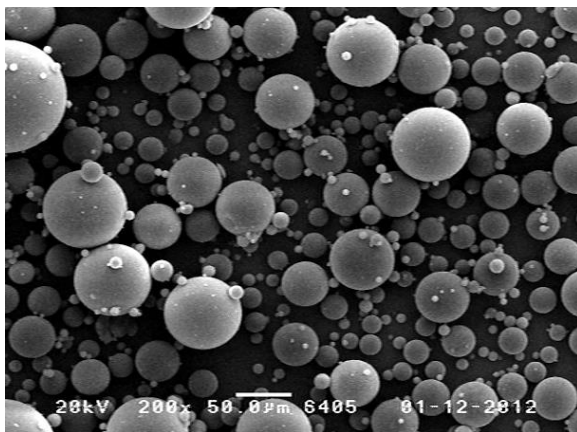
Abb.7.6. (a) 1 L-Doppelwandreaktor mit (b) 6-Loch-Flächenrührer, (c) Struktur des Schutzkolloids.

In Tab. 1 ist der optimierte Ansatz zusammengefasst. MMA wurde zu einem Anteil von 20 vol% in Wasser emulgiert. Die Rührgeschwindigkeit wurde mit 400 U/min hoch eingestellt, um für eine gute Schüttdichte einen hohen Anteil an kleinen Kugeln in der Emulsion und im fertigen Polymerisat zu gewährleisten.

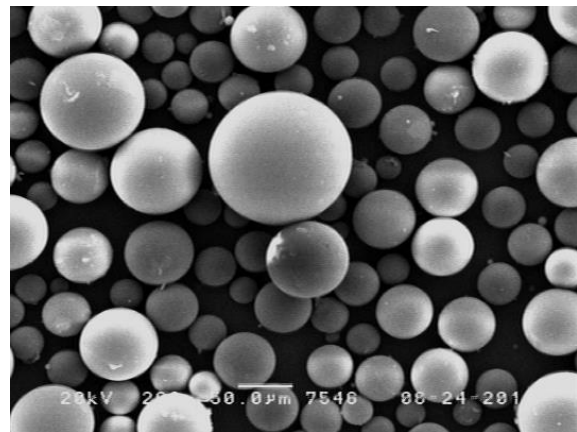
Tab. 7.1. Optimierter Ansatz der PMMA-Suspensionspolymerisation.

	m [g]
Wasser	500
KL-Polymer	5
MMA	125
BPO	1.25
Rühren	400 U/min

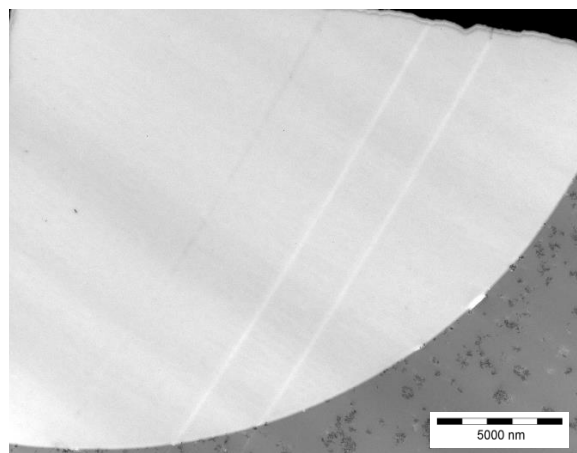
Bei der Aufarbeitung wurde die abgekühlte Suspension zentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und in einem Umluftofen bei 40 °C getrocknet. Die Aufnahmen in Abb. 7.7 charakterisieren das fertige Pulver. Es bestand wie das Polypor-Pulver aus homogenen, porenfreien Perlen mit einer polydispersen Größenverteilung. Die Perlen waren bis zu 150 µm groß, der Anteil an kleinen Perlen war gering. Bei der späteren Synthese der MB2-Pulver führte die hohe Rührgeschwindigkeit dann aber wie gewünscht zu einer stark polydispersen Größenverteilung mit vielen kleinen Perlen.



a



b



c

Abb. 7.7. PMMA-Suspensionsperlen: Kugelform des (a) industriellen und (b) eigenen Produktes im REM, (c) Dünnschnitt einer Perle im TEM.

Die Umsatzkurve in Abb. 7.8 wurde mit Polymerisationen bestimmt, die zu verschiedenen Zeiten abgebrochen wurden, worauf der Polymergehalt gemessen wurde. Die Reaktion verlief erwartungsgemäß. Der Umsatz stieg erst linear, dann beschleunigte sich die Reaktion nach 2 h wegen des Trommsdorff-Effekts. Ein Endumsatz von 90 % wurde erreicht. Die GPC-Kurven in Abb. 7.9 bestätigten dies. Die anfänglich monomodale Molmassenverteilung des PMMA bei $M_w = 3.4 \times 10^5$ wurde zusehens bimodal, da das Copolymer PMMAcoBA wegen des unvermeidlichen Trommsdorff-Effekts sehr langkettig anfiel, im Bereich von $M_w \cong 8-10 \times 10^5$.

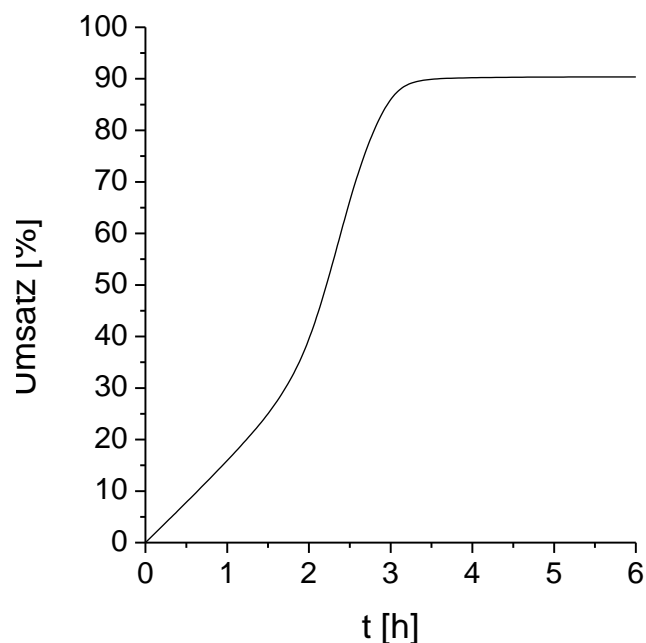


Abb.7.8. Umsatz-Zeit-Kurve der PMMA-Suspensionspolymerisation.

In Tab. 7.2 sind die Zeiten t_{poly} und die zugehörigen Umsätze U_{MMA} angegeben. Ein Polymerisationsumsatz von 20 % führte zum MB2_1-Pulver (Kap. 8) und ein Umsatz von 30 % zum MB2_2-Pulver (Kap. 9).

Tab. 7.2. Polymerisationsumsätze zu verschiedenen Zeiten.

t_{poly}	U_{MMA} [%]
1.25 h	20
1.5 h	25
1.75 h	30

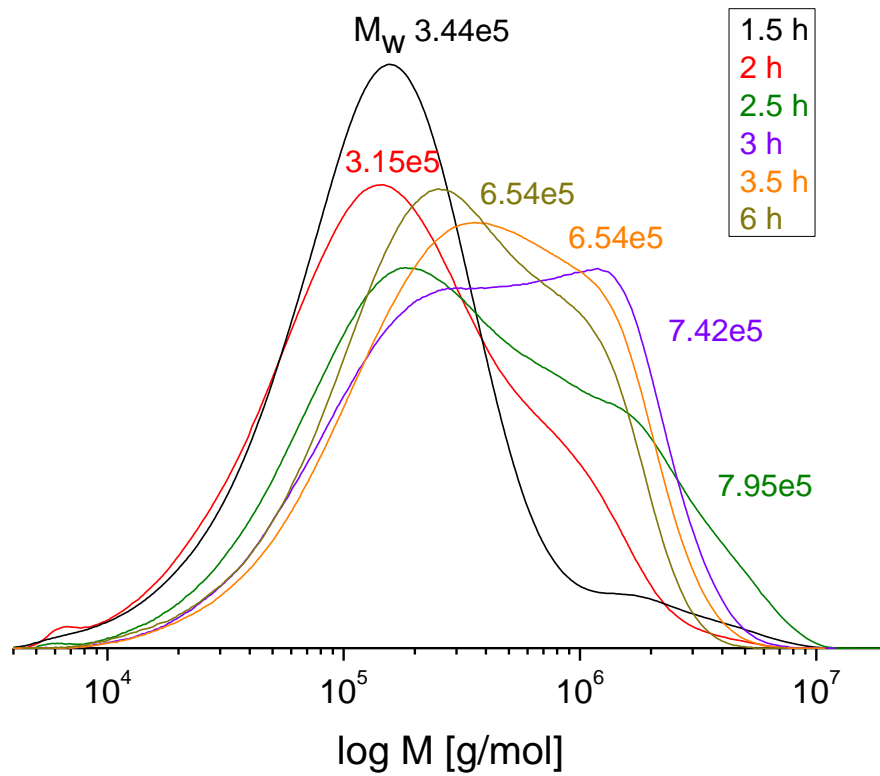


Abb. 7.9. Molmassenverteilungen zu bestimmten Polymerisationszeiten.

7.2 Eigenschaften der Weichphase PMMAcoPBA

Die Copolymerisation von MMA und BA in Suspension zum PMMAcoPBA wurde auch separat mit einem Ansatz mit $W_{\text{MMA}} = 60$ gew% nach Tab. 7.3 durchgeführt. Das Produkt war transparent und die Pulverkörner verklebten erwartungsgemäß (Abb. 7.10). Die DSC-Kurve des Copolymers in Abb. 7.11 zeigte einen Glasübergang bei $T_g = 44^\circ\text{C}$, also im angestrebten Bereich.

Tab. 7.3. Ansatz der Suspensions-co-polymerisation.

	m [g]
Wasser	500
KL-Polymer	5
MMA	90
BA	60
BPO	1.5
Rühren	400 U/min

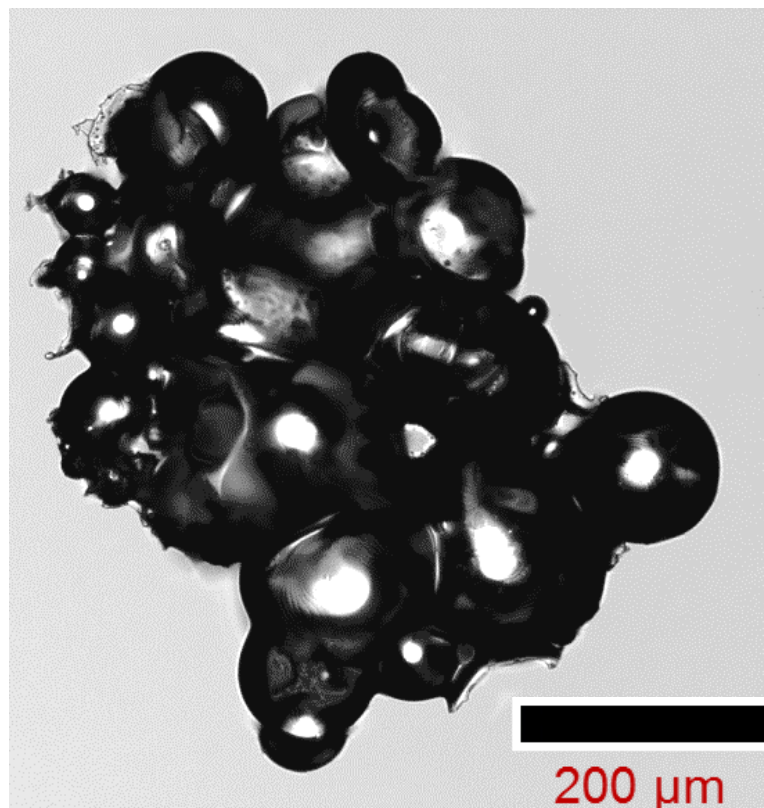


Abb. 7.10. Verklebte Copolymerperlen PMMAcoPBA (LM).

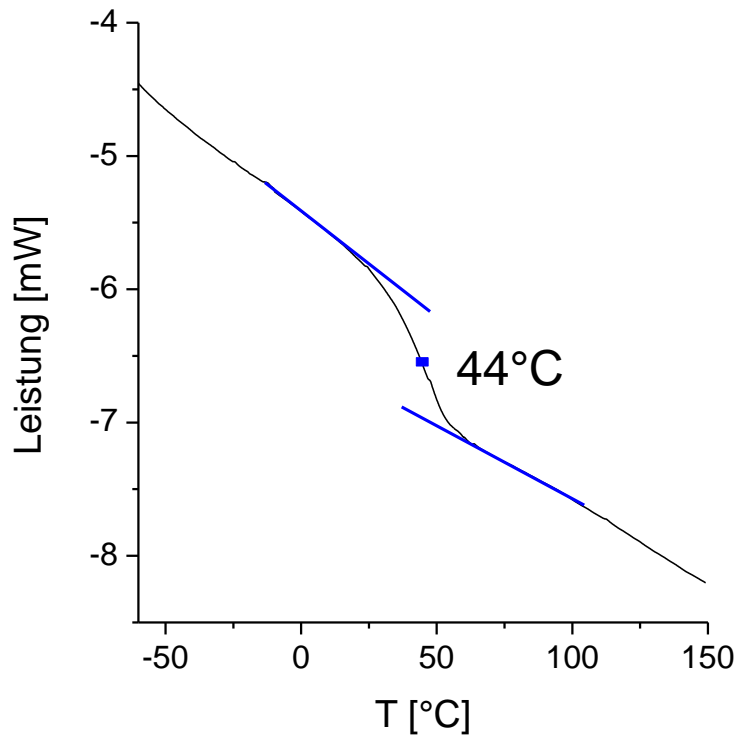


Abb. 7.11. DSC-Messung des Copolymers mit Glasübergang.

Dieses Copolymer löste sich rasch unter einem Tropfen HEMA. Die Bildserie in Abb. 7.12 zeigt ein Pulverkorn, das schnell aufweichte und sich verformte. Nach 4 min war es gelöst. Dies erfüllte das Erfordernis des kompakten 3D-Drucks.

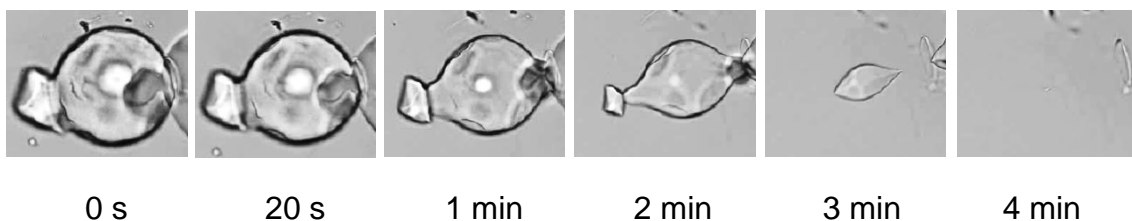


Abb. 7.12. Lösen einer Copolymerperle PMMAcoPBA in HEMA.

Das reine Copolymer-Pulver konnte erwartungsgemäß nicht zu dünnen Schichten aufgerakelt werden. Erst die Kombination mit der PMMA-Minderphase führte zu fließfähigen MB2-Pulvern.

8 MB2_1-Pulver

8.1 Synthese des MB2_1-Pulvers

Wichtigstes Kennzeichen der Synthese zum MB2_1-Pulver war ein Primärumsatz $U_{\text{MMA}} = 20\%$. Die Polymerisation nach Tab. 8.1 und Abb. 8.1 wurde dazu nach 75 min durch Abkühlen auf Raumtemperatur gestoppt. Dann wurden BA und der Initiator BPO zugegeben, die in die vorpolymerisierten PMMA-MMA-Domänen eindringen. Nach 18 h bei Raumtemperatur wurde die Copolymerisation durch Erwärmen auf 75°C gestartet.

Tab. 8.1. Rezeptur der MB2_1-Pulversynthese.

MMA	125 g
BPO	1.25 g
Wasser	500 g
KL-Polymer	5 g
Rühren 400 U/min	1 h
Polymerisation 75°C	1 h 15 min
Abkühlen, 25°C	
BA	62 g
BPO	0.6 g
Rühren 400 U/min	18 h bei 25°C
Polymerisation 75°C	4 h

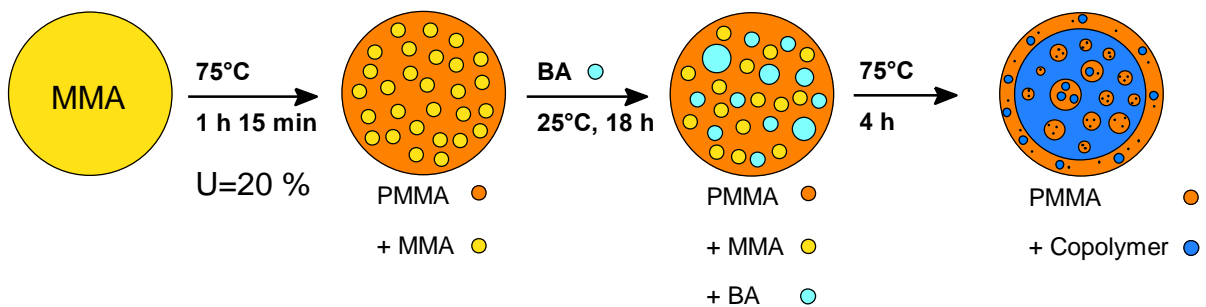


Abb. 8.1. Teilschritte und Parameter der Synthese des MB2_1-Pulver.

Nach dem Aufarbeiten wurde das Pulver mit 0.2 gew% Aerosil OX-50 versetzt. Die einzelnen Körner bestanden dann zu 89 gew% aus dem Copolymer. Das Polymergemisch ist somit genau mit $\text{PMMA}_{13}/(\text{PMMA}_{62}\text{coPBA}_{38})_{87}$ zu bezeichnen.

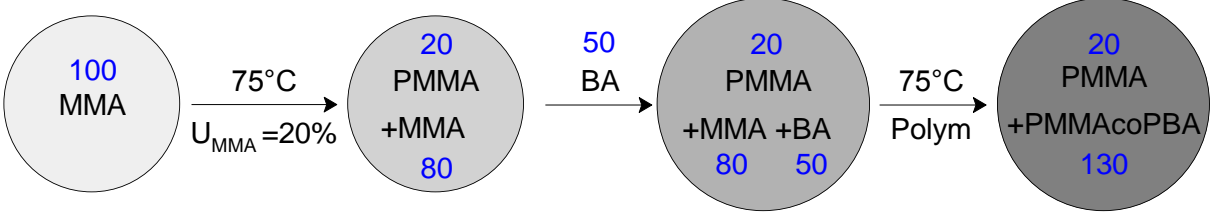


Abb. 8.2. Zusammensetzung der MB2_1-Perlen bei den Stadien der Synthese ($U_{\text{MMA}} = 20\%$).

8.2 Eigenschaften des MB2_1-Pulvers

Das MB2_1-Pulver bestand aus den runden Körner in Abb. 8.3. Die Korngrößen waren wie gewünscht in einem Bereich von 2 - 120 μm sehr breit verteilt. Kleine Körner sitzen teilweise auf den großen, die beiden waren aber nicht miteinander verbunden.

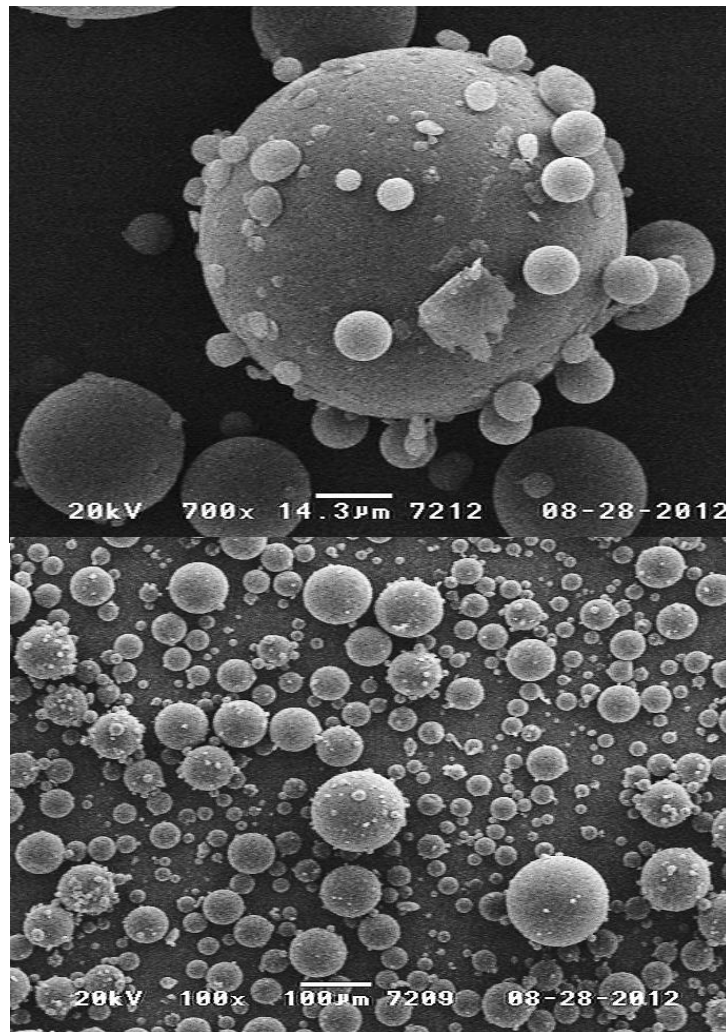
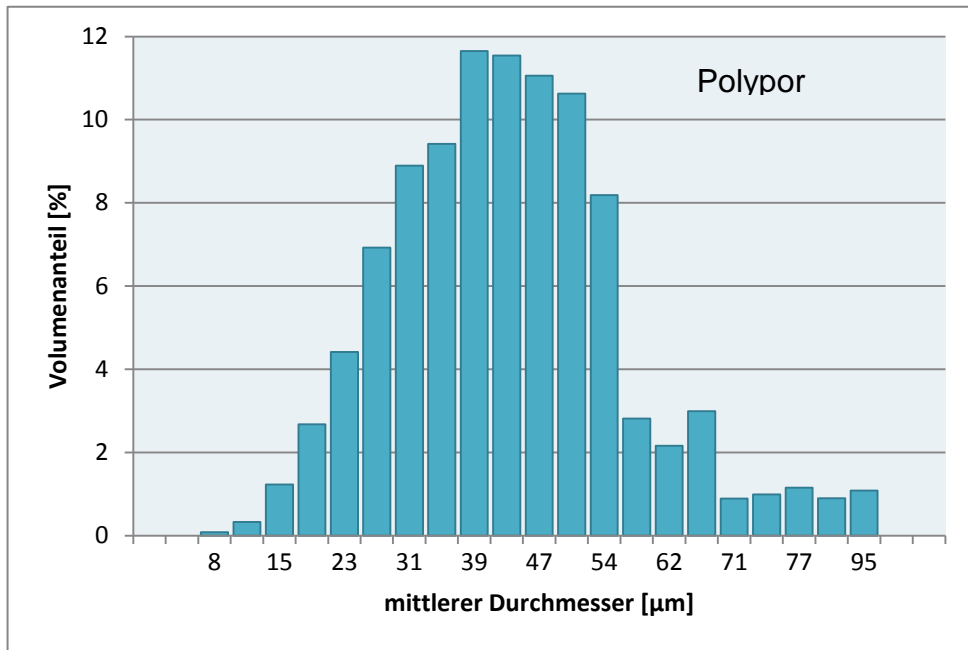
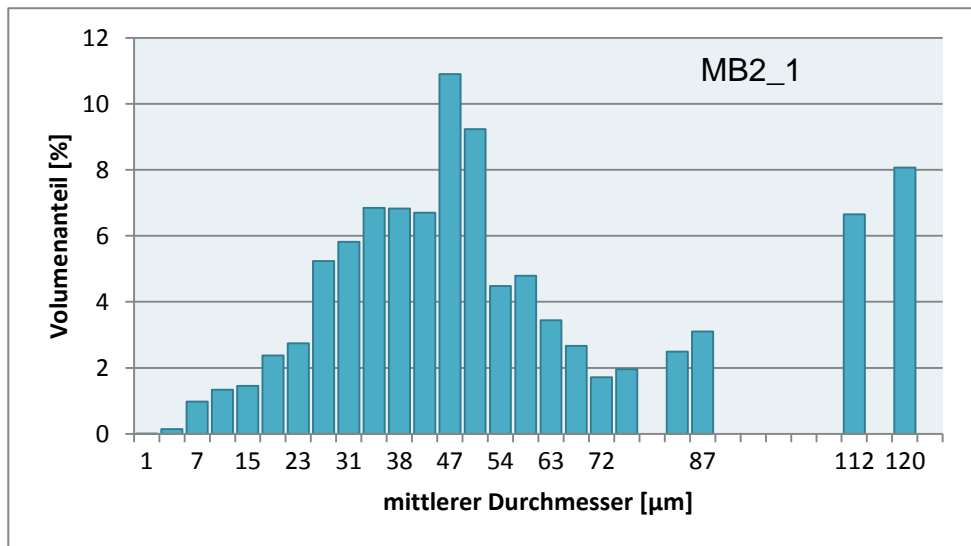


Abb. 8.3. REM-Aufnahmen der MB2_1-Pulverkörner.

Die Größenverteilung aus Abb. 8.4 verdeutlichte den im Vergleich zum Polypor-Pulver hohen Anteil an Kleinstpartikel. Auch Perlen mit Durchmessern $> 100 \mu\text{m}$ waren im MB2_1-Pulver vorhanden. Dies verbesserte die Schüttdichte auf $\rho_p = 710 \text{ kg/m}^3$ im Vergleich zu den $\rho_p = 670 \text{ kg/m}^3$ des Polypor-Pulvers.



a



b

Abb. 8.4. Korngrößenverteilung von (a) Polypor-Pulver und (b) MB2_1-Pulver.

Die hohe Fließfähigkeit des Pulvers zeigte sich auch beim Aufrakeln dünner Schichten. Diese waren stets frei von Spurrillen und homogen wie in Abb. 8.5.

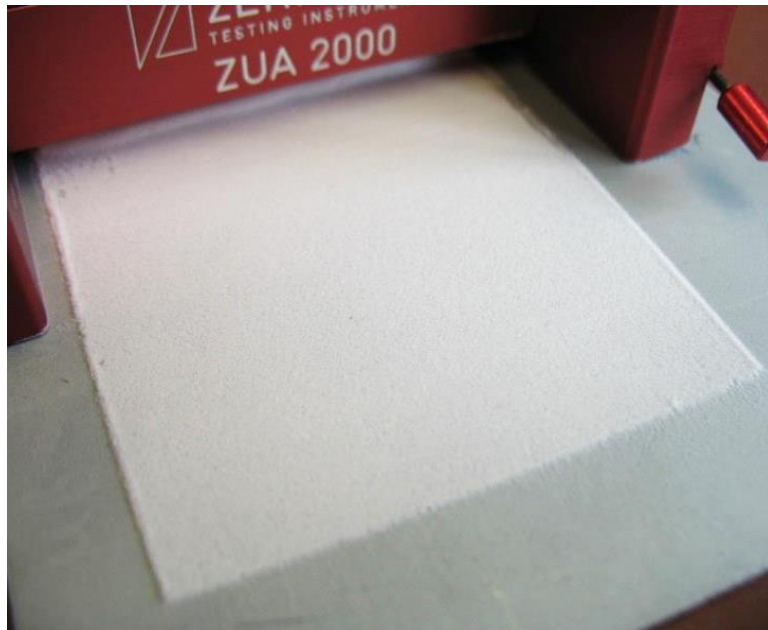


Abb. 8.5. Rakelschicht aus MB2_2-Pulver, $D=150\ \mu\text{m}$.

Die Glasübergangstemperatur des Copolymers $T_g = 47^\circ\text{C}$ (Abb. 8.6) resultierte aus dem leicht erhöhten Massenanteil an MMA zu Beginn der Copolymerisation. Die T_g des PMMA-Homopolymers bei 120°C zeichnete sich wegen des geringen Anteils von 13 gew% nur schwach ab.

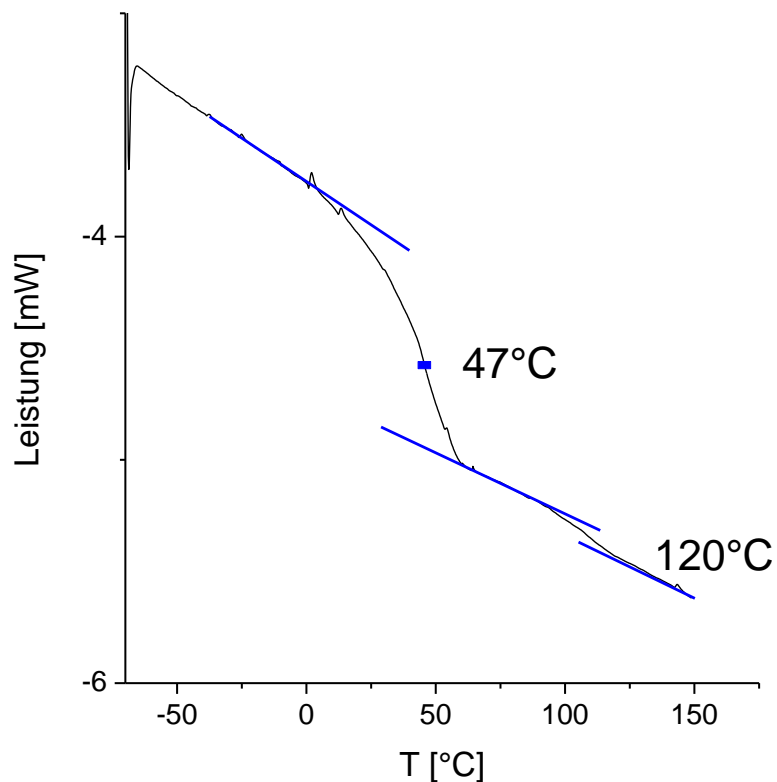


Abb. 8.6. DSC-Messung des MB2_1-Pulvers mit Glasübergängen der Copolymer- und PMMA-Phase.

Die Struktur der Perlen wird in Abb. 8.7 gezeigt. Das PMMA ist in substrukturierten Domänen in der Copolymermatrix verteilt. Die charakteristische Innenstruktur dieser PMMA-Domänen tritt bei schlagfesten Thermoplasten oft auf und wurde *Salamistruktur* getauft. Außerdem überzieht das PMMA diese Matrix noch mit einer harten Außenhaut, die die Fließfähigkeit des Pulvers sichert.

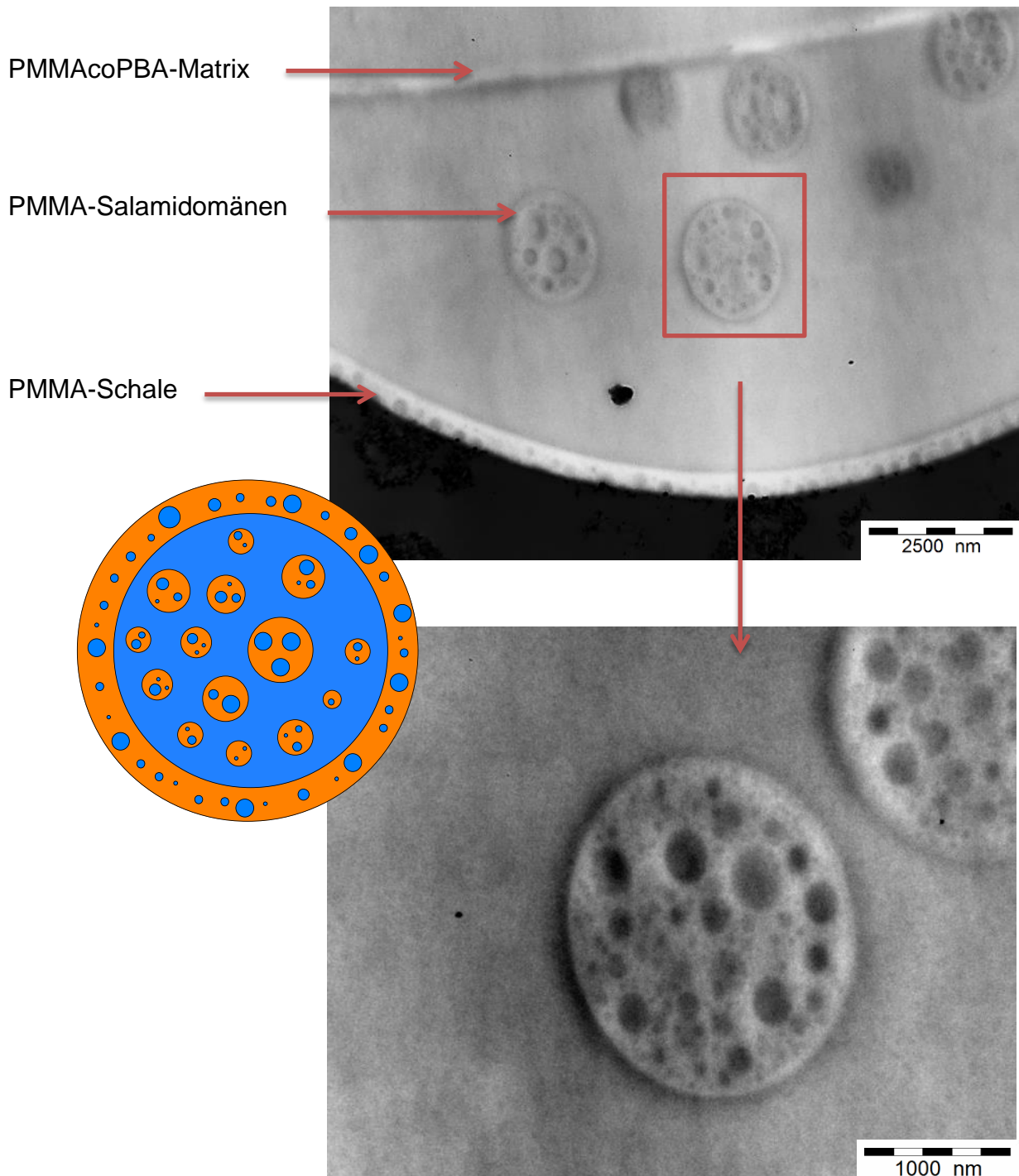


Abb. 8.7. Dünnschnitte einer MB2_1-Perle: Copolymermatrix mit eingebetteten PMMA-Salamidomänen und PMMA-Schale.

Dieser Aufbau beeinflusste den Lösemechanismus des Pulvers. Unter einem Tropfen HEMA löste sich die Schale schon in 10 s an. In Abb. 8.8 erscheint sie deshalb verdickt. Zudem erscheinen auf dem Korn winzige Domänen. Dies sind in der Schale dispergierte Copolymerdomänen, die schon aufgelöst sind. Die Schale wird sozusagen durchlöchert, so dass die Tinte rasch ins Innere dringen kann.

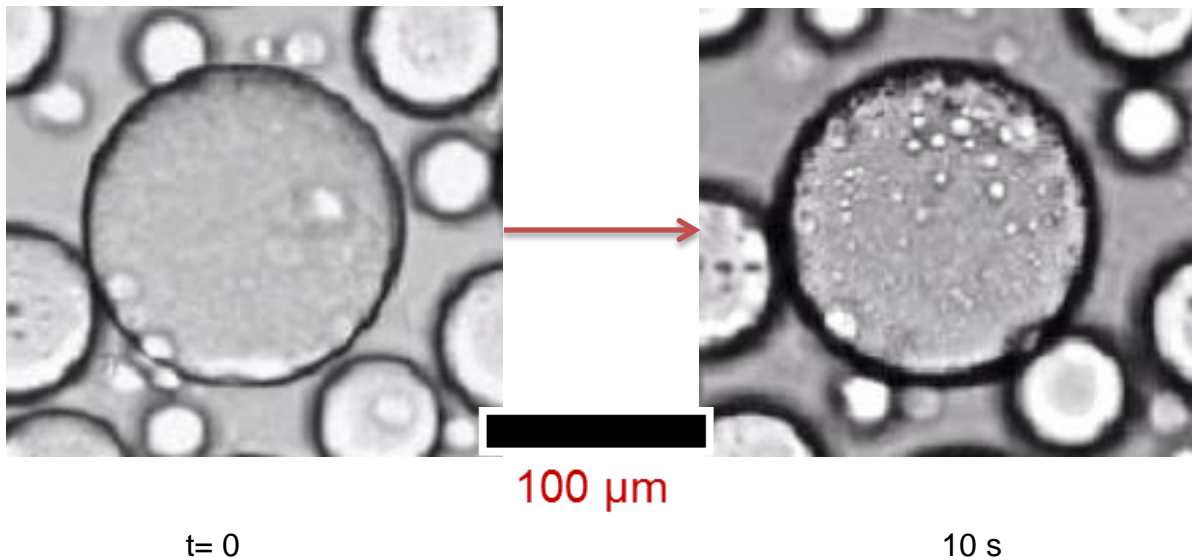
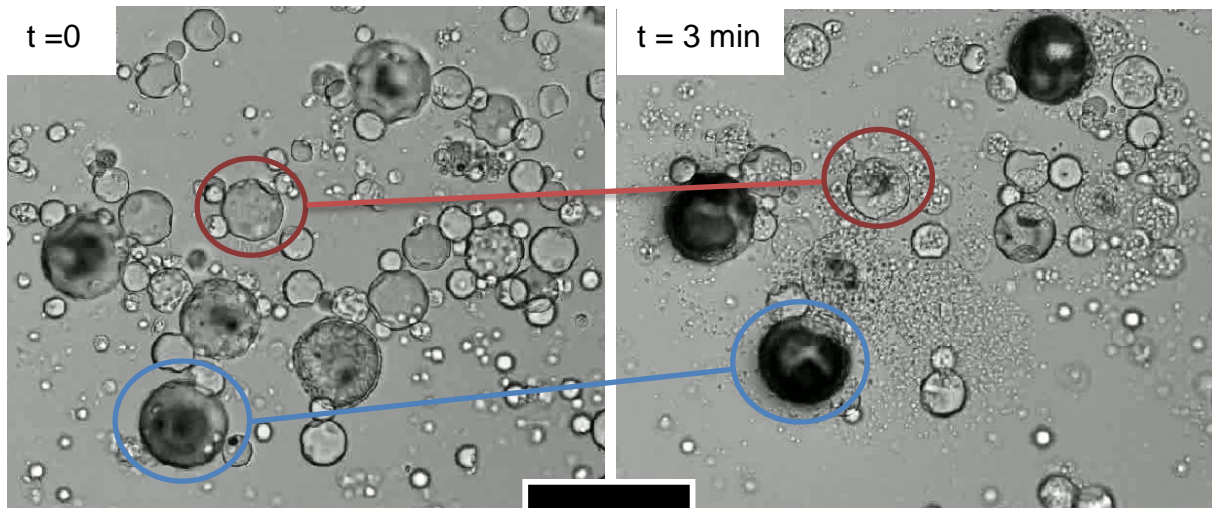
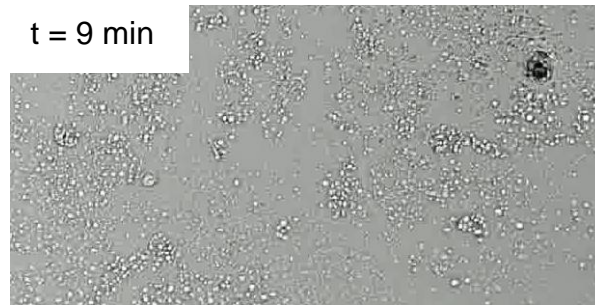


Abb. 8.8. Lösen der PMMA-Schale eines MB2_1-Pulverkorns (LM).

Der Quelldruck sprengt die Körner und die Copolymermatrix wird schnell aufgelöst (Abb. 8.9a). Dabei werden die noch ungelösten PMMA-Domänen als einzelne Partikel freigesetzt (Abb. 8.9b). Der Vorgang wirkt wie eine Explosion. Nach 9 min waren die Perlen bis auf vereinzelte PMMA-Partikel dann völlig gelöst.

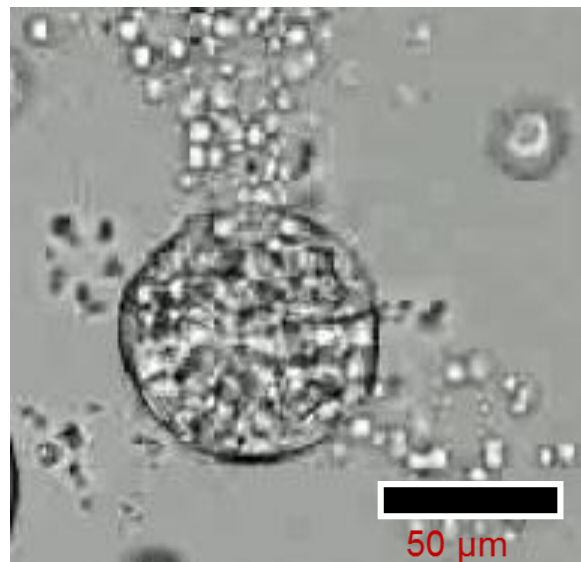


200 µm



a

Partikelemission



b

Abb. 8.9. Lösen des MB2_1-Pulvers in HEMA: (a) vollständiges Auflösen innerhalb von 9 min, (b) bei gleichzeitiger Freisetzung der PMMA-Salicylamidomänen.

8.3 3D-Druck mit MB2_1-Pulver

Zur Herstellung von Prüfkörpern wurde das MB2_1-Pulver mit Füllgraden der Tinte (Gl. 2.3) von $F = 53\%$ und $F = 84\%$ bedruckt. Die Parameter für den Druck mit $F = 84\%$ sind in Abb. 8.10 angegeben. Zur Polymerisation wurde wieder das Barbitursäure/Kupfer(II)-Initiatorsystem verwendet. Standardmäßig wurden die Körper nach dem Druck 5 h gelagert, anschließend bei 80°C im Trockenschrank 6 h auspolymerisiert und bei 80°C im Vakuum von Restmonomer befreit. Die Polymerisation im Pulverbett wird in Kap. 10 im Detail diskutiert.

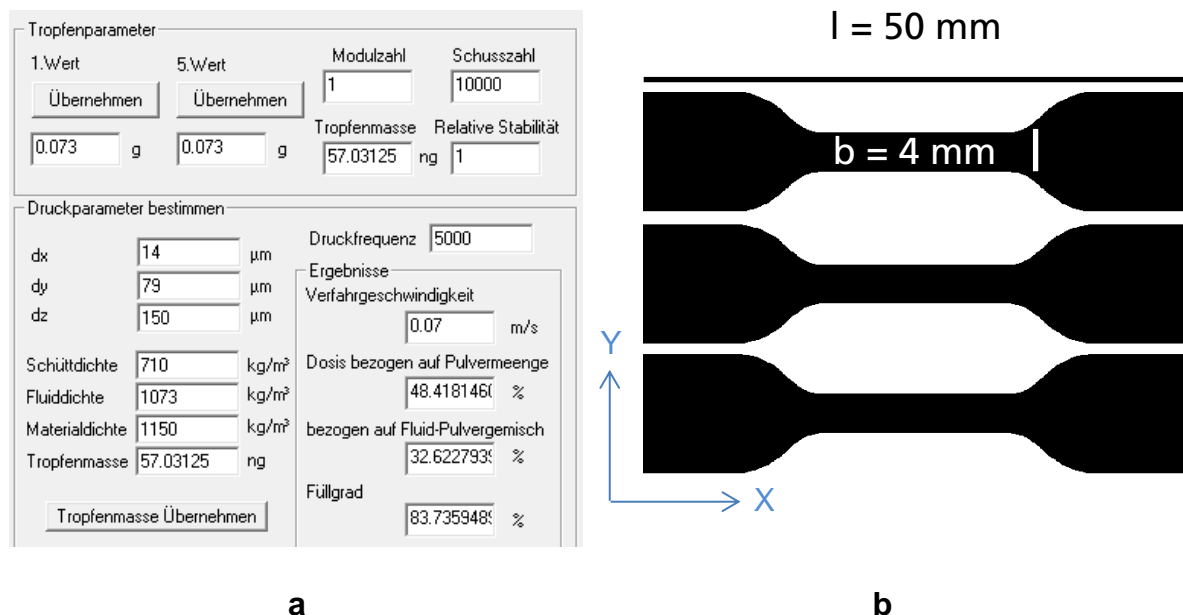


Abb. 8.10. (a) Parameter des Druckversuches mit MB2_1-Pulver ($F = 84\%$), (b) Bild mit dem Querschnitt dreier Prüfkörper.

Wie Abb. 8.11a nochmals beweist, konnte das Polypor-Pulver die Tinte beim Füllgrad $F = 80\%$ gar nicht ortsfest halten, sondern wanderte vielmehr weit ins Pulver, was zu fast formlosen Formkörpern führte. Dieses Zerlaufen war beim MB2_1-Pulver fast ganz unterbunden, wie Abb. 8.11b eindrucksvoll dokumentiert. Der Formkörper mit $F = 84\%$ ist formtreu und auch nicht verzogen. Zudem ist er transluzent, was auf eine geringe Porosität schließen lässt. Die hohe Tintenmenge wurde rasch genug angenommen und gut genug vor Ort festgehalten. Eine entsprechende Formtreue wurde mit Polypor nur dann erreicht, wenn mit $F = 22\%$ gearbeitet wurde (Abb. 8.11d), was hochporöse Körper liefert (Kap. 2.2). Zum Beweis, dass das MB2_1-

Pulver sich selbstverständlich auch bei geringeren Füllgraden einsetzen lässt, wurde der Körper in Abb. 8.11c hergestellt.

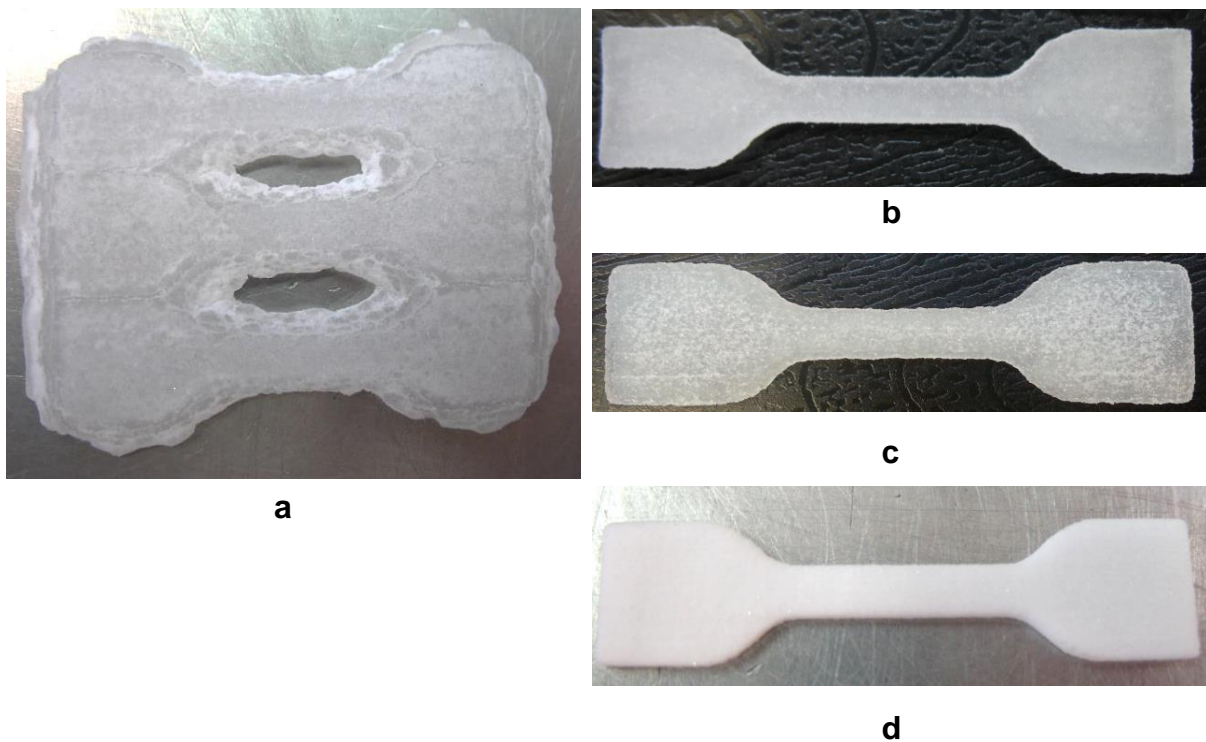
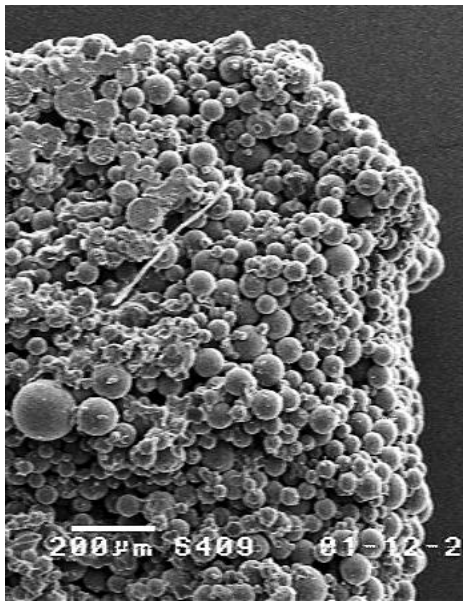
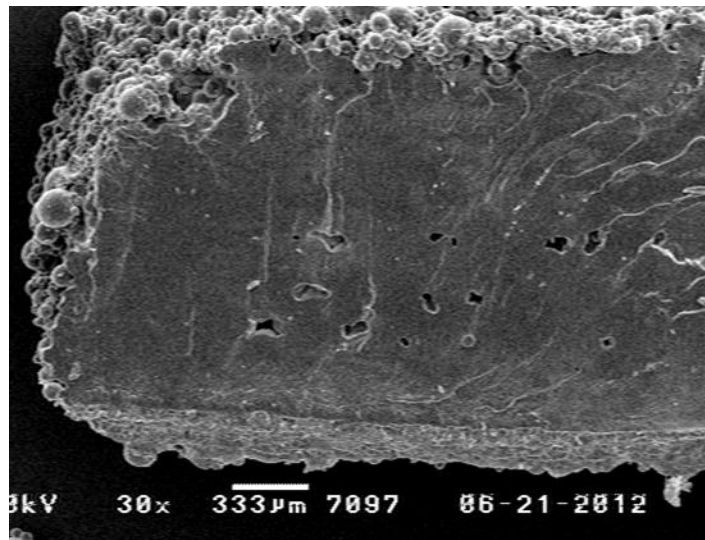


Abb. 8.11. Prüfkörper aus dem 3D-Druck mit (a) Polypor-Pulver ($F=80\%$), (b) MB2_1-Pulver ($F=53\%$), (c) MB2_1-Pulver ($F=84\%$) und (d) Prüfkörper aus dem porösen Druck ($F=22\%$).

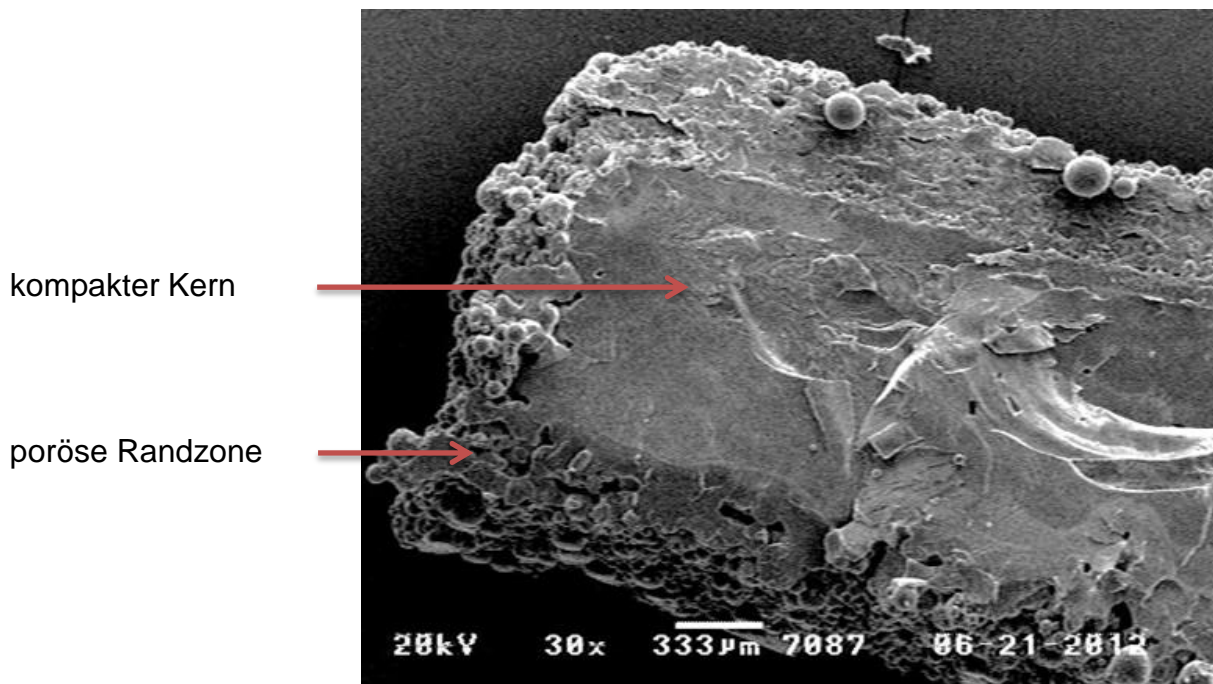
Die REM-Aufnahmen in Abb. 8.12 beweisen die porenarme Struktur der MB2_1-Produkte. Die in Abb. 8.12a ins Auge fallende Porosität ist in Abb. 8.12b ganz verschwunden. Die MB2_1-Körner nehmen bei $F = 84\%$ somit wunschgemäß die Tinte auf, lösen sich in ihr und verfließen dann zu einer fast homogenen, porenarmen Matrix. Bei $F = 54\%$ ist eine gewisse Porosität vorgeplant. Wie Abb. 8.12c aber beweist, ist der Körper dennoch im Kern fast porenfrei. Die Porosität tritt nur in den Randzonen auf.



a



b



c

Abb. 8.12. Durchschnitte der Körper im Rem:
 (a) poröser Druck, (b) MB2_1 (F=84 %), (c) MB2_1 (F=53 %).

Das MB2_1-Pulver erlaubte erstmals den Druck mechanisch stabiler Körper (Abb. 8.13). Mit Festigkeiten von 25-28 MPa wurden typische Werte für schlagfeste Thermoplaste wie dem HIPS (high-impact polystyrene), einem Großprodukt der Industrie, erreicht. Leider waren sie aber noch nicht schlagfest, sondern immer noch spröd.

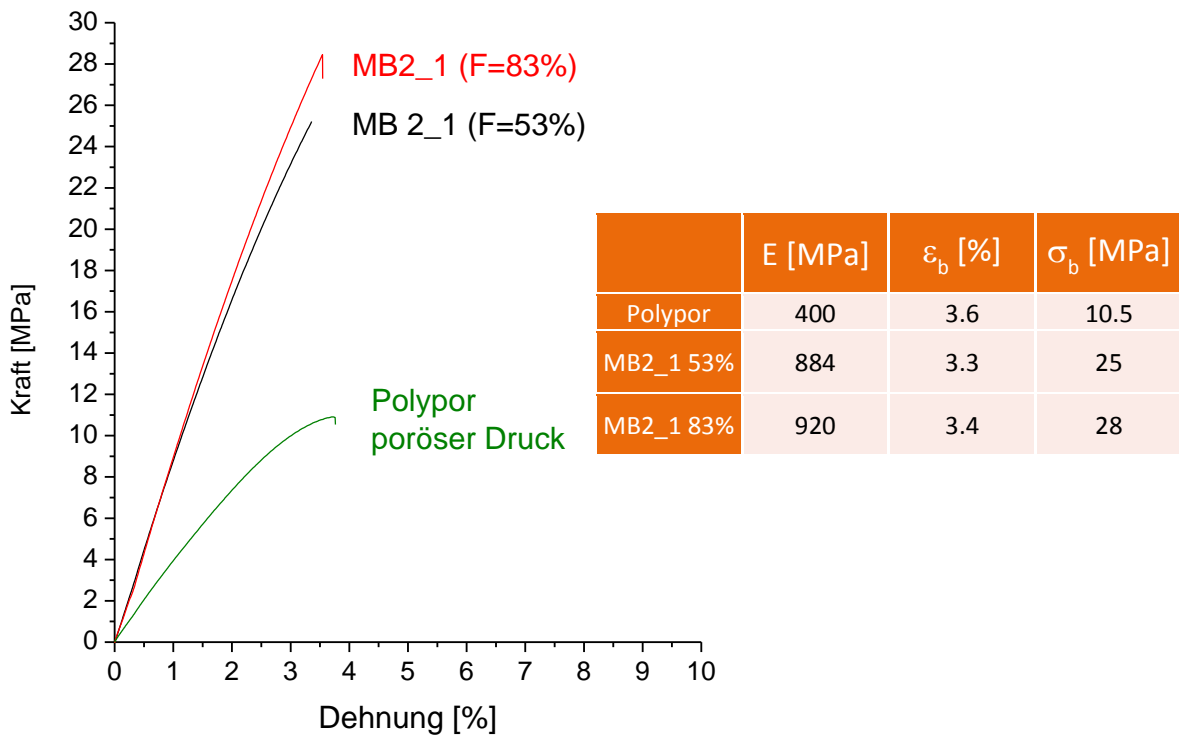


Abb. 8.13. Zug-Dehnungs-Diagramm und mechanische Kenndaten von Druckkörpern aus MB2_1-Pulver und von porösen Druckkörpern.

In Tests wurden der Tinte vor dem Druck 5 gew% des Vernetzers Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) zugegeben, um die Prüfkörper weiter aufzuhärten. Dies wirkte sich aber kaum aus. (Abb. 8.14).

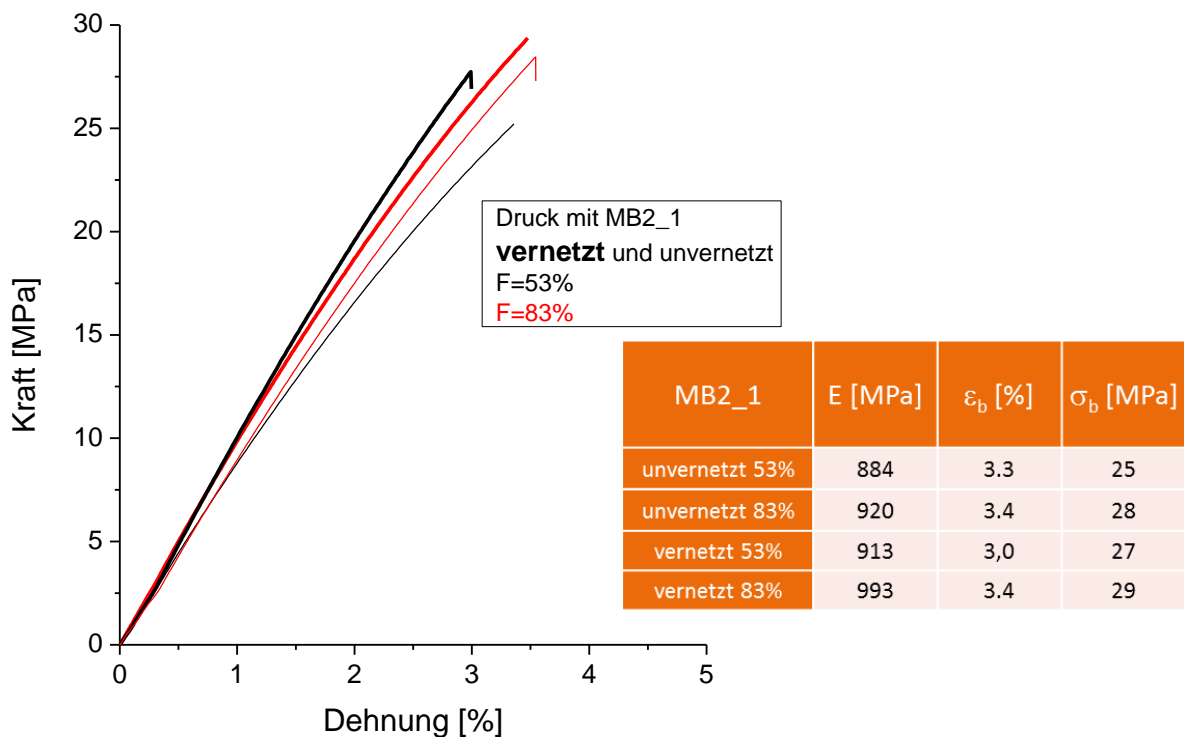


Abb.8.14. Mechanik vernetzter und nicht vernetzter Druckkörper aus MB2_1-Pulver.

Ein fertiger Druckkörper aus MB2_1-Pulver bestand beim Füllgrad $F = 84\%$ aus den Pulverpolymeren PMMA und PMMAcoPBA sowie dem Tintenpolymer PHEMA mit den Massenanteilen in Abb. 8.15. Er enthielt wenig PMMA, mehr PHEMA und noch mehr Copolymer PMMA₆₂coPBA₃₈. Alle drei sind, wie in Abb. 8.12b offensichtlich, miteinander ausreichend kompatibel, um eine homogen erscheinende Matrix zu bilden. Zweierlei ist zu betonen: Erstens, die harte, thermoplastische Komponente ist nicht vorwiegend das PMMA, sondern das PHEMA. Zweitens, die weiche, elastomere Komponente herrscht immer noch vor, aber nicht mehr so extrem wie im Pulver selbst.

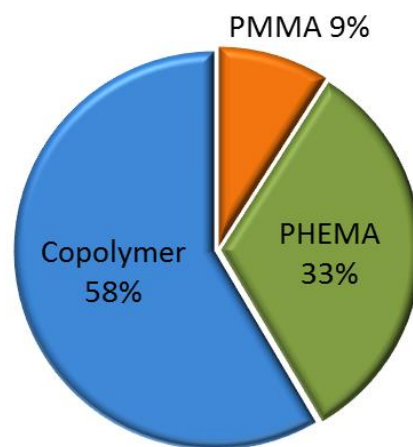


Abb. 8.15. theoretische Zusammensetzung (gew%) eines Druckkörpers aus MB2_2-Pulver bei $F = 84\%$ Füllgrad.

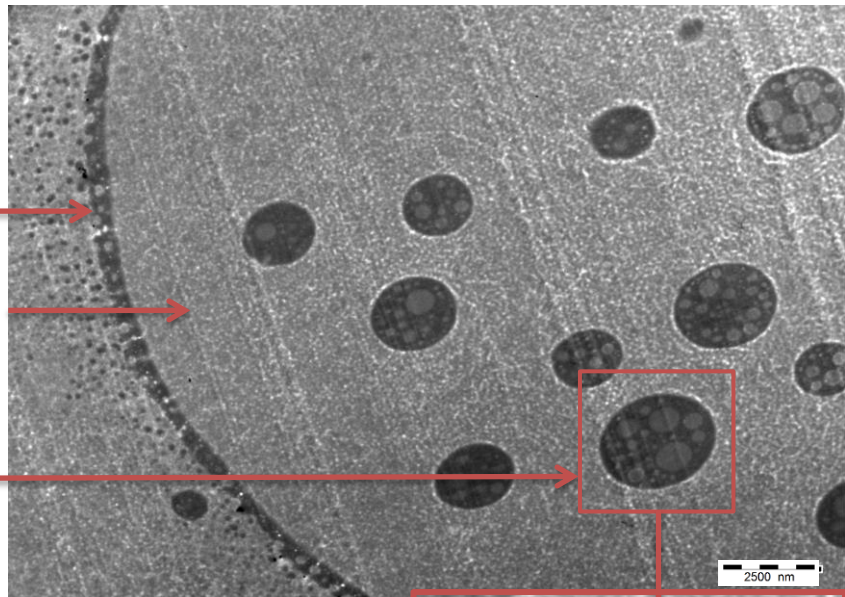
Die TEM-Aufnahme in Abb. 8.16 zeigt die Innenstruktur der MB2_1-Produkte genauer. Die Copolymermatrix der Perlen hat sich vollständig mit dem Tintenpolymer PHEMA gemischt. Die Salamidomänen des PMMA in den Pulverkörnern blieben dagegen unverändert. Zuweilen sind noch aufgebrochene PMMA-Schalen der Perlen zu finden.

In Abb. 8.17 wird die kompakte Druckstrategie aus Abb. 3.8 nochmals aufgegriffen, um zu zeigen, inwieweit der Plan eines kompakten 3D-Drucks mit dem MB2_1-Pulver gelang: Die dem Pulver zugegebene Tinte löste die MB2_1-Perlen beim Drucken, also in 1-2 min, nicht ganz auf, was der Löseversuch in Abb. 8.9 bewies (Abb. 8.17b). Das Pulver nahm die Tinte aber schnell an und löste sich dann bei der nachgeschalteten Lagerung der Körper darin auf (Abb. 8.17a). Als ungelöste Reste der Perlen blieben nur die aufgebrochene PMMA-Schale und die PMMA-Salamidomänen aus Abb. 8.16 zurück.

Aufgebrochene PMMA-Schale

Blend aus Tintenpolmer und Copolymer des Pulvers

Nicht gelöste Salamidomäne



Copolymer PMMAcoPBA

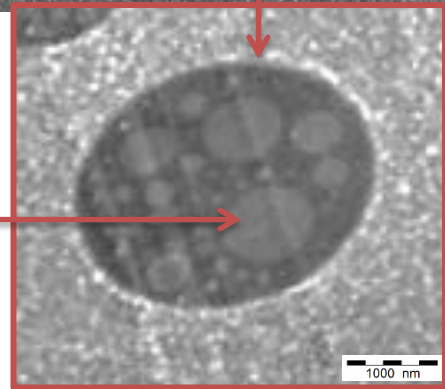
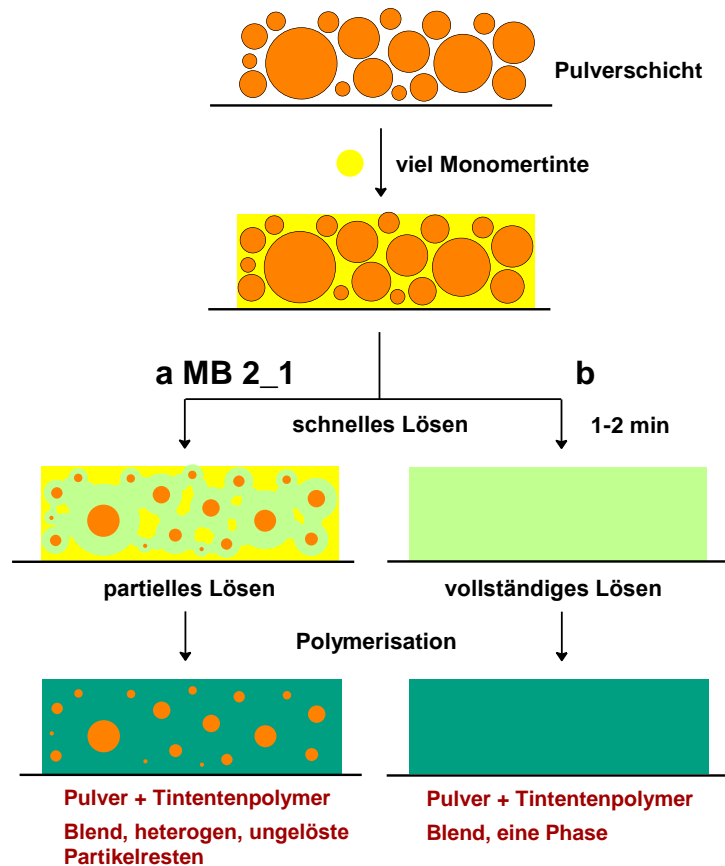


Abb. 8.16.
Dünnschnitt des fertigen Druckkörpers (TEM) und Vergrößerung einer PMMA-Salamidomäne.

Abb. 8.17.
Kompakte Druckstrategien:
(a) partielles Lösen des Pulvers,
(b) vollständiges Auflösen schon während dem Druck.



9 MB2_2-Pulver

9.1 Synthese des MB2_2-Pulvers

Die Synthese des MB2_2-Pulvers wurde wie die Synthese des MB2_1-Pulvers durchgeführt (Tab. 8.1, Abb. 8.2), aber mit einer längeren MMA-Polymerisationszeit von 90 min entsprechend dem Primärumsatz $U_{MMA} = 25\%$ (Tab. 9.1, Abb. 9.1). Am Ende entstand ein Polymergemisch $PMMA_{17}/(PMMA_{60}coPBA_{40})_{83}$.

Tab. 9.1. Rezeptur der Synthese von MB2-Pulver mit $U_{MMA} = 25\%$.

MMA	125 g
BPO	1.25 g
Wasser	500 g
KL-Polymer	5 g
Rühren 400 U/min	1 h
Polymerisation 75°C	90 min
Abkühlen, 25°C	
BA	62 g
BPO	0.6 g
Rühren 400 U/min	18 h bei 25°C
Polymerisation 75°C	4 h

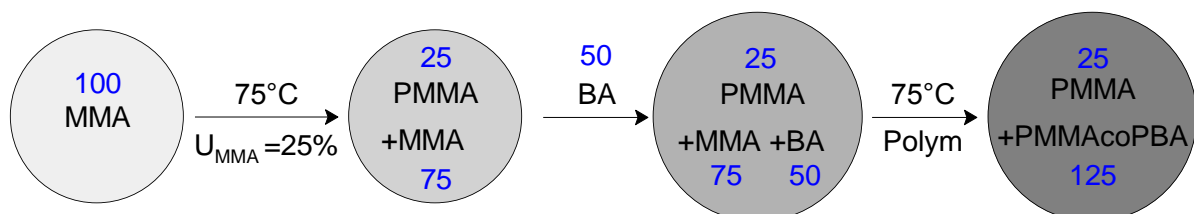


Abb. 9.1. Zusammensetzung der MB2_2-Perlen bei den Stufen der Synthese ($U_{MMA} = 25\%$).

Wegen des erhöhten Primärumsatzes war das Gemisch PMMA-MMA schon viskoser, weshalb die MB2_2-Körner am Schluss größer ausfielen als die MB2_1-

Körner. Die Viskosität erschwerte auch das Eindringen des BA, das die Perlen selbstbeschleunigend aufquoll. Perlen, die bereits BA aufgenommen hatten, nahmen weiteres BA schneller auf, wobei sie immer größer wurden. Die Größenverteilung war im Produkt entsprechend breit, weshalb es in Siebfractionen getrennt werden musste.

Die REM-Aufnahme in Abb. 9.2 zeigt die Hauptfraktion (56 gew%) mit Körnern von <math><180\ \mu\text{m}</math> Größe. Die Verteilung ist recht eng. Gegenüber Abb. 8.3 fällt auf, dass die kleinsten Körner fehlen.

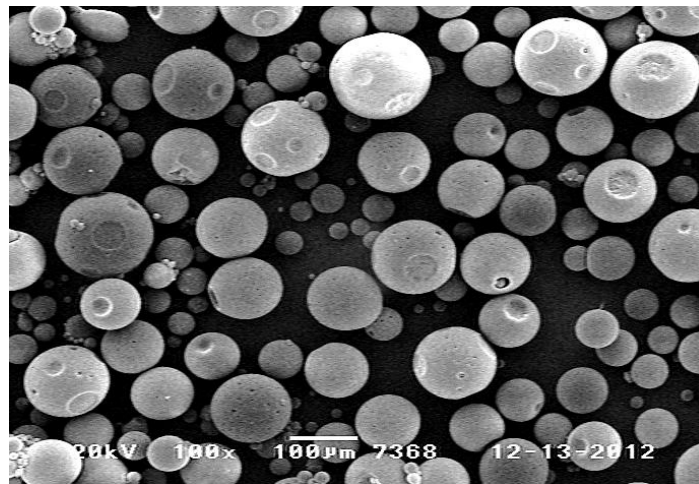


Abb. 9.2. REM-Aufnahme der MB2_2-Perlen der Siebfraction <math><180\ \mu\text{m}</math>.

Die TEM-Aufnahmen in Abb. 9.3 zeigen die Innenstrukturen. Der erhöhte PMMA-Anteil resultierte überwiegend in einer Kornarchitektur invers zu der der MB2_1-Körner: Das PMMA bildet die Matrix, in der die Copolymerdomänen verteilt sind. Der Copolymeranteil ist nicht immer gleich: Die Siebfraction mit Körnern <math><180\ \mu\text{m}</math> aus Abb. 9.2 enthält weniger Copolymer (Abb. 9.3a) als die Fraktion mit Körnern $180\text{-}350\ \mu\text{m}$ (Abb. 9.3b). Wie Abb. 9.4 demonstriert, wurden in den MB2_2-Körnern tatsächlich alle Übergänge von der MB2_1-Struktur bis zu der inversen Struktur gefunden.

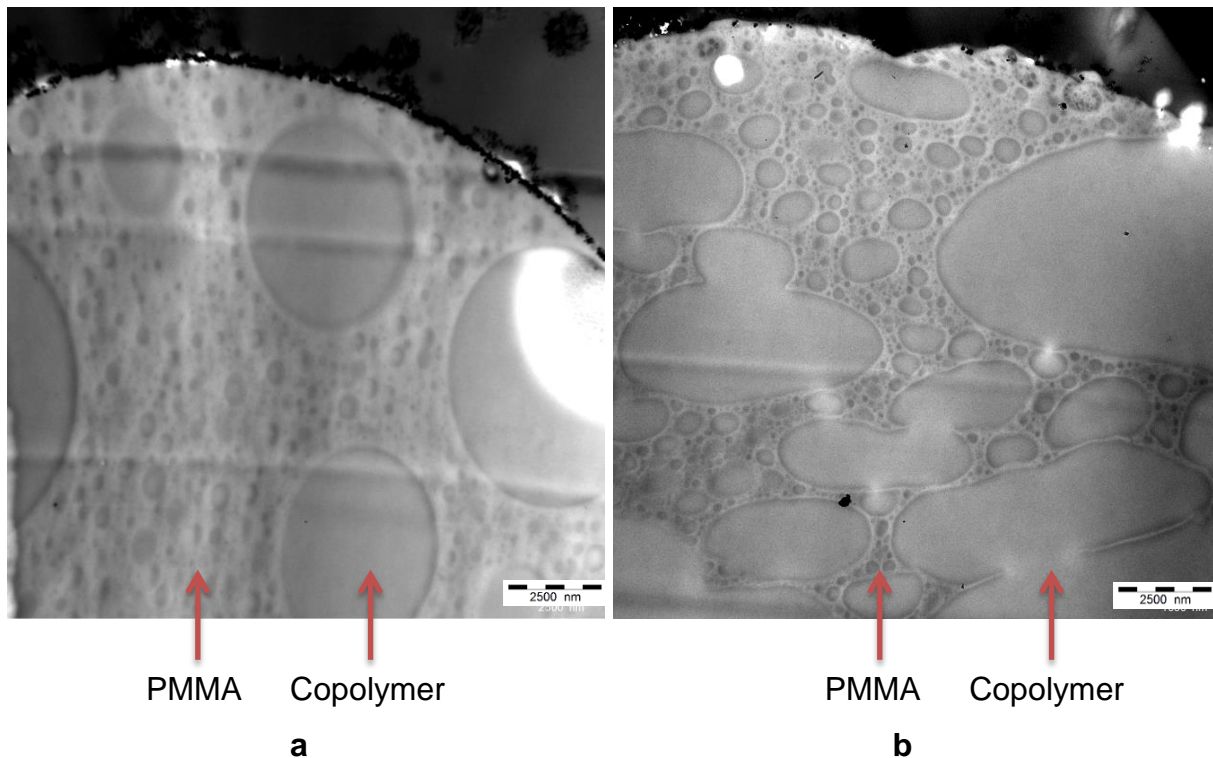


Abb. 9.3. Dünnschnitte von MB2-Perlen bei $U_{MMA} = 25\%$:
Perle (a) kleiner $180\ \mu\text{m}$, (b) größer $350\ \mu\text{m}$.

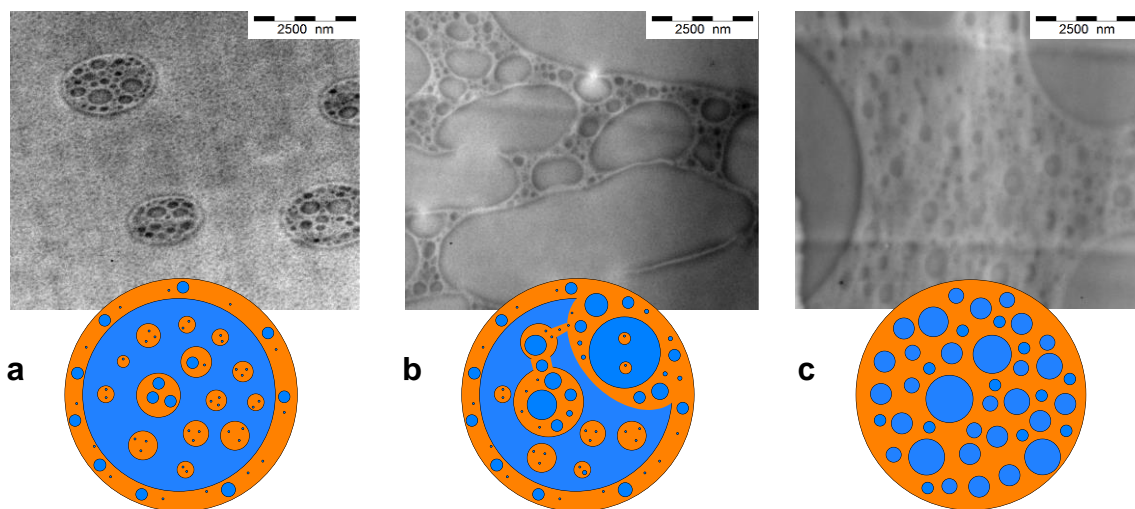


Abb. 9.4. Phasenmorphologien mit (a) Copolymer-Matrix,
(b) PMMA-Strängen und (c) PMMA-Matrix.

Um einheitlich die inverse Struktur mit einer PMMA-Matrix einzustellen, wurden zwei Maßnahmen ergriffen: Zum einen wurde MMA-Primärumsatz nochmals auf $U_{MMA} = 30\%$ erhöht, womit eine PMMA-Matrix sichergestellt wurde. Desweiteren wurde die Quelltemperatur von Raumtemperatur auf $T_{\text{quell}} = 45^\circ\text{C}$ angehoben, wo die vorpolymerisierten Perlen niederviskoser waren, weshalb der BA-Quellprozess schneller und ebenmäßiger ablief. Die Synthesestufen dieses endgültigen MB2_2-

Produkts sind in Abb. 9.5 zusammengefasst. Die Massenanteile der beteiligten Komponenten gehen aus Abb. 9.6 hervor.

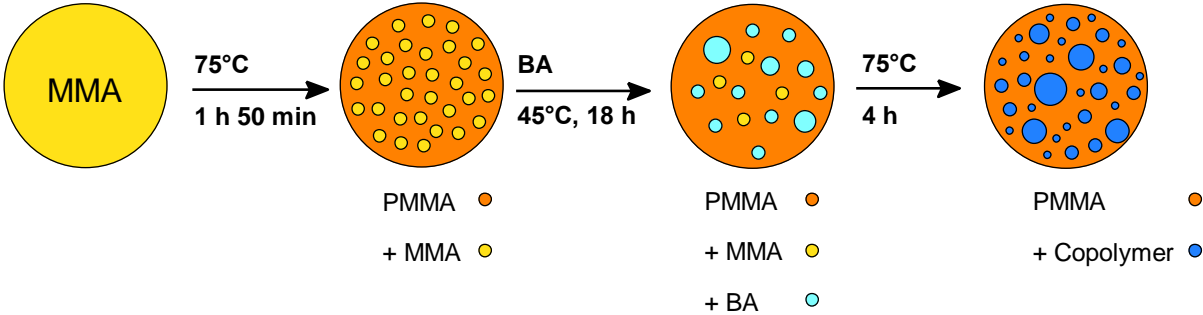


Abb. 9.5. Teilschritte und Parameter der Synthese von MB2_2-Pulver.

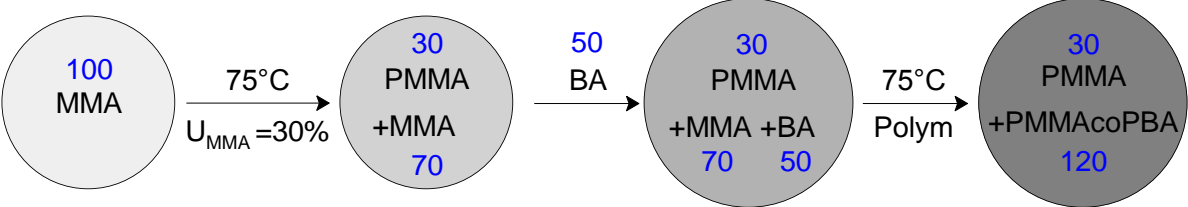


Abb. 9.6. Zusammensetzung der MB2_2-Perlen bei den Stufen der Synthese ($U_{MMA} = 30\%$).

9.2 Eigenschaften des MB2_2-Pulvers

Die REM-Aufnahme in Abb. 9.7 charakterisiert das fertige MB2_2-Pulver. Es bestand erwartungsgemäß aus runden Perlen. Die Korngrößenverteilung wird in Abb. 9.8 im Vergleich mit dem MB2_1-Pulver gezeigt. Die Schüttdichte war mit 710 kg/m^3 aber gleich wie beim MB2_1-Pulver.

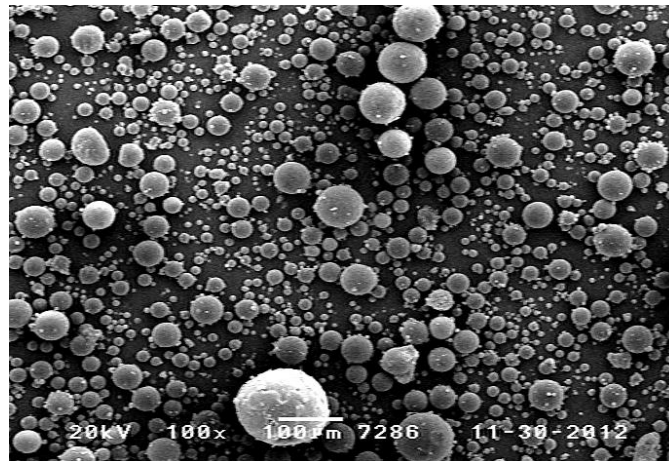


Abb.9.7. REM-Aufnahme der MB2_2_Pulverkörner.

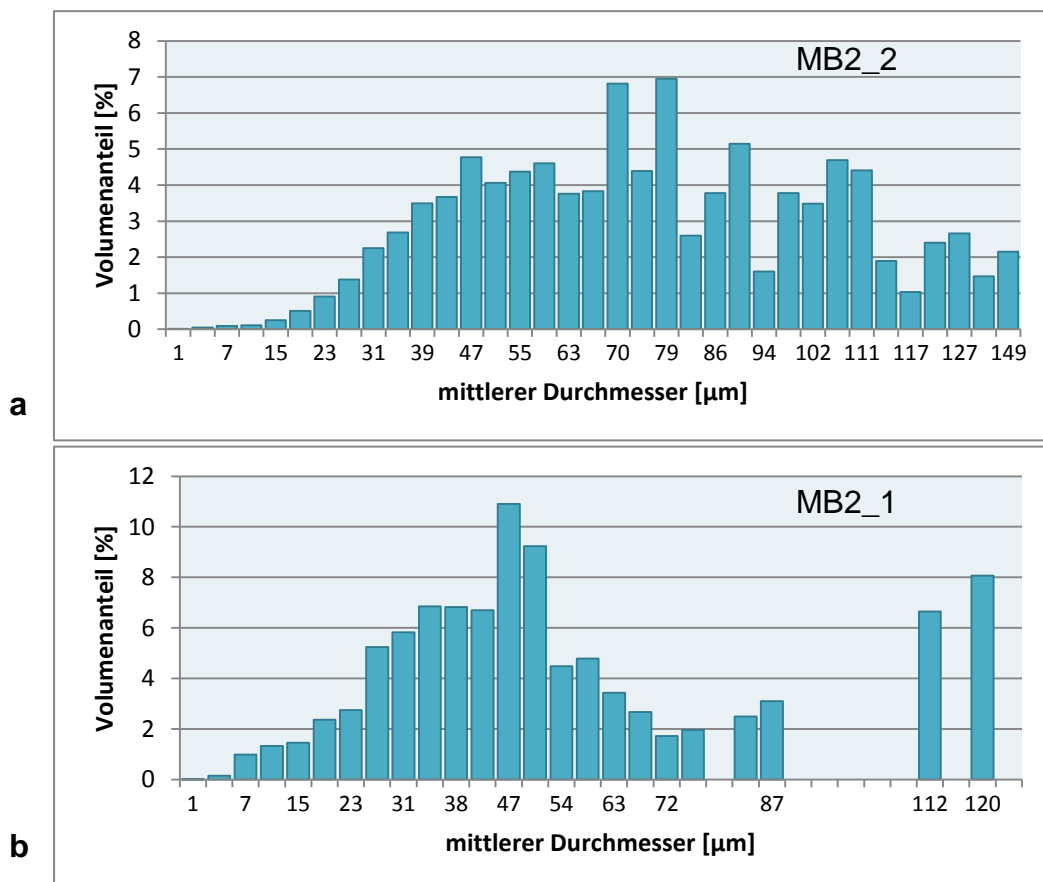


Abb. 9.8. Größenverteilung von (a) MB2_2- und (b) MB2_1-Pulver.

Auch nach Monaten war das Pulver noch sehr gut fließfähig und rakelbar. Die Schicht in Abb. 9.9 ist dicht gepackt und frei von Spurrillen



Abb. 9.9. 150 µm dünne Schicht des MB2_2-Pulvers.

Das MB2_2-Pulver enthielt mehr PMMA und ein PBA-reicheres Copolymer als das MB2_1-Pulver. In der DSC-Kurve in Abb. 9.10 ist der Glasübergang des PMMA bei 120°C deshalb besser ausgeprägt und der Übergang des Copolymers liegt etwas tiefer, bei $T_g = 42^\circ\text{C}$

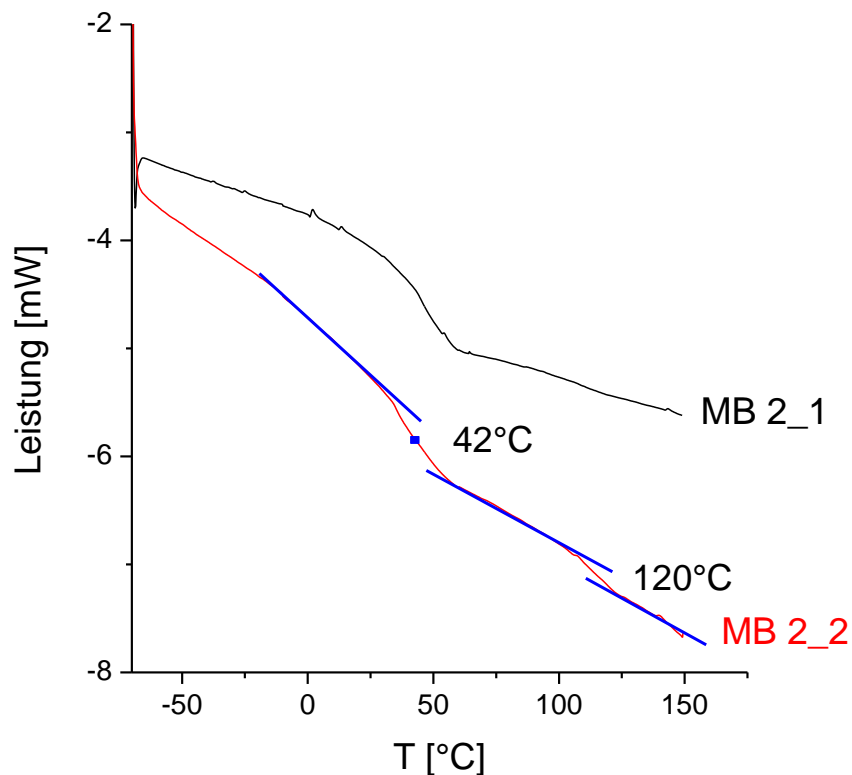


Abb. 9.10. DSC-Messung des MB2_2-Pulvers im Vergleich zum MB2_1-Pulver.

Die neuen MB2_2-Perlen hatten stets die gewünschte Architektur (Abb. 9.11), mit $< 3 \mu\text{m}$ großen Copolymerdomänen in der PMMA-Matrix.

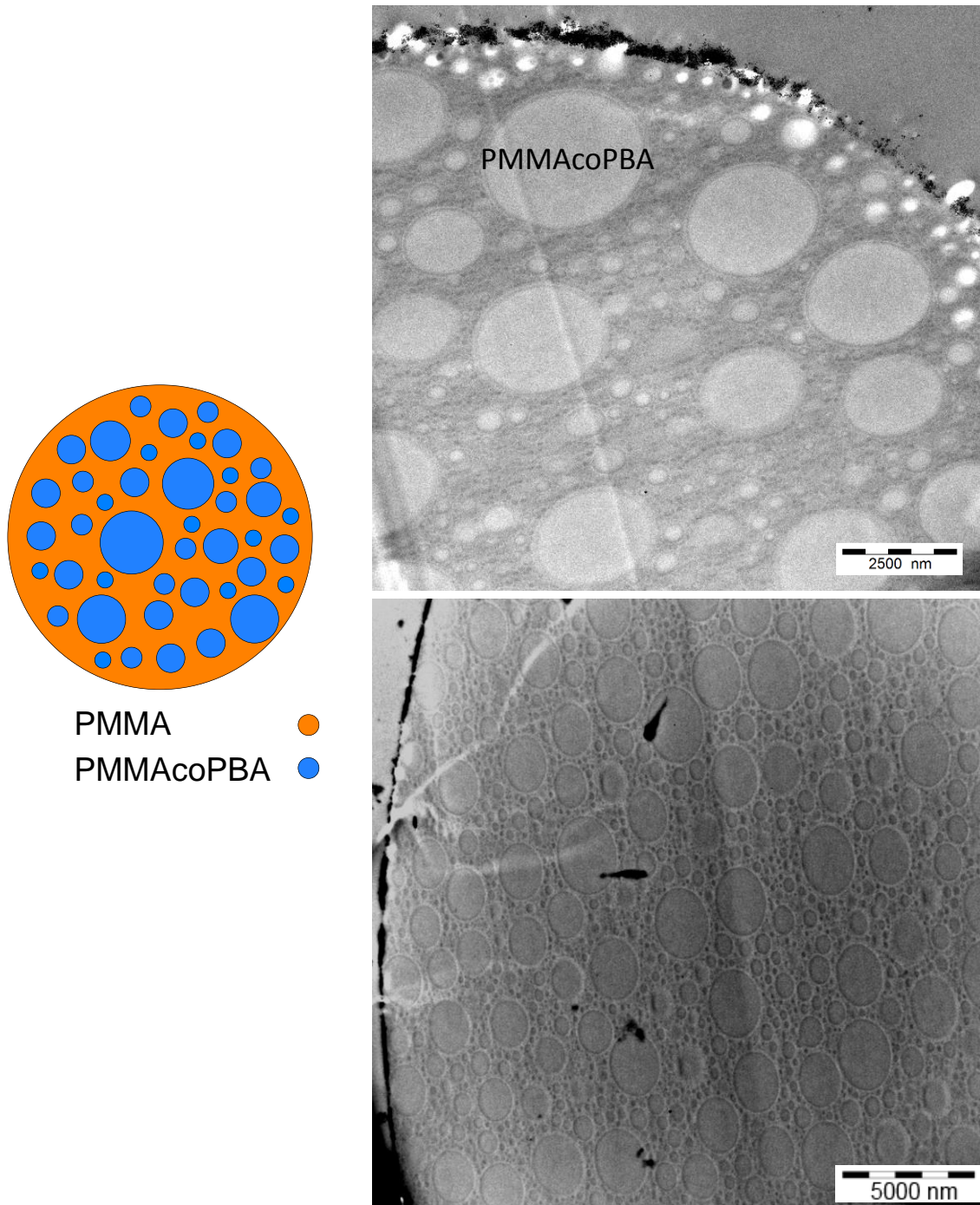
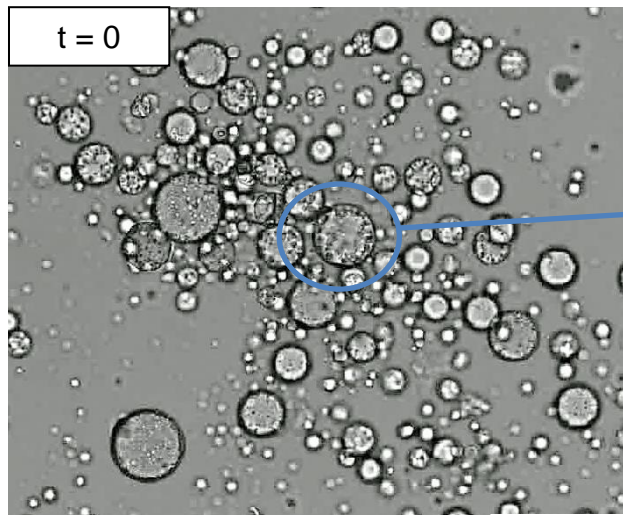
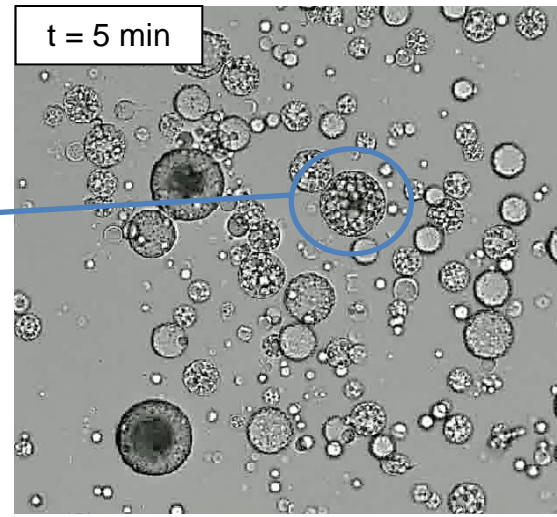


Abb. 9.11. Dünnschnitte von MB2_2-Pulverkörnern mit PMMA-Matrix und Copolymer-Domänen.

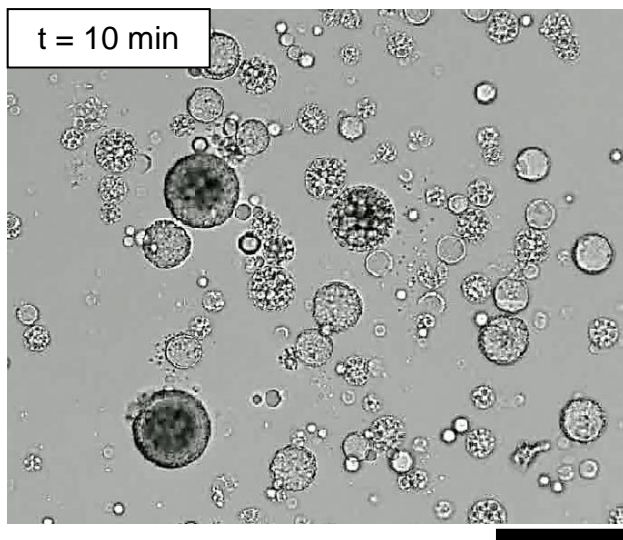
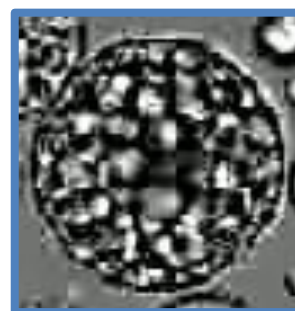
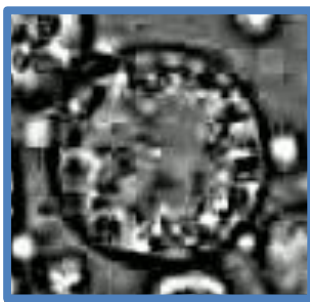
Unter einem Tropfen HEMA lösten sich die Copolymerdomänen am Perlenrand in Sekunden, worauf die Tinte ins Innere der Perlen vordrang. Danach zerfielen die Perlen und nach 10 min war das Copolymer vollständig gelöst, nur die Bruchstücke der PMMA-Matrix blieben zurück (Abb. 9.13).



200 μm



200 μm



200 μm



Abb. 9.12 Lösen von MB2_2-Pulverkörnern in HEMA zu verschiedenen Zeiten mit Vergrößerung eines Einzelkorns.

Eine Perle wurde 3 min in HEMA angelöst und dann im REM inspiziert. Wie Abb. 9.13 zeigt, sieht man deutlich die herausgelösten Copolymerdomänen auf der Oberfläche.

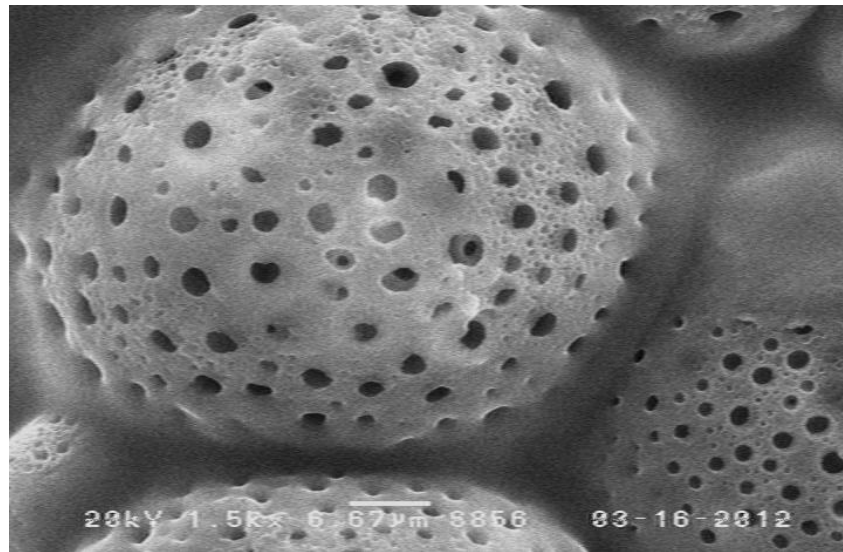


Abb. 9.13. Isolierte PMMA-Matrix nach dem Lösen der Copolymer-Domänen (REM).

9.3 3D-Druck mit MB2_2-Pulver

Wie beim Druck mit dem MB2_1-Pulver wurden Prüfkörper aus dem MB2_2-Pulver gedruckt und nach der Standard-Methode mit Barbitursäure/Kupfer(II) polymerisiert (Kap. 8.3). In Abb. 9.14 sind die Druckparameter für den Druck mit einem Füllgrad $F = 84\%$ angegeben. Zudem wurden Druckversuche bei $F = 53\%$ durchgeführt.

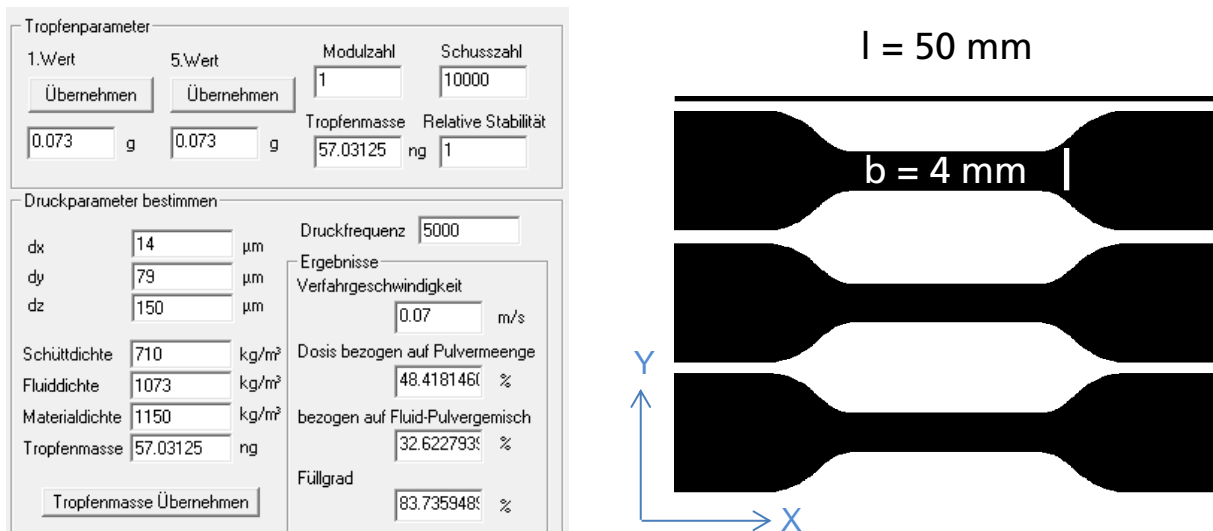
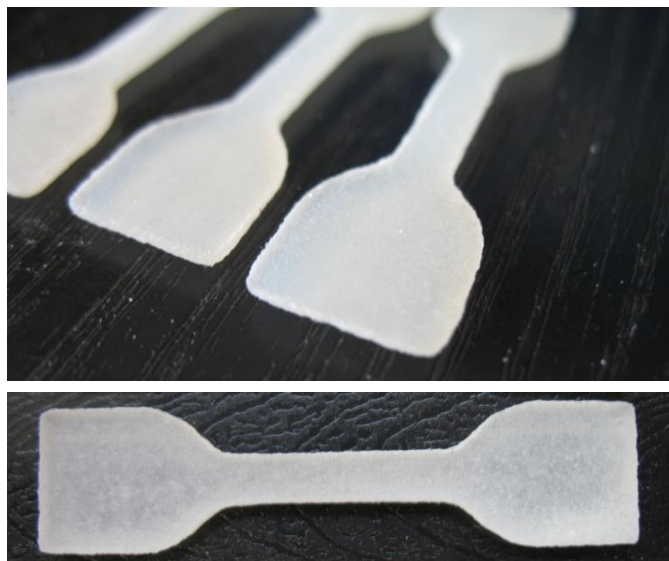


Abb. 9.14. (a) Parameter des Druckversuches mit MB2_2-Pulver ($F = 84\%$), (b) Bild mit dem Querschnitt dreier Prüfkörper.

In Abb. 9.15 und Abb. 9.16 werden die Druckprodukte vorgestellt. Das MB2_2-Pulver hielt die Drucktinte ebenso gut zurück wie das MB2_1-Pulver. Auch die Qualität war ähnlich (Abb. 8.11): Die Körper waren formtreu und transluzent.

Abb. 9.15. Prüfkörper aus dem 3D-Druck mit MB2_2-Pulver ($F=84\%$).



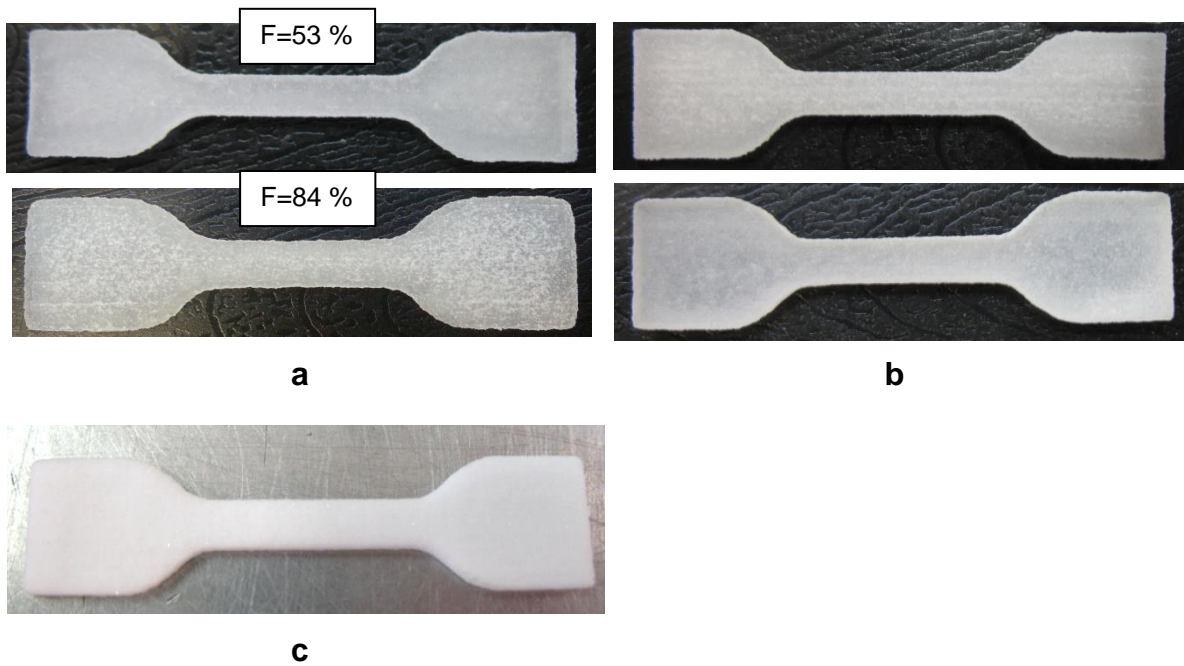
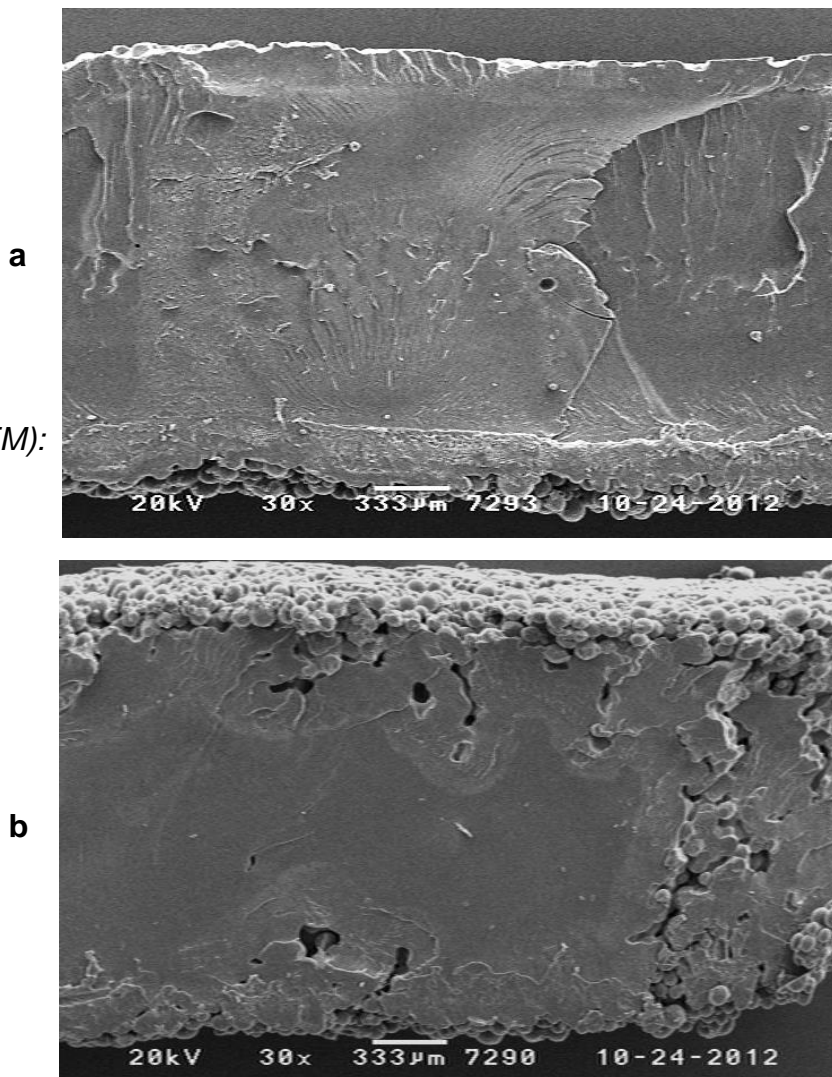


Abb. 9.16. Prüfkörper aus dem 3D-Druck mit (a) MB2_1-Pulver, (b) MB2_2-Pulver und (c) aus dem porösen Druck.

Abb. 9.20.
Durchschnitte von
MB2_2-Druckkörpern (REM):
(a) F=84 %, (b) F=53 %.



Durchschnitte der Körper bewiesen im REM, dass der kompakte Druck perfekt gelang. Bei dem Füllgrad $F=84\%$ war der Körper vollkommen homogen und nahezu porenfrei (Abb. 9.20a). Auch der Körper mit $F=53\%$ war nur im Randbereich porös und kavitiert (Abb. 9.20b).

Die Qualität des MB2_2-Pulvers zeigte sich dann bei den mechanischen Tests (Abb. 9.21). Die Prüfkörper waren nicht nur fest, sondern auch schlagzäh. Die Daten für $F=84\%$, eine Zugfestigkeit von $\sigma_S=28\text{ MPa}$ und eine Bruchdehnung von $\varepsilon_b=55\%$, entsprechen denen des industriellen schlagfesten Polystyrols (HIPS, Tab. 9.2). Besseres kann nicht erwartet werden.

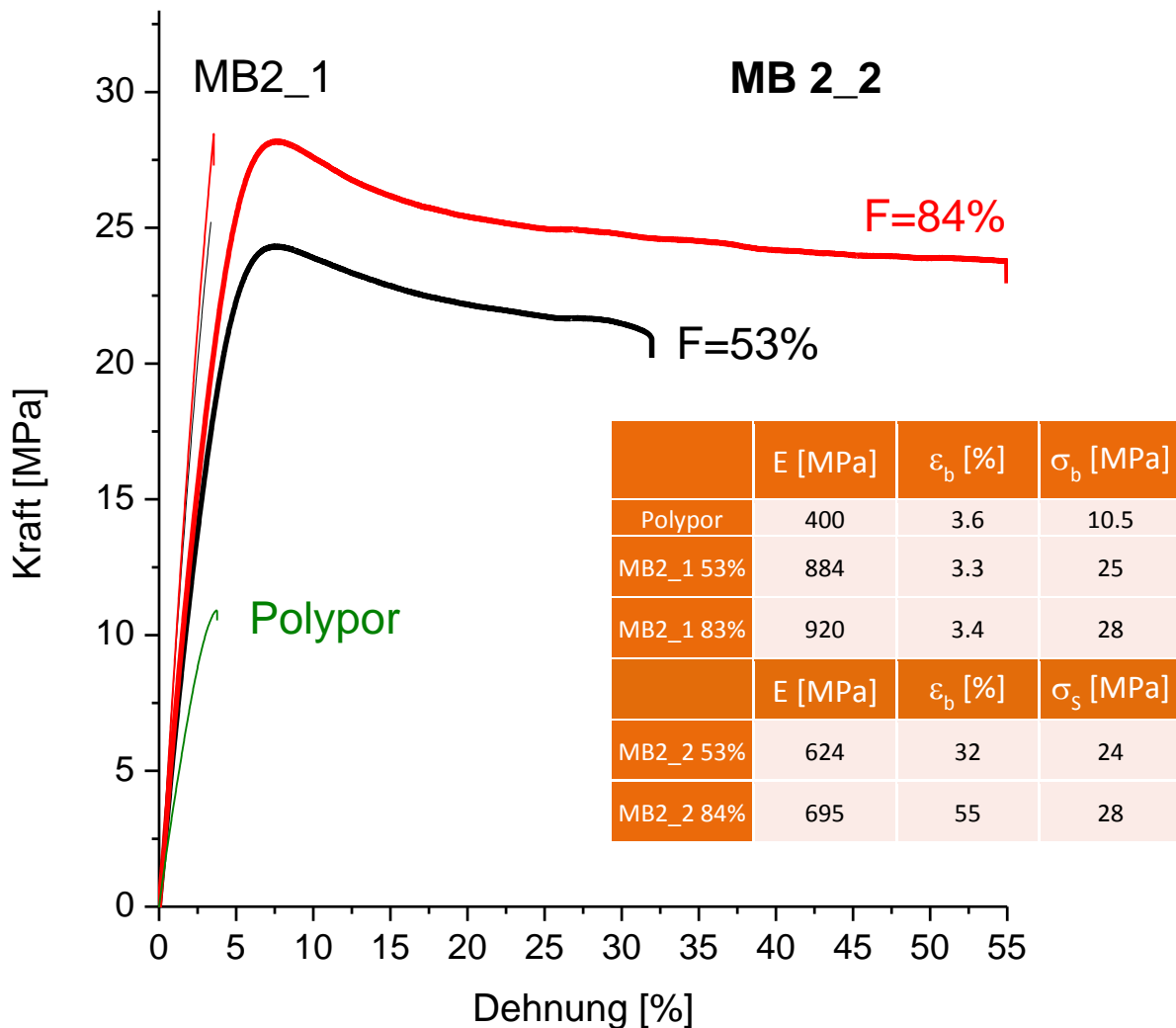


Abb. 9.21. Zug-Dehnungs-Diagramme der MB2_2-Prüfkörper im Vergleich zu spröden Prüfkörpern.

Tab. 9.2. Mechanische Kenndaten schlagzäher Thermoplaste.

	ϵ_b [%]	σ_s [MPa]	σ_b [MPa]
PMMA ¹	48	38	36
ABS ²	50	42	40
HIPS ²	52	19	24
MB 2_2 F=84%	55	28	24

¹ PBA modifiziertes PMMA [134]

² Produktdatenblätter [135], [136]

Auch der Mechanismus der Deformation glich dem der schlagfesten Thermoplasten: Am Fließpunkt, dem Maximum der Zugdehnungskurve, entstanden Mikrorisse (Crazes). Der Prüfkörper wurde weiß opak (Weißbruch, Abb. 9.22). Diese Crazes fördern immer die Deformation und rufen keinen Bruch hervor.



Abb. 9.22. Prüfkörper aus MB2_2-Pulver (F=84 %) nach der Prüfung. Opaker, weißer Steg.

In Abb. 9.23 werden die Zusammensetzungen der Druckprodukte MB2_1 und MB2_2 bei einem Füllgrad von $F = 84\%$ verglichen. Die Unterschiede sind nicht groß, verursachen aber den entscheidenden Unterschied in der Kornarchitektur.

Die TEM-Aufnahmen in Abb. 9.24 und Abb. 9.25 lassen noch mehr erkennen: Die Elastomerdomänen der Pulverkörner lösten sich beim Drucken und der anschließenden Lagerung nicht wie erwartet ganz in der Drucktinte auf. Die Tinte drang vielmehr nur am Rand in die Perlen vor, bis $10\ \mu\text{m}$ tief. Nach ihrer Polymerisation bildete ihr Polymer PHEMA eine Blendstruktur mit dem aus den Perlen herausgelösten Copolymer.

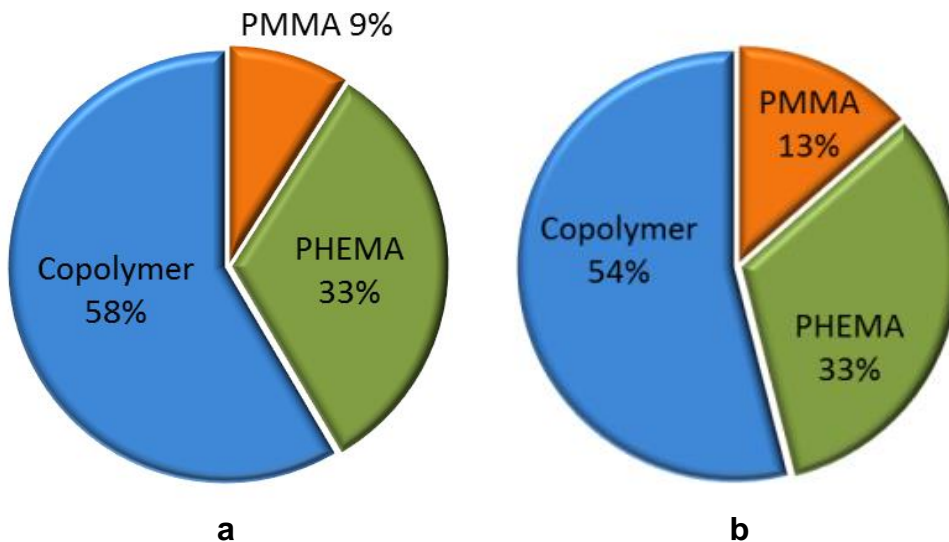


Abb. 9.23. Zusammensetzung fertiger Druckkörper bei 84 % Füllgrad: (a) MB2_1-Pulver und (b) MB2_2-Pulver.

Das Innere der Perlen wurde von der Tinte nie erreicht, weshalb es unverändert aus den Copolymerdomänen bestand, die dem Druckprodukt dann seine Schlagzähigkeit verleiten.

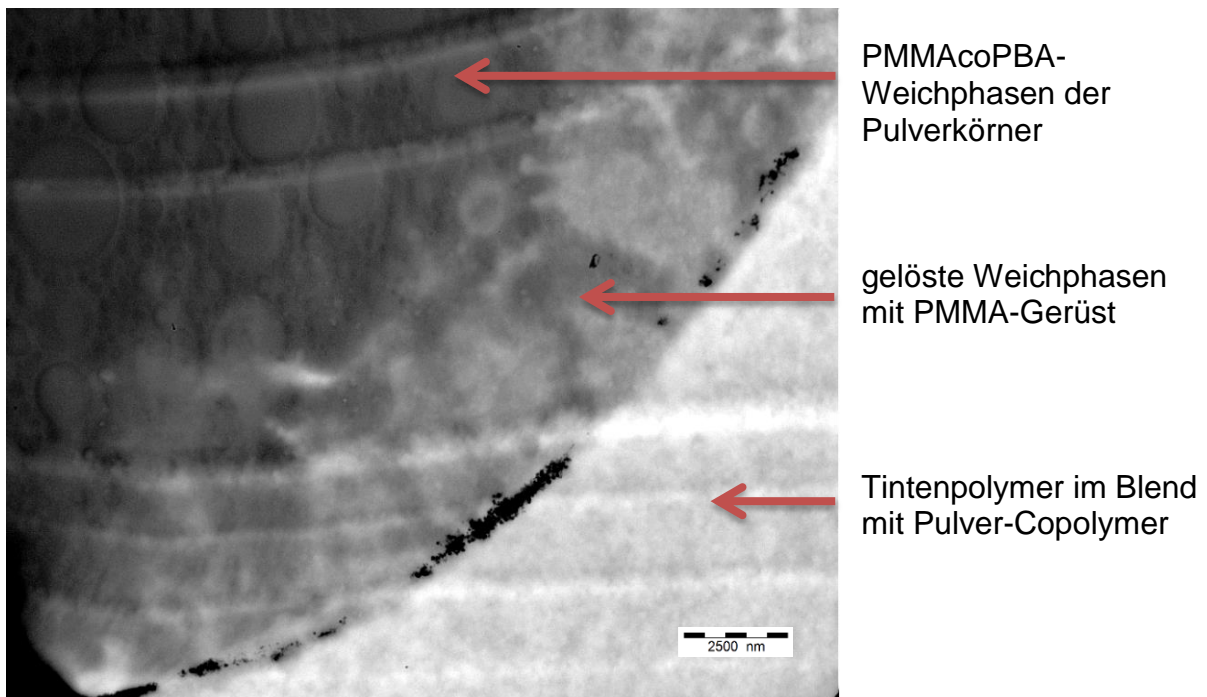


Abb. 9.24. Partiiell gelöste Suspensionsperle im fertigen Druckkörper aus MB2_2-Pulver.

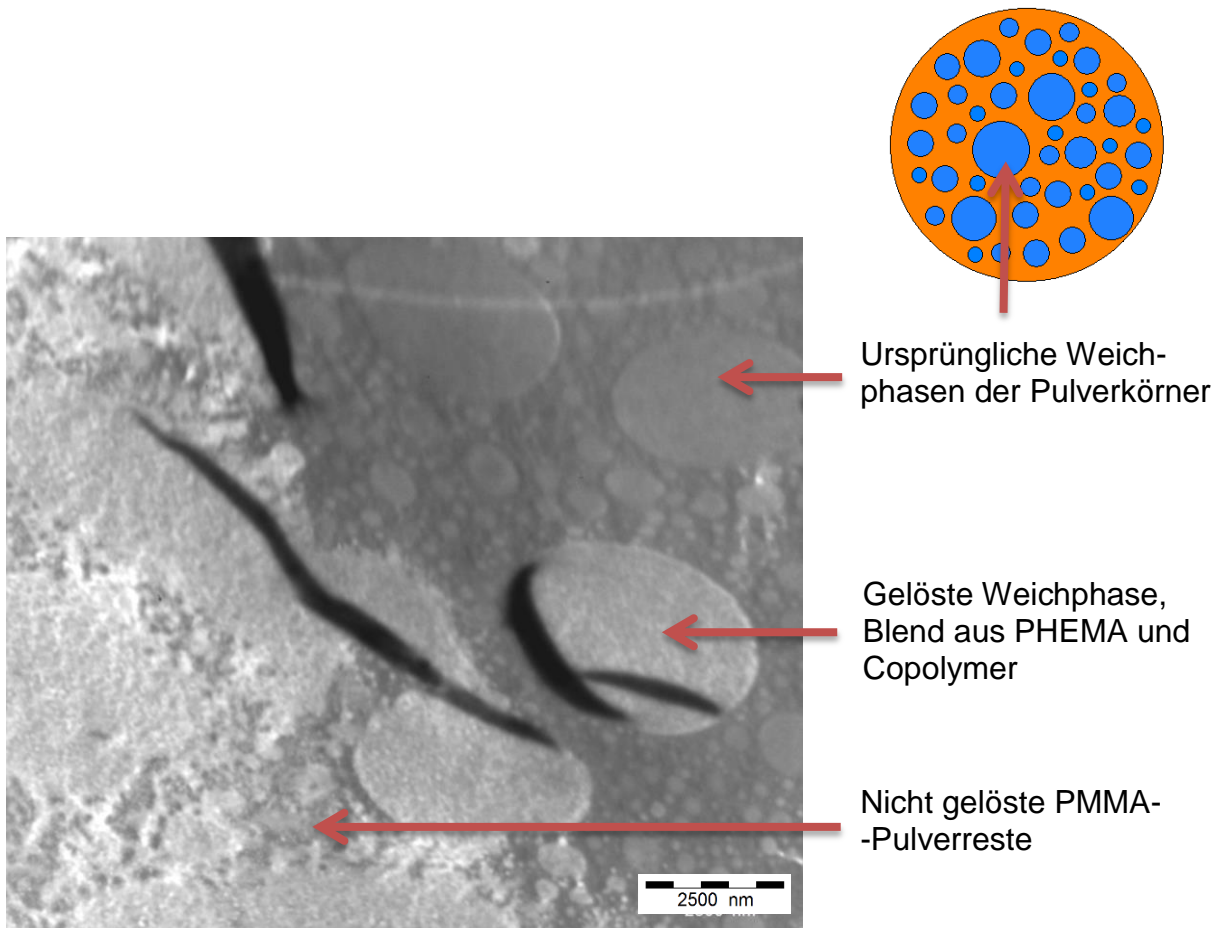


Abb. 9.25. Gelöste und ungelöste Copolymer-Domänen im fertigen MB2_2-Druckkörper.

Das MB2_2-Produkt bestand somit genauer aus vier Komponenten, dem PMMA, dem PHEMA, im Blend mit dem Copolymer PMMAcoPBA und den nicht gelösten Copolymer-Domänen (Abb. 9.26).

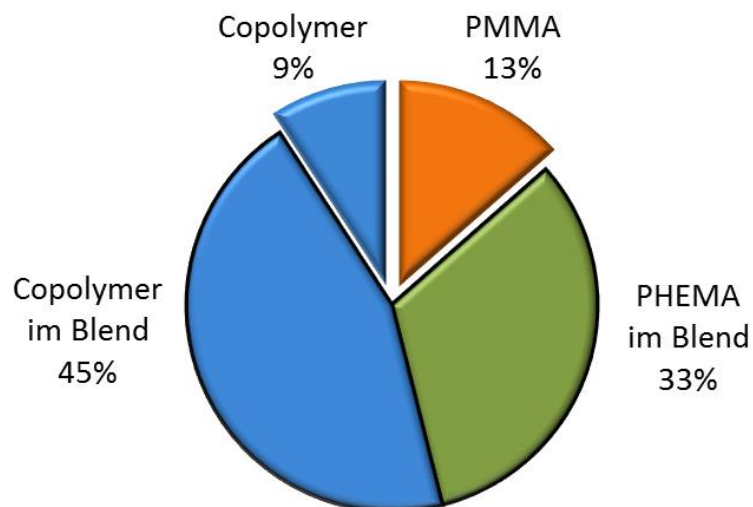


Abb. 9.26. Gewichtsanteile der Komponenten des MB2_2-Druckkörpers mit $F=84\%$.

In einem abschließenden Druckversuch wurden der Tinte wiederum 5 gew% EGDMA zugegeben. Die Vernetzung verfestigte das Tintenpolymer etwas, versprödete es aber auch (Abb. 9.27).

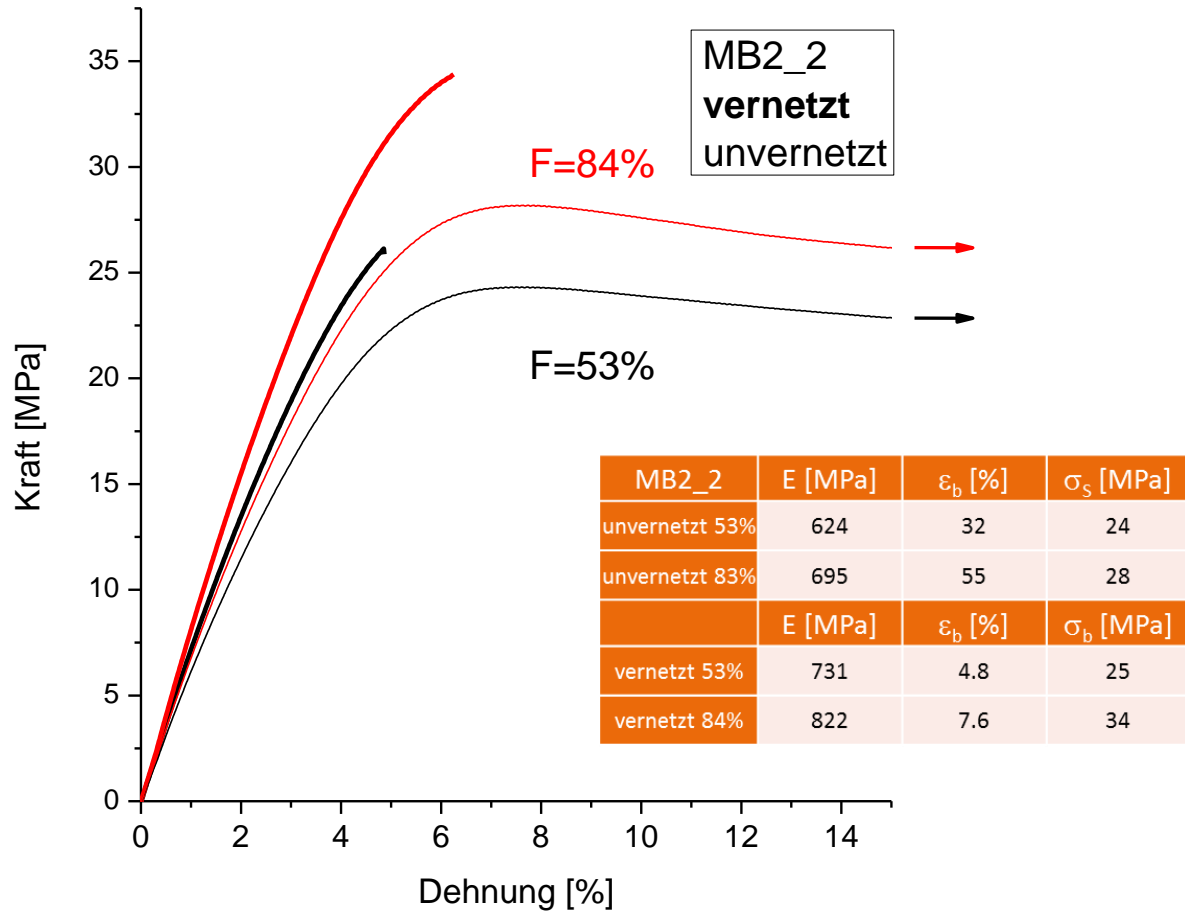
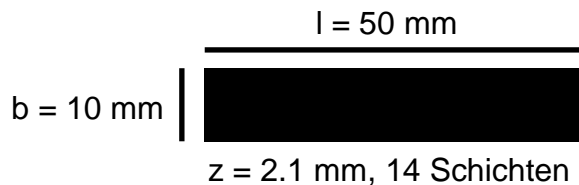


Abb. 9.27. Zug-Dehnungs-Diagramme vernetzter und unvernetzter Prüfkörper aus dem 3D-Druck mit MB2_2-Pulver.

10 Polymerisation im Pulverbett

Die Polymerisation der HEMA-Tinte, durch die die Druckkörper verfestigt wurden, lief wesentlich nicht während des Druckprozesses, sondern erst danach im Pulverbett ab. Ein hoher Polymerisationsumsatz p war wichtig für die mechanische Stabilität der Druckkörper. Dieser Aspekt wurde genauer analysiert. Dazu wurden einfache Quader gedruckt, deren Maße in Abb. 10.1 angegeben sind. Sie bestanden wie die Prüfkörper in Kap. 8 und Kap. 9 aus 14 Schichten der Dicke $D = 150 \mu\text{m}$. Diese Quader wurden wie die Prüfkörper mit Füllgraden $F = 53 \%$ und $F = 84 \%$ gedruckt und mit dem Barbitursäure/Kupfer(II)-Initiatorsystem ($c_{\text{BS}} = 0.75 \text{ gew\%}_{\text{HEMA}}$, $c_{\text{Cu}} = 0.06 \text{ gew\%}_{\text{HEMA}}$, Kap.4.3) auspolymerisiert.

Abb. 10.1.
Querschnitt der Druckquader
mit Maßen.



Die Druckquader wurden direkt nach dem Druck (Stadium 0) und zu verschiedenen Stadien des nachfolgenden Prozesses der Verfestigung vermessen und gewogen. Die Standardpolymerisation bestand aus folgenden Teilschritten:

- Lagerung der fertigen Druckkörper für 5 h (Stadium 1)
- Polymerisation im Trockenschrank bei 80°C , 6 h (Stadium 2)
- Austreiben des Restmonomers im Vakuum bei 80°C über Nacht (Stadium 3)

Abbildung 10.2 zeigt die fertigen Quader aus MB2_1 und MB2_2-Pulver.

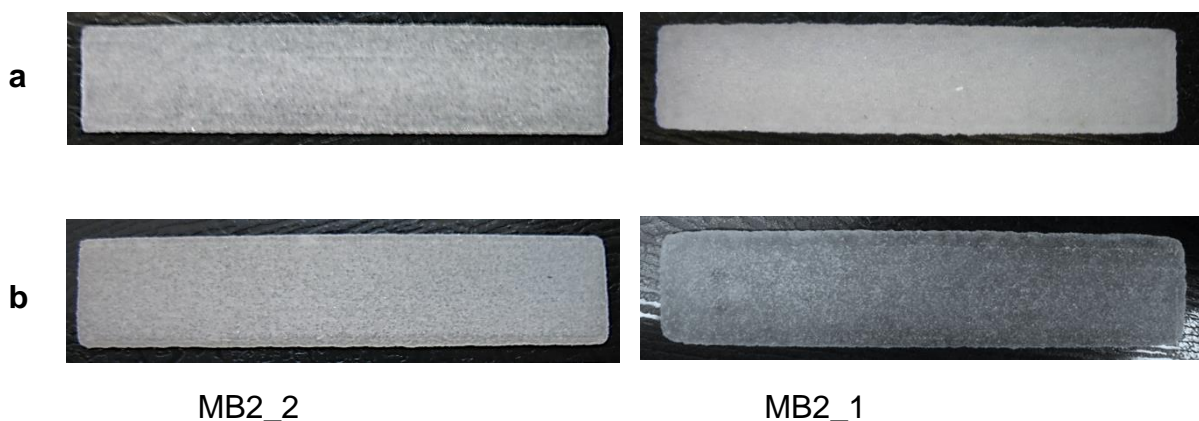


Abb. 10.2. Polymerisierte Druckquader mit (a) $F = 53 \%$ und (b) $F = 83 \%$.

Aus den Maßen der Druckquader l , b und z direkt nach dem Druck wurde ihr Volumen V_0 berechnet.

$$V_0 = l \times b \times z \quad (10-1)$$

Daraus wurde mit der Schüttdichte des Pulvers ρ_p die Pulvermasse m_p im Quader abgeleitet, die während der Polymerisation konstant blieb.

$$m_p = V_0 \times \rho_p \quad (10-2)$$

Aus den Massen der Quader m_Q in den verschiedenen Stadien (0, 1, 2, 3) der Polymerisation und der Pulvermasse m_p ergaben sich die entsprechenden Massen $m_{\text{HEMA}\backslash\text{PHEMA}}$ der Tinte HEMA und entsprechend nach der Polymerisation des PHEMA.

$$m_{\text{HEMA}\backslash\text{PHEMA}}(0, 1, 2, 3) = m_Q(0, 1, 2, 3) - m_p \quad (10-3)$$

Der Polymerisationsumsatz p berechnet sich nach

$$p = \frac{m_{\text{HEMA}\backslash\text{PHEMA}}(3)}{m_{\text{HEMA}\backslash\text{PHEMA}}(1)} \quad (10-4)$$

und beinhaltet somit den Verlust an verdunsteter Tinte während der Polymerisation.

Die Tintenmassen $m_{\text{HEMA}\backslash\text{PHEMA}}$ nach den verschiedenen Stadien und der Anteil an verdunstetem HEMA (Gewichtsanteil bezogen auf $m_{\text{HEMA}\backslash\text{PHEMA}}(0)$) sind in Tab. 10.1 zusammengefasst. Zwischen MB2_1 und MB2_2 gab es kaum Unterschiede. Vollständige Polymerisation ($p = 1$) wurde nie erreicht. Beim Füllgrad $F = 84\%$ wurde aber ein ausreichend hoher Umsatz bis $p = 85\%$ erzielt. Von der dosierten Tintenmenge dunstete bei 80°C im Trockenschrank 13% ab. Dieser Effekt verstärkte sich beim Füllgrad $F = 53\%$ leider enorm. Die Hohlräume im Pulverbett waren weniger gefüllt, was das Abdunsten der Tinte (34%) erleichterte. Daraus resultierten die porösen Randbereiche in Abb. 9.20b und der geringe Polymerisationsumsatz $p = 57\%$.

Aus den Druckkörpern wurden mit THF die darin löslichen Polymere, das PMMA und das Copolymer PMMAcoPBA, extrahiert. Das verbleibende PHEMA wurde danach in Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und gelchromatographisch untersucht.

Tab. 10.1. Tintenmassen zu verschiedenen Stadien der Polymerisation und Endumsatz p .

MB2_1 84 %	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h 80°C	80°C Vakuum
$m_{\text{HEMA/PHEMA}}$ [mg]	338.9	324.1	281.9	275.9
verdunstet [%]		5	12	2
p [%]				85
MB2_2 84 %	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h 80°C	80°C Vakuum
$m_{\text{HEMA/PHEMA}}$ [mg]	331.9	311.5	267.5	261.7
verdunstet [%]		6	13	2
p [%]				84
MB2_1 53 %	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h 80°C	80°C Vakuum
$m_{\text{HEMA/PHEMA}}$ [mg]	196.1	178.5	116.3	107.9
verdunstet [%]		9	32	4
p [%]				60
MB2_2 53 %	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h 80°C	80°C Vakuum
$m_{\text{HEMA/PHEMA}}$ [mg]	199.3	182.4	115.2	104.8
verdunstet [%]		8	34	5
p [%]				57

Das PHEMA erwies sich wieder als langkettig (Abb. 10.3). Die Molmassen waren unabhängig vom Füllgrad und dem Pulvertyp und für eine radikalische Polymerisation typisch breit verteilt.

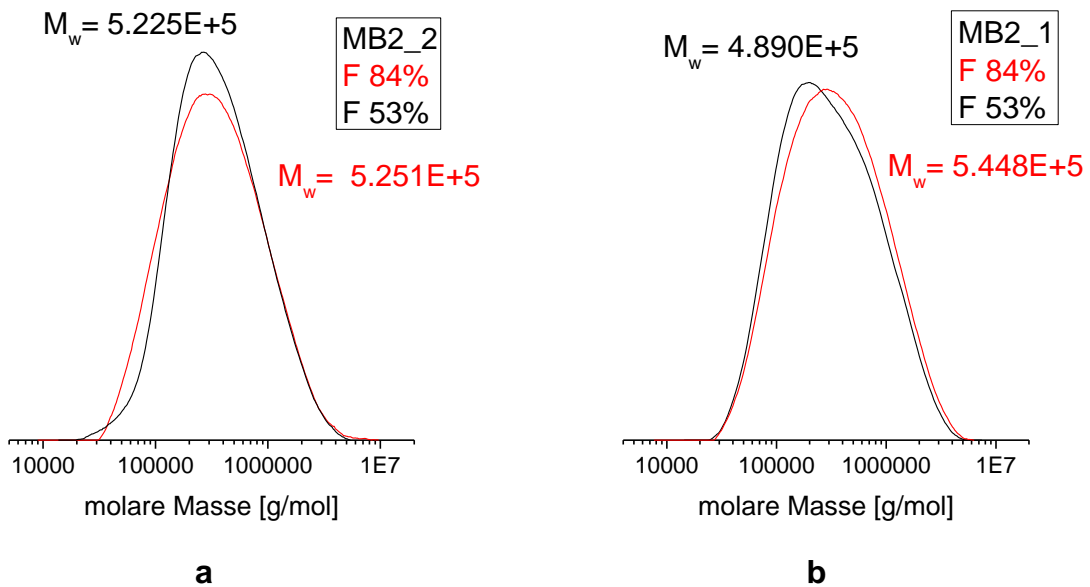


Abb. 10.3. Molmassenverteilungen von isoliertem PHEMA aus Druckquadern mit (a) MB2_2-Pulver und (b) MB2_1-Pulver.

Neben dem Füllgrad hatte auch der Detailgrad der Druckkörper einen Einfluss auf die Verdunstungsneigung der Tinte. Mit der speziellen Probe in Abb. 10.4a, die mit vielen Spalten durchsetzt wird und somit eine große Oberflächen bietet, wurde geprüft, ob deshalb viel Monomer verdunstet, bevor es polymerisieren kann. Das Oberfläche/Volumen-Verhältnis war um 92 % größer als beim gefüllten Quader.

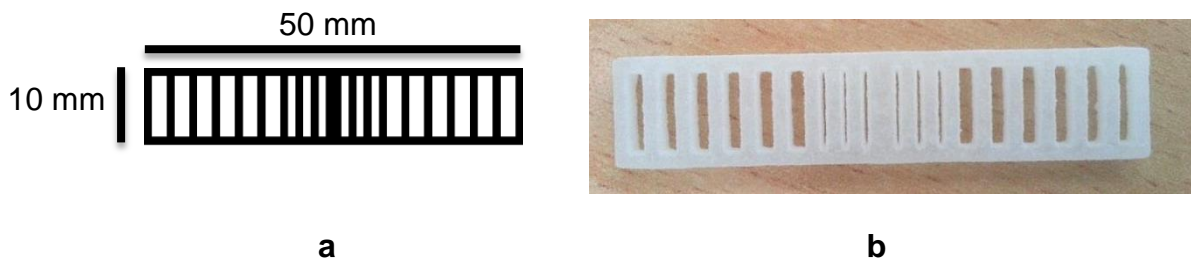


Abb. 10.4. (a) Querschnitt eines Druckkörpers aus dünnen Stegen und (b) fertiger Druckkörper:

Der Druck wurde mit dem MB2_2-Pulver bei $F = 84\%$ durchgeführt. Der fertige Druckkörper (Abb. 10.4b) gab alle feinen Details wieder. Wie aus Tab. 10.2 hervorgeht, verdunsteten bei der Polymerisation aber 39 % der Tinte, was zu einem geringen Endumsatz von $p = 59\%$ führte.

Tab. 10.2. Tintenmassen und Endumsatz bei der Polymerisation detaillierter Quader.

MB2_2 F=84 %	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h 80°C	80°C Vakuum
$m_{\text{HEMA/PHEMA}}$ [mg]	280.4	272.4	163.6	159.8
verdunstet [%]		3	39	1
ρ [%]				59

Für die Polymerisation lässt sich festhalten: Die bisherige Standardmethode zur Polymerisation der Tinte eignete sich bei einem hohen Füllgrad und bei einfachen, oberflächenarmen Körpern. Wegen des hohen Füllgrads waren die Poren zwischen den Pulverperlen weitgehend gefüllt und wegen der geringen Oberfläche verdunstete die Tinte kaum. Bei geringerem Füllgrad und höherer Oberfläche wurden dagegen zu geringe Polymerisationsumsätze erreicht.

Wurden die Druckkörper nach Abb. 10.4a bei Temperaturen von 50°C und 30°C polymerisiert, war weniger Verdunsten des HEMA zu erwarten. Mit nur 15 % beziehungsweise 11 % Monomerverlust (Tab 10.3) wurde dies bestätigt. Die Polymerisation verlief dann aber viel langsamer. So blieben nach der Polymerisation (6 h im Trockenschrank) 15 % beziehungsweise 19 % der Tinte im Körper zurück, die dann im Vakuum ausgetrieben werden mussten. Die Umsätze bis zu 70 % waren noch nicht zufriedenstellend.

Tab. 10.3. Polymerisation detaillierter Quader bei 50°C und 30°C nach verschiedenen Stadien.

MB2_2 F=84 % 50°C	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h 50°C	80°C Vakuum
$m_{\text{HEMA/PHEMA}}$ [mg]	280.1	272.3	229.6	187.8
verdunstet [%]		3	15	15
ρ [%]				69
MB2_2 F=84 % 30°C	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h 30°C	80°C Vakuum
$m_{\text{HEMA/PHEMA}}$ [mg]	281.4	274.5	244.3	191.1
verdunstet [%]		2	11	19
ρ [%]				70

Bisher wurden die Polymerisationen stets durch eine Temperaturerhöhung eingeleitet. Es erwies sich, dass dies vermieden werden kann, durch Polymerisation unter Stickstoff (Kap. 4.3), wo bei Raumtemperatur gearbeitet werden kann, weshalb besonders wenig HEMA verdunstet. Dieses Verfahren wurde geprüft. Die Körper

wurden nach dem Druck (Stadium 0) wieder 5 h gelagert (Stadium 1), wonach sie noch ganz weich waren. Die Polymerisation fand dann aber in 5 h bei Raumtemperatur unter Stickstoff statt (Stadium 2). Obwohl die Körper danach hart erschienen, wurde die Polymerisation bei 80°C für 6 h fortgesetzt (Stadium 3), um einen möglichst vollständigen Umsatz sicherzustellen. Restmonomer wurde wieder bei 80°C im Vakuum ausgetrieben (Stadium 4). Während der Polymerisation bei Raumtemperatur verdunsteten nur 7 % der Tinte, bei 80°C nur noch 3 %. Der Endumsatz

$$p = \frac{m_{HEMA\backslash PHEMA(4)}}{m_{HEMA\backslash PHEMA(1)}} \quad (10-5)$$

war mit $p = 87\%$ dann ausreichend hoch (Tab. 10.4). Die Polymerisationsmethode bei Raumtemperatur erwies sich somit als optimal.

Tab. 10.4. Polymerisation detaillierter Quader unter Stickstoff bei RT nach verschiedenen Stadien.

MB2_2 F=84 % N ₂	direkt nach Druck	5 h Lagerung	5 h N ₂ RT	Polymerisation 6 h, 80°C N ₂	80°C Vakuum
$m_{HEMA\backslash PHEMA}$ [mg]	284.2	277.4	258.5	242.9	241.0
verdunstet [%]		2	7	3	1
p [%]					87

11 Formtreue

In Abb. 11.1 sind die Prüfkörper mit $F = 84\%$ Füllgrad nochmals abgebildet. Mit den schnell löslichen, Poren vermeidenden MB2-Pulvern kann der kompakte 3D-Druck offensichtlich formtreu durchgeführt werden (Abb. 11.1a). Die Wunschgeometrie wurde realisiert, anders als mit dem Polypor-Pulver, das nur stark verlaufene Druckprodukte lieferte (Abb. 11.1b).

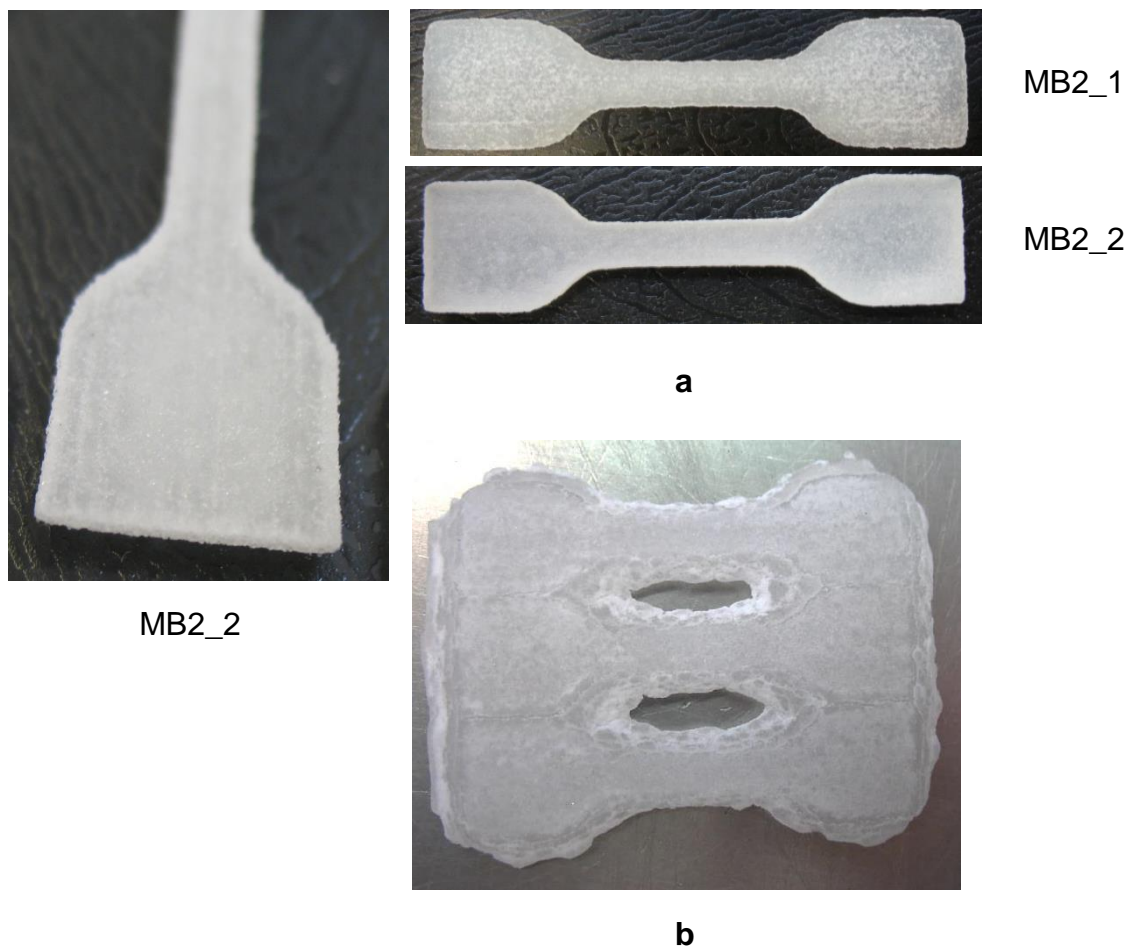


Abb. 11.1. Druckergebnisse bei hohem Füllgrad:
(a) MB_2-Pulver $F=84\%$, (b) Polypor PMMA-Pulver $F=80\%$.

Verzug trat immer nur dann ein, wenn das Monomer zu inhomogen verteilt war, wie beim Druck mit dem MB1-Pulver (Abb. 11.2) in Kap.6.3. Bei den MB2-Pulvern konnte der Verzug mit dem optimierten Barbitursäure/Kupfer(II)-Initiatorsystem aber vollkommen unterbunden werden.

Der VX-Teststand erlaubte allerdings wegen seinem einfachen Aufbau noch nicht die optimale Formtreue, wie sie vom porösen Druck bekannt ist. Die hohen

Tintenmengen beim kompakten Druck resultierten in einer noch geringeren Kantenschärfe und Dimensionsstabilität.

Abb. 11.2.
Verzogener und inhomogen gefüllter Druckkörper aus MB1-Pulver.



11.1 Vergleich zum porösen Druck

Der poröse Druck ist ein viel einfacherer Prozess als der kompakte Druck, weil die geringe Tintenmenge das Pulver nur wenig verändert. Die Prüfkörper aus dem porösen Druck mit dem Polypor-Pulver (Kap. 2.2) waren deshalb verzugsfrei. Auch der Schrumpf war kein Problem. Das schwache Versintern der Pulverkörner kompaktiert den Druckbereich nur wenig, so dass der Schrumpf so reproduzierbar ausfällt, dass er im CAD-Entwurf des Körpers mit berücksichtigt werden kann. Die idealen und realen Bauteildimensionen gehen aus Abb. 11.3 hervor.

Die MIA-Aufnahme (multiple image alignment, LM) in Abb. 11.4, bei der aus einer Vielzahl von Einzelaufnahmen ein großes Übersichtsbild erstellt wird, zeigt den seitlichen Blick auf die Backe des Prüfkörpers. Die Kanten sind scharf und an der Oberseite wie auch an der Unterseite gleich gut ausgebildet.

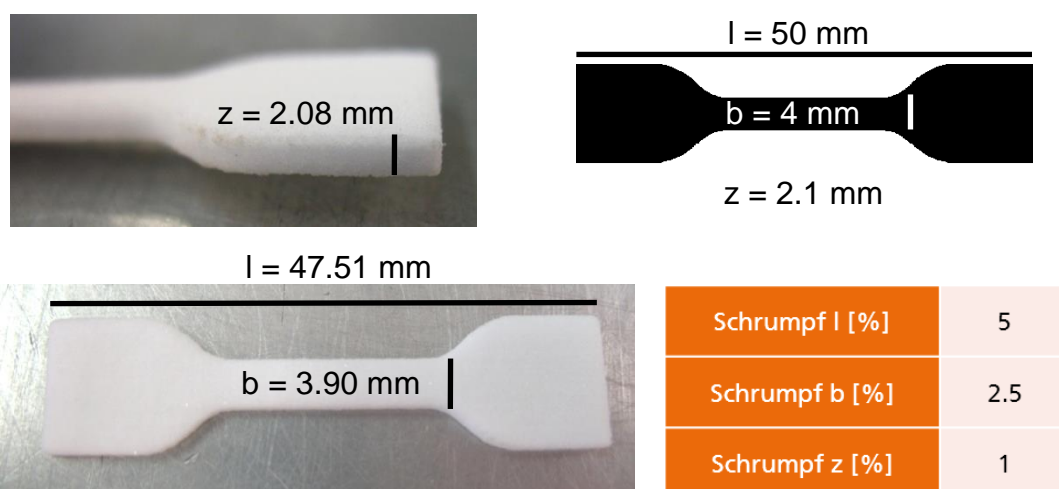


Abb. 11.3. Prüfkörper aus der porösen Druck mit idealen, realen Dimensionen und Schrumpf.

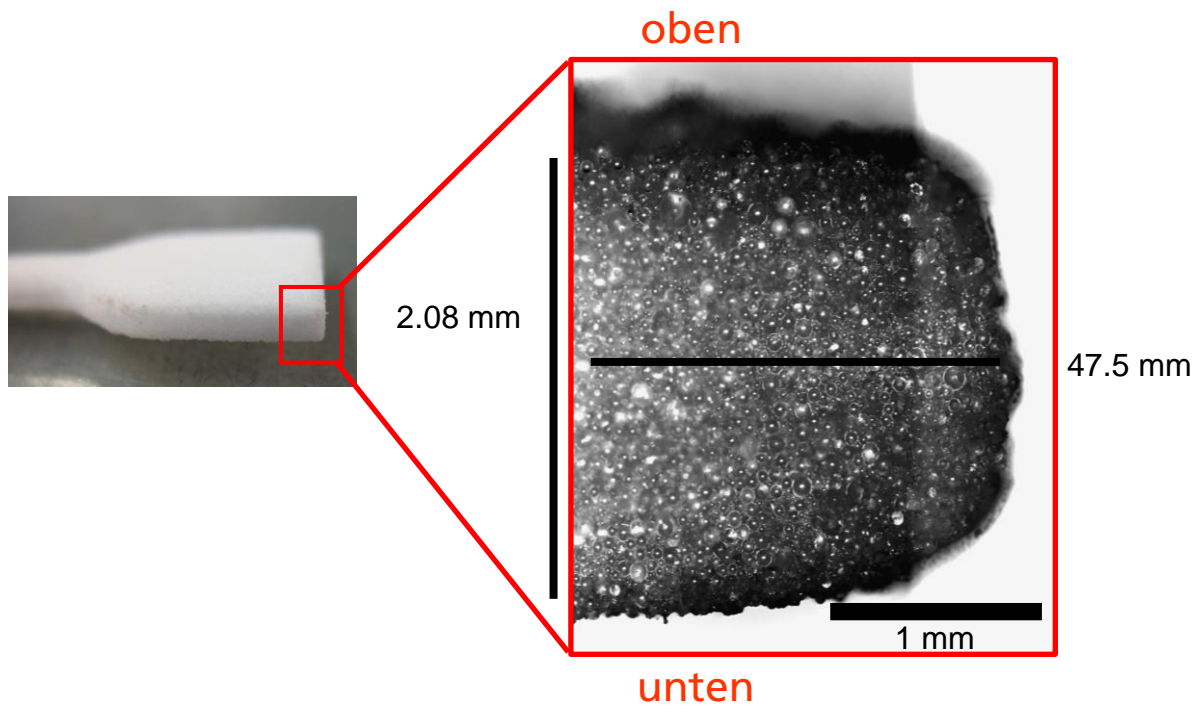


Abb. 11.4. Seitenansicht der Backe im LM.

Beim kompakten Druck mit dem Füllgrad $F = 84\%$ wurde die hohe Tintenmenge nicht ideal zurückgehalten, was zu zwei Effekten führte. Beim Druck der ersten Schichten auf die lockere und nicht bedruckte Pulverschüttung drang die Tinte in die darunter liegenden Schichten. Dies hob wie in Abb. 11.5 gezeigt die Höhe z der Prüfkörper. Wurden dann weitere Schichten darüber gedruckt, konnte die Tinte nicht mehr nach unten durchsacken. Sie verlief stattdessen bevorzugt in der xy -Ebene, weshalb die Prüfkörper in den oberen Schichten breiter und länger waren (Abb. 11.6).

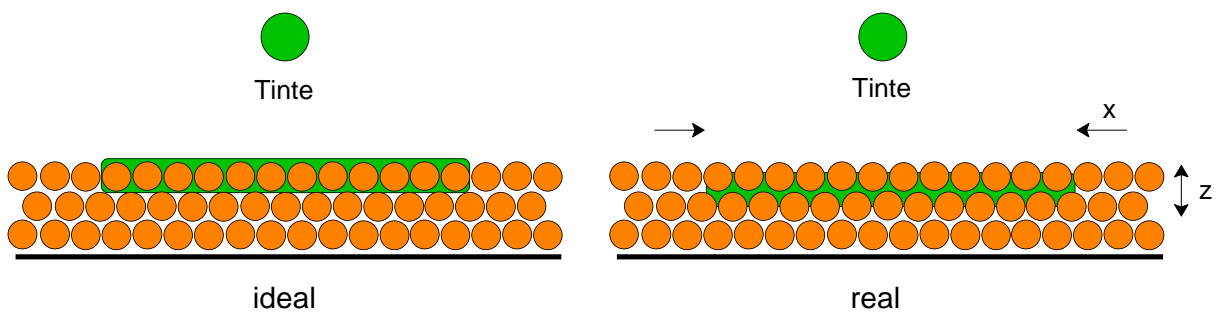


Abb. 11.5. Druck der untersten Schicht in unkompaktiertes Pulver: Ideale Benetzung einer Schicht und Absacken in die tiefer liegende Schicht.

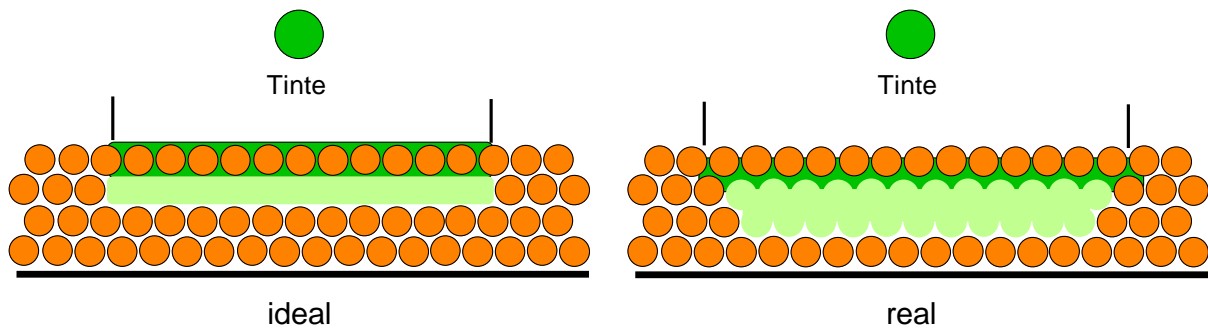


Abb. 11.6. Druck einer Schicht auf bereits kompaktiertes Pulver:
Verlauf der Tinte innerhalb der xy-Ebene.

Die MIA-Aufnahmen in Abb. 11.7 zeigen Kanten. Der Prüfkörper des MB2_2-Pulver mit $F = 53\%$ ist überraschend formtreu, genauso wie der Körper aus dem porösen Druck. Die Kanten sind scharf und symmetrisch. Offenbar wurde die Tinte ortsfest zurückgehalten. Bei $F = 84\%$ sieht man aber den Effekt in Abb. 11.6. Der Prüfkörper ist oben 1 mm länger als unten und 0.14 mm höher als die Vorgabe. Dies war kein Effekt von Verzug. Die Kanten waren schon direkt nach dem Druck so ausgebildet.

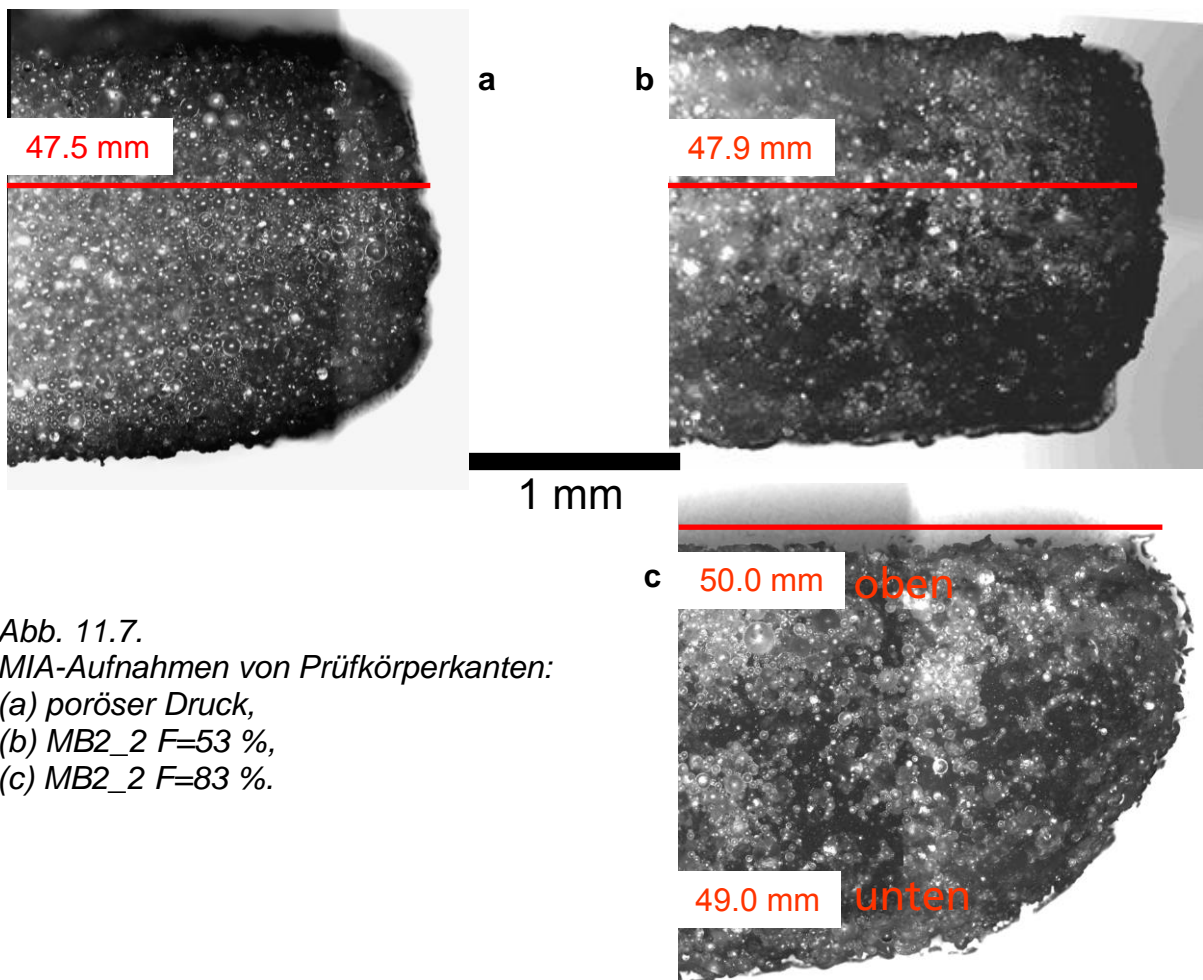


Abb. 11.7.
MIA-Aufnahmen von Prüfkörperkanten:
(a) poröser Druck,
(b) MB2_2 $F=53\%$,
(c) MB2_2 $F=83\%$.

Die Maße der fertigen Prüfkörper sind in Tab. 11.1 zusammengefasst.

Tab. 11.1. Ausmaße fertiger Prüfkörper aus dem kompakten und dem porösen Druck.

Dimensionen	l [mm]	b [mm]	z [mm]
Ideal	50	4	2.1
poröser Druck	47.50	3.90	2.08
MB2_2 F = 53 %	47.90	3.93	2.09
MB2_2 F = 83 %			
oben	50.03	4.17	2.24
unten	48.99	3.86	

11.2 Volumenbilanz und Schrumpf

Die Druckquader eignen sich wegen ihrer einfachen Geometrie besonders gut zur Untersuchung der Formtreue. Die Quader aus Abb. 11.8 wurden aus MB2_2-Pulver hergestellt, sämtliche Erkenntnisse konnten aber ebenso auf den Druck mit MB2_1-Pulver übertragen werden.

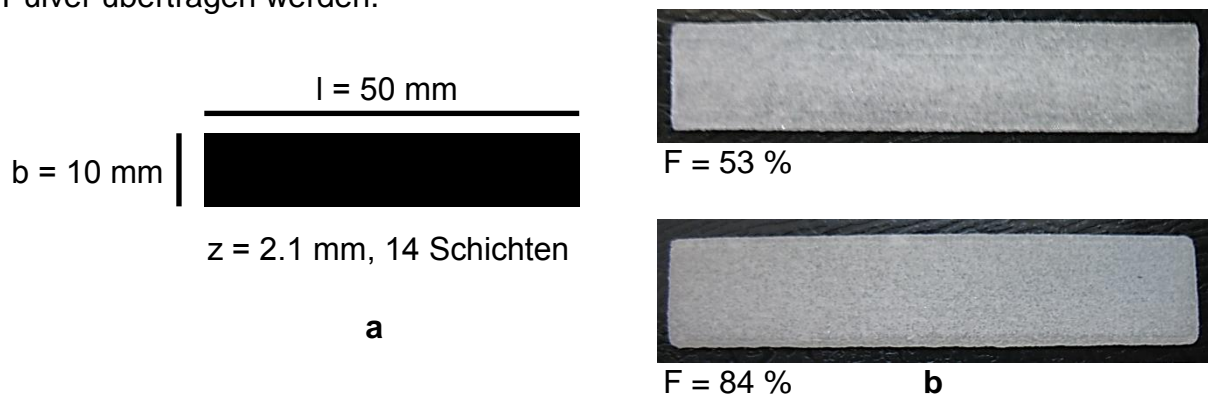


Abb. 11.8. Druckquader aus MB2_2-Pulver: (a) Querschnitt mit Maßen und (b) fertige Druckkörper.

Die Maße der Quader l , b und z wurden direkt nach dem Druck (0) und am fertigen Körper gemessen (1). Aus dem Quadervolumen

$$V_0 = l \times b \times z \quad (11-1)$$

wurde mit der Schüttdichte des Pulvers ρ_p die Pulvermasse m_p im Quader berechnet, und daraus mit der Materialdichte $\rho_{mat} = 1.15 \text{ g/cm}^3$ das Pulvervolumen V_p .

$$m_p = V_0 \times \rho_p; \quad V_p = \frac{m_p}{\rho_{mat}} \quad (11-2)$$

Aus der Masse der Quader $m_{0,1}$ nach Druck und Polymerisation ergaben sich die Tintenmasse m_{Tinte} und die Masse des Tintenpolymers m_{Poly} .

$$m_{Tinte} = m_0 - m_p; \quad m_{Poly} = m_1 - m_p \quad (11-3)$$

und daraus mit den Dichten $\rho_{HEMA} = 1.073 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_{PHEMA} = 1,15 \text{ g/cm}^3$ die entsprechenden Volumina V_{Tinte} und V_{Poly} .

$$V_{Tinte} = \frac{m_{Tinte}}{\rho_{HEMA}}; \quad V_{Poly} = \frac{m_{Poly}}{\rho_{PHEMA}} \quad (11-4)$$

Mit dem Gesamtvolumen V_0 nach dem Druck und V_1 nach der Polymerisation wurde die Volumenbilanz aufgestellt. Die Volumenanteile des Pulvers v_p , der Tinte v_{Tinte} und der Poren v_{Pore} waren nach dem Druck gegeben durch:

$$v_p = \frac{V_p}{V_0}; \quad v_{Tinte} = \frac{V_{Tinte}}{V_0}; \quad v_{pore} = 1 - v_p - v_{Tinte}; \quad (11-5)$$

und nach der Polymerisation:

$$v_p = \frac{V_p}{V_1}; \quad v_{Tinte} = \frac{V_{Poly}}{V_1}; \quad v_{pore} = 1 - v_p - v_{Tinte}; \quad (11-6)$$

Weitere wichtige Parameter waren der theoretische Schrumpf S_{Poly} , der rein durch die Polymerisation des Monomers eintrat, und der Gesamtschrumpf S_{ges} , der neben S_{poly} auch den Schrumpf durch Porenabbau beinhaltet:

$$S_{Poly} = \frac{m_{Poly}}{\rho_{HEMA}} - \frac{m_{Poly}}{\rho_{PHEMA}}; \quad S_{Poly} = \frac{S_{Poly}}{V_0}; \quad (11-7)$$

$$S_{ges} = V_0 - V_1; \quad S_{ges} = \frac{S_{ges}}{V_0} \quad (11-8)$$

Mit s_D wird der prozentuale Schrumpf entlang den Dimensionen l , b , z bezeichnet:

$$s_D = \frac{l_0 - l_1}{l_0}; \frac{b_0 - b_1}{b_0}; \frac{z_0 - z_1}{z_0} \quad (11-9)$$

Der Delta-Wert Δ gibt die absolute Abweichung der Quadermaße nach dem Druck zu den vorgegebenen Maßen in Abb. 11.8a an.

$$\Delta = l_0 - l; \quad b_0 - b; \quad z_0 - z \quad (11-10)$$

In Tab. 11.2 und Tab. 11.3 sind die Daten eines theoretischen, idealen Drucks bei $F = 53\%$ und $F = 84\%$ Füllgrad angegeben. In diesem Idealfall zerläuft die Tinte nicht und die Quader weisen nach dem Druck mit $\Delta = 0$ genau die vorgegeben Maße auf. Die Polymerisation wird ohne ein Abdunsten der Tinte bis $p = 100\%$ geführt, wobei die Körper um Betrag des unvermeidlichen Polymerisationsschrumpfes schrumpfen, ohne Poren auf- oder abzubauen ($S_{ges} = S_{poly}$). Der Schrumpf s_D ist entlang der drei Dimensionen gleich groß und tritt somit linear ein, ohne die vorgegebenen Längenverhältnisse zu ändern.

Tab. 11.2. Volumenbilanz und geometrische Kenndaten des idealen Drucks ($F=53\%$).

$F = 53\%$	direkt nach Druck	Δ [mm]	polymerisiert	s_D [%]
l [mm]	50	0	49.77	0.45
b [mm]	10	0	9.95	0.45
z [mm]	2.1	0	2.09	0.45
v_p [%]	62		63	
v_{Tinte} [%]	20		19	
v_{Pore} [%]	18		18	
S_{Poly} [mm ³]:	14.26		p [%]	
s_{poly} [%]:	1.36		100	
S_{ges} [mm ³]:	14.26			
s_{ges} [%]:	1.36			

Die Porositäten im fertigen Körper sind mit $v_{Pore} = 18\%$ ($F = 53\%$) und $v_{Pore} = 6\%$ ($F = 84\%$) deutlich geringer als im porösen Druck mit Polypor-Pulver $v_{pore} = 44\%$ ($F = 22\%$).

Tab. 11.3. Volumenbilanz und geometrische Kenndaten des idealen Drucks ($F=84\%$).

F = 84 %	direkt nach Druck	Δ [mm]	polymerisiert	s_D [%]
l [mm]	50	0	49.64	0.72
b [mm]	10	0	9.93	0.72
z [mm]	2.1	0	2.08	0.72
v_p [%]	62		63	
v_{Tinte} [%]	32		31	
v_{Pore} [%]	6		6	
S_{Poly} [mm ³):	22.60			
s_{poly} [%]:	2.15			
			p [%]	
			100	
s_{ges} [mm ³):	22.60			
s_{ges} [%]:	2.15			

In Tab. 11.4 und Tab. 11.5 sind die Kenndaten der kompakt gedruckten Quader aus MB2_2-Pulver zusammengefasst. Sie wurden zunächst nach der Standardmethode bei 80°C polymerisiert und im Vakuum von Restmonomer befreit.

Bei $F = 53\%$ wurden die vorgegebenen Maße mit einer maximalen Abweichung von 300 μm gut getroffen, mit einer größten prozentualen Abweichung in der Höhe z . Mit $\Delta_z = 180\ \mu\text{m}$ wurde in etwa eine zusätzliche tiefer liegende Schicht mit der Tinte bedruckt. Der Porenanteil $v_{Pore} = 22\%$ nach dem Druck war nur wenig größer als im Idealfall ($v_{Pore} = 18\%$). Bei $F = 53\%$ dunstete aber ein großer Teil der Tinte ab, was zu einem geringen Umsatz von $p = 57\%$ führte (Kap. 10). Entsprechend gering musste der reine Polymerisationsschrumpf ausfallen ($s_{poly} = 0.56\%$). Der Gesamtschrumpf war mit $s_{ges} = 17\%$ deutlich größer. Poren, die bereits vorhanden waren, und Poren, die durch Absunsten der Tinte noch entstanden, bauten sich offenbar während der Polymerisation ab. Im fertigen Körper betrug die Porosität nur noch $v_{Pore} = 16\%$.

Der hohe Schrumpf ist für die Bauteilauslegung und die Reproduzierbarkeit von Druckversuchen aber stets von Nachteil. Zudem trat der Schrumpf stark nichtlinear auf, bevorzugt in der z -Dimension mit $s_D = 10\%$

Tab. 11.4. Volumenbilanz und geometrische Kenndaten des kompakten Drucks (F=53 %).

F = 53 %	direkt nach Druck	Δ [mm]	polymerisiert	s_D [%]
l [mm]	50.05	0.05	48.51	3.08
b [mm]	10.3	0.3	9.83	4.56
z [mm]	2.28	0.18	2.05	10.09
v_p [%]	62		74	
v_{Tinte} [%]	16		10	
v_{Pore} [%]	22		16	
S_{Poly} [mm ³):	6.54		ρ [%]	
s_{poly} [%]:	0.56		57	
S_{ges} [mm ³):	197.82			
s_{ges} [%]:	16.83			

Tab. 11.5. Volumenbilanz und geometrische Kenndaten des idealen Drucks (F=84 %).

F = 84 %	direkt nach Druck	Δ [mm]	polymerisiert	s_D [%]
l [mm]	50.8	0.8	49.98	1.61
b [mm]	11.32	1.32	11.05	2.39
z [mm]	2.26	0.16	2.22	1.77
v_p [%]	62		65	
v_{Tinte} [%]	24		19	
v_{Pore} [%]	14		16	
S_{Poly} [mm ³):	16.33		ρ [%]	
s_{poly} [%]:	1.26		84	
S_{ges} [mm ³):	73.57			
s_{ges} [%]:	5.66			

Wurde der Füllgrad auf F = 84 % erhöht (Tab. 11.5), waren geringere Formtreue und vergrößerte Maße festzustellen. Da sich die Tinte auf ein größeres Pulvervolumen verteilte war die Porosität nach dem Druck mit $v_{pore} = 14$ % größer als im Idealfall (6 %), erwartungsgemäß aber geringer als beim Druck mit F= 53 %. Der Gesamtschrumpf während der Polymerisation war mit $s_{ges} = 6$ % wieder größer als der reine Polymerisationsschrumpf $s_{Poly} = 1.26$ % aber deutlich kleiner als bei F =

53 %. Zudem fiel er linearer aus. Eine geringere anfängliche Porosität und ein höherer Polymerisationsumsatz hemmten also den Porenabbau und führten zu geringerem Gesamtschrumpf. Durch das Verdunsten nicht umgesetzten Monomers erhöhte sich dann die Porosität noch auf einen Endwert von 16 %.

Druckkörper mit $F = 53 \%$ hatten dieselbe berechnete Endporosität (Tab. 11.4). In Abb. 11.9 werden aber die REM-Aufnahmen von Durchschnitten der Druckkörper nochmals aufgegriffen. Sie verdeutlichen, dass die Endporosität bei $F = 84 \%$ unter $v_{\text{pore}} = 16 \%$ liegt und zudem deutlich geringer ist als im Druckkörper mit $F = 53 \%$.

Ein Füllgrad von $F = 84 \%$ führte auch bei Druckquadern zu den abgerundeten Kanten in Abb. 11.1c. Deshalb war ihr genaues Volumen nur schwer zu bestimmen. Zur Berechnung der Volumenanteile wurden immer die größten Maße verwendet, was zu einer überschätzten Porosität führte.

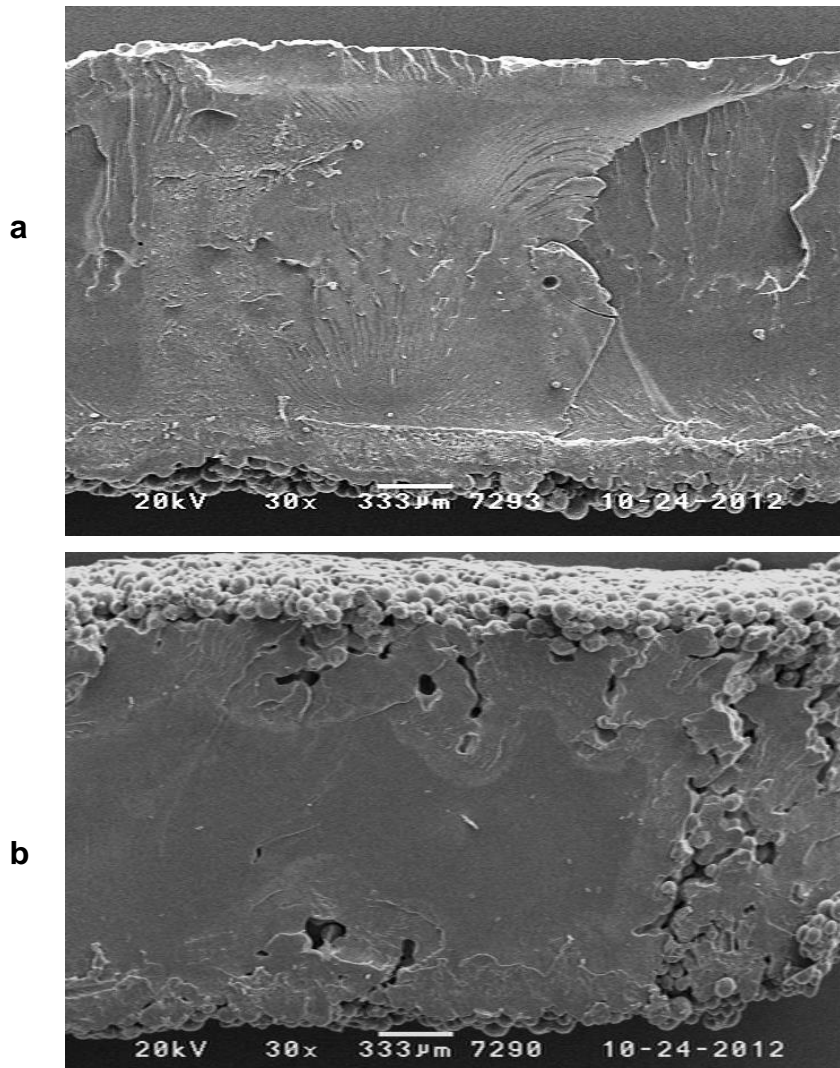


Abb. 11.9.
REM, Durchschnitte von
MB2_2-Druckkörpern:
(a) $F=84 \%$,
(b) $F=53 \%$

Die Druckversuche wurden anschließend wiederholt, diesmal aber mit einer Polymerisation bei Raumtemperatur unter Stickstoff. Erst danach wurden die Quader auf 80°C erhitzt. Die Kenndaten der Druckversuche sind in den Tab.11.6 und Tab. 11.7 zusammengefasst. Auch hier bestätigt sich: Ein höherer Füllgrad $F = 84 \%$ führte zu einem geringeren Gesamtschrumpf. Die Polymerisation bei Raumtemperatur führte aber in beiden Fällen zu nochmals geringeren $s_{ges} = 4.6 \%$ ($F = 53 \%$) oder sogar $s_{ges} = 2.9 \%$ ($F = 84 \%$). Dies konnte nicht nur auf die geringere Verdunstungsneigung der Tinte bei Raumtemperatur zurückgeführt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass der Abbau von Poren durch Schrumpf bevorzugt bei 80°C stattfindet. Das Tintenpolymer PHEMA bildete sich hier aber schon vor der Temperaturerhöhung und war dann ausschlaggebend für den geringen Porenabbau bei 80°C.

Tab. 11.6. Volumenbilanz und geometrische Kenndaten ($F=53 \%$, polymerisiert bei RT).

F = 53 %	direkt nach Druck	Δ [mm]	polymerisiert	s_D [%]
l [mm]	50.06	0.06	49.3	1.52
b [mm]	10.28	0.28	10.05	2.24
z [mm]	2.29	0.19	2.27	0.87
v_p [%]	62		65	
v_{Tinte} [%]	15		10	
v_{Pore} [%]	23		25	
S_{Poly} [mm ³):	7.94		p [%]	
s_{poly} [%]:	0.67		66	
s_{ges} [mm ³):	53,77			
s_{ges} [%]:	4,56			

Dies zeigte sich besonders bei $F = 53 \%$. Der Monomerverlust während der Standardpolymerisation (Tab. 11.4) wurde durch den starken Schrumpf von $s_{ges} = 17 \%$ überkompensiert, was die Porosität um 6 % verringerte. Der geringe Schrumpf nach der Polymerisation bei RT führte hingegen zu Porenaufbau (2 %).

Tab. 11.7. Volumenbilanz und geometrische Kenndaten
($F=84\%$, polymerisiert bei RT).

$F = 84\%$	direkt nach Druck	Δ [mm]	polymerisiert	S_D [%]
l [mm]	50,95	0,95	50.11	1.65
b [mm]	11,51	1,51	11.41	0.87
z [mm]	2,29	0,18	2.28	0.44
V_p [%]	62		74	
V_{Tinte} [%]	21		10	
V_{Pore} [%]	17		16	
S_{Poly} [mm ³):	16.52		p [%]	
S_{poly} [%]:	1.23		87	
S_{ges} [mm ³):	39.33			
S_{ges} [%]:	2.93			

Zusammenfassend ist festzustellen, dass ein hoher Füllgrad von $F = 84\%$ von Vorteil ist. Die Körper schrumpften weniger und linearer. Um ein ähnlich gutes Schrumpfverhalten auch bei $F = 53\%$ zu erhalten, war ein Wechsel zur umständlicheren Polymerisationsmethode bei Raumtemperatur nötig.

Der einfach aufgebaute VX-Teststand, der in dieser Arbeit verwendet wurde, lieferte Körper mit noch unzureichender Kantenschärfe und Formtreue. Tests der neuen MB2_2-Pulver in kommerziellen 3D-Druckern werden zeigen müssen, ob ein perfekt formtreuer Druck auch mit hohem Füllgrad möglich ist.

12 Stufenkörper

In Abb. 12.1 sind die prinzipiellen Probleme des 3D-Drucks an einem T-Körper dargestellt: Erstens kann die Schichtstruktur erkennbar bleiben, zweitens können zu viele Poren übrigbleiben, drittens kann Verzug eintreten und viertens können Überhangstrukturen absacken. Die drei ersten Probleme ließen sich in dieser Arbeit beheben. Schwierig blieb das letzte Problem. Wird die Tinte nicht ortsfest zurückgehalten, sackt sie in nicht bedruckte Pulverschichten ab. Die Unterseite des Überhangs kann dann rau, gerundet oder gewellt ausfallen.

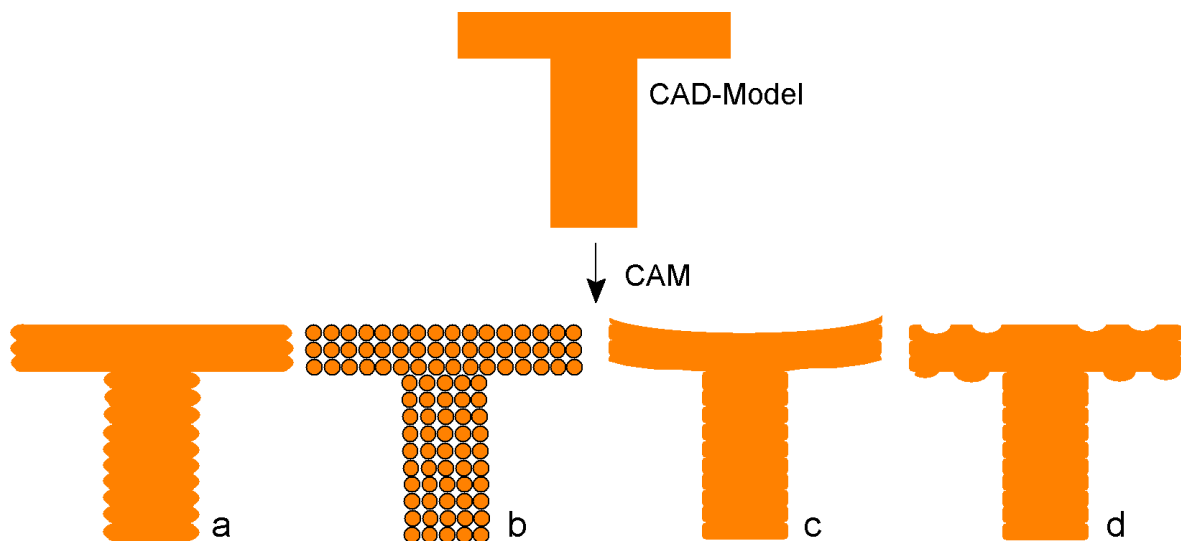


Abb. 12.1. Probleme der freien Formgebung:
(a) Schichtstruktur, (b) poröser Körper, (c) Absacken, (d) Verzug.

Mit dem MB2_2-Pulver wurde bei $F = 84\%$ der T-Körper in Abb. 12.2 gedruckt. Er war aus zwei Querschnittsbildern aufgebaut, zum einen aus dem quadratischen Querschnitt des Sockels (Abb. 12.2) und zum anderen aus dem rechteckigen Querschnitt des Trägers. In Abb. 12.3a wird der Körper von vorne gezeigt.

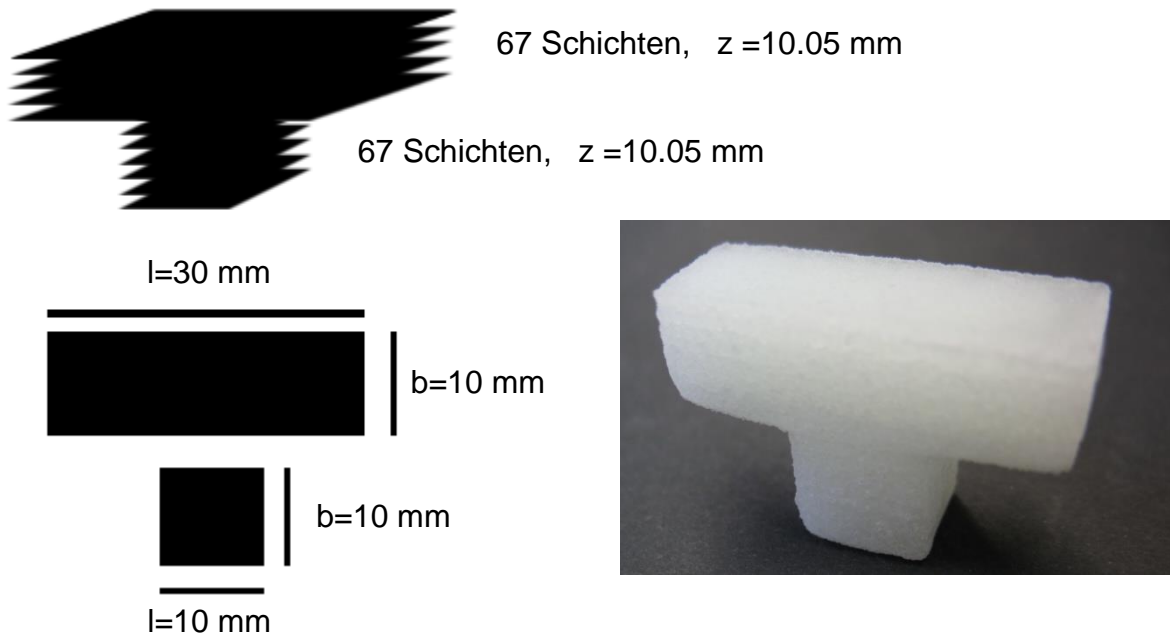
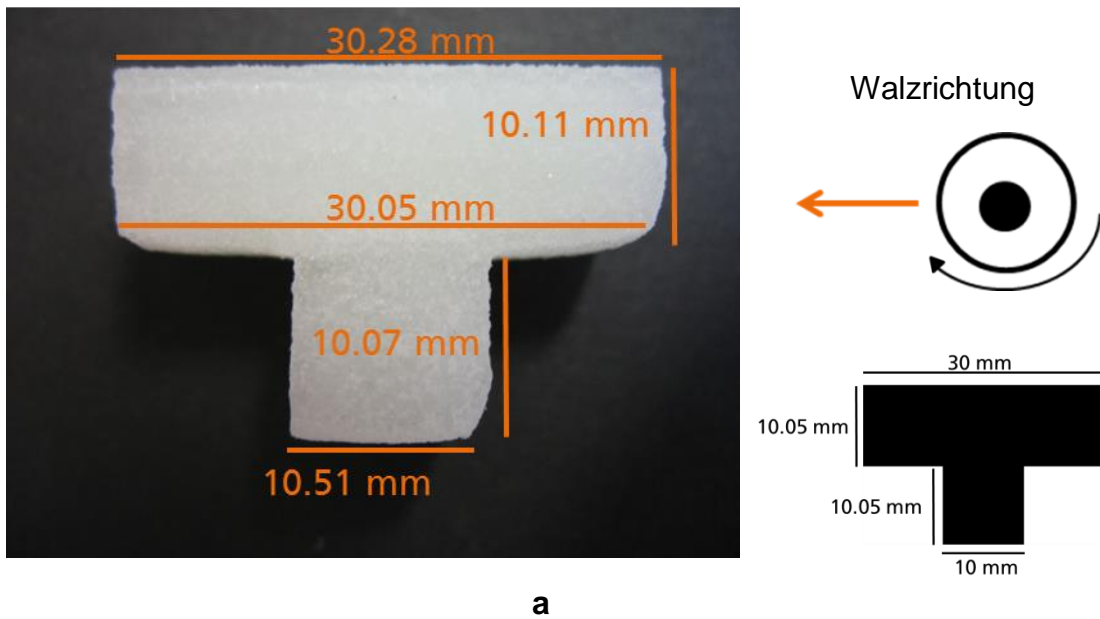


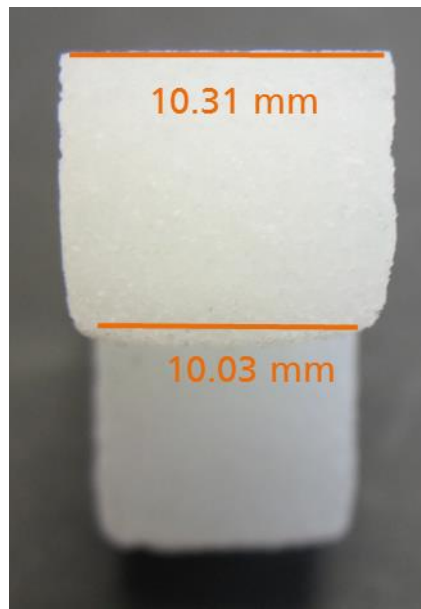
Abb. 12.2. Querschnittsbilder des Stufenkörpers und fertiger Körper nach der Polymerisation.

Der T-Körper zeigte dieselben Probleme, die schon aus Abb. 11.7c bekannt waren. Die Länge des Trägers erhöhte sich mit steigender Schichtzahl etwas von $l = 30.05$ mm auf $l = 30.28$ mm. Die Tiefe des T-Körpers wuchs von $b = 10.03$ mm auf $b = 10.31$ mm. Die stark abgerundeten Ecken auf der rechten Seite waren aber kein Effekt der hohen Tintenmenge, sie waren verfahrenstechnisch bedingt. Die Pulverwalze, die beim Auftragen einer neuen Pulverschicht von der rechten Seite auf den bedruckten Bereich traf, schob die unteren Druckschichten, die locker auf unbedrucktem Pulver lagen, leicht zusammen.

Die Höhe des Sockels und des Trägers waren mit einer maximalen Abweichung von $110 \mu\text{m}$ formtreu.



a



b

Abb. 12.3. Reale Ausmaße des Stufenkörpers: (a) vorne, (b) seitlich.

Die Kanten wurden mit MIA-Aufnahmen im LM genauer charakterisiert. Die Oberkante des Körpers in Abb. 12.4a ist scharf und homogen, ebenso die Kanten am Überhang in Abb. 12.4b, sogar die Ecke ist perfekt ausgeformt. Das MB2_2-Pulver bewies damit, dass es die Drucktinte immer schnell annahm und vor Ort zurückhielt.

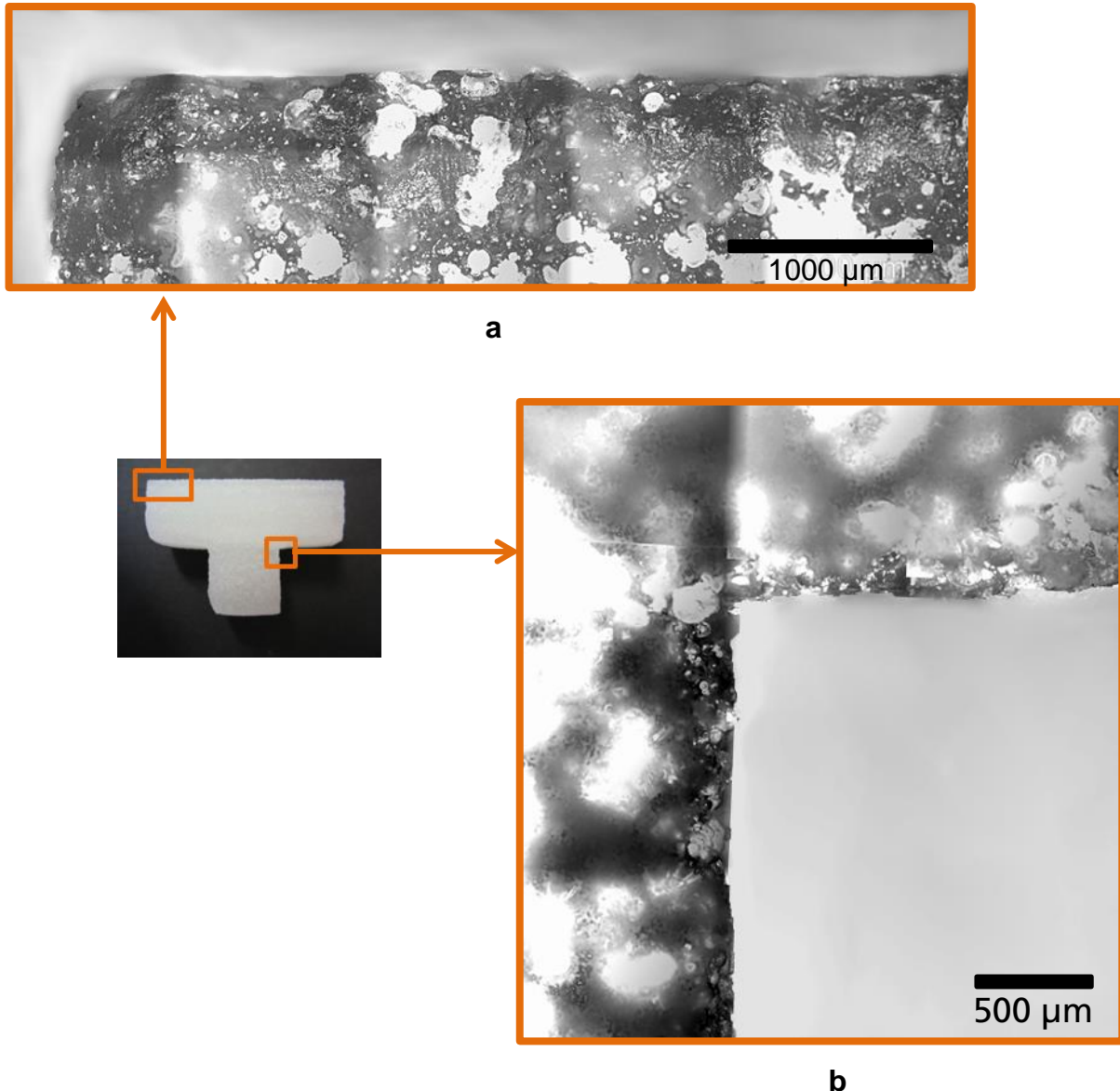


Abb. 12.4. MIA-Aufnahme (LM): (a) oberen Kante, (b) Überhang und Ecke.

Nach den Druckversuchen in Kap. 9-12 bleibt festzuhalten:

Die kompakte Druckstrategie in Abb. 1.17 (C) war zielführend und wurde erfolgreich umgesetzt. Die schnell löslichen MB2-Pulvertypen nahmen die hohen Tintenmengen bei $F = 84\%$ an und verdickten sie ausreichend, wodurch ein unkontrolliertes Zerlaufen oder Absacken der Tinte vermieden wurde. Nach der Polymerisation verblieb die Drucktinte im Körper und verringerte die Porosität gegenüber porös gedruckten Körpern deutlich. Der Polymerisationsprozess ist recht langwierig, findet aber vollständig außerhalb des 3D-Druckers statt, der somit nach dem Abschluss eines Druckvorgangs direkt für den nächsten Druck zu Verfügung steht.

Kritisch war das Abdunsten des Monomers während der Polymerisation. Optimale Polymerisationsumsätze wurden nie erreicht. Wurde mit hohem Füllgrad gearbeitet, oder bei Raumtemperatur polymerisiert, resultierte der Monomerverlust aber lediglich in einer leicht erhöhten Porosität und nicht in einem hohen Schrumpf des Körpers. Restmonomer wurde im Vakuum ausgetrieben. Die Druckkörper waren danach geruchlos.

Die Formtreue des kompakten Drucksystems war noch nicht optimal, dies kann aber mit dem VX-Teststand nicht endgültig beurteilt werden. Kommerzielle Drucksysteme haben den Vorteil einer höheren Druckauflösung und sind in der Lage, das Pulver vor dem Druck zu verdichten. Nach verfahrenstechnischer Optimierung auf das neue Tinte-Pulver-System ist ein formtreuer Druck mit solchen Anlagen realistisch. Auch Füllgrade $F > 84\%$ sind dann denkbar. Ein Füllgrad $F = 100\%$ bleibt aber unerreichbar. Eine flüssige Drucktinte kann niemals alle Poren einer Pulverschüttung füllen, ohne in benachbarte Zwickel zwischen den Pulverkörnern zu fließen.

13 Zusammenschau

In diesem Projekt wurden polymerisierbare Tinten und schnell lösliche Pulver speziell für die Anforderungen des kompakten 3D-Drucks hergestellt. Diese neuen Materialsysteme erlauben den schnellen Druck von porenarmen Körpern, die wegen ihrer Schlagzähe und hohen Zugfestigkeit den bisherigen porösen und spröden Produkten deutlich überlegen sind.

Tinten auf der Basis von radikalisch polymerisierbaren Monomeren wurden erprobt, unter denen sich das HEMA besonders bewährte. Es zeichnete sich durch eine geringe Flüchtigkeit, eine optimale Viskosität, einer kontrollierten Polymerisierbarkeit und einer guten Verträglichkeit mit dem Pulver aus. Zur Polymerisation der Monomertinte wurde ein 2-Komponenten Initiatorsystem verwendet. Die optimierte Polymerisationsstrategie erlaubte eine gezielte Polymerisation der Tinte nach dem Druckprozess bis zu hohen Umsätzen, ohne Verzug.

Beim kompakten 3D-Druck wurden die Poren in der Pulverschüttung durch eine entsprechend hohe Tintenmengen gefüllt. Die neuartigen Pulvertypen mussten sich rasch in der Tinte lösen, um sie zu verdicken und ortstreu zu halten. Mit speziellen Präparationsmethoden gelang es substrukturierte Aggregatkörner mit runder Kornmorphologie herzustellen, die die Tinte potentiell schnell genug aufnahmen. Sie waren aber entweder zu instabil oder besaßen einen hohlen Kern. Besser geeignet war die Methode der Suspensionspolymerisation. Die neuartigen Mikroblend-Perlen wurden über eine in-situ Copolymerisation präpariert und bestanden zum größten Teil aus einem weichen Elastomer. Dieser verbesserte die Löslichkeit der Pulverkörner, was die Formtreue erhöhte, und ermöglichte dann im fertigen Produkt dessen Schlagzähe. Die hohe Schüttdichte des Pulvers wurde über drei Maßnahmen sichergestellt: Zum einen sorgte der Minderanteil an hartem PMMA für eine gute Fließfähigkeit des Pulvers, wobei letztere mit einem Fließmittel zusätzlich optimiert wurde. Zudem wurde die Größenverteilung möglichst polydispers eingestellt. Die vorgelegte Porosität in der Pulverschüttung war dann entsprechend gering.

Mit den MB-Pulvern konnten erstmals porenarme, entsprechend transluzente und mechanisch stabile Prüfkörper gedruckt werden. Sie hatten eine gute, aber noch

nicht optimale Formtreue. Werden sie mit der Technik kommerzieller Druckmaschinen verarbeitet, ist aber nach dem derzeitigen Kenntnisstand eine optimale Formtreue zu erwarten.

14 Literatur

- [1] T A Osswald, L Turng , P Gramann, *Incection molding handbook*, Hanser Verlag, München, 2008
- [2] V M Kryachek, Powder Metall Met C+ **7-8** (2004) 336-348
- [3] J R Merhar, Metal Powder Report **5** (1990) 339-342
- [4] B C Mutsuddy, R G Ford, *Ceramic Injection Molding*, Chapman & Hall, London, UK, 1995
- [5] <http://www.custompartnet.com/wu/InjectionMolding>, Stand März 2013
- [6] F Johannaber, *Injection Molding Machienes: A User's Guide*, Hanser Verlag, München, 2007
- [7] A I Liewelyn, Computer Aided Design **5** (1989) 297-302
- [8] *Brachiosaurischer Formenbau*, Form+Werkzeug, Carl Hanser Verlag, München, 2008
- [9] G Mennig, *Werkzeugbau für die Kunststoffverarbeitung: Bauarten, Herstellung, Betrieb*, Hanser Verlag, München, 2008
- [10] <http://www.boehl-kunststofftechnik.com/>, Stand März 2013
- [11] N Hopkins, R Hague, P Dickens, *Rapid Manufacturing: An Industrial Revolution for the Digital Age*, John Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2006
- [12] A Gebhardt, *Generative Fertigungsverfahren*, Hanser Verlag, München, 2007
- [13] S Kumar, J P Kruth, Materials & Design **2** (2010) 850-856
- [14] X Yan, P Gu, Computer-Aided Design **4** (1996) 307-318
- [15] P A Webb, J. Med. Eng. Technol. **24** (2000) 149-153
- [16] A Gebhardt, RTejournal **1** (2004) 1-16
- [17] E Sachs, M Cima, J Cornie, CIRP Annal-Manufacturing Technology **1** (1993) 257-260
- [18] E M Sachs, J S Haggerty, M J Cima, P A Williams, *Three-dimensional printing techniques*, US Patent 5204055, 1993
- [19] S Kumar, JOM **10** (2003) 43-47
- [20] P Calvert, R Crockett, Chem. Mater. **9** (1997) 650-663
- [21] E Uhlmann, K Urban, RTejournal **8** (2011) 1-7
- [22] C R Deckard, *Method and apparatus for producing parts by selective sintering*, US Patent No. 4863538, 1989
- [23] A Wegner, G Witt, RTejournal **9** (2012) 1-21

- [24] T Wohlers, *Wohlers Report*, Wohlers Associates, Fort Collins, 2004
- [25] C W Hall, *Method and apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*, EP 0171069 (A2), 1986
- [26] P F Jacobs, *Rapid Prototyping and Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography*, SME, 1992
- [27] Rapid prototyping: SLA, http://www.efunda.com/processes/rapid_prototyping/sla.cfm, Stand April 2013
- [28] R Liska, J Stampfl, Basics and Applications of Photopolymerization Reactions **3** (2010) 147-173
- [29] F Melchels, J Feijen, D W Grijpma, *Biomaterials* **24** (2010) 6121-6130
- [30] M Ueda, K Takase, T Kurosawa, *Stereolithography resin compositions and three-dimensional objects made therefrom*, WO 2008/115057 A1, 2008
- [31] S Masood, *Rapid Prototyping Journal* **2** (1996) 24-33
- [32] S Crump, *Modeling apparatus for three-dimensional objects*, US Patent No. 5340433 A, 1992
- [33] FDM Thermoplastics, http://eu.redeyeondemand.com/Materials_FDM_Thermoplastics.aspx, Stand April 2013
- [34] S Crump, *Process of support removal for fused deposition modeling*, US Patent No. 5.503.785, 1996
- [35] 1200es 3D Printer Series, <http://www.dimensionprinting.com/3d-printers/printing-productspecs1200series.aspx>, Stand April 2013
- [36] nach: <http://www.custompartnet.com/wu/3d-printing>, Stand März 2013
- [37] <http://replicatorinc.com/blog/2011/07/zcorp-3d-printer-cad-cross-section-clean-up-complete/>, Stand März 2013
- [38] http://www.htw-aalen.de/studium/f/n2696_labor_rapid_product_development_/downloads.php?id=1405, Stand April 2013
- [39] <http://mariuswatz.com/2007/12/17/object-1-3/>, Stand April 2013
- [40] Fused Deposition Modeling, <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/482408>, Stand April 2013
- [41] E M Sachs, J S Haggerty, M J Cima, P A Williams, *Three-dimensional printing techniques*, US Patent No. 5204055, 1993
- [42] I M Kellner, *Materialsysteme für das pulverbettbasierte 3D-Drucken*, Herbert Utz Verlag, München, 2013

- [43] J Bredt, S Clark, W Derek, M Dicologero, *Thermoplastic powder material system for appearance models from 3D printing systems*, WO2004113042, 2004
- [44] P Patirupanusara, W Suwanpreuk, T Rubkumintara, J Suwanprateeb, J. Mater. Process. Tech. **207** (2008) 40-45
- [45] B Kim, K Hong, K Park, D Park, Y Chung, S Kang, J. Korean Neurosurg. Soc. **52** (2012) 541-546
- [46] A Müller, K Krishnan, E Uhl, G Mast, J. Cranio. Surg. **14** (2003) 899-914
- [47] <http://www.voxeljet.de/systems/produkte/3d-drucker/>, Stand April 2013
- [48] C M Cheah, C K Chua, H S Ong, Int. J. Adv. Manuf. Technol. **20** (2002) 368-374
- [49] J I Segal, R I Campbell, Rapid Prototyping Journal **7** (2001) 90-98
- [50] <http://www.exponentiaimes.net/sites/default/files/emvideo-youtube-PS9mccwoX AQ.jpg>, Stand April 2013
- [51] R A Buswell, R C Soar, A G F Gibb, A Thorpe, Automat. Constr. **16** (2007) 244-231
- [52] G N Levy, R Schindel, J P Kruth, CIRP Annal-Manufacturing Technology **52** (2003) 589-609
- [53] A Sridhar, D Attanasio, RTEjournal **7** (2010) 1-12
- [54] Daten nach: T Wohlers, *Wohlers Report 2010*, Wohlers Associates, Fort Collins, 2010
- [55] T Wohlers, *Wohlers Report 2011*, Wohlers Associates, Fort Collins, 2011
- [56] VX4000 3D-Drucksystem: <http://www.voxeljet.de/systems/vx-4000/#>, Stand April 2013
- [57] Materialdaten: http://www.voxeljet.de/fileadmin/Voxeljet/Systems/voxeljet_Material_2012_dt.pdf, Stand April 2013
- [58] J Bredt, T Anderson, D Russell, S Clark, M Dicologero, *Verfahren für dreidimensionales Drucken*, DE 60008778 T2, 2005
- [59] I Ederer, J F Günther, D Günther, *Materialsystem und Verfahren zum Verändern von Eigenschaften eines Kunststoffbauteils*, DE 102007049058 A1, 2009
- [60] H P Le, JIST **42** (1998) 49-62
- [61] K Utaloff, Diplomarbeit (2011) TU Darmstadt
- [62] C Kottlorz, Diplomarbeit (2009) TU Darmstadt

- [63] J Presser, Dissertation (2011) TU Darmstadt
- [64] Datenblatt Spectra SL-128 AA: <http://www.fujifilmusa.com/shared/bin/PDS00008.pdf>, Stand April 2013
- [65] U Schubert, W Meyer, E Kazancioglu, B J de Gans, *Macromol. Rapid Commun.* **25** (2004) 292-296
- [66] J E Fromm, *IBM J. Res. Dev.* **28** (1984) 322-333
- [67] P Calvert, *Chem. Mater.* **13** (2001) 3299-3305
- [68] U Schubert, P J Smith, E Tekin, *Soft Matter* **4** (2008) 703-713
- [69] N Reis, B Derby, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **625** (2000) 117
- [70] C Ainsley, N Reis, B Derby, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 094903 1-6
- [71] C Wohlfarth, M D Lechner, *Landolt-Börnstein-Viscosity of pure organic liquids and binary liquid mixtures*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2009
- [72] H M Jaeger, S R Nagel, *Rev. Mod. Phys.* **68** (1996) 1259-1273
- [73] H J Herrmann, J P Hovi, S Luding, *Physics of Dry Granular Media*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2010
- [74] H M Laeger, S R Nagel, *Science* **255** (1992) 1523-1531
- [75] J N Roux, *Phys. Rev.* **61** (2000) 6802-6836
- [76] D Schulze, *Pulver und Schüttgüter: Fließigenschaften und Handhabung*, Springer-Verlag, Berlin, 2006
- [77] S Herminghaus, *Adv. Phys.* **54** (2005) 221-261
- [78] A Santomaso, P Lazzaro, P Canu, *Chem. Eng. Soc.* **58** (2003) 2857-2874
- [79] Angelehnt an: ASTM C 1444-99, *Standard test method for measuring the angle of repose of free flowing mold powders*, 1999b
- [80] H H Zhu, J Y K Fuh, L Lu, *Int. J. Mach. Tool Manu.* **47** (2007) 249-298
- [81] M J Powell, *Powder Technology* **25** (1980) 45-52
- [82] H Barthel, L Rösch, J Weis, *Fumed Silica – Production, Properties and Applications in Organosilicon Chemistry Set: From Molecules to Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- [83] B A Miller-Chou, J L Koenig, *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003) 1223-1270
- [84] K Ueberreiter, F Asmussen, *J. Polym. Sci.* **57** (1962) 187-198
- [85] K Ueberreiter, F Asmussen, *J. Polym. Sci.* **57** (1962) 199-208
- [86] A Pfister, *Macromol. Mat. And Eng.* **290** (2005) 99-113
- [87] T Wang, R Partel, B Derby, *Soft Matter* **4** (2008) 2513-2518
- [88] J P Fouassier, *Rapra Review Reports* **100**, **9** (1998) 1-133

- [89] C Decker, *Polym. Int.* **45** (1998) 133-141
- [90] T P Davis, K Matyjaszewski, *Handbook of radical polymerization*, John Wiley and Sons, Hoboken, US, 2002
- [91] K Ikemura, T Endo, *Dent. Mat. J.* **29** (23010) 109-121
- [92] K Ruppert, K Kerscher, *Denture base material that is fracture-resistant after curing and is obtained from autopolymerizing or cold-polymerizing compositions*, US Patent 20120309864 A1, 2012
- [93] P Rempp, EW Merrill, *Polymer Synthesis*, Hüthig&Wepf, 1986
- [94] B Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [95] D Stoye, G Beuschel, *Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Hanser Verlag, München, 1996
- [96] H Brederick, B Föhlisch, R Franz, G Grahe, P Petranýi, K Posselt, H Sigel, E Tag, W Wirths, *Die Makromolekulare Chemie* **92** (1966) 70-90
- [97] S Reiss, *Polymerisierbares Mehrkomponenten-Prothesenausgangsmaterial, insbesondere für Dentalprothesen*, DE 102008056293A1, 2008
- [98] R Hecht, M Ludsteck, *Initiator system for acid dental formulations*, WO 02092023, 2002
- [99] I Yuji, K Yoshinori, K Toru, *Polymerization initiator composition controlling polymerization at interface and curable composition containing same*, EP0480785, 1992
- [100] K Ikemura, T Endo, *J. Appl. Polym. Sci.* **72** (1999) 1655-1668
- [101] K Horie, I Mita, H Kambe, *J Polym. Sci. Part-A1* **6** (1968) 2663-2676
- [102] C Elvira, B Levenfeld, B Vazquez, J S Roman, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **34** (1996) 2783-2789
- [103] E Rabinowitch, *Trans. Faraday Soc.* **33** (1937) 1225-1233
- [104] A G Marin, H Gelderblom, A Susarrey-Arce, A van Houselt, L Lefferts, J Gardeniers, D Lohse, J H Snoeijer, *PNAS* **109** (2012) 16455-16458
- [105] O D Velev, A M Lenhoff, E W Kaler, *Science* **287** (2000) 2240-2243
- [106] S H Hong, J H Moon, J M Lim, S H Kim, S M Yang, *Langmuir* **21** (2005) 10416-10421
- [107] G R Yi, T Thorsen, V N Manoharan, M J Hwang, S J Jeon, D J Pine, S R Quake, S M Yang, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1300-1304
- [108] G R Yi, V N Manoharan, S Klein, K R Brzezinska, D J Pine, F F Lange, S M Yang, *Adv. Mater.* **14** (2002) 1137-1140

- [109] O D Velev, K Furusawa, K Nagayama, Langmuir **12** (1996) 2374-2384
- [110] O D Velev, K Furusawa, K Nagayama, Langmuir **12** (1996) 2385-2391
- [111] O D Velev, K Nagayama, Langmuir **13** (1997) 1856-1859
- [112] R Winschel, Dissertation. (2004) Universität Hamburg
- [113] S M Klein, V N Manoharan, D J Pine, F F Lange, Colloid Polym. Sci. **282** (2003) 7-13
- [114] S Sacanna, W K Kegel, A P Philipse, Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 158301
- [115] S Sacanna, A P Philipse, Advanced Materials **19** (2007) 3824
- [116] S M Klein, V N Manoharan, D J Pine, F F Lange, Langmuir **21** (2005) 6669-6674
- [117] W C Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. **5** (1954) 249-256
- [118] R C Pasquali, M P Taurozzi, C Bregni, Int. J. Pharm. **356** (2008) 44-51
- [119] A M Donald, E J Kramer, J. Appl. Polym. Sci. **27** (1982) 3729-3741
- [120] J Silberberg, C D Han, J. Appl. Polym. Sci. **22** (1978) 599-609
- [121] H Kanai, V Sullivan, A Auerbach, J. Appl. Polym. Sci. **53** (1994) 527-541
- [122] D G Gilbert, A M Donald, J Mater. Sci. **21** (1986) 1819-1823
- [123] L A Cutter, *Impact modified methylmethacrylate polymer*, US Patent No. 4.598.123, 1986
- [124] M W Witman, *Impact modified polycarbonates*, US Patent No. 4.299.928, 1981
- [125] L A Utracki, Adv. Polym. Technol. **5** (2003) 33-39
- [126] W Brostow, R Chiu, I M Kalogeras, A Vassilikou-Dova, Materials Letters **62** (2008) 3152-3155
- [127] T G Fox, Bull. Am. Phys. Soc. **1** (1956) 123
- [128] S G Ross, A H E Müller, K Matyjaszewski, Macromolecules **32** (1999) 8331-8335
- [129] B W Brooks, *Free Radical Polymerisation: Suspensions in Handbook of Polymer Reaction Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [130] G D Verros, D S Achilias, G I Giannoukos, Polym. Eng. Sci. **51** (2011) 670-678
- [131] F Jahanzad, S Sajjadi, B W Brooks, Ind. Eng. Chem. Res. **44** (2005) 4112-4119
- [132] C Kotoulas, C Kiparissides, Chem. Eng. Sci. **61** (2006) 332-346
- [133] S Hashim, B W Brooks, Chem. Eng. Sci. **57** (2002) 3703-3714

- [134] C B Bucknall, Pure Appl. Chem. **73** (2001) 897-912
- [135] Produktdatenblatt HIPS, <http://www.plasticsintl.com/datasheets/Polystyrene.pdf>, Stand Juni 2013
- [136] Produktdatenblatt ABS, http://xahax.com/subory/Spec_ABS.pdf, Stand Juni 2013