

Neuburger Kieselerte

in 3D Druck

SLA/DLP Verfahren (UV-härtend)

Verfasser: Hubert Oggermüller
Petra Zehnder

Inhalt

- 1 Einleitung

- 2 Experimentelles
 - 2.1 Füllstoff
 - 2.2 Rezeptur
 - 2.3 Herstellung der Formulierungen und Druckparameter

- 3 Ergebnisse
 - 3.1 Viskosität
 - 3.2 DMA-Analyse
 - 3.3 Mechanische Eigenschaften
 - 3.3.1 Zugfestigkeit und Bruchdehnung
 - 3.3.2 Zugmodul
 - 3.3.3 Schlagzähigkeit

- 4 Zusammenfassung

- 5 Anhang

1 Einleitung

Die Stereolithografie (SLA) wurde bereits in den 1980er Jahren erfunden und ist das älteste bekannte 3D Druckverfahren.

Grundprinzip sowohl beim SLA- als auch beim DLP-Verfahren ist das selektive schichtweise Aushärten eines Photopolymers durch eine Lichtquelle. Beim SLA-Verfahren (Stereolithografie) wird zu diesem Zweck ein (UV-)Laser verwendet. Der Laserstrahl wird über bewegliche Spiegel nacheinander an die entsprechenden Punkte gelenkt und härtet dort punktuell das flüssige Photopolymer. Das DLP-Verfahren (digital light processing, digitale Lichtverarbeitungstechnologie) setzt anstelle des Lasers einen Projektor oder ein LCD Display als Lichtquelle ein, mit dem ein Bild der gesamten zu härtenden Schicht projiziert wird. Auf diese Weise werden alle Punkte einer Schicht gleichzeitig gehärtet, wodurch die Druckgeschwindigkeit beim DLP Verfahren im Normalfall deutlich schneller ist als beim SLA-Verfahren.

Kurze Produktionszeiten zusammen mit hoher Präzision und Oberflächengüte ermöglichen die Anwendung zum Prototyping ebenso wie die Herstellung von Gießformen, filigranen Modellen und Kleinserien in vielen Bereichen von Industrie und Medizintechnik.

Als Photopolymere kommen dabei mit Licht härtende Kunstharze auf Epoxy- und Acrylbasis, seltener auch Vinylbasis, zum Einsatz.

Der Einsatz funktioneller Füllstoffe wie z.B. Neuburger Kieselerde bietet die Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Photopolymere anzupassen.

Ziel dieser Untersuchung ist es, Neuburger Kieselerde als mineralischen Füllstoff für lichtaushärtende 3D-Druckharze (SLA/DLP) vorzustellen.

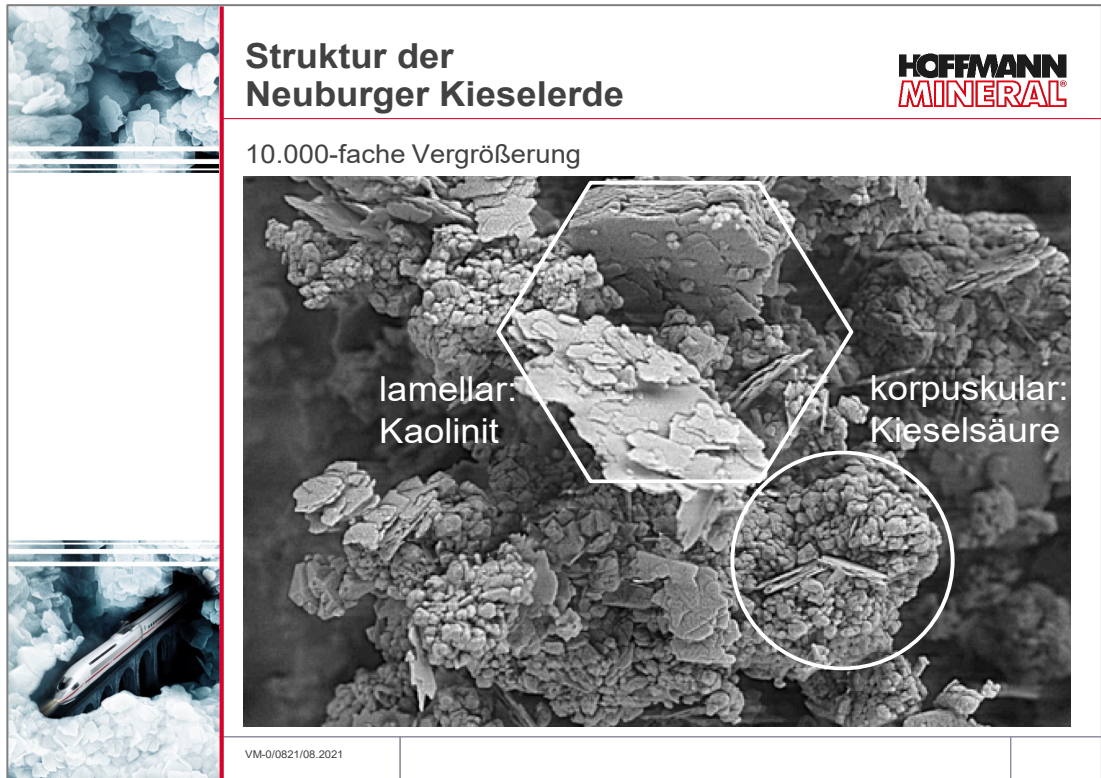
Geprüft wurden die mechanischen Eigenschaften in einer Acrylat-basierenden Harzformulierung.

2 Experimentelles

2.1 Füllstoff

Die klassische Neuburger Kieselerde ist ein in der Natur entstandenes Gemisch aus korpuskularer Neuburger Kieselsäure und lamellarem Kaolinit: ein loses Haufwerk, das durch physikalische Methoden nicht zu trennen ist. Der Kieselsäureanteil weist eine runde Kornform auf und besteht aus ca. 200 nm großen, aggregierten Primärpartikeln.

Die besondere morphologische Zusammensetzung der Neuburger Kieselerde, die eine eigene Mineralklasse darstellt, wird in einer REM-Aufnahme veranschaulicht:



Als Basis für die kalzinierte Neuburger Kieselerde dient das Standardprodukt Sillitin Z 86. In einem thermischen Prozess wird das enthaltene Kristallwasser des Kaolinanteils ausgetrieben und es bilden sich neue, weitestgehend amorphe Mineralphasen. Der Kieselsäureanteil bleibt bei der verwendeten Temperatur inert.

Das so entstandene Produkt Silfit Z 91 zeichnet sich durch einen hohen Weißgrad und Farbneutralität aus.

In Vorversuchen wurden unkalzinierte und kalzinierte Typen als auch unbehandelte und oberflächenbehandelte Typen aus der Produktreihe der Neuburger Kieselerde geprüft, wobei das Aktifit Q am besten abschnitt. Aktifit Q ist eine kalzinierte und methacryl-funktionalisierte Type mit hydrophobem Oberflächencharakter.

		HOFFMANN MINERAL	
		Füllstoffe und Kennwerte	
		Kalzinierte Neuburger Kieselerde	
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG			Aktifit Q
	Rückstand > 40 µm	[mg/kg]	20
	Korngröße d ₅₀	[µm]	2,0
	Korngröße d ₉₇	[µm]	10
	Ölzahl	[g/100g]	65
	Spezifische Oberfläche BET	[m ² /g]	9
	Funktionalisierung		Methacryl
	Oberflächencharakter		hydrophob
VM-0/0821/08.2021			

2.2 Rezeptur

Die Tabelle zeigt den Aufbau der verwendeten Formulierungen.

Rezeptur		HOFFMANN MINERAL																								
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2"></th> <th style="text-align: right;">Gew.-Teile</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Bomar XR-741MS</td> <td><i>Bindemittel Polyesterurethan-Methacrylat</i></td> <td style="text-align: right;">80</td> </tr> <tr> <td>Miramer PU 2560</td> <td><i>Bindemittel, flexibilisierend aliphatisches Urethanacrylat</i></td> <td style="text-align: right;">20</td> </tr> <tr> <td>Speedcure TPO-L</td> <td><i>Photoinitiator, Typ 1 Ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenyl phosphinat</i></td> <td style="text-align: right;">0,6</td> </tr> <tr> <td>Isobornylmethacrylat</td> <td><i>Reaktivverdünner</i></td> <td style="text-align: right;">0,6</td> </tr> <tr> <td>Benzophenon-6</td> <td><i>UV-Absorber, Alterungsschutz</i></td> <td style="text-align: right;">0,1</td> </tr> <tr> <td>Aktifit Q</td> <td><i>Füllstoff, Neuburger Kieselerde</i></td> <td style="text-align: right;">0 – 20</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Summe</td> <td style="text-align: right;">≈ 100 - 120</td> </tr> </tbody> </table>			Gew.-Teile	Bomar XR-741MS	<i>Bindemittel Polyesterurethan-Methacrylat</i>	80	Miramer PU 2560	<i>Bindemittel, flexibilisierend aliphatisches Urethanacrylat</i>	20	Speedcure TPO-L	<i>Photoinitiator, Typ 1 Ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenyl phosphinat</i>	0,6	Isobornylmethacrylat	<i>Reaktivverdünner</i>	0,6	Benzophenon-6	<i>UV-Absorber, Alterungsschutz</i>	0,1	Aktifit Q	<i>Füllstoff, Neuburger Kieselerde</i>	0 – 20	Summe		≈ 100 - 120	
		Gew.-Teile																								
Bomar XR-741MS	<i>Bindemittel Polyesterurethan-Methacrylat</i>	80																								
Miramer PU 2560	<i>Bindemittel, flexibilisierend aliphatisches Urethanacrylat</i>	20																								
Speedcure TPO-L	<i>Photoinitiator, Typ 1 Ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenyl phosphinat</i>	0,6																								
Isobornylmethacrylat	<i>Reaktivverdünner</i>	0,6																								
Benzophenon-6	<i>UV-Absorber, Alterungsschutz</i>	0,1																								
Aktifit Q	<i>Füllstoff, Neuburger Kieselerde</i>	0 – 20																								
Summe		≈ 100 - 120																								
VM-0/0821/08.2021																										

Hauptbindemittel war Bomar XR-741MS, ein hochviskoses Polyesterurethan-Methacrylat der Firma Dymax. Es wird für eine gute Wärmeformbeständigkeit, gute Haftung und hohe Härte sowie Vergilbungsbeständigkeit ausgelobt.

Zur Flexibilisierung und Erhöhung der Zähigkeit enthält die Formulierung Miramer PU 2560, ein aliphatisches difunktionelles Urethanacrylat der Firma Miwon.

Aus den nächsten 3 Rohstoffen – Speedcure TPO-L, Isobornylmethacrylat und Benzophenon-6 – wurde ein Masterbatch vorgemischt. Speedcure TPO-L ist ein Photoinitiator mit Absorptionsmaxima bei 274, 290 und 370 nm, Benzophenon-6 dient als UV-Absorber bzw. Alterungsschutzmittel und Isobornylmethacrylat wird in dem Masterbatch als Reaktivverdünner eingesetzt.

Aktifit Q ist der bereits beschriebene Füllstoff aus der Produktreihe der Neuburger Kieselerde.

2.3 Herstellung der Formulierungen und Druckparameter

Die Formulierungen wurden mit einer dual-asymmetrischen Zentrifuge, besser bekannt unter der Bezeichnung Speedmixer, hergestellt.

Dazu wurden die Harze auf 90 °C erhitzt und mit dem Additiv-Masterbatch und dem Füllstoff zunächst händisch vorgemischt, danach erfolgte die Dispergierung für 20 min im Speedmixer. Anschließend wurden die Formulierungen im Vakuum entgast.

Gedruckt wurde mit dem an der TU Wien entwickelten Blueprinter BP7 bei einer Temperatur von 80 °C nach dem Bottom-Up-Prinzip. Die Stärke der pro Durchgang aufgetragenen Schicht lag bei 100 µm und die Härtung erfolgte per Laser mit einer Wellenlänge von 375 nm.

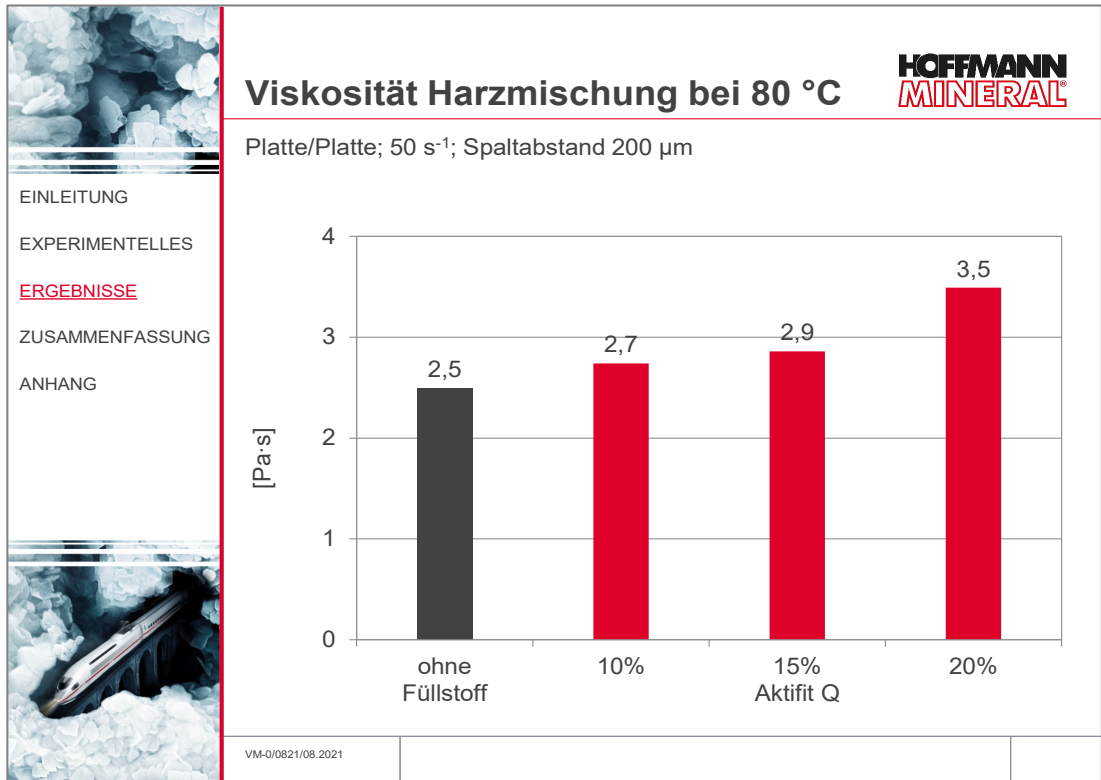
Zur Nachbearbeitung wurde das Bauteil im warmen Zustand aus dem Drucker entnommen, erneut auf 90 °C aufgeheizt, mit Isopropanol von Harzresten gereinigt und anschließend im Ofen getrocknet. Die Endhärtung fand durch kontinuierliche Bestrahlung mit UV-Licht für 16,7 Minuten unter Stickstoffatmosphäre statt.

Herstellung Druckparameter		HOFFMANN MINERAL
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG	Harzmischung	20 min Speedmixer + Entgasung im Vakuum
	Druck	Blueprinter BP7 Bottom-Up-Prinzip Wellenlänge Laser: 375 nm Schichtdicke: 100 µm Drucktemperatur: 80 °C
	Nachbearbeitung (Postprocessing)	kurzes Aufheizen auf 90 °C Reinigung mit Isopropanol und Trocknung Endhärtung in der UV-Kammer
VM-0/0821/08.2021		

3 Ergebnisse

3.1 Viskosität

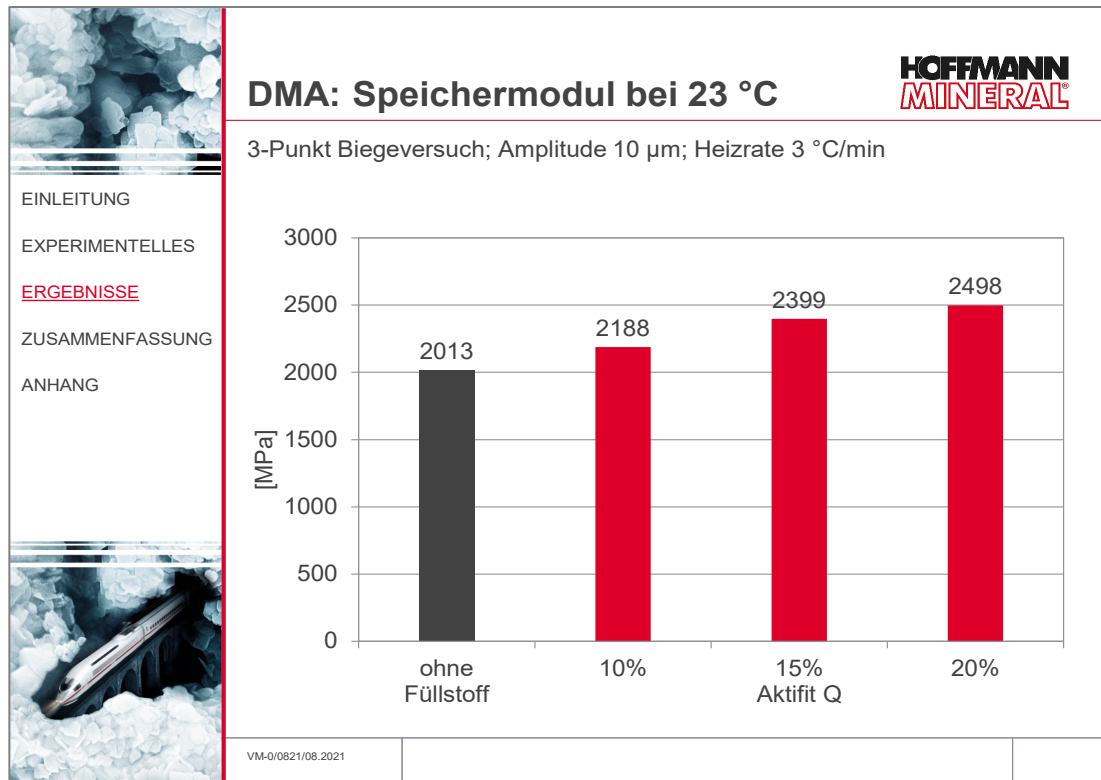
Die Viskositätsmessung erfolgte mittels Platte/Platte-System bei konstanter Scherrate von 50 s^{-1} über einen Temperaturbereich von $60\text{-}100 \text{ °C}$ mit einer konstanten Heizrate von 3 °C/min . Ausgewertet wurde die Viskosität entsprechend der Drucktemperatur bei 80 °C .



In Abhängigkeit von der Füllstoffdosierung ist ein leichter Anstieg der Viskosität um bis zu ca. 30 % feststellbar, ohne dabei die Druckeigenschaften negativ zu beeinflussen.

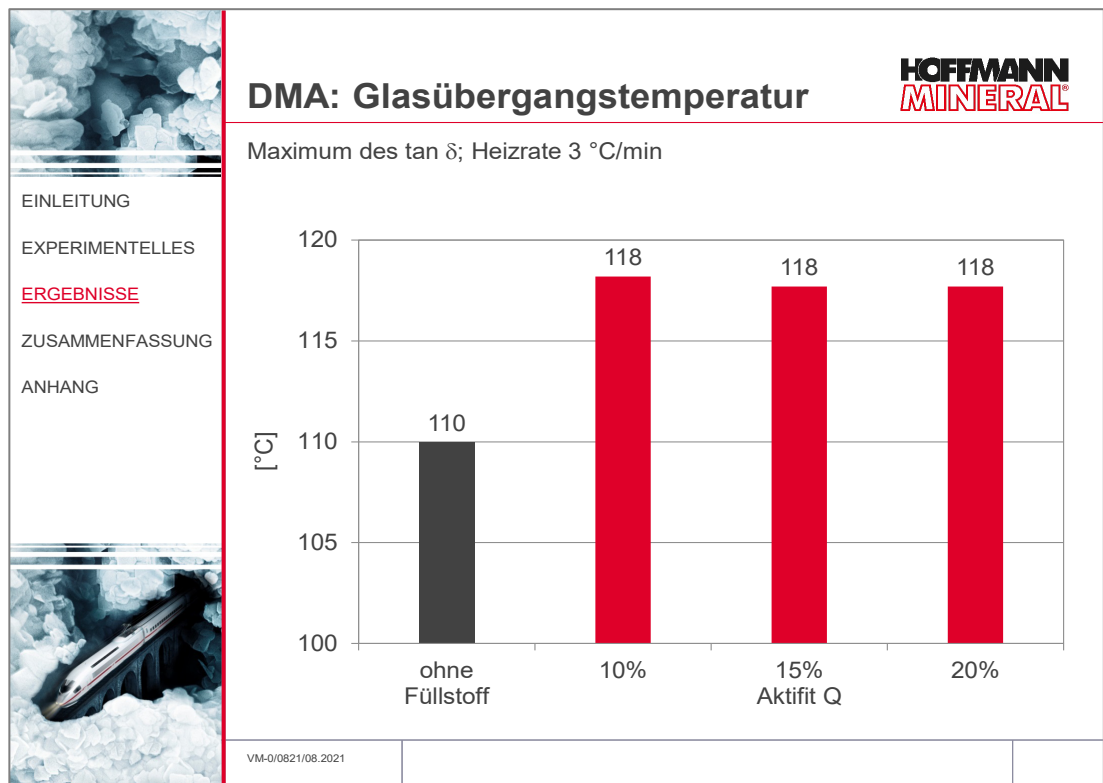
3.2 DMA-Analyse

Mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) kann das viskoelastische Verhalten eines Festkörpers charakterisiert werden. Steifigkeit und Dämpfung werden so in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz bestimmt. Für die Messung wurde die Probe im 3-Punkt-Biegeversuch einer sinusförmigen mechanischen Belastung ausgesetzt. In der Grafik dargestellt ist der Speichermodul bei 23 °C als Maß für die Steifigkeit der Probe.



Wie erwartet nimmt die Steifigkeit der Proben mit zunehmender Füllstoffdosierung zu, bis zu 25 % bei 20 % Zugabe.

Als weiterer Messwert wurde bei der DMA aus dem Maximum des Verlustfaktors $\tan \delta$ die Glasübergangstemperatur ermittelt.

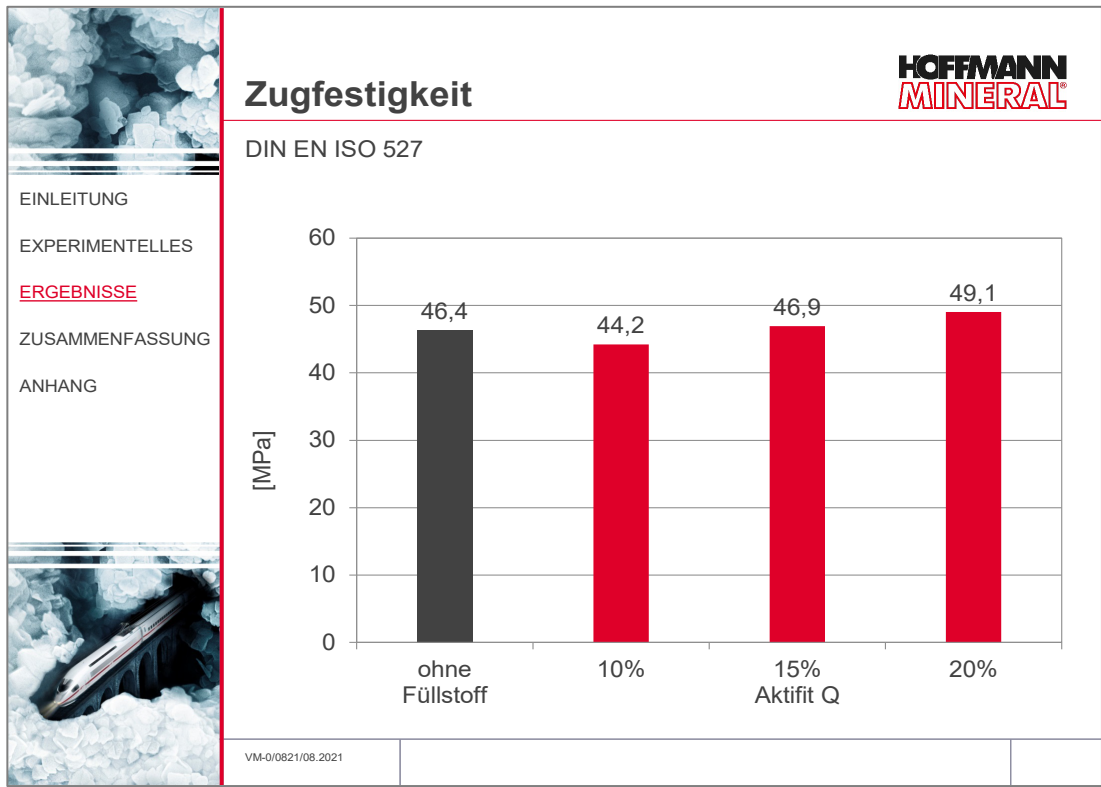


Die Zugabe von mineralischen Füllstoff führt zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur um ca. 8 °C (entspricht ca. 7 %).

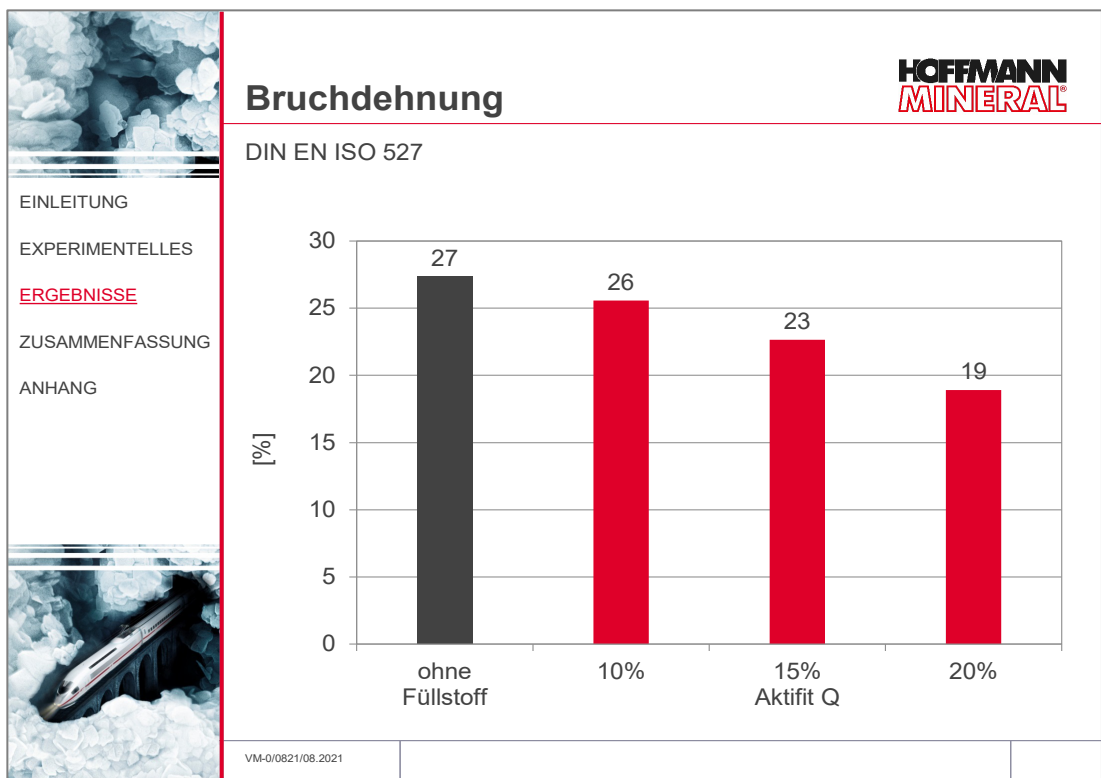
3.3 Mechanische Eigenschaften

3.3.1 Zugfestigkeit und Bruchdehnung

Die Prüfung erfolgte nach DIN EN ISO 527 an speziellen Probekörpern (ähnlich Typ 1 BB) bis zum Bruch der Proben.



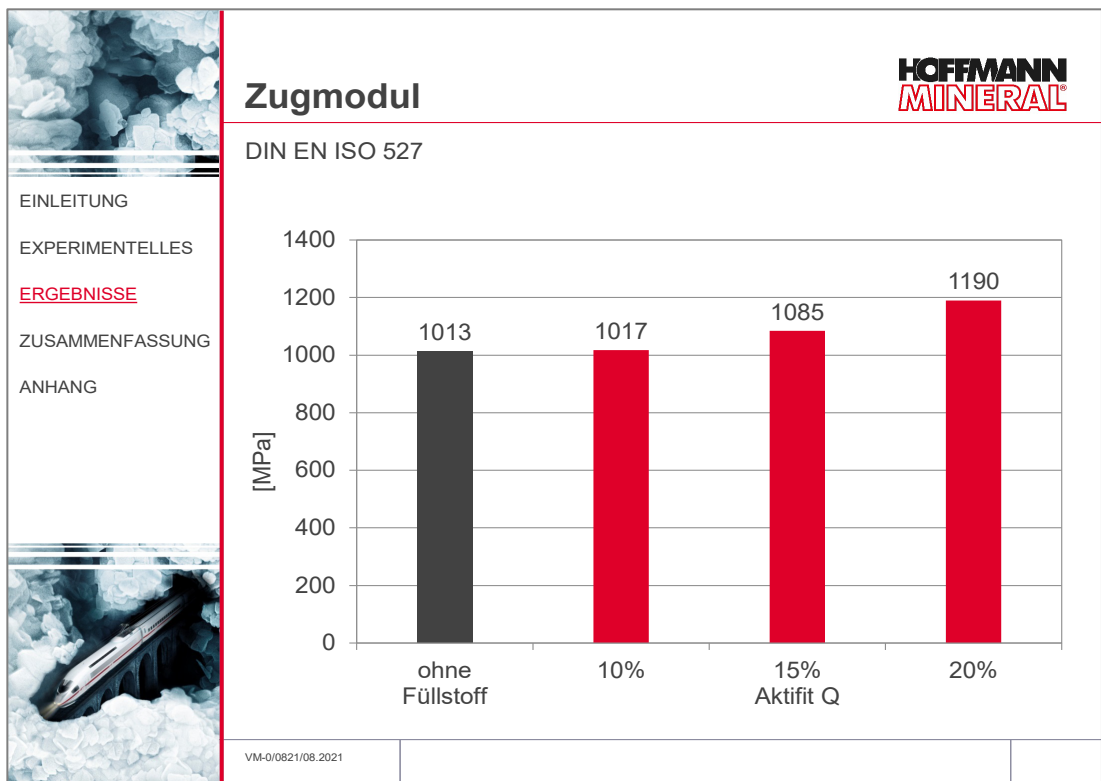
Die Zugfestigkeit bleibt nach der Zugabe von Aktifit Q etwa auf dem Niveau der ungefüllten Referenz. Bei der höchsten Dosierung von 20 % kann sogar eine leichte Steigerung der Festigkeit festgestellt werden.



Dagegen fällt die Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Füllstoffdosierung um bis zu 30 relativ % ab, verbleibt jedoch mit 19 % bei der höchsten Dosierung auf einem guten Niveau.

3.3.2 Zugmodul

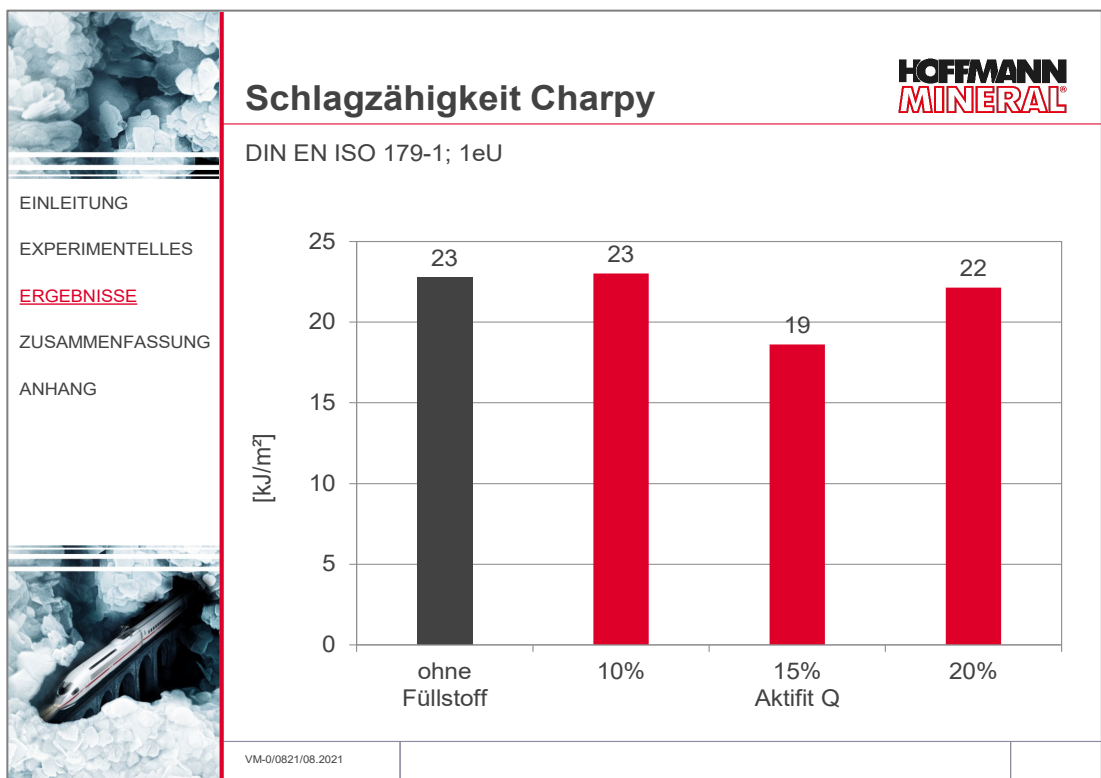
Als weiteres Maß für die Steifigkeit der Proben wurde der Zugmodul bestimmt.



Auch hier ist analog zum Speichermodul die Zunahme der Steifigkeit in Abhängigkeit von der Füllstoffdosierung feststellbar, bei 20 % Füllstoffzugabe ca. 17 %.

3.3.3 Schlagzähigkeit

Die Prüfung erfolgte nach DIN EN ISO 179-1 an ungekerbten Proben mit einem 2J Pendel.



Trotz Zugabe von Aktifit Q bleibt Schlagzähigkeit annähernd vergleichbar zur ungefüllten Kontrollformulierung ohne Füllstoff.

4 Zusammenfassung

Aktifit Q lässt sich leicht in das System einarbeiten und dispergieren. Gegenüber dem ungefüllten Druckharz bleibt die Viskosität der Flüssigformulierung auf vergleichbarem Niveau oder steigt nur leicht an. Es entsteht kein störender Einfluss auf die UV-Vernetzung. Durch die Füllstoffzugabe wird die Steifigkeit der Bauteile erhöht und gleichzeitig Festigkeit, Bruchdehnung und Schlagzähigkeit weitgehend beibehalten. Je nach verwendetem Harzsystem kann sich auch eine höhere Glasübergangstemperatur ergeben, resultierend hieraus sollte sich auch eine bessere Wärmeformbeständigkeit einstellen.

Aktifit Q eignet sich daher als mineralischer Füllstoff für die Anwendung in lichthärtenden 3D-Druckharzen (SLA/DLP). Die empfohlene Dosierung liegt bei 10-20 %.

5 Anhang

		HOFFMANN MINERAL				
		Ergebnistabelle				
EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG <u>ANHANG</u>			Aktifit Q			
			ohne Füllstoff	10 %	15 %	20 %
	Viskosität @ 60 °C	Pa·s	16,9	17,2	16,7	22,1
	@ 80 °C	Pa·s	2,49	2,74	2,86	3,49
	@ 100 °C	Pa·s	0,63	0,73	0,82	0,91
	Speichermodul bei 23 °C	MPa	2013	2188	2399	2498
	Glasübergangstemperatur	°C	110	118	118	118
	Zugfestigkeit	MPa	46	44	47	49
	Bruchdehnung	%	27	26	23	19
	Zugmodul	MPa	1013	1017	1085	1190
	Schlagzähigkeit Charpy	kJ/m ²	23	23	19	22
VM-0/0821/08.2021						

Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.