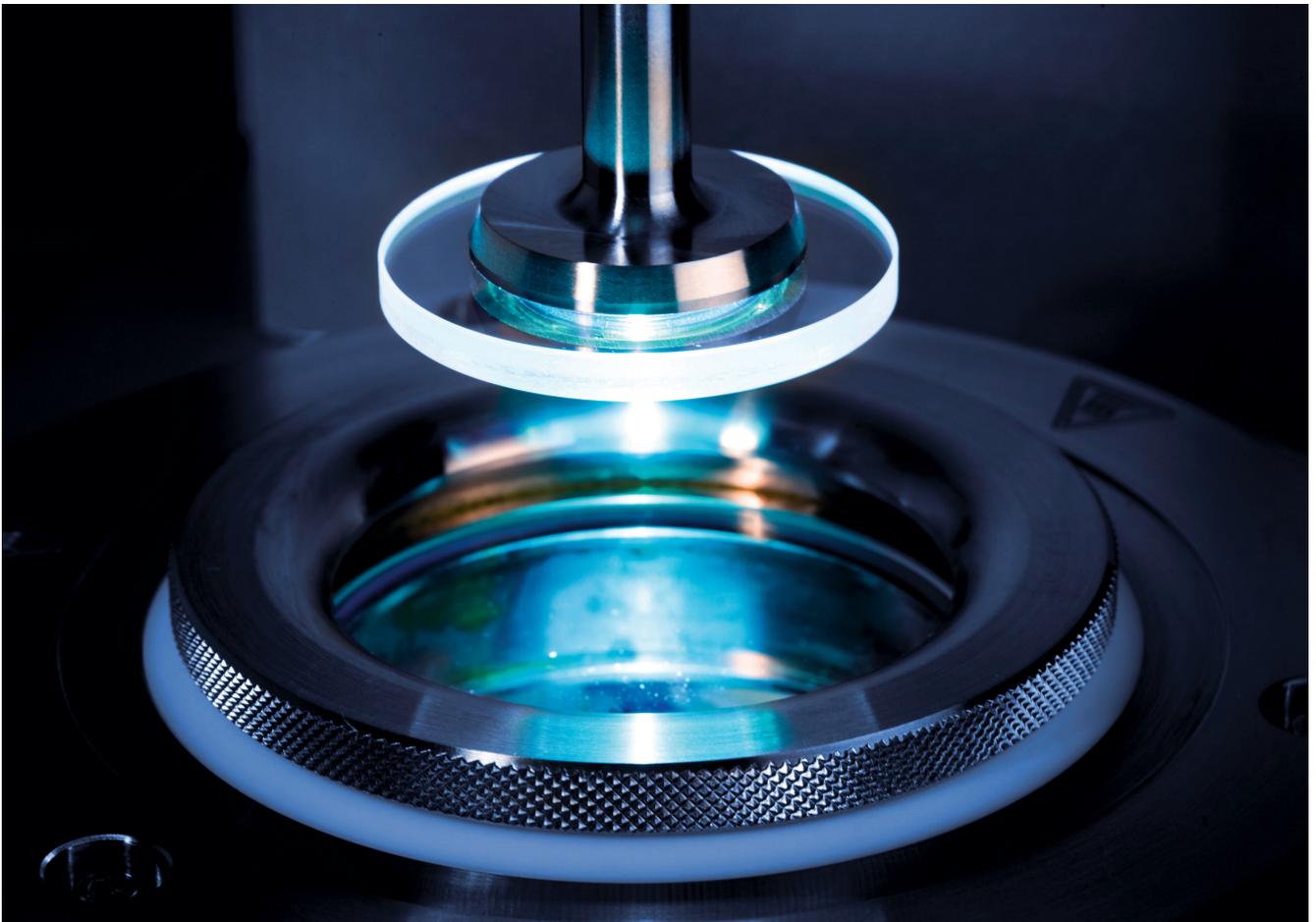


Die Aushärtung von Epoxidharzen optimieren

## Hurtig Harze härten

In der additiven Fertigung wäre eine schnellere Aushärtung von Epoxidharzen wünschenswert. Um diese zu erreichen, kommt es unter anderem auf die passende Kombination von Initiator und Sensibilisator sowie die Art der Bestrahlung an. Eine Studie zeigt, wie damit die Gelzeit verringert werden kann.



UV-Messkammer zur Analyse von Reaktivsystemen: Anton Paar und das EZD haben untersucht, wie sich die Härtung von Epoxidharzen beschleunigen lässt. Das ist besonders interessant für die additive Fertigung. © Anton Paar

Ursprünglich wurde die additive Fertigung vor allem zur schnellen Herstellung von Prototypen verwendet. Mit fortschreitender Entwicklung ergeben sich nun neue Anwendungen, etwa die maßgeschneiderte Herstellung von Spezialbauteilen [1]. Für die Aushärtung von flüssigen Harzen kommt dabei die sogenannte Vat-Photopolymerisation (VPP) zum Einsatz. Bei dieser wird das flüssige Harz in einer Kammer unter spezifischer Lichtbestrahlung ausgehär-

tet. Dafür wird das Harz schichtweise selektiv beleuchtet, um die Form des zu druckenden Objekts zu erhalten [2].

Gegenwärtig werden häufig Acrylatsysteme verwendet, da diese durch die radikalische Aushärtungsreaktion eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu Epoxiden mit kationischer Reaktion aufweisen [3]. Die Verwendung von Acrylatsystemen weist allerdings mehrere Nachteile auf. Acryl-kunststoffe sind zumeist spröde, altern

schnell und schrumpfen signifikant bei der Aushärtung. Außerdem verfügen sie über deutlich schlechtere mechanische und thermische Eigenschaften als Epoxidharze.

### *Die UV-Härtung beschleunigen*

Die Untersuchung von Photoinitiator- bzw. -sensibilisatorsystemen in Bezug auf das (kationische) Aushärteverhalten von Epoxidharzen sind für deren Einsatz in



**Bild 1.** Für die Untersuchungen kam ein UV-Rheometer (links) und unter anderem die Belichtungseinheit Ale 1.3 (rechts) zum Einsatz. © EZD

der additiven Fertigung von großer Bedeutung. Ziel ist es, die UV-Härtung grundsätzlich zu beschleunigen. Darüber hinaus spielen die Belichtungseinstellungen, wie Bestrahlungswellenlänge, Intensität der Bestrahlung sowie deren Dauer, eine weitere wichtige Rolle, um das optimale Formulierungs-Härtungs-Prozessfenster zu identifizieren. Entsprechende Analysen zum Aushärteverhalten von Epoxidharzen hat der Messtechnikspezialist Anton Paar GmbH zusammen mit dem Europäischen Zentrum für Dispersionstechnologien (EZD) durchgeführt. Auch der Einfluss von Photoinitiatoren und -sensibilisatoren wurde dabei beleuchtet.

Sulfonium- (Typen: CIP6992 und CIP6976, Hersteller: Faceto) und Iodoniumsalze (Type: Omnicat 250, Hersteller: IGM Resins und Type: Speedcure 938, Hersteller: Lambson) wurden dabei als Photoinitiatoren genutzt. Thioxanthon- (Typen: Speedcure CPTX und Speedcure DETX, Hersteller: Lambson) und Anthracenderivate (Typen: UVS-1331 und UVS-581, Hersteller: Kawasaki) kamen als Sensibilisatoren zum Einsatz. Ein DGEBA-Epoxidharzsystem (Epoxid-Äquivalentgewicht (EEW): 190-203 g/eq) wurde als Basismaterial für die Untersuchungen verwendet.

Zur Analyse des Härtingsverlaufs wurde ein Rheometer MCR 302 mit UV-Lichtaushärtungssystem von Anton

Paar verwendet (**Bild 1**). Mit diesem lassen sich Proben mittels einer unter einer Glasplatte angebrachten UV-Quelle bestrahlen und rheologisch messen (**Bild 2**). Zur Bestrahlung wurden zwei unterschiedliche Lichtquellen eingesetzt: eine auf LED-Basis (Typ: Ale 1.3; Hersteller: IGB Tech) mit Wellenlängen von 365, 385 und 405 nm sowie ein Breitbandstrahler auf Quecksilberbasis des Typs Omnicure S2000 von Excellitas.

### *Gelpunkt bestimmen und mit der Formulierung korrelieren*

Die Aushärtung wurde mittels oszillatorischer Messungen bei einer Deformation von 0,5 % und einer Frequenz von 10 Hz bei einem Spaltabstand von 50  $\mu\text{m}$  analysiert. Der Verlust- und Speichermodul wurden in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet. Dadurch konnte der Gelpunkt (Schnittpunkt der beiden Module) identifiziert und dieser mit der verwendeten Formulierung sowie den Aushärtungsparametern korreliert werden. Die UV-Bestrahlung wurde jeweils bei der Zeitmarke 30 s nach Versuchsstart für 5 bis 15 s gestartet. Der Bestrahlung folgten weitere 10 min Messung, um das Erreichen des Plateaus der beiden Module validieren zu können.

Bei flüssigen Proben übersteigt der viskose Anteil und damit auch der Verlustmodul den Speichermodul. Mit

Beginn der Vernetzung steigt der Speichermodul sprunghaft an und schneidet den Verlustmodul. Dieser Wechsel bedeutet die Ausbildung einer gelartigen Struktur in der Probe und wird wie erwähnt als Gelpunkt bezeichnet [5]. Die Zeit zwischen Bestrahlung und dem Erreichen des Gelpunkts wird als Gelzeit bezeichnet (**Bild 3**). Je schneller die Härtingsreaktion, desto früher wird der Gelpunkt erreicht.

Der für den statistischen Versuchsplan (engl. Design of Experiments – »

## Info

### Text

**Tobias Sommer** ist seit 2016 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Europäischen Zentrum für Dispersionstechnologien (EZD) in Selb, einer Einrichtung des Kunststoff-Zentrums SKZ; t.sommer@skz.de

**Dr. Felipe Wolff-Fabris** promovierte auf dem Gebiet „Modifizierung von Harzsystemen“ am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth. Seit 2012 leitet er das EZD; f.wolff-fabris@skz.de

**Franziska Mayer** studierte an der Technischen Hochschule Nürnberg angewandte Chemie und war als Masterandin tätig am EZD; franziska2.mayer@web.de

**Andreas Lutz** ist seit 2016 bei Anton Paar tätig und beschäftigt sich mit der rheologischen Charakterisierung unterschiedlicher Materialien.

**Michael Schäffler** arbeitet seit 2002 für Anton Paar und beschäftigt sich seitdem fachlich mit rheologischen Fragestellungen im Bereich Materialcharakterisierung; michael.schaeffler@anton-paar.com

### Dank

Das beschriebene Projekt (Förderkennzeichen: KK5068011 EB0) wird vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert. Die Autoren bedanken sich für die Unterstützung.

### Service

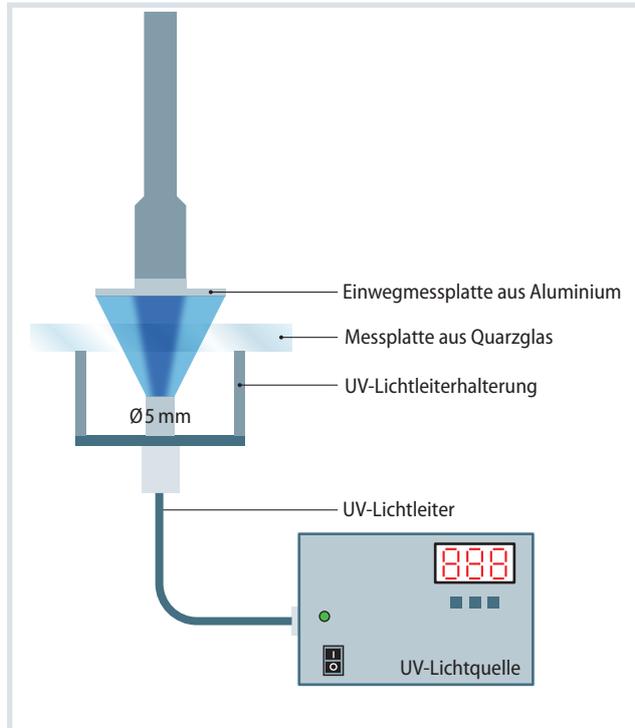
[www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com)  
[www.skz.de](http://www.skz.de)

### Literatur & Digitalversion

Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter [www.kunststoffe.de/onlinearchiv](http://www.kunststoffe.de/onlinearchiv)

**Bild 2.** Schematischer Aufbau der UV-Bestrahlungseinheit mit der Kopplung an ein Oszillationsrheometer: Die Bestrahlung kann mit unterschiedlichen Lichtquellen erfolgen.

Quelle: Anton Paar;  
Grafik: © Hanser



DoE) vorgesehene Betriebsraum wurde durch Vorversuche definiert. Bei der Festlegung der Mindestkonzentration von Initiator und Sensibilisator war ein Kompromiss zwischen einer möglichst niedrigen Konzentration und einer bei allen Faktoreinstellungen für eine Aushärtung ausreichenden Konzentration notwendig.

### Die Mindestkonzentration von Initiator und Sensibilisator

Insbesondere bei der Wellenlänge 405 nm zeigte sich, dass ohne Sensibilisator keine Aushärtung im Messzeitraum stattfindet. Daher wurde die Sensibilisatorkonzentration auf mindestens 0,5 Gew.-% gesetzt und auf eine Untersuchung nur mit dem Initiator verzichtet. Die Mindestkonzentration des Initiators betrug 2 Gew.-%. Als Leistungsbereiche wurden in der Studie die oberen Intensitätsbereiche untersucht und im Zuge der DoE in Abhängigkeit von der Wellenlänge eingeschränkt. Die Bestrahlungsdauer wurde auf 5 bis 15 s festgelegt, da im 3D-Druck die Schichtzeiten bei der Aushärtung in diesem Bereich liegen.

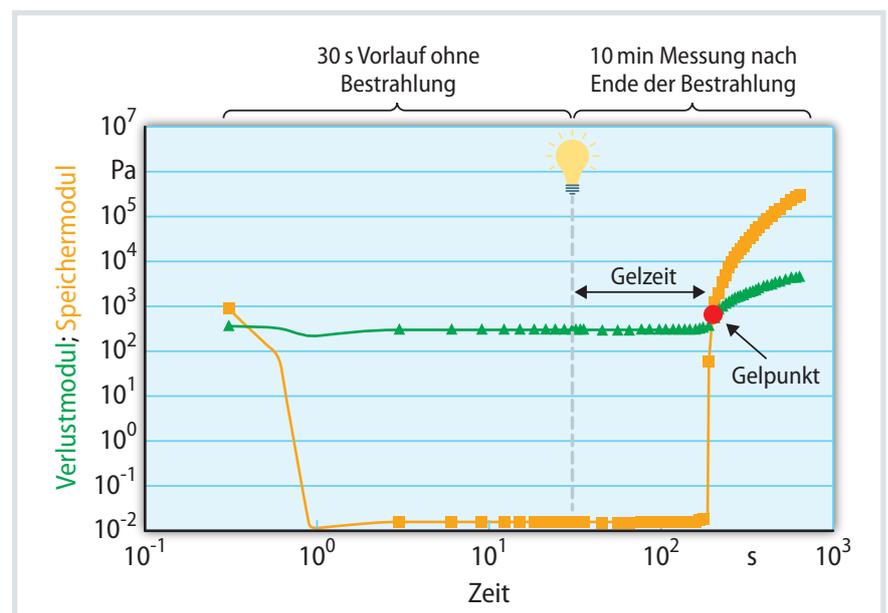
Die Planung der Versuche wurde mithilfe der Software Cornerstone durchgeführt. Die Art der Parameter und die Anzahl an Stufen für jeden Faktor wurden entsprechend festgelegt. Daraus

ergab sich ein Versuchsplan, der zur vollständigen Abdeckung des Raums mindestens 82 Versuche benötigt. Um den Einfluss von Ausreißern, Streuungen und problematischen Messpunkten zu reduzieren, hat es sich in der Praxis als vorteilhaft erwiesen, je nach erwarteter Unsicherheit zusätzliche Versuchspunkte einzuplanen. Für die DoE dieser Studie erschien ein Aufschlag von mindestens 50 % als angemessen. Daher wurde ein

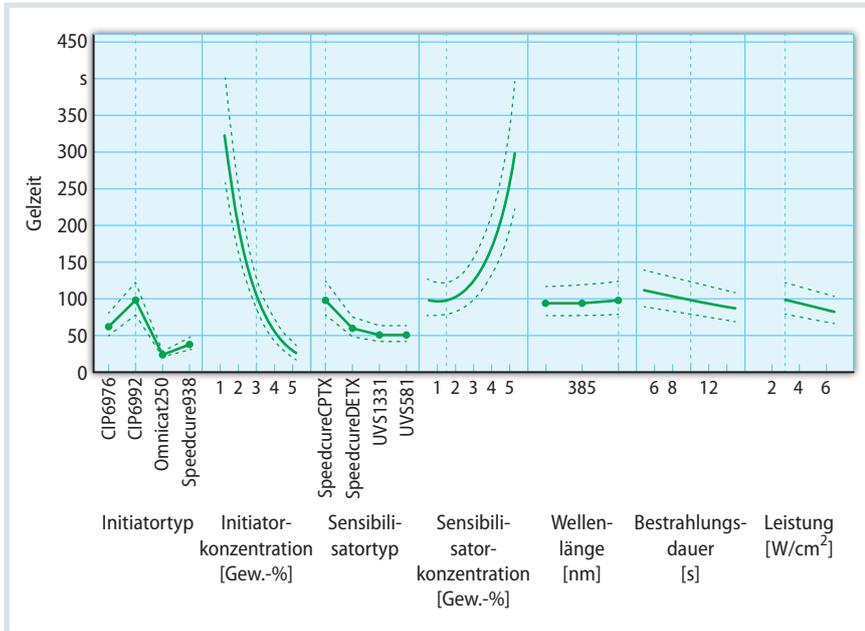
randomisierter Versuchsplan mit 130 Versuchen erstellt.

Zur grafischen Auswertung der DoE wurde der sogenannte Prediction Plot verwendet. Dabei handelt es sich um einen interaktiven Funktionsgraphen zur Darstellung verschiedener Einflüsse auf die Zielgröße (Gelzeit). Einen Prediction Plot mit beispielhaften Einstellungen zeigt **Bild 4**. Die Darstellung beinhaltet für jeden Faktor einen Graphen. Der Graph beschreibt jeweils den Einfluss des zugehörigen Faktors, wenn alle anderen Faktoren bei den ausgewählten Einstellungen konstant gehalten werden. Die durchgezogene Linie stellt den vorhergesagten Einfluss dieses Faktors auf die Gelzeit dar. Die gestrichelten Linien darüber und darunter zeigen die Grenzen der Konfidenzintervalle an. Das Konfidenzintervall des Polynoms setzt sich grundsätzlich zusammen aus allen nicht darstellbaren Einflussgrößen, wie Unregelmäßigkeiten in der Probenherstellung oder Messunsicherheiten.

Eine Betrachtung der Initiatoren zeigte eine höhere Sensibilisierungseffizienz der Iodonium- im Vergleich zu den Sulfoniumsalzen. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Gelzeit aufgrund der höheren Anzahl initiierender Spezies stark ab. Der Effekt sinkt allerdings mit steigender Konzentration, da sich ab einer bestimmten Zahl initiierender Spezies das System einer Sättigung annähert.



**Bild 3.** Exemplarische Messkurve des Rheometers zur Bestimmung der Gelzeit. Diese ist eine wichtige Größe bei der Aushärtung. Quelle: Anton Paar; Grafik: © Hanser



**Bild 4.** Prediction Plot hinsichtlich der berechneten Gelzeit (inkl. Konfidenzintervall) bei einer beispielhaften Kombination an Faktoreneinstellungen: Die verschiedenen Graphen zeigen gut den unterschiedlichen Einfluss der verschiedenen Faktoren auf die Gelzeit.

Quelle: Anton Paar; Grafik: © Hanser

Bei einem Vergleich der eingesetzten Sensibilisatoren war eine Wechselwirkung mit den Initiatoren zu erkennen. Bei der Sensibilisierung von Iodiniumsalzen liegt der Unterschied zwischen den vier verschiedenen Sensibilisatoren innerhalb der Konfidenzintervalle. Bei Sulfoniumsalzen sind die Thioxanthoderivate weniger wirksam als die Anthracenderivate. Die Sensibilisatorkonzentration zeigt einen leicht parabelförmigen Verlauf, wobei die Gelzeit zunächst tendenziell abnimmt oder stagniert und erst bei hohen Konzentrationen wieder zunimmt.

### Wie die Bestrahlung die Gelzeit beeinflusst

Die Art und die Eigenschaften der Bestrahlung haben ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Gelzeit. Mit zunehmendem Energieeintrag nimmt diese ab. Ein Wechsel der Wellenlänge hat vor allem bei Proben mit der Minimalkonzentration von 0,5 % an Sensibilisator einen großen Einfluss. Da die Sensibilisatoren im Gegensatz zu den Initiatoren bei allen genutzten Wellenlängen eine ausreichend hohe Absorption aufwiesen, zeigte sich bei Proben mit dem Zusatz eines Sensibilisators

nur ein geringer Einfluss auf die Wellenlänge.

### Zusammenfassung und Ergebnis

Die meisten für die additive Fertigung geeigneten Harze enthalten, aufgrund der schnellen radikalischen Polymerisation, Acrylsysteme. Epoxidharze weisen jedoch einen deutlichen Vorteil hinsichtlich der thermischen und mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu Acrylharzen auf. In dieser Studie wurde deshalb der Einfluss von Photoinitiatoren und -sensibilisatoren auf die Aushärtung von Epoxidharzen untersucht. Das übergeordnete Ziel war dabei die Verkürzung der Härtingszeit dieser Systeme in der additiven Fertigung.

Die UV-Vernetzung des Epoxidharzes wurde rheologisch untersucht. Zur Bestimmung der Gelzeit kam eine oszillatorische Messung zum Einsatz. Um die verschiedenen Einflüsse durch die Formulierungskomponenten und Belichtungsbedingungen zu untersuchen, wurde ein Versuchsplan mittels DoE erstellt und ausgewertet.

Mit dem erstellten Polynommodell konnte eine Prognose der Gelzeit abhängig von den untersuchten Faktoren für den gesamten Betriebsraum interpoliert werden. Damit ließen sich die Parameter für eine minimale Gelzeit bestimmen. Die optimalen Einstellwerte zur Gelzeitprognose von 3,5 s betragen: 5 Gew.-% Omnicat 250 als Initiator und 3,7 Gew.-% Speedcure CPTX als Sensibilisator bei einer Bestrahlung mit der Wellenlänge 405 nm und einer Leistung von 6,9 W/cm<sup>2</sup>. ■



# Kunststoffe

Auch als **E-Paper** erhältlich:  
[www.kunststoffe.de/epaper](http://www.kunststoffe.de/epaper)

