

# Optische Materialien für die Additive Fertigung

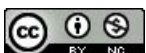
Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Matthias Klein

Würzburg

Würzburg 2021



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

---

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Peer Löbmann
2. Gutachter: Prof. Dr. Robert Luxenhofer

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Peer Löbmann
2. Prüfer: Prof. Dr. Robert Luxenhofer
3. Prüfer: Prof. Dr. Tobias Hertel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

---

Doktorurkunde ausgehändigt am

---

“Scientific knowledge belongs to humanity”

Alexandra Elbakyan

"If you base medicine on science, you cure people. If you base the design of planes on science, they fly. If you base the design of rockets on science, they reach the moon.

It works ... bitches."

Richard Dawkins

# 1 Abstract

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Materialien für die additive Fertigung für optische Anwendungen entwickelt. Hierbei wurde zunächst ein ORMOCER<sup>®</sup> Harz für den LCD/DLP 3D-Druck synthetisiert und charakterisiert. Das Material zeigte eine gute Druckbarkeit, gute optische Eigenschaften und eine hohe Stabilität gegenüber Belastungen mit UV-Licht, Temperatur und Luftfeuchtigkeit. Die prozessbedingte Stufenbildung für gekrümmte Oberflächen beim LDC/DLP Druck erforderte eine Weiterentwicklung zu einem Harz, das auch mittels Inkjet-Verfahren gedruckt werden kann. Hierfür mussten die Viskosität des ORMOCER<sup>®</sup>s und die Einflüsse darauf untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde die Synthese entsprechend verändert und die Produkte charakterisiert. Variationen des Wasseranteils, des Katalysators, der Reaktionszeit, der Reaktionsführung und der Edukte wurden durchgeführt. Harze mit resultierender niedriger Viskosität dürfen zusammenfassend nur zweifach anorganisch vernetzende Edukte mit niedrigem Reibungskoeffizienten beinhalten. Ein H<sub>2</sub>O-Verhältnis von 0,5 zu den vorliegenden Si-O-Gruppen resultiert in akzeptablen Viskositäten und einer ausreichenden Stabilität. Als zuverlässiger Katalysator stellte sich HCl heraus. Die Reaktionszeit muss so gewählt werden, dass die Sol-Gel-Synthese abgeschlossen ist. Kürzere Zeiten führen zwar zu kleineren Viskositäten, jedoch auch zu eventuell schlechter Langzeitstabilität. Veränderungen in der Reaktionsführung, durch Zutropfen der Edukte, resultierten jedoch vorwiegend zur Erhöhung der Viskositäten. Mit diesen Erkenntnissen wurde anschließend ein Harz synthetisiert, das erfolgreich ohne weitere Verdünnungsschritte am Inkjet-Drucker prozessiert werden konnte. Dieses Harz ist zusätzlich auch am LCD/DLP Drucker einsetzbar.

Als ergänzender Schritt konnte im Anschluss noch gezeigt werden, dass Partikel in Harze zusätzliche Eigenschaften, wie Fluoreszenz, einbringen können. Hier wurden Quantenpunkte, schwarze Farbstoffe und brechzahlsteigernde Zirkondioxid-Partikel erfolgreich in LCD/DLP Harze eingearbeitet und charakterisiert.

## English Version

In the present work, new materials for additive manufacturing for optical applications were developed. First, an ORMOCER<sup>®</sup> resin for LCD/DLP 3D printing was synthesized and characterized. The material showed good printability, good optical properties and high stability against exposure to UV light, temperature and humidity. The process-related step formation for curved surfaces in LCD/DLP printing required further development of a resin that can also be printed by inkjet. For this purpose, the variables of the viscosity of ORMOCER<sup>®</sup>s had to be investigated. For this purpose, the synthesis was modified accordingly, and the products were characterized. Variations of the water content, the catalyst, the reaction time, the way of the reaction and the reactants were carried out. In summary, resins with resulting low viscosity may contain only twofold inorganic crosslinking reactants with low friction coefficient. An H<sub>2</sub>O ratio of 0.5 to the Si-O groups present results in acceptable viscosities and sufficient stability. HCl turned out to be a reliable catalyst. The reaction time must be as long as the sol-gel synthesis needs to be completed. Shorter times lead to lower viscosities, but also to possibly poor long-term stability. However, changes in the reaction control, for example by adding reactants dropwise, resulted mainly in an increase in viscosity. These findings were then used to synthesize a resin that could be successfully processed on the inkjet printer without further dilution steps. This resin can also be used on the LCD/DLP printer.

As a complementary step, it was subsequently shown that particles can introduce additional properties, such as fluorescence, into resins. Here, quantum dots, black dyes and refractive index-increasing zirconium dioxide particles were successfully incorporated into LCD/DLP resins and characterized.

## 2 Inhaltsverzeichnis

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 1       | Abstract.....  | I   |
| 2       | Inhaltsverzeichnis .....                                   | III |
| 3       | Abkürzungsverzeichnis .....                                | VI  |
| 4       | Tabellenverzeichnis .....                                  | VII |
| 5       | Abbildungsverzeichnis .....                                | IX  |
| 6       | Einleitung .....   | 16  |
| 7       | Aufgabenstellung .....                                     | 18  |
| 8       | Grundlagen .....   | 19  |
| 8.1     | Viskosität.....  | 19  |
| 8.2     | Diffusion .....  | 21  |
| 8.3     | Rouse-Modell .....   | 22  |
| 8.4     | Dynamisch-mechanische Analyse .....                        | 24  |
| 8.5     | Brechungsindex .....                                       | 27  |
| 8.6     | Additive Fertigung .....                                   | 28  |
| 8.6.1   | Fused Deposition Modeling (FDM) .....                      | 29  |
| 8.6.2   | Additive Fertigungstechniken durch Lichtprozessierung. 30  |     |
| 8.6.2.1 | Stereolithographie (SLA; stereolithography apparatus) .... | 31  |
| 8.6.2.2 | Digital Light Processing (DLP) .....                       | 31  |
| 8.7     | Inkjet.....  | 32  |
| 8.8     | Sol-Gel-Reaktion .....                                     | 34  |
| 8.8.1   | Hydrolyse.....   | 35  |
| 8.8.2   | Kondensation.....  | 35  |
| 8.8.3   | Einflüsse auf die Sol-Gel-Reaktion .....                   | 36  |
| 8.9     | Radikalische Kettenpolymerisation von Methacrylaten .....  | 39  |
| 8.9.1   | Mechanismus und Prinzip.....                               | 39  |
| 8.9.1.1 | Initiation .....   | 39  |
| 8.9.1.2 | Wachstumsreaktion .....                                    | 40  |
| 8.9.1.3 | Abbruchreaktion.....                                       | 40  |
| 8.9.1.4 | Sauerstoffinhibierung/Quenchen .....                       | 41  |
| 8.10    | Quantenpunkte.....   | 42  |
| 8.11    | Stand der Technik – Druck von Optiken.....                 | 43  |
| 9       | Experimentalteil .....                                     | 48  |
| 9.2     | Synthesen .....  | 50  |
| 9.2.1   | HCl/NaOH katalysierte Sol-Gel-Reaktion .....               | 50  |
| 9.2.2   | NH <sub>4</sub> F katalysierte Sol-Gel-Reaktion.....       | 50  |
| 9.2.3   | Harzsynthese: OC23 .....                                   | 51  |

---

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 9.2.4  | Einarbeitung Quantenpunkte .....                           | 51  |
| 9.2.5  | Herstellung Black Inks .....                               | 52  |
| 9.2.6  | Formkörper .....   | 52  |
| 9.3    | Methoden .....   | 53  |
| 9.3.1  | Aushärtung der Proben.....                                 | 53  |
| 9.3.2  | Raman-Spektroskopie .....                                  | 53  |
| 9.3.3  | Laserscanning-Mikroskopie (LSM) .....                      | 54  |
| 9.3.4  | UV/Vis-Spektroskopie.....                                  | 54  |
| 9.3.5  | Viskosimeter .....   | 54  |
| 9.3.6  | Refraktometer .....  | 54  |
| 9.3.7  | Magnetische Kernspinresonanzspektroskopie NMR .....        | 55  |
| 9.3.8  | Fourier transformierte Infrarot Spektroskopie (FT-IR)..... | 55  |
| 9.3.9  | Matrix assisted laser desorption ionisation (MALDI) .....  | 55  |
| 9.3.10 | Gel-Permeationschromatographie (GPC).....                  | 55  |
| 9.3.11 | Additive Fertigung.....                                    | 56  |
| 9.3.12 | Inkjet.....  | 56  |
| 9.3.13 | Quanteneffizienz.....                                      | 57  |
| 9.3.14 | Fluoreszenzmikroskop und Partikelauswertung .....          | 57  |
| 10     | Ergebnisse und Diskussion.....                             | 58  |
| 10.1   | Herstellung der Harze für den DLP-3D-Druck .....           | 58  |
| 10.1.1 | Eigenschaften der DLP-Harze .....                          | 61  |
| 10.1.2 | DLP- und LCD-Druck.....                                    | 65  |
| 10.1.3 | Lagengrenzenuntersuchung .....                             | 72  |
| 10.2   | Viskositätssenkung Harze .....                             | 80  |
| 10.2.1 | Variation der Viskosität mittels Reaktivverdünner.....     | 81  |
| 10.2.2 | Robustheit der Sol-Gel-Reaktion .....                      | 85  |
| 10.2.3 | Variation der H <sub>2</sub> O/HCl Menge .....             | 86  |
| 10.2.4 | Variation des Katalysators .....                           | 88  |
| 10.2.5 | Variation der Reaktionszeit.....                           | 89  |
| 10.2.6 | Variation der Reaktionsführung .....                       | 90  |
| 10.2.7 | Variation der Edukte .....                                 | 91  |
| 10.2.8 | Dynamisch-mechanische Analyse .....                        | 106 |
| 10.3   | Inkjet 3D-Druck mit OC40 .....                             | 115 |
| 10.4   | Funktionalisierung der Harze durch Partikel.....           | 118 |
| 10.4.1 | Quantenpunkte .....  | 119 |
| 10.4.2 | Black Inks .....   | 131 |
| 10.4.3 | Pixelligent ZrO <sub>2</sub> .....                         | 136 |
| 11     | Zusammenfassung und Ausblick .....                         | 138 |
| 12     | Danksagung.....  | 140 |
| 13     | Anhang .....   | 142 |
| 13.1   | Ramanspektren.....   | 142 |

---

|      |                                  |     |
|------|----------------------------------|-----|
| 13.2 | UV/Vis Lagengrenzen Würfel ..... | 143 |
| 13.3 | Oszillationsmessungen .....      | 144 |
| 13.4 | NMR-Spektren .....               | 149 |
| 13.5 | Aufstellung der Harze .....      | 154 |
| 14   | Literaturverzeichnis .....       | 157 |
| 15   | Eidesstattliche Erklärung .....  | 162 |



### 3 Abkürzungsverzeichnis

|        |  |
|--------|--|
| 3D     | dreidimensional  |
| ABS    | Acrylnitril-Butadien-Styrol  |
| AM     | Additive manufacturing (im Deutschen: Additive Fertigung)                            |
| CAD    | Computer-aided design (im Deutschen: Rechnerunterstützte Konstruktion)               |
| DLP    | Digital Light Processing (im Deutschen: Digitale Lichtprozessierung)                 |
| DMA    | Dynamisch-mechanische Analyse  |
| DMD    | Digital Micromirror Device (im Deutschen: Digitales Mikrospiegel Gerät)              |
| FDM    | Fused Deposition Modelling (im Deutschen: Schmelzschichtung)                         |
| FWHM   | Full width at half maximum (im Deutschen: Halbwertsbreite)                           |
| GPC    | Gel-Permeationschromatographie   |
| HFIP   | Hexafluorisopropanol   |
| HOMO   | highest occupied molecular orbital (im Deutschen: Höchstes besetztes Molekülorbital) |
| IR     | Infrarot   |
| LSM    | Laserscanning microscope (Laserrastermikroskop)                                      |
| LUMO   | lowest unoccupied molecular orbit (Niedrigstes besetztes Molekülorbital)             |
| MJ     | Material Jetting (im Deutschen: Materialstrahltechnik)                               |
| Nd/YAG | Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser                                      |
| NMR    | Nuclear magnetic resonance (Kernresonanz)  |
| PC     | Polycarbonat   |
| PET    | Polyethylenterephthalat  |
| PLA    | Polylactid Acid (im Deutschen: Polymilchsäure)                                       |
| PTFE   | Polytetrafluorethen  |
| QD     | Quantumdot (im Deutschen: Quantenpunkt)  |
| RV     | Reaktivverdünner   |
| SLA    | Stereolithography Apparatus  |
| SLS    | Selektives Lasersintern  |
| TPU    | Thermoplastisches Polyurethan  |
| UV     | ultraviolett   |
| UV/Vis | ultraviolett/visuell sichtbar  |

## 4 Tabellenverzeichnis

|  |     |
|--|-----|
| Tabelle 1: Viskositätsbeispiele bei 300 K. <sup>[28]</sup> .....   | 21  |
| Tabelle 2: Aufstellung der verwendeten Monomere für die Harzsynthesen. ....  | 48  |
| Tabelle 3: Verwendete Chemikalien mit Hersteller und Reinheit.....   | 49  |
| Tabelle 4: Verwendete Säulen bei der GPC Analyse. ....   | 56  |
| Tabelle 5: Verwendete 3D-Drucker. ....   | 56  |
| Tabelle 6: Vergleich der Viskositäten zweier verwendeter Harze in Bezug auf<br>die Monomierzusammensetzung und Reaktand-Menge in molaren Anteilen<br>sowie die Strukturformeln der eingesetzten Monomere. ....   | 60  |
| Tabelle 7: Vergleich der Brechungsindices im flüssigen Zustand zwischen<br>einzelnen Chargen.....  | 61  |
| Tabelle 8: Abweichende Peaks der IR Spektren <sup>[90]</sup> .....   | 62  |
| Tabelle 9: Druckergebnisse der 1 cm Kantenlänge-Würfel am Phrozen Mini S<br>mit ORMOCER(r) OC23 bei verschiedenen Druckeinstellungen. ....   | 71  |
| Tabelle 10: Eingesetzte Materialien und Prozessbedingungen zur<br>Lagengrenzenuntersuchung. ....   | 72  |
| Tabelle 11: Zusammensetzung der Harze zur Robustheitsprüfung der<br>Synthesen. Anteile in mol%. ....   | 85  |
| Tabelle 12: Auflistung beispielhafter Synthesen zur Robustheitsprüfung. ....   | 85  |
| Tabelle 13: Einfluss der verwendeten Wassermenge in der Sol-Gel-Synthese<br>von verschiedenen Harzen auf die Viskosität. ....  | 87  |
| Tabelle 14: Viskositäten zweier Harze bei unterschiedlichen Synthesenzeiten..  | 90  |
| Tabelle 15: Viskositätsunterschiede eines Harzes durch unterschiedliche<br>Reaktionsführung.....   | 91  |
| Tabelle 16: Eingesetzte Monomere und deren Strukturformeln. ....   | 92  |
| Tabelle 17: Viskositäten verschiedener Einkomponentenharze. ....   | 93  |
| Tabelle 18: Darstellung der Ergebnisse (Integrale D <sub>1</sub> , D <sub>2</sub> und daraus berechnete<br>durchschnittliche Kettenlängen) aus den NMR-Spektren zusammen mit<br>den verfügbaren Daten der Viskosität, sowie Elutionszeit aus den GPC-<br>Messungen. .... | 96  |
| Tabelle 19: Zusammensetzungen und Viskositäten der MALDI gemessenen<br>Harze. ....   | 98  |
| Tabelle 20: Kettenlängen und dazugehörige molare Massen des OC1 Harzes.<br>.....   | 99  |
| Tabelle 21: Viskositäten ausgewählter Harze und deren Hauptanteil der Edukte.<br>.....   | 102 |
| Tabelle 22: Aufstellung der in der DMA-Analyse verwendeten Harze. ....   | 110 |
| Tabelle 23: Modifikationen des Standardharzes OC15 für Quantenpunkt-<br>Dispersionsversuche.....   | 120 |

---

|   |     |
|---|-----|
| Tabelle 24: FWHM der Emissionsspektren verschieden großer QD-Aggregate.<br>.....  | 126 |
| Tabelle 25: Schichtdicken und Extinktionskoeffizienten mit dazugehörigen<br>Transmissionen bei 550 und 580 nm der Black-Ink-Schichten. .... | 135 |
| Tabelle 26: Aufstellung der Synthesen.....  | 154 |

## 5 Abbildungsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 1: Darstellung des Versuchsaufbaus zur Definition der Viskosität nach Newton. <sup>[25]</sup> Zwei mit Flüssigkeit getrennte Platten mit Abstand $d$ und Fläche $A$ werden gegeneinander verschoben, sodass ein Geschwindigkeitsgradient im flüssigen Material entsteht. ....  | 20 |
| Abbildung 2: Polymerketten aus Monomeren (rote Kreise) werden im Rouse Modell zu <i>beads</i> (blaue Kreise) zusammengefasst und mit mechanischen Federn mit der Länge $l$ verbunden. ....   | 23 |
| Abbildung 3: Schemata einer DMA-Messung. V.l.n.r.: Axiale Krafteinwirkung auf die Probe; Einwirkung einer Torsionskraft auf die Probe; Die ausgeübte Kraft wird kontrolliert; Die ausgeübte Deformation wird kontrolliert. Nach „ <i>Encyclopedia of polymer science and technology</i> “ <sup>[38]</sup> .....  | 24 |
| Abbildung 4: Oszillatorische Anregung eines Materials mit der Kraft $F$ (rot) und der Antwort $L$ (blau). (A) elastisches Verhalten, (B) viskoses Verhalten, (C) viskoelastisches Verhalten. <sup>[38]</sup> .....   | 26 |
| Abbildung 5: Beispielhafte Darstellung eines DMA-Diagramms. Ausgehend von niedrigen Frequenzen $\omega$ ist das Material viskos, geht in einen Fließzustand über, um ein Plateau zu erreichen, das elastisch reagiert. Letztendlich geht es in einen glasartigen Zustand über. Mit $G'$ als Elastizitätsmodul sowie $G''$ als Viskositätsmodul. Nach P. Sunthar. <sup>[40]</sup> ..... | 27 |
| Abbildung 6: FDM-Druckvorgang mit 15 Vol.% Infill-Waben-Struktur; Material: PLA, 0,2 mm Schichtdicke. ....   | 28 |
| Abbildung 7: Oben: 3D-Modell (CAD, computer-aided design) wird in einzelne Ebenen für den Druck zerlegt: Slicing. Unten: Der fertige FDM-Druck mit 0,2 mm Lagenabstand mit PLA als Material. ....  | 29 |
| Abbildung 8: Schematische Darstellung eines FDM-Druckers. ....   | 30 |
| Abbildung 9: Schematische Darstellung eines SLA-Druckvorgangs. Ein Laserstrahl wird über einen Spiegel in ein Harzbad gelenkt. Im Fokus wird das Harz schichtweise ausgehärtet und die Plattform nach jeder fertigen Schicht nach oben gefahren. ....  | 31 |
| Abbildung 10: Vereinfachte schematische Darstellung eines Mikrolinsenarrays im DLP-Druckverfahren. Das hintere Array ist voll belichtet und härtet eine komplette Schicht aus. Die darauffolgende Schicht wird nur bei zwei quadratischen Formen belichtet, wodurch eine Struktur im Material entsteht. ....   | 32 |
| Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Inkjet-Druckkopfs bei entsprechendem „ <i>Abfeuern</i> “ der Tropfen. Adaptiert nach: A. Shama. <sup>[51]</sup> .   | 33 |
| Abbildung 12: Pentagonal-bipyramidale Übergangszustände der Hydrolyse beim Sol-Gel-Prozess mit R als Alkylgruppe.....  | 36 |

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 13: Elektronendichte-Tendenzen am Si-Atom mit verschiedenen Substituenten. Mit R als Alkylgruppe und X als elektronenziehende Gruppe. Elektronendichte am Siliziumatom nimmt von links nach rechts ab.....   | 37 |
| Abbildung 14: Polymerisationsverhalten wässriger Kieselsäure nach Brinker. <sup>[57]</sup> Bei einem pH-Wert unter 7 bzw. in Anwesenheit von Salzen zwischen 7-10, kommt es zur Aggregatbildung von dreidimensionalen Netzwerken und Gelbildung. Bei pH-Werten zwischen 7-10 in Abwesenheit von Salzen kommt es zum Partikelwachstum bei Verringerung der Partikelanzahl.... | 37 |
| Abbildung 15: Schematische Darstellung einer Sol-Gel-Synthese mit anschließender organischer Vernetzungsreaktion. Mit R als Alkylgruppe und R' als organische funktionelle Gruppe wie z. B. (Meth)acrylate oder Epoxide.....   | 38 |
| Abbildung 16: Schema der energetischen Zustände in Molekülen, Quantenpunkten und Halbleitern als Festkörper. Adaptiert nach D. Bertram und H. Weller. <sup>[66]</sup> .....  | 42 |
| Abbildung 17: Bandlücken Typen verschiedener Core-Shell-Quantenpunkt-Systeme. In Orange der mögliche energetische Bereich der Exzitonenanregung der Hülle, in blau der entsprechende energetische Bereich des Kerns. Adaptiert nach D. Vasudevan. <sup>[71]</sup> .....  | 43 |
| Abbildung 18: Weißlichtinterferometeraufnahme mit einer 2.5-fachen Vergrößerung von: A: Gedruckte Linsenoberfläche mit erkennbarer Oberflächenrauheit. B: 6-Achs-Roboter polierte Linse mit optisch klarer Oberfläche. Die gemessene Fläche beträgt 2,4x1,8 mm. <sup>[72,73]</sup> .....   | 44 |
| Abbildung 19: Fotografien von: a: Gedruckter Parabol-Formkörper mit erkennbarer Oberflächenrauheit. b: Mit Harz geglätteter Parabol-Formkörper mit klarer Oberfläche. Die Bauteile sind jeweils 20 mm lang. <sup>[75]</sup> .....  | 45 |
| Abbildung 20: (A) Formkörper direkt nach dem Druck (B) Formkörper nach 10 min 100°C (C) nach 20 min 100°C (D) nach 30 min 100°C. <sup>[72]</sup> .....   | 45 |
| Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen: (A) 3D-gedruckte Doppellinse. (B) Lichtmikroskopaufnahme einer gedruckten 60° field of view Linse. <sup>[77]</sup> .....   | 46 |
| Abbildung 22: Mittels Mikrotropfen-Inkjet-Verfahren hergestellte optisch klare Bauteile von Luxexcel. <sup>[81]</sup> .....  | 47 |
| Abbildung 23: Schematische Darstellung der Glasform zur Aushärtung der ORMOCER®e für Formkörper.....   | 52 |
| Abbildung 24: IR-Spektren zweier flüssiger ORMOCER®-Harze, die als Standardmaterial eingesetzt werden.....   | 62 |
| Abbildung 25: UV/Vis-Transmissionsspektrum des ausgehärteten OC23 Harzes (Rot, gestrichelt) auf einem Glasträger. Die Referenzmessung des Glasträgers in Schwarz. Die Fresnel-Reflexion der Grenzflächen von Luft/Schicht und Glas/Luft von je 2-4% ist nicht herausgerechnet. ....  | 63 |

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 26: Transmissionsspektren von Glas, PMMA und PC adaptiert nach Shih. <sup>[92]</sup> .....   | 64 |
| Abbildung 27: Transmissionsspektren der planparallelen Platten aus OC23 auf einem Borosilikatträger vor (schwarze Linie) und nach dem Klima-Test (Rot gestrichelt). Die Reflexion an den Grenzflächen ist nicht herausgerechnet. ....  | 65 |
| Abbildung 28 Links: 3D-Modell des Siemenssterns. Mitte und rechts: Mit OC23 DLP gedruckter Siemensstern mit 1.5 cm Durchmesser. In Rot ist beispielhaft der Zwischenraum eingezeichnet, der frei bleiben sollte, jedoch durch Streueffekte ebenfalls ausgehärtetes Harz beinhaltet. ....   | 66 |
| Abbildung 29: DLP gedruckte Linse mit 25 mm Durchmesser aus OC23-Harz. ....  | 67 |
| Abbildung 30: Mit OC23 DLP-gedruckte Linsen (A) links: Mit Tauchbeschichtung nachbehandelte Linse, rechts: gedruckte Linse ohne Nachbehandlung. (B) links: DLP gedruckte Linse ohne Nachbehandlung, rechts: Mit Spincoating nachbehandelte Linse.....  | 68 |
| Abbildung 31: LSM-Aufnahmen von DLP-gedruckten Linsen aus OC23 in 10-facher Vergrößerung, sowie das Höhenprofil senkrecht zu den Stufen. A: ungeglättete Linse. B: Mittels Spincoating geglättete Linse. ....  | 69 |
| Abbildung 32: Höhenprofil der DLP gedruckten Linse ohne (schwarz) und mit Nachbehandlung (rot). Zur besseren Übersicht sind hier Lowess-Glättungen durchgeführt. Die vordergründigen und dunklen Linien sind die Lowess-geglätteten Profile der hellen, dahinterliegenden, ursprünglichen Messwerte.....   | 70 |
| Abbildung 33: Ramanspektrum-Linienscan der ausgehärteten DLPW5 Probe. Die Z-Achse zeigt hier den Abstand von -75 bis 75 $\mu\text{m}$ der einzelnen Spektren-Messungen von einem auf der Probe gewählten Startpunkt bei 0 $\mu\text{m}$ . Die Linie wurde senkrecht zu der Schichtenfolge gewählt.....   | 73 |
| Abbildung 34: Relevanter Bereich eines Ramanspektrums aus dem Linienscan der DLPW5 Probe für die Ermittlung der Vernetzungseigenschaften. ....   | 74 |
| Abbildung 35: Lowess-geglättete Raman Intensitäten bei 1642 $\text{cm}^{-1}$ (entspricht C=C-Schwingung) und 1802 $\text{cm}^{-1}$ (Basislinie) im Längenprofil. ....  | 75 |
| Abbildung 36: Oben: Laserscanningmikroskopaufnahmen von der Oberseite, sowie der Seite eines DLP gedruckten ORMOCER <sup>®</sup> -Würfels der DLPW1 Probe. Der Maßstab gilt für beide Aufnahmen. Unten: LSM-Aufnahme der DLPW5 Probe von der Oberseite mit eingezeichnetem Gitter zur Verdeutlichung der Pixel. Rechts unten ist die Aufnahme der polierten Oberseite gezeigt..... | 76 |
| Abbildung 37: UV/Vis-Spektren der DLWP3 mit Strahlengang parallel und senkrecht zu den Druckebenen. ....   | 77 |
| Abbildung 38: UV/Vis-Spektren der Probe DLPW2 mit Strahlengang parallel und senkrecht zu den Druckebenen. ....   | 77 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 39: UV/Vis-Spektren der Probe DLPW 7 mit Strahlengang parallel und senkrecht zu den Druckebenen. ....  | 78  |
| Abbildung 40: Brechungsindices eines DLP-gedruckten Formkörpers (DLPW6) entlang einer Linie senkrecht zu den Druckebenen. Gemessen von Manuel Rank, Hochschule Aalen. ....   | 79  |
| Abbildung 41: Schematische Darstellung der Schichtenbildung im Vergleich: DLP-3D-Druck mit relativ scharfen Kanten an den einzelnen Schichten und Inkjet-3D-Druck mit abgerundeten Kanten. ....  | 80  |
| Abbildung 42: Quadrate: Viskosität von OC23 in Abhängigkeit der Reaktivverdünnerkonzentration (Schwarz: DDDMA, Rot: EMA). Linie: Nach Gleichung (18) berechneter theoretischer Verlauf der Viskosität in entsprechender Farbe. ....  | 82  |
| Abbildung 43: Abhängigkeit des Brechungsindex von Harzmischungen (OC23) vom Anteil des Reaktivverdünners (EMA: Rote Kreise und DDDMA: Schwarze Quadrate) im flüssigen Zustand. ....  | 83  |
| Abbildung 44: Abhängigkeit des Brechungsindex vom Anteil des Reaktivverdünners im Verhältnis zum Harz im ausgehärteten Zustand...  | 84  |
| Abbildung 45: Elutionszeiten aus der GPC-Analyse der Einkomponentenharze. Grün: DMDMS. Rot: MEMO. Blau: MEMO-Methyl. Schwarz: DIBDES. ....   | 94  |
| Abbildung 46: NMR-Spektrum des Einkomponenten-Harzes mit MEMO-Methyl als Edukt. Die gestrichelte Trennlinie zeigt die Aufteilung in Endgruppen (einfach anorganisch vernetzte Gruppen, links) und Kettenmitten (zweifach anorganisch vernetzte Gruppen, rechts). ....            | 95  |
| Abbildung 47: MALDI Spektren dreier ORMOCER® Harze. ....   | 97  |
| Abbildung 48: Viskositäten verschiedener kondensierter Alkoxysilane in Abhängigkeit der Kehrwerte der Elutionszeiten der GPC. MEMO (rot) liegt weit außerhalb des y-Achsenbereichs. Der Übersichtlichkeit wegen nur mit einem Pfeil dargestellt. ....                            | 100 |
| Abbildung 49: Viskositäten verschiedener kondensierter Alkoxysilane in Abhängigkeit der aus NMR-Daten berechneten durchschnittlichen Kettenlänge. ....   | 101 |
| Abbildung 50: Viskositäten der Produkte der Synthesen von MEMO-Methyl mit DMDPS, DMDMS und CHDMMS in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Nach rechts ist der Anteil an MEMO-Methyl aufgetragen. Die entsprechende Differenz entspricht dem Anteil an DMDPS, DMDMS und CHDMMS. .... | 104 |
| Abbildung 51: Elutionskurven der verschiedenen Harze aus den Synthesen mit MEMO-Methyl und CHDMMS. ....  | 105 |
| Abbildung 52: DMA-Diagramm und abzuleitende Eigenschaften der Materialien. Adaptiert nach S. Goodyer <sup>[100]</sup> ....   | 107 |
| Abbildung 53: DMA Diagramm eines Harzes mit 100% DEDMS (OC2) als Edukt bei 20°C. ....  | 108 |

|   |     |
|---|-----|
| Abbildung 54: Schnittpunkte von $G'/G''$ verschiedener Harze bei entsprechender Frequenz. Schwarze Quadrate: Zweifach anorganisch vernetzende Systeme. Rote Kreise: Dreifach anorganisch vernetzende Systeme. ....  | 109 |
| Abbildung 55: Viskosität von Harzsyntheseprodukten aufgetragen gegen die Frequenz des Schnittpunkts des viskosen und elastischen Moduls. Schwarze Quadrate: Zweifach anorganisch vernetzte Harze. Roter Kreis: Dreifach vernetztes Harz. ....   | 110 |
| Abbildung 56: DMA-Analyse einer 10%igen PVP-Lösung in Wasser bei 20°C .....   | 111 |
| Abbildung 57: DMA-Messung des Harzes OC23 bei verschiedenen Temperaturen von 20°C (hell) bis 55°C (dunkel). Blaue Punkte: Phasenwinkel. Schwarze Dreiecke: Viskoser Modul. Rote Quadrate: Elastischer Modul.....  | 112 |
| Abbildung 58: Auf die niedrigste Viskosität normierten, linearisierten temperaturabhängigen Viskositäten verschiedener einkomponentiger Harze. Die X-Achse wurde mit dem Faktor 1000 multipliziert. ....  | 113 |
| Abbildung 59: Auf die niedrigste Viskosität normierten, linearisierten temperaturabhängigen Viskositäten verschiedener mehrkomponentiger Harze. Die X-Achse wurde mit dem Faktor von 1000 multipliziert. ....   | 114 |
| Abbildung 60: UV-Vis-Transmissionsspektrum des inkjet-fähigen OC40 Harzes. ....   | 116 |
| Abbildung 61: Tropfenbildung des OC40-Harzes bei 10, 20, 30, 40, 50 und 60 ms Verzögerung nach dem Abschuss der Tropfen. Die Düsentemperatur betrug 60°C. Aus technischen Gründen mit leicht versetzter y-Achse. ....   | 117 |
| Abbildung 62: Inkjet-3D gedruckte Formkörper aus OC40: 2x2x0,2 cm <sup>3</sup> . (Von Dr. Falk Kemper Fraunhofer IOF) .....   | 117 |
| Abbildung 63: LCD gedruckte Formkörper aus OC40: Siemensstern mit einem Durchmesser von 2 cm und planparallele Scheibe mit 2x2x0,2 cm <sup>3</sup> .....  | 118 |
| Abbildung 64: Schematische Darstellung des geplanten Analyse-Chips. ....  | 119 |
| Abbildung 65: Oben: Fluoreszenzmikroskopaufnahmen der Quantenpunkte in verschiedenen ORMOCER <sup>®</sup> Matrices; Eduktverhältnisse von MEMO:DMDPS - A: 1:1; B: 2:1, C: 1:2, D: 1:3. Unten: Foto der QD-ORMOCER <sup>®</sup> -Komposite A bis D v.l.n.r. ....   | 121 |
| Abbildung 66: Flächenengewichtete Darstellung der Größenverteilung der Quantenpunkte mit den Emissionsmaxima, oben 630 nm, unten 580 nm, in ORMOCER <sup>®</sup> OC23 Matrix. Die Klassenbreite beträgt 0,05 µm. Die Konzentration der QDs betrug jeweils 0,03 Gew.%. Zur Übersichtlichkeit ist das Histogramm als Liniendiagramm statt Blockdiagramm dargestellt. .... | 123 |
| Abbildung 67: Flächengewichtetes Histogramm verschiedener QD-Harz-Kompositie unterschiedlicher Konzentration. ....  | 124 |



- Abbildung 68: Beispielhafte Darstellung einer Fluoreszenzmikroskopaufnahme mit region of interest (ROI, in Rot) sowie des gesamten Bereichs (in Blau) ..... 125
- Abbildung 69: Normierte und Voigt-angepasste Emissionsspektren einzelner QD-Agglomerate (Soll 580 nm Emissionsmaximum) mit den angegebenen Durchmessern, sowie zum Vergleich das Emissionsspektrum des kompletten aufgenommenen Bereichs..... 125
- Abbildung 70: Emissionsspektren der vier Quantenpunkt-Systeme in THF (gestrichelt) und in ausgehärteter Matrix (Linie). Soll-Emissionsmaxima nach Hersteller in senkrechter gepunkteter Linie: 480, 530, 580 und 630 nm..... 127
- Abbildung 71: Links: Flüssige Quantenpunkt-Komposite. Rechts: Ausgehärteteformkörper. Beide Bilder sind unter UV-Licht (255 nm) bei 3s Belichtungszeit aufgenommen. Vom Hersteller angegebene Emissionsmaxima: 480 nm (blau), 530 nm (grün), 580 nm (orange) und 630 nm (rot). ..... 128
- Abbildung 72: Quanteneffizienz Spektren sowie entsprechende Absorptionsspektren einzelner Quantenpunkt-Komposite mit folgenden vom Hersteller angegebenen Emissionsmaxima: QD43: 480 nm; QD45: 530 nm; QD47: 580 nm; QD49: 630 nm. .... 128
- Abbildung 73: Quanteneffizienzspektren und entsprechende Absorptionsspektren zweier Quantenpunkt-Komposite nach Auslagerung bei 85°C/85% Luftfeuchtigkeit und anschließender Trocknung im Ofen bei 85°C. Oben: QD44 (480 nm), QD46 (530 nm). Schwarz: keine Trocknung; Blau: 52 d Trocknung; Grün: 59 Tage Trocknung ..... 130
- Abbildung 74: 3D-gedruckter Grundaufbau eines Sensors unter UV-Licht. Das Grundmaterial ist OC23, die farbigen Stifte das Kompositmaterial aus OC23 mit Quantenpunkten (0,06 Gew.%) der angegebenen Emissionsmaxima von 480, 530, 580, 630 nm. (Gedruckt an der Hochschule Aalen von Sangeetha Suresh Nair am Zentrum für optische Technologien unter Prof. Dr. Andreas Heinrich) ..... 131
- Abbildung 75: Im Harz/DDDMA dispergierte schwarze Partikel v.l.n.r.: Magnetit Nanopartikel, Magnetit Mikropartikel, Kohlenstoffnanopartikel, Nigrosin (alkohollöslich) ..... 132
- Abbildung 76: UV-Vis Transmissionsspektren der Black Inks mit den Partikeln: Rot: Magnetit Nanopartikel. Blau: Magnetit Mikropartikel. Schwarz: Kohlenstoffnanopartikel. .... 132
- Abbildung 77: Größenverteilung der Kohlenstoffpartikel in OC23 vor (Schwarze Linie) und nach einer 3-Walzen-Behandlung mit Ultraschall (Blau gestrichelt) und ohne (Rot gepunktet)..... 133
- Abbildung 78: Transmissionsspektren ausgehärteter Schichten der Black-Inks auf Borosilikatglas nach ein- bis dreimaligem Druckvorgang. Als Referenzspektrum dient ein unbedrucktes Borosilikatglas..... 134

---

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 79: 3D-Inkjet-gedruckte Gitter mit einer Kantenlänge von 5 mm. (Falk Kemper, Fraunhofer IOF).....  | 135 |
| Abbildung 80: Abhängigkeit des Brechungsindex vom Massenanteil an $\text{ZrO}_2$ in OC15 Harz im flüssigen Zustand. Brechungsindex $\text{ZrO}_2=2,1$ . <sup>[110]</sup> ..... | 136 |

## 6 Einleitung

Die additive Fertigung (im Englischen: *Additive Manufacturing*, AM) bzw. im Speziellen der 3D-Druck wurde zum ersten Mal 1986 von Charles W. Hull als „*Apparatus for Production of Three Dimensional Objects of Stereolithography*“<sup>[1]</sup> patentiert und ist seitdem immer mehr in den Fokus der Wissenschaft und der Allgemeinheit gerückt.<sup>[2,3,4]</sup> Es wurden stetig neue Technologien dafür entwickelt und etabliert. Darunter DLP (*digital light processing*; im Deutschen: Digitale Lichtprozessierung), MJ (*material jetting*; im Deutschen: Materialstrahltechnik), FDM (*fused deposition modeling*; im Deutschen: Schmelzschichtung) oder z. B. SLS (Selektives Lasersintern).<sup>[5]</sup> Der Aufschwung der Technologie der additiven Fertigung liegt in den klaren Vorteilen gegenüber der subtraktiven Herstellung: Wo in der klassischen Variante das Werkstück durch das Entfernen überschüssigen Materials gefertigt wird, baut die additive Fertigung den Formkörper meist schichtweise auf.<sup>[6]</sup> Folglich entsteht hier wenig bis kein Abfallprodukt. Dadurch ist der 3D-Druck sparsamer und erfüllt den Aspekt der Umweltfreundlichkeit bzw. Nachhaltigkeit leichter als konventionelle Techniken.<sup>[2]</sup> Auch die Forschung an bioabbaubaren Materialien für die additive Fertigung führt zu einer besseren Ökobilanz.<sup>[7]</sup> Weiterhin kann der Füllgrad der Bauteile enorm gesenkt werden, da das innere Volumen gar nicht oder nur durch eine Stützstruktur ausgefüllt werden kann. Folglich können Leichtbauteile produziert werden, die in der klassischen Fertigung überhaupt nicht möglich sind.<sup>[8]</sup> Ein weiterer Vorteil der additiven Fertigung ist, dass der Produktionsweg zum Bauteil sehr kurz ist, da nur ein 3D-Modell erstellt werden muss und dieses nach einer Softwareprozessierung in den Druck gehen kann. Dadurch folgt eine schnelle und vor allem günstige Anpassungsmöglichkeit von Prototypen, weshalb der 3D-Druck auch in solchen Fällen auch für höhere Stückzahlen *rapid prototyping* genannt wird.<sup>[9]</sup> Weiterhin besteht durch den schichthaften Aufbau der Bauteile während der Fertigung die Möglichkeit weitere Schritte in den Prozess einzuflechten. Beispielsweise können Leiterbahnen in die Bauteile direkt eingebracht und dann der Druck fortgesetzt werden. Dadurch ist es möglich Funktionalitäten direkt einzuarbeiten und somit komplexe Bauteile additiv zu fertigen.

Durch die weitere technische Entwicklung ist der 3D-Druck auch so günstig geworden, dass er Einzug in vielen Labors, Werkstätten oder Haushalten gefunden hat. Folglich findet er Einsatz im Ingenieurwesen beim Prototypenbau, in der Wissenschaft für spezielle Anwendungen wie in der Medizin für Prothesen<sup>[10]</sup> oder in der Raumfahrt,<sup>[11]</sup> um leichte Bauteile zu produzieren, in der Kunst<sup>[12]</sup> oder im Modellbau<sup>[13]</sup> und sogar beim Bau von Häusern<sup>[14,15]</sup>. Demzufolge steigt ebenfalls der Bedarf an neuen Materialien, die

für den 3D-Druck verwendet werden können. Metalle oder Polymere finden bereits weiträumig ihren Einsatz. Polymilchsäure (*polylactid acid*; PLA) oder Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) sind hier Standardmaterialien beim simplen FDM-Druck<sup>[15]</sup> aber auch exotischere Materialien wie Zellen<sup>[16]</sup> oder Nahrungsmittel<sup>[17]</sup> werden 3D gedruckt. Der 3D-Druck von Optiken ist aber noch kaum durchgeführt.

Für Materialien für optische Anwendungen sind die Anforderungen sehr hoch. Die Substanzen müssen vor allem transparent sein, aber auch härter. Weiterhin müssen sie stabil gegen Vergilbung und äußere Einflüsse und sollten im Idealfall auch biokompatibel oder mindestens ungiftig sein. Jedoch wurden hierfür bisher nur wenige Materialien entwickelt. Optisch klare Epoxidharze sind aufgrund ihrer niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit wenig, bzw. gar nicht für den 3D-Druck geeignet und übliche konventionelle Acrylharze, wie beispielsweise von Formlabs oder Anycubic,<sup>[18]</sup> sind oft nicht komplett farblos.

## 7 Aufgabenstellung

Als Ziel für diese Arbeit wurde daher die Entwicklung neuer Materialien für die additive Fertigung optischer Bauteile, wie Linsen und ähnliche Freiformen, gesetzt. Schrittweise sollte dabei ein DLP-3D-druckbares ORMOCER<sup>®</sup>-Harz (ein anorganisch-organisches Hybridmaterial) entwickelt und charakterisiert werden, das die strengen Bedingungen der Anwendung im optischen Bereich, wie z. B. die oben erwähnte hohe Transparenz oder Vergilbungsstabilität, einhält. ORMOCER<sup>®</sup>e sind vielversprechende Materialien aufgrund ihrer Stabilität durch den anorganischen Anteil und durch ihre gute Anpassbarkeit mittels Variation der organischen Substituenten.<sup>[19,20]</sup> Darauf aufbauend sollte untersucht werden, wie ORMOCER<sup>®</sup>e bei der Synthese in ihren Eigenschaften so beeinflusst werden können, dass sie auch Inkjet-fähig werden. Dafür galt es ein Verständnis zu entwickeln, was die innere Reibung der Materialien beeinflusst und wie diese charakterisiert werden können, da im Inkjet-Druck nur Substanzen mit Viskositäten von unter 50 mPas bei Raumtemperatur einsetzbar sind. Der Fokus soll hierbei auf zweifach anorganisch vernetzten Alkoxysilanen als Monomere liegen, da diese im Zusammenhang der additiven Fertigung in der Literatur nicht untersucht sind und keine großen dreidimensionalen anorganische Netzwerke ausbilden können, wodurch ihre Viskositäten automatisch geringer sind als weitläufig vernetzte Strukturen. Ergänzend sollten die intrinsischen Eigenschaften der druckbaren Harze direkt beeinflusst werden,<sup>[21]</sup> indem Komposite mit Partikeln mit speziellen Eigenschaften wie Fluoreszenz, breiter Lichtabsorption oder hohem Brechungsindex, hergestellt werden. Innerhalb eines Projekts in Kooperation mit der Hochschule Aalen mit Unterstützung der Baden-Württemberg-Stiftung sollen hier druckbare Materialien für ein Bauteil eines Sensors entwickelt werden. Diese sollen fluoreszierende Quantenpunkte enthalten, die nach UV-Licht Anregung in vier verschiedenen Farben emittieren. Diese Materialkomposite und deren Eigenschaften müssen ebenfalls angepasst und charakterisiert werden.

Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen zum besseren Verständnis der Arbeit erläutert. Daraufhin folgt der Experimentaltteil, um eine Übersicht der Synthesen und Analysemethoden darzustellen. Bei den Ergebnissen und der Diskussion wird als Erstes auf die Herstellung der Harze für den DLP-3D-Druck eingegangen. Im Anschluss wird untersucht, wie die Viskosität dieser Harze beeinflusst werden kann und zuletzt wie die Harze durch Partikel zusätzlich funktionalisiert werden können.

## 8 Grundlagen

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen, auf denen diese Arbeit basiert erläutert. Zunächst werden physikalische Gesetze und Theorien, wie Viskosität, Brechungsindex, Diffusion, das Rouse-Modell und die darauf aufbauende Charakterisierung der dynamisch-mechanischen Analyse erläutert. Im Anschluss wird die additive Fertigung erklärt und näher auf den Inkjet-Druck eingegangen. Zuletzt werden die eingesetzte Materialklasse der ORMOCER<sup>®</sup>e, deren Synthese und Eigenschaften, näher beschrieben.

### 8.1 Viskosität

Grundlegend für diese Arbeit ist das Verständnis der Viskosität, da sie die Verarbeitbarkeit in den jeweiligen Prozessen vorgibt.<sup>[22]</sup> Beispielsweise darf im 3D-Druck mittels DLP-Verfahren (digital light processing) die Viskosität nicht zu hoch sein, da sonst das Material im Harzbad des 3D-Druckers nicht nachfließen und somit nicht die gewollte Struktur gedruckt werden kann.

Viskosität beschreibt den inneren Widerstand einer Flüssigkeit gegen eine angelegte Schubspannung. Dabei wird zwischen der dynamischen Viskosität  $\eta$  und kinematischen Viskosität  $\nu$  unterschieden. Werden zwei mit Flüssigkeit getrennten Platten zueinander verschoben, wie in Abbildung 1 gezeigt, entsteht im Flüssigen ein Geschwindigkeitsgradient von der oberen zur unteren Platte, der proportional zur Fläche ist. Als Proportionalitätsfaktor wird die dynamische Viskosität eingeführt.<sup>[23,24]</sup>

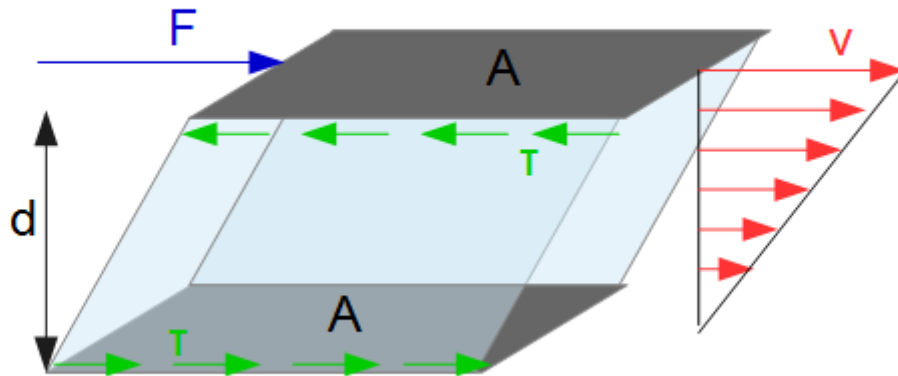


Abbildung 1: Darstellung des Versuchsaufbaus zur Definition der Viskosität nach Newton.<sup>[25]</sup> Zwei mit Flüssigkeit getrennte Platten mit Abstand  $d$  und Fläche  $A$  werden gegeneinander verschoben, sodass ein Geschwindigkeitsgradient im flüssigen Material entsteht.

Hier liegt das Newtonsche Reibungsgesetz zugrunde, das die Reibung innerhalb einer laminaren Strömung beschreibt:

$$F = \eta A \frac{\Delta v}{\Delta d} \quad (1)$$

Mit  $F$  als Schubkraft,  $A$  als Querschnittsfläche,  $\Delta v$  als Geschwindigkeitsunterschied,  $\Delta d$  als Plattenabstand und  $\eta$  als dynamische Viskosität.

Die oben erwähnte kinematische Viskosität  $\nu$  ist der Quotient aus der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der Dichte  $\rho$ :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2)$$

Die Viskosität ist stark von der Temperatur  $T$  abhängig, da die Bewegungsenergie der Moleküle mit steigender Temperatur zunimmt. Dadurch können die inneren Reibungskräfte leichter überwunden werden. Weiterhin treffen sich die Teilchen durch die erhöhte kinetische Energie weniger oft und sind in größerer Entfernung zueinander, wodurch die intermolekularen Kräfte kleiner und die Beweglichkeit der Teilchen höher werden.<sup>[23]</sup> Für die meisten inkompressiblen Flüssigkeiten gilt daher die Arrhenius-Andrade-Beziehung<sup>[26]</sup>:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\left(\frac{E_A}{RT}\right)} \quad (3)$$

Mit  $\eta$  als dynamische Viskosität,  $\eta_0$  als Materialkonstante,  $E_A$  als Aktivierungsenergie, bzw. Platzwechselenergie,  $R$  der allgemeinen Gaskonstante und  $T$  als Temperatur.

Für Flüssigkeiten nahe ihres Glaspunktes  $T_g$ , bzw. bei amorphen Polymeren, ist die Williams-Landel-Ferry-Gleichung (WLF-Gleichung) zutreffender:

$$\eta(T) = \eta_0 e^{\left(\frac{C_1(T-T_r)}{C_2+T-T_r}\right)} \quad (4)$$

Mit  $T$  als Temperatur,  $T_r$  als Referenztemperatur (beispielsweise der Glasübergangstemperatur) und  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\eta_0$  als empirische Faktoren. Diese Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Relaxationsmechanismen der Konformationsänderungen, wie Verformungen oder Faltungen, der Molekülketten.<sup>[27]</sup>

Zur Einordnung verschiedener Viskositäten von unterschiedlichen Materialien sind in der folgenden Tabelle 1 einige Beispiele aufgelistet:

Tabelle 1: Viskositätsbeispiele bei 300 K.<sup>[28]</sup>

| Flüssigkeit    | Dynamische Viskosität [mPas] bei 300 K |
|----------------|--|
| Aceton         | 0,32                                   |
| Wasser         | 0,89                                   |
| Phenol         | 8,0                                    |
| Leinöl         | 33                                     |
| 1,2-Propandiol | 42                                     |
| Glycerin       | 950                                    |

In direktem Zusammenhang zur Viskosität steht die Diffusion, da diese ebenfalls die Bewegung von Teilchen in einem Medium beschreibt.

## 8.2 Diffusion

Die Diffusion beschreibt einen Konzentrationsausgleich in einer Mischung ohne äußere einwirkende Kräfte in einem Medium. Zugrunde liegt die Brownsche Molekularbewegung. Triebkraft ist hierbei die Entropie, die durch die größtmögliche Verteilung und Durchmischung der Teilchen maximiert und somit die Gesamtenergie des Systems erniedrigt wird.<sup>[29]</sup>



Die Diffusion der Teilchen hängt direkt mit der (dynamischen) Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeit zusammen. Dies lässt sich in der Stokes-Einstein-Gleichung sehen, die über die kinetische Gastheorie und die Einstein-Smoluchowski-Beziehung<sup>[30]</sup> entwickelt wurde:

$$D = \eta \cdot k_b \cdot T \quad (5)$$

Mit  $k_b$  als Boltzmannkonstante,  $T$  als absolute Temperatur,  $\eta$  als dynamische Viskosität und  $D$  als Diffusionskonstante. Die Formel gilt streng genommen nur für kugelförmige Teilchen.

Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten verhalten sich nach der Stokes-Einstein Gleichung:<sup>[31]</sup>

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0} \quad (6)$$

Mit  $R_0$  als hydrodynamischer Radius.

Erweitert man das Konzept der Diffusion bzw. Viskosität auf Polymerketten wird die Theorie sehr komplex. Eine Vereinfachung bringt ein Modell, das von Rouse<sup>[32]</sup> entwickelt wurde.

### 8.3 Rouse-Modell

Die Bewegung von Polymerketten gestaltet sich deutlich komplexer als die von einfachen Kugeln wie in der Einstein-Smoluchowski-Beziehung. Deshalb beschreibt das Rouse-Modell in vereinfachter Form die Dynamik dieser Ketten.<sup>[32]</sup> Hierfür werden Teile einer Polymerkette zu einem Massepunkt (*bead*) zusammengefasst und mit einer physikalischen Feder mit der Federkonstante  $k$  verbunden, wie in Abbildung 2 dargestellt.<sup>[23,32,33,34]</sup>

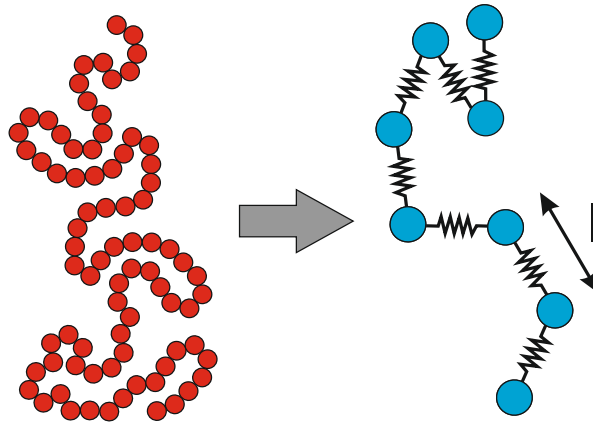


Abbildung 2: Polymerketten aus Monomeren (rote Kreise) werden im Rouse Modell zu *beads* (blaue Kreise) zusammengefasst und mit mechanischen Federn mit der Länge  $l$  verbunden.

An den *beads* greift jeweils eine zufällige Kraft  $f_n$  an, die die brownsche Molekularbewegung darstellt. Im Modell können sich die Massenpunkte und Federn uneingeschränkt überlappen. Aus diesen Annahmen ergibt sich eine stochastische Differentialgleichung:

$$\frac{d\vec{R}_n}{dt} = \frac{k}{\zeta} (\vec{R}_{n-1} - \vec{R}_n + \vec{R}_{n+1} - \vec{R}_n) + \vec{f}_n(t) \quad (7)$$

$\zeta$  ist der Monomerreibungskoeffizient als Proportionalitätskonstante,  $t$  die Zeit. Der Zusammenhang  $k(\vec{R}_{n+1} - \vec{R}_n)$  beschreibt die Rückstellkraft der Federn zum vorherigen und nachfolgenden Massenpunkt.

Aus der Gleichung können unter Anderem der Diffusionskoeffizient  $D_G$  und die Relaxationszeit  $\tau_R$  als wichtige Eigenschaften des Polymers entwickelt werden:

$$D_G = \frac{k_b T}{N \zeta} \quad (8)$$

Mit der Boltzmannkonstante  $k_b$ , der Temperatur  $T$ , der Anzahl der Segmente, bzw. Monomere  $N$  und dem Monomerreibungskoeffizienten  $\zeta$ .

$$\tau_R = \frac{\zeta N \langle R^2 \rangle}{3 \pi^2 k_b T} \quad (9)$$

Mit  $\langle R^2 \rangle$  als hydrodynamischer Radius.

Ein abgeleiteter Zusammenhang zur Viskosität ergibt sich durch<sup>[35]</sup>

$$\eta = \frac{\zeta l^2 \rho N}{36} \quad (10)$$

Mit der Länge der Feder  $l$ .

Hieraus wird ersichtlich, dass bei gleicher Länge verschiedener Moleküle der Reibungskoeffizient einen entscheidenden Einfluss auf die Viskosität hat. Die Länge der Polymerketten spielt nach Gleichung 9 eine große Rolle bei der Viskosität. Je länger die Kette, desto mehr intermolekulare Wechselwirkungen sind möglich. Dieser Effekt ist vergleichbar mit dem Siedepunktanstieg der Alkanreihe. In Formel 10 würde die Länge eines Moleküls der Anzahl  $N$  der verschiedenen *beads* entsprechen. Hier besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen Viskosität  $\eta$  und Anzahl  $N$ .

Um mechanische Eigenschaften und Relaxationszeiten des Rouse-Modells zu charakterisieren kann die dynamisch-mechanische Analyse herangezogen werden.

## 8.4 Dynamisch-mechanische Analyse

Bei der dynamisch-mechanischen Analyse<sup>[36–39]</sup> (DMA) wird einem Werkstoff eine sinusförmig oszillierende Scherkraft, bzw. ein Druck, zugefügt und die Antwort des Materials gemessen, wie in Abbildung 3 und Gleichung 11 dargestellt.<sup>[39]</sup>

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (11)$$

Mit  $\sigma$  als Scherkraft,  $\sigma_0$  als maximale Scherkraft,  $t$  als Zeit und  $\omega$  als Frequenz.

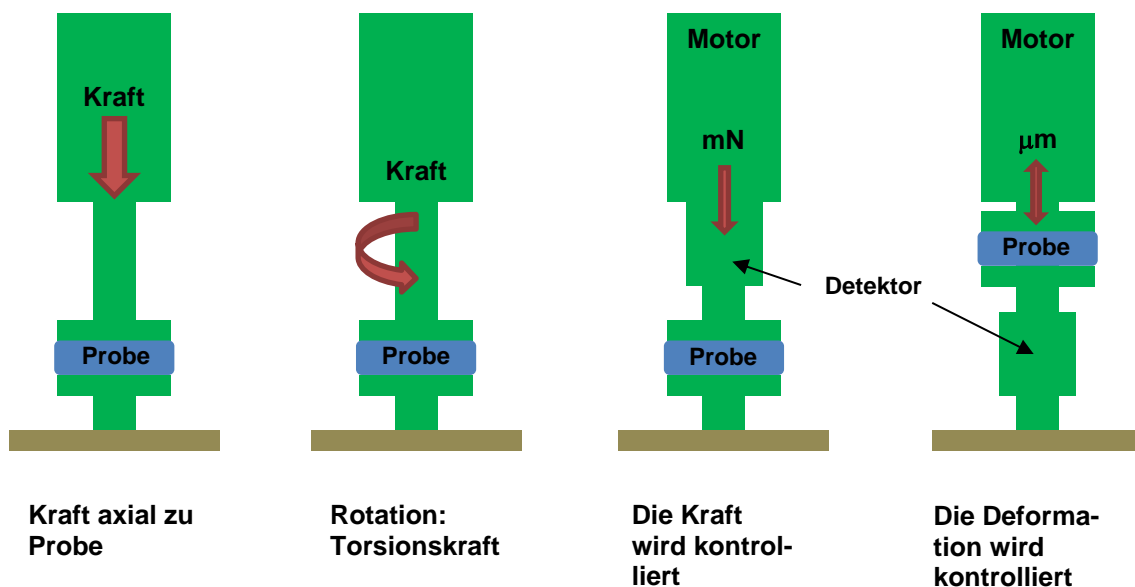


Abbildung 3: Schemata einer DMA-Messung. V.l.n.r.: Axiale Krafteinwirkung auf die Probe; Einwirkung einer Torsionskraft auf die Probe; Die ausgeübte Kraft wird kontrolliert; Die ausgeübte Deformation wird kontrolliert. Nach „*Encyclopedia of polymer science and technology*“<sup>[38]</sup>

Zwei Extremfälle der Materialantwort können sich infolgedessen zeigen: Ein elastisches Verhalten korreliert zeitlich direkt und ohne Verzögerung mit dem Einwirken der Kraft und kann als

$$\epsilon(t) = E\sigma_0 \sin(\omega t) \quad (12)$$

geschrieben werden, mit  $\epsilon(t)$  als Spannung zur Zeit  $t$  und  $E$  als Modul.

Hingegen antwortet ein viskoses Verhalten bei maximaler Verzögerung, also einer Phasenverschiebung von  $\pi/2$ . Dies kann mit Formel 13 beschrieben werden:

$$\epsilon(t) = \eta\omega\sigma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (13)$$

Mit  $\eta$  als Viskosität.

Führt man beide Formeln mit einer variablen Phasenverschiebung mit dem Winkel  $\delta$  und mit Hilfe von trigonometrischen Umformungen zusammen, erhält man Formel 14:<sup>[38]</sup>

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 [\sin(\omega t) \cos\delta + \cos(\omega t) \sin\delta] \quad (14)$$

Die entsprechenden Anteile analog der Kurven a) und b) aus Abbildung 4 ergeben sich als:

Elastischer Modul:  $E'$  bzw.  $G' = \epsilon_0 \sin(\delta)$

Viskoser Modul:  $E''$  bzw.  $G'' = \epsilon_0 \cos(\delta)$

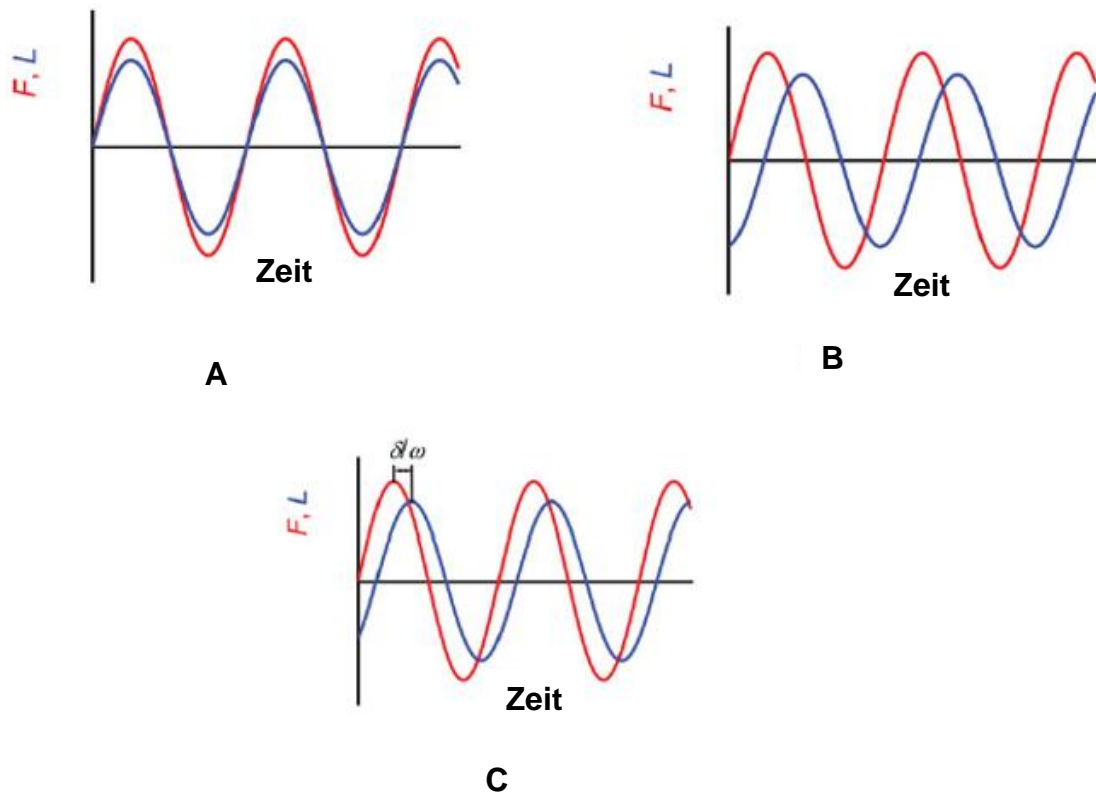


Abbildung 4: Oszillatorische Anregung eines Materials mit der Kraft  $F$  (rot) und der Antwort  $L$  (blau). (A) elastisches Verhalten, (B) viskoses Verhalten, (C) viskoelastisches Verhalten.<sup>[38]</sup>

Ein typisches Diagramm einer DMA-Messung eines viskoelastischen Materials ist in Abbildung 5 dargestellt. Zunächst befindet sich die Probe im viskosen Bereich, da der Viskositätsmodul  $G''$  größer ist als der Elastizitätsmodul. Wird  $G' < G''$ , überwiegen die elastischen Eigenschaften des Materials bis hin in den glasartigen Bereich.

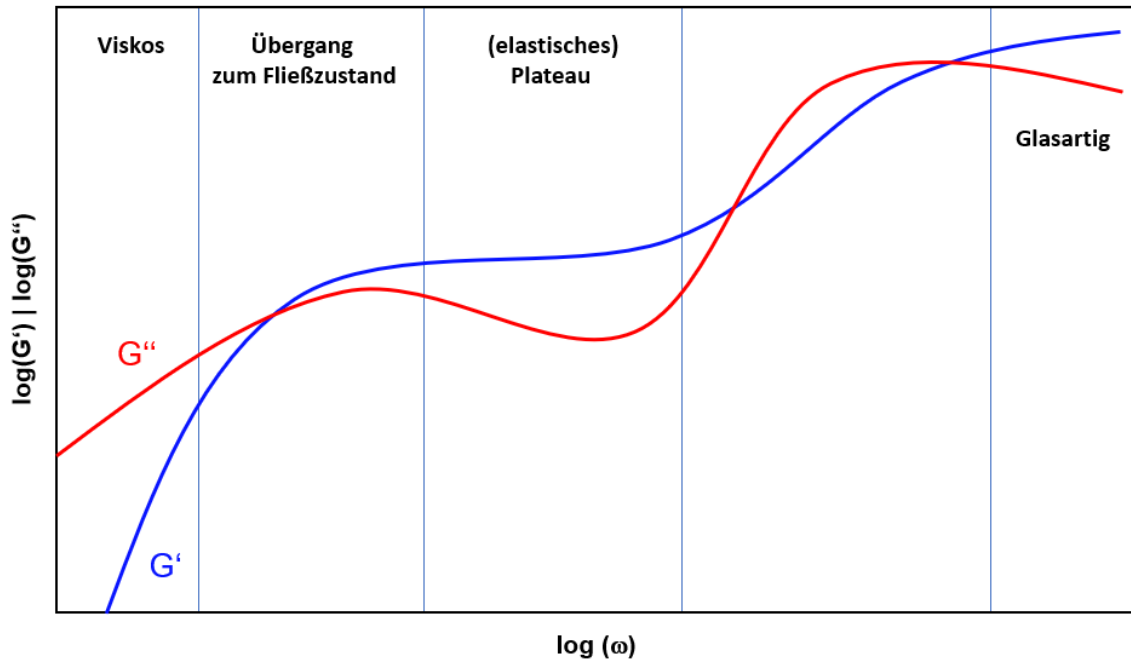


Abbildung 5: Beispielhafte Darstellung eines DMA-Diagramms. Ausgehend von niedrigen Frequenzen  $\omega$  ist das Material viskos, geht in einen Fließzustand über, um ein Plateau zu erreichen, das elastisch reagiert. Letztendlich geht es in einen glasartigen Zustand über. Mit  $G'$  als Elastizitätsmodul sowie  $G''$  als Viskositätsmodul. Nach P. Sunthar.<sup>[40]</sup>

Weiterhin kann eine Relaxationszeit mit

$$t = \frac{1}{2\pi f} \quad (15)$$

bei  $45^\circ$  Phasenverschiebung ermittelt werden.<sup>[36]</sup> Mit  $f$  als Frequenz.

Neben den Eigenschaften, die für die Verarbeitung der Materialien wichtig sind, gibt es noch entscheidende Charakteristika für die Eignung für optische Anwendungen. Der Brechungsindex ist hierbei eine wichtige Eigenschaft.

## 8.5 Brechungsindex

Der Brechungsindex bestimmt darüber, wie stark einfallendes Licht an Material-Grenzflächen gebrochen wird und somit wie dünn das Material, in beispielsweise Linsen, eingesetzt werden kann, wodurch im endgültigen Bauteil bzw. der Fertigung, Kosten und Zeit gespart werden können.<sup>[41]</sup>

Die einfache Definition des Brechungsindex  $n(\lambda)$  ist das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$  zur Lichtgeschwindigkeit in einem Medium  $c_M$ :

$$n(\lambda) = \frac{c_0}{c_M} \quad (16)$$

Dabei ist der Brechungsindex stark von der Wellenlänge abhängig.

Eine tiefere Definition über komplexen Brechungsindex, Permittivität und Permeabilität sind für diese Arbeit nicht relevant und können aus der Fachliteratur entnommen werden.<sup>[41]</sup>

## 8.6 Additive Fertigung

In der allgemeinen Wahrnehmung ist die subtraktive Fertigung bekannter als die additive. Verfahren wie Fräsen oder die Bildhauerei sind gut vorstellbar. Hier wird das Bauteil erstellt, indem überschüssiges Material entfernt wird. Somit ist ein Volumenkörper prinzipiell immer zu 100% gefüllt. Anders ist das bei der additiven Fertigung, bei der eine Form Schicht für Schicht aufgebaut wird und somit prinzipiell wenig oder kein Abfallmaterial entsteht. Außerdem kann so das innere Volumen des Bauteils frei gestaltet werden. Beispielsweise können Waben oder Gitterstrukturen gedruckt werden, wodurch enorme Gewichtseinsparnisse zu erreichen sind (Abbildung 6).<sup>[5,42,43]</sup>

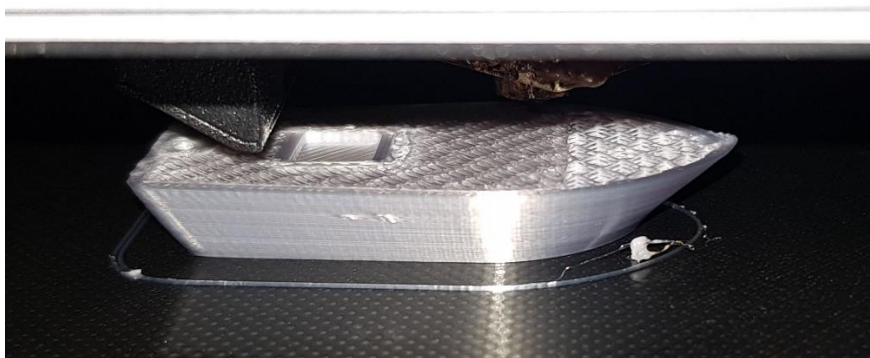


Abbildung 6: FDM-Druckvorgang mit 15 Vol.% Infill-Waben-Struktur; Material: PLA, 0,2 mm Schichtdicke.

Prinzipiell werden hierfür die Formteile als *computer-aided design* (CAD) entworfen, durch ein *Slicer*-Programm in Ebenen virtuell zerschnitten und mit weiteren Informationen, wie z. B. Druckgeschwindigkeit, Druckrichtung oder Belichtungszeiten, versehen. Diese einzelnen Schichten werden dann mit dem entsprechenden 3D-Drucker einzeln übereinander gedruckt. Der Prozess ist in Abbildung 7 veranschaulicht.

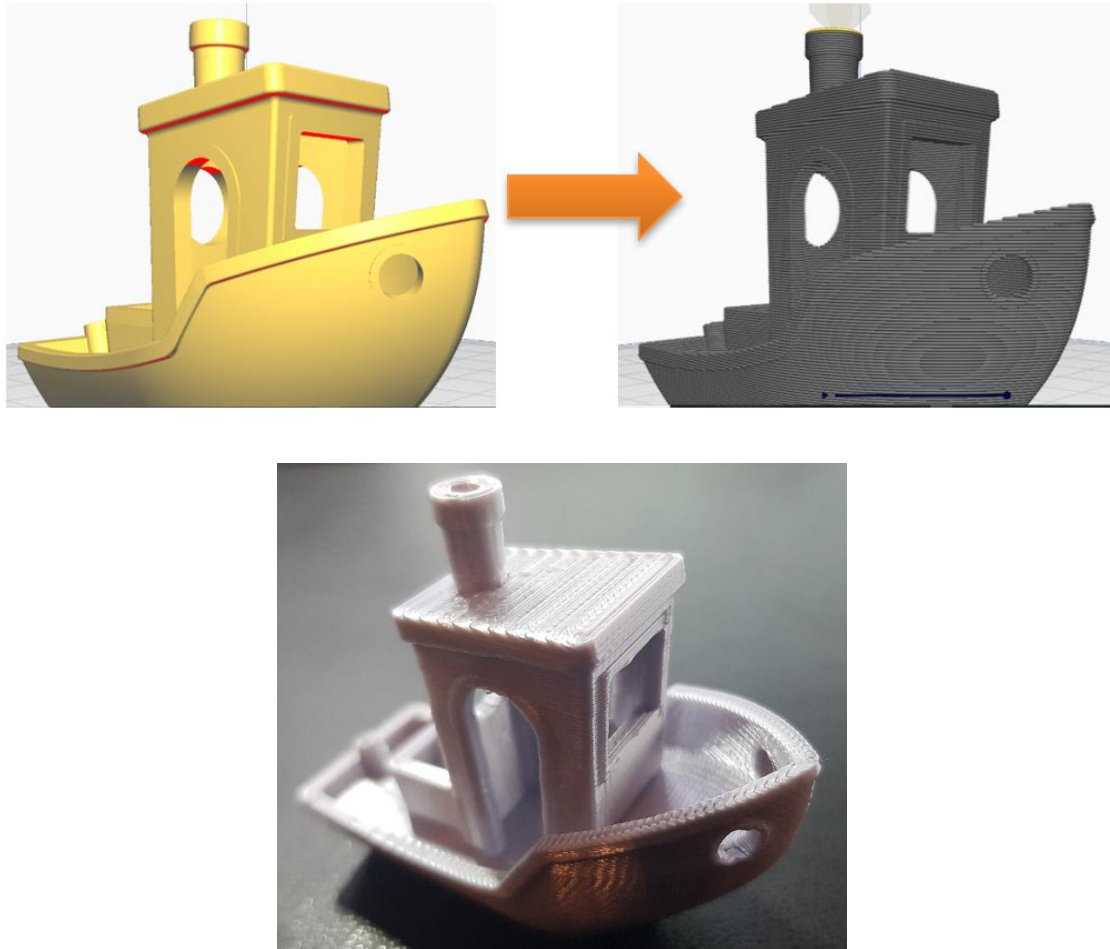


Abbildung 7: Oben: 3D-Modell (CAD, computer-aided design) wird in einzelne Ebenen für den Druck zerlegt: Slicing. Unten: Der fertige FDM-Druck mit 0,2 mm Lagenabstand mit PLA als Material.

Welches 3D-Druck-Verfahren gewählt wird, hat große Einflüsse auf die zu verwendenden Materialien und die Eigenschaften des produzierten Formkörpers. Im Folgenden werden daher einige verschiedene additive Verfahren im 3D-Druck vorgestellt. Spezielle Verfahren und Prozesse für Materialien wie beispielsweise Metalle, werden jedoch nicht weiter beschrieben.

#### 8.6.1 Fused Deposition Modeling (FDM)

Die einfachste, günstigste und am weitesten verbreitete Variante des 3D-Drucks ist das Fused Deposition Modeling.<sup>[43,44]</sup> In diesem Verfahren wird ein Thermoplast-Filament bis zum Schmelzen erhitzt und durch eine Düse gespritzt. Das wieder erkaltende und sich verfestigende Material wird dann in den Ebenen abgelegt und so der Formkörper aufgebaut.



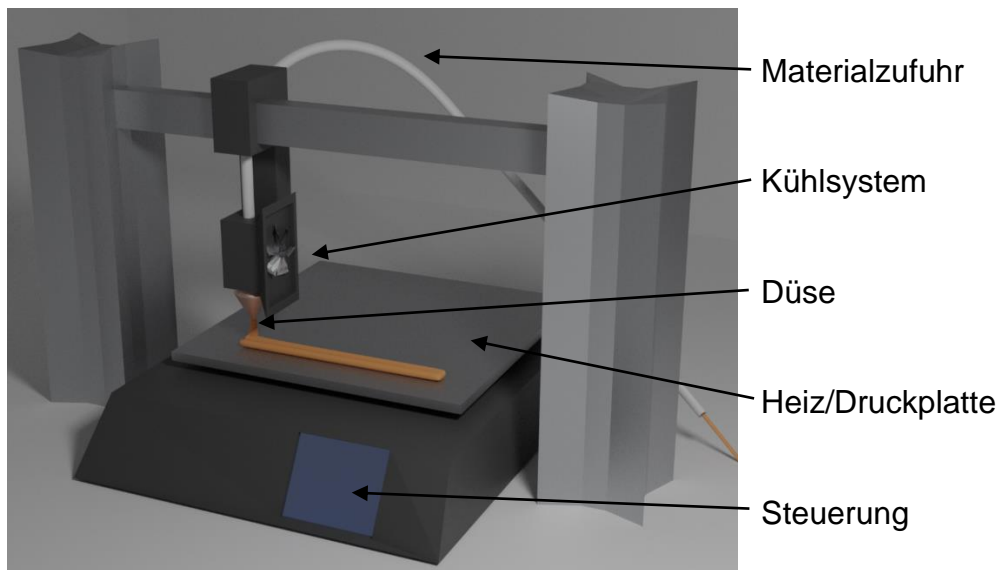


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines FDM-Druckers.

Die verwendbaren Materialien beschränken sich hierbei auf Thermoplaste (mit Additiven), die entsprechend aufgeschmolzen und wieder verfestigt werden können. Typischerweise wird PLA (im Englischen: Polylactic acid; Polymilchsäure) oder ABS (im Englischen: Acrylonitrile butadiene styrene; Acrylnitril-Butadien-Styrol) verwendet. Diese sind farblos und starr. Es werden aber auch flexible Materialien wie TPU (Thermoplastisches Polyurethan) verwendet. Allerdings sind diese Werkstoffe prinzipiell nicht transparent, was die Methode des FDM als ungeeignet für die Herstellung von optischen Formkörpern macht. Zusätzlich ist die erreichbare Auflösung für optische Anwendungen im Normalfall zu gering. Von üblichen Druckern wird eine Z-Auflösung von 50-100  $\mu\text{m}$  erreicht. Eine höhere Genauigkeit erreichen die unten aufgeführten Methoden.

### 8.6.2 Additive Fertigungstechniken durch Lichtprozessierung

Bei diesen Methoden wird allgemein ein sogenanntes Harz (im Englischen: Resin) mit einer UV-Lichtquelle bestrahlt und somit ausgehärtet. Die Harze bestehen meist aus Mischungen von Acrylat- und Methacrylat-Monomeren, bzw. Oligomeren. Hinzu kommen Photoinitiatoren, die die photochemische Aushärtung ermöglichen und beschleunigen. Weitere Additive können beispielsweise für eine Farbgebung oder bessere Auflösung sorgen. Die optischen Methoden des 3D-Drucks erreichen meist Z-Auflösungen von 10-300  $\mu\text{m}$ .

### 8.6.2.1 Stereolithographie (SLA; stereolithography apparatus)

Bei der SLA<sup>[4,45]</sup> handelt es sich um das älteste patentierte 3D-Druck-Verfahren.<sup>[1]</sup> Hier wird mit Hilfe eines UV-Lasers ein lichthärtendes Polymer (Harz) in einem Bad schichtweise ausgehärtet. Dabei wird der Laserstrahl in Linien über eine Ebene geführt und somit die Struktur geschrieben.

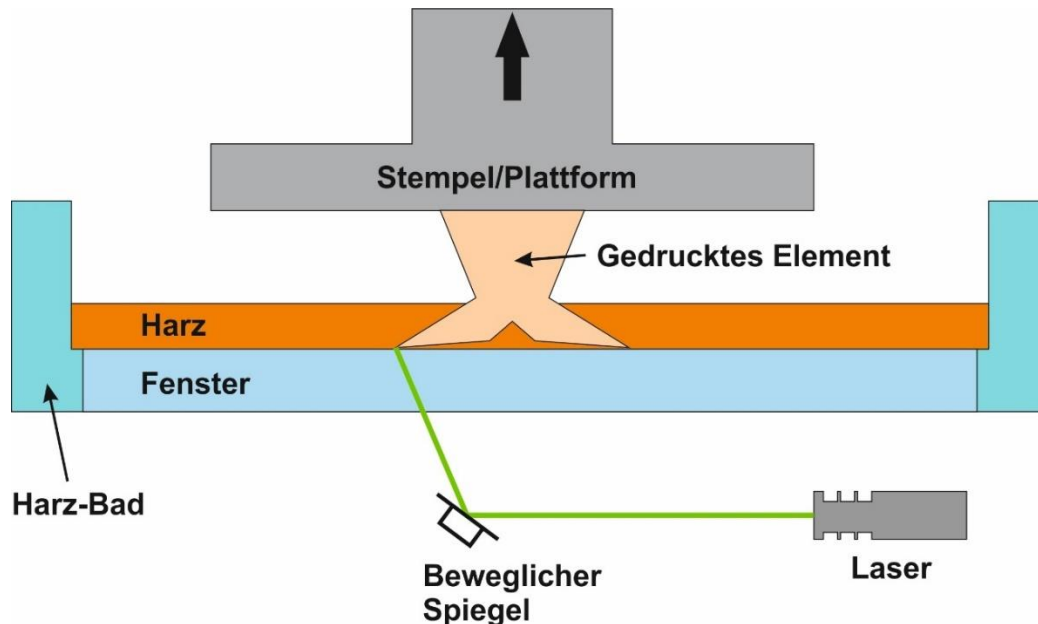


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines SLA-Druckvorgangs. Ein Laserstrahl wird über einen Spiegel in ein Harzbad gelenkt. Im Fokus wird das Harz schichtweise ausgehärtet und die Plattform nach jeder fertigen Schicht nach oben gefahren.

Die Auflösung der SLA-Drucker liegt in X-Y-Richtung meist bei ca.  $25\ \mu\text{m}$ <sup>[45,46]</sup>

### 8.6.2.2 Digital Light Processing (DLP)

Im Unterschied zum SLA nutzt der DLP-Druck<sup>[4,45,47]</sup> keinen Laser als Lichtquelle, sondern eine digitale Leinwand, vergleichbar einem Beamer. Durch ein DMD (digital micro-mirror device), bei dem alle Spiegel einzeln schaltbar sind, ist eine einstellbare Flächenbelichtung möglich, was in Abbildung 10 dargestellt ist. Somit ist die Methode deutlich zeitsparender als SLA. Allerdings entsteht durch die Pixelansteuerung unter Umständen keine gleichmäßige Belichtung, wenn im Randbereich der einzelnen Bildpunkte die Intensität abflacht. Dadurch kann das Material im Mikrometermaßstab ungleichmäßig aushärten.

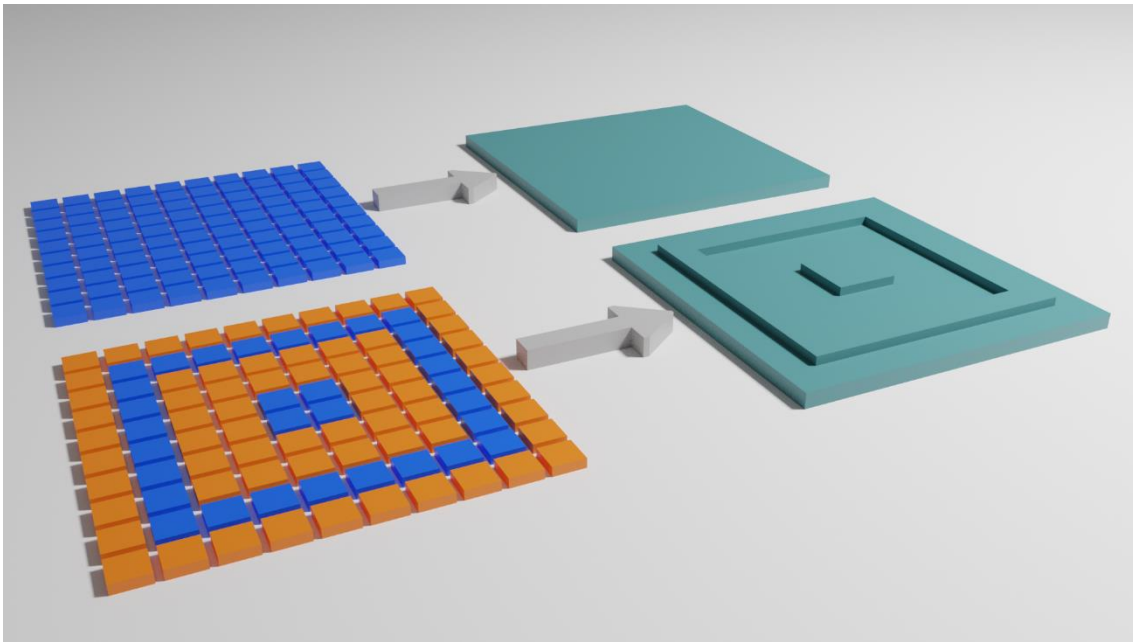


Abbildung 10: Vereinfachte schematische Darstellung eines Mikrolinsenarrays im DLP-Druckverfahren. Das hintere Array ist voll belichtet und härtet eine komplette Schicht aus. Die darauffolgende Schicht wird nur bei zwei quadratischen Formen belichtet, wodurch eine Struktur im Material entsteht.

Die X-Y-Auflösung der DLP-Drucker hängt demzufolge von der Größe der einzelnen Spiegel, also Pixel, ab. Ein Full-HD-Projektor erreicht je nach Abstand zum optischen Fenster Auflösungen von 35-300  $\mu\text{m}$ .<sup>[46]</sup> Aufgrund des diskreten Aufbaus der DMDs ist es außerdem notwendig Bauteilkonturen durch die Menge der verfügbaren Pixel zu approximieren, was u.U. zur Bildung von Treppeneffekten führt.

Eine vergleichbare Variante der DLP-Drucker sind LCD-Drucker, die einen LCD-Bildschirm als Belichtungsvorrichtung verwenden.

## 8.7 Inkjet

Inkjet<sup>[48,49]</sup> Drucker sind die am weitesten verbreiteten Drucker, da sie durch ihre niedrigen Kosten und hohe Druckqualität in vielen Haushalten vorzufinden sind. Der Druck wird über einen X-Y-Z-beweglichen Druckkopf realisiert. Dieser ist mit mehreren Düsen, üblicherweise zwischen zehn bis mehrere hundert Stück, versehen. Hierbei werden niedrigviskose Tinten durch die Düsen mit Hilfe von (Piezo)aktoren gedrückt, wie im Folgenden beschrieben. Die Aktoren verursachen Bewegungen in der Flüssigkeit. Hier werden über eine sogenannte *waveform* die Aktoren so angesteuert, dass sich Wellenbewegungen in der Flüssigkeit so addieren, dass ein Tropfen abgeschossen werden kann,

wie in Abbildung 11 dargestellt. Durch die *waveform* und angelegte Spannung kann die Tropfenbildung gesteuert und an verschiedenste Tinten angepasst werden. Dadurch ist die Ansteuerung mittels Piezoaktoren eine flexible Methode und gut geeignet für experimentelle Tinten. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von thermischen Tinten, die partiell im Druckkopf stark erhitzt werden, wodurch eine Siedeblase entsteht, die Material nach außen drückt. In dieser Variante muss die Tinte jedoch geeignet sein. Sie muss beispielsweise hitzeresistent sein, was Nachteile in der Forschung mit sich bringt, da keine beliebigen Materialien eingesetzt werden können. Vorteil ist jedoch die im Vergleich zu den Piezo-Düsen kleine Bauweise der Druckköpfe. Beim Druckprozess selbst gibt es zwei Möglichkeiten: *Continuous inkjet printing* und *drop-on-demand inkjet printing*. Bei der ersten Variante werden die Tropfen durchgängig abgegeben. Wenn kein Material auf das Substrat kommen soll, werden die Tropfen durch ein elektrisches Feld abgezogen und fließen in ein Reservoir. Die zweite Möglichkeit erzeugt immer nur dann Tropfen, wenn wirklich Material abgegeben werden soll. Typische Tropfendurchmesser im Inkjet betragen zwischen 10-150  $\mu\text{m}$  bei Düsendurchmessern von ca. 10-20  $\mu\text{m}$ .<sup>[50]</sup>

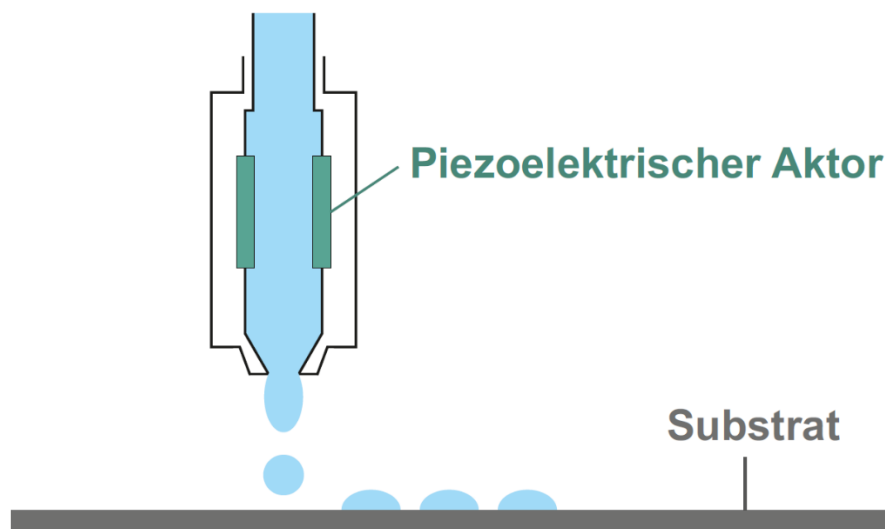


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Inkjet-Druckkopfs bei entsprechendem „Abfeuern“ der Tropfen. Adaptiert nach: A. Shama.<sup>[51]</sup>

Damit die Tinten die schmalen Düsen überhaupt passieren können, muss die Viskosität sehr gering sein. Meist werden hier Werte von 10-15 mPas angestrebt. Modernste Druckköpfe können jedoch auch höhere Viskositäten prozessieren. Beispielsweise gibt *Xaar* Werte von bis zu 100 cP (entspricht bei einer Dichte von 1  $\text{g}/\text{cm}^3$  100 mPas) an.<sup>[52]</sup>

Prinzipiell hängt eine Tropfenbildung auch von der Oberflächenspannung sowie Dichte ab, was von Ohnesorge untersucht wurde.<sup>[48,53]</sup> Dieser hat die nach ihm benannte Ohnesorge Zahl  $Z$ , vgl. Gleichung 17 definiert, die eine stabile Tropfenbildung im Intervall  $1 < Z < 10$  vorhersagt.

$$Z = \frac{\eta}{\sqrt{\rho\gamma a}} \quad (17)$$

Mit  $Z$  als Ohnesorgezahl,  $\eta$  als Viskosität,  $\rho$  als Dichte,  $\gamma$  als Oberflächenspannung und  $a$  als Düsendurchmesser.

Übliche Materialien für den DLP/SLA-3D-Druck bzw. Inkjet-3D-Druck sind Polymere wie Acrylate und Methacrylate bzw. Epoxide. In dieser Arbeit kommen jedoch ORMOCER<sup>®</sup>e, also organisch-anorganische Hybridpolymere mit den zuvor genannten funktionellen Gruppen, zum Einsatz. Diese haben einen kleinen Schrumpf,<sup>[54]</sup> sind transparent und gut modifizierbar, wodurch die nötigen Eigenschaften für optische Bauteile gut erfüllt werden können. Die Herstellung ist im Folgenden dargestellt.

## 8.8 Sol-Gel-Reaktion

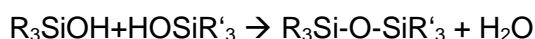
ORMOCER<sup>®</sup>e werden prinzipiell über das Sol-Gel-Verfahren<sup>[20,55,56,57]</sup> hergestellt. Hierbei werden diverse Alkoxysilane der Struktur  $R'_n\text{Si}(\text{OR}_{4-n})$  mit  $R =$  Alkylgruppen und  $R' =$  funktionelle Gruppen, wie (Meth)acrylate, Aromate, Vinyle, etc., zunächst hydrolysiert und anschließend kondensiert. Dabei entsteht ein anorganisches Rückgrat, bzw. Netzwerk aus Si-O-Einheiten, an dem funktionelle Gruppen kovalent gebunden sind.

Die allgemeinen Reaktionsgleichungen für Hydrolyse und Kondensation sind im Folgenden dargestellt:

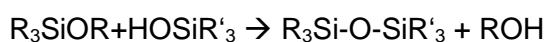
Hydrolyse:



Kondensation:



Bzw.:

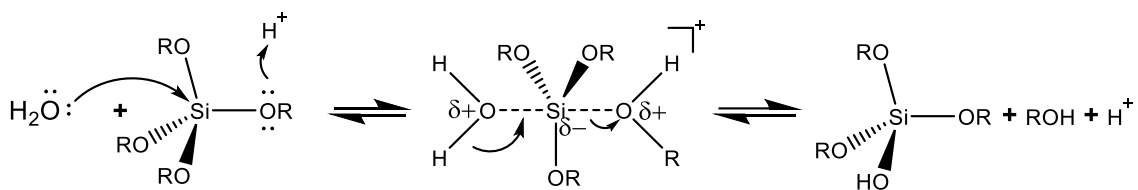


Mit  $R$  und  $R'$  als oben genannte Reste.

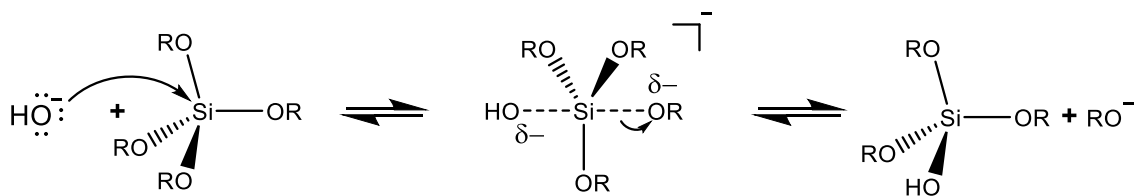
### 8.8.1 Hydrolyse

Die Hydrolyse der Alkoxysilane wird meist mit Hilfe eines sauren oder basischen Katalysators, wie z. B. Salzsäure, Natronlauge, Essigsäure, Kaliumhydroxid, Fluorwasserstoff oder Ammoniak, durchgeführt. Mechanistisch läuft eine  $S_N2$ -Reaktion ab.

Im Säuren wird zunächst ein Sauerstoffatom an einer Alkoxygruppe protoniert, wodurch das Si-Atom zum stärkeren Elektrophil wird. Greift nun ein Sauerstoffatom eines  $H_2O$ -Moleküls über einen Rückseitenangriff an, bildet sich der trigonal-bipyramidale Übergangszustand. Die Abspaltung der Alkoholgruppe und der Abgang eines Protons führt zum hydrolysierten Produkt. Der Mechanismus ist im Folgenden dargestellt:

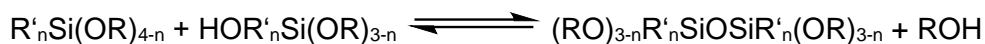


Die alkalische Hydrolyse erfolgt analog zur sauren, jedoch greift hier zunächst ein Hydroxidion am Silizium-Atom an, wodurch der trigonal-bipyramidale Übergangszustand entsteht. Durch Abspaltung der gegenüberliegenden Alkoxygruppe entsteht das Produkt, wie hier dargestellt

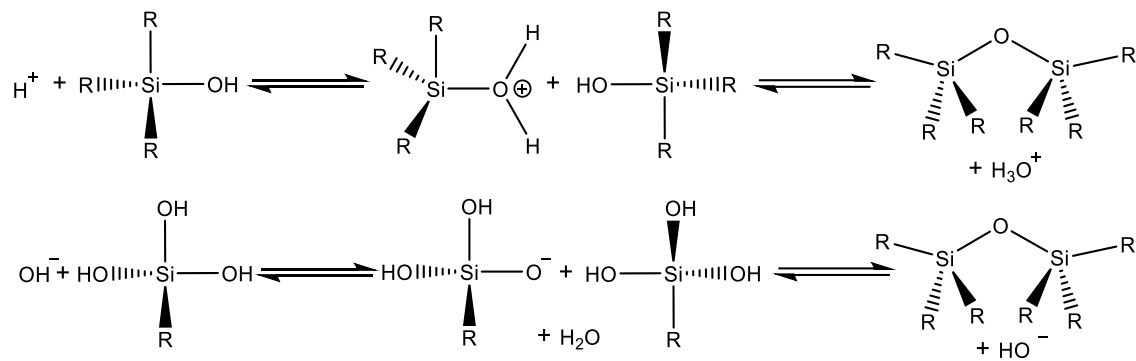


### 8.8.2 Kondensation

Bei der Kondensationsreaktion reagieren ein hydrolysiertes Alkoxysilan mit einem ursprünglichen Alkoxysilan unter Abspaltung eines Alkohols, was allgemein hier dargestellt ist:



Im Säuren und Alkalischen greift zunächst ein Proton, bzw. Hydroxidion am Sauerstoff, bzw. Siliziumatom an und bildet somit einen geladenen Übergangszustand. Mit diesem reagiert ein ungeladenes (teil)hydrolysiertes Alkoxysilanmolekül. Anschließend wird ein Hydroxoniumion bzw. Hydroxydion abgespalten.



In der Sol-Gel-Reaktion gibt es zahlreiche Einflussmöglichkeiten auf den Verlauf, die im Folgenden dargestellt sind.

### 8.8.3 Einflüsse auf die Sol-Gel-Reaktion

Die Sterik sowie die +I-Effekte der Alkoholgruppen hat starken Einfluss auf die Hydrolyse-reaktion. Je länger die Kette, desto langsamer wird die Reaktion.

Entscheidend jedoch für den Reaktionsverlauf der Sol-Gel-Reaktion ist die Stabilität des Übergangszustandes, der in Abbildung 12 dargestellt ist, da dieser über den weiteren Verlauf der Reaktion mitbestimmt. Im Säuren ist der Übergangszustand Geschwindigkeitsbestimmend, im weniger Säuren/Alkalischen ist es die weiter unten beschriebene Kondensationsreaktion.



Abbildung 12: Pentagonale Übergangszustände der Hydrolyse beim Sol-Gel-Prozess mit R als Alkylgruppe.

Die induktiven Effekte der Substituenten, in Abbildung 13 beschrieben, zeigen, dass Alkoxygruppen die Elektronendichte am Siliziumatom im Vergleich zu Hydroxygruppen erhöhen.

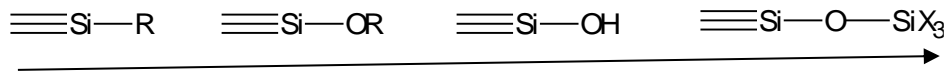


Abbildung 13: Elektronendichte-Tendenzen am Si-Atom mit verschiedenen Substituenten. Mit R als Alkylgruppe und X als elektronenziehende Gruppe. Elektronendichte am Siliziumatom nimmt von links nach rechts ab.

Deshalb ist ein einfach hydrolysiertes (Alkoxy)Silan im positiv geladenen Übergangszustand hin zur Kondensation stabiler, als ein mehrfach hydrolysiertes. Dies hat zur Folge, dass in der sauren Katalyse zunächst das Kettenwachstum bevorzugt ist und erst dann die Verzweigungen wachsen. In der alkalischen Katalyse ist der Übergangszustand negativ geladen, weshalb elektronenziehende Gruppen stabilisierend wirken. Dadurch ist zunächst die komplette Hydrolyse des Alkoxysilans bevorzugt und dann die Kondensation, wodurch verzweigte Moleküle entstehen. Werden Fluoride als Katalysator verwendet, entstehen hypervalente 5-6-fach koordinierte Übergangszustände<sup>[56]</sup>. Der Mechanismus gleicht dem der alkalischen Hydrolyse. Der pH-Wert hat ebenfalls einen starken Einfluss auf die Sol-Gel-Synthese, wie in Abbildung 14 gezeigt.

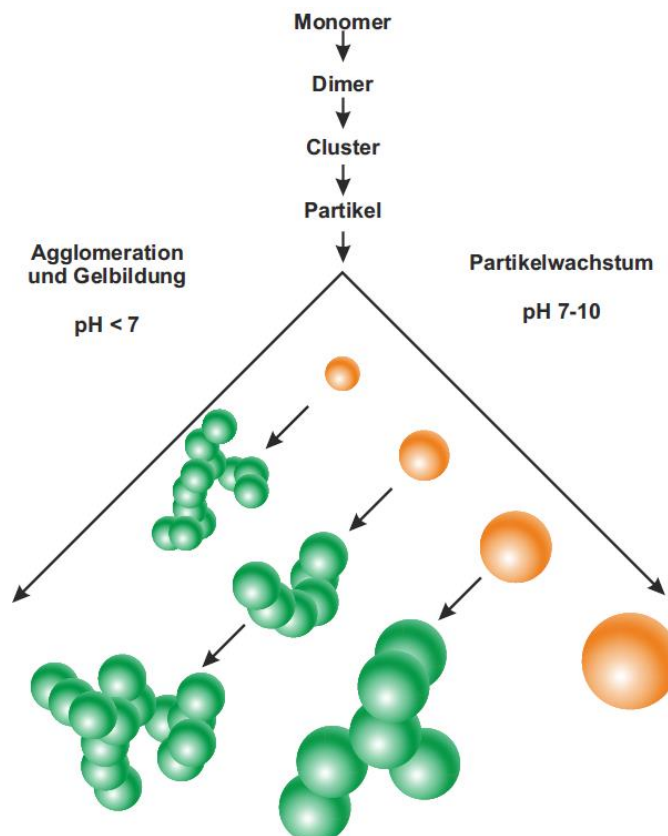


Abbildung 14: Polymerisationsverhalten wässriger Kieselsäure nach Brinker.<sup>[57]</sup> Bei einem pH-Wert unter 7 bzw. in Anwesenheit von Salzen zwischen 7-10, kommt es zur Aggregatbildung von dreidimensionalen Netzwerken und Gelbildung. Bei pH-Werten zwischen 7-10 in Abwesenheit von Salzen kommt es zum Partikelwachstum bei Verringerung der Partikelanzahl.



Wird wässrige Kieselsäure, also vierfach anorganisch vernetzende Edukte, in der Sol-Gel-Synthese verwendet, kommt es in Anwesenheit von Salzen bei einem pH-Wert zwischen 7-10 bzw. ohne Salze unter 7 zu einer Netzwerk- bzw. Gelbildung. Bei Abwesenheit von Salzen mit einem pH-Wert zwischen 7-10 kommt es zum Partikelwachstum auf Kosten der Partikelanzahl.<sup>[57]</sup>

Weiterhin spielt die Menge des Wassers bei der Reaktion eine Rolle. Dabei wird in drei Bereiche eingeteilt:<sup>[56]</sup>

1.  $H_2O/Si < 2$ : nahezu komplett anorganisch vernetzte Ketten
2.  $H_2O/Si$  4-10: hydroxylierte anorganische Ketten
3.  $H_2O/Si$  25-50: isolierte Ringe

In dieser Arbeit werden organisch-anorganische-Hybridpolymere, auch Harze genannt, synthetisiert. Diese haben organische funktionelle Gruppen bzw. Ketten kovalent an das Silicium-Atom gebunden. Die organischen Seitengruppen, meist Methacrylate, sorgen dann für die organische Vernetzbarkeit und Aushärtung zum endgültigen Formkörper im 3D-Druck-Prozess über eine radikalische Kettenpolymerisation, wie in Abbildung 15 dargestellt.

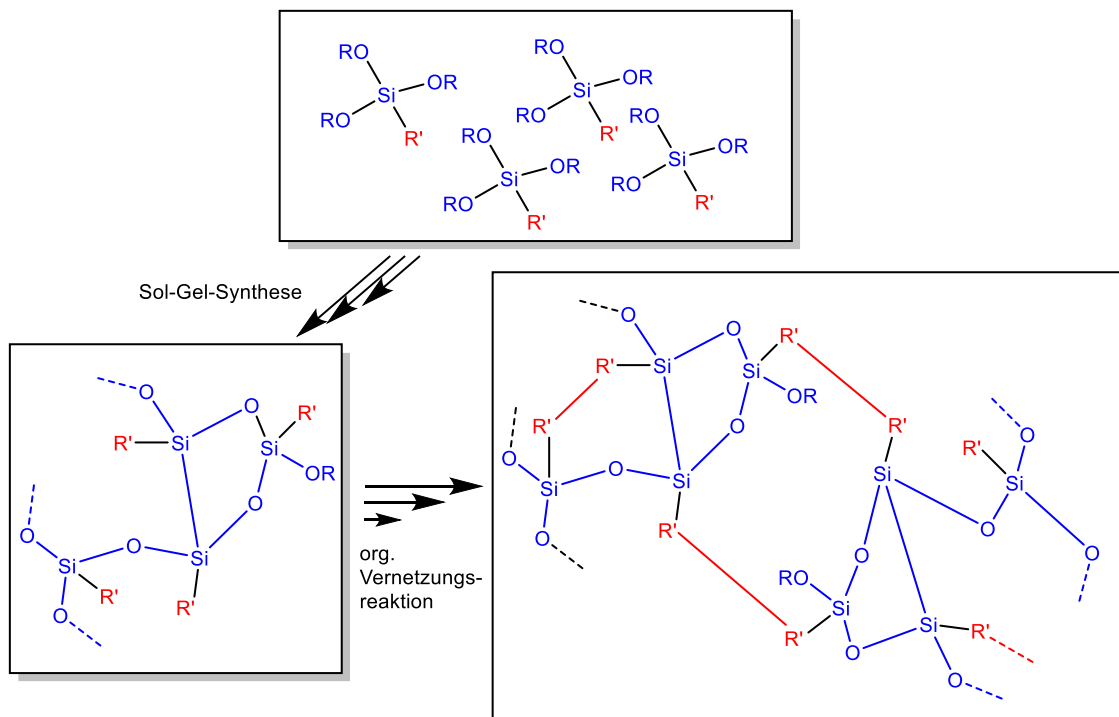


Abbildung 15: Schematische Darstellung einer Sol-Gel-Synthese mit anschließender organischer Vernetzungsreaktion. Mit R als Alkylgruppe und R' als organische funktionelle Gruppe wie z. B. (Meth)acrylate oder Epoxide.

## 8.9 Radikalische Kettenpolymerisation von Methacrylaten

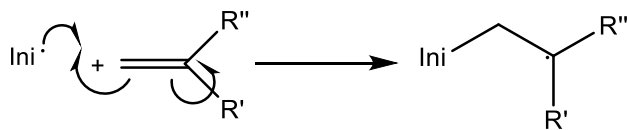
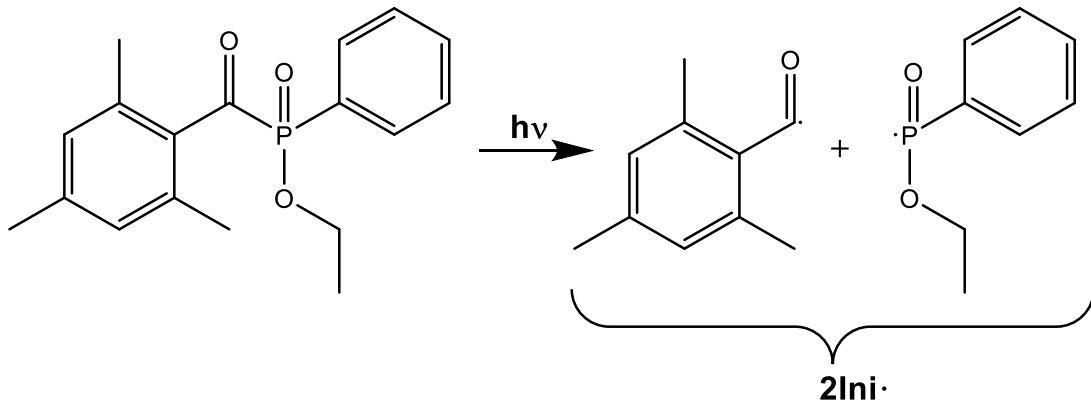
Der wichtigste Mechanismus für das Aushärten der Photo-Harze im 3D-Druck ist die lichtinduzierte radikalische Kettenpolymerisation von (Meth)acrylaten. Prinzipiell verwenden die meisten Hersteller konventioneller Harze Mischungen aus verschiedenen Präkursoren, bestehend aus (Meth)acrylat-Mono- oder Oligomeren. Auch die in dieser Arbeit eingesetzten ORMOCER®e haben kovalent gebundene (Meth)acrylatgruppen und vernetzen somit über die radikalische Kettenpolymerisation, deren Mechanismus im Folgenden beschrieben ist.

### 8.9.1 Mechanismus und Prinzip

Die radikalische Kettenreaktion<sup>[58]</sup> läuft in drei verschiedenen Teilreaktionen ab: Initiation, Wachstums- und Abbruchreaktion.<sup>[59]</sup> Im Folgenden sind allgemein die Reaktionsgleichungen und Mechanismen dargestellt. Dabei sind R, R' und R'' H-Atome oder organische Gruppen, wie Alkane bzw. Alkene.

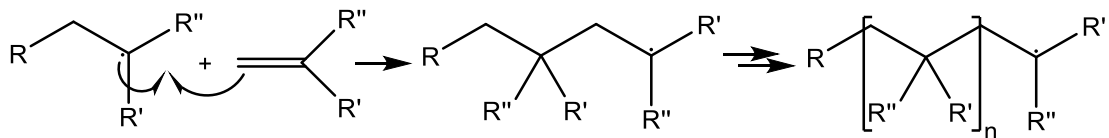
#### 8.9.1.1 Initiation

Für die Einleitung der Polymerisation muss ein Radikal erzeugt werden. Dies kann einfach über Lichteinstrahlung der richtigen Wellenlänge erfolgen, sodass die Doppelbindung der (Meth)acrylatbindung angeregt wird. In der Praxis werden jedoch Photoinitiatoren<sup>[60]</sup> eingesetzt, da diese deutlich reaktiver und einfacher anzuregen sind. Dadurch wird die Reaktion zusätzlich besser steuerbar und beschleunigt. Typische Photoinitiatoren bestehen aus aromatischen Ketonen, Aldehyden oder Alkylhalogeniden und Azoverbindungen. Hier verwendet und dargestellt ist Lucirin-TPO-L. Diese Moleküle werden meist photolytisch gespalten, wodurch radikalische Zustände entstehen. Die Radikale greifen dann an der Doppelbindung des (Meth)acrylats an und initiieren durch Bildung eines Primärradikals somit die Kettenreaktion.



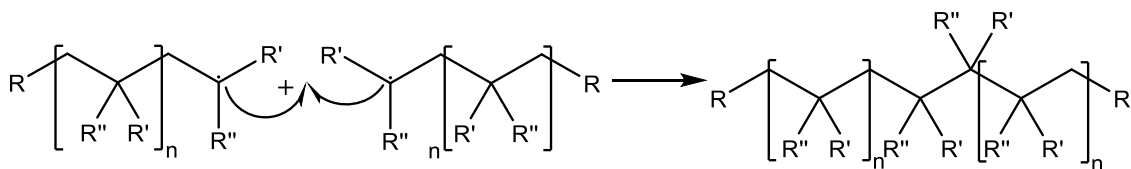
### 8.9.1.2 Wachstumsreaktion

Das Primärradikal kann nun erneut ein Monomer angreifen, welches wiederum zum reaktiven Radikal wird. Dadurch lagern sich schrittweise immer mehr Moleküle in einer Kette an.

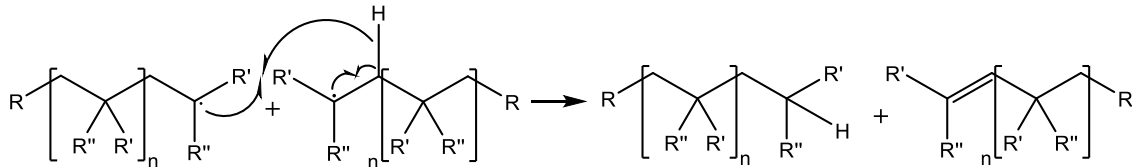


### 8.9.1.3 Abbruchreaktion

Treffen zwei Radikale aufeinander, kann sich eine kovalente Bindung ausbilden, wodurch kein neues Radikal zur weiteren Reaktion zur Verfügung steht. Dadurch findet ein Kettenabbruch statt. Diese Reaktion verläuft extrem schnell, ist jedoch darauf angewiesen, dass sich zwei Radikale treffen. Somit ist die Diffusion der reaktiven Substanzen geschwindigkeitsbestimmend.

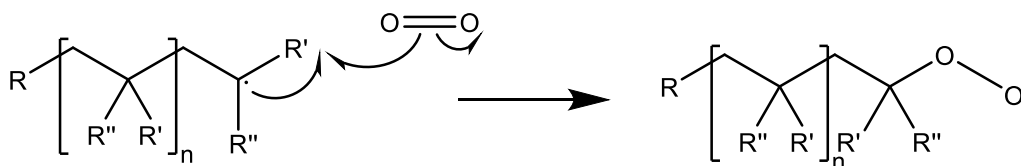


Weiterhin kann es über eine Disproportionierung zum Kettenabbruch kommen. Hierbei wird ein Wasserstoffradikal auf ein reaktives radikalisiertes Molekül übertragen und das entstandene ungebundene Elektron rekombiniert mit einem weiteren zu einer Doppelbindung.



#### 8.9.1.4 Sauerstoffinhibierung/Quenchen

Eine weitere Form des Kettenabbruchs ist die Sauerstoffinhibierung. Dabei wird ein Sauerstoffmolekül als Biradikal an die Kohlenstoffkette addiert. Somit entsteht ein reaktionsträges Peroxidradikal, das nur noch extrem langsam im Vergleich zu den restlichen radikalischen reagiert.<sup>[61–63]</sup> Bei der Erstellung dünner Schichten kann dies problematisch werden, da dieser Prozess hauptsächlich an der Grenzflächenschicht zur Luft stattfindet. In der Praxis wird daher oft unter Schutzgas oder mit einer Abdeckung belichtet und ausgehärtet. Bei den in der Arbeit verwendeten additiven Verfahren, ausgenommen Inkjet-3D-Druck, stellt die Sauerstoffinhibierung kein Problem dar, da hier im flüssigen Harzvolumen ausgehärtet wird.



Außerdem können die angeregten Triplett-Zustände der Photoinitiatoren auch direkt durch Energietransfer abgeregt, also gequencht werden, wodurch diese nicht mehr reaktiv sind.<sup>[64]</sup>

ORMOCER<sup>®</sup>e können zusätzlich mit Partikeln gefüllt werden,<sup>[21]</sup> wodurch weitere Eigenschaften direkt in das Material eingebracht werden können. Partikel können unter anderem den Brechungsindex des gesamten Harzes anheben. Dadurch kann bei der Fertigung, beispielsweise von Sensoren, Material gespart werden, wodurch die Produktion kostengünstiger werden kann. Für den in Kapitel 6 beschriebenen Sensor wurden deshalb als fluoreszierende Partikel in dieser Arbeit Quantenpunkte verwendet.

## 8.10 Quantenpunkte

Quantenpunkte (Im Englischen: *quantum dots*, QDs) sind Halbleiterpartikel mit Durchmessern im ein- bis zweistelligen Nanometer Bereich. Elektronisch betrachtet befinden sich QDs energetisch zwischen Atomen/und Festkörpern, was in Abbildung 16 dargestellt ist.<sup>[65]</sup>

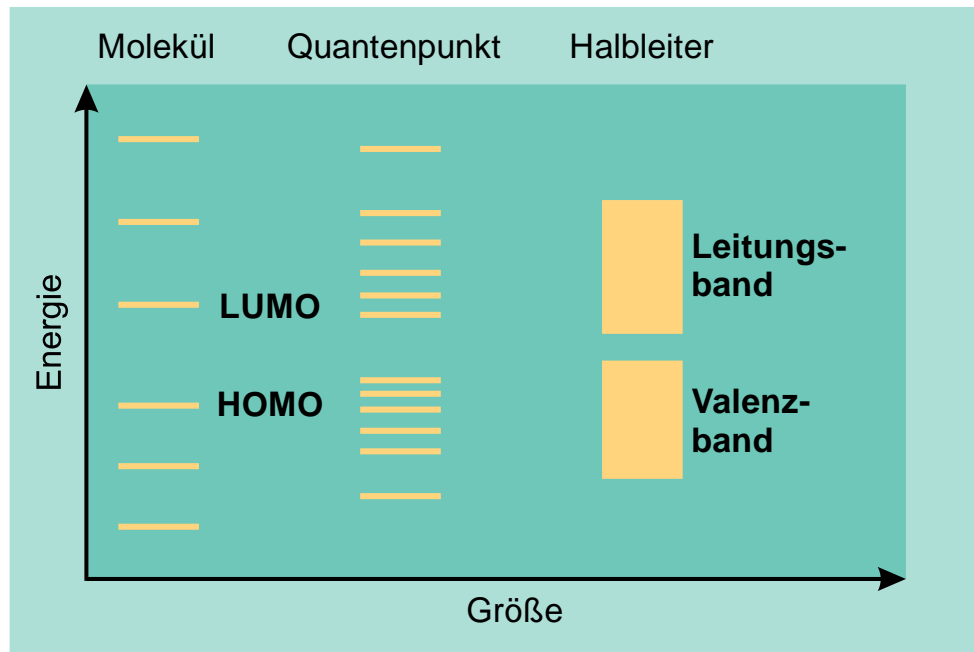


Abbildung 16: Schema der energetischen Zustände in Molekülen, Quantenpunkten und Halbleitern als Festkörper. Adaptiert nach D. Bertram und H. Weller.<sup>[66]</sup>

Ein Molekül hat einzelne diskrete Energieniveaus mit dem entsprechend höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO, im Englischen: *highest occupied molecular orbital*) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO, im Englischen: *lowest unoccupied molecular orbital*). Gegenübergestellt ist der Halbleiter, der durch seine räumliche Ausdehnung keine diskreten Energieniveaus mehr besitzt, sondern ganze Bänder, in denen sich die Elektronen aufhalten können. Entsprechend dem HOMO und LUMO existieren hier das Valenz- und das Leitungsband. Zwischen diesen beiden Zustandsbeschreibungen stehen die Quantenpunkte. Diese haben diskrete Energieniveaus, die im Vergleich zum Molekül zusammengerückt sind und der HOMO-LUMO-Abstand wird ebenfalls kleiner.<sup>[67]</sup>

Quantenpunkte (QDs) haben eine starke Absorption im UV-Bereich, während der HOMO-LUMO-Abstand im sichtbaren Bereich liegt. Wird nun ein QD angeregt, findet ein Fluoreszenz-Prozess statt, wodurch sichtbares Licht emittiert wird. Durch die diskreten

Energiezustände der QDs ist die Emission meist schmalbandig mit einer FWHM (im Englischen: *full width at half maximum*) von 20-50 nm.<sup>[68,69,70]</sup> Somit ist die Emission nicht nur sehr farbrein, sondern kann auch durchgestimmt werden: Je größer die Quantenpunkte in ihrer räumlichen Ausdehnung werden, desto kleiner wird der HOMO-LUMO-Abstand, was zu einer Rotverschiebung der Emission führt.<sup>[68]</sup>

Eine weitere Möglichkeit der Veränderung der Emissionswellenlänge und der Stabilisierung der nach der Anregung entstehenden Exzitonen, liegt in der Herstellung von Core-Shell-Quantenpunkten. Oft genutzte Systeme sind hier beispielsweise CdS/ZnS, CdSe/ZnS oder InAs/CdAs. Prinzipiell wird hier in drei verschiedene Systeme unterschieden: Typ I, umgekehrter Typ I und Typ II. Im Typ I ist die Bandlücke des Kerns kleiner als die der Hülle, wobei die jeweiligen Enden des Valenz- und Leitungsbands des Kerns innerhalb der Bandlücke der Hülle liegen. Im umgekehrten Typ I liegen Valenz- und Leitungsband der Hülle innerhalb der Bandlücke des Kerns und in Typ II liegen die Valenz- bzw. Leitungsband-Enden über- oder unterhalb der Band-Enden der Hülle. Die drei Typen sind in Abbildung 17 dargestellt.

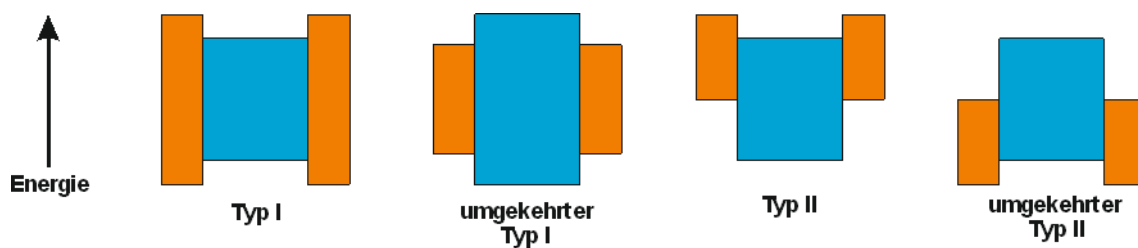


Abbildung 17: Bandlücken Typen verschiedener Core-Shell-Quantenpunkt-Systeme. In Orange der mögliche energetische Bereich der Exzitonenanregung der Hülle, in blau der entsprechende energetische Bereich des Kerns. Adaptiert nach D. Vasudevan.<sup>[71]</sup>

Da das Ziel der Arbeit die Herstellung neuer Materialien für den 3D-Druck von optischen Anwendungen ist, wird im Folgenden der Stand der Technik jener Prozesse und Materialien aufgezeigt.

## 8.11 Stand der Technik – Druck von Optiken

Wie bereits beschrieben ist die Additive Fertigung in vielen Gebieten zum Alltag geworden. Allerdings gilt der Druck von Optiken weiterhin als der „Heilige Gral“, da an die Materialien und Prozessierung enorme Anforderungen gestellt sind, wie in Kapitel 6 beschrieben. Außerdem könnte der Druck von Optiken ein Paradigmenwechsel in der op-

tischen Fertigung zur Folge haben. Es könnten komplexe optische Bauteile, die intrinsisch funktionalisiert sind, ortsunabhängig produziert werden. Deren Eigenschaften könnten weiterhin für verschiedenste Anwendungen einfach angepasst und optimiert werden.

Prinzipiell unterscheidet sich der 3D-Druck von Optiken nicht von der normalen Additiven Fertigung. Zunächst muss ein Computer Design über eine Software in einzelne Schichten geschnitten werden, um im Drucker prozessiert werden zu können. Hier entsteht schon die erste Problematik für optische Komponenten, da durch diesen notwendigen Prozess des *Slicen* Stufen entstehen, die die Oberfläche rau gestalten. Eine Möglichkeit diese Unregelmäßigkeiten zu eliminieren ist das Schleifen der Oberfläche, wie in Abbildung 18 dargestellt, was jedoch ein nachgeschalteter aufwendiger Prozess ist.

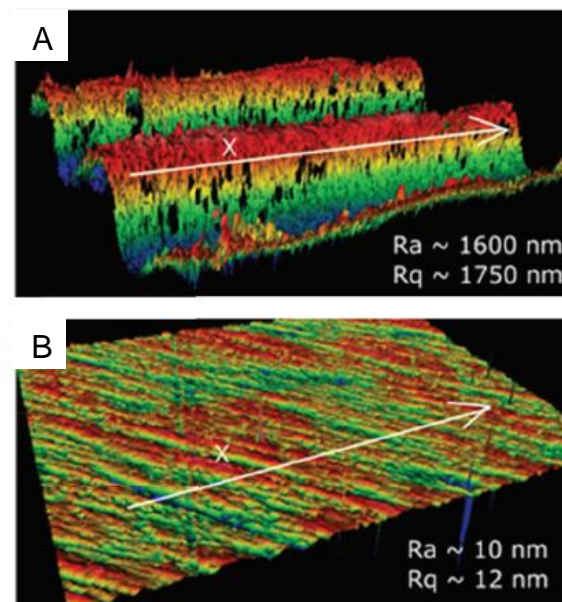


Abbildung 18: Weißlichtinterferometeraufnahme mit einer 2.5-fachen Vergrößerung von: A: Gedruckte Linsenoberfläche mit erkennbarer Oberflächenrauheit. B: 6-Achs-Roboter polierte Linse mit optisch klarer Oberfläche. Die gemessene Fläche beträgt  $2,4 \times 1,8 \text{ mm}$ .<sup>[72,73]</sup>

Weiterhin ist es möglich die Oberflächenstrukturen mit zusätzlichem Material zu überschichten. Beispielsweise kann ein Harz auf die entstandenen Stufen appliziert werden und überschüssige Substanz wieder, beispielsweise mittels *Spincoating*, abgetragen werden.<sup>[74,75]</sup> Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 19 zu sehen. Diese Nachbehandlung der Oberfläche erfolgt allerdings auf Kosten der Genauigkeit.

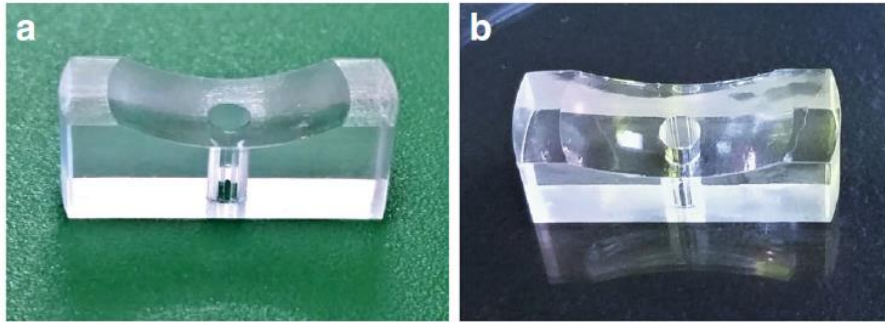


Abbildung 19: Fotografien von: a: Gedruckter Parabol-Formkörper mit erkennbarer Oberflächenrauheit. b: Mit Harz geglätteter Parabol-Formkörper mit klarer Oberfläche. Die Bauteile sind jeweils 20 mm lang.<sup>[75]</sup>

Ein weiteres Problem entsteht durch die Zuführung von Photoinitiatoren in das Harz. Dies wird benötigt, um das Material überhaupt schnell genug aushärten zu können. Allerdings absorbieren die Initiatoren üblicherweise im Bereich von 365-405 nm, da hier die meisten UV-Lichtquellen emittieren. Dies führt automatisch zu einer Gelbfärbung des Formkörpers. Diese kann aber je nach eingesetztem Initiator durch thermische, bzw. UV-Licht Nachbehandlung abgeschwächt werden, da übrig gebliebene Photostarter gebleicht werden, wie in Abbildung 20 gezeigt.

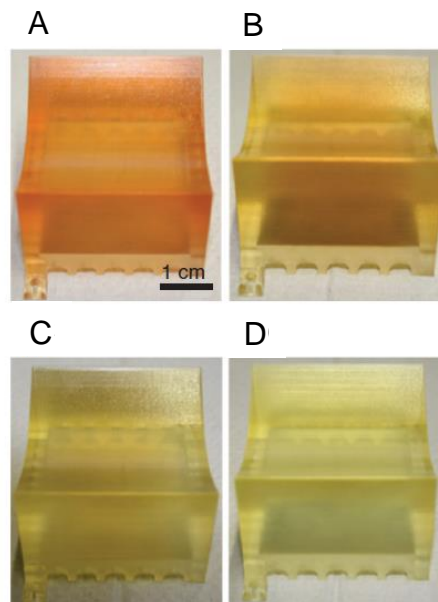


Abbildung 20: (A) Formkörper direkt nach dem Druck (B) Formkörper nach 10 min 100°C (C) nach 20 min 100°C (D) nach 30 min 100°C.<sup>[72]</sup>

Im Formkörper können weiterhin Unregelmäßigkeiten durch während des lagenweise ausgeführten Druckprozesses Lagengrenzen oder andere Inhomogenitäten entstehen.



Diese sorgen für eine Lichtstreuung innerhalb des Materials, was zu Verlusten der Lichttransmission führt und unerwünschte Lichtauskopplung bei beispielsweise Lichtleitern provoziert. Nicht nachbearbeitete optische Bauteile sind bisher im Millimeter- bis Mikrometer-Maßstab bekannt<sup>[76,77]</sup>, wie es die Mikrooptiken in Abbildung 21 zeigen. Diese wurden mit Hilfe einer Laseranlage hergestellt, bei der Zwei-Photonen Absorption im Fokus des Lasers für eine nanometerskalige Auflösung des Drucks sorgt.

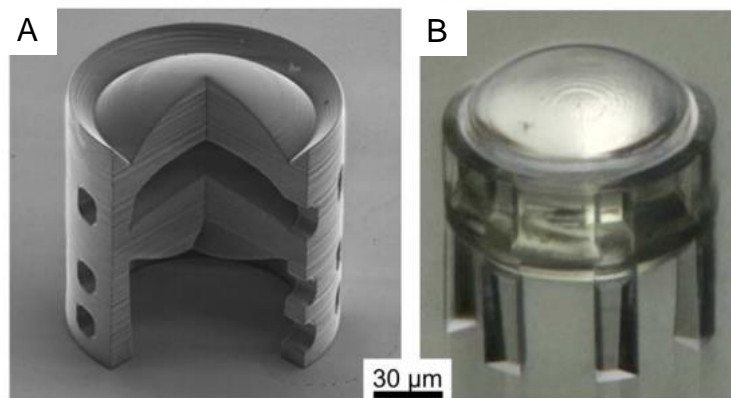


Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen: (A) 3D-gedruckte Doppellinse. (B) Lichtmikroskopaufnahme einer gedruckten 60° field of view Linse.<sup>[77]</sup>

Durch diesen Prozess ist es möglich extrem kleine Strukturen frei im Raum zu drucken, da hier nur im Fokus eines Femtosekunden-Lasers ausreichend Intensität vorhanden ist, um eine Zwei-Photonen Absorption zu ermöglichen.<sup>[77]</sup> Auch ORMOCER<sup>®</sup>e können auf diese Art prozessiert werden.<sup>[78,79]</sup>

Eine weitere Option des Drucks ist der Inkjet-3D-Druck bzw. *Material Jetting*, der es ebenfalls ermöglicht sehr glatte Oberflächen bei Bauteilen zu erzeugen, weil diese durch das Aufbringen von flüssigen Schichten, die im Nachhinein ausgehärtet werden, aufgebaut wird.<sup>[80]</sup> Dadurch sorgt die Oberflächenspannung für ein Glattziehen des Materials und damit für eine glatte Oberfläche. Bisher nutzt diese Methode beispielsweise die Firma Luxexcel, bzw. Lumenworkx, Luximprint, die damit kommerziell erhältliche optische Bauteile herstellt, wie in Abbildung 22 beispielhaft gezeigt.

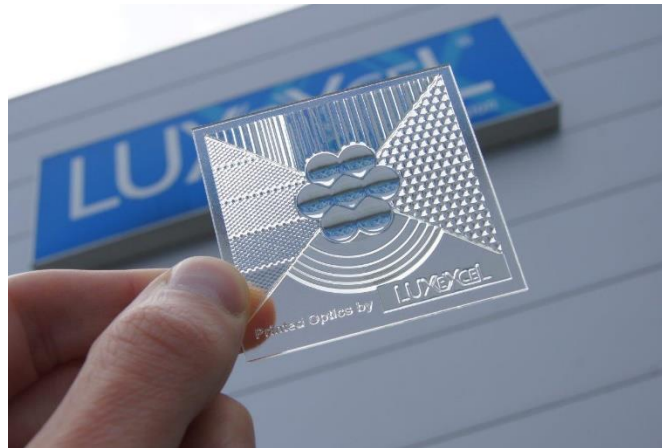


Abbildung 22: Mittels Mikrotropfen-Inkjet-Verfahren hergestellte optisch klare Bauteile von Luxexcel.<sup>[81]</sup>

Große Möglichkeiten könnte das neue CLIP-Verfahren<sup>[82]</sup> (Continuous Liquid Interface Production) bieten, da hier eine kontrollierte Zone der Sauerstoffinhibierung dafür sorgt, dass ausgehärtete Schichten nicht am Badboden haften bleiben. Es bleibt dadurch eine dünne Schicht zwischen Badboden und Stempel/Bauteil flüssig. Dadurch ist es möglich den Formkörper mit gleichmäßiger Bewegung in Z-Richtung herauszuziehen und auszuhärten, wodurch Schichtenbildung minimiert wird und dadurch bessere Oberflächenqualitäten entstehen können. Dieses Verfahren stand aufgrund des hohen Preises in dieser Arbeit jedoch nicht zur Verfügung.

Bei kommerziellen Materialien ist die langfristige Stabilität der Bauteile jedoch oft nicht gegeben. Häufig vergilben übliche gedruckte Harze mit der Zeit, werden rissig oder verspröden. Deshalb wird in der folgenden Arbeit der 3D-Druck für optische Anwendungen mit der Materialklasse der ORMOCER<sup>®</sup>e untersucht.

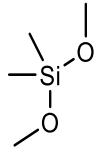
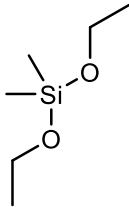
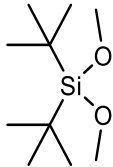
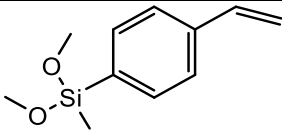
## 9 Experimentalteil

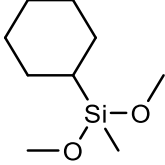
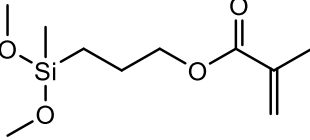
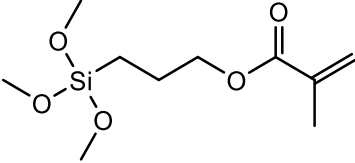
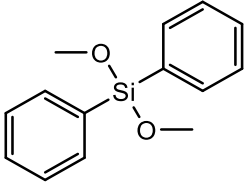
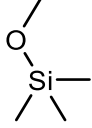
### 9.1 Verwendete Chemikalien

Prinzipiell sind alle beschriebenen Chemikalien ohne weitere Aufreinigung oder Trocknung verwendet worden. Lediglich MEMO (3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat) und DMDPS (Dimethoxydiphenylsilan) wurden durch Vakuum-Destillation vor Benutzung aufgereinigt. Hierfür wurde mit einer Ölpumpe ein verringerter Druck von bis zu  $9 \cdot 10^{-2}$  mbar erzeugt und die Edukte bei 110/130°C (MEMO/DMDPS) destilliert. Die Lagerung der Chemikalien erfolgte nach den Herstellerangaben, die der Synthetisierten Harze erfolgte im Kühlschrank bzw. Gefrierschrank bei 8 und -24°C.

Eine Aufstellung der verwendeten Monomere ist in der folgenden Tabelle 2 dargestellt:

Tabelle 2: Aufstellung der verwendeten Monomere für die Harzsynthesen.

| Name                                      | Kürzel | Strukturformel  |
|---|--------|---|
| Dimethoxydimethylsilan                    | DMDMS  |  |
| Diethoxydimethylsilan                     | DEDMS  |   |
| Diisobutyldimethoxy-<br>silan             | DIBDMS |   |
| Diethoxy(methyl)(4-vi-<br>nylphenyl)silan | SMDES  |   |

|   |                 |   |
|---|-----------------|---|
| Cylohexyldime-<br>thoxy(methyl)silan                  | CHDMMS          |     |
| 3-(Dimethoxy(me-<br>thyl)silyl)propylmethac-<br>rylat | MEMO-<br>Methyl |     |
| 3-(Trimethoxysilyl)pro-<br>pyl methacrylat            | MEMO            |     |
| Dimethoxydiphenylsilan                                | DMDPS           |    |
| Methoxytrimethylsilan                                 | MTMS            |  |

Alle verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien mit Hersteller und Reinheit

| Chemikalie  | Abkürzung            | Hersteller                           | Reinheit [%] |
|---|----------------------|--------------------------------------|--------------|
| 1-Bromnaphthalin  | -                    | Sigma-Aldrich                        | >95          |
| 3-(Dimethoxy(methyl)silyl)propyl<br>Methacrylat   | MEMO-Methyl          | ALFA                                 | 98           |
| 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxy-<br>silan   | MEMO                 | Momentive Perfor-<br>mance Materials | k.A.         |
| Aceton-d6   | -                    | Aldrich                              | 99,9         |
| Ammoniumfluorid   | NH4F                 | Sigma-Aldrich                        | >98          |
| CdSe/ZnS alloyed, hydrophobic<br>Quantenpunkte (Emissionsmaxi-<br>mum: 480, 530, 580, 630 nm) | QD480, 530, 580, 630 | Plasmachem                           | >99          |
| Cylohexyldimethoxymethylsilan   | CHDMMS               | Sigma-Aldrich                        | >99          |
| deuteriertes Chloroform   | CDCl3                | Sigma-Aldrich                        | 99,8         |
| Diethoxy(methyl)(4-vinylphe-<br>nyl)silan   | SMDMS                | ABCR                                 | 98           |
| Diethoxydimethylsilan   | DEMDMS               | ABCR                                 | 97           |
| Diisobutyldimethoxysilan  | DIBDMS               | Merck                                | >97          |

|                                       |                             |                          |       |
|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------|
| Dimethoxydiphenylsilan                | DMDPS                       | ABCR                     | 97    |
| Dimethoxymethylsilan                  | DMDMS                       | ABCR                     | 99    |
| Diphenyldisilanol                     | DPD                         | -                        | -     |
| Eisen(II,III)-Oxid Mikro/Nanopartikel | Magnetit Mikro/Nanopartikel | ISC intern synthetisiert | k.A.  |
| Essigsäureethylester                  | EtAc                        | Merck                    | >99,5 |
| Methoxytrimethylsilan                 | MTMS                        | Sigma-Aldrich            | 97    |
| Natriumhydroxid                       | NaOH                        | Merck                    | >98   |
| Nigrosin alkohollöslich               | -                           | Sigma-Aldrich            | k.A.  |
| Nigrosin wasserlöslich                | -                           | Sigma-Aldrich            | k.A.  |
| Salzsäure 0,5 mol/l                   | HCl 0,5M                    | Roth                     | k.A.  |
| Tetrahydrofuran                       | THF                         | Sigma-Aldrich            | >99   |
| Tetramethylsilan                      | TMS                         | ABCR                     | 99,9  |
| TPO-L                                 | TPO-L                       | BASF                     | k.A.  |
| Trimethoxymethylsilan                 | TMMS                        | Sigma-Aldrich            | 95    |
| Tetramethylsilan                      | TMS                         | -                        | -     |
| Vinyltrimethoxysilan                  | VTMS                        | Sigma-Aldrich            | 98    |

## 9.2 Synthesen

Im Folgenden werden die durchgeführten Synthesen aufgeführt und beschrieben.

### 9.2.1 HCl/NaOH katalysierte Sol-Gel-Reaktion

Es wurden zunächst die Edukte (meist Alkoxysilane) im nötigen molaren Verhältnis in einem Rundkolben vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren 0,5 Äquivalente (bzw. die benötigte Menge) bezogen auf die Si-OR Gruppen 0,5 mol/l HCl/NaOH hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter Rückfluss bei 90°C Ölbadtemperatur für 24 Stunden gekocht. Die erhaltene klare Lösung wurde daraufhin mit etwa gleich großem Volumen Ethylacetat verdünnt und mit einem Drittel des Volumens mit entmineralisiertem Wasser fünf Mal ausgeschüttelt. Im Anschluss wurde über einen wasserabweisenden Filter filtriert und das Lösemittel und verbleibende Wasser am Rotationsverdampfer, bzw. der Ölpumpe, bei bis zu  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar und 70°C Ölbadtemperatur abgezogen. Das Harz wurde zuletzt über einem 200 nm Filter bei 5 bar Stickstoff druckfiltriert.

### 9.2.2 NH<sub>4</sub>F katalysierte Sol-Gel-Reaktion

Die einzelnen Alkoxysilane wurden in einen Rundkolben eingewogen und gemischt. Die entsprechende Menge an NH<sub>4</sub>F wurde anschließend hinzugefügt und 1 min gerührt. Im

Anschluss wurde das Wasser (entsprechend 0,5 Äquivalente bezogen auf hydrolysierbare Si-OR Gruppen) zügig zugetropft. Die Reaktionsmischung reagierte für 72 h bei Raumtemperatur.

Die Aufarbeitung erfolgt ab dem Destillationsschritt analog zur HCl/NaOH katalysierten Sol-Gel-Reaktion.

### 9.2.3 Harzsynthese: OC23

Im Folgenden ist die Synthese des entwickelten Standardharzes OC23 genauer beschrieben:

Zuerst wurden 49,68 g (0,20 mol) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan zusammen mit 48,87 g (0,20 mol) Dimethoxydiphenylsilan im Dreihalskolben vorgelegt und mit 5,76 g 0,5 mol/L Salzsäure, was 0,32 mol H<sub>2</sub>O entspricht, versetzt. Im Anschluss wurde das Gemisch 10 min lang gerührt, bis eine klare Lösung entstand. Daraufhin wurde der Ansatz im 90°C Ölbad für 24 h erhitzt. Zum Abstoppen der Reaktion wurden 240 mL Ethylacetat hinzugefügt und das Gemisch in einen Scheidetrichter überführt. Im Anschluss wurde die Lösung mit 100 mL Wasser ausgeschüttelt, um die Säure zu entfernen. Dieser Schritt wurde insgesamt 5 mal wiederholt, bis ein neutraler pH-Wert eingestellt war. Daraufhin wurde das restliche Wasser weitestgehend mit Hilfe eines hydrophoben Filters abgetrennt. Anschließend wurde das Rohprodukt in mehreren Stufen am Rotationsverdampfer eingeengt. Zuerst wurden 130 mbar und 70°C eingestellt und zwei Stunden abrotiert. Daraufhin wurde für eine Stunde das Vakuum auf 40 mbar verringert. Schließlich wurde ein Hochvakuum von 5 bis 6·10<sup>-2</sup> mbar mittels Ölpumpe erstellt und für 1,5 h gehalten. Am Ende konnte das Harz über einen 0,2 µm Filter bei 5 bar Stickstoff druckfiltriert werden.

### 9.2.4 Einarbeitung Quantenpunkte

Je nach Ansatzgröße wurden 3-12 mg der kommerziell erworbenen Quantenpunkte von *Plasma Chem* in einen Rund- oder Spitzkolben eingewogen und in wenigen Tropfen THF gelöst. Anschließend wurde 3-10 g des entsprechenden Harzes (meist OC15 oder OC23, siehe Tabelle 26) zugefügt. Die Dispersion wurde dann 15 min im Ultraschallbad behandelt und danach das Lösemittel am Rotationsverdampfer bei 45 mbar und 70°C Ölbadtemperatur abgezogen. Zuletzt wurde das Komposit wieder 15 min im Ultraschallbad behandelt. Daraufhin war dieses für mehrere Monate lagerstabil.

### 9.2.5 Herstellung Black Inks

Alkohollösliches Nigrosin wurde mit der ca. 10-fachen Menge an Ethanol versetzt. Die eisgekühlte Dispersion wurde anschließend für 10 min (1s/1s Intervall, 100% Leistung) mit dem Ultraschallfinger behandelt. Im Anschluss wurde die Menge an Harz zugefügt, um einen Massenanteil des Nigrosin von 1-10 Gew.% zu erreichen, und die gleiche Ultraschallbehandlung durchgeführt. Um das Lösemittel abzuziehen wurde die Dispersion dann am Rotationsverdampfer bei bis zu 20 mPa einrotiert und schließlich durch einen 200 nm Spritzenfilter gedrückt.

### 9.2.6 Formkörper

Um Formkörper herzustellen wurden die Harze mit ca. 0,5-2 Gew.%, bezogen auf das Harz, Photoinitiator TPO-L<sup>[83]</sup> versetzt und über mindestens 2 h auf dem Taumelrollenmischer gerührt. Im Anschluss wurde das Harz in eine Aluminiumform gegossen, die 1 cm hoch war und einen Durchmesser von 1 cm hatte und mit einer PTFE-Folie abgedeckt, um Sauerstoffinhibierung zu vermeiden. Alternativ wurde das Harz für Brechungsindexmessungen in eine verklebte Glasform (Innenmaße: 1,5x5x0,2 cm) gegossen und ebenfalls mit PTFE-Folie abgedeckt, wie in Abbildung 23 schematisch dargestellt. Im Anschluss wurde das Harz im Beltron UV-Ofen 5 min (52mW/cm<sup>2</sup>) lang ausgehärtet. Dies entspricht einer Energie von 15,6 J/cm<sup>2</sup>.

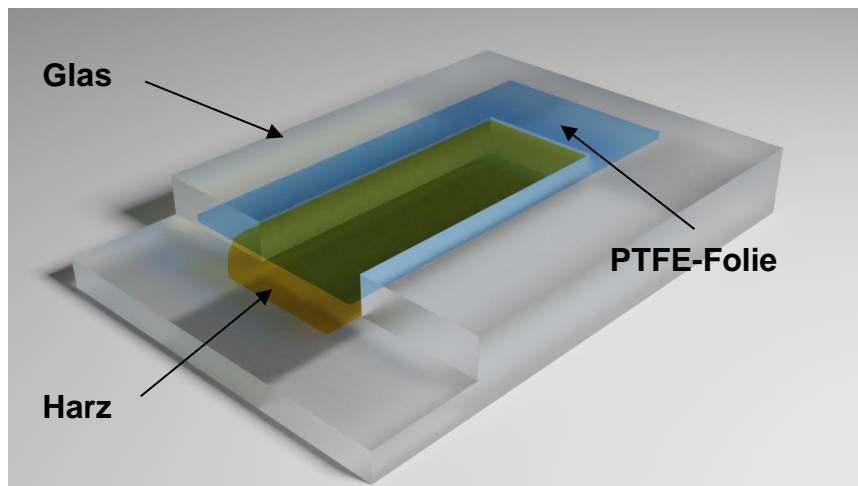


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Glasform zur Aushärtung der ORMOCER®e für Formkörper.

Das Quantenpunkt-Kompositharz wurde analog behandelt: Zur QD-Harz-Mischung wurden ca. 0,5-2,0 Gew.% TPO-L hinzugefügt und 2 min gerührt. Das Gemenge wurde 10 min im Ultraschallbad behandelt und in eine 1 mm hohe mit einem Durchmesser von

1 cm große Aluminiumform gegossen. Um eine Sauerstoffinhibierung beim späteren Aushärten zu verhindern wurde die Form mit einer PTFE-Folie abgedeckt. Schließlich wurde das so vorbereitete Harz ebenfalls im Beltron-Ofen ausgehärtet.

## 9.3 Methoden

### 9.3.1 Aushärtung der Proben

Drei verschiedene Optionen wurden bei der Photo-Aushärtung verwendet. Zur Herstellung von Schichten und Formkörpern wurde 2 min in einem Beltron UV-Ofen bei 50% Leistung mit einer Eisen-Dampf-Lampe belichtet. Dabei wurden die aufgetropften Schichten mit einer PTFE Folie abgedeckt, um Sauerstoffinhibierung zu vermeiden. Gedruckte Proben wurden mit einem Mask Aligner (*Süss Microtec MA-6*) mit Quecksilberlampe ausgehärtet. Formkörper wurden ebenfalls in einer Blitzkammer unter Stickstoffstrom ausgehärtet. Hierfür wurden insgesamt 3600 Blitze auf die Probe abgegeben.

Als Photoinitiator wurde stets Lucirin TPO-L eingesetzt.

### 9.3.2 Raman-Spektroskopie

Die Proben wurden auf einem *WITec alpha300* Raman-Spektrometer mit einem Nd:YAG-Laser bei 532 nm gemessen. Verwendete optische Gitter des Spektrometers haben Gitterkonstanten von  $g = 1/600$  mm und  $g = 1/1800$  mm wodurch ein breiteres, gröberes Spektrum bzw. ein feiner aufgelöstes, aber engeres Spektrum aufgenommen werden kann. Als Zentrum des Spektrums wurde  $2000\text{ cm}^{-1}$  gewählt. Die Integrationszeit wurde auf die Proben angepasst und variierte von 0,5-5 s, sodass eine Intensität von 10000-40000 counts im stärksten Peak erreicht wurde. Dabei wurden die Spektren jeweils 10 mal akkumuliert und anschließend gemittelt.

Feste Proben wurden direkt auf einen Objektträger gelegt und mit dem Laser bestrahlt. Die Ramanstreuung wurde mit einem 20-fach bis 100-fach Objektiv gesammelt und zum Spektrometer geleitet.

Flüssige Proben wurden auf einen Objektträger getropft und mit einem Deckglas abgedeckt, auf das Immersionsöl getropft wurde. Anschließend wurde die Probe mit dem Laser ebenfalls bestrahlt und die Ramanstreuung mit einem 100-fach-Ölobjektiv gesammelt und zum Spektrometer geleitet. Alle Spektren wurden einer Basislinienkorrektur unterzogen.



### 9.3.3 Laserscanning-Mikroskopie (LSM)

LSM-Aufnahmen wurden am *Keyence 3D-Laserscanning Microscope VK-X100K/X200K* aufgenommen. Dabei wurden Objektive mit den Vergrößerungsstufen von 10x, 20x, 50x und 150x verwendet, um verschiedene Detailgrade zu erfassen. Über die Gerätespezifische Software *VK-Analyzer* konnten die Messungen bearbeitet und ausgewertet werden.

### 9.3.4 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren bzw. die Transmission der entsprechenden Proben wurden am *UV-3100*-Gerät der Firma *SHIMADZU* gemessen. Dabei wurden die Schichten bzw. Formkörper in den Strahlengang des Geräts eingespannt und im Spektralbereich zwischen 200-900 nm gemessen.

### 9.3.5 Viskosimeter

Viskositätsmessungen wurden am *Bohlin CVO 10* durchgeführt. Hierfür wurde das flüssige Harz auf das Kegel-Platte-System mit 4°/40mm Neigung/Durchmesser aufgetragen. Für die Messungen bei 20°C wurden dann entsprechend der Viskosität der Proben Schubspannungen von 5-500 Pa konstant eingestellt und 10-fach Bestimmungen durchgeführt. Ausreißer wurden dann bei der Ermittlung der Viskosität gestrichen.

Bei Oszillationsmessungen wurde analog vorgegangen, wobei die Scherfrequenz logarithmisch von 0,005 Hz auf 60 Hz gesteigert wurde. Die Anzahl der Mehrfachbestimmungen sank hierbei von 6- auf 2-fach mit steigender Frequenz, um realisierbare Messzeiten einzuhalten.

### 9.3.6 Refraktometer

Die Brechungsindices wurden am Abbe-Refraktometer von *ATAGO* bestimmt. Flüssige Proben wurden aufgetropft und bei drei verschiedenen Wellenlängen, 486 nm, 589 nm und 656 nm gemessen. Festkörper wurden auf den mit 1-Bromnaphthalin benetzten Messkristall aufgelegt, wiederum mit der Chemikalie bedeckt und ein Prisma aufgelegt. Erst dann wurden die Brechungsindices bei oben genannten Wellenlängen, soweit möglich, bestimmt.

Die Ortsaufgelöste Messung des Brechungsindex wurde an einem Eigenbau der Universität Aalen durchgeführt, bei dem über eine Messstrecke von 300  $\mu\text{m}$  die Brechzahl jeden  $\mu\text{m}$  gemessen wurde.

### 9.3.7 Magnetische Kernspinresonanzspektroskopie NMR

Die Messungen zur magnetischen Kernspinresonanzspektroskopie (im Englischen: Nuclear Magnetic Resonance, NMR) wurden an einem *Bruker-Spectrospin 400 UltrashieldTM*-Gerät durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel Aceton- $d_6$  sowie in seltenen Fällen  $\text{CDCl}_3$  enthielten Tetramethylsilan ( $\delta = 0,0$  ppm als internen Standard. Die Messfrequenzen betragen 400 MHz ( $^1\text{H}$ ), 100 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) und 76 MHz ( $^{29}\text{Si}$ ). Letztere beiden Messmethoden wurden  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt durchgeführt. Allgemein sind die angegebenen chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) auf den internen Standard bezogen. Erhaltene Spektren wurden einer Phasen- und Untergrundkorrektur unterzogen, sowie auf das Trimethylsilan normiert.

### 9.3.8 Fourier transformierte Infrarot Spektroskopie (FT-IR)

FT-IR-Spektren wurden am Nicolet iS5-Spektrometer der Firma *Thermo Scientific* aufgenommen. Dabei wurden die Proben direkt auf den Messkristall aufgetropft oder die ausgehärteten Proben aufgelegt und leicht angepresst. Die Spektren wurden von 3500-500  $\text{cm}^{-1}$  mit je 10 Akkumulationen bei einer Schrittweite von 0,2  $\text{cm}^{-1}$  erfasst.

### 9.3.9 Matrix assisted laser desorption ionisation (MALDI)

Die MALDI Messungen wurden an einem *Autoflex II LRF* von *Bruker* durchgeführt. Dafür wurde eine Messlösung hergestellt, bei der die Probe mit Acetonitril auf 1 g/l verdünnt und 1:1 (jeweils 10  $\mu\text{L}$ ) mit einer Matrixlösung gemischt wurde. Anschließend wurde 1  $\mu\text{l}$  dieser Lösung auf ein geschliffenes Stahl-Target gegeben und gemessen. Die Matrixlösung bestand aus 20 mg DCTB (trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile) in 1 mL Acetonitril. Die Detektion erfolgte mittels *time of flight* Massenspektrometer.

### 9.3.10 Gel-Permeationschromatographie (GPC)

Bei den GPC Messungen kam ein *Agilent 1260 Infinity* System von *Polymer Standard Service* zum Einsatz. Als Lösemittel wurde HFIP (Hexafluorisopropanol) verwendet, das

mit 3 g/l Natriumtrifluoracetat versetzt wurde. Die Säulen mit Partikelgrößen von 7  $\mu\text{m}$  und einer Porengröße von 0,1-1000 kDa sind in Tabelle 4 dargestellt. Diese wurden bei 40°C bei einer Flussrate von 0,7 ml/min (HFIP) betrieben. Vor jeder Messung wurden die Proben zunächst durch einen 0,2  $\mu\text{m}$  Filter von der Firma *Roth* filtriert. Als Software kam *Win-GPC* zum Einsatz.

Tabelle 4: Verwendete Säulen bei der GPC Analyse.

| Säule                           | Maße     |
|---------------------------------|----------|
| Vorsäule: PSS PFG linear M      | 50x8 mm  |
| 2x Hauptsäule: PSS PFG linear M | 300x8 mm |

### 9.3.11 Additive Fertigung

Für den 3D-Druck standen drei verschiedene Geräte zur Verfügung: *Generatives 3D Rapid Prototyping & Manufacturing System S60-LED*, *Anycubic Photon S* und *Phrozen Sonic Mini 4k*. Die meisten Tests wurden am Rapidshape Drucker durchgeführt. Die Druckparameter sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Verwendete 3D-Drucker.

| Drucker  | Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ] | Belichtungszeit [s] |
|--|--------------------------------|---------------------|
| Rapidshape Generatives 3D Rapid Prototyping & Manufacturing System S60-LED | 10-50                          | 10                  |
| Anycubic Photon S  | 30                             | 10-60               |
| Phrozen Sonic Mini 4k  | 50                             | 2,2-15              |

### 9.3.12 Inkjet

Inkjet-Versuche wurde am *Dimatix DMP 2831* Drucker durchgeführt. Die eingesetzten Kartuschen sind piezobetrieben mit 16 10-Picoliter-Düsen in einem Abstand von 254  $\mu\text{m}$ . Die *waveforms*, mit der die Piezokristalle der Patronen angesteuert wurden, variierte

entsprechend der Drucktinte. Auch die angelegte Spannung wurde den Proben angepasst und lag bei 15-25 V. Der y-Abstand der einzelnen Düsen lag zwischen 20-50  $\mu\text{m}$ . Drucke wurden auf PET-Folie oder Borofloatglas durchgeführt.

### 9.3.13 Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienz wurde von Franziska Steudel am Fraunhofer AWZ am *Hamamatsu C9920-02G* Quanteneffizienzmessplatz bestimmt. Als Auswertungssoftware wurde *Spectroscopy & Imaging FluoroVista* verwendet. Die Messungenauigkeit der Anlage beträgt im sichtbaren Spektralbereich ca. 2% und nimmt mit sinkender Absorption zu.

Die Quanteneffizienz wird durch den Quotienten der Anzahl der emittierten Photonen zur Anzahl der absorbierten Photonen ermittelt. Um die Quanteneffizienz überhaupt bestimmen zu können, sollte die Absorption der Probe mindestens 5% betragen.

Für die Bestimmung der absoluten Photolumineszenz-Quanteneffizienz wurden die Proben in eine Integrationskugel platziert. Im Anschluss wurde der Formkörper mit monochromatischem Licht angeregt, die gesamte Emission detektiert und die Quanteneffizienz berechnet. Um das gesamte Quanteneffizienzspektrum zu bestimmen, wurde die Anregungswellenlänge von 300 bis 600 nm variiert und für die jeweilige Wellenlänge die Quanteneffizienz bestimmt.

### 9.3.14 Fluoreszenzmikroskop und Partikelauswertung

Fluoreszenzmikroskopaufnahmen wurden am Konfokalmikroskop *Leica TCS SP8 X* durchgeführt. Hierbei wurden Proben zwischen 470 und 630 nm angeregt und resultierende Fluoreszenzspektren aufgenommen. Proben mit einer Emissionswellenlänge unterhalb von 470 nm wurden mit einem Diodenlaser bei 405 nm angeregt.

Die Partikelauswertung erfolgte über das Programm *Image-J*. Dafür wurde die Fluoreszenzaufnahme zunächst in ein 2-Bit-Bild konvertiert und danach mittels Umrisserkennung die Fläche mittels Pixelzählung ausgewertet. Einzelne, freistehende Pixel innerhalb des Bildes wurden hierbei als Rauschen herausgefiltert.

## 10 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden wird der Vorgang der Arbeit aufgezeigt und die entsprechenden Ergebnisse diskutiert. Als übergeordnete Aufgabenstellung steht die Herstellung von neuen Materialien für den 3D-Druck von optischen Bauteilen. Zunächst wurde ein Harz für den DLP-3D-Druck entwickelt und charakterisiert. Die Vorteile dieser Prozessierungsmethode liegt in der relativ hohen Druckgeschwindigkeit im Vergleich zum FDM-Druck und der großen Präzision, wodurch optische Bauteile zügig angepasst und produziert werden können. Allerdings können hier durch prozessbedingte Stufenbildung keine gekrümmten Oberflächen mit optischer Qualität hergestellt werden, weshalb die Drucktinte so modifiziert wurde, dass sie auch mittels Inkjet-3D-Druck verarbeitet werden konnte. Um dies zufriedenstellend leisten zu können, mussten die Harzeigenschaften, im Speziellen die Viskosität, untersucht werden. Als attraktive Ergänzung konnten im Anschluss Komposite mit Quantenpunkten (für einen Sensoraufbau),  $ZrO_2$ -Partikeln und schwarzen Farbstoffen hergestellt und charakterisiert werden.

Die Entwicklung erfolgte also vom DLP-druckbaren Harz zum zusätzlich inkjetfähigen Material bis hin zu Partikel gefüllten Systemen.

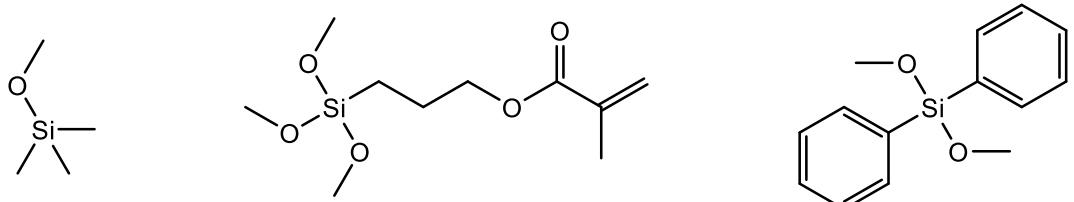
### 10.1 Herstellung der Harze für den DLP-3D-Druck

Gute Voraussetzungen für den Druck von Optiken bietet der DLP-3D-Druck (DLP; *digital light processing*) bzw. SLA-3D-Druck (SLA, Stereolithographie). Letzterer stand in der Arbeit jedoch aufgrund fehlender Verfügbarkeit nicht im Fokus. In beiden Methoden können feine Strukturen und Freiformen zügig gefertigt werden. Der FDM-Druck (FDM; *fused deposition modeling*) hat eine zu grobe Auflösung und die bestehenden Materialien sind im Normalfall nicht transparent, sondern höchstens transluzent. Im Gegensatz hierzu können für den DLP-Druck Materialien entwickelt werden, die die Anforderungen für optische Bauteile erfüllen. Der wichtigste Faktor ist die hohe Transparenz, die größer als 90% im sichtbaren Wellenlängenbereich sein sollte. Auch nach einer dauerhaften Belichtung des Werkstücks, soll keine Vergilbung eintreten. Weiterhin ist eine hohe Brechzahl sinnvoll, um für spätere Linsenanwendungen Material zu sparen. Das Material muss gut aushärtbar sein und dabei einen möglichst kleinen Schrumpfung haben, um aufwendige iterative Anpassungen des CAD-Modells hin zur erwünschten gedruckten Form zu minimieren. Für Initiatoren und spätere Additive muss das Harz zusätzlich eine gute Matrix sein. Diese Voraussetzungen können prinzipiell ORMOCER®e, also anorganisch-

organische Hybridpolymere, gut erfüllen.<sup>[84]</sup> Durch ihren hohen anorganischen Anteil ist der Schrumpf klein, die Transparenz hoch und ausreichende Stabilität gegeben.<sup>[85]</sup> Durch die anpassbare Organik kann die Aushärtung und die Eignung für Additive adaptiert werden. Folglich muss eine ORMOCER<sup>®</sup> Synthese entwickelt werden, die als Ergebnis eine druckbare Tinte bzw. ein Harz mit den oben genannten Eigenschaften hervorbringt.

Die Herstellung der Harze läuft in einer Sol-Gel-Synthese, wie in Kapitel 9.2.1 beschrieben, ab. Als Ausgangspunkt für das DLP-Harz wurde ein bestehendes Rezept, OC15, verwendet, das MEMO (3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat) und DMDPS (Diphenyldimethoxysilan) als Edukte verwendet. Allerdings ist dieses Harz aufgrund eines unterstöchiometrischen Einsatzes an H<sub>2</sub>O nur zu maximal 64% kondensiert, was Risiken für die Langzeitstabilität birgt, da unvernetzte Alkoxy- oder Hydroxy-Gruppen chemisch reaktive Zentren sind, die nach der Aushärtung weiter mit Bestandteilen aus der Luft, wie Sauerstoff oder Wasser, oder mit sich selbst reagieren können. Daher wurde die Rezeptur angepasst, ohne dass die Viskosität des Harzes stark ansteigen sollte, da sich in der Praxis Viskositäten unterhalb von 500 mPas im DLP-Drucker als gut verarbeitbar zeigten. Zur Absättigung der nicht hydrolysierten und rekondensierten Hydroxygruppen wurden Methoxytrimethyl-Monomere als zusätzliche Edukte bei der Synthese eingeführt. Außerdem wurde die Menge des H<sub>2</sub>O auf 0,5 mol pro Si-O-Gruppe angehoben, sodass theoretisch alle Si-OR-Gruppen hydrolysiert und wieder kondensiert werden können, um die Langzeitstabilität zu erhöhen. Das Produkt aus dieser Synthese wird im Folgenden als das Standard Harz OC23 bezeichnet. Der Vergleich der beiden Harzzusammensetzungen ist in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Vergleich der Viskositäten zweier verwendeter Harze in Bezug auf die Monomerzusammensetzung und Reaktand-Menge in molaren Anteilen sowie die Strukturformeln der eingesetzten Monomere.

| Harz   | Molarer Anteil MEMO | Molarer Anteil DMDPS | Molarer Anteil MTMS | HCl 0,5 mol/l | Maximaler Kondensationsgrad (theoretisch) | Viskosität [mPas] bei 20°C |
|--|---------------------|----------------------|---------------------|---------------|---|----------------------------|
| OC15   | 1                   | 1                    | -                   | 1,6           | 64%                                       | 390                        |
| OC23   | 1                   | 1                    | 1,75                | 3,375         | 100%                                      | 230                        |
| <b>Edukte</b>  |                     |                      |                     |               |   |                            |
|  <p>The image shows three chemical structures: MTMS (Methoxytrimethylsilane) with a central silicon atom bonded to three methyl groups and one methoxy group; MEMO (Methoxytrimethylsilane monomer) with a central silicon atom bonded to three methoxy groups and a propyl chain ending in an acrylate group; and DMDPS (Dimethylphenylsilylphenylsilane) with a central silicon atom bonded to two phenyl groups and two methoxy groups.</p> |                     |                      |                     |               |   |                            |
| <p>MTMS</p> <p>MEMO</p> <p>DMDPS</p>   |                     |                      |                     |               |   |                            |

Es zeigt sich eine Verringerung der Viskosität von OC15 (390 mPas) zu OC23 (230 mPas) durch die Einführung der Methoxytrimethylsilan Monomere (MTMS) mit nur einer Alkoxygruppe. Dies sorgt dafür, dass nach Anbindung des Monomers eine Kette in diese Richtung nicht weiter wachsen kann, da keine Si-O-Gruppe mehr zur Verfügung steht. Die Bildung von Dimeren aus zwei MTMS-Monomeren ist jedoch nicht auszuschließen, da sie im Vergleich zu den anderen Edukten zusätzlich noch reaktiver sind. Dies ist durch die kleine Molekülgröße und damit geringen sterischen Hinderung, aber auch durch die induktiven Effekte der Methylgruppen begründet. Diese stabilisieren den positiv geladenen Übergangszustand, wodurch dieser länger zur Reaktion zur Verfügung steht. Somit entstehen kürzere Ketten und Dimere, die die Viskosität, wie in „Viskositätssenkung Harze“ beschrieben, verkleinern. Dimere aus MTMS können später zusätzlich nicht organisch vernetzt werden. Folglich können diese mit der Alterung des ausgehärteten Werkstücks aus dem Material austreten und unter Umständen zu Rissbildung oder mechanischen Belastungen führen.

Das resultierende Harz OC23 hat eine geeignete Viskosität von ca. 230 mPas und ist somit prinzipiell ein brauchbares Material für den DLP-3D-Druck. Die Eigenschaften und

Eignung des Harzes zur Anwendung für optische Komponenten werden im Folgenden charakterisiert.

### 10.1.1 Eigenschaften der DLP-Harze

#### Brechungsindex

Neben der Viskosität ist der Brechungsindex ein wichtiges Merkmal für Materialien für optische Anwendungen. Dieser sollte möglichst hoch sein, um in der Anwendung von beispielsweise Linsen weniger Material durch eine höhere Brechkraft verwenden zu können. Daraus folgen Gewichts- und Platzeinsparungen in Bauteilen, wodurch eine Kosteneinsparung resultiert. Hier weist OC23 mit einer Brechzahl von  $1,503 \pm 0,001$  einen niedrigeren Wert als das OC15 mit  $1,531 \pm 0,004$ , jeweils gemessen bei 20 °C bei 589 nm. Die Werte sind aus Tabelle 7 als Mittelwerte mit resultierender Standardabweichung entnommen.

Tabelle 7: Vergleich der Brechungsindices im flüssigen Zustand zwischen einzelnen Chargen.

| Harz   | Brechungsindex (589 nm;<br>20°C) |
|--------|----------------------------------|
| OC23_4 | 1,503                            |
| OC23_5 | 1,503                            |
| OC23_6 | 1,503                            |
| OC15_1 | 1,529                            |
| OC15_2 | 1,536                            |
| OC15_3 | 1,528                            |

Diese Verringerung des Brechungsindex von OC15 zu OC23 ist auf den höheren organischen, wenig polarisierbaren Anteil<sup>[86–88]</sup> durch die zusätzlichen Methoxytrimethylsilan-Monomere in OC23 zurückzuführen. Weiterhin sorgen kürzere abgeschlossene Ketten bei OC23 für eine geringere Möglichkeit der Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen wie van der Waals Kräften. Im ausgehärteten Zustand steigt der Brechungsindex des OC23 jedoch auf 1,53 (589 nm, 20°C) und ist im Vergleich zu Standardmaterialien für Brillengläser wie Corning CR 39 SS mit 1,56<sup>[89]</sup> oder TriVex mit 1,53<sup>[89]</sup> in der gleichen Größenordnung.

#### Infrarot Spektroskopie

Um Verunreinigungen oder unerwünschte Nebenreaktionen zu untersuchen bzw. verschiedene Harze miteinander zu vergleichen wurden regelmäßig nach der Synthese IR-



Spektren aufgenommen. Zwei repräsentative Spektren des OC15 und OC23 Harzes sind in Abbildung 24 dargestellt.

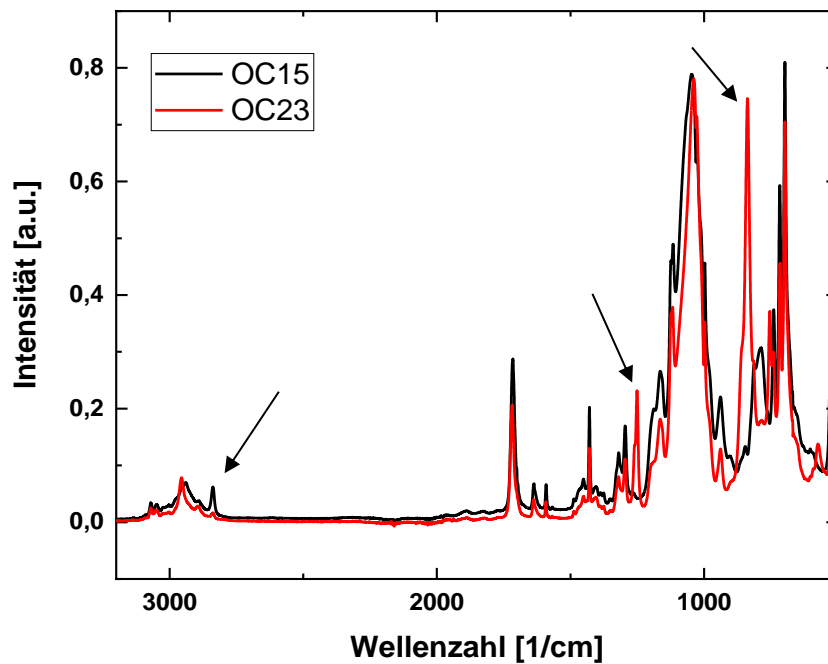


Abbildung 24: IR-Spektren zweier flüssiger ORMOCER®-Harze, die als Standardmaterial eingesetzt werden.

Die Spektren zeigen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  typische Streckschwingungsbanden von gesättigten C-H-Verbindungen. Die stark ausgeprägte Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  wird durch die Carboxylgruppe der Methacrylat-Komponenten verursacht. Der Peak bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  entspricht einer symmetrischen Biegeschwingung der C-H-Bindung. Im Fingerprint-Bereich überlagern viele Banden. Es können jedoch Si-O-Si-Banden bei  $1040\text{ cm}^{-1}$  und Si-O-Ph-Schwingungen bei  $940\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Im IR-Spektrum kann die ähnliche Zusammensetzung der beiden Harze nachvollzogen werden. Lediglich die drei markierten Peaks stechen als Unterschied heraus, die in Tabelle 8 dargestellt sind. Die höheren Absorptionsbanden des OC23 sprechen für die erhöhte Konzentration an Methylgruppen im Vergleich zu OC15.

Tabelle 8: Abweichende Peaks der IR Spektren<sup>[90]</sup>

| Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Schwingungsart                       |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| 840                             | antisymmetrische C-H Biegeschwingung |
| 1250                            | symmetrische C-H Biegeschwingung     |
| 2840                            | symmetrische C-H Streckschwingung    |

## Transparenz

Die wichtigste Eigenschaft für optische Bauteile ist jedoch die Transparenz, weshalb UV/Vis-Spektren aufgenommen wurden. Beispielhaft ist ein Transmissionsspektrum von ausgehärtetem OC23 in Abbildung 25 dargestellt.

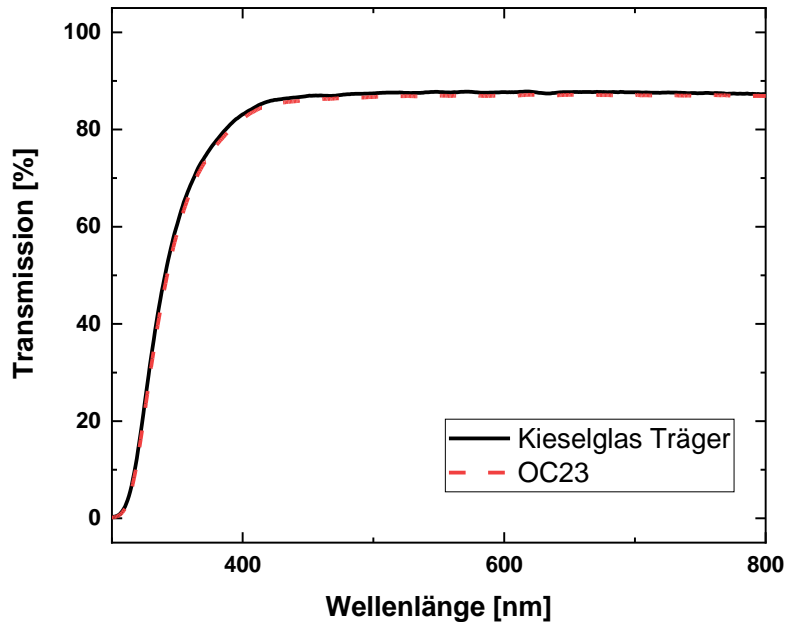


Abbildung 25: UV/Vis-Transmissionsspektrum des ausgehärteten OC23 Harzes (Rot, gestrichelt) auf einem Glaträger. Die Referenzmessung des Glaträgers in Schwarz. Die Fresnel-Reflexion der Grenzflächen von Luft/Schicht und Glas/Luft von je 2-4% ist nicht herausgerechnet.

Das UV/Vis-Spektrum wurde an der ausgehärteten Probe von ca. 1 mm Schichtdicke auf einem Objektträgerglas aufgenommen. Die Transmission verläuft von 800 nm bis ca. 420 nm parallel zur x-Achse bei ca. 85% und fällt dann stark bis auf 0 ab. Die hohe Transparenz im sichtbaren Bereich ist typisch für die Materialklasse der ORMOCER®e. Da hier die Reflexion an den Grenzflächen von Luft/Schicht und Glas/Luft von ca. je 2 - 4 %<sup>[91]</sup> nicht herausgerechnet ist, kann man von einer Transparenz nahe 100% im sichtbaren Bereich ausgehen, was auch an der kleinen Differenz der Transmission der Probe zur Referenz zu erkennen ist. Vergleichbare Materialien wie PMMA (Polymethylmethacrylat), PC (Polycarbonat) oder Glas haben ähnliche Transmission bei nicht angegebener Schichtdicke über den sichtbaren Spektralbereich, wie in Abbildung 26 dargestellt.

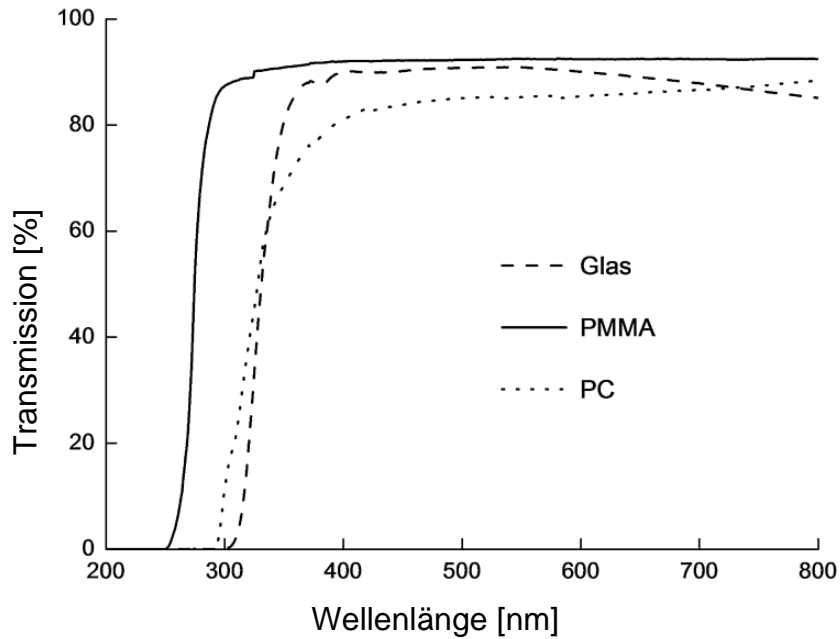


Abbildung 26: Transmissionsspektren von Glas, PMMA und PC adaptiert nach Shih.<sup>[92]</sup>

Die Transmission von Glas und PC liegen im sichtbaren Bereich bei 80-90 % und fallen ab 400 nm stark ab. PMMA hingegen hat eine Transmission von ca. 90 % bis 300 nm, anschließend sinkt sie innerhalb von 100 nm auf 0 ab. Somit sind diese Materialien in ihren Transmissionseigenschaften vergleichbar oder schlechter als das ORMOCER®.

#### Langzeitstabilität

Um die Langzeitstabilität des Materials zu testen wurden Klima-Tests durchgeführt. Dafür wurden planparallele  $1,5 \times 1,5 \times 0,1 \text{ cm}^3$  Schichten aus OC23 auf einem Borosilikat-träger in eine Form gegossen, ausgehärtet und die Transmission gemessen. Anschließend wurden die Proben bei  $85^\circ\text{C}$  und 85% Luftfeuchtigkeit für 1000 h ausgelagert und erneut vermessen. Die Transmissionsspektren vor und nach dem Klimatest sind in Abbildung 27 dargestellt.

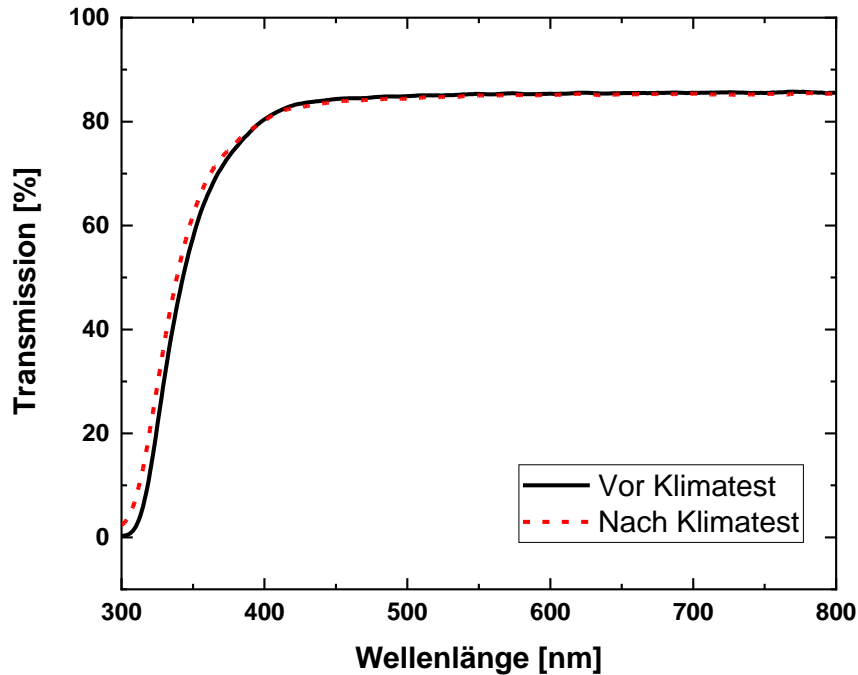


Abbildung 27: Transmissionsspektren der planparallelen Platten aus OC23 auf einem Borosilikatträger vor (schwarze Linie) und nach dem Klima-Test (Rot gestrichelt). Die Reflexion an den Grenzflächen ist nicht herausgerechnet.

Die Transmissionsspektren vor und nach dem Klima-Stresstest sind nahezu identisch. Sie zeigen im sichtbaren Bereich eine Transmission von ca. 85 %, die ab 420 nm stark abfällt. Das OC23 Harz hat im ausgehärteten Zustand folglich eine hervorragende Transmission in Kombination mit einer hohen Beständigkeit gegenüber Temperatur und Luftfeuchtigkeit.

#### Eignung für Druck

Mit einem Brechungsindex von über 1.5 verfügt das Harz über einen akzeptablen, aber steigerbaren Wert. Die Viskosität liegt in einem prozessierbaren Bereich für den DLP-Druck und die Transmissionseigenschaften sind für den Einsatz bei optischen Bauteilen in einem guten Bereich. Somit ist dieses ORMOCER® sehr gut für optische Anwendungen geeignet und kann fortan im 3D-Druck als Standardmaterial getestet werden.

#### 10.1.2 DLP- und LCD-Druck

Hierfür wurde das Material hauptsächlich im *Rapidshape Generatibes 3D Rapid Prototyping & Manufacturing System S60-LED* Drucker verwendet. Die Standardparameter für den DLP-Druck waren 10 s Belichtungszeit bei einer Schichtdicke von 20 µm. Abweichende Parameter sind jeweils angemerkt.

### DLP-Druck *Rapidshape*

Zunächst wurden Würfelstrukturen mit 1 cm Kantenlänge und planparallele Platten mit  $2 \times 2 \times 0,1 \text{ cm}^3$  gedruckt, um die Eignung des Materials zu testen. Prinzipiell lässt sich das Harz mit diesen Einstellungen formgetreu und ohne eventuelle Ablagerungen verdrucken. Einfache Körper, wie Würfel sind folglich problemlos herzustellen. Allerdings kann es an Grenzflächen während des Druckprozesses zur Lichtbeugung kommen. Weiterhin ist es möglich, dass die einzelnen Pixel nicht punktgenau abstrahlen. Zusätzlich kann sich die Polymerisation auch an unbelichteten Stellen weiter ausbreiten. Folglich zeigen Proben mit feineren Strukturen und Zwischenräumen auf, dass diese Effekte die Genauigkeit des Prozesses reduzieren, da nun an unerwünschten Stellen das Harz ausgehärtet wird. In ist eine solche feine Struktur, ein sogenannter Siemensstern, zu sehen, bei dem die Hohlräume zwischen den einzelnen Lamellen ebenfalls mit ausgehärtetem Harz ausgefüllt sind. Versuche diesen Effekt mit Hilfe von UV-Absorbem,<sup>[93]</sup> wie z. B. Tinuvin, zu minimieren schlugen fehl, da sich dadurch das Material trotz des geringen Massenanteils von unter 1 % stark gelb färbte. Dadurch können die Anforderungen für optische Anwendungen nicht mehr erfüllt werden.

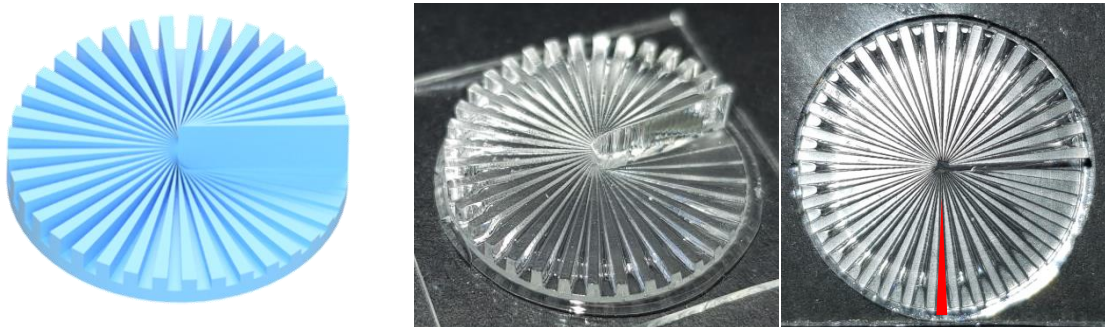


Abbildung 28 Links: 3D-Modell des Siemenssterns. Mitte und rechts: Mit OC23 DLP gedruckter Siemensstern mit 1,5 cm Durchmesser. In Rot ist beispielhaft der Zwischenraum eingezeichnet, der frei bleiben sollte, jedoch durch Streueffekte ebenfalls ausgehärtetes Harz beinhaltet.

Um die Eignung des Materials für Linsen zu testen, wurden einfache sphärisch, konvexe Linsen gedruckt. Als Durchmesser wurden 25 mm gewählt, um den typischen Dimensionen von optischen Komponenten (1 Zoll / 2 Zoll) Rechnung zu tragen. Die Proben, wie in Abbildung 29 zu sehen, zeigen aber schon makroskopisch eindeutig, dass die Oberflächen für optische Anwendungen nicht geeignet sind. Die Stufen, die durch die additive Fertigung des DLP-Drucks entstehen sind zu groß, wodurch eine hohe Streuung an der Oberfläche entsteht.

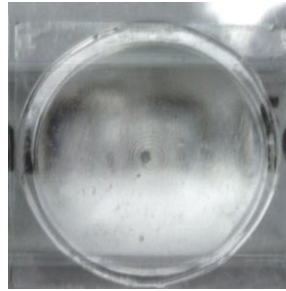


Abbildung 29: DLP gedruckte Linse mit 25 mm Durchmesser aus OC23-Harz.

#### Nachbearbeitung der Druckkörper

Demzufolge muss eine Nachbearbeitung erfolgen. Beispielsweise kann poliert werden,<sup>[72]</sup> was manuell oder automatisiert erfolgen kann. Manuell entstehen jedoch möglicherweise starke Schwankungen durch die menschliche Ungenauigkeit in der resultierenden Geometrie, wohingegen bei einer Automatisierung im Idealfall ein 6-Achs-Roboter eingesetzt werden muss, der in dieser Arbeit nicht zur Verfügung stand. Eine weitere Möglichkeit ist es die Stufen durch Bedeckung mit zusätzlichem Harz zu glätten. Hierfür wurden drei verschiedene Möglichkeiten getestet: Das Spincoating, Spraycoating mittels Dispenser und das Dipcoating.

Für letzteres wurde die gedruckte Linse in das flüssige Harz getaucht und manuell herausgezogen. Anschließend konnte überschüssiges Material für 30 s abtropfen und die Schicht unter Stickstoff ausgehärtet werden. Beim Spraycoating wurde eine dünne Schicht des Harzes mittels Dispenser aufgesprüht und im Anschluss ebenfalls unter Stickstoff ausgehärtet. Hier konnte beobachtet werden, dass durch den variablen Abstand der Düse von der Linse, der von oben nach unten ansteigt, die Materialverteilung nicht gleichmäßig erfolgen konnte. Zusätzlich sorgt das Abfließen des Harzes nach unten dafür, dass die Linse in ihrer Geometrie verzerrt wird, weshalb dieser Versuch verworfen wurde. Für das Spincoating wurde die Linse gleichmäßig mit Harz bedeckt und das überflüssige ORMOCER® bei 2000 rpm für 20 s entfernt. Zuletzt wurde unter Stickstoff ausgehärtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 zusammengefasst.

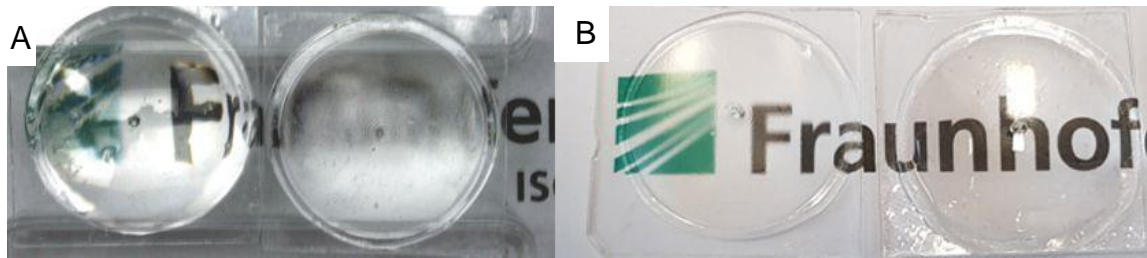


Abbildung 30: Mit OC23 DLP-gedruckte Linsen (A) links: Mit Tauchbeschichtung nachbehandelte Linse, rechts: gedruckte Linse ohne Nachbehandlung. (B) links: DLP gedruckte Linse ohne Nachbehandlung, rechts: Mit Spincoating nachbehandelte Linse.

In den Abbildungen ist jeweils makroskopisch eine Glättung zu erkennen, da die durch die Stufen hervorgerufenen Streueffekte verschwunden sind. Die Glättung der Oberfläche wurde weiterhin mit Hilfe des Laserscanning-Mikroskops untersucht. Das Höhenprofil der LSM Aufnahmen in Abbildung 32 zeigen im nicht bearbeiteten Zustand Stufen mit einer Höhe von 24, 22, 18 und  $20 \pm 1$   $\mu\text{m}$ . Die geglättete Variante zeigt insgesamt höhere Stufen auf, was durch den Materialauftrag zu erklären ist. Die Stufen sind hierbei 27, 25 und  $23 \pm 1$   $\mu\text{m}$  hoch. Die Steigung im Kantenbereich der beiden Höhenprofile ist jedoch sehr ähnlich, sodass die makroskopisch vermutete Abflachung der Stufen nicht erkennbar ist. Die Peaks am Kantenende sind auf Reflexionen des Lasers zurückzuführen.

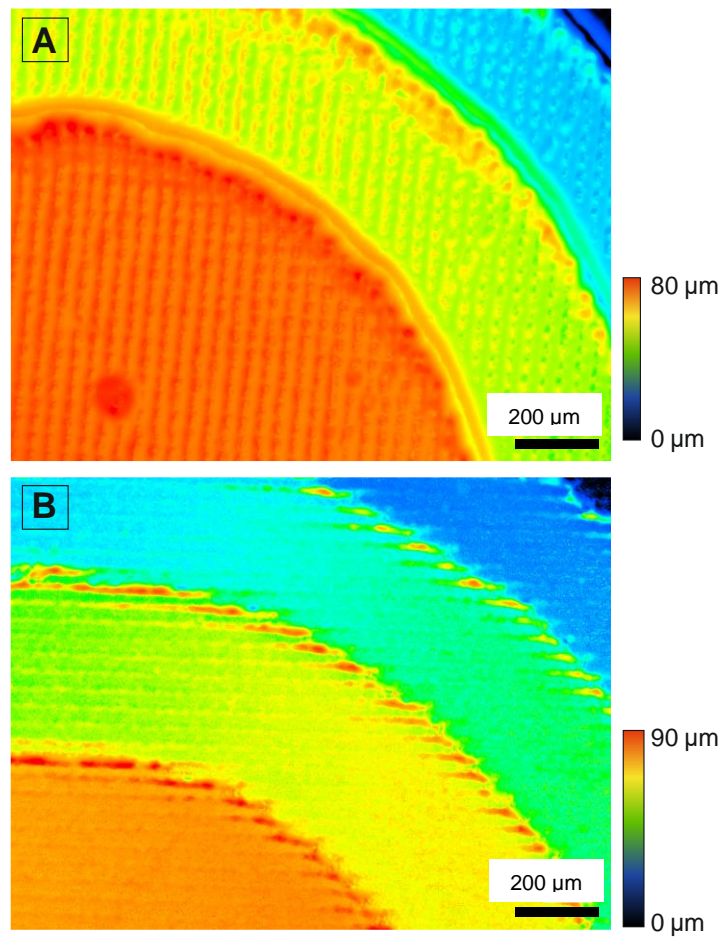


Abbildung 31: LSM-Aufnahmen von DLP-gedruckten Linsen aus OC23 in 10-facher Vergrößerung, sowie das Höhenprofil senkrecht zu den Stufen. A: ungeglättete Linse. B: Mittels Spincoating geglättete Linse.



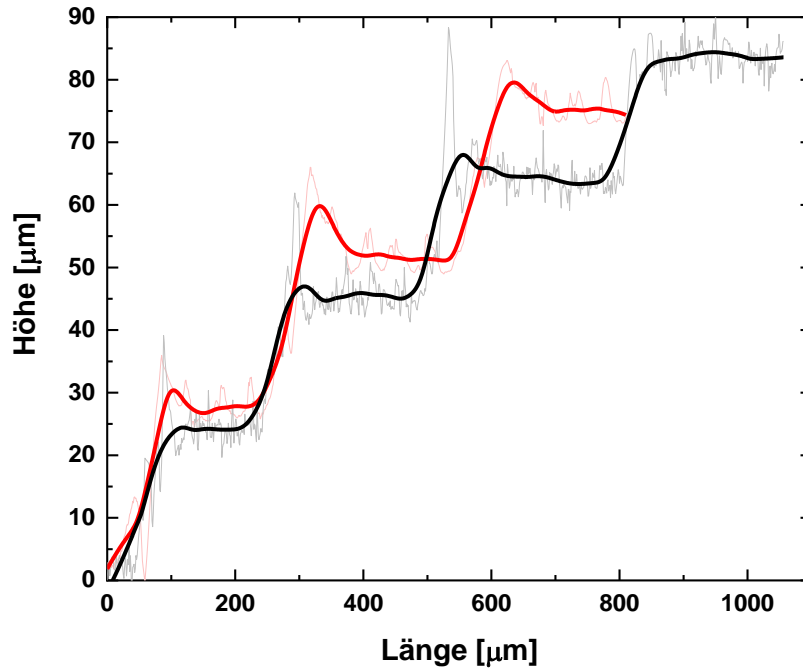







Abbildung 32: Höhenprofil der DLP gedruckten Linse ohne (schwarz) und mit Nachbehandlung (rot). Zur besseren Übersicht sind hier Lowess-Glättungen durchgeführt. Die vordergründigen und dunklen Linien sind die Lowess-geglätteten Profile der hellen, dahinterliegenden, ursprünglichen Messwerte.

#### LCD-Druck *Anycubic/Phrozen*

Weiterhin wurde das ORMOCER® am LCD-Drucker *Photon S* von *Anycubic* sowie am *Phrozen Sonic Mini 4K* getestet. Mit möglichst ähnlichen Einstellungen zu den Versuchen am *Rapidshape* Drucker (DLP), die in Tabelle 9 zusammengefasst sind, wurden Würfel mit einer Kantenlänge von 1 cm gedruckt. Die Formgenauigkeit ist hier jedoch äußerst gering. Einzelne Schichten sind teilweise breiter, als das CAD-Modell vorgibt, an manchen Stellen aber auch schmäler. Bei längerer Belichtungszeit bis 60 s streut das Licht zu stark in das umliegende Material, sodass der komplette Bereich bis ca. 2 cm Entfernung um den Würfel ausgehärtet wurde. Auch Variationen bei der Schichtdicke führten zu keiner Verbesserung des Druckergebnisses.

Tabelle 9: Druckergebnisse der 1 cm Kantenlänge-Würfel am Phrozen Mini S mit ORMOCER(r) OC23 bei verschiedenen Druckeinstellungen.

| Probe | Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ] | Belichtungszeit pro Schicht [s] | Foto  |
|-------|--------------------------------|---------------------------------|---|
| Ph_1  | 10                             | 2,2                             |    |
| Ph_2  | 50                             | 7,5                             |    |
| Ph_3  | 50                             | 10                              |   |
| Ph_4  | 50                             | 15                              |  |
| Ph_5  | 50                             | 25                              |  |

In den Abbildungen der Tabelle 9 ist deutlich zu erkennen, dass die Würfelform mit keiner der Druckeinstellungen formgetreu eingehalten werden kann. Die besten Kanten wurden mit den Einstellungen von Ph\_5 erzielt. Bei einigen Proben entstanden nach wenigen Wochen Risse entlang der gedruckten Schichten, was bei Probe Ph\_4 zu erkennen ist. Dies spricht dafür, dass durch den Druckprozess die Eigenschaften des Materials innerhalb des Volumenkörpers variieren, weshalb Untersuchungen zur Ausbildung von Lagengrenzen durchgeführt wurden.

### 10.1.3 Lagengrenzenuntersuchung

Neben der eventuellen Rissbildung zwischen den einzelnen Schichten können weitere Probleme für optische Anwendungen der Formkörper entstehen. Wenn die einzelnen Schichten nicht homogen ausgehärtet werden, sind unterschiedliche Brechungsindices innerhalb des Formkörpers die Folge. Dadurch existieren pro gedruckte Lage zusätzliche Grenzflächen, an denen das durchstrahlende Licht gebrochen wird. Ob dieser Effekt so groß ist, dass er einen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials hat, wird im Folgenden untersucht.

Hierfür wurden mit verschiedenen synthetisierten Materialien, OC23 und OC40, Würfel mit einer Kantenlänge von 1 cm mit einer Schichtdicke von 25  $\mu\text{m}$ , mit einer Ausnahme, am *Rapidshape* DLP-Drucker gedruckt und anschließend vier von sechs Seiten poliert, sodass die eventuell entstandenen Lagengrenzen offengelegt und Messungen nicht durch Streuung an der rauen Oberfläche verfälscht werden. Tabelle 10 fasst die eingesetzten Materialien und die entsprechenden Prozessbedingungen des Drucks zusammen.

Tabelle 10: Eingesetzte Materialien und Prozessbedingungen zur Lagengrenzenuntersuchung.

| Probe | Material | Belichtungszeit [s] | Lagenabstand [ $\mu\text{m}$ ] | Starterkonzentration [Gew.%] bezogen auf Harzmasse |
|-------|----------|---------------------|--------------------------------|--|
| DLPW1 | OC40     | 10                  | 25                             | 1  |
| DLPW2 | OC23     | 10                  | 25                             | 1  |
| DLPW3 | OC23     | 10                  | 50                             | 1  |
| DLPW4 | OC23     | 20                  | 25                             | 1  |
| DLPW5 | OC23     | 10                  | 25                             | 2  |
| DLPW6 | OC23     | 10                  | 25                             | 5  |

Hier wurden Schichtdicken, Belichtungszeiten und Photoinitiatorkonzentrationen variiert, um eventuelle Unterschiede bei der Aushärtung der einzelnen Schichten erkennen zu können. Eine höhere Photoinitiatorkonzentration sorgt für eine schnellere Vernetzung,

sodass Lagengrenzen unter Umständen vermieden werden können, allerdings kann dies auch zu einer Gelbfärbung des Materials führen. Eine längere Belichtungszeit kann dafür sorgen, dass schon während des Drucks sämtliche verfügbare vernetzbare Gruppen abreagieren, sodass ebenfalls die Lagengrenzen minimiert werden können. Jedoch geht dies auf Kosten der Druckzeit und unter Umständen auf die Genauigkeit des Drucks.

Um die Aushärtung der Schichten zu messen wurden Mikroraman-Linienscans (Ein Spektrum pro  $\mu\text{m}$ ) senkrecht zu den Schichtebenen durchgeführt. Hierfür wurden die Peaks bei  $1630\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ , der Resonanz der C=C-Bindung, die als vernetzende Gruppe auftritt, ausgewertet. Beispielhafte Spektren sind in Abbildung 33 und Abbildung 34 dargestellt, alle anderen aufgenommenen Spektren verlaufen analog.

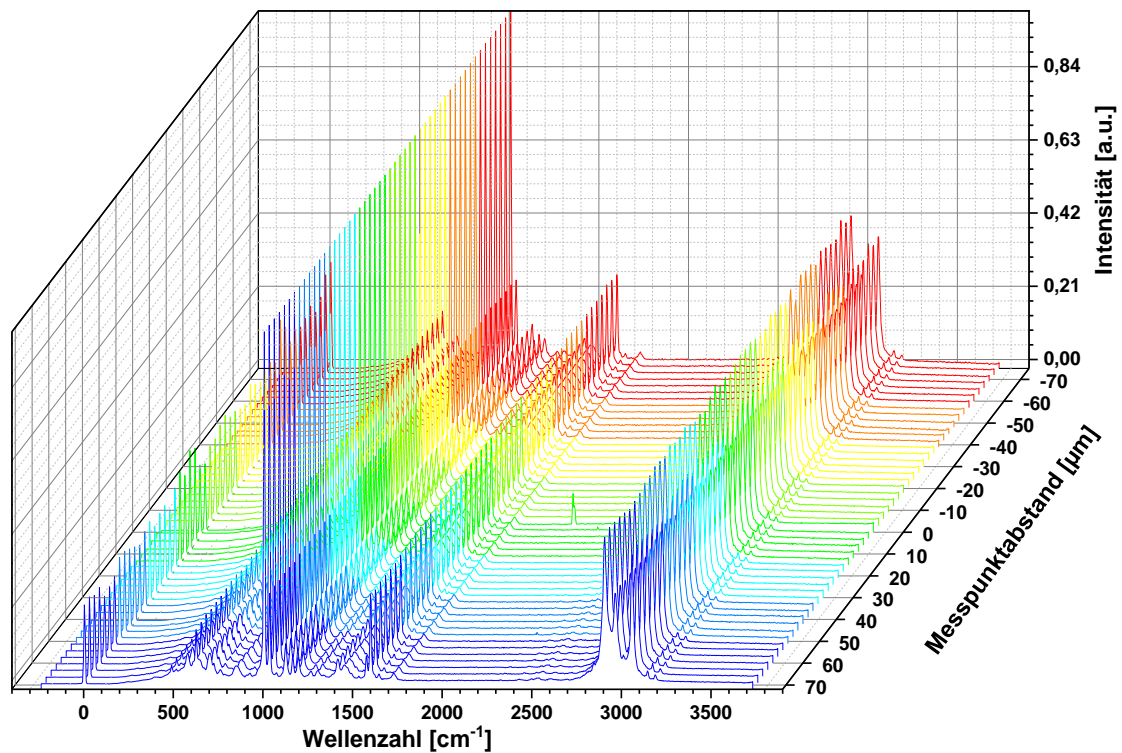


Abbildung 33: Ramanspektrum-Linienscan der ausgehärteten DLPW5 Probe. Die Z-Achse zeigt hier den Abstand von  $-75$  bis  $75\ \mu\text{m}$  der einzelnen Spektren-Messungen von einem auf der Probe gewählten Startpunkt bei  $0\ \mu\text{m}$ . Die Linie wurde senkrecht zu der Schichtenfolge gewählt.

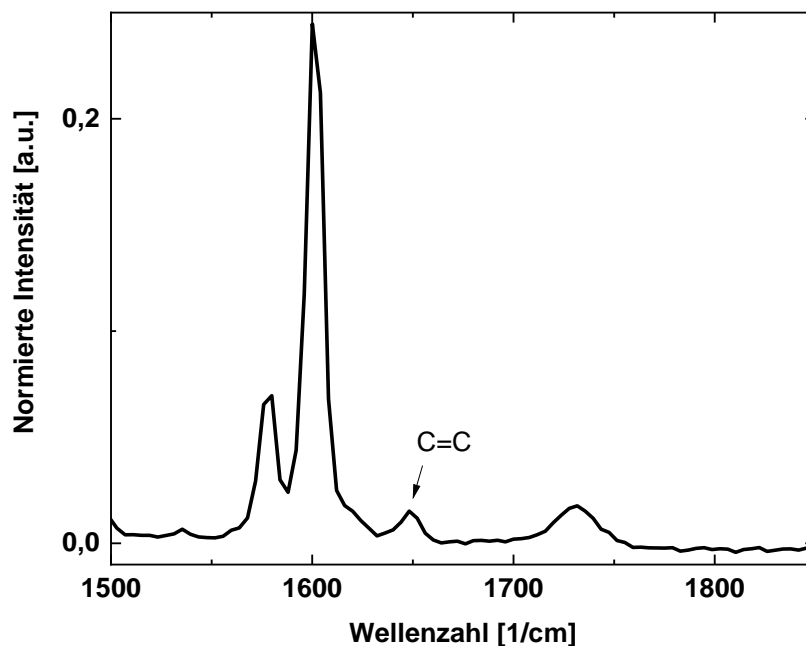


Abbildung 34: Relevanter Bereich eines Ramanspektrums aus dem Linienscan der DLPW5 Probe für die Ermittlung der Vernetzungseigenschaften.

Der Peak bei  $1642\text{ cm}^{-1}$  entspricht der Resonanz der C=C-Bindung und ist somit stellvertretend für die organische Vernetzung des Harzes nach der UV-Belichtung. Eine nicht gleichmäßige Vernetzung der Schichtenabfolge müsste demzufolge an diesem Peak abzulesen sein. Hierfür wurden die Spektren normiert, gleichmäßige Basislinienkorrekturen durchgeführt und die Intensitäten der Peaks ausgewertet und verglichen. Die Werte zeigen jedoch keine signifikante Varianz und auch keine Periodizität im Bereich der Schichtdicke von hier  $25\text{ }\mu\text{m}$ . Wird das Grundrauschen der Basislinie auf gleiche Weise betrachtet, hier bei  $1802\text{ cm}^{-1}$  ermittelt, ist kein grundlegender Unterschied zur Messung bei  $1642\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, wie in Abbildung 35 dargestellt. Folglich ist die gemessene Vernetzung der Proben gleichmäßig und es ist keine Schichtenabfolge in den Raman-Spektren zu beobachten. Dass überhaupt ein Peak bei  $1642\text{ cm}^{-1}$  in den Spektren zu sehen ist, zeigt, dass die Harze nicht zu 100% aushärten. Dies liegt darin begründet, dass nicht alle Doppelbindungen Reaktionspartner finden bzw. aktiviert werden, da die steigende Viskosität und letztendlich Verhärtung des Materials für eine Immobilität der aktiven Gruppen führt.

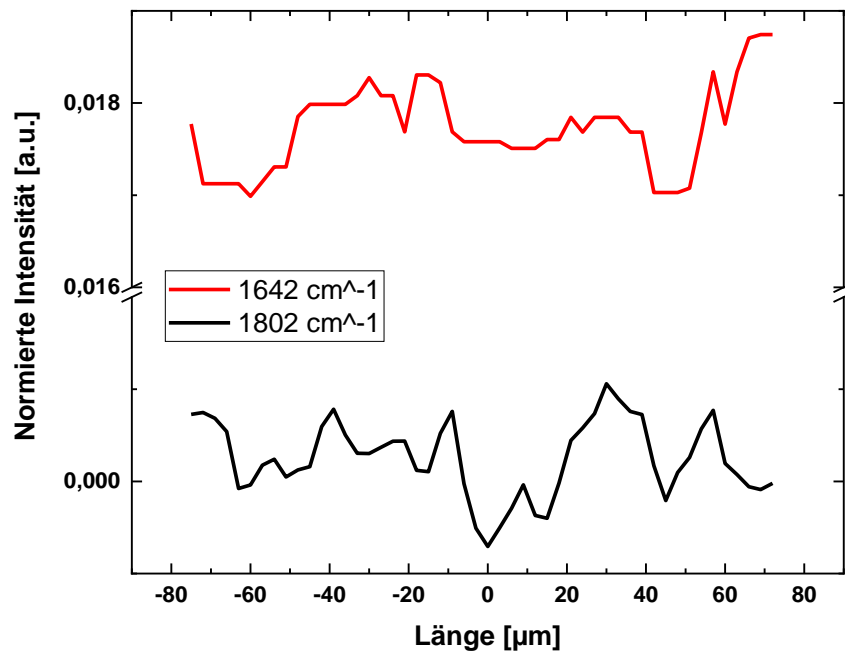


Abbildung 35: Lowess-geglättete Raman Intensitäten bei  $1642\text{ cm}^{-1}$  (entspricht C=C-Schwingung) und  $1802\text{ cm}^{-1}$  (Basislinie) im Längenprofil.

Laserscanning-Mikroskop-Aufnahmen in Abbildung 36 zeigen teilweise jedoch sehr deutlich eine Schichtenabfolge (Seite), sowie quadratische Segmente (Oberseite). Letztere sind bei der Probe DLPW5 durch die Kontrastunterschiede gut zu erkennen. Dieser ist durch kleine Höhenunterschiede der Oberfläche bedingt. Die Quadrate sind jeweils im Abstand von  $38\text{ }\mu\text{m}$ , was dem Abstand der einzelnen Mikrospiegel des Druckers entspricht. Dies legt nahe, dass die Lichtintensität der einzelnen Spiegel in der Mitte am höchsten ist und zum Rand hin abnimmt. Nach dem Polieren der Oberfläche sind die Quadrate unter dem Laserscanning-Mikroskop nicht mehr zu erkennen.

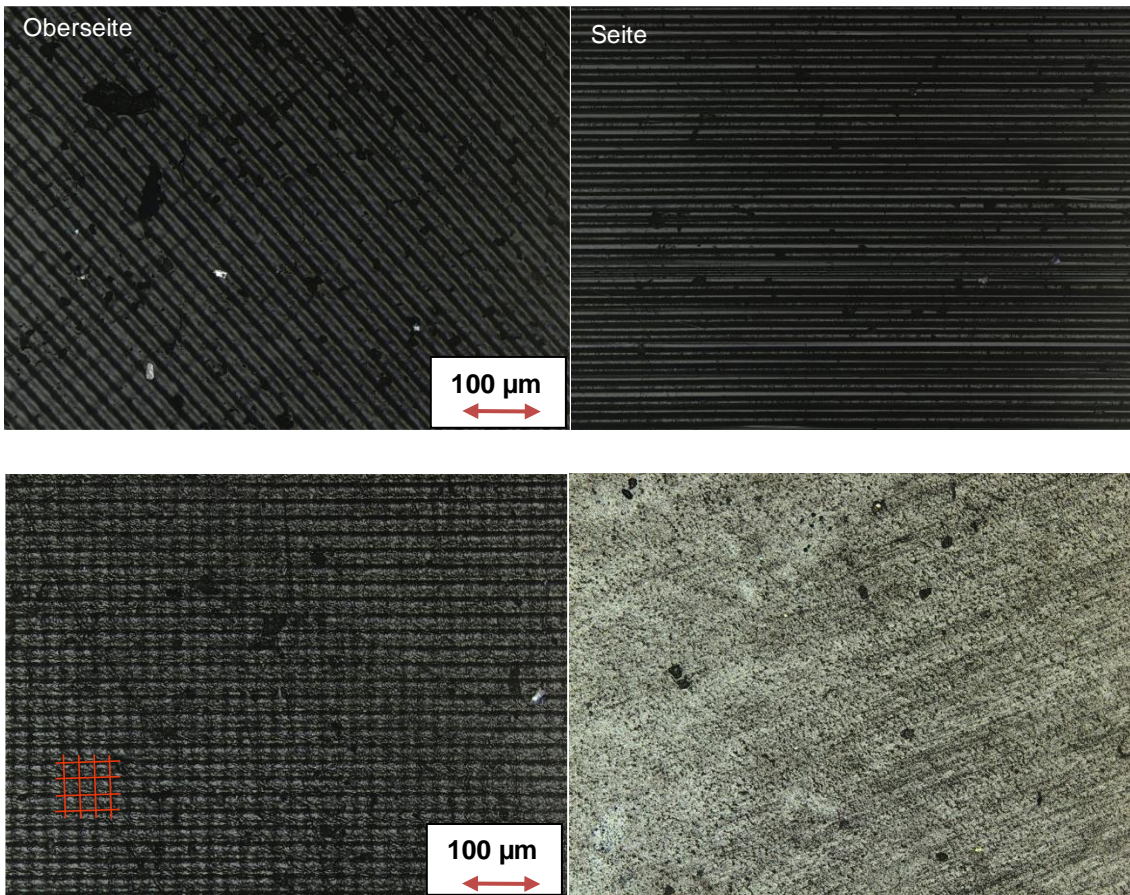


Abbildung 36: Oben: Laserscanningmikroskopaufnahmen von der Oberseite, sowie der Seite eines DLP gedruckten ORMOCER®-Würfels der DLPW1 Probe. Der Maßstab gilt für beide Aufnahmen. Unten: LSM-Aufnahme der DLPW5 Probe von der Oberseite mit eingezeichnetem Gitter zur Verdeutlichung der Pixel. Rechts unten ist die Aufnahme der polierten Oberseite gezeigt.

Da die Untersuchungen mit ortsauflöser Raman-Spektroskopie nicht zur Aufklärung der Lagengrenzen beitragen konnten, wurden die gedruckten Formkörper mittels Lichtbeugung untersucht. Wird Licht durch ein Gitter gestrahlt, kommt es zu Beugungerscheinungen, wodurch Interferenzen entstehen können. Dadurch wird Lichtintensität von der optischen Achse weg in hohe Beugungsordnungen gelenkt und die Intensität senkrecht der beugenden Oberfläche nimmt ab. In UV/Vis Spektren können daher auftretende Beugungseffekte durch Intensitätsabnahmen festgestellt werden. Hierfür wurden die Proben senkrecht und parallel zu den Schichten gemessen. Das Spektrum von Probe DLPW3 ist in Abbildung 37 gezeigt. Hier verlaufen die Transmissionen der senkrechten und parallelen Messung vergleichbar. Der Intensitätseinbruch bei 900 nm ist auf einen Lampen-, bzw. Detektorwechsel des Spektrometers zurückzuführen.

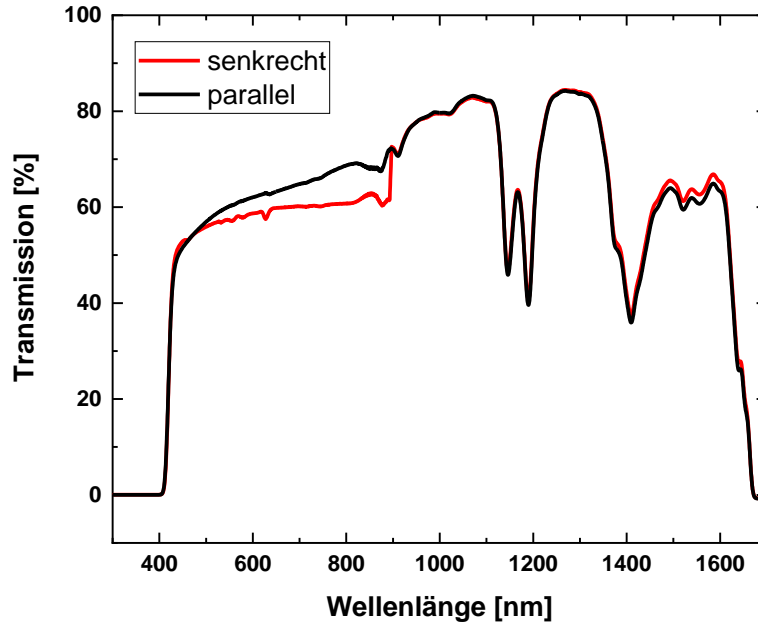


Abbildung 37: UV/Vis-Spektren der DLWP3 mit Strahlengang parallel und senkrecht zu den Druckebenen.

Im Vergleich fallen hierbei die Proben DLPW2, 4 und 6 auf, die in der parallelen Ausrichtung ca. 10% weniger Transmission im Spektrum aufweisen, was beispielhaft in Abbildung 38 an Probe DLPW2 gezeigt ist.

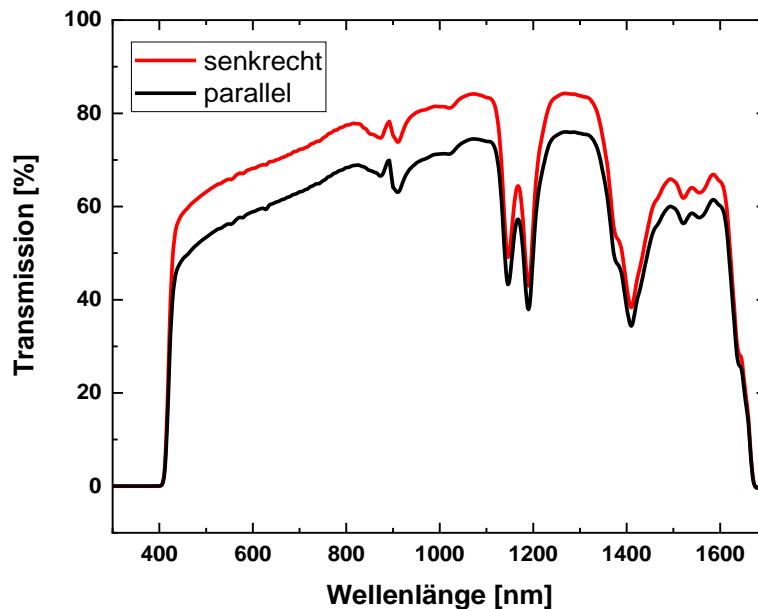


Abbildung 38: UV/Vis-Spektren der Probe DLPW2 mit Strahlengang parallel und senkrecht zu den Druckebenen.



Allerdings kann dieser Effekt auch darauf beruhen, dass Blasen im Material das Licht streuen, oder dass die Proben nicht perfekt gleichmäßig im Strahlengang lagen, sodass eventuell eine getroffene Würfelkante für Intensitätsverluste verantwortlich ist. Probe DLPW 7 zeigt den umgekehrten Effekt. Das Parallel-Spektrum hat eine höhere Transmission als das Senkrecht-Spektrum. Vermutlich sind hier entsprechend Blasen und Kanten für den Transmissionsverlust verantwortlich.

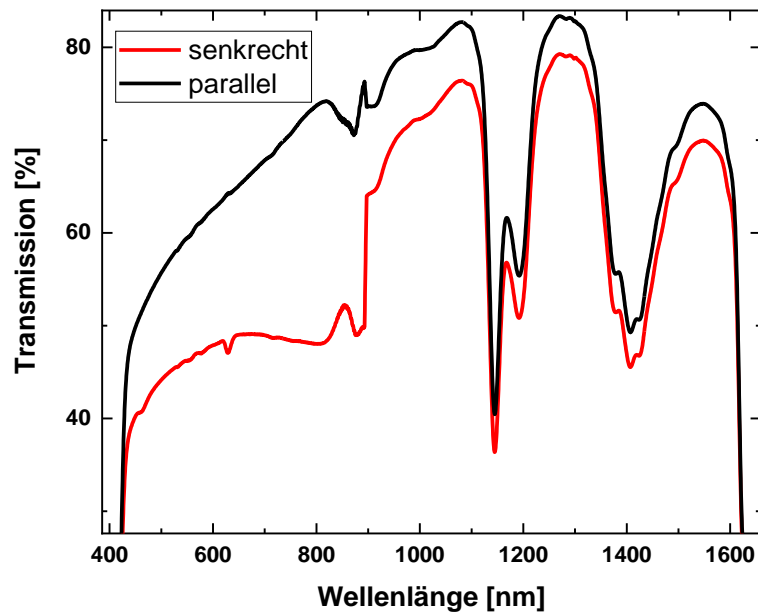


Abbildung 39: UV/Vis-Spektren der Probe DLPW 7 mit Strahlengang parallel und senkrecht zu den Druckebenen.

Weiterhin kann der Brechungsindex ein Indiz für die Vernetzung geben, da die Brechzahl mit dem Aushärtungsgrad ansteigt.<sup>[86,87]</sup> Ortsaufgelöste Messungen des Brechungsindex von einer Probe (DLPW 7), die an der Hochschule Aalen von Manuel Rank durchgeführt wurden, zeigen jedoch ebenfalls keine signifikanten Unterschiede der einzelnen Schichten und Zwischenbereiche, wie in Abbildung 40 dargestellt ist, was die Ramanmessungen bestätigt.

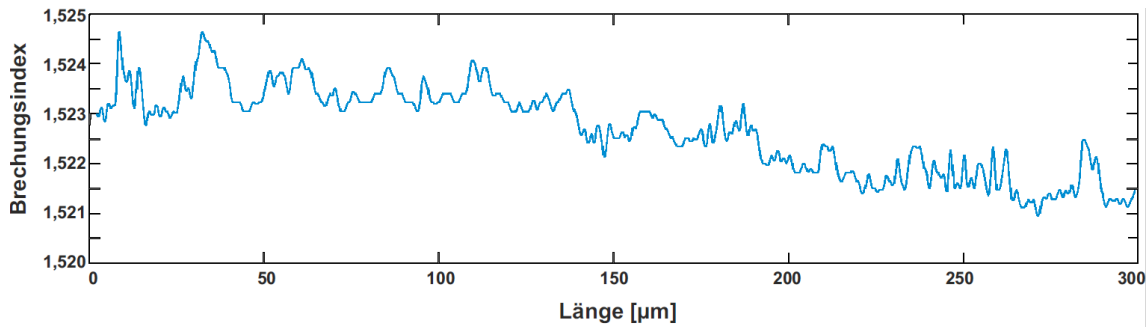


Abbildung 40: Brechungsindices eines DLP-gedruckten Formkörpers (DLPW6) entlang einer Linie senkrecht zu den Druckebenen. Gemessen von Manuel Rank, Hochschule Aalen.

Die Ergebnisse zeigen weithin eine gleichmäßige Vernetzung der einzelnen Schichten und Zwischenbereiche. Die getesteten ORMOCER®e sind somit beim DLP-Druck homogen vernetzt, was sie zu einem guten Material für optische Anwendungen macht, da somit keine Streu- und Brechungseffekte innerhalb des Körpers aufgrund der Schichtenabfolge auftreten können. Warum einzelne Proben dennoch Risse zwischen den Schichten bilden, konnte nicht geklärt werden. Vermutlich liegt die Auflösungsgrenze der verwendeten Messmethoden über dem Größenbereich rissbildender Prozesse, sodass diese nicht beobachtet werden können. Daher sollten nach dem Druck die Formkörper einheitlich mit UV-Licht nachgehärtet werden, um eventuell auftretende Alterungsprozesse zwischen den einzelnen Schichten zu minimieren.

Es konnte also im Kapitel des DLP-Drucks gezeigt werden, dass OC23 und ähnliche Harze sehr gut im DLP-Verfahren gedruckt werden können. Allerdings ist dies keine geeignete Methode für die Produktion von klassischen Linsen, da die Lichtstreuung an der Oberfläche zu einer starken Abnahme der Transmission führt. Wenn der Aufwand des Polierens und Nachbearbeitens entfallen würde, könnten hohe Kosten in der späteren Produktion eingespart werden. Diesem Mehraufwand kann der Inkjet-3D-Druck entgegenwirken, weshalb das Druckverfahren darauf umgestellt wird. Der flüssige Auftrag des Materials sorgt mit Hilfe der Oberflächenspannung dafür, dass die Oberfläche glatt gezogen wird, sodass eine geringe Oberflächenrauheit entsteht, wie unten beschrieben. ORMOCER®e wurden bisher nur in Lösemittelgemischen für den Inkjet-Druck eingesetzt.<sup>[94]</sup> Die genauere Untersuchung der reinen Harze wurde entsprechend noch nicht betrieben. Um die ORMOCER®e Inkjet-Druck fähig zu machen, müssen hierfür ihre Eigenschaften angepasst werden, was im Folgenden dargestellt ist.

## 10.2 Viskositätssenkung Harze

Um die in Kapitel 8.6.2.2 beschriebenen Effekte der Stufenbildung und damit verbundenen schlechten Eigenschaften der Oberflächen der gedruckten Körper zu verbessern, wurde die Methode des Inkjet-3D-Drucks untersucht. Hier wird davon ausgegangen, dass die Oberflächenspannung des flüssigen Harzes die Schichten glattzieht und damit die Qualität der Oberflächen deutlich verbessert. Abbildung 41 zeigt eine schematische Darstellung des Vergleichs zwischen DLP und Inkjet-3D-Druck.

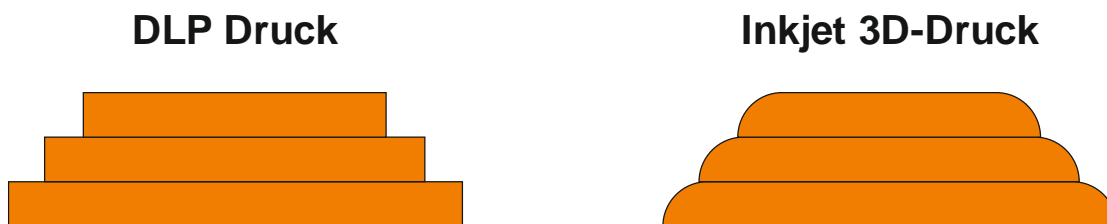


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Schichtenbildung im Vergleich: DLP-3D-Druck mit relativ scharfen Kanten an den einzelnen Schichten und Inkjet-3D-Druck mit abgerundeten Kanten.

Da im Inkjet-Druck jedoch kleinste Volumina fließen und durch Düsen mit Öffnungen im zweistelligen Mikrometer-Bereich gedrückt werden, stellt diese Methode andere Anforderungen an die Druckmaterialien als der DLP-Druck. Neben einer passenden Oberflächenspannung, die Tropfenbildung zulässt, muss die Viskosität ausreichend gering sein, damit das Material durch das schmale Leitungssystem fließen kann.

In der praktischen Anwendung in dieser Arbeit hat sich herausgestellt, dass Oberflächenspannung als Größe keinen entscheidenden Einfluss auf die Tropfenbildung besitzt, da durch Anpassungen der Temperatur im Druckkopf und der Ansteuerung der Piezokristalle über *waveforms* die verwendeten Harze druckfähig gemacht werden konnten. Die Viskosität muss jedoch so gering sein, dass das Material durch die Düse gedrückt werden kann. Ab einer Viskosität von ca. 50 mPas bei Raumtemperatur sind Tinten in der praktischen Anwendung druckbar, da durch Steigerung der Temperatur der Druckköpfe auf bis zu 60°C die Viskosität weiter gesenkt werden kann.

Um die Zähflüssigkeit von gegebenen Materialien, wie das OC23 Harz mit ca. 230 mPas, anzupassen gibt es mehrere Möglichkeiten. Die einfachste Variante wäre einem Harz ein Lösemittel zuzufügen. Dabei entstehen jedoch viele Probleme. Zum einen wird das Heizen des Druckkopfs eingeschränkt, da sich verdampfendes Lösemittel entzünden könnte. Durch längeres Verweilen der Harz-Lösemittel-Mischung im Druckkopf bei höherer Temperatur kann durch das Verdampfen des Lösemittels die Viskosität so stark

ansteigen, dass die Düse verstopft oder für eine schlechte Druckkonstanz sorgt, also der Druck im Lauf der Zeit ungleichmäßig wird oder sogar stoppt. Weiterhin ist der verbleibende und damit auszuhärtende Anteil an Harz in der Gesamtlösung relativ klein, wodurch die Schichtdicke gering wird. Dadurch steigt die Druckzeit entsprechend des Lösemittelanteils an, wenn Volumenkörper gedruckt werden sollen. Wenn das Material auf den Träger gedruckt wird, muss das Lösemittel anschließend verdampfen, wodurch der Kaffeerand-Effekt<sup>[95]</sup> provoziert wird, sich also die Feststoffe am Rand der Tropfen ansammeln und ablagern. Dies führt zu einer Ungleichheit der Oberflächenstruktur und damit zum gegenteiligen Effekt, den man eigentlich erreichen möchte. Werden Lösemittel mit hohem Siedepunkt eingesetzt, kann das bei späterer Prozessierung der Formkörper zu Problemen führen. Die Objekte können durch zu spätes Ausdampfen der Lösemittel zelltoxisch werden oder mechanische Einbußen durch beispielsweise Rissbildung erleiden.

Eine bessere Methode ist der Einsatz von sogenannten Reaktivverdünnern mit geringer Viskosität, die im finalen Prozessierungsschritt mit den ORMOCER<sup>®</sup>en unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzt werden können.

### 10.2.1 Variation der Viskosität mittels Reaktivverdünner

Die einfachste Variante, um Viskositäten anzupassen ist die Herstellung einer Mischung aus hoch- und niedrigviskosen Materialien. Daher wurden zum Vergleich Viskositäten über das Beimischen von Reaktivverdünnern, wie DDDMA (Dodecandioldimethacrylat), zum OC23 Harz angepasst. Prinzipiell verändert sich die Viskosität von Mischungen nach folgendem vereinfachten Gesetz:

$$\ln \eta = X_1 \ln \eta_1 + X_2 \ln \eta_2 \quad (18)$$

Mit  $\eta$  als resultierende Viskosität,  $\eta_1/\eta_2$  als Viskosität der Bestandteile, sowie  $X_1/X_2$  als Anteile der Bestandteile.

Als Reaktivverdünner können beispielsweise DDDMA (Dodecandioldimethacrylat) mit niedrigem Dampfdruck oder Ethylmethacrylat (EMA) mit höherem Dampfdruck eingesetzt werden. Ersterer verflüchtigt sich beim Druckprozess nicht und reagiert mit dem Harz beim Aushärten mit. Es bilden sich folglich kovalente Bindungen zwischen Reaktivverdünner und Harz aus. Dadurch wird die Schichtdicke pro Druckvorgang im Vergleich zu den Lösemittelgemischen deutlich gesteigert und die Druckkonstanz ist gegeben. Allerdings werden hier hohe Massenanteile an Reaktivverdünner gebraucht, um die Harze so zu verdünnen, dass sie druckfähig werden, wie in Abbildung 42 dargestellt. Die

zwei Kurven beschreiben eine Abfallende Viskosität mit steigendem Reaktivverdünneranteil, der sogar steiler verläuft als die berechnete Kurve mit Gleichung 18. Wird EMA als Reaktivverdünner eingesetzt werden ca. 10-20% Massenanteil benötigt, um zwischen 15-40 mPas der Mischung zu erreichen. Für DDDMA müssen Massenkonzentrationen von bis zu 47 Gew.% für 40 mPas und 60 Gew.% für 15 mPas eingesetzt werden, um das Harz zu einer druckbaren Viskosität zu bringen. Dadurch wird der organische Anteil des Harzes gesteigert, was den Schrumpfung des Materials deutlich anhebt.

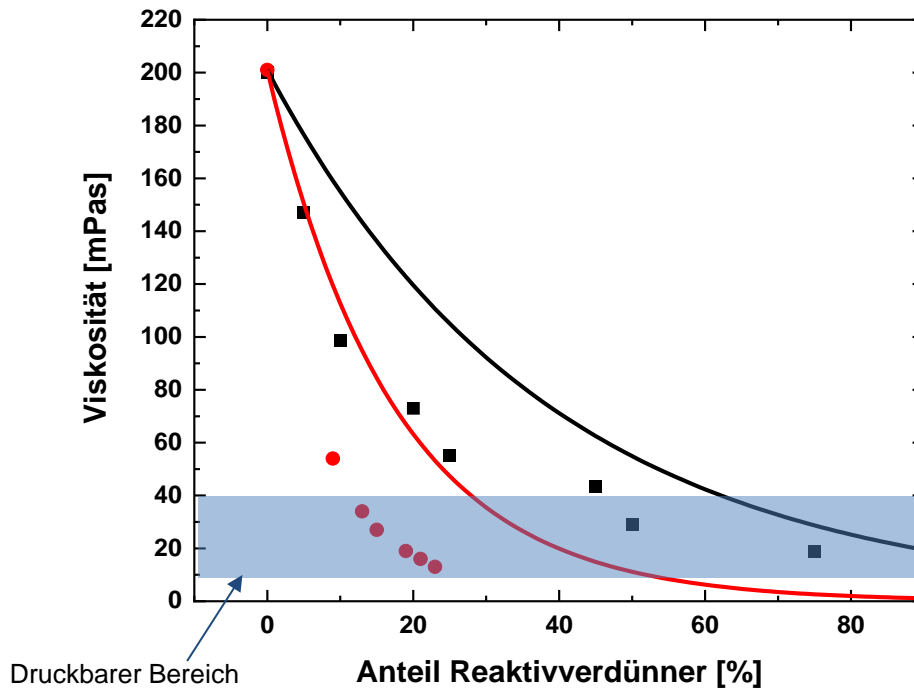


Abbildung 42: Quadrate: Viskosität von OC23 in Abhängigkeit der Reaktivverdünnerkonzentration (Schwarz: DDDMA, Rot: EMA). Linie: Nach Gleichung (18) berechneter theoretischer Verlauf der Viskosität in entsprechender Farbe.

Auch verändern sich hierdurch andere Eigenschaften des Materials massiv. Beispielsweise sinkt der Brechungsindex mit Erhöhung des Anteils an DDDMA bzw. EMA zum Harz OC23 stark. Die Brechzahlen bei 598 nm im Flüssigen sind in Abbildung 43 dargestellt:

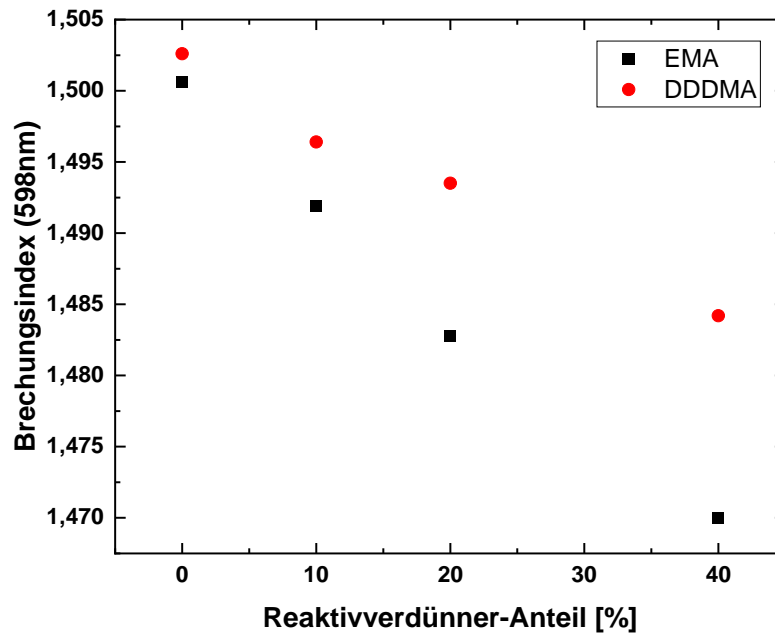


Abbildung 43: Abhängigkeit des Brechungsindex von Harzmischungen (OC23) vom Anteil des Reaktivverdünners (EMA: Rote Kreise und DDDMA: Schwarze Quadrate) im flüssigen Zustand.

Es ist deutlich, dass der Brechungsindex mit steigendem EMA-Anteil stärker abfällt als bei DDDMA. Dies liegt in der besseren Polarisierbarkeit von DDDMA, da es pro Molekül eine Methacrylatgruppe mehr hat. Allgemein sinkt der Brechungsindex aufgrund der Verminderung des anorganischen Anteils. Dadurch sinkt die Polarisierbarkeit des Materials, weil weniger leichter polarisierbare Elemente wie Sauerstoff<sup>[86,87,96]</sup>, sowie schwerere Atome wie Silicium im Vergleich zu Wasserstoff oder Kohlenstoff<sup>[97]</sup> vorhanden sind.

Abbildung 44 zeigt den Brechungsindex von ausgehärteten Mischungen von OC23 und DDDMA. Grundsätzlich ist dieser durch das Aushärten höher, da sich die Moleküle miteinander verbinden, wodurch sich die Dichte erhöht.<sup>[88,98]</sup>

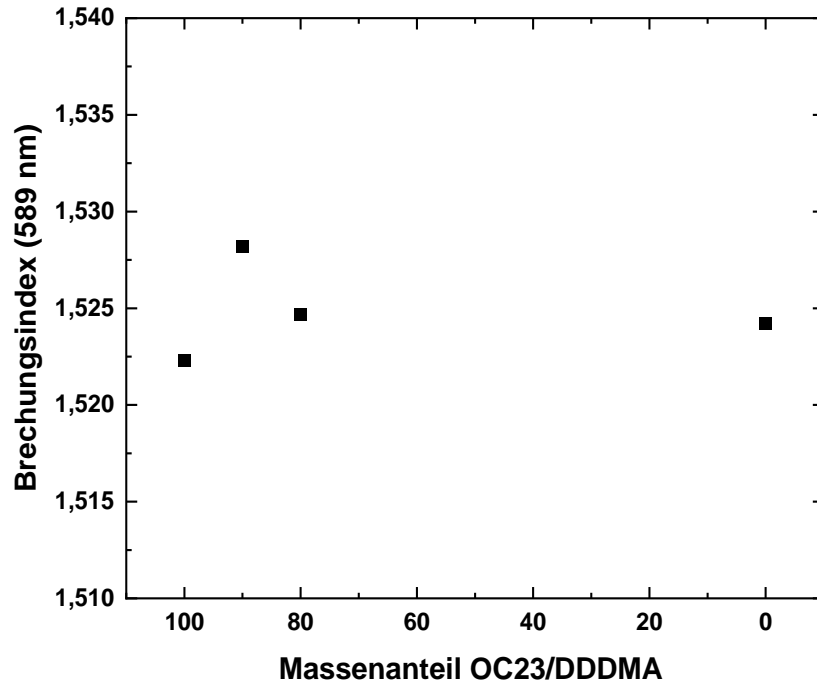


Abbildung 44: Abhängigkeit des Brechungsindex vom Anteil des Reaktivverdünners im Verhältnis zum Harz im ausgehärteten Zustand.

Im ausgehärteten Zustand liegen die Brechungsindices bei verschiedenen Anteilen an Harz zwischen 1,522 und 1,528, es liegt aber kein rein abfallender Verlauf wie im Flüssigen vor. Dies könnte darin begründet sein, dass die verringerte Viskosität der höher verdünnten Mischungen dafür sorgt, dass sich die Oligomere beim Aushärten durch die erhöhte Mobilität besser vernetzen können, was insgesamt zu einem höheren Aushärtungsgrad führt.

Diese hohen Anteile des Reaktivverdünners sorgen dafür, dass dessen chemische und mechanische Eigenschaften einen hohen Einfluss bekommen und das eigentliche Harz mit seinen Charakteristika in den Hintergrund tritt. Dadurch ist diese Methode wenig zur Herstellung von druckfähigen Harzen geeignet.

Folglich ist es sinnvoll ein Harz herzustellen, das eine entsprechend geringe Viskosität aufweist und somit ohne weitere Prozessschritte, wie Verdünnen mit Lösemitteln oder Reaktivverdünnern, verdruckt werden kann. Hierfür wurden, wie im Folgenden beschrieben, Untersuchungen angestellt, wie sich die Viskosität in ORMOCER<sup>®</sup>en beschreiben und beeinflussen lässt. Aufgrund der gegebenen grundlegenden Sol-Gel-Reaktion eröffnen sich viele Einflussmöglichkeiten auf das resultierende Fließverhalten der Harze. Die Menge des zur Hydrolyse notwendigen Wassers, der Katalysator, die Reaktionszeit und Reaktionsführung und die verwendeten Edukte sind dabei die Faktoren. Weiterhin

spielen verwendete Lösemittel eine Rolle. Diese wurden jedoch in dieser Arbeit aufgrund der steigenden Komplexität der Reaktionen und damit dem steigenden Zeitaufwand nicht untersucht und können in Folgearbeiten analysiert werden.

Zunächst musste geprüft werden, ob die einzelnen Synthese-Chargen untereinander vergleichbar und somit die Reaktionsbedingungen reproduzierbar sind.

### 10.2.2 Robustheit der Sol-Gel-Reaktion

Zu Beginn wurde die Robustheit der Synthese der Harze untersucht, also wie vergleichbar die einzelnen Chargen miteinander sind. Dafür wurden verschiedene Synthesen wiederholt und die Viskosität der Produkte verglichen. Der Brechungsindex als weiteres Charakteristikum der OC23 Harze lag dabei durchgehend bei  $1,502 \pm 0,001$  bei 589 nm. Beispiele der Harzsynthesen mit den entsprechenden Edukten sind in Tabelle 12 dargestellt, die ermittelten Viskositäten der einzelnen Chargen in Tabelle 12. Die Wahl der ORMOCER®e erfolgte hier durch einen Vertreter eines einfachen Edukt-Kondensats (OC9), eines zweifach anorganisch vernetzten ORMOCER®s (OC32) und eines dreifach anorganisch vernetzten Standard Harzes (OC23).

Tabelle 11: Zusammensetzung der Harze zur Robustheitsprüfung der Synthesen. Anteile in mol%.

| Harz | Edukt 1     | Anteil 1 [mol%] | Edukt 2 | Anteil 2 [mol%] | Edukt 3 | Anteil 3 [mol%] |
|------|-------------|-----------------|---------|-----------------|---------|-----------------|
| OC9  | CHDMMS      | 100             |         |                 |         |                 |
| OC23 | MEMO        | 26              | DMDPS   | 27              | MTMS    | 47              |
| OC32 | MEMO-Methyl | 20              | CHDMMS  | 80              |         |                 |

Tabelle 12: Auflistung beispielhafter Synthesen zur Robustheitsprüfung.

| Harz | Viskosität [Pas] | Mittelwert [Pas] | Standardabweichung [Pas] |
|------|------------------|------------------|--------------------------|
| OC23 | 0,273            | 0,239            | $\pm 0,062$              |
|      | 0,249            |                  |                          |
|      | 0,305            |                  |                          |
|      | 0,140            |                  |                          |
|      | 0,230            |                  |                          |



|      |       |       |         |
|------|-------|-------|---------|
| OC9  | 0,520 | 0,531 | ± 0,016 |
|      | 0,522 |       |         |
|      | 0,549 |       |         |
| OC32 | 0,470 | 0,649 | ± 0,212 |
|      | 0,593 |       |         |
|      | 0,884 |       |         |

OC23, sowie OC32 haben eine starke Schwankung ihrer Viskosität von bis über 100%. Dies zeigt, dass die Sol-Gel-Synthesen empfindliche Reaktionen sind. Zusätzlich können auch Ungenauigkeiten bei der Messung der Viskosität, verstärkt bei niedrigen Werten, zu Fehlern führen. An den hier gezeigten Ergebnissen wird deutlich, dass die Synthesen innerhalb der einzelnen Harz-Arten stark schwanken können. Folglich wurden bei den kommenden Synthesen, soweit möglich, mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Nun konnten systematisch Variablen der Synthese verändert werden, um die Auswirkungen auf die Viskosität zu untersuchen. Zunächst wurde in der Synthese die Menge des Katalysators und des Wassers verändert und die resultierenden Harze charakterisiert, was im Folgenden dargestellt ist.

### 10.2.3 Variation der H<sub>2</sub>O/HCl Menge

In der Literatur<sup>[57]</sup> ist beschrieben, dass die in der Sol-Gel-Synthese, mit Tetraethoxysilan als Edukt, verwendete Menge an Wasser einen großen Einfluss auf die Vernetzungsreaktion hat. Dabei kann in drei Bereiche eingeteilt werden:<sup>[56]</sup>

1. H<sub>2</sub>O/Si < 2: Nahezu komplett anorganisch vernetzte Ketten
2. H<sub>2</sub>O/Si 4-10: hydroxylierte anorganische Ketten
3. H<sub>2</sub>O/Si 25-50: Isolierte Ringe

Da die entstehenden Harze eine große Langzeitstabilität haben sollten, wurde prinzipiell nur im niedrigen Konzentrations-Bereich (H<sub>2</sub>O/Si < 2) gearbeitet, um keine, bzw. nur wenige nicht reagierte Hydroxy-Gruppen an den Polymerketten im Produkt zu erhalten, die sonst im späteren Verlauf nachreagieren könnten. Auch Ringe sollten weitestgehend vermieden werden, da diese in der späteren Analyse der Harze Probleme bereiten. Beispielsweise verfälschen diese Berechnungen zu Kettenlängen, wie in Kapitel 10.2.7 beschrieben ist.

Um zu untersuchen, ob die Variation der Wassermenge unterhalb von 2 Anteilen H<sub>2</sub>O im Verhältnis zu Si-O auch Veränderungen in der Viskosität mit sich führt, wurden Synthesen durchgeführt, bei denen die Edukte und restlichen Bedingungen konstant gehalten wurden. Lediglich die Menge an 0.5 mol/l HCl und damit der Menge an H<sub>2</sub>O wurde variiert. Im Folgenden wird der Anteil des Wassers immer in Bezug zu den möglichen hydrolysierbaren Gruppen gesetzt. Eine Auflistung verschiedener Variationen ist in Tabelle 13 gezeigt.

Tabelle 13: Einfluss der verwendeten Wassermenge in der Sol-Gel-Synthese von verschiedenen Harzen auf die Viskosität.

| Probe (Edukte)                  | Molare Anteile H <sub>2</sub> O zu SiO- | Viskosität [Pas] | Prozentualer Unterschied der Viskosität der Variationen zueinander [%] |
|---------------------------------|---|------------------|--|
| OC9 (CHDMMS)                    | 1                                       | 2,633            | 506  |
|                                 | 0,5                                     | 0,520            |  |
| OC34 (Memo-Methyl:CHDMMS 40:60) | 5                                       | 0,339            | 164  |
|                                 | 0,5                                     | 0,207            |  |
| OC1 (DEDMS)                     | 1                                       | 0,072            | 214  |
|                                 | 0,5                                     | 0,034            |  |
| OC3 (DIBDMS)                    | 1                                       | 0,075            | 295  |
|                                 | 0,5                                     | 0,025            |  |

In den Versuchen ist zu erkennen, dass die Viskosität deutlich ansteigt, wenn die Menge an Wasser erhöht wird. Dabei ist der Anstieg Synthesen-abhängig. Mit der Erhöhung der H<sub>2</sub>O Konzentration entstehen mehr hydroxylierte Gruppen, wodurch die Polarität des Produkts erhöht wird. Dadurch entstehen starke intermolekulare Wechselwirkungen, was die Viskosität des Harzes steigert. Außerdem stehen im frühen Verlauf der Synthese direkt mehr hydrolysierte Moleküle zur Verfügung. Somit ist die Konzentration an kondensierbaren Molekülen höher, was das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der längeren Kettenbildung verschiebt.

Folglich ist es sinnvoll die Menge des Wassers möglichst gering zu halten, um niedrige Viskositäten zu erreichen. Allerdings sollte nicht unterstöchiometrisch gearbeitet werden,

um die Langzeitstabilität des Harzes zu garantieren, da sonst nicht kondensierte funktionelle Gruppen im Alterungsprozess reagieren können. Zusätzlich kann nun der Katalysator geändert werden, um die Zähflüssigkeit des Harzes weiter zu beeinflussen.

#### 10.2.4 Variation des Katalysators

Die Wahl des Katalysators spielt eine enorme Rolle für den Verlauf der Sol-Gel-Reaktion, wie in Kapitel 8.8 erläutert. Vereinfacht beschrieben führt eine saure Katalyse eher zu einem Kettenwachstum und eine alkalische Katalyse zu einem höheren Vernetzungsgrad und damit zur Partikelbildung. Die Literatur geht hierbei jedoch von Systemen aus, bei denen die Monomere 3-4-fach anorganisch vernetzbar sind und lässt die Frage offen, wie sich zweifach anorganisch vernetzbare Silane verhalten.

Werden die Übergangszustände der Reaktionen betrachtet, wird deutlich, dass bei der sauren Katalyse die Kondensation geschwindigkeitsbestimmend ist, da ein einfach kondensiertes Zwischenprodukt durch Alkylreste induktiv stabilisiert wird. Ein mehrfach kondensierter Übergangszustand wird im Vergleich unstabiler, wodurch dieser kürzer in der Reaktion zur Verfügung steht. Es reagieren also überwiegend zunächst einfach kondensierte Moleküle und begünstigen damit das Kettenwachstum. Im Alkalischen destabilisieren die Alkylgruppen jedoch den Übergangszustand, womit die Hydrolyse geschwindigkeitsbestimmend ist. Daraus resultiert die bevorzugte Reaktion von Oligomeren, was zum Partikelwachstum führt.

Um zu untersuchen, wie sich die Art der Katalyse auf Edukte mit nur zwei möglichen Vernetzungsmöglichkeiten auswirkt, wurde eine Reaktion mit Memo-Methyl:Cyclohexyldimethoxymethylsilan = 20:80 (OC32) durchgeführt. Die Edukte wurden gewählt, um mit Memo-Methyl funktionelle Gruppen für die spätere praxisbezogene Aushärtung zu haben. Cyclohexyldimethoxymethylsilan sollte durch seine zwei unterschiedlichen Alkan-Reste, Cyclohexyl und Methyl, stellvertretend für verschiedene später verwendete Edukte stehen, die über ähnliche Reste wie z. B. Phenyl und ebenfalls Methyl verfügen.

Die Reaktion mit NaOH als Katalysator führte mehrfach zu einer braunen klumpigen Masse und wurde somit verworfen. Höchst wahrscheinlich findet hier eine Hydroxid-katalysierte Esterspaltung statt, wodurch unter anderem Methacrylsäure entsteht. Diese ist durch ihre zur Carboxylgruppe alpha-beta-ungesättigte Struktur sehr reaktiv und polymerisiert leicht bei Hitze und Sauerstoff oder bei UV-Lichteinstrahlung.<sup>[61,62]</sup> Letzteres kann zumindest durch die Arbeiten im Gelblicht ausgeschlossen werden.

Die saure Katalyse mit HCl führte zu Viskositäten in der Doppelbestimmung von 0,4702 und 0,5925 mPas.

Als weitere Möglichkeit wurde die Reaktion mit  $\text{NH}_4\text{F}$  katalysiert, was eine Viskosität des Produkts von 0,3920 mPas ergab. Da die Fluoridkatalyse vergleichbar im Verlauf zu der alkalischen Variante verläuft,<sup>[56]</sup> würde hier prinzipiell das Partikelwachstum bevorzugt werden. Wird also davon ausgegangen, dass bei der sauren Katalyse das Kettenwachstum im Vergleich zur Fluoridkatalyse beschleunigt ist, lässt sich die höhere Viskosität bei letzterem dadurch erklären, dass hier längere Ketten entstanden sind. Diese führen durch die stärkeren Wechselwirkungen der Oligomere untereinander zu einer höheren Viskosität.

### 10.2.5 Variation der Reaktionszeit

Auch die Reaktionszeit spielt eine entscheidende Rolle in der Sol-Gel-Synthese. Zu einen sorgt eine verkürzte Synthese dafür, dass evtl. nicht alle Moleküle abreagiert haben, zum anderen stellt sich ein chemisches Gleichgewicht erst ab einem gewissen Zeitraum ein. Verkürzte Reaktionen können somit beispielsweise für eine niedrigere Viskosität führen, wenn das Kettenwachstum noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Um die Auswirkung der Reaktionszeit auf die Viskosität zu untersuchen wurden hierfür aus laufenden Reaktionen Proben entnommen und aufgearbeitet, wie in Kapitel 9.2.1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Viskositäten zweier Harze bei unterschiedlichen Synthesenzeiten.

| <b>Probe</b> | <b>Viskosität [Pas]</b> |
|--------------|-------------------------|
| OC39 (2h)    | 0,014                   |
| OC39 (6 h)   | 0,024                   |
| OC39(24 h)   | 0,059                   |
| OC39(30 h)   | 0,057                   |
| OC40 (6h)    | 0,130                   |
| OC40 (8h)    | 0,259                   |
| OC40 (24h)   | 2,216                   |

Je geringer die Reaktionszeit, desto niedriger ist die Viskosität. Die Annahme besteht, dass die Zeit nicht beliebig kurz gewählt werden kann, um die Viskosität zu senken, da die mechanischen Eigenschaften der Produkte dann sicherlich schlechter werden, wenn kaum Kettenbildung stattgefunden hat. Außerdem kann nicht davon ausgegangen werden, dass nach kurzer Zeit die Reaktion vollständig abgelaufen ist, wodurch nicht reagierte Mono- oder Oligomere im Produkt vorliegen, was zu einer Verschlechterung der Langzeitstabilität führt. Beispielsweise können diese dann abdampfen oder mit Molekülen aus der Umgebungsluft reagieren und dadurch die Stabilität des Harzes oder von ausgehärteten Formkörpern verschlechtern, sowie die Transmissionseigenschaften ins Negative beeinflussen.

#### 10.2.6 Variation der Reaktionsführung

Um chemische Gleichgewichte während einer Reaktion zu kontrollieren, kann die Reaktionsführung angepasst werden. Hier wurde versucht die Sol-Gel-Reaktion so zu steuern, dass reaktivere Substanzen nicht nur mit sich selbst reagieren, sondern gleichmäßig in die Ketten eingeführt werden. Hierfür wurde ein Harz (OC39 mit 26 mol% MEMO-Methyl, 26 mol% DMDPS und 47 mol% MTMS) gewählt, das mit drei verschiedenen Monomeren als Edukte auch drei unterschiedliche Reaktivitäten aufzeigt. Diese steigt von DMDPS zu MEMO-Methyl zu MTMS aufgrund der induktiven und mesomeren Effekte

der organischen Seitengruppen.<sup>[99]</sup> Folglich wurde hier DMDPS mit einer entsprechenden Menge Wasser (0,5 molare Anteile pro Si-O-Gruppe) und Salzsäure als Katalysator vorgelegt und 2h bei 90°C gekocht. Anschließend wurde MEMO-Methyl mit weiterem H<sub>2</sub>O/HCl zugefügt und wieder 2h gekocht. Zuletzt konnte MTMS zusammen mit H<sub>2</sub>O/HCl zugetropft werden und insgesamt 24 h bei gleichbleibender Temperatur unter Rückfluss gerührt werden. Bei einem weiteren Versuch wurden die einzelnen Edukte vermengt mit H<sub>2</sub>O/HCl während der Synthese durchgängig zugetropft. Der Vergleich zur Standardsynthese mit 69 mPas, bei der alle Edukte gleichzeitig für 24 h gekocht wurden zeigt eine deutlich höhere Viskosität. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 15: Viskositätsunterschiede eines Harzes durch unterschiedliche Reaktionsführung.

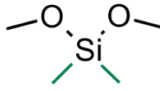
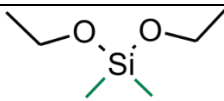
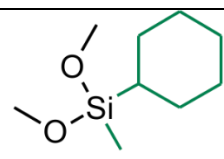
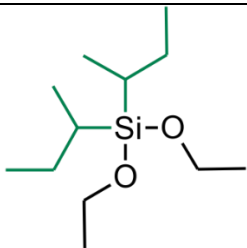
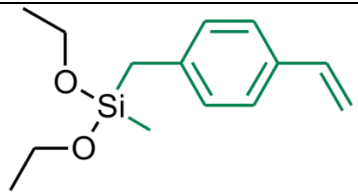
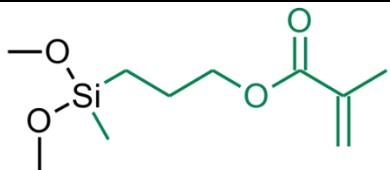
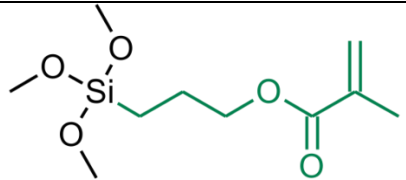
| Harz   | Reaktionsart         | Viskosität [mPas] |
|--------|----------------------|-------------------|
| OC39_3 | Normale Synthese     | 69                |
| OC39_4 | Staffelweise gekocht | 257               |
| OC39_5 | Zugetropft           | 257               |

### 10.2.7 Variation der Edukte

#### Synthesen

Der größte Einfluss auf die Viskosität und alle anderen finalen Produkteigenschaften liegt in der Variation der Edukte, da sich die Monomere stark in ihren Eigenschaften unterscheiden. Bei der Auswahl der Edukte wurde darauf geachtet, dass sterisch verschieden anspruchsvolle Moleküle sowie verschiedene funktionelle Gruppen betrachtet werden können. Außerdem sollte ein Vergleich von zweifach und dreifach anorganisch vernetzbaren Präkursoren ermöglicht werden. Die verwendeten Edukte und deren Abkürzungen sind in Tabelle 16 gezeigt.

Tabelle 16: Eingesetzte Monomere und deren Strukturformeln.

| Monomer   | Strukturformel   |
|---|--|
| Dimethyldimethoxysilan (DMDMS)                        |    |
| Diethyldimethoxysilan (DEDMS)                         |    |
| Cyclohexylmethyldimethoxysilan (CHMDMS)               |    |
| Diisobutyldiethoxysilan (DIBDS)                       |   |
| Methylstyryldimethoxysilan (MSDMS)                    |  |
| 3-Dimethoxysilylmethylpropylmethacrylat (MEMO-Methyl) |  |
| 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat (MEMO)             |  |

Für die spätere Anwendung müssen immer organisch vernetzbare Monomere in die Harze eingeführt werden, um die UV-Härtung garantieren zu können. Allerdings können Versuche mit einzelnen Monomerarten Einblick in ihre viskositätsverändernden Eigenschaften geben. Um daher vorab Tendenzen zu erkennen, wurden zunächst einzelne

Monomertypen mit sich selbst kondensiert, daher wird hier im weiteren Verlauf von Monokondensaten oder Einkomponentenharzen gesprochen. Hierfür wurden hauptsächlich zweifach anorganisch kondensierbare Silane und zur Kontrolle ein dreifach vernetzbares verwendet. Die Reaktionsbedingungen waren analog der Standardharzsynthese mit 0,5 mol/l HCl, darin enthalten 0,5 molare Äquivalente H<sub>2</sub>O zu Si-O-Gruppen, 24 h lang bei 90°C Rückfluss. Die mittleren Viskositäten bei 20°C der jeweiligen Produkte von 1-4-fach Bestimmungen sind in Tabelle 17 dargestellt:

Tabelle 17: Viskositäten verschiedener Einkomponentenharze.

| <b>Monomer</b> | <b>Viskosität [mPa·s]</b> | <b>Standardabweichung [mPa·s]</b> |
|----------------|---------------------------|-----------------------------------|
| DMDMS          | 42                        | -                                 |
| DEDMS          | 53                        | 27                                |
| CHMDMS         | 531                       | 16                                |
| DIBDES         | 50                        | 35                                |
| MSDMS          | -                         | -                                 |
| MEMO-Methyl    | 329                       | 30                                |
| MEMO           | 51125                     | -                                 |

Da sich die Monomere in ihrer Reaktivität unterscheiden, wurden verschiedene Analysemethoden kombiniert, um Kettenlängen auszuwerten, bzw. einschätzen zu können.

#### GPC-Messungen

Zunächst wurde jeweils eine Gel-Permeationschromatographie (GPC) durchgeführt. Nachteil hierbei ist, dass die Kalibrierung der Chromatographie mit einem Polymer (PEG 200-200k) durchgeführt wird, das wenig Ähnlichkeit zu den zu analysierenden ORMOCER<sup>®</sup>en aufweist. Daher können keine echten Molmassen oder Kettenlängen bestimmt werden, sondern nur qualitative Ergebnisse im Vergleich mit den anderen Harzen ermittelt werden. Durch die begrenzten Möglichkeiten des verwendeten Lösemittels HFIP konnten nicht alle Monokondensate gemessen werden.

In Abbildung 45: Elutionszeiten aus der GPC-Analyse der Einkomponentenharze. sind die vier messbaren Monokondensate dargestellt. Die aus MEMO entstandenen Oligo-



mere haben hier einen breiten Peak und eluieren als erstes. Dies zeigt, dass diese Moleküle am größten im Vergleich zu den anderen sind, was in Einklang dazu steht, dass MEMO dreifach anorganisch vernetzt und die höchste Viskosität aufweist. Das kondensierte DMDMS eluiert als zweites, was aufgrund der geringen Molekülmasse des Monomers auf deutlich längere Ketten schließen lässt. Die im Vergleich hohe Reaktivität unterstützt diese These. Die unterschiedlichen Peaks stammen vermutlich von Ringstrukturen. MEMO-Methyl Oligomere zeigen zwei Peaks. Wahrscheinlich eluieren hier Ringstrukturen und Ketten zu anderen Zeiten. Die sehr späte Elutionszeit der Diisobutylvariante deutet auf sehr kurze Ketten hin, was durch die sterische Hinderung der Seitengruppen und damit verbundenen geringeren Reaktivität während der Sol-Gel-Synthese zu erklären ist.

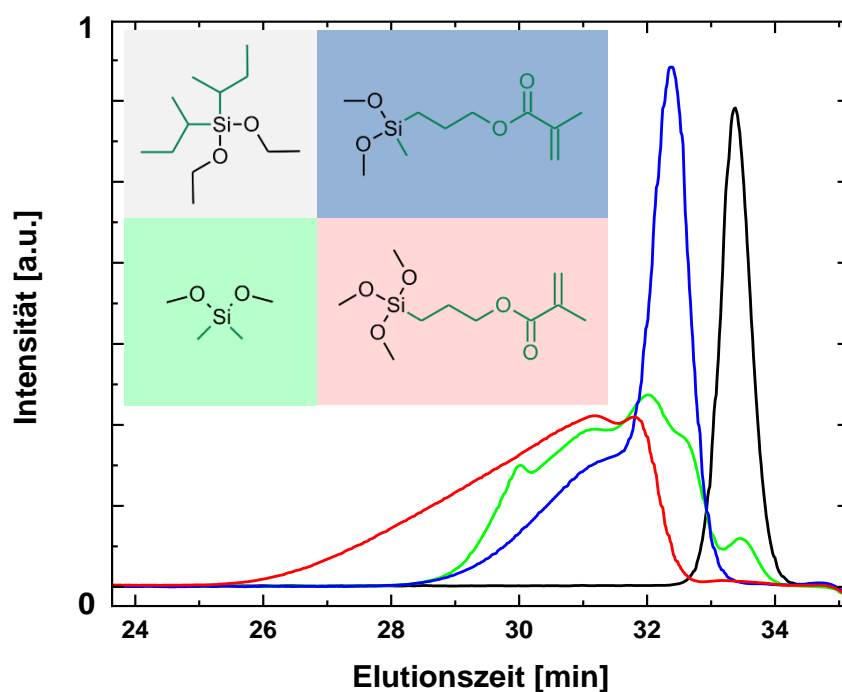


Abbildung 45: Elutionszeiten aus der GPC-Analyse der Einkomponentenharze. Grün: DMDMS. Rot: MEMO. Blau: MEMO-Methyl. Schwarz: DIBDES.

### NMR-Messungen

Um die GPC-Ergebnisse zu validieren, wurden NMR-Spektren aufgenommen. Das Harz aus MEMO als Edukt konnte nicht in Aceton oder Dichlormethan gelöst werden, ohne dass sich ein Niederschlag bildete und wurde nicht gemessen. Zur Bestimmung der Vernetzungsgrade wurden die entsprechenden verschiedenen Signale integriert und ins

Verhältnis zueinander gesetzt. Im Detail wurden die Integrale der mittleren Kettenbauteile durch die Integrale der Kettenenden geteilt. Hierbei entstehen allerdings Fehler, da die eventuell entstandenen Ringe hier nicht mit einbezogen werden, wodurch die Kettenlängen unter Umständen überschätzt werden.

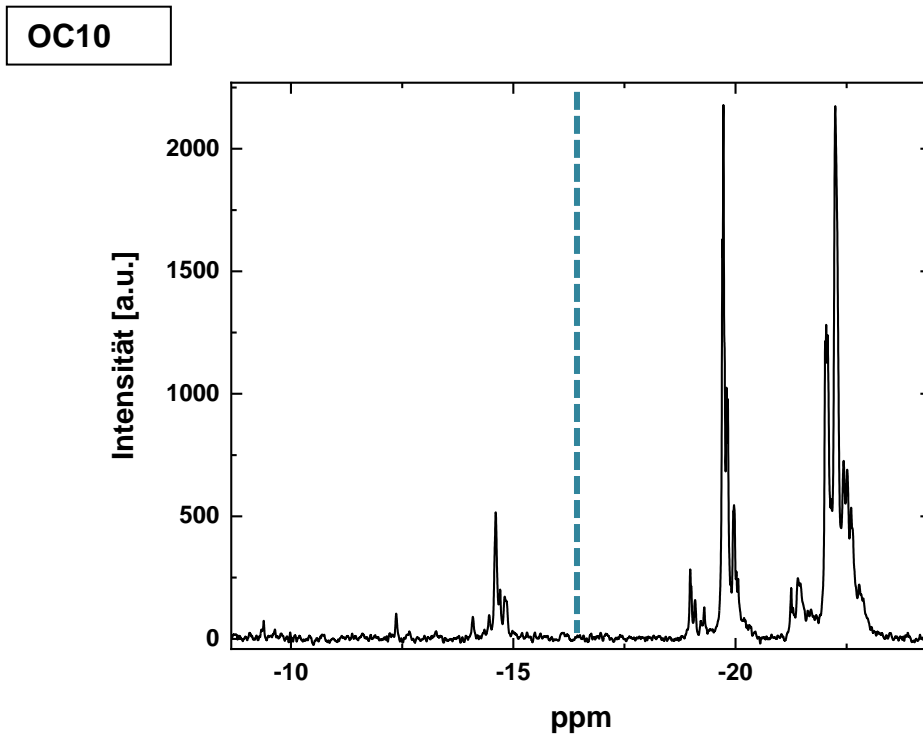


Abbildung 46: NMR-Spektrum des Einkomponenten-Harzes mit MEMO-Methyl als Edukt. Die gestrichelte Trennlinie zeigt die Aufteilung in Endgruppen (einfach anorganisch vernetzte Gruppen, links) und Kettenmitten (zweifach anorganisch vernetzte Gruppen, rechts).

In Abbildung 46 ist beispielhaft ein  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum eines MEMO-Methyl Einkomponentenharzes dargestellt. Prinzipiell kann ein zweifach anorganisch vernetzendes Material nur einfach vernetzte Kettenenden mit drei organischen Substituenten ( $T_1$ ) besitzen, sowie doppelt vernetzte Kettenmitten mit zwei Substituenten ( $D_2$ ), bzw. die hydrolysierten Formen ( $T_0$ ,  $D_0$ ,  $D_1$ ) davon. Daher werden die Integrale der Signale links der gestrichelten Linie ins Verhältnis mit den entsprechenden Integralen rechts davon gesetzt. Als Bezugspunkt werden hier die Integrale der Kettenenden gleich 1 gesetzt. Um Kettenlängen abschätzen zu können müssen hierbei jedoch die Integrale der einzelnen Bereiche verdoppelt werden, da die Signale der Endständigen Si-Einheiten innerhalb einer Kette doppelt vorkommen. Erst dann kann ein Verhältnis aus den Integralen Kettenmitten zu den Kettenenden gebildet werden. Die Bereiche der verschiedenen Vernetzungsarten im obigen Beispiel sind:  $D_1$ :  $\delta = -9,00 - -15,00$  ppm;  $D_2$ :  $\delta = -18,50 - -23,50$  ppm.

Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Darstellung der Ergebnisse (Integrale  $D_1$ ,  $D_2$  und daraus berechnete durchschnittliche Kettenlängen) aus den NMR-Spektren zusammen mit den verfügbaren Daten der Viskosität, sowie Elutionszeit aus den GPC-Messungen.

| Harz  | Edukt                      | Viskosität [Pas] | Elutionszeit [s] | Integral Kettenenden | Integral Kettenmitten | Durchschnittliche Kettenlänge |
|-------|----------------------------|------------------|------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| OC1   | DEDMS                      | 0,0724           |                  | 1                    | 23,74                 | 50                            |
| OC3   | DIBDMS                     | 0,0749           | 33,3797          | 1                    | 1,25                  | 4-5                           |
| OC5   | DMDMS                      | 0,0415           | 31,4753          | 1                    | 13,09                 | 28                            |
| OC9_1 | CHDMMS                     | 2,6334           |                  | 1                    | 0,91                  | 4                             |
| OC9_2 | CHDMMS                     | 2,6334           |                  | 1                    | 0,44                  | 3                             |
| OC10  | MemoMethyl                 | 0,3239           | 32,1282          | 1                    | 11,25                 | 24-25                         |
| OC32  | 0,2/0,8 MEMO-Methyl/CHDMMS | 0,4702           | 32,9505          | 1                    | 3,4                   | 9                             |
| OC34  | 0,4/0,6 MEMO-Methyl/CHDMMS | 0,2066           | 32,6535          | 1                    | 3,24                  | 9                             |
| OC37  | 0,8/0,2 MEMO-Methyl/CHDMMS | 1,2633           | 32,2900          | 1                    | 5,68                  | 13                            |

Trotz der kürzeren Elutionszeit von DMDMS (Dimethoxymethylsilan) zu DIBDES (Diisobutyldimethoxysilan) und der höheren Kettenlänge, hat DMDMS eine deutlich geringere Viskosität. Dies liegt im Monomerreibungskoeffizienten begründet, der die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten beschreibt. Ist dieser gering, sinkt auch die Viskosität des Materials. DIBDES hat hier beispielsweise deutlich stärkere sterische Einschränkungen durch die Isobutylgruppen im Vergleich zu den Methylgruppen im DMDMS.

#### MALDI-Messungen

Eine weitere Möglichkeit molare Massen von größeren Molekülen zu ermitteln ist die *matrix assisted laser desorption ionisation* (MALDI) Methode. Hierbei werden Substanzen gelöst und die entstandene Solvathülle über einen Laser ionisiert. Die so geladenen kompletten Moleküle können beispielsweise, wie hier im Experiment, über ein elektrisches Feld beschleunigt werden und über einen *time of flight* Detektor gemessen werden, wobei ein Masse-pro-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) Signal aufgezeichnet wird, was im Fall von zweifach anorganischen Ketten mit der Kettenlänge für OC1 und OC40\_02 skaliert. Die dreifach anorganisch vernetzbaren Edukte in OC31\_01 lassen den Schluss auf Kettenlängen nicht direkt zu. In Kooperation mit dem Lehrstuhl für chemische Technologie der Materialsynthese der Universität Würzburg konnten drei MALDI-TOF-Spektren von verschiedenen Harzen aufgenommen werden. Hier wurden nicht nur Einkomponentensysteme vermessen, sondern auch zweifach und dreifach anorganisch vernetzte Harze. In Abbildung 47 sind die Massenspektren von Harz OC1 (Monokondensat),

OC31\_01 (dreifach anorganisch vernetztes Harz) und OC40\_02 (zweifach anorganisch kondensiertes Harz) abgebildet und die entsprechenden Zusammensetzungen in Tabelle 19 zusammengefasst.

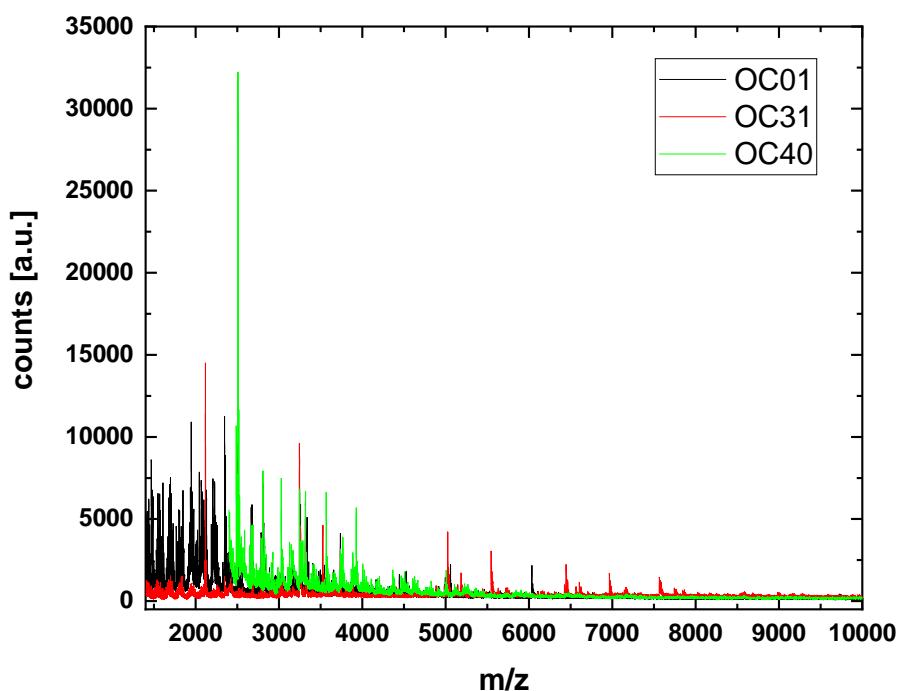


Abbildung 47: MALDI Spektren dreier ORMOCER® Harze.

Der Detektor ist im unteren  $m/z$ -Bereich ungenauer, weshalb die Ergebnisse vorsichtig zu betrachten sind und nicht tiefer als 1400  $m/z$  gemessen wurde. Dennoch sind die Tendenzen klar zu erkennen. OC1 (schwarz) hat im Allgemeinen die kleinsten  $m/z$ -Verhältnisse mit den größten Peaks zwischen 2000-2500, jedoch auch kleine Signale im höheren  $m/z$ -Bereich um 5000 sowie 6000. Darauf folgt das Harz OC40 (grün) was ein klares Maximum um 2500 hat und stark abflacht. OC31 (rot) zeigt ebenfalls ein Maximum bei 2100 hat jedoch auch die meisten Signale im höheren  $m/z$ -Bereich und flacht nur langsam ab.

Tabelle 19: Zusammensetzungen und Viskositäten der MALDI gemessenen Harze.

| <b>Harz</b> | <b>Zusammensetzung – [%]</b>         | <b>Viskosität [Pas]</b> | <b>MALDI Ergebnis: Massenverteilung qualitativ</b> |
|-------------|--------------------------------------|-------------------------|--|
| OC1_02      | DEDMS - 100                          | 0,03                    | niedrig  |
| OC31_01     | MEMO/CHDMMS –<br>40/60               | 8,32                    | hoch   |
| OC40_02     | MEMO-Methyl/DMDPS/MTMS<br>– 27/13/47 | 0,04                    | mittel   |

Werden die Zusammensetzungen der Harze aus Tabelle 19 betrachtet werden hier die bekannten Zusammenhänge ebenfalls klar. OC1 hat mit seinen Dimethoxysilan-Gruppen die kleinste molare Masse, wodurch das m/z-Verhältnis ebenfalls gering ist. Wird davon ausgegangen, dass die endständigen Gruppen der kondensierten Ketten hydrolysiert sind, resultieren für Kettenlängen zwischen 22-26 molare Massen von 1860-2310 g/mol, wie in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Kettenlängen und dazugehörige molare Massen des OC1 Harzes.

| Kettenlänge<br>bei z = 1 | Molare Masse bei<br>z = 1 [g/mol] | Kettenlänge<br>bei z = 2 | Molare Masse bei z=2<br>[g/mol] |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 22                       | 1950                              | 44                       | 3900                            |
| 23                       | 2040                              | 46                       | 4080                            |
| 24                       | 2130                              | 48                       | 4260                            |
| 25                       | 2220                              | 50                       | 4440                            |
| 26                       | 2310                              | 52                       | 4620                            |

**Strukturformel:**

$$\begin{array}{c}
 \text{HO} - \text{Si} - \left[ \text{O} - \text{Si} - \text{O} \right]_n - \text{Si} - \text{OH} \\
 \begin{array}{ccc}
 | & | & | \\
 & & \\
 | & | & | \\
 & & 
 \end{array}
 \end{array}$$

mit  $M = [n \cdot 90 + 2 \cdot 45] \text{g/mol}$

Da die Moleküle meist nicht nur einfach ionisiert sind, entsprechen die echten molaren Massen der Ketten einem Vielfachen der gemessenen Massen. Verglichen mit der mittleren Kettenlänge von 50 aus den NMR-Spektren berechnet, zeigt sich eine gute Vergleichbarkeit der MALDI-Spektren. OC31 hat mit seiner anorganischen Dreifachvernetzung des MEMO die höchste Viskosität sowie die höchsten m/z-Verhältnisse. OC40 hat eine leicht höhere Viskosität als OC3 und eine leicht höhere m/z-Verteilung, was durch die DMDPS- sowie MEMO-Methyl-Gruppen begründet ist.

Insgesamt scheint MALDI eine sehr gute Methode zu sein, um die Molekülgrößen sowie die damit zusammenhängende Viskosität einschätzen zu können, ohne langwierige  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen machen zu müssen. Allerdings müssen weitere Messungen gemacht werden, um diese Annahme zu bestätigen.

## Korrelation Kettenlänge und Viskosität

In Abbildung 48 und Abbildung 49 sind Viskosität gegen den Kehrwert der Elutionszeit weiterer GPC Messungen bzw. die Kettenlänge aus den NMR-Messungen aufgetragen. In beiden Grafiken wird ersichtlich, dass die Produkte des Diisobutyldiethoxysilans kleine Oligomere sind, darauf folgen die größeren Oligomere der Synthese des MEMO-Methyls und Dimethyldimethoxysilans. Das vernetzte MEMO hat mit seiner dreifachen anorganischen Vernetzung mit Abstand die höchste Viskosität von 51,125 Pas und die größten Moleküle. Die CHDMMS Variante konnte in der GPC-Analyse nicht gemessen werden, da es im gegebenen Lösemittel nicht löslich war.

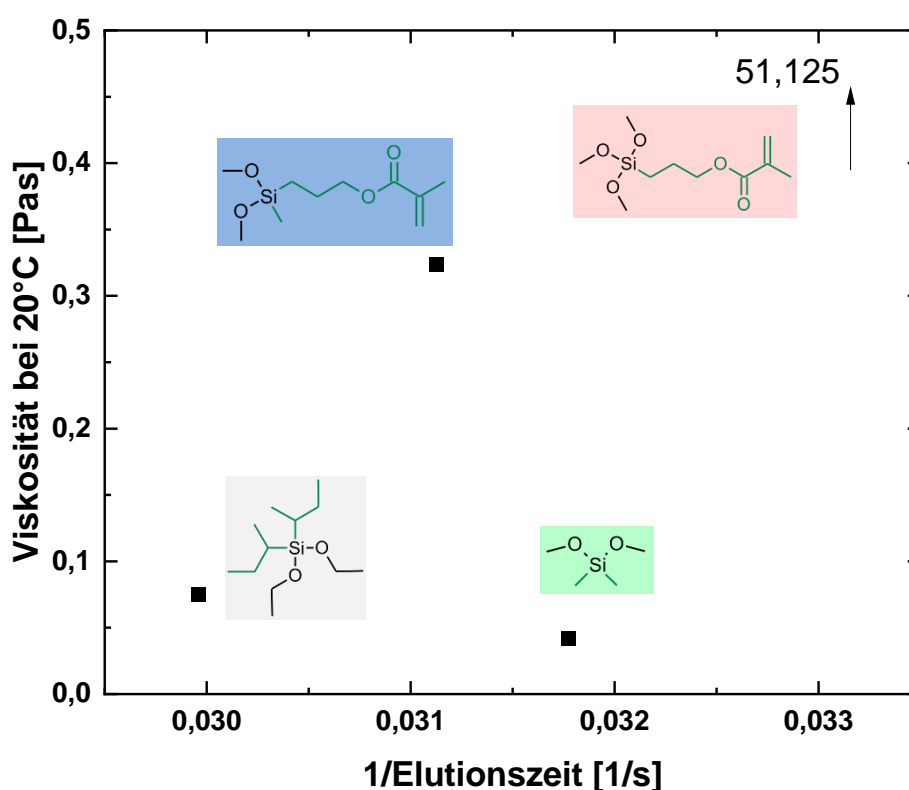


Abbildung 48: Viskositäten verschiedener kondensierter Alkoxysilane in Abhängigkeit der Kehrwerte der Elutionszeiten der GPC. MEMO (rot) liegt weit außerhalb des y-Achsenbereichs. Der Übersichtlichkeit wegen nur mit einem Pfeil dargestellt.

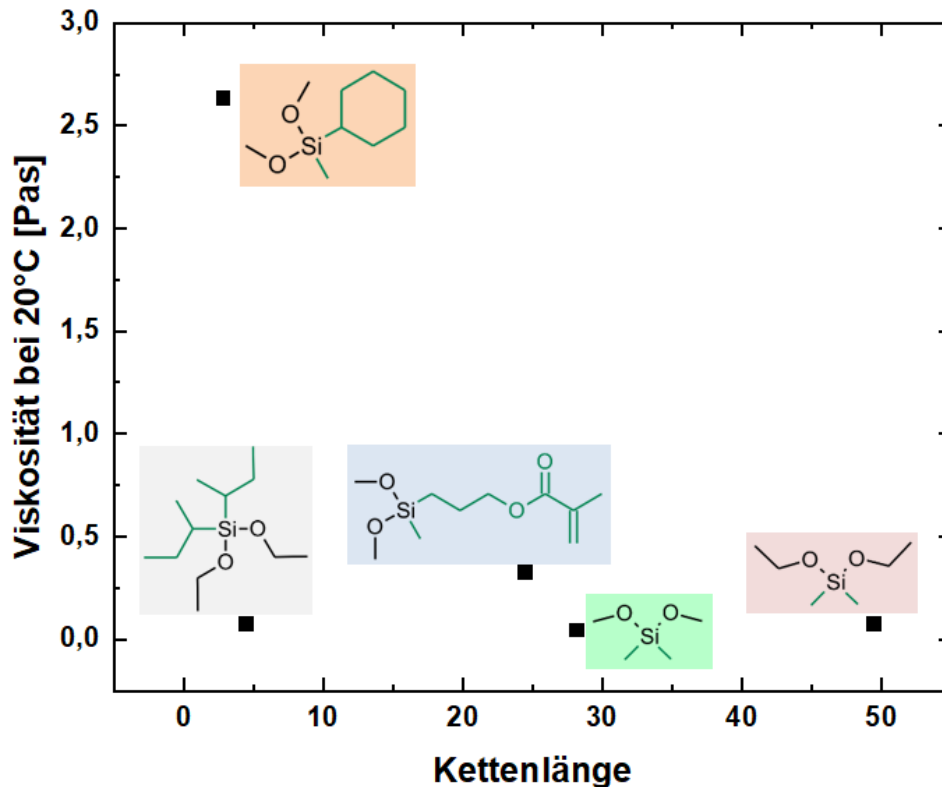


Abbildung 49: Viskositäten verschiedener kondensierter Alkoxysilane in Abhängigkeit der aus NMR-Daten berechneten durchschnittlichen Kettenlänge.

Die GPC und NMR Messdaten korrelieren bezüglich ihrer Aussagen gegenüber der Molekülgrößen.

Werden die Kettenlängen bzw. Elutionszeiten gemeinsam in Abhängigkeit der Viskosität betrachtet ist erkenntlich, dass auch langkettige Moleküle eine geringe Viskosität aufweisen können was zunächst gegen die logische Annahme spricht, dass lange Ketten im Vergleich zähflüssiger sind als kurze Ketten. Folglich muss noch eine andere Größe Einfluss auf die intermolekularen Wechselwirkungen haben. Hier spielt der sogenannte Monomer-Reibungskoeffizient  $\zeta$  aus Kapitel 8.3 eine Rolle. Je geringer dieser ist, desto kleiner wird die resultierende Viskosität.

Tendenzen in verschiedenen Harzsystemen

Eine allgemeine Betrachtung diverser synthetisierten Harze dieser Arbeit kann ebenfalls für eine bessere Einschätzung der Einflüsse auf die Zähflüssigkeit der Materialien geben. Werden die Viskositäten der einiger synthetisierten Harze gegenübergestellt, können hier Tendenzen, die im Folgenden erklärt sind, grob abgeschätzt werden.



Tabelle 21: Viskositäten ausgewählter Harze und deren Hauptanteil der Edukte.

| <b>Harz</b> | <b>Viskosität [Pas] bei<br/>20 °C</b> | <b>Hauptanteil Edukt</b>                |
|-------------|---------------------------------------|---|
| OC1         | 0,034                                 | Diethyldimethoxysilan                   |
| OC39        | 0,050                                 | Methoxytrimethylsilan                   |
| OC40        | 0,037                                 | Methoxytrimethylsilan                   |
| OC5         | 0,042                                 | Dimethoxydimethylsilan                  |
| OC32        | 0,592                                 | Cyclohexyldimethoxymethylsilan          |
| OC35        | 0,690                                 | 3-Dimethoxysilylmethylpropylmethacrylat |
| OC31        | 8,322                                 | Cyclohexyldimethoxymethylsilan          |
| OC43        | 13,373                                | Dimethoxydiphenylsilan                  |
| OC12        | 51,125                                | 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan  |

Im niedrigviskosen Bereich sind vor allem Harze, bei denen Dimethyl-Gruppen im Netzwerk eingeführt sind (z. B. OC1, OC39, OC409 oder OC5). Der niedrige Reibungskoeffizient dieser funktionellen Gruppen sorgt für die schwache innere Reibung des Harzes und senkt die Viskosität enorm. Weiterhin sind nur einfach, bzw. zweifach vernetzte Si-O-Gruppen im niedrig viskosen Bereich vorhanden, sodass keine dreidimensionale anorganische Netzwerkbildung stattfinden kann und zusätzlich kürzere Ketten entstehen, was die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Oligomeren verringert. Der höher viskose Bereich wird durch Harze (z. B. OC31, OC43 oder OC12) bei denen dreifach vernetzende Si-O-Gruppen vorhanden sind, sowie größere Seitengruppen wie Cyclohexyl oder Phenyl bestimmt. Hier sorgen die höhere Molekülmasse und stärkeren Wechselwirkungen der Oligomere bzw. Polymere für eine höhere Viskosität. Aber auch überstöchiometrische Mengen an H<sub>2</sub>O steigern die Viskosität.

## Zweikomponentenharze

Um die Viskosität bei einem Zweikomponentensystem und damit praxisnahen Harz, das später auch UV-vernetzbar ist, genauer zu untersuchen wurde MEMO-Methyl als Basis-material verwendet und mit verschiedenen Anteilen an CHDMMS (Cyclohexyldimethoxy-methylsilan), DMDPS (Diphenyldimethoxysilan) oder DMDMS (Dimethoxydimethylsilan) in der Standardsynthesenvariante mit 0,5 Anteilen  $H_2O$  bezogen auf Si-O und HCl als Katalysator, umgesetzt. Die zweite Komponente wurde so ausgewählt, dass ein sterisch anspruchsvolles (CHDMMS), ein sterisch wenig anspruchsvolles (DMDMS) und ein aromatisches (DMDPS) System verglichen werden kann. Die Viskositäten der Produkte sind in Abbildung 50 dargestellt. Würden die Edukte nur miteinander vermischt werden, würde sich die Viskosität entsprechend dem Gesetz wie in Formel 18 gezeigt, verhalten. Nach der Sol-Gel-Synthese zeigt sich jedoch ein Viskositätsminimum bei Mischungen um 50% MEMO-Methyl zu CHDMMS. Bei der DMDPS Variante fällt die Viskosität mit steigendem Anteil an MEMO-Methyl ab, bei DMDMS als zweite Komponente steigt sie an.

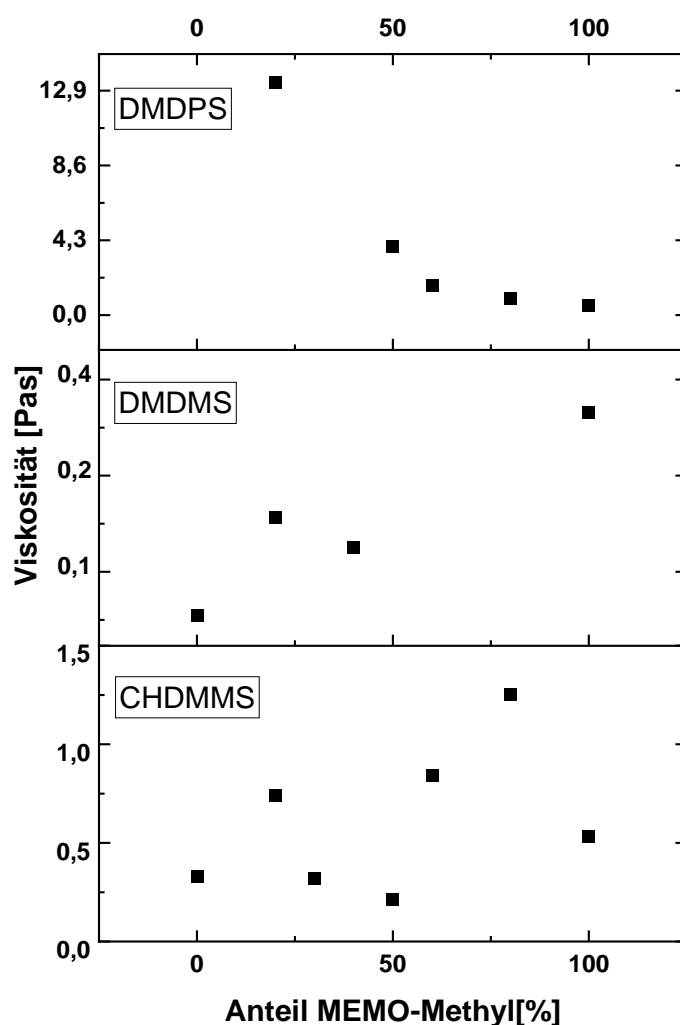


Abbildung 50: Viskositäten der Produkte der Synthesen von MEMO-Methyl mit DMDPS, DMDMS und CHDMMS in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Nach rechts ist der Anteil an MEMO-Methyl aufgetragen. Die entsprechende Differenz entspricht dem Anteil an DMDPS, DMDMS und CHDMMS.

Eine Erklärung für das Viskositätsminimum bei der CHDMMS/MEMO-Methyl-Synthese bei 50% MEMO-Methyl wäre die Wechselwirkung der Seitengruppen miteinander. Unter 50% bilden die Methoxygruppen des MEMO-Methyl mehr Wasserstoffbrücken aus, so dass die intermolekularen Wechselwirkungen stärker sind. Ist der Anteil über 50% geschieht das Gleiche mit den Cyclohexylgruppen, die über Van-der-Waals-Kräfte wechselwirken und sich zusätzlich sterisch behindern können. Dieser Effekt müsste jedoch dann auch bei anderen Mischungen zu sehen sein und bei Anteilen von 100% nicht wieder abfallen. Allerdings zeigt sich bei der Synthese von verschiedenen MEMO-Methyl/DMDPS Harzen ein starker Abfall der Viskosität mit steigendem MEMO-Methyl Anteil. Die Synthesen mit MEMO-Methyl und DMDMS zeigen einen leichten Anstieg in der

Viskosität mit steigendem MEMO-Methyl Anteil. Dies ist dadurch zu erklären, dass DMDMS einen kleinen Reibungskoeffizienten im Vergleich zu MEMO-Methyl hat, wodurch mit fallendem DMDMS Anteil die Viskosität steigt.

Synthesen mit MEMO-Methyl/DMDPS mit den MEMO-Methyl-Anteilen 0% und zwischen 20-50% konnten nicht erfolgreich durchgeführt werden, da hier Feststoffe ausgefallen sind.

Die Synthesen von MEMO-Methyl und CHDMMS konnten zusätzlich mittels GPC untersucht werden. Die Elutionskurven sind in Abbildung 51 dargestellt.

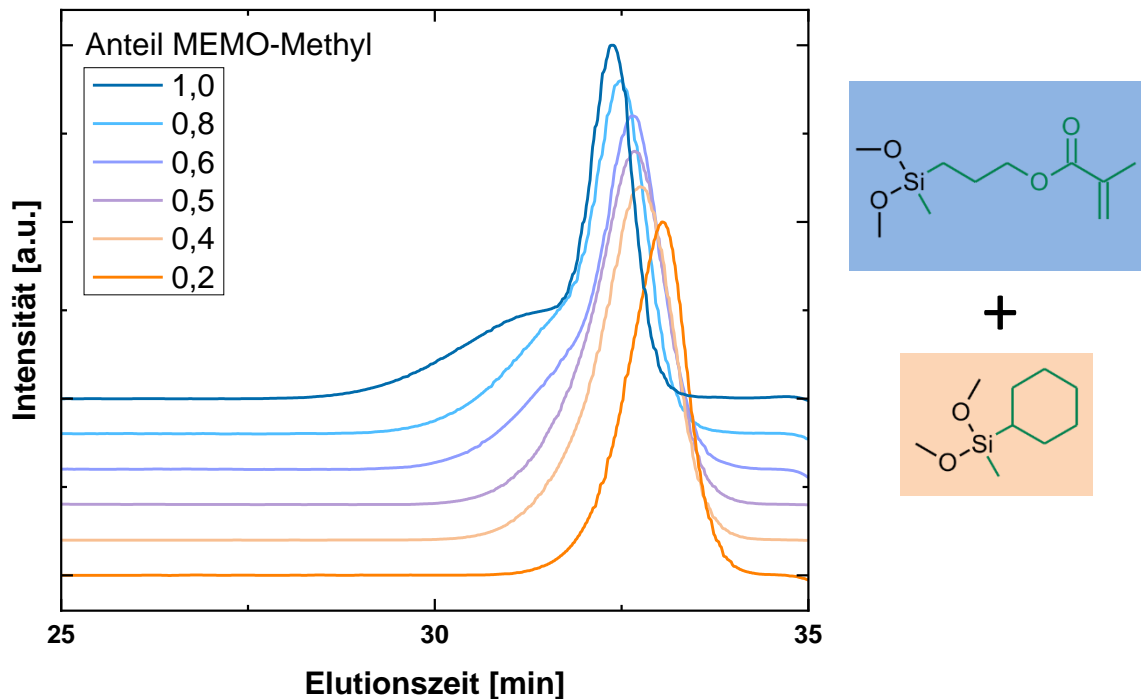


Abbildung 51: Elutionskurven der verschiedenen Harze aus den Synthesen mit MEMO-Methyl und CHDMMS.

Wird der Anteil von MEMO-Methyl in der Synthese gesteigert, sinkt die Elutionszeit des Produktes, was bedeutet, dass die Größe der Moleküle zunimmt. Zusätzlich entsteht eine Schulter, die noch früher eluiert. Folglich entsteht mindestens ein zweites merklich anderes Produkt. Wie oben bereits erwähnt könnten dies Ringstrukturen sein, die das MEMO-Methyl bei der Synthese ausbildet. Vergleicht man diesen gleichmäßigen Abfall der Elutionszeit mit der ungleichmäßigen Viskositätsverteilung wird ersichtlich, dass der Viskositätsverlauf nicht nur von der Größe der Moleküle abhängt. Dies verstärkt die oben beschriebene These, dass intermolekulare Wechselwirkungen der Seitengruppen verantwortlich für das Viskositätsminimum sind.

## Fazit

Den größten Einfluss auf die Viskosität hat folglich die Wahl der Edukte. Um die Zähflüssigkeit möglichst gering zu halten muss dafür gesorgt werden, dass Materialien mit geringen Reibungskoeffizienten eingesetzt werden, möglichst kurze Ketten entstehen und nur zweifach anorganisch vernetzende Edukte verwendet werden. Wird die Synthesezeit kurz gehalten, ist die Viskosität ebenfalls allgemein geringer. Allerdings besteht hier die Gefahr, dass die Reaktionen nicht vollständig abgelaufen sind, bzw. sich das chemische Gleichgewicht nicht eingestellt hat. Dies kann in der späteren Anwendung für Stabilitätsprobleme sorgen, wenn das Material noch nachreagiert. Es sinkt unter Umständen die Lagerstabilität oder führt im ausgehärteten Formkörper zur Rissbildung oder Ausdunstung von entstehenden Lösemitteln wie Methanol, was giftig für Zellorganismen ist und damit in der späteren Anwendung kritisch werden kann. Prinzipiell sorgt auch die Wahl des Katalysators für eine Veränderung der Viskosität. Basen senken die Zähflüssigkeit, können aber auch für ein Fehlschlagen der Synthese sorgen, wodurch sich dennoch HCl als Katalysator durchgesetzt hat.

Um Reibungskoeffizienten zu ermitteln und noch weitere Möglichkeiten zu erhalten Harze zu charakterisieren, können dynamisch-mechanische Analysen durchgeführt werden, was im Folgenden erläutert wird.

### 10.2.8 Dynamisch-mechanische Analyse

ORMOCER®-Harze sind allgemein schwierig zu charakterisieren, da die Produkte selbst mit nur zwei verschiedenen Edukten sehr variantenreich werden. Geht man allein von 4-gliedrigen Ketten mit den Edukten A und B aus können 8 verschiedene Ketten mit anderen Eigenschaften entstehen: AAAA, AAAB, AABA, AABB, ABBA, BAAB, BBBB und BBBB. Außerdem können sich Ringstrukturen bilden, die die Analyse weiterhin erschweren.

#### Oszillationsmessungen

Daher wurden Oszillationsmessungen als Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA) durchgeführt, um weitere Informationen über die flüssigen Harze zu sammeln. Hierfür wurde an einem Viskosimeter eine konstante Schubspannung angelegt, die Frequenz der rotierenden Scheibe logarithmisch gesteigert und die Antwort des Materials aufgezeichnet. Dabei lassen sich drei Messwerte auswerten: Der Speichermodul (Elastischer Modul), Verlustmodul (Viskoser Modul) und Phasenwinkel. Ersterer steht dabei für die elastische Antwort des Materials auf einwirkende Kräfte. Das Verlustmodul zeigt nicht

umkehrbare Verformungen an und der Phasenwinkel die Verzögerung der Material Antwort und somit die Anteile der jeweiligen Module, wie in Kapitel 8.4 erläutert.

Bei der DMA werden prinzipiell die elastischen und unelastischen Eigenschaften eines Materials untersucht. Liegen die Werte des elastischen Moduls bei der Messung unterhalb des viskosen Moduls, überwiegen die viskosen Eigenschaften des Materials. Die Moleküle können also noch ausreichend auf die auftretenden Scherkräfte durch Verschiebung, Aufwinden der Ketten oder Bewegung reagieren. Übersteigt die Frequenz einen materialspezifischen Wert, können die einzelnen Ketten und Ringe nicht mehr auf die einwirkenden Kräfte reagieren, wodurch sich das Material verfestigt und die elastischen Anteile dominieren. In Abbildung 52 sind Tendenzen dargestellt, die anhand der Lage des Schnittpunkts zwischen elastischem und viskosem Modul abzuleiten sind. Je höher die Frequenz beim Schnittpunkt, desto geringer ist die durchschnittliche Masse der Teilchen, bzw. desto weniger verzweigte und kürzere Ketten liegen vor, da kleine Moleküle beweglicher sind als große und damit auch auf höhere Frequenzen noch reagieren können. Umgekehrt gilt für kleine Frequenzen, dass langkettige und oder höher verzweigte Moleküle mit höherer Masse vorliegen. Je höher der Schnittpunkt liegt, desto schmaler ist die Massenverteilung und umgekehrt.

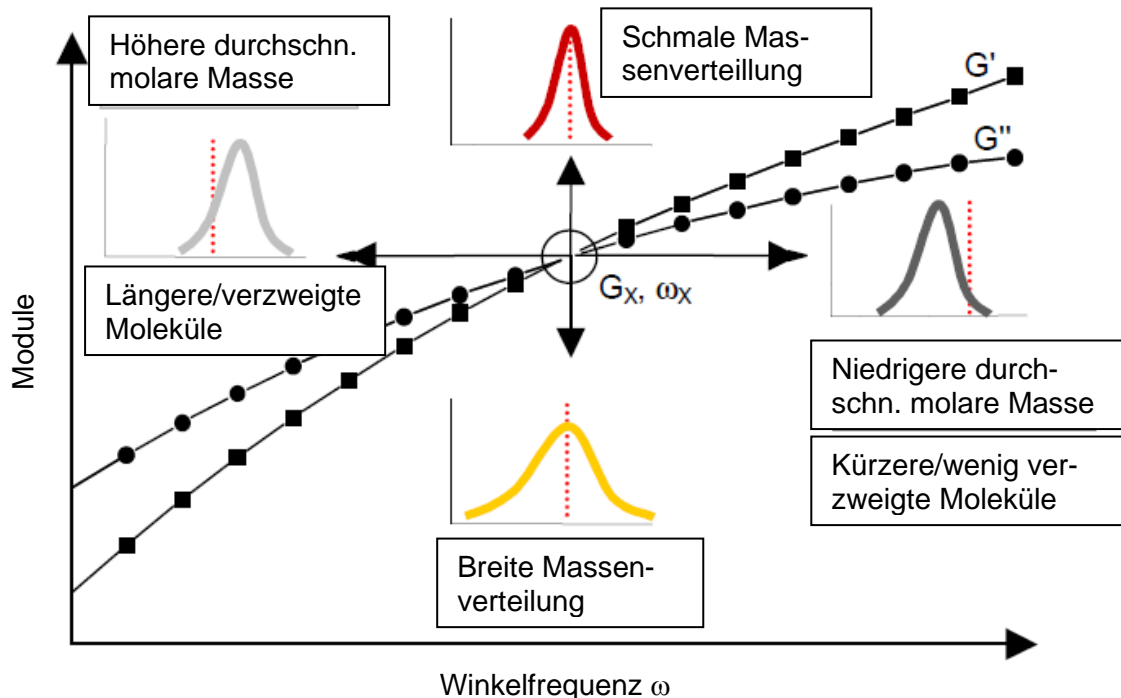


Abbildung 52: DMA-Diagramm und abzuleitende Eigenschaften der Materialien. Adaptiert nach S. Goodyer<sup>[100]</sup>

Infolgedessen wurden verschiedene Harze einer DMA-Analyse unterzogen. Niedrigviskose Systeme waren schwierig zu analysieren und unterlagen starken Messschwankungen, da sich das Messgerät für niedrige Viskositäten als zu unempfindlich herausstellte. Erst geglättete Diagramme mittels Lowess-Glättung konnten übersichtlich Ergebnisse darstellen. Ein typisches Diagramm ist in Abbildung 53 gezeigt, die Messungen der anderen Harze sehen analog aus:

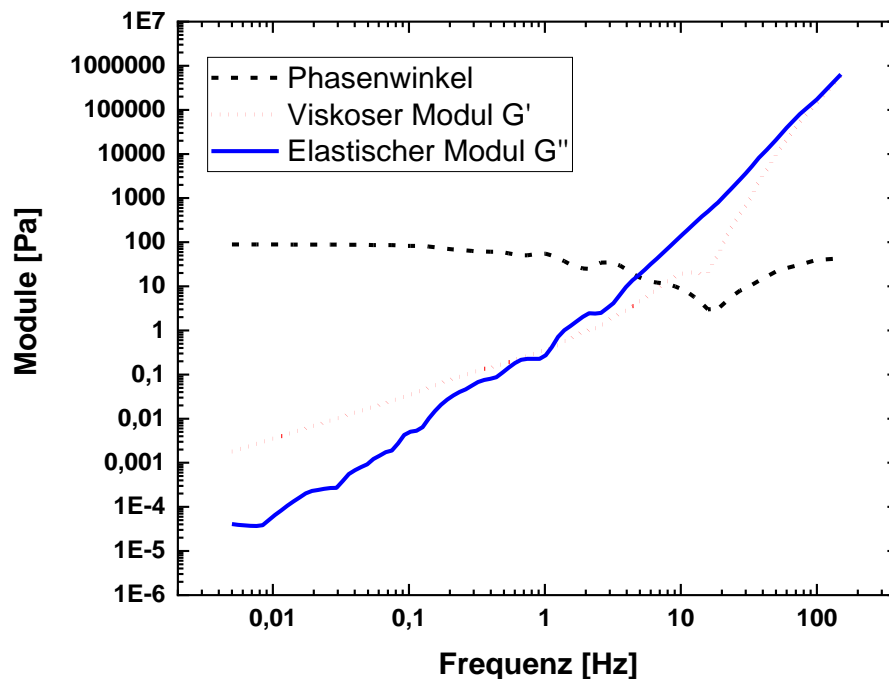


Abbildung 53: DMA Diagramm eines Harzes mit 100% DEDMS (OC2) als Edukt bei 20°C.

Der elastische Modul steigt hier mit wachsender Frequenz stärker an als der viskose Modul, wodurch es zum Schneiden der beiden Kurven bei ca. 1 Hz kommt. Der Phasenwinkel hat im Schnittpunkt einen Wert von 45°. Das Harz (OC2, mit 100% DEDMS als Edukt) zeigt zu Beginn folglich ein viskoses Verhalten, da entsprechender Modul ( $G'$ ; Rot gepunktet) deutlich größer als der elastische Modul ( $G''$ ; Blaue Linie) ist. Nach dem Schneiden überwiegt der elastische Anteil.

#### Korrelation zur Viskosität

Werden nun von verschiedenen Harzen die einzelnen Messungen der Schnittpunkte zwischen den Modulen  $G'/G''$  verschiedener Harze in Beziehung gesetzt, entsteht folgendes Diagramm (Abbildung 54); entsprechende Werte sind in Tabelle 22 zu finden:

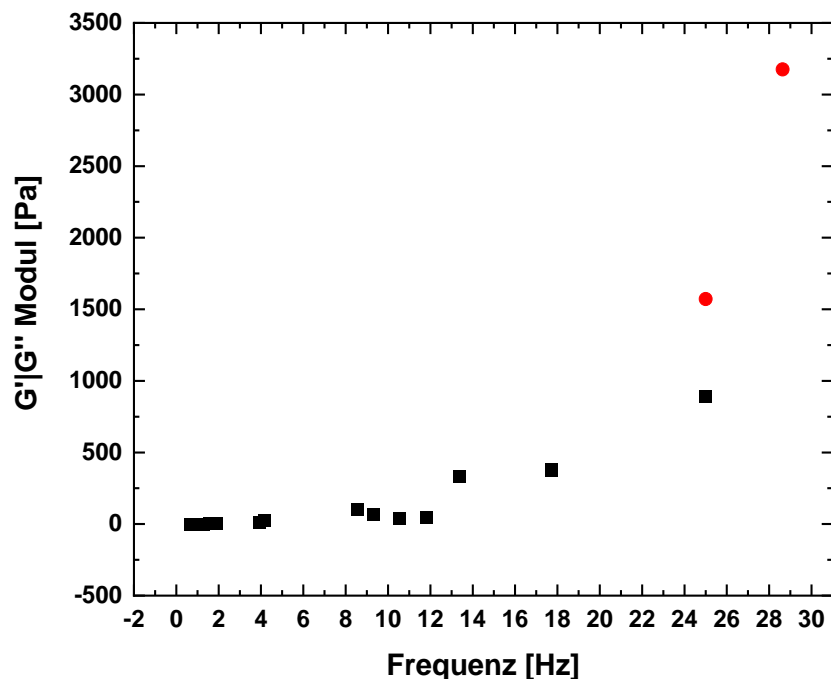


Abbildung 54: Schnittpunkte von  $G'/G''$  verschiedener Harze bei entsprechender Frequenz. Schwarze Quadrate: Zweifach anorganisch vernetzende Systeme. Rote Kreise: Dreifach anorganisch vernetzende Systeme.

Hierbei sind die Roten Punkte dreifach anorganisch vernetzte Harze, wohingegen die schwarzen Quadrate zweifach anorganisch vernetzt sind. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 22 mit aufsteigender Viskosität und Frequenz aufgeführt. Hier wird zunächst ersichtlich, dass Materialien mit höheren  $G'/G''$ -Schnittpunkten auch erst bei hohen Frequenzen der elastische Anteil den viskosen Anteil überschreitet. Dies kann durch höhere Verzweigungen, längere Ketten oder Verstrickungen begründet sein. Um einen besseren Bezug zu den Materialeigenschaften herzustellen ist im Folgenden ein Diagramm dargestellt, bei dem die Frequenz der  $G'/G''$ -Schnittpunkte gegen die Viskosität der Harze aufgetragen ist (Abbildung 55):



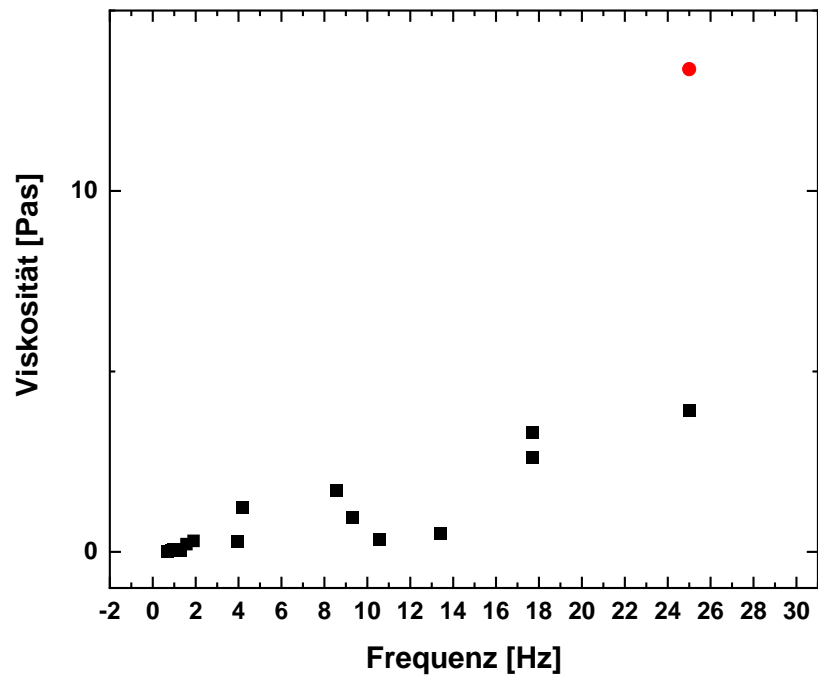


Abbildung 55: Viskosität von Harzsyntheseprodukten aufgetragen gegen die Frequenz des Schnittpunkts des viskosen und elastischen Moduls. Schwarze Quadrate: Zweifach anorganisch vernetzte Harze. Roter Kreis: Dreifach vernetztes Harz.

Tabelle 22: Aufstellung der in der DMA-Analyse verwendeten Harze.

| Harz   | Viskosität [Pas] | Frequenz Schnittpunkt [Hz] | G'/G''-Schnittpunkt Modul [Pa] |
|--------|------------------|----------------------------|--------------------------------|
| OC4    | 0,025            | 0,7                        | 0,19                           |
| OC2    | 0,034            | 1,1                        | 0,45                           |
| OC40   | 0,037            | 0,9                        | 0,40                           |
| OC48   | 0,046            | 1,3                        | 0,69                           |
| OC42   | 0,060            | 1,1                        | 0,54                           |
| OC39   | 0,069            | 1,0                        | 0,69                           |
| OC35   | 0,220            | 1,6                        | 2,3                            |
| OC23   | 0,273            | 11,8                       | 45,32                          |
| OC10_a | 0,292            | 3,9                        | 12,43                          |
| OC10_b | 0,310            | 1,9                        | 3,92                           |
| OC38   | 0,340            | 10,6                       | 38,84                          |
| OC9    | 0,520            | 13,4                       | 329,17                         |
| OC47   | 0,942            | 9,3                        | 67,35                          |
| OC37   | 1,243            | 4,2                        | 25,81                          |
| OC46   | 1,715            | 8,6                        | 100,32                         |
| OC28   | 2,610            | 17,7                       | 381,66                         |

|      |        |      |         |
|------|--------|------|---------|
| OC29 | 3,319  | 17,7 | 372,04  |
| OC45 | 3,931  | 25   | 889,31  |
| OC43 | 13,373 | 25   | 1570,85 |

Das Diagramm zeigt, dass niedrige Viskositäten auch zu kleinen Frequenzen des Modulschnittpunkts führen, was gegenläufig zu den oben beschriebenen Tendenzen aus Abbildung 52 steht, da Materialien mit kurzen Ketten, bzw. niedrigen molaren Massen prinzipiell gut und schnell auf äußere Kräfte durch Verschiebung reagieren und somit der Schnittpunkt der Module eher bei höheren Frequenzen liegen sollte. Auch eine Vergleichsmessung mit einem bekannten Polymer (10 Gew.% PVP in Wasser) zeigt eine hohe Frequenz von 16,7 Hz des Schnittpunkts der Module, wie in Abbildung 56 zu sehen.

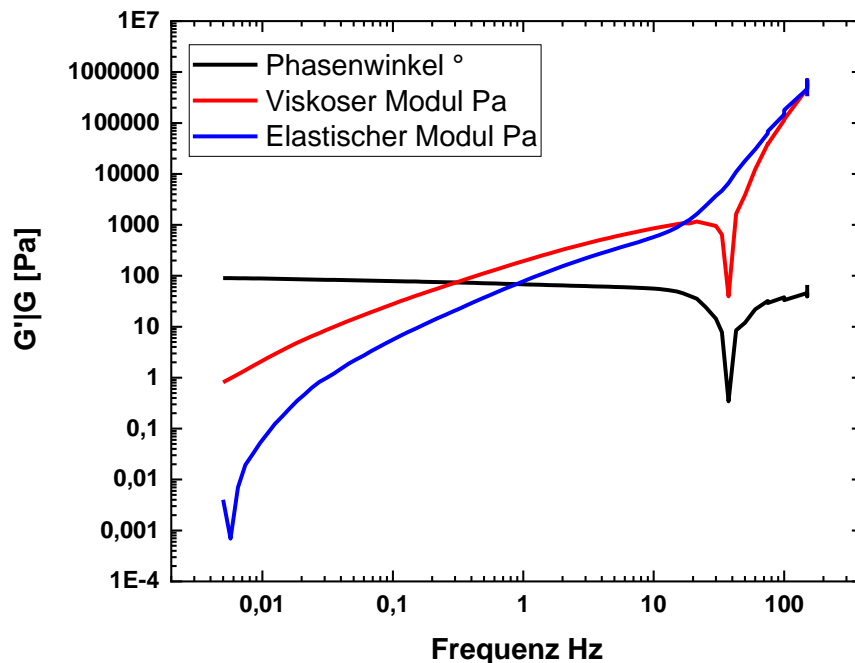


Abbildung 56: DMA-Analyse einer 10%igen PVP-Lösung in Wasser bei 20°C

Allerdings sind die beiden Module im Vergleich zu den getesteten Harzen deutlich höher. Der Einbruch des viskosen Moduls bei ca. 50 Hz lässt ein Messartefakt vermuten.

Dennoch zeigt sich ein Zusammenhang zwischen der Viskosität verschiedener Materialien und dem entsprechenden viskosen/elastischen Modul. Je geringer die Module, bzw. deren Schnittpunkt miteinander, desto geringer ist die Viskosität. Außerdem lässt sich ableiten, dass die Theorien aus Abbildung 52 wahrscheinlich nur auf Systeme anwenden lassen, die die gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen und nur in Länge, bzw. Verzweigung variieren.

Eine Folgearbeit, die diese Messungen vertieft, könnte für ein besseres Verständnis dieser Materialien sorgen. Weiterhin kann die oben beschriebene Theorie in Bezug auf die Viskositätsabhängigkeit erweitert werden.

#### Temperaturabhängige Oszillations- und Viskositätsmessung

Um Verstrickungen von Polymerketten erkennen zu können, kann die DMA bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Bei höheren Temperaturen entwirren sich die Ketten durch die höhere Grundenergie und entfernen sich voneinander. Dadurch entsteht ein anderer Kurvenverlauf der Module bei entsprechenden Frequenzen.<sup>[33,37,39,101]</sup> Da ORMOCER®e nach den bisher erlangten Erkenntnissen jedoch nur als Oligomere vorliegen wurde beispielhaft nur bei dem verwendeten Standard-Harz OC23, das auch im DLP-Druck verwendet wurde, eine solche Messung durchgeführt, die in Abbildung 57 dargestellt ist.

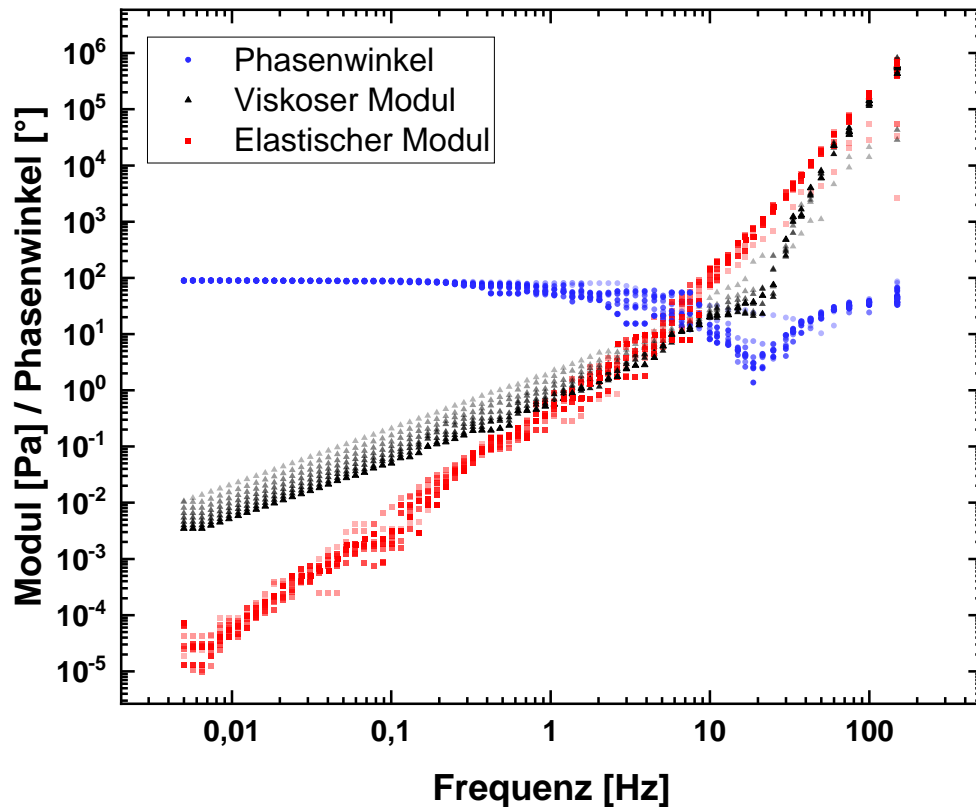


Abbildung 57: DMA-Messung des Harzes OC23 bei verschiedenen Temperaturen von 20°C (hell) bis 55°C (dunkel). Blaue Punkte: Phasenwinkel. Schwarze Dreiecke: Viskoser Modul. Rote Quadrate: Elastischer Modul.

Werden die einzelnen Verläufe betrachtet wird ersichtlich, dass sich Phasenwinkel und Elastischer Modul bei Temperaturvariation kaum verändern. Der viskose Modul verschiebt sich mit steigender Temperatur nur in Y-Richtung nach unten. Die Kurvenformen

bleiben allgemein erhalten. Folglich findet keine Entwirrung eventueller Ketten statt, sodass mit hoher Wahrscheinlichkeit nur Oligomere vorliegen.

Über die Arrhenius-Andrade-Beziehung bzw. Williams-Landel-Ferry-Gleichung (Kapitel 8.1) ist es möglich weiterhin Informationen über die Beweglichkeit der Moleküle zu bekommen. Hierbei beschreibt die Aktivierungsenergie die Energie, die benötigt wird, die Moleküle zueinander zu verschieben. Werden folglich Viskositäten in Abhängigkeit der Temperatur gemessen und linearisiert aufgetragen, können aus der Geradensteigung und Achsenschnittpunkten die Aktivierungsenergie und  $\eta_0$  als Materialkonstante abgelesen werden. Hierfür wurden verschiedene Harze gemessen. Zum Vergleich wurde OC6 mit 100% DMDMS als Edukt gewählt, was eine geringe Viskosität bei hoher Kettenlänge hat. Weiterhin folgt OC10 mit 100% MEMO-Methyl als Edukt. Dieses Harz verfügt über Methacrylatgruppen und ist sterisch anspruchsvoller. Als letztes Harz wird OC12 mit 100% MEMO verglichen, da hier ein dreifach anorganisch vernetztes Oligomer vorliegt. Abbildung 58 zeigt die auf die niedrigste Viskosität normierte, linearisierte Darstellung der temperaturabhängigen Viskositäten.

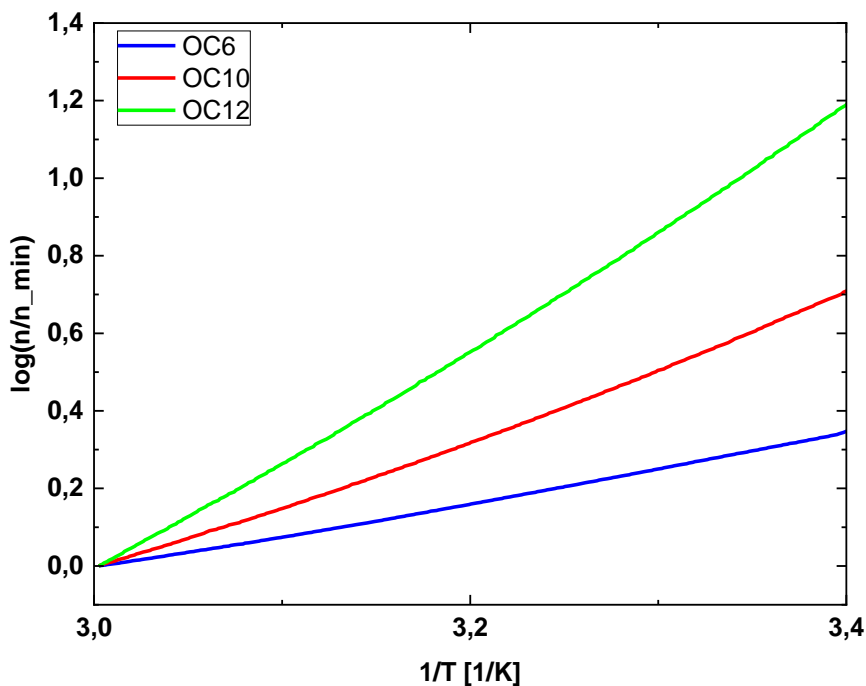


Abbildung 58: Auf die niedrigste Viskosität normierten, linearisierten temperaturabhängigen Viskositäten verschiedener einkomponentiger Harze. Die X-Achse wurde mit dem Faktor 1000 multipliziert.

Hier ist erkennbar, dass kein linearer Verlauf vorliegt. Folglich kann die Arrhenius-Andrade-Beziehung in ihrer einfachen Form auf die Messungen nicht zutreffen. Erklärt werden könnte dies dadurch, dass kein System mit enger Molmassenverteilung, sondern

eine Mischung aus verschiedenen langen Oligomeren vorliegt. Dennoch steht die Steigung, die keiner Gerade folgt, zumindest in Zusammenhang mit der Viskosität. Je stärker die Werte ansteigen, desto höher ist auch die Viskosität: OC12: 51100 mPas, OC10 321 mPas und OC6: 43 mPas. Folglich ist die Aktivierungsenergie der Verschiebung der Oligomere zueinander höher bei größerer Steigung der Kurve. Dies steht in direktem Zusammenhang mit dem Reibungskoeffizienten der verwendeten Edukte.

Auch Harze mit mehreren Edukten zeigen das gleiche Verhalten, wie Abbildung 59 zeigt. Die Kurven wachsen mit leicht größer werdender Steigung an. Der Sprung im Verlauf der OC40 Messung lässt einen systematischen Messfehler des Geräts vermuten. Die Viskositäten bei 20°C betragen: OC31: 8259 mPas, OC30: 1917 mPas und OC32: 469 mPas. Die Harze wurden ausgewählt, um zweifach und dreifach anorganisch vernetzbare Strukturen zu vergleichen, sowie mit gesteigertem Anteil des dreifach anorganisch vernetzbaren Teils. OC30 und OC31 sind mit den Edukten MEMO und CHDMMS im Verhältnis 20/80, bzw. 40/60 hergestellt, OC32 mit MEMO-Methyl und CHDMMS im Verhältnis 20/80.

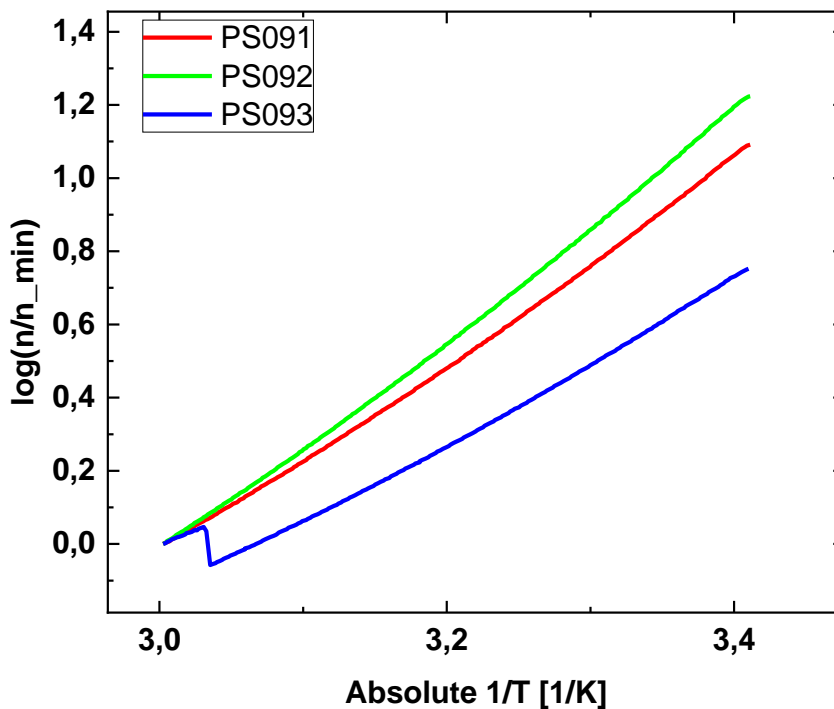


Abbildung 59: Auf die niedrigste Viskosität normierten, linearisierten temperaturabhängigen Viskositäten verschiedener mehrkomponentiger Harze. Die X-Achse wurde mit dem Faktor von 1000 multipliziert.

## Fazit

Es konnte insgesamt gezeigt werden, dass die synthetisierten ORMOCER®e kurzkettige Oligomere sind, deren Eigenschaften durch Syntheseführung und Zusammensetzung entsprechend angepasst werden können. Längere Synthesenzeiten oder höhere Anteile an H<sub>2</sub>O führen zu einer höheren Viskosität, während Edukte mit geringem Reibungskoeffizienten die Viskosität nach unten drücken. Auch wenn keine Relaxationsspektren aus den DMA-Messungen berechnet werden konnten, konnte gezeigt werden, dass niedrige Viskositäten der Harze zu einem G'/G''-Schnittpunkt bei geringen Frequenzen führen. Weiterhin sind die DMA-Messungen der ORMOCER®e nicht temperaturabhängig.

Die Charakterisierung der ORMOCER®e war im Gesamten jedoch sehr schwierig. Die Analyse der Kettenlängen ist stets mit Fehlern durch Ringbildung belastet und die Bestimmung genauer Reihenfolgen der einzelnen Monomer-Bausteine innerhalb der Ketten ist ebenfalls nicht möglich. Die einzelnen Messmethoden, wie NMR, GPC und MALDI-TOF, brachten zwar vergleichbare Ergebnisse, jedoch waren diese stets nur qualitativ und nur grob miteinander vergleichbar. Auch konnten nicht alle Produkte aufgrund begrenzter Löslichkeiten gemessen werden. Zudem schwankten die DMA-Messungen stark und konnten nur schwer ausgewertet werden.

Dennoch kann mit den erlangten Kenntnissen nun gezielt ein Harz synthetisiert werden, das direkt im Inkjet-Druck verwendet werden kann, ohne Additive zusetzen zu müssen, was im Folgenden erläutert wird.

## 10.3 Inkjet 3D-Druck mit OC40

Ein direkt druckbares Harz muss also folgende Bedingungen erfüllen: Für geringe Viskositäten braucht es einen niedrigen Monomerreibungskoeffizienten, eine niedrige Molekülmasse und damit verbundene kurze Ketten. Weiterhin darf keine weitläufige Vernetzung des anorganischen Rückgrats gegeben sein. Die Standardvoraussetzungen für optische Materialien wie hohe Transparenz, ein hoher Brechungsindex, Vergilbungsstabilität, etc. müssen auch weiterhin eingehalten werden. Folglich wurden als Edukte 27 mol% MEMO-Methyl eingesetzt, um Strukturen im System zu haben, die eine UV-Vernetzung garantieren, ohne dabei ein weitläufiges anorganisches Netzwerk auszubilden. 13 mol% DMDPS sorgen für eine Steigerung des Brechungsindex durch die gute Polarisierbarkeit der Phenyl-Gruppen. 13 mol% DMDMS verringert den Reibungskoeffizienten und damit die Viskosität des Gesamtsystems. 47 mol% MTMS sorgt für die Ver-

kürzung der Ketten und Absättigung der hydrolysierten Kettenenden, sodass die Langzeitstabilität verbessert wird. Dadurch entsteht ein Harzsystem (OC40) mit einer Viskosität von 37 mPas und einem Brechungsindex im flüssigen Zustand bei 589 nm von 1,47. In der Literatur wird bereits ab einer Viskosität von 200 mPas von niedrig viskosen Systemen gesprochen.<sup>[102]</sup> Ein Transmissionsspektrum des OC40 im Flüssigen ist in Abbildung 60 dargestellt.

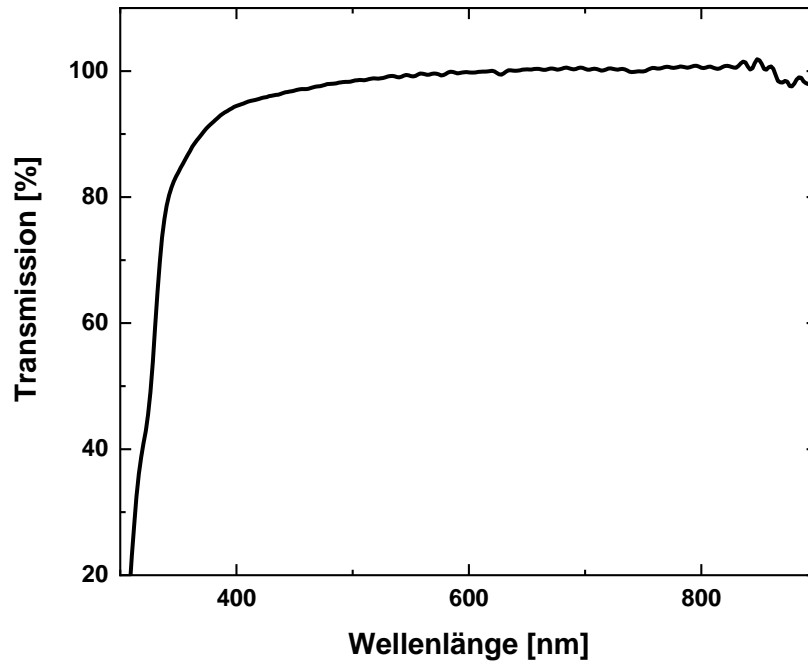
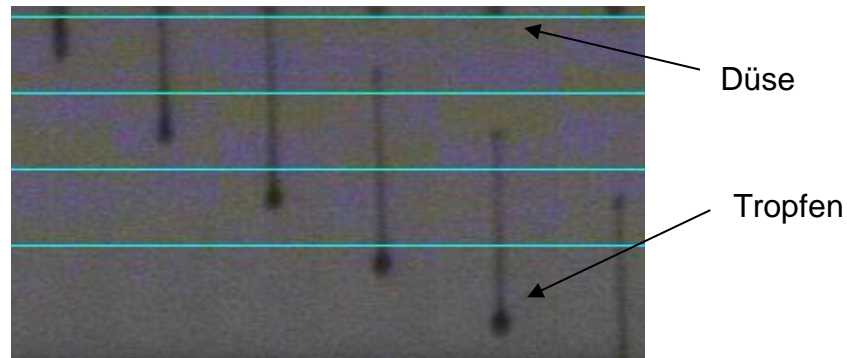


Abbildung 60: UV-Vis-Transmissionsspektrum des inkjet-fähigen OC40 Harzes.

Das Harz hat folglich eine gute Transmission im sichtbaren Bereich, die ab einer Wellenlänge von ca. 400 nm stark abfällt. Somit ist das ORMOCER<sup>®</sup> für die optische Anwendung geeignet.

Das Harz wurde anschließend mit 1 Gew.% TPO-L als Photoinitiator versetzt und im Inkjet-Druck getestet. Bei einer 10 pl Düse konnte eine klare Tropfenbildung ermöglicht werden, wie in Abbildung 61 zu erkennen. Dabei betrug die Druckkopftemperatur 60°C bei einer Spannung von 18V.



Verzögerung      **10**      **20**      **30**      **40**      **50**      **60**  
in [ms]:

Abbildung 61: Tropfenbildung des OC40-Harzes bei 10, 20, 30, 40, 50 und 60 ms Verzögerung nach dem Abschuss der Tropfen. Die Düsentemperatur betrug 60°C. Aus technischen Gründen mit leicht versetzter y-Achse.

Da OC40 eine prinzipielle Druckbarkeit zeigte, konnte dieses Material nun im 3D-Inkjet-Verfahren getestet werden. Dabei konnten erfolgreich am Fraunhofer IOF 2 mm dicke 2x2 cm große Plättchen gedruckt werden, was in Abbildung 62 dargestellt ist. Diese wurden schichtenweise gedruckt und die einzelnen Lagen mit einer 385 nm UV-LED belichtet. Die Formkörper zeigen leichte Striemen, die in Druckrichtung ausgerichtet sind und können durch ungleichmäßige Materialabgabe der Düsen verursacht sein.

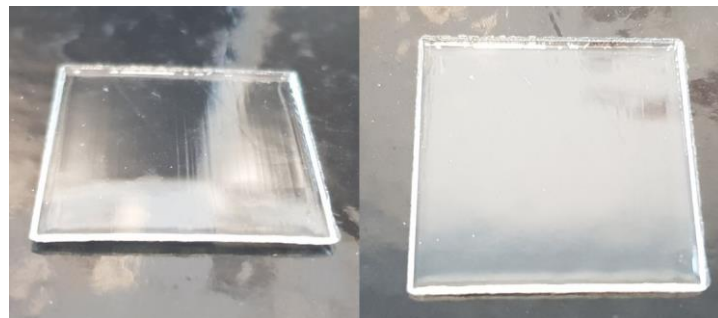


Abbildung 62: Inkjet-3D gedruckte Formkörper aus OC40: 2x2x0,2 cm<sup>3</sup>. (Von Dr. Falk Kemper Fraunhofer IOF)



Zusätzlich konnte das Harz noch am LCD-Drucker prozessiert werden, was in Abbildung 63 zu sehen ist.

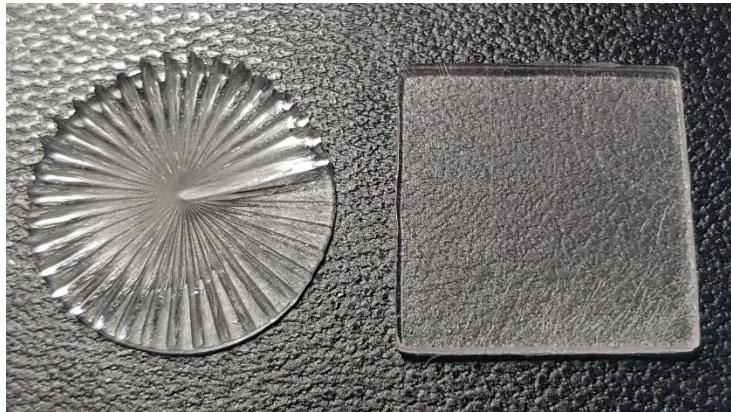


Abbildung 63: LCD gedruckte Formkörper aus OC40: Siemensstern mit einem Durchmesser von 2 cm und planparallele Scheibe mit 2x2x0,2 cm<sup>3</sup>.

Hier ist erkennbar, dass die Kanten der Objekte nicht optimal dargestellt wurden, sie aber klar, transparent und farblos sind.

Folglich konnte durch die erlangten Kenntnisse erfolgreich ein direkt Inkjet-druckbares Harz synthetisiert werden, das zusätzlich LCD/DLP prozessierbar ist.

#### 10.4 Funktionalisierung der Harze durch Partikel

Harze müssen nicht auf ihre intrinsischen Eigenschaften allein beschränkt sein. Durch Einarbeiten von Partikeln können neue Funktionen in das Material eingebracht werden. Hier ist nicht notwendigerweise gegeben, dass solche Komposite weiterhin direkt druckbar sind, da die Partikel deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Harzes nehmen. Beispielsweise kann die Viskosität stark ansteigen oder die UV-Härtbarkeit gemindert werden. Im Speziellen wurden Quantenpunkte verwendet, um eine Fluoreszenz des Harzes für den in Kapitel 6 erwähnten Sensor zu ermöglichen sowie schwarze Farbpartikel, damit das Material als Blende in Optiken verwendet werden kann. Außerdem konnten Zirkoniumdioxid-Partikel dispergiert werden und somit eine Steigerung der Brechzahl erreicht werden. Im Folgenden wird näher auf die einzelnen Punkte eingegangen.

### 10.4.1 Quantenpunkte

Fluoreszierende, druckbare Harze wären die Basis, um komplexe Optiken aufzubauen, die in Wellenlängenbereichen Licht abstrahlen könnten. In der Praxis könnten somit beispielsweise benutzerdefinierte Optiken im Automobilbereich, wie beispielsweise personalisierte Innenbeleuchtung, gedruckt werden oder kostengünstig *Lab on a Chip* Anwendungen für den Bio/Biomedizinbereich prozessiert werden. Letzteres ist in Abbildung 64 schematisch dargestellt. Hier wird auf eine UV-LED ein ORMOCER®-Grundkörper gedruckt. Mittig werden im Anschluss vier verschiedene QD-Komposite gedruckt, die dann mit einer Probelösung überschichtet werden können. Der LED-Chip kann dann die QDs im Komposit anregen, die dann in verschiedenen Wellenlängen emittieren. Dieses Licht durchdringt die Probe und wird entsprechend absorbiert. Ein darüberliegendes Spektrometer kann dann die resultierende Absorption detektieren, die ausgewertet werden kann. Für diese Anwendung sollten lagerstabile, schützende druckbare Harze mit dispergierten Quantenpunkten entwickelt werden.

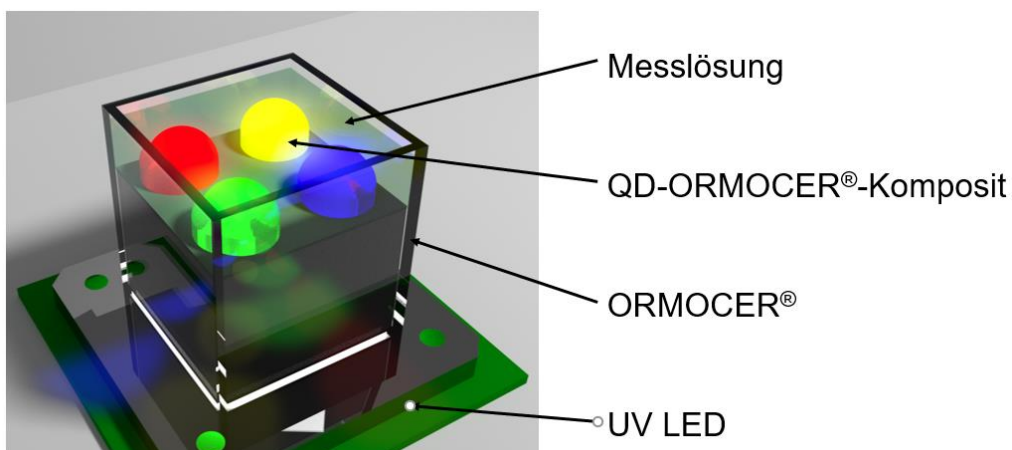


Abbildung 64: Schematische Darstellung des geplanten Analyse-Chips.

Um stabile und feine Dispersionen zu erlangen, müssen die Oberflächen der Partikel chemisch dem Harz ähneln. Da die Quantenpunkte kommerziell erworben wurden, waren die Oberflächenfunktionalitäten nicht bekannt und konnten somit auch nicht modifiziert werden. Aufgrund dessen musste das Harz so angepasst werden, dass die dispergierten Partikel möglichst wenig aggregiert und gut verteilt wurden.

Hierfür wurde das ursprüngliche Standardharz aus den DLP/LCD-Druck-Versuchen OC15 in der Zusammensetzung so verändert, dass die polaren Anteile mit dem Edukt MEMO und gleichzeitig der anorganische Vernetzungsgrad gesteigert wurden, da dieses

dreifach anorganisch vernetzbar ist im Vergleich zum doppelt anorganisch vernetzbaren DMDPS. Die verschiedenen Zusammensetzungen sind in Tabelle 23 dargestellt:

Tabelle 23: Modifikationen des Standardharzes OC15 für Quantenpunkt-Dispersionsversuche.

| <b>Harz</b>           | <b>Molarer MEMO-Anteil</b> | <b>Molarer DMDPS-Anteil</b> |
|-----------------------|----------------------------|-----------------------------|
| A                     | 2                          | 1                           |
| B (Standardharz OC15) | 1                          | 1                           |
| C                     | 1                          | 2                           |
| D                     | 1                          | 3                           |

Nach der Einarbeitung der Quantenpunkte wurden die Proben mit Photoinitiator versetzt, in einer 0,1-0,5 mm dicken Schicht ausgehärtet und Fluoreszenzmikroskopaufnahmen angefertigt, um die Verteilung der Partikel ermitteln zu können. Ausschnitte der Aufnahmen sind im Folgenden dargestellt:

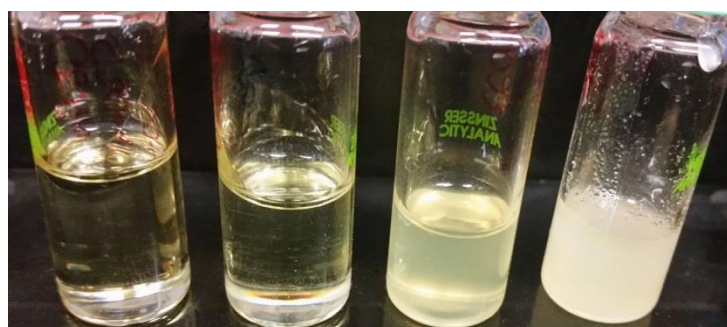
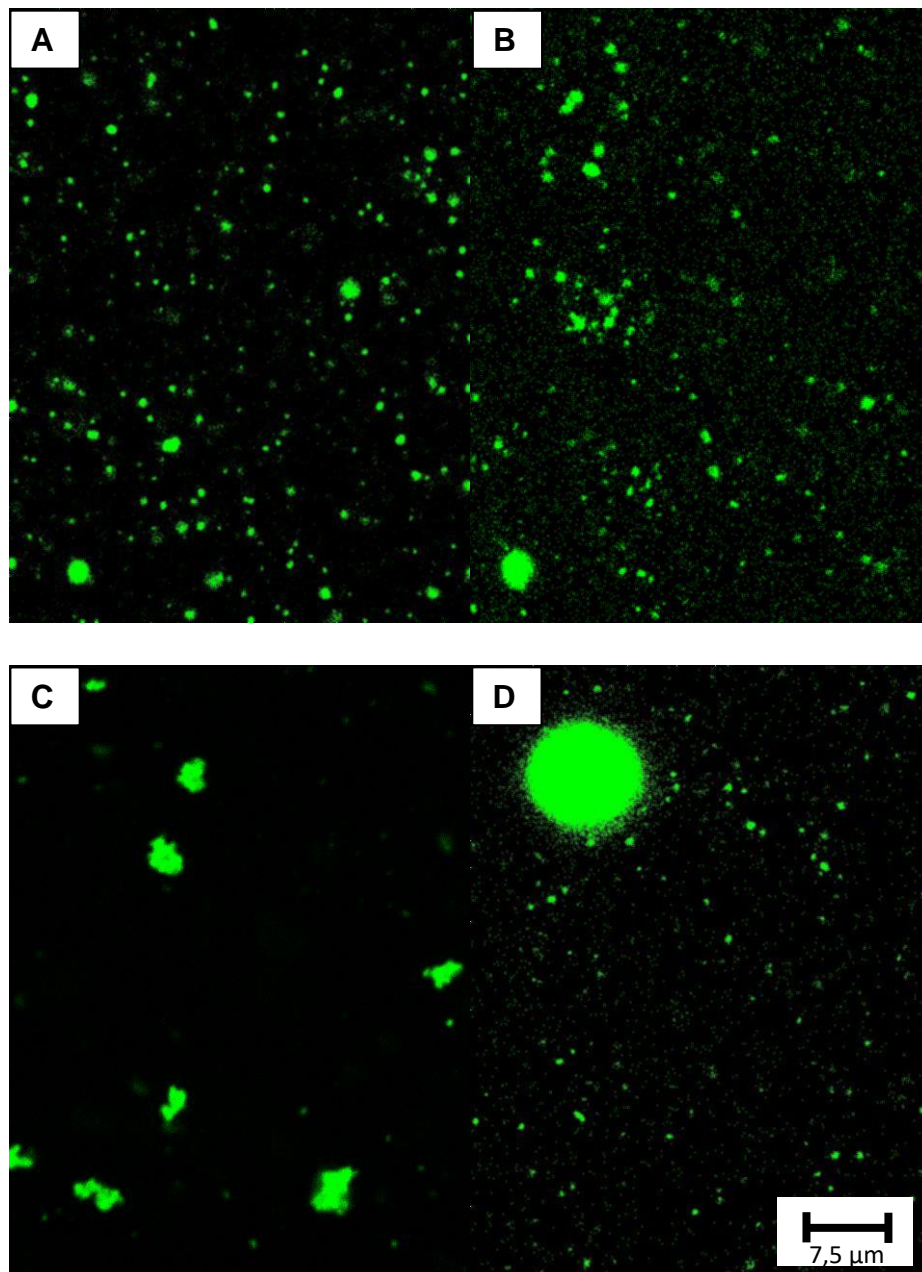


Abbildung 65: Oben: Fluoreszenzmikroskopaufnahmen der Quantenpunkte in verschiedenen ORMOCER<sup>®</sup> Matrices; Eduktverhältnisse von MEMO:DMDPS - A: 1:1; B: 2:1, C: 1:2, D: 1:3. Unten: Foto der QD-ORMOCER<sup>®</sup>-Komposite A bis D v.l.n.r.

Schon im mit dem Auge erkennbaren Bereich wird deutlich, dass Harz C und D schlechte Dispersionen mit den Quantenpunkten ergeben. Die Aggregate fangen ca. ab der Wellenlänge des eintreffenden Lichts an zu streuen, die sogenannte Mie-Streuung tritt ein.<sup>[103]</sup> Folglich sind hier Aggregatsgrößen von über 400 nm anzunehmen. Dadurch ist das Material ungeeignet für optische Anwendungen. Die Fluoreszenzmikroskopaufnahmen von D zeigen viele kleine Partikel, allerdings auch über 5 µm große Agglomerate, die die Trübung verursachen. Die Aufnahmen von C zeigen gleichmäßig größere Agglomerate, wohingegen A und B eine gute Verteilung von kleineren Partikeln zeigen. Im späteren Verlauf der Arbeit wurde das Harz A (OC15) durch OC23, bei dem MTMS zur Absättigung der noch unkondensierten Si-OH eingesetzt wurde, aufgrund seiner besseren Verarbeitbarkeit im Druck, aber ähnlichen chemischen Eigenschaften ausgetauscht.

Die genaue Partikelgrößenbewertung wurde mittels Bildauswertung durchgeführt, bei der die Flächen der einzelnen sichtbaren QDs aus mehreren (4-9) LSM-Aufnahmen, vergleichbar zu Abbildung 65 (oben), bestimmt wurden. Dies ist in Abbildung 66 für zwei verschiedene Systeme gezeigt: QDs mit dem angegebenen Emissionsmaximum von 580 nm und 630 nm in OC23. Hier sind die Klassenmittelpunkte, also die Flächeninhalte, die zu einem Auswerteblock zusammengefasst sind, je 0,05 µm<sup>2</sup> groß. Um die großen Agglomerate zu betonen, wurde hier die durch die Messung bedingte anzahlgewichtete Darstellung in eine flächengewichtete Darstellung<sup>[104]</sup> transformiert, bei der die X-Werte (Flächen) mit den Y-Werten (Anzahl) multipliziert und dann aufgetragen wurden. Es wurde nicht Volumengewichtet, da nicht immer kugelförmige Aggregate als gegeben angenommen werden können. Es zeigt sich auch hier B als das beste Material, da die Verteilung weit auf der linken Seite liegt und schmal im Vergleich zu den anderen ist. Dies bedeutet, dass die Partikel klein und ähnlich groß sind. Dies gilt auch für verschiedene Arten an Quantenpunkten, wie hier mit vom Hersteller angegebene Emissionsmaxima von 580 nm und 630 nm. Harz A ist auch gut geeignet, hat allerdings im höheren Bereich der Partikelgrößen größere Anteile als B.

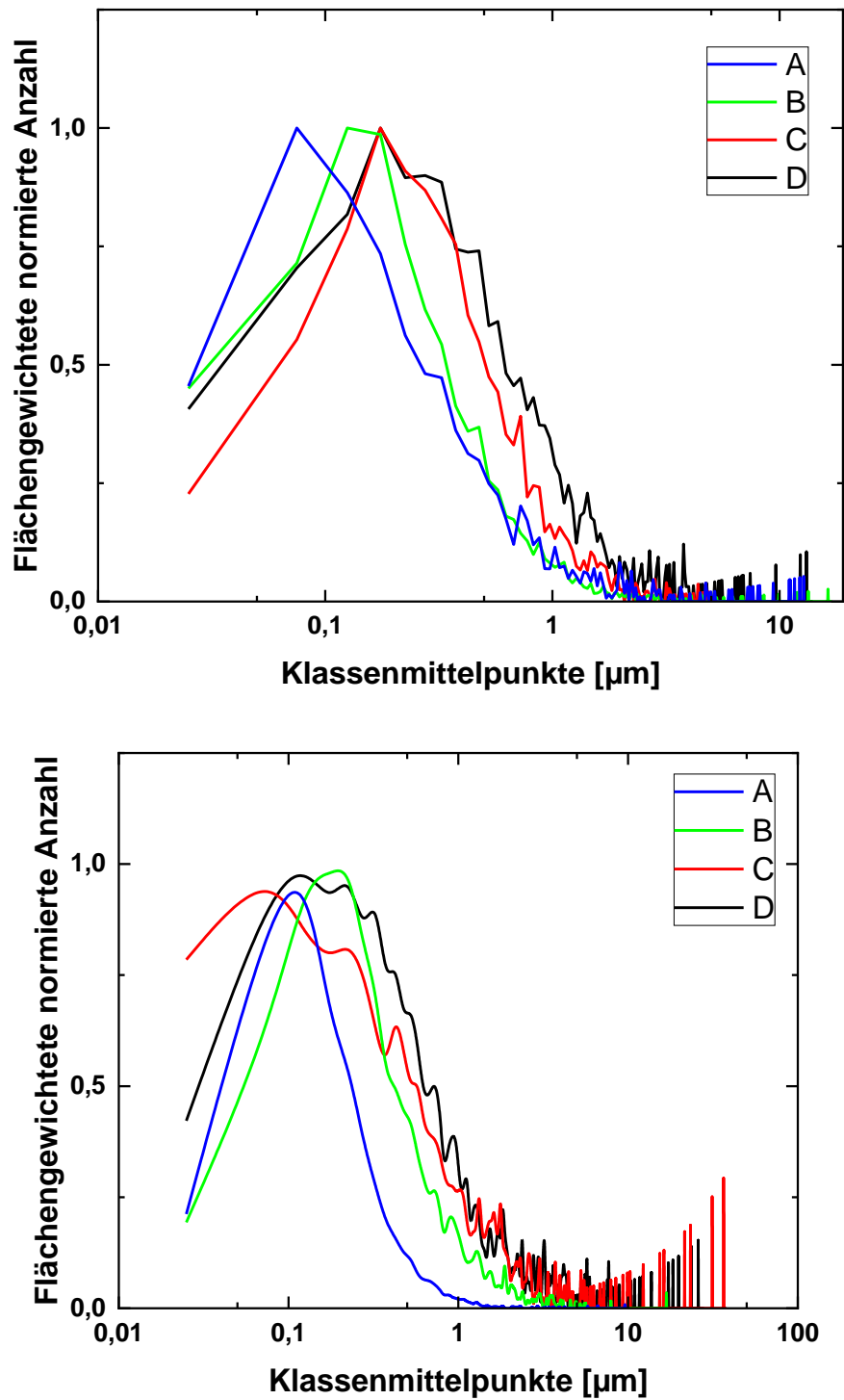


Abbildung 66: Flächenengewichtete Darstellung der Größenverteilung der Quantenpunkte mit den Emissionsmaxima, oben 630 nm, unten 580 nm, in ORMOCER® OC23 Matrix. Die Klassenbreite beträgt 0,05 µm. Die Konzentration der QDs betrug jeweils 0,03 Gew.%. Zur Übersichtlichkeit ist das Histogramm als Liniendiagramm statt Blockdiagramm dargestellt.

Nach dem Löslichkeitsprinzip<sup>[105]</sup> sollte ab einer gewissen Konzentration die Bildung von Agglomeraten bevorzugt werden. Zur Untersuchung dieses Effektes wurden verschiedene Konzentrationen an Quantenpunkten in Harz OC23 angesetzt und ebenfalls die Partikelgrößen, wie oben beschrieben, ausgewertet. Die Flächengewichteten Histogramme sind in Abbildung 67 dargestellt.

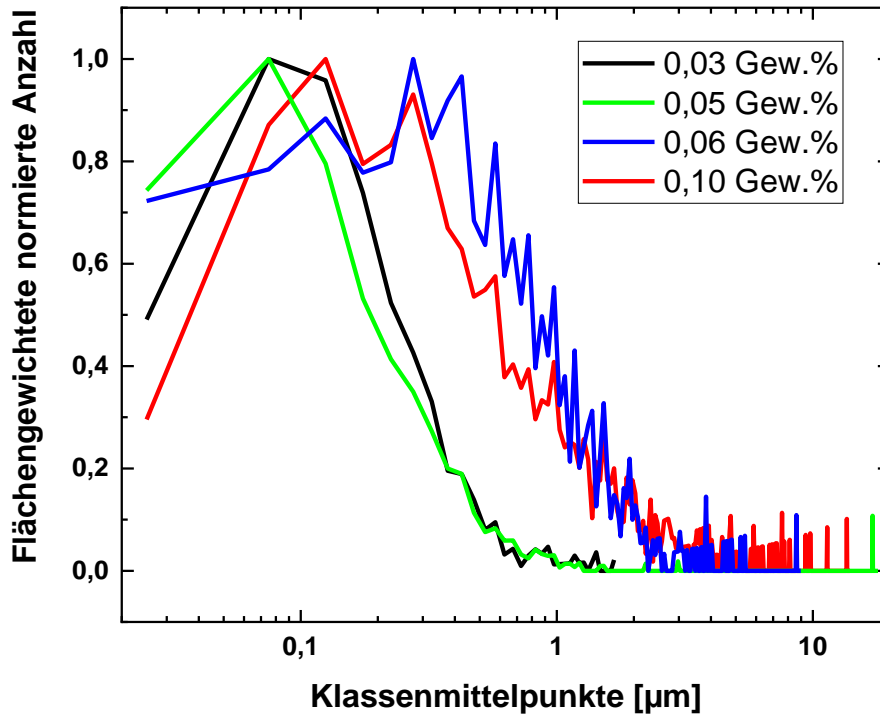


Abbildung 67: Flächengewichtetes Histogramm verschiedener QD-Harz-Kompositie unterschiedlicher Konzentration.

Hier ist klar erkenntlich, dass ab einer zu hohen Konzentration an Quantenpunkten größere Agglomerate entstehen. Die Kurven verlaufen allerdings sehr ähnlich bei niedrigen Konzentrationen (schwarz, grün) und ebenfalls entsprechend bei hohen (blau, rot). Es scheint somit eine Aggregationsschwelle zwischen 0,05 und 0,06 Gew.% zu geben.

Fluoreszenzeigenschaften werden auch von der Bildung von Agglomeraten beeinflusst. Oft sind Fluoreszenzen von größeren Agglomeraten aufgrund der möglichen Wechselwirkungen der Moleküle/Partikel rotverschoben<sup>[106]</sup> und verbreitert. Zur Untersuchung dieses Effektes wurden die Emissionsspektren einzelner Agglomerate verschiedener Größen (ROI, region of interest) betrachtet und normiert und mit der kompletten Fluoreszenzaufnahme ohne Fokus auf einzelne Agglomerate verglichen, was in Abbildung 68 sowie Abbildung 69 zu sehen ist.

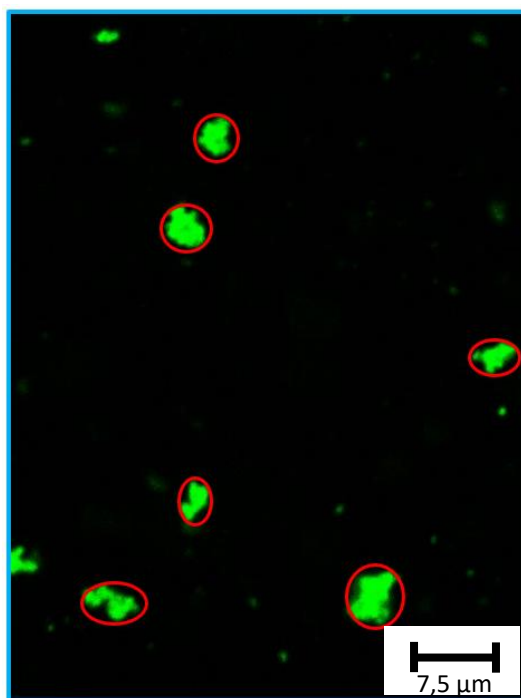


Abbildung 68: Beispielhafte Darstellung einer Fluoreszenzmikroskopaufnahme mit region of interest (ROI, in Rot) sowie des gesamten Bereichs (in Blau)

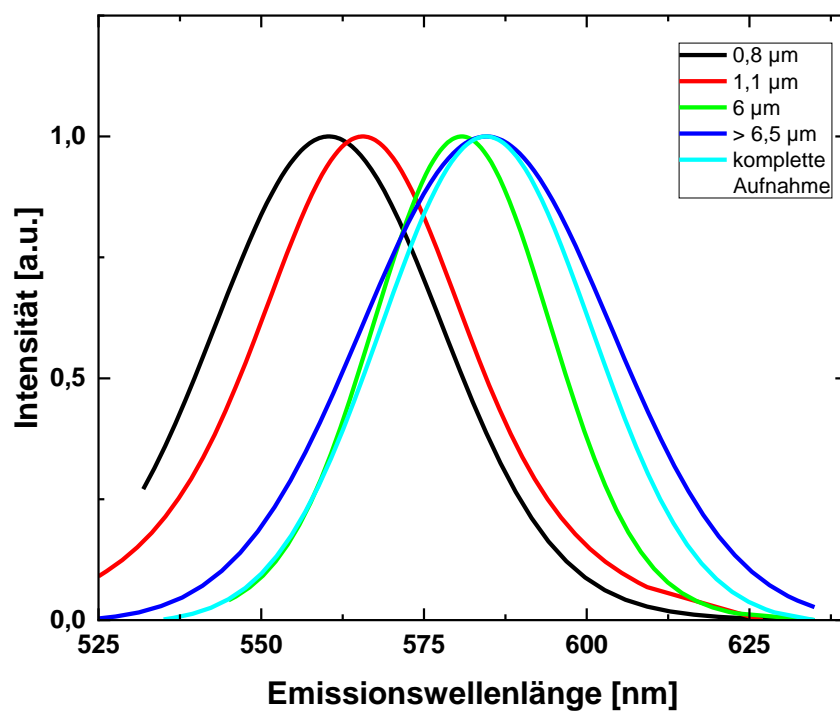


Abbildung 69: Normierte und Voigt-angepasste Emissionsspektren einzelner QD-Agglomerate (Soll 580 nm Emissionsmaximum) mit den angegebenen Durchmessern, sowie zum Vergleich das Emissionsspektrum des kompletten aufgenommenen Bereichs.



Je größer die Aggregate, desto weiter in den roten Bereich ist ihr Emissionsspektrum verschoben. Partikel über einem Durchmesser von 6,5  $\mu\text{m}$  zeigen sogar ein verbreitertes Spektrum von 45 nm FWHM gegenüber der Gesamtaufnahme von 38 nm FWHM, wie in Tabelle 24 zu sehen. Die schmale Emissionsbande des 6  $\mu\text{m}$  Partikels fällt hier aus der Reihe und ist über normale Mechanismen, wie strahlungslose Wechselwirkungen und Überlagerungen verschiedener Zustände im Festkörper nicht zu erklären. Für die technische Anwendung hat die Verschiebung des Emissionsmaximums große Folgen, da die Dispergierung der Partikel somit direkten Einfluss auf die Emissionswellenlängen hat. Gerade bei Quantenpunkten, die aufgrund ihrer Farbbrillanz in beispielsweise Displays eingesetzt werden, muss dieser Effekt einbezogen werden. Hier können Folgearbeiten weitere Aufklärungsarbeit leisten. Dazu können unter Anderem gleiche Messungen in anderen Harzen vorgenommen werden und anders funktionalisierte QDs eingesetzt werden.

Tabelle 24: FWHM der Emissionsspektren verschieden großer QD-Aggregate.

| <b>Aggregatdurchmesser [<math>\mu\text{m}</math>]</b> | <b>Maximum [nm]</b> | <b>FWHM [nm]</b> |
|---|---------------------|------------------|
| 0,8   | 560                 | 42               |
| 1,1   | 565                 | 40               |
| 6   | 580                 | 33               |
| >6  | 584                 | 45               |
| Gesamter Bereich                                      | 584                 | 38               |
| Soll  | 580                 | -                |

Ob die Matrix Einfluss auf die Fluoreszenz der Quantenpunkte hat, wie beispielsweise eine normalerweise beobachtbare Rotverschiebung,<sup>[107]</sup> wird untersucht, indem Emissionsspektren in Lösung (Tetrahydrofuran, THF) und in der ausgehärteten Matrix verglichen wird, was in Abbildung 70 zu sehen ist.

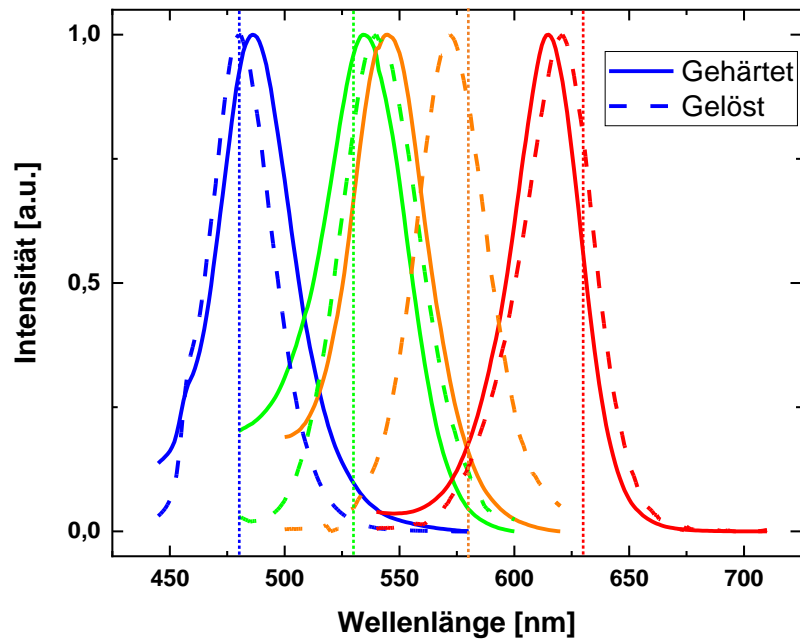


Abbildung 70: Emissionsspektren der vier Quantenpunkt-Systeme in THF (gestrichelt) und in ausgehärteter Matrix (Linie). Soll-Emissionsmaxima nach Hersteller in senkrechter gepunkteter Linie: 480, 530, 580 und 630 nm.

Im Spektrum sind bei den grünen, orangenen und roten Quantenpunkten eine Blauverschiebung im ausgehärteten Zustand zu erkennen, wohingegen bei den blauen QDs eine Rotverschiebung zu sehen ist. Prinzipiell sollte jedoch eine Rotverschiebung im ausgehärteten Zustand vorliegen, was jedoch nur bei den blauen QDs der Fall ist. Die Blauverschiebung bei den anderen Harzen könnte darauf beruhen, dass die Agglomerate in THF-Lösung deutlich kleiner sind als in der Harz-Matrix, wodurch ein gegensätzlicher Effekt auftreten könnte. Am stärksten scheint dies bei den orangenen QDs aufzutreten.

Da für Anwendungen die Effizienz der Fluoreszenz von großer Bedeutung ist, wird im Folgenden der Fokus auf diese gelegt.

In der Literatur wird die Quanteneffizienz von Monolagen an Quantenpunkten beschrieben. Sie steigt zunächst mit zunehmender Schichtdicke an und fällt ab einer Dicke von 1.3 Monolagen dann wieder ab. Dabei erreicht sie nach B. O. Dabbousi Werte zwischen 10-50% Quanteneffizienz oder 5-50% nach M. Grabolle oder J. Angell in Abhängigkeit der Hüllendicke bei CdSe/ZnS Core-Shell-Systemen.<sup>[69,108]</sup> In dieser Arbeit wurde daher die Quanteneffizienz von gegossenen und ausgehärteten Formkörpern mit 0,03 Gew.% Quantenpunkten im Harz OC23. In Abbildung 71 sind die flüssigen Harze in UV-Licht und die resultierenden und gemessenen ausgehärteten Formkörper dargestellt.

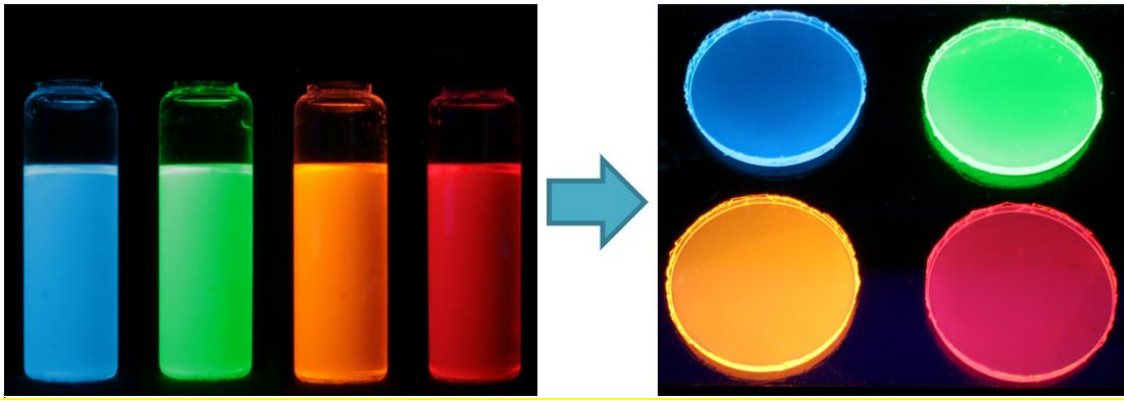


Abbildung 71: Links: Flüssige Quantenpunkt-Komposite. Rechts: Ausgehärtete Formkörper. Beide Bilder sind unter UV-Licht (255 nm) bei 3s Belichtungszeit aufgenommen. Vom Hersteller angegebene Emissionsmaxima: 480 nm (blau), 530 nm (grün), 580 nm (orange) und 630 nm (rot).

Die Proben QD47 (580 nm, orange) und QD49 (630 nm, rot) zeigen im untersuchten Spektralbereich eine Absorption von über 5%. Die Quanteneffizienz ist geringer als 3% und in der Größenordnung der Messungenauigkeit. Die Proben QD45 und QD43 zeigen im kurzwelligen Spektralbereich bis etwa 500 nm (QD43) und 550 nm (QD45) eine Absorption von mehr als 5%. Die Quanteneffizienzen betragen bis zu 7% (QD43) und 4% (QD45), wie in Abbildung 72 zu sehen.

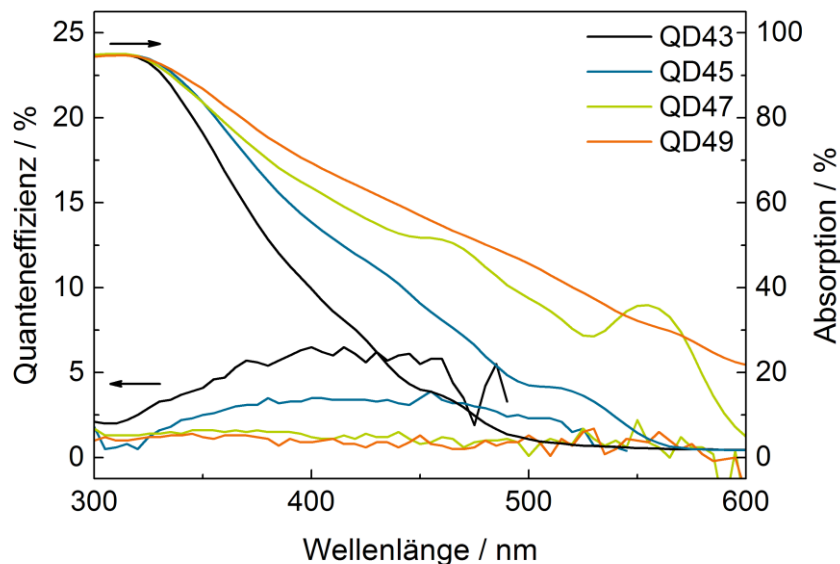


Abbildung 72: Quanteneffizienz Spektren sowie entsprechende Absorptionsspektren einzelner Quantenpunkt-Komposite mit folgenden vom Hersteller angegebenen Emissionsmaxima: QD43: 480 nm; QD45: 530 nm; QD47: 580 nm; QD49: 630 nm.

Um die Lagerstabilität der in der der schützenden Harz-Matrix dispergierten Quantenpunkte zu bestimmen, wurden Formkörper bei 85°C und 85% Luftfeuchtigkeit für 1000 h eingelagert und anschließend die Quantenausbeute untersucht. Diese stieg im Vergleich zu den vorherigen Messungen auf ca. 16% bzw. 21% an. Die Formkörper wurden im Anschluss 59 Tage im Labor ausgelagert und erneut gemessen. Die Quanteneffizienz sank dabei um ca. 5%. Anschließend wurden die Proben im Trockenschrank bei 85°C getrocknet, wodurch die Quanteneffizienz um weitere ca. 5% sank, wie in Abbildung 73 dargestellt. Dieser Effekt wird *surface state passivation* genannt<sup>[109]</sup>. Hierbei werden eigentlich quenchende Zustände von Wassermolekülen besetzt, sodass die Lebenszeit der Exzitonen um ein Vielfaches verlängert wird, wodurch die Effizienz der Fluoreszenz ebenfalls ansteigt.

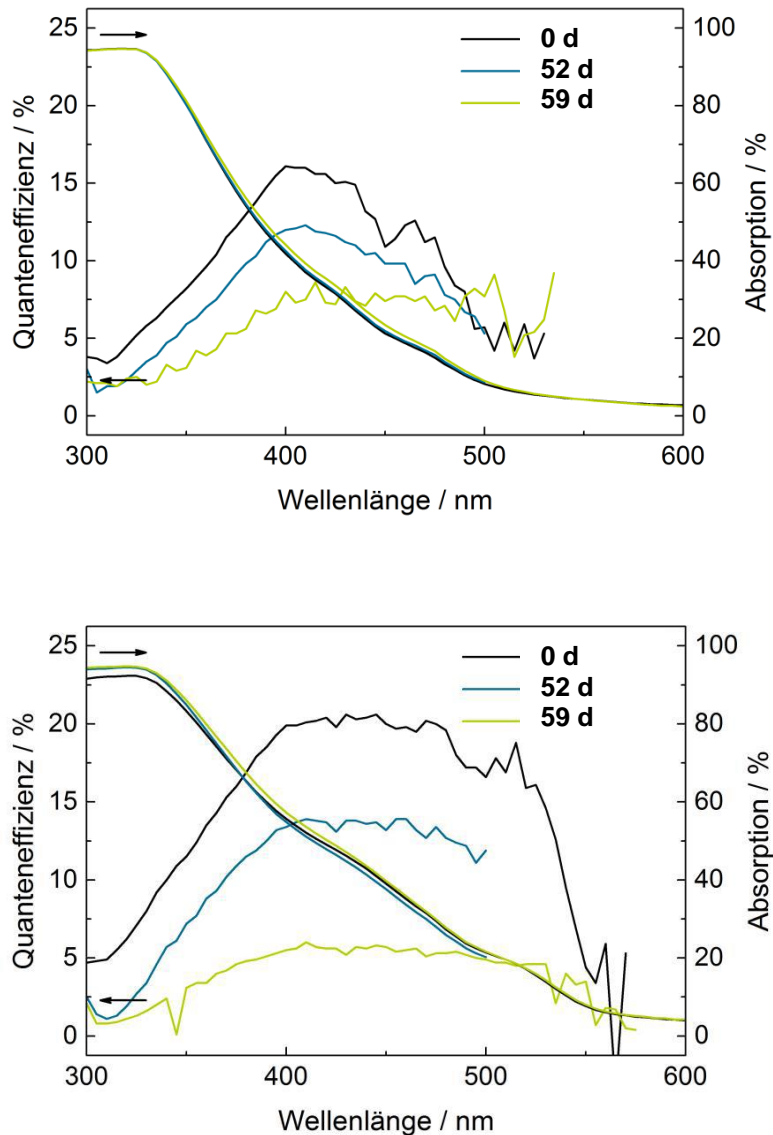


Abbildung 73: Quanteneffizienzspektren und entsprechende Absorptionsspektren zweier Quantenpunkt-Komposite nach Auslagerung bei 85°C/85% Luftfeuchtigkeit und anschließender Trocknung im Ofen bei 85°C. Oben: QD44 (480 nm), QD46 (530 nm). Schwarz: keine Trocknung; Blau: 52 d Trocknung; Grün: 59 Tage Trocknung

Es konnten somit erfolgreich Komposite aus ORMOCER® OC23 und kommerziell erworbenen Quantenpunkten mit unbekannter Oberflächenchemie hergestellt und charakterisiert werden. Die Quanteneffizienz ist mit und ohne *surface passivation* vergleichbar mit der Literatur. Diese Harze wurden im weiteren Verlauf zur Herstellung des oben beschriebenen Sensor-Aufbaus in Abbildung 64 verwendet. Hier wurden die Materialien simultan am 3D-Drucker gedruckt und dadurch das Grundgerüst des Sensors aufgebaut, wie in Abbildung 74 dargestellt. Damit wurde gezeigt, dass die gefüllten und das ungefüllte Harz ähnlich gut druckbar sind.

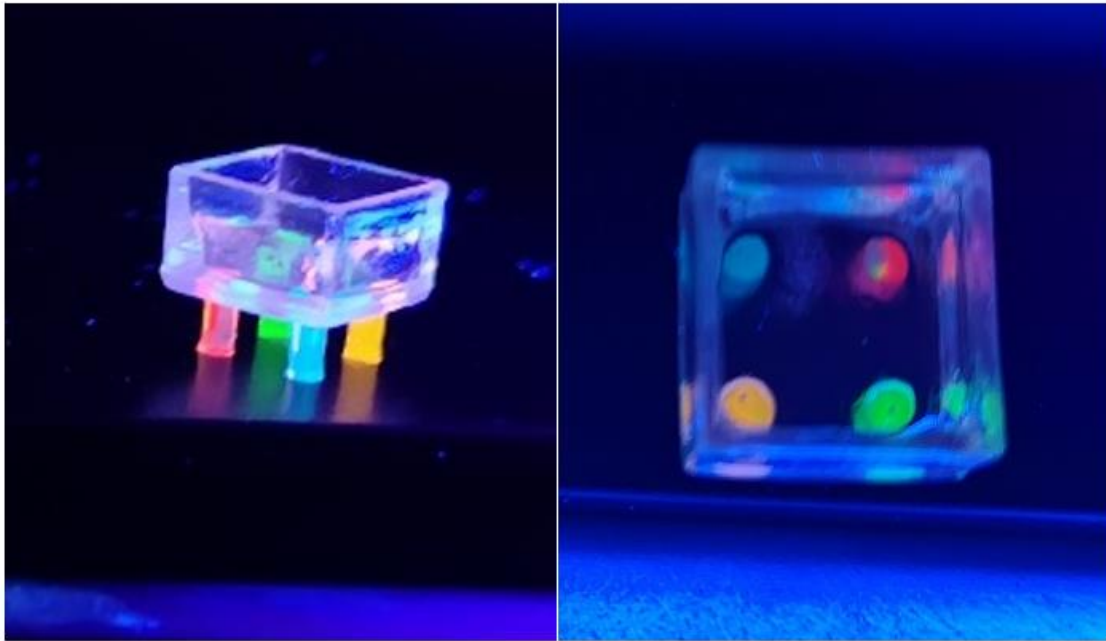


Abbildung 74: 3D-gedruckter Grundaufbau eines Sensors unter UV-Licht. Das Grundmaterial ist OC23, die farbigen Stifte das Kompositmaterial aus OC23 mit Quantenpunkten (0,06 Gew.%) der angegebenen Emissionsmaxima von 480, 530, 580, 630 nm. (Gedruckt an der Hochschule Aalen von Sangeetha Suresh Nair am Zentrum für optische Technologien unter Prof. Dr. Andreas Heinrich)

#### 10.4.2 Black Inks

In Optiken kommen oft Blenden zum Einsatz, die ungewolltes Streulicht abfangen und somit die Bildqualität deutlich verbessern. Um solche Blendstrukturen direkt in die digitale Fertigung einbringen zu können, wurde eine *Black Ink* entwickelt, bei der Partikel und Farbstoffe in das bestehende Harzsystem OC23 mit DDDMA als Reaktivverdünner eingearbeitet und untersucht wurden. Da die Tinten im Inkjet-Druck zum Einsatz kommen sollten, müssen sie über einen 200 nm Filter filtrierbar sein. Insgesamt wurden fünf verschiedene Möglichkeiten der Schwarzfärbung des Harzes getestet. Es kamen zwei verschiedene Eisen(II,III)-Oxid Nanopartikel, Nanokohlenstoffpartikel und zwei Farbstoffe, Nigrosin wasser-, bzw. alkohollöslich zum Einsatz.

Die Partikelsysteme wurden zunächst in das Harz, das mit DDDMA (Dodecandioldimethacrylat) auf ca. 15 mPas verdünnt wurde, mit 5 Gew.% eingearbeitet. Die resultierenden Dispersionen sind in Abbildung 75 zu sehen. Daraus wurden 1 mm dicke Schichten aufgetropft, ausgehärtet und spektral vermessen, was in Abbildung 76 dargestellt ist.

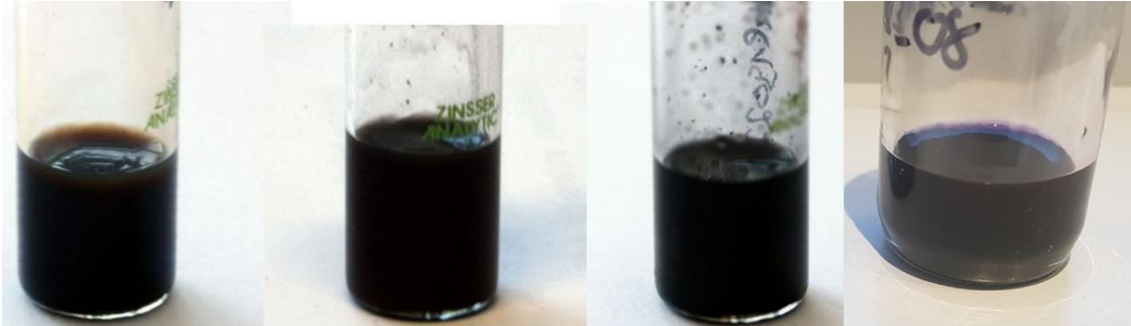


Abbildung 75: Im Harz/DDDMA dispergierte schwarze Partikel v.l.n.r.: Magnetit Nanopartikel, Magnetit Mikropartikel, Kohlenstoffnanopartikel, Nigrosin (alkohollöslich)

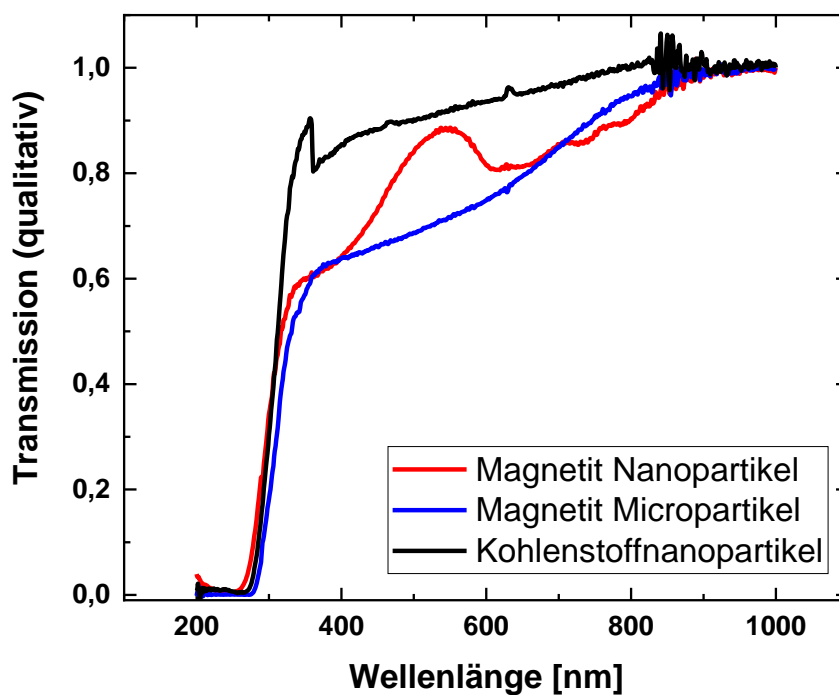


Abbildung 76: UV-Vis Transmissionsspektren der Black Inks mit den Partikeln: Rot: Magnetit Nanopartikel. Blau: Magnetit Mikropartikel. Schwarz: Kohlenstoffnanopartikel.

Das Kohlenstoffnanopulver sowie die Magnetit Mikropartikel weisen eine relativ gleichmäßige absteigende Transmission mit sinkender Wellenlänge über den sichtbaren Bereich auf, wobei die Eisenoxidnanopartikel eine höhere Transmission zwischen 450-600 nm aufzeigen, was sich ebenfalls makroskopisch an einer leicht rötlich-bräunlichen Färbung erkennen lässt. Für eine gute Blenden-Wirkung ist jedoch eine gleichmäßige Absorption wichtig, sodass diese Partikel nicht mehr weiter verwendet und untersucht wurden.

Die Filtration der zwei übrigen Dispersionen führte dazu, dass alle Eisenoxidnanopartikel vom 200 nm Filter zurückgehalten wurden und nur sehr wenige Kohlenstoffpartikel im Filtrat vorhanden waren. Daher wurden letztere erneut bearbeitet. Hierfür wurde eine Paste aus dem Grundharz OC23 zusammen mit den Kohlenstoffpartikeln hergestellt und drei Mal durch einen Dreiwalzenstuhl gemahlen. Die Partikelgrößen wurden mittels Lichtstreuung vermessen. In Abbildung 77 ist das unbehandelte Harz-Kohlenstoff-Komposit in Schwarz mit einer breiten Partikelgrößenverteilung um ein Maximum zwischen 6-40  $\mu\text{m}$  zu sehen. Nach der 3-Walzen-Behandlung wird dieses Maximum ca. um den Faktor 10 zu kleineren Durchmessern verschoben. Wird dieses Material noch während der Messung mit Ultraschall behandelt, brechen weitere Aggregate auf, wodurch ein scharfes Maximum bei 0,2  $\mu\text{m}$  entsteht.

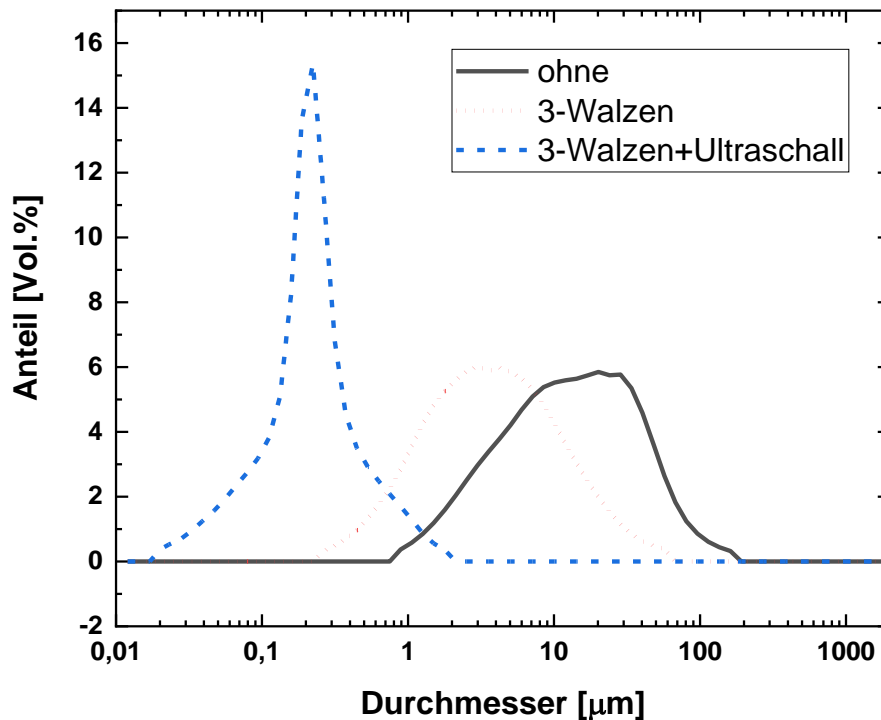


Abbildung 77: Größenverteilung der Kohlenstoffpartikel in OC23 vor (Schwarze Linie) und nach einer 3-Walzen-Behandlung mit Ultraschall (Blau gestrichelt) und ohne (Rot gepunktet).

Da nach der mechanischen Verarbeitung weiterhin zu wenig Partikel ausreichend klein für die Inkjetdüsen waren, da diese nach kurzer Zeit verstopften, wurde anschließend ein konventioneller schwarzer Fabstoff, Nigrosin, eingesetzt, der nicht partikelförmig ist. Dieser Farbstoff entsteht durch Erhitzen von Anilin, Anilinhydrochlorid und Nitrobenzol mit Eisen und Eisen(III)-chlorid. Die genaue Zusammensetzung der Produkte ist in der Literatur nicht untersucht. Die wasserlösliche Form des Nigrosins war nur schlecht ins



Harz einzuarbeiten, weshalb anschließend nur mit der alkohollöslichen Variante weitergearbeitet wurde. Die nachfolgende Filtration sorgt hier jedoch ebenfalls für Probleme. Zum einen bleibt eine unbestimmte Menge an Nigrosin im Filter zurück, zum anderen filtrieren unterschiedliche Filter trotz gleicher angegebener Porengröße von 200 nm unterschiedlich. So werden im Filter von Whatman (TE35 Membrane Filter PTFE 0,2  $\mu\text{m}$  50 mm  $\varnothing$ ) die bläulichen Bestandteile des Nigrosins herausgefiltert, wodurch die Absorption nicht mehr gleichmäßig verläuft, während im Spritzenfilter von Roth (Rotilab<sup>®</sup> Spritzenfilter PTFE 0,2  $\mu\text{m}$ ) die Partikel und Farbstoffe gleichermaßen zurückgehalten werden.

Letztere, mit einer Ausgangskonzentration von 5 Gew.% an Nigrosin bezogen auf das Harz, wurden dann mit dem Photostarter TPO-L versetzt und im Inkjet Verfahren verwendet. Hierbei konnten drei Schichten gedruckt werden. Die erste Schicht (1x1 cm) wurde einfach gedruckt, die zweite zweifach übereinander gedruckt und im Anschluss ausgehärtet und die dritte analog dreifach. Die Transmissionsspektren sind in Abbildung 78 dargestellt. Die Schichtdicken lagen hierbei bei 1x: 13  $\mu\text{m}$ , 2x: 33  $\mu\text{m}$  und 3x: 45  $\mu\text{m}$ .

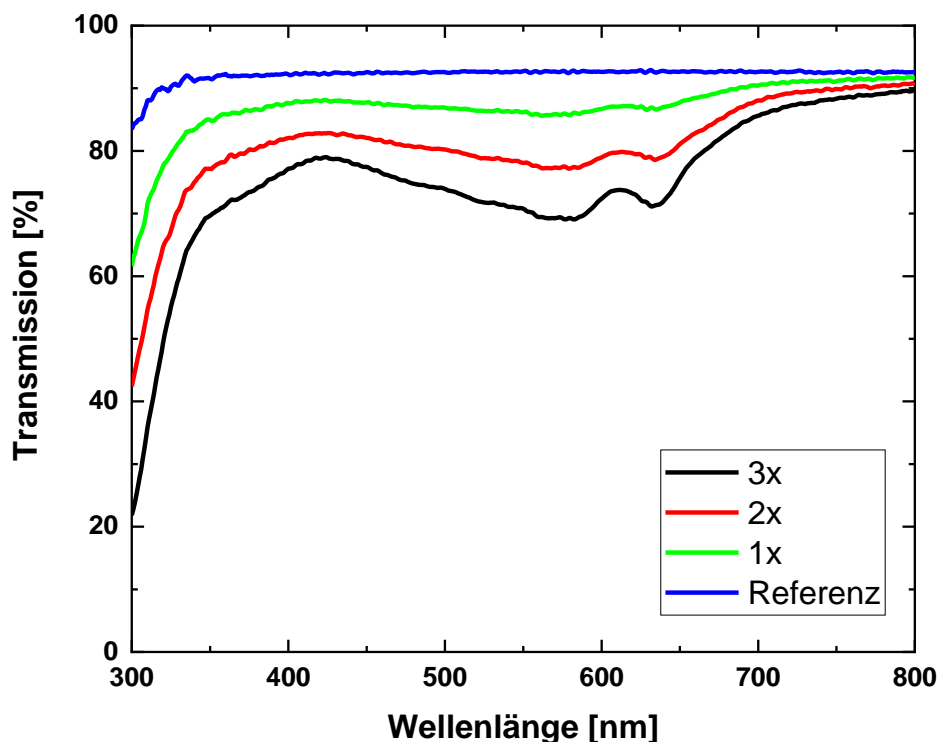


Abbildung 78: Transmissionsspektren ausgehärteter Schichten der Black-Inks auf Borosilikatglas nach ein- bis dreimaligem Druckvorgang. Als Referenzspektrum dient ein unbedrucktes Borosilikatglas.

Die Transmission nimmt mit jeder zusätzlichen Schicht ab, wodurch bei einer Dreifachschicht von etwa 0,5 mm Dicke schon ca. 20% des Lichts im sichtbaren Bereich abgeschwächt werden können. Die berechneten Lambert Beer'schen Extinktionskoeffizienten bezogen auf die Massenkonzentration von 5 Gew.% in Tabelle 25 zeigen bei der einfachen Schicht eine Abweichung zu den anderen beiden, was auf eine Messungenauigkeit bei der Schichtdickenbestimmung zurückzuführen ist.

Tabelle 25: Schichtdicken und Extinktionskoeffizienten mit dazugehörigen Transmissionen bei 550 und 580 nm der Black-Ink-Schichten.

| Schicht | Schichtdicke [nm] | Transmission bei 550 nm [%] | Extinktionskoeffizient [1/m] bei 550 nm | Transmission bei 580 nm [%] | Extinktionskoeffizient [1/m] bei 580 nm |
|---------|-------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---|
| 1x      | 13,0±7,5          | 86,2                        | $9,9 \cdot 10^7$                        | 88,0                        | $10,3 \cdot 10^7$                       |
| 2x      | 32,9±7,1          | 78,1                        | $6,5 \cdot 10^7$                        | 82,8                        | $6,8 \cdot 10^7$                        |
| 3x      | 45,4±0,7          | 70,1                        | $6,6 \cdot 10^7$                        | 78,8                        | $7,0 \cdot 10^7$                        |

Dass diese Tinten auch im 3D-Inkjet-Verfahren eingesetzt werden können, zeigen die Druckversuche von Falk Kemper am Fraunhofer IOF, was in Abbildung 79 zu sehen ist. Hier wurden die Tinten pro Aushärtvorgang innerhalb des Drucks dreimal übereinander gedruckt. Das Ganze fand unter Stickstoffatmosphäre statt.

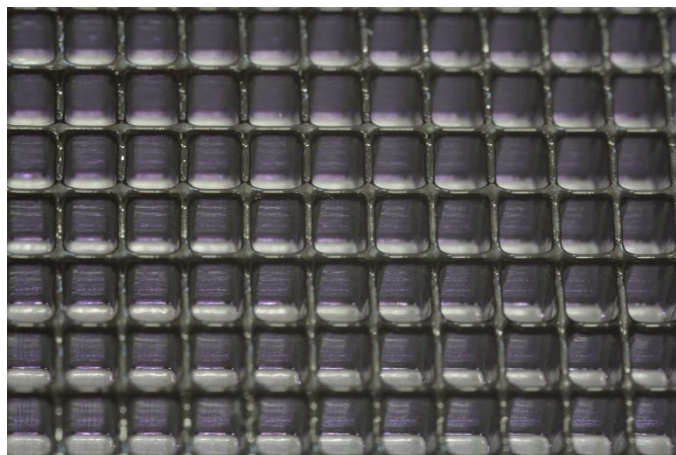


Abbildung 79: 3D-Inkjet-gedruckte Gitter mit einer Kantenlänge von 5 mm. (Falk Kemper, Fraunhofer IOF)

Der Versuch der Black Inks zeigt, dass mit dem Harz OC23 aufgebaute Optiken schon im Druck selbst mit direkt integrierten Blenden versehen werden könnten, was ermöglicht komplexe Optiken aufzubauen. Weiterhin ist die Materialkompatibilität gegeben, wodurch weniger Spannungen im Material entstehen oder sich kaum mechanisch stör anfällige Grenzflächen bilden.

#### 10.4.3 Pixelligent ZrO<sub>2</sub>

Für die spätere Anwendung im optischen Bereich, wie der Herstellung von Linsen, ist der Brechungsindex von großer Bedeutung. Beispielsweise können mit hohen Brechzahlen die Krümmungsradien von Linsen minimiert werden. Weiterhin kann durch Anpassung der Brechungsindices an andere Materialien Brechung an Grenzflächen verringert werden und dadurch die Transparenz gesteigert werden. In dieser Arbeit werden ZrO<sub>2</sub> Partikel dafür verwendet den Brechungsindex zu steigern.

In der folgenden Abbildung 80 sind die Brechzahlen verschiedener ausgehärteter Dispersionen von OC15 Harz und ZrO<sub>2</sub> Partikeln dargestellt. Dieses Harz zeigte im Vergleich zu OC23 keine Trübung bei Einarbeiten der Partikel.

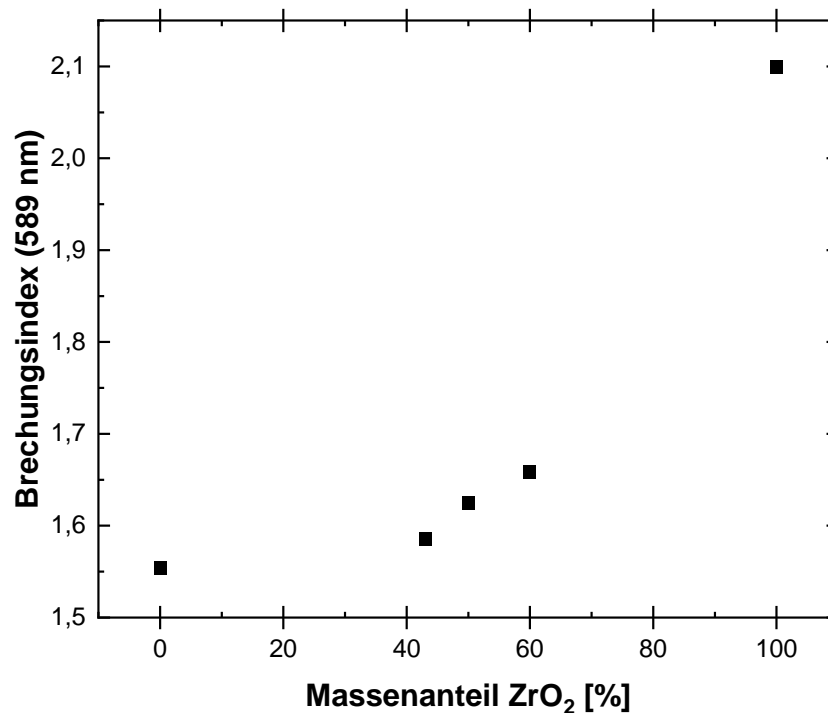


Abbildung 80: Abhängigkeit des Brechungsindex vom Massenanteil an ZrO<sub>2</sub> in OC15 Harz im flüssigen Zustand. Brechungsindex ZrO<sub>2</sub>=2,1.<sup>[110]</sup>

Der Brechungsindex lässt sich folglich steigern mit entsprechendem Anstieg des Massenanteils des Zirkonium(IV)-oxids.

Insgesamt konnten verschiedene Dispersionen von  $ZrO_2$  Partikeln und ORMOCER® mit einem Massenanteil von bis zu 60% hergestellt werden, deren Brechungsindices direkt vom Anteil der Zirkoniumdioxid-Partikel abhängt.

Zusammenfassend sind die ORMOCER®-Harze mit verschiedenen Partikeln funktionalisierbar, wodurch das Material neue Eigenschaften erhalten kann. Die Auswirkungen auf den 3D-Druck, insbesondere den Inkjet-Druck, sind weiter zu untersuchen, da sich die Viskosität durch Partikelzugabe deutlich erhöhen kann und somit die Düsen im Druck verstopfen können.

## 11 Zusammenfassung und Ausblick

Die additive Fertigung von optischen Bauteilen gilt weiterhin als große Herausforderung. Anforderungen wie hohe Transparenz und keine spätere Vergilbung sind oftmals gegenläufig zu den Voraussetzungen für den 3D-Druck. Hier müssen oft leicht vergilbende Acrylate eingesetzt werden oder farbige Photoinitiatoren. In dieser Arbeit konnte dennoch ein 3D-druckbares ORMOCER®-Harz mittels Sol-Gel-Verfahren erfolgreich synthetisiert werden, das den Anforderungen für spätere optische Anwendungen erfüllt. Dieses war im DLP-3D-Druck gut prozessierbar und war selbst nach 1000 h bei 85°C und 85% Luftfeuchtigkeit weiterhin stabil und transparent. Die Problematik der eventuellen Lagenbildung beim 3D-Druck wurde ebenfalls untersucht. Jedoch konnten keine Unterschiede in der Vernetzung in den Grenzbereichen festgestellt werden. Die Herstellung von Linsen über die additive Fertigung erwies sich jedoch als problematisch, da die prozessbedingte Stufenbildung der einzelnen Schichten für eine nicht optische Oberflächenqualität sorgte. Nachbehandlungen wie ein zusätzlicher Materialauftrag konnte diese verbessern. Dennoch wurde das Verfahren auf Inkjet-3D-Druck umgestellt, um solche nachgeschalteten Prozesse komplett zu eliminieren. Hierfür mussten Harze entwickelt werden mit einer Viskosität unter 50 mPas. Dazu wurden Untersuchungen angestellt, wie Synthesebedingungen, wie Katalysatorart, Wassermenge, Syntheseführung oder Monomierzusammensetzungen die Viskosität beeinflussen. Dabei wurde der Fokus auf zweifach anorganisch vernetzende ORMOCER®e gelegt, da diese diesbezüglich kaum untersucht sind und von sich aus keine anorganischen dreidimensionalen Netzwerke ausbilden können und damit eine geringere Viskosität aufweisen. Auch wenn sich die Charakterisierung der Harze als schwierig erwies, konnte herausgefunden werden, dass sauer katalysierte Synthesen zu leicht viskoserer Harzen führten, als  $\text{NH}_4\text{F}$  katalysierte, wohingegen Synthesen mit  $\text{NaOH}$  zur Zersetzung der Edukte führten. Wird die Synthesezeit verkürzt, sinkt die Viskosität. Allerdings kann hierbei die Langzeitstabilität nicht garantiert werden. Die Wassermenge bei der Synthese hat ebenfalls einen direkten Einfluss auf die resultierende Viskosität, da mit steigendem  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil die Zähflüssigkeit zunimmt. Wird das chemische Gleichgewicht während der Reaktion auf die Produktseite verschoben, indem entstehendes Methanol entfernt wird, so steigt die Viskosität leicht an. Den größten Einfluss auf die Viskosität und sonstigen Harz-Eigenschaften hat die Wahl der Monomere. Werden hier Edukte mit kleinem Monomerreibungskoeffizienten eingesetzt, fällt die Viskosität entsprechend klein aus. Auch die Kettenlängen, der ORMOCER®e, die mittels NMR, MALDI-TOF und GPC ermittelt und verglichen wurden, beeinflusst die Viskosität. Lange Ketten lassen diese steigen, kurze entsprechend fallen. Insgesamt

wurde ermittelt, dass hauptsächlich kurzkettige Moleküle in ORMOCER®en vorliegen. Über dynamisch-mechanische-Analysen konnte weiterhin bestätigt werden, dass die synthetisierten ORMOCER®e als Oligomere vorliegen und keine langen Ketten ausbilden. Außerdem konnte ein Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Schnittpunkt des elastischen und viskosen Moduls hergestellt werden. Je kleiner die Frequenz, bei dem sich die Module schneiden, desto kleiner ist auch die Viskosität. Mit diesen Erkenntnissen wurde dann erfolgreich ein Harz mit einer Viskosität von ca. 40 mPas synthetisiert, das direkt im Inkjet-Prozess verwendet werden kann. Zusätzlich ist dieses Harz auch im SLA, DLP und LCD-Druck einsetzbar.

Um weitere Funktionalitäten direkt in Harze einzuführen, wurden Partikel-Harz-Komposite hergestellt. Vier verschiedene Arten an Quantenpunkten konnten in ein 3D-druckbares Harz eingearbeitet und charakterisiert werden. Die Einflüsse der Matrix beschränkten sich dabei auf eine leichte spektrale Verschiebung der Emission. Außerdem konnte die Stabilität des Komposits mittels Klimatests aufgezeigt werden. Hier wurde die Quanteneffizienz nach 1000 h bei 85°C und 85% Luftfeuchtigkeit sogar von ca. 5% auf 20% durch den *surface passivation* Effekt gesteigert. Mit diesem Material konnte dann erfolgreich ein Demonstrator eines Sensors an der Hochschule Aalen gedruckt werden. Zusätzlich wurden schwarze Tinten für den Inkjet-3D-Druck durch Einführen eines schwarzen Farbstoffs, Nigrosin, hergestellt und charakterisiert. Druckversuche von Dr. Falk Kemper am Fraunhofer IOF zeigen die Funktionalität des Komposits. Zuletzt konnte gezeigt werden, dass ZrO<sub>2</sub>-Partikel in ORMOCER®e dispergiert werden können und somit der Brechungsindex der Materialien angepasst werden kann.

Innerhalb dieser Arbeit ergaben sich Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen: So kann eine Optimierung der Harze, in Bezug auf Stabilität oder Brechungsindex, für den DLP- und Inkjet-Druck durchgeführt werden. Das synthetisierte Inkjet-fähige Harz hat mit  $n = 1,47$  im Flüssigen einen geringen Brechungsindex, der noch gesteigert werden kann. Zusätzlich kann die Kompatibilität zu anderen Druckern und damit auch die Formgenauigkeit des Drucks, verbessert werden. Hierfür können schneller härtende Monomere, wie Acrylate, eingeführt oder Absorbierende Stoffe eingearbeitet werden. Da sich die Charakterisierung der ORMOCER®e Weiterhin als schwierig gestaltete, sollten hier zusätzliche Versuche durchgeführt werden. Systematische Messungen mit MALDI-TOF können unter Umständen bessere Einblicke in die Zusammensetzung und den Aufbau der ORMOCER®e und damit ein besseres Verständnis über die Eigenschaften bringen. Ebenfalls können weitere systematische Versuche in der dynamisch-mechanischen Analyse für ein besseres Verständnis der Hybridpolymere sorgen. Es sollten auch weitere Studien zur Inkjetfähigkeit von Materialkompositen aus Harz und Partikeln durchgeführt werden.

## 12 Danksagung

Zuerst danke ich Herrn Prof. Dr. Gerhard Sextl für die Möglichkeit diese Arbeit am Fraunhofer Institut für Silicatforschung durchgeführt haben zu können. Als weiteres geht großer Dank an meinen Doktorvater Prof. Dr. Peer Löbmann für die Betreuung, Hilfestellungen und Korrekturen für diese Arbeit. Ebenfalls gilt der Baden-Württemberg-Stiftung ein Dankeschön für die Finanzierung des NeMFagO-Projekts, was diese Arbeit ermöglicht hat.

Weiterer Dank geht an die Mitarbeitenden der OE480 unter der Leitung von Gerhard Domann. Darunter fallen im Speziellen Sabrina und Carola für die Unterstützung im Labor, Heidi und Sigrid für ihre Hilfsbereitschaft und Messungen, Sönke und Daniela für ihre fachliche und projektbezogene Hilfe, Katharina als wundervolle Büro- und Doktorandinnen-Kollegin, Andreas für die technische Unterstützung im Labor und insgesamt allen für die angenehme und entspannte Atmosphäre, die gutes und fröhliches Arbeiten ermöglichten.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Mitarbeitenden am ISC bedanken, die mich durch Einweisungen oder andere Hilfe unterstützt haben. Dabei danke ich besonders Simone für die Einweisung am IR-Spektrometer, Rainer, Benedikt und Tatjana für die schnelle Bereitstellung von Chemikalien, Detlev für die Einweisung am 3-Walzen-Stuhl, Johannes P. für die Einweisung am Malvern Zetasizer und Oliver für die Betreuung des Anton Paar Viskosimeters.

Großer Dank geht auch an alle, die für mich Messungen durchgeführt haben. Darunter sind Franziska Steudel des Fraunhofer IMWS für die Quantenausbeute-Messungen, Bernhard Schummer für SAXS-Messversuche am Fraunhofer IIS, Helma und Carina für den 3D-Druck, Manuel Rank an der Hochschule Aalen für die Brechungsindex-Messungen, Prof. Dr. Andreas Heinrich und Sangeetha Suresh Nair für die Zusammenarbeit im NeMFagO Projekt und dem 3D-Druck der Composite, Peter Löschke für die Partikelgrößenmessungen der Black Inks, Christine Schlutt für die MALDI-TOF-Messungen, Haider Malik Salman und Niklas Gangloff für die GPC-Messungen, Dr. Falk Kemper und Maximilian Reif am Fraunhofer IOF für die 3D-Inkjet-Druckversuche.

Weiterer Dank geht an Alexandra Elbakyan, die für freies Wissen, das für alle zugänglich ist, kämpft.

Abschließend geht der wohl größte Dank an Freunde und KollegInnen Caroline, Timo, Sebastian, Jochen, Catrin, Katharina La., Katharina Li, Nils, Sabine, Jennifer, Tamara,

Anna, Franziska, Mathias D., Tina, Dominik, Mathias A., Markus, Magdalena, Michael B., Daniel, Matthias, Steffen, Melissa, Christopher und Michael H. sowie meiner Familie Gunter, Helga, Michael, Linda, Anneke und Jonah, für den moralischen Beistand, die guten fachlichen Diskussionen und den Rückhalt, ohne den diese Arbeit überhaupt nicht möglich gewesen wäre.

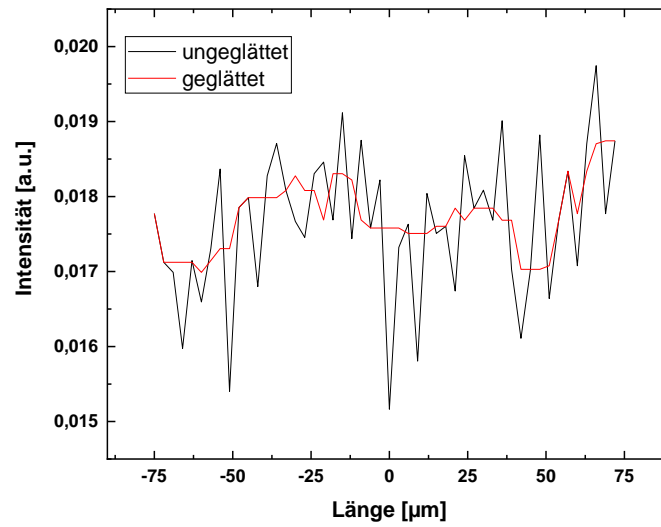


## 13Anhang

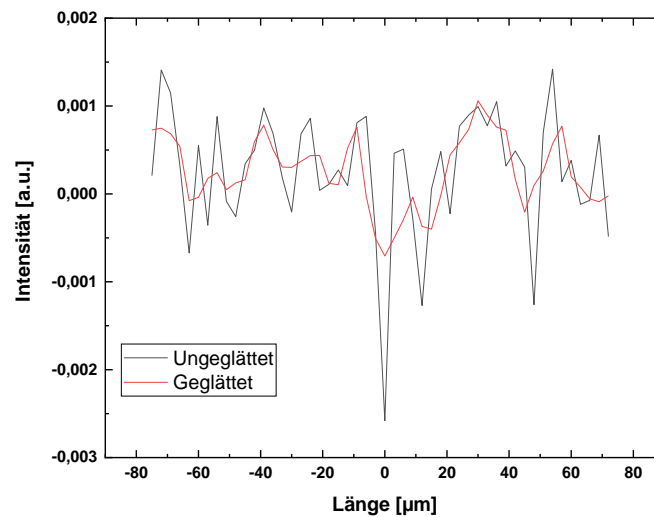
### 13.1 Ramanspektren

Ramanspektren Linienscan. Vergleich der Peaks bei C=C und Grundrauschen.

Intensitäten bei  $1642\text{ cm}^{-1}$

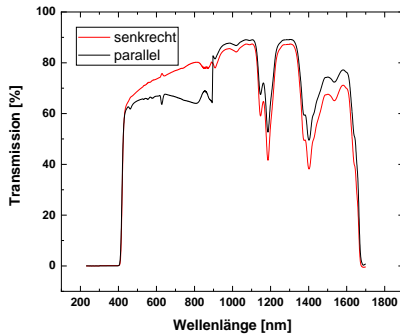
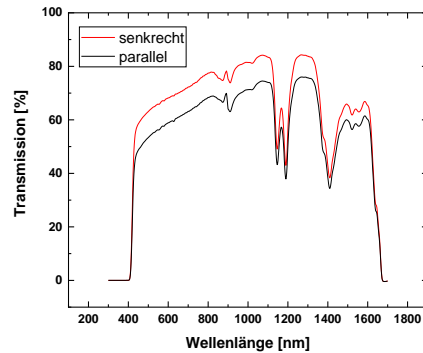
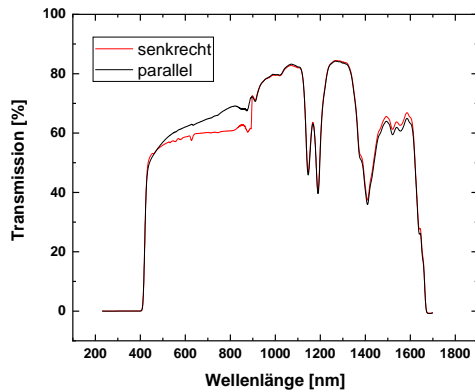
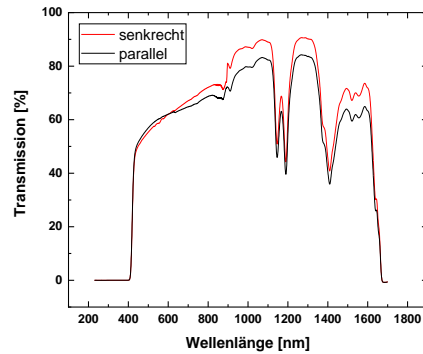
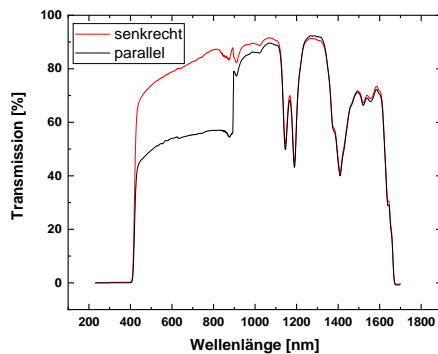
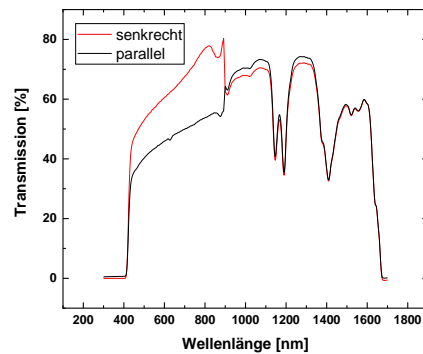
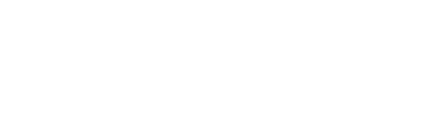


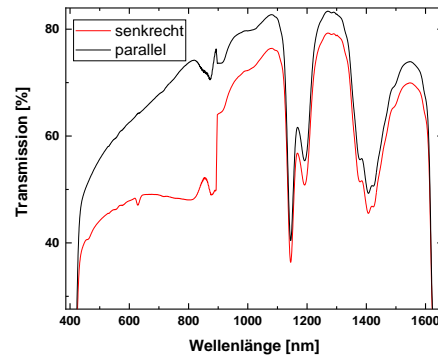
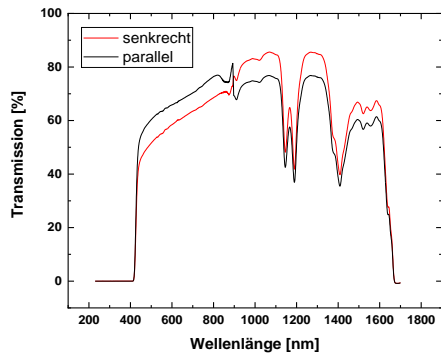
Grundrauschen 1802:



## 13.2 UV/Vis Lagengrenzen Würfel

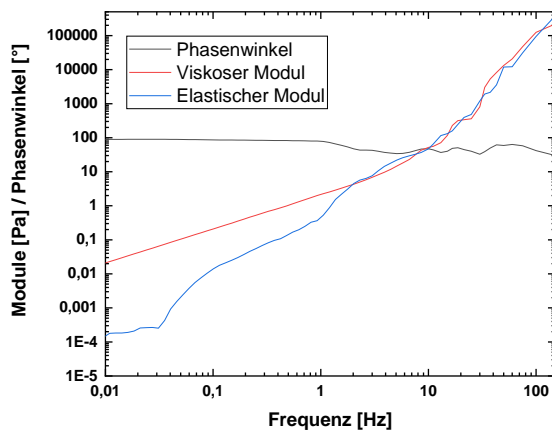
Im Folgenden sind UV/Vis-Spektren der Proben zur Lagengrenzenuntersuchung dargestellt. Die Messungen sind jeweils senkrecht und parallel zu den Schichten aufgenommen. Eventuelle Einbrüche der Transmission bei ca. 890 nm sind auf einen Detektor- und Lampenwechsel zurückzuführen.

**85****86****87****88****89****90****91****92**

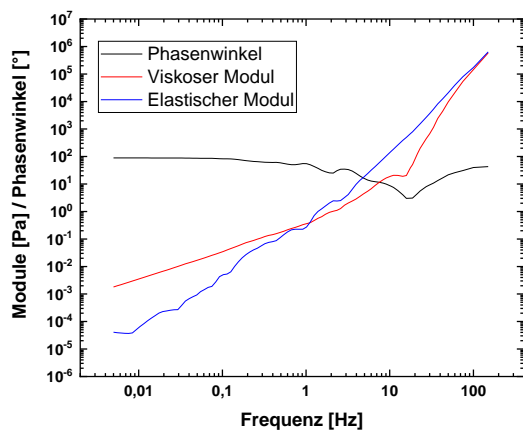


### 13.3 Oszillationsmessungen

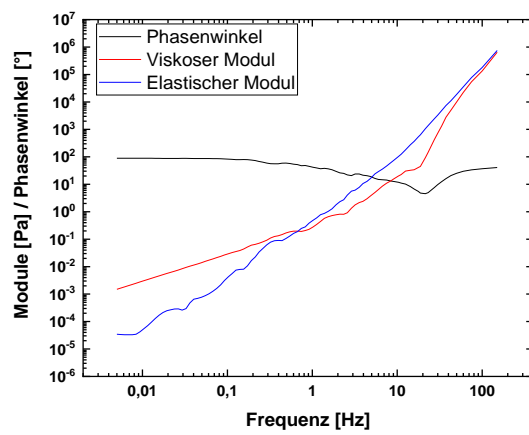
OC10



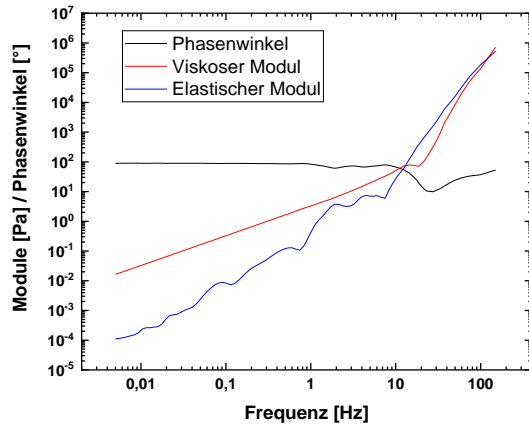
OC2



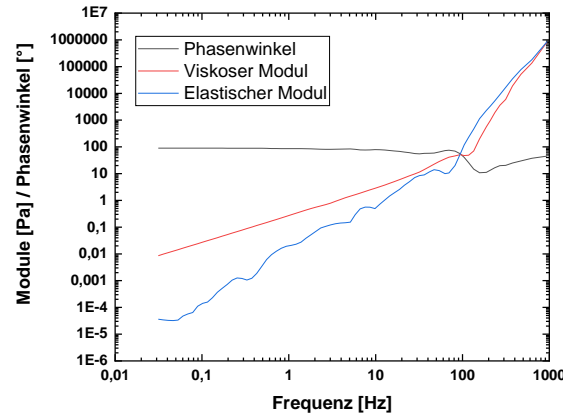
OC4



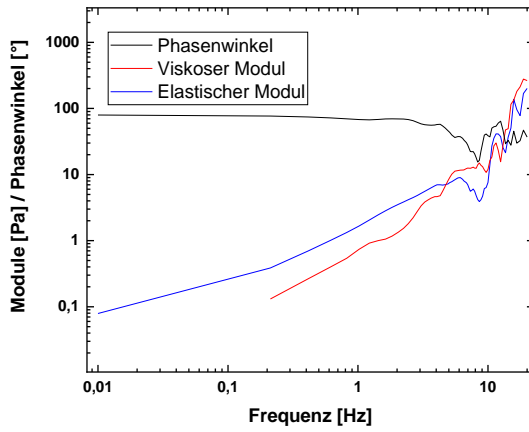
OC9



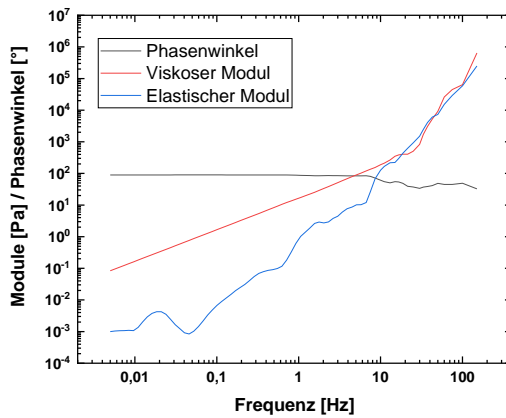
OC12



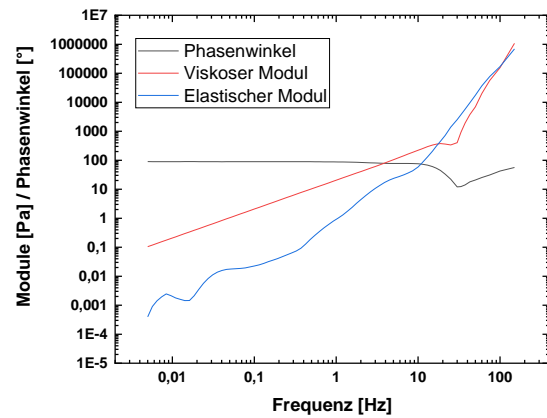
OC23



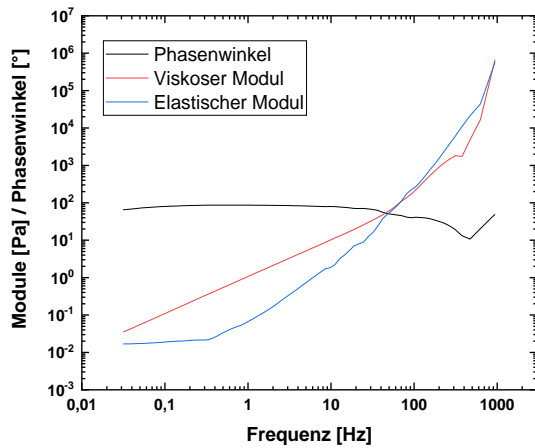
OC28



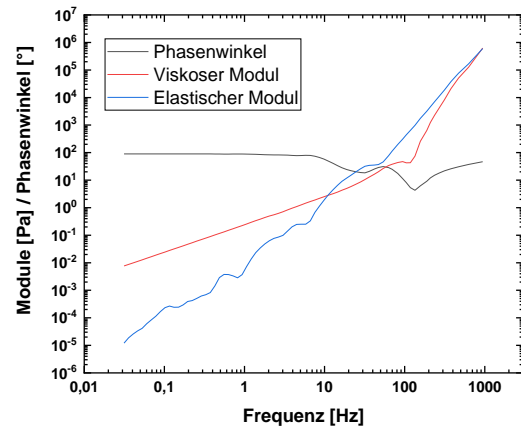
OC29



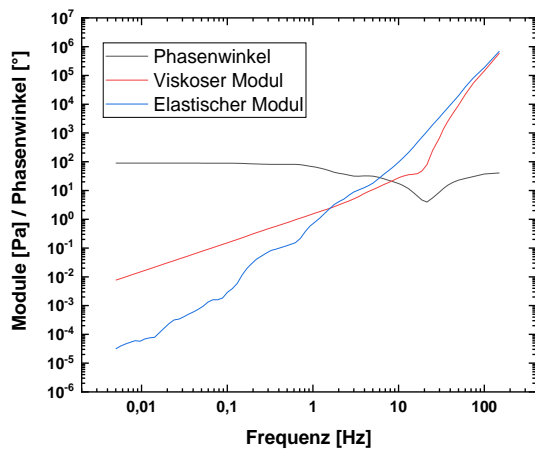
OC32



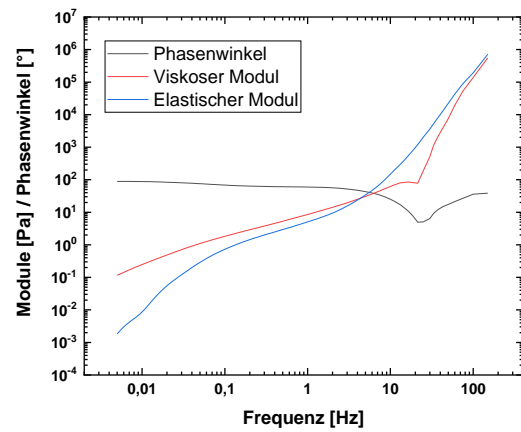
OC34



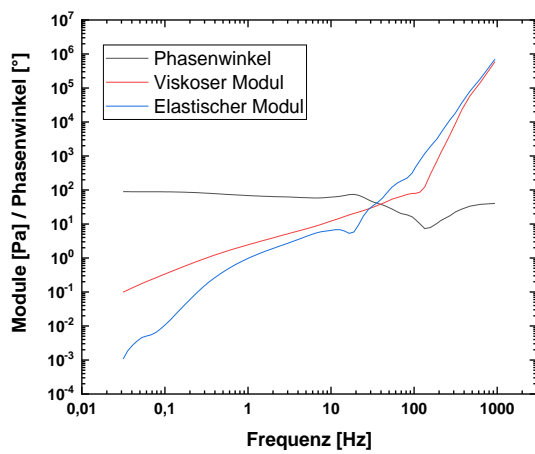
OC35



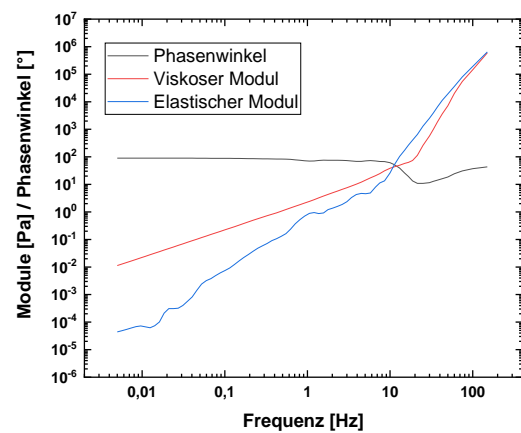
OC37



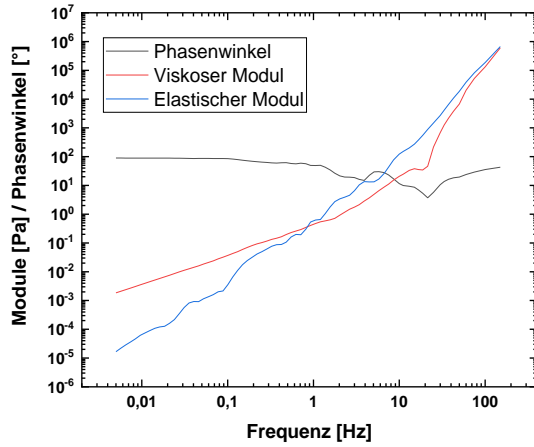
OC37



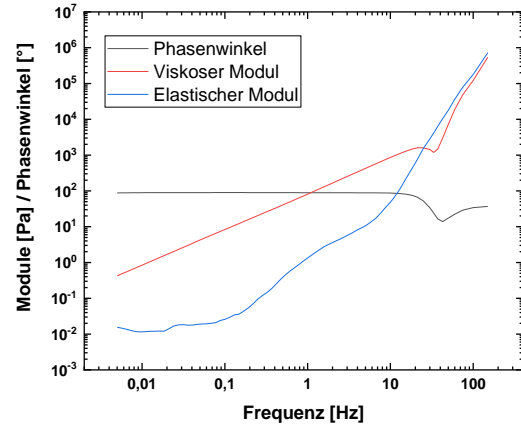
OC38



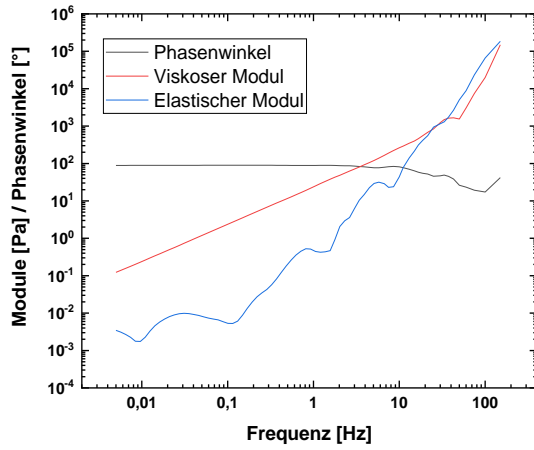
OC40



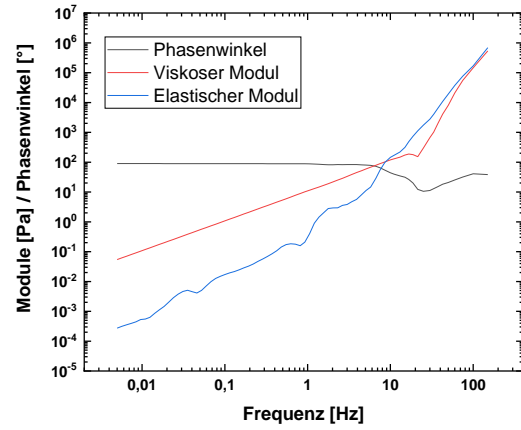
OC43



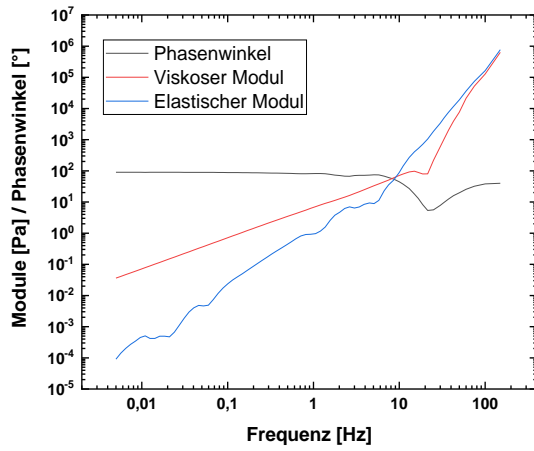
OC45



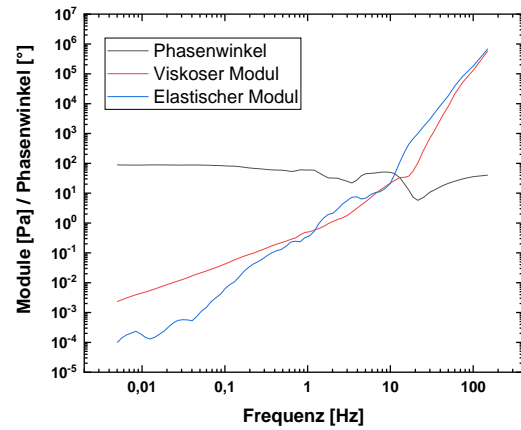
OC46



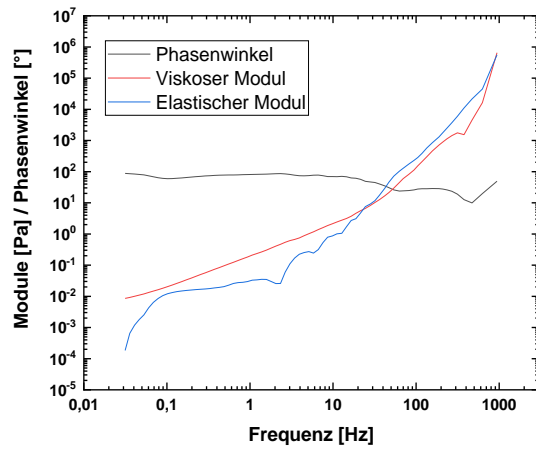
OC47



OC48

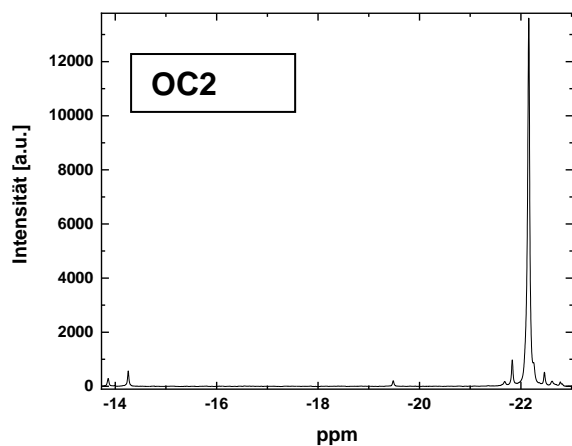


## OC50



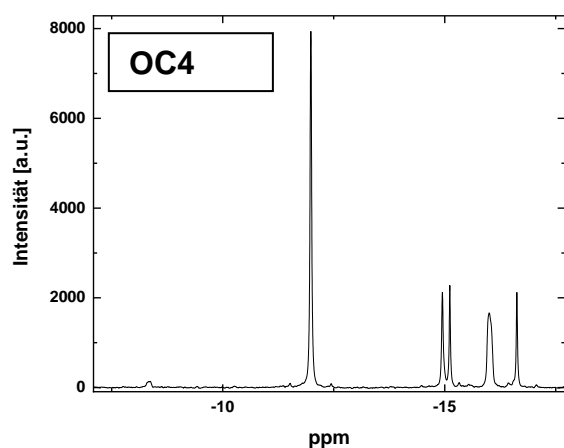
## 13.4 NMR-Spektren

Im Folgenden sind weitere  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von Harzen dargestellt. Sie wurden wie in 9.3.7 beschrieben, gemessen. Einfach anorganisch vernetzte Si-Atome werden hier als  $\text{D}^1$  bezeichnet, zweifach anorganisch vernetzte Si-Atome als  $\text{D}^2$ , dreifach anorganisch vernetzte Si-Atome als  $\text{T}^3$ .



$\text{D}^1$ :  $\delta = -19,55 - -13,50$  ppm; Integral: 1,22

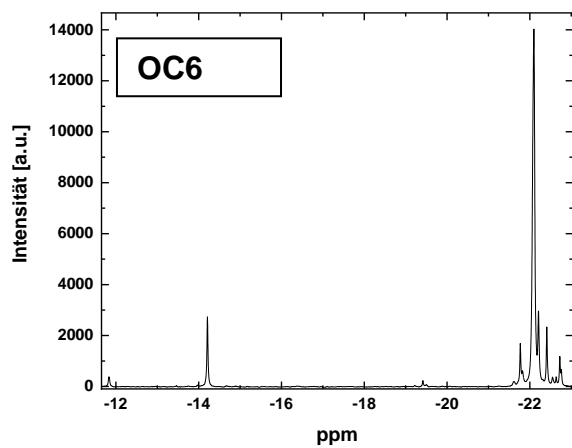
$\text{D}^2$ :  $\delta = -23,00 - -21,50$  ppm; Integral: 23,74



$\text{D}^1$ :  $\delta = -13,00 - -11,00$  ppm; Integral: 1,00

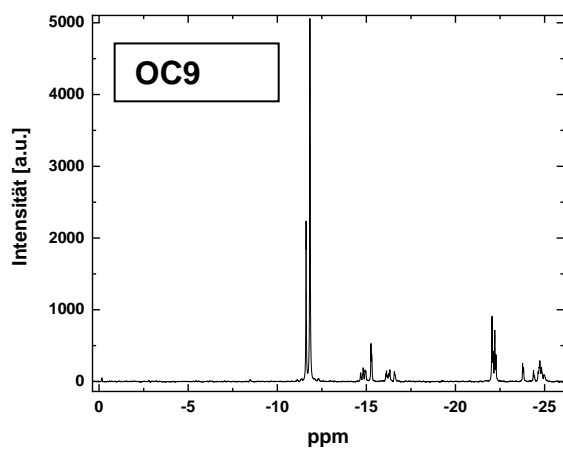
$\text{D}^2$ :  $\delta = -17,50 - -14,50$  ppm; Integral: 1,25





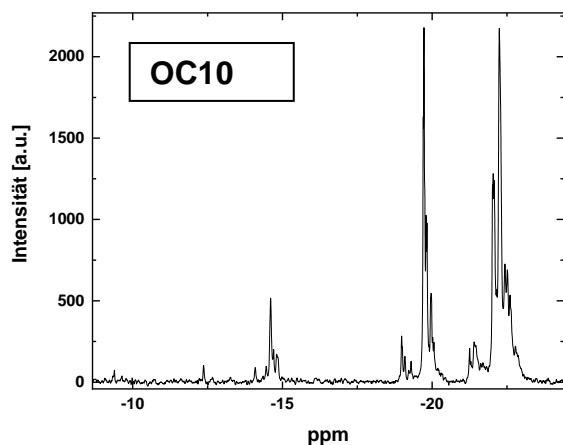
D<sup>1</sup>:  $\delta = -11,50 - -14,50$  ppm; Integral: 1,00

D<sup>2</sup>:  $\delta = -21,50 - -23,00$  ppm; Integral: 13,09



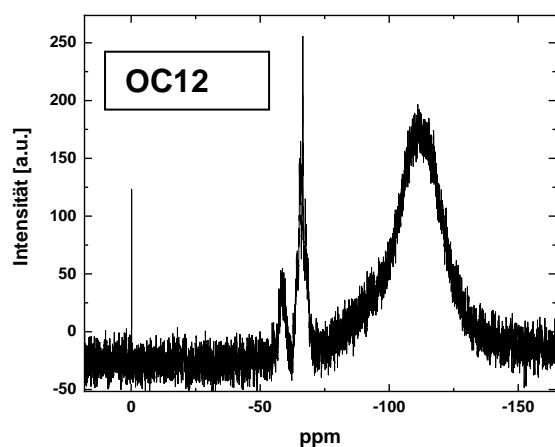
D<sup>1</sup>:  $\delta = -17,00 - -11,00$  ppm; Integral: 1,40

D<sup>2</sup>:  $\delta = -25,50 - -21,50$  ppm; Integral: 0,61



D<sup>1</sup>:  $\delta = -9,00 - -15,00$  ppm; Integral: 1,00

D<sup>2</sup>:  $\delta = -18,50 - -23,50$  ppm; Integral: 9,51

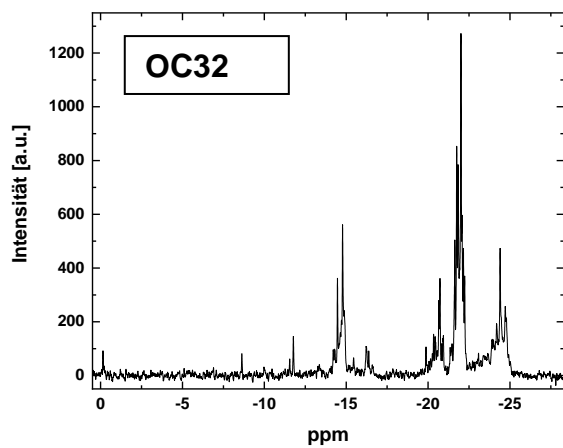


D<sup>1</sup>:  $\delta = \text{n.b.}$

D<sup>2</sup>:  $\delta = \text{n.b.}$

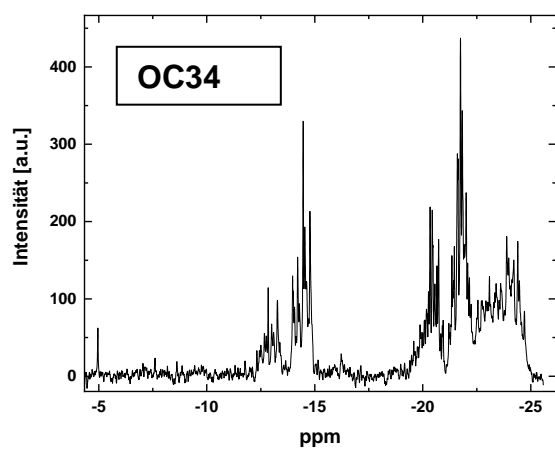
T<sup>3</sup>:  $\delta = -70,50 - -50,50$  ppm

Die Signalintensität dieses Spektrums war nicht ausreichend, um weitere Peaks zu identifizieren, diente aber nur der Kontrolle, ob dreifach anorganisch vernetzte Anteile vorliegen.



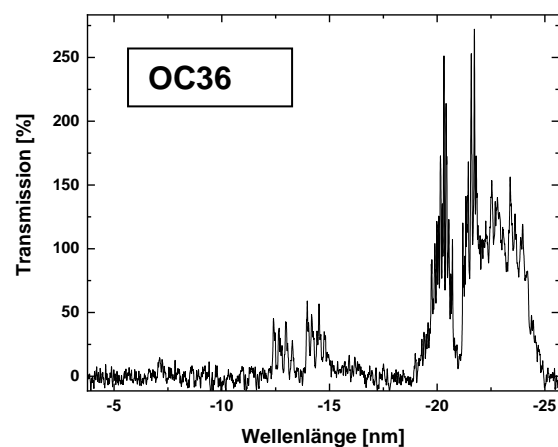
D<sup>1</sup>:  $\delta = -11,00 - -17,00$  ppm; Integral: 1,00

D<sup>2</sup>:  $\delta = -19,50 - -25,50$  ppm; Integral: 3,40



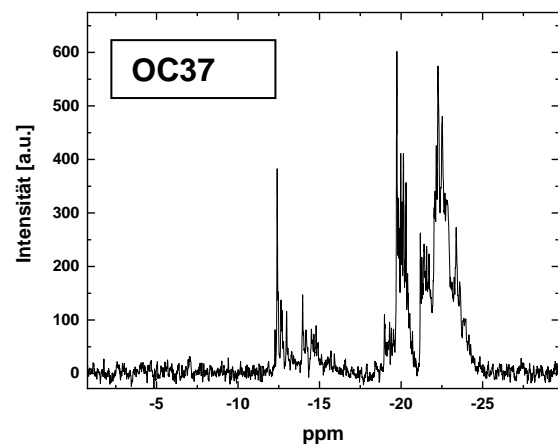
D<sup>1</sup>:  $\delta = -11,50 - -15,50$  ppm; Integral: 1,00

D<sup>2</sup>:  $\delta = -18,50 - -25,50$  ppm; Integral: 3,24



D<sup>1</sup>:  $\delta = -12,00 - -15,50$  ppm; Integral: 1,00

D<sup>2</sup>:  $\delta = -18,50 - -25,50$  ppm; Integral: 9,21



D<sup>1</sup>:  $\delta = -12,00 - -17,00$  ppm; Integral: 1,00

D<sup>2</sup>:  $\delta = -18,00 - -25,50$  ppm; Integral: 5,68

## 13.5 Aufstellung der Harze

Tabelle 26: Aufstellung der Synthesen.

| Harz Name | Katalysator | Katalysatorkonzentration [mol/l] | H <sub>2</sub> O Anteil pro Vernetzbare Gruppe | Edukt 1     | Anteil Edukt 1 | Edukt 2 | Anteil Edukt 2 | Edukt 3 | Anteil Edukt 3 | Edukt 4 | Anteil Edukt 4 |
|-----------|-------------|----------------------------------|--|-------------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|
| OC1       | HCl         | 0,5                              | 1  | DEDMS       | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC2       | HCl         | 0,5                              | 0,5  | DEDMS       | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC3       | HCl         | 0,5                              | 1  | DIBDMS      | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC4       | HCl         | 0,5                              | 0,5  | DIBDMS      | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC5       | HCl         | 0,5                              | 1  | DMMS        | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC6       | HCl         | 0,5                              | 0,5  | DMDMS       | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC7       | HCl         | 0,5                              | 1  | SMDMS       | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC8       | HCl         | 0,5                              | 1  | CHDMMS      | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC9       | HCl         | 0,5                              | 0,5  | CHDMMS      | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC10      | HCl         | 0,5                              | 0,5  | MEMO-Methyl | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC11      | HCl         | 0,5                              | 1  | MEMO-Methyl | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC12      | HCl         | 0,5                              | 0,5  | MEMO        | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC13      | HCl         | 0,5                              | 1  | MEMO        | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC14      | HCl         | 0,5                              | 0,5  | DMDPS       | 100%           |         |                |         |                |         |                |
| OC15      | HCl         | 0,5                              | 0,32   | MEMO        | 50%            | DMDPS   | 50%            |         |                |         |                |
| OC16      | HCl         | 0,5                              | 0,5  | MEMO        | 33%            | DMDPS   | 67%            |         |                |         |                |
| OC17      | HCl         | 0,5                              | 0,73   | MEMO        | 25%            | DMDPS   | 75%            |         |                |         |                |
| OC18      | HCl         | 0,5                              | 0,5  | MEMO        | 50%            | DMDPS   | 50%            |         |                |         |                |
| OC19      | HCl         | 2                                | 0,5  | MEMO        | 50%            | DMDPS   | 50%            |         |                |         |                |
| OC20      | HCl         | 0,5                              | 0,58   | MEMO        | 50%            | DMDPS   | 50%            |         |                |         |                |
| OC21      | HCl         | 0,5                              | 0,32   | MEMO        | 33%            | DMDPS   | 67%            |         |                |         |                |
| OC22      | HCl         | 0,5                              | 0,86   | MEMO        | 33%            | DMDPS   | 67%            |         |                |         |                |
| OC23      | HCl         | 0,5                              | 0,5  | MEMO        | 26%            | DMDPS   | 27%            | MTMS    | 47%            |         |                |
| OC24      | HCl         | 2                                | 0,5  | MEMO        | 50%            | DMDPS   | 50%            |         |                |         |                |
| OC25      | HCl         | 0,5                              | 1  | MEMO        | 14%            | DMDPS   | 37%            | MTMS    | 49%            |         |                |
| OC26      | HCl         | 0,5                              | 0,5  | MEMO        | 31%            | DMDPS   | 22%            | MTMS    | 46%            |         |                |
| OC27      | HCl         | 0,5                              | 0,5  | MEMO        | 38%            | DMDPS   | 17%            | MTMS    | 45%            |         |                |

|      |                   |     |      |             |        |        |     |             |        |       |        |
|------|-------------------|-----|------|-------------|--------|--------|-----|-------------|--------|-------|--------|
| OC28 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO        | 25%    | DMDPS  | 25% | DMEDES      | 50%    |       |        |
| OC29 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO        | 25%    | DMDPS  | 25% | MEMO-Methyl | 50%    |       |        |
| OC30 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO        | 20%    | CHDMMS | 80% |             |        |       |        |
| OC31 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO        | 40%    | CHDMMS | 60% |             |        |       |        |
| OC32 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 20%    | CHDMMS | 80% |             |        |       |        |
| OC33 | NH <sub>4</sub> F | 1,1 | 0,5  | MEMO-Methyl | 20%    | CHDMMS | 80% |             |        |       |        |
| OC34 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 40%    | CHDMMS | 60% |             |        |       |        |
| OC35 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 50%    | CHDMMS | 50% |             |        |       |        |
| OC36 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 60%    | CHDMMS | 40% |             |        |       |        |
| OC37 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 80%    | CHDMMS | 20% |             |        |       |        |
| OC38 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 40%    | CHDMMS | 60% |             |        |       |        |
| OC39 | HCl               | 0,5 | 0,58 | MEMO-Methyl | 26%    | DMDPS  | 26% | MTMS        | 47%    |       |        |
| OC40 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 27%    | DMDPS  | 13% | MTMS        | 47%    | DMDMS | 13%    |
| OC41 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 33%    | CHDMMS | 67% |             |        |       |        |
| OC42 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 28,57% | DMDPS  | 14% | DMDMS       | 28,57% | MTMS  | 28,57% |
| OC43 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 20%    | DMDPS  | 80% |             |        |       |        |
| OC44 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 40%    | DMDPS  | 60% |             |        |       |        |
| OC45 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 50%    | DMDPS  | 50% |             |        |       |        |
| OC46 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 60%    | DMDPS  | 40% |             |        |       |        |
| OC47 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 80%    | DMDPS  | 20% |             |        |       |        |
| OC48 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 31%    | DMDPS  | 31% | MTMS        | 7%     | DMDMS | 31%    |
| OC49 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 50%    | CHDMMS | 50% |             |        |       |        |
| OC50 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 58%    | DMDMS  | 42% |             |        |       |        |
| OC51 | NaOH              | 0,5 | 0,5  | MEMO-Methyl | 20%    | CHDMMS | 80% |             |        |       |        |
| OC52 | HCl               | 0,5 | 0,5  | MEMO        | 25%    | DMDPS  | 30% | TMMS        | 30%    | MTMS  | 15%    |

|      |   |                |            |             |     |        |     |                  |     |      |     |
|------|---|----------------|------------|-------------|-----|--------|-----|------------------|-----|------|-----|
| OC53 | NH <sub>4</sub> F   | 1,1,           | 0,5        | MEMO        | 25% | DMDPS  | 30% | TMMS             | 30% | MTMS | 15% |
| OC54 | HCl   | 0,5            | 0,5        | MEMO-Methyl | 60% | DMDMS  | 40% |                  |     |      |     |
| OC55 | HCl   | 0,5            | 0,5        | MEMO-Methyl | 80% | DMDMS  | 20% |                  |     |      |     |
| OC56 | BaOH <sub>2</sub> -<br>H <sub>2</sub> O                           | 0,006 pro 2mol | wasserfrei | MEMO        | 50% | DPD    | 50% |                  |     |      |     |
| OC57 | Zunächst<br>0,0325 mol<br>2N HCl,<br>dann 0,065<br>mol 2N<br>NaOH | 0,0325/0,065/2 | 0,5        | MEMO        | 50% | DMDPS  | 50% |                  |     |      |     |
| OC58 | HCl   | 0,5            | 0,5        | MEMO        | 27% | DMDPS  | 27% | MTMS             | 47% |      |     |
| OC59 | HCl   | 0,5            | 0,36       | MEMO        | 26% | DMDPS  | 26% | Triphenylsilanol | 48% |      |     |
| OC60 | HCl   | 0,5            | 0,8        | MEMO        | 50% | DMDPS  | 50% |                  |     |      |     |
| OC61 | NaOH  | 0,5            | 0,5        | MEMO-Methyl | 20% | CHDMMS | 80% |                  |     |      |     |

## 14 Literaturverzeichnis

- [1] C. W. Hull, *United States Patent* **1986**.
- [2] R. Agrawal, V. S., *RPJ* **2019**, 25, 1045.
- [3] a) M. Fera, F. Fruggiero, A. Lambiase, R. Macchiaroli, D. Pham, *Cogent Engineering* **2016**, 3, 328; b) T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Nguyen, D. Hui, *Composites Part B: Engineering* **2018**, 143, 172.
- [4] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, *Chemical Reviews* **2017**, 117, 10212.
- [5] N. Shahrubudin, T. C. Lee, R. Ramlan, *Procedia Manufacturing* **2019**, 35, 1286.
- [6] S. H. Huang, P. Liu, A. Mokasdar, L. Hou, *Int J Adv Manuf Technol* **2013**, 67, 1191.
- [7] C. Heller, M. Schwentenwein, F. Varga, J. Stampfl, R. Liska, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2010**.
- [8] P. Pecho, V. Ažaltovič, B. Kandra, M. Bugaj, *Transportation Research Procedia* **2019**, 40, 861.
- [9] K. V. Wong, A. Hernandez, *ISRN Mechanical Engineering* **2012**, 2012, 1.
- [10] Swinburne University of Technology (Ed.) *Low-cost 3D-printable Prosthetic Foot*, **2015**.
- [11] S. University of Thechnology (Ed.) *Additive Manufacturing and the Product Development Process: Insights from the Space Industry*, **2017**.
- [12] "<https://fit.technology/content.php?newsid=331> (08.12.2020)".
- [13] "<https://all3dp.com/2/3d-printed-rc-plane-best-curated-models/> (08.12.2020)".
- [14] P. Wu, J. Wang, X. Wang, *Automation in Construction* **2016**, 68, 21.
- [15] S. Wojtyła, P. Klama, T. Baran, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* **2017**, 14, D80-D85.
- [16] S. V. Murphy, A. Atala, *Nature Biotechnology* **2014**, 32, 773.
- [17] Z. Liu, M. Zhang, B. Bhandari, Y. Wang, *Trends in Food Science & Technology* **2017**, 69, 83.
- [18] a) [https://de.anycubic.com/products/anycubic-pflanzenbasiertes-uv-resin?variant=32523994529869&wgu=281685\\_196673\\_16100071831278\\_be3340cfa3&wgexpiry=1617783183&source=webgains&siteid=196673](https://de.anycubic.com/products/anycubic-pflanzenbasiertes-uv-resin?variant=32523994529869&wgu=281685_196673_16100071831278_be3340cfa3&wgexpiry=1617783183&source=webgains&siteid=196673) (07.01.2020); b) <https://formlabs.com/de/materials/standard/#clear> (07.01.2020).
- [19] K.-H. Haas, K. Rose, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2003**, 5, 47.
- [20] K.-H. Haas, H. Wolter, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999**, 4, 571.
- [21] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511.
- [22] Mezger T.G., *The Rheology Handbook\_ For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*, Vincentz, **2006**.
- [23] C. W. Macosko, *Rheology. Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, **1994**.
- [24] H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, *An introduction to rheology*, Elsevier; Distributors for the U.S. and Canada Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam, New York, **1989**.
- [25] "<https://www.ingenieurkurse.de/assets/courses/media/viskositat-ca.png> (10.08.2020)".



- [26] D.W. van Krevelen, P. J. Hoftyzer, *Die Angewandte makromolekulare Chemie* **1976**, 52, 101.
- [27] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 3701.
- [28] "[https://www.engineeringtoolbox.com/absolute-viscosity-liquids-d\\_1259.html](https://www.engineeringtoolbox.com/absolute-viscosity-liquids-d_1259.html) 12.11.2020".
- [29] J. T. Edwad, *Journal of Chemical Education* **1970**, 4, 261.
- [30] M. Smoluchowski, *Annalen der Physik* **1906**, 756.
- [31] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, 549.
- [32] P. E. Rouse, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, 21, 1272.
- [33] O. Byutner, G. D. Smith, *Macromolecules* **2001**, 34, 134.
- [34] a) Johan T. Padding, *Advanced courses in Macroscopic Physical Chemistry*, University of Cambridge, **2005**; b) J. Wuttke, *An introductory lecture*, Jülich Centre for Neutron Science, **2011**.
- [35] J. M. Milhaupt, T. P. Lodge, S. D. Smith, M. W. Hamersky, *Macromolecules* **2001**, 34, 5561.
- [36] A. Franck, *TA Instruments*.
- [37] M. Klueppel, *Elastomere und Kunststoffe* **2011**.
- [38] Encyclopedia, *Encyclopedia of polymer science and technology*, Wiley Interscience, Hoboken, NJ, **2004**.
- [39] A. Ramón, Universidade da Coruna.
- [40] P. Sunthar, *Rheology of Complex Fluids*, Springer, Bombay, Mumbai, **2010**.
- [41] E. Hecht, *Optics*, Addison Wesley, **2002**.
- [42] a) I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*, Springer New York, New York, NY, **2015**; b) D. I. Wimpenny, P. M. Pandey, L. J. Kumar, *Advances in 3D Printing & Additive Manufacturing Technologies*, Springer Singapore, Singapore, **2017**; c) M. Vaezi, H. Seitz, S. Yang, *Int J Adv Manuf Technol* **2013**, 67, 1721.
- [43] S. Singh, S. Ramakrishna, R. Singh, *Journal of Manufacturing Processes* **2017**, 25, 185.
- [44] Ramji Pandey, *Degree Thesis*, Arcada, **2014**.
- [45] M. Revilla-León, M. Özcan, *Journal of Prosthodontics : Official Journal of the American College of Prosthodontists* **2018**.
- [46] "<https://formlabs.com/de/blog/vergleich-3d-druck-sla-dlp/#Auf1%C3%B6sung> (01.12.2020)".
- [47] a) A. T. Cullen, A. D. Price, *Synthetic Metals* **2018**, 235, 34; b) F. P. W. Melchels, J. Feijen, D. W. Grijpma, *Biomaterials* **2010**, 31, 6121.
- [48] M.-J. van der Meulen, Universiteit Twente, **2015**.
- [49] S. D. Hoath, *Fundamentals of Inkjet Printing. The Science of Inkjet and Droplets*, Wiley-VCH, **2016**.
- [50] "[https://www.imaging.org/site/IST/Resources/Imaging\\_Tutorials/How\\_an\\_Ink\\_Jet\\_Printer\\_Works/IST/Resources/Tutorials/Inkjet\\_Printer.aspx](https://www.imaging.org/site/IST/Resources/Imaging_Tutorials/How_an_Ink_Jet_Printer_Works/IST/Resources/Tutorials/Inkjet_Printer.aspx)".
- [51] Shama Ahmed S., *Master Thesis*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, **2017**.
- [52] <https://www.xaar.com/en/news/2019/xaar-announces-ultra-high-viscosity-jetting-capability-at-inprint-2019/> (04.01.2020).
- [53] G. Cummins, R. Kay, J. Terry, M. P. Desmulliez, A. J. Walton in *2011 IEEE 13th Electronics Packaging Technology Conference* (Ed.: R. Rajoo), IEEE; Piscataway, **2011**, pp. 256–261.

- [54] A. e. a. Bacchi, *Journal of Conservative Dentistry* **2015**, 18, 384.
- [55] a) C. Söldner, *Inauguraldissertation*, Universität Regensburg, **2013**; b) *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, 339; c) C. A. Milea, C. Bogatu, A. DuTa, *Bulletin of the Transilvania University of Brasov* **2011**, 4, 59.
- [56] John D. Wright, Nico A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials - Chemistry and Applications*, Gordon and Breach Science Publishers, **2001**.
- [57] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., **1990**.
- [58] P. Y. Bruice, *Organic chemistry*, Prentice Hall, Boston, **2011**.
- [59] A. Ledwith, *Pure & Appl. Chem.* **1977**, 431.
- [60] M. G. Neumann, W. G. Miranda, C. C. Schmitt, F. A. Rueggeberg, I. C. Correa, *Journal of Dentistry* **2005**, 33, 525.
- [61] S. P. Pappas, *Radiation Curing. Science and Technology*, Springer Science, **1992**.
- [62] J. V. Koleske, *Radiation Curing of Coatings*, ASTM International, **2002**.
- [63] C. E. Corcione, R. Striani, M. Frigione, *Thermochimica Acta* **2014**, 576, 47.
- [64] Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules* **2010**, 43, 6245.
- [65] D. Bimberg, *Physik Journal* **2006**, 43.
- [66] D. Bertram, H. Weller, *Physik Journal* **2002**, 1, 47.
- [67] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P. H. Holloway, *Materials* **2010**, 3, 2260.
- [68] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mat-toussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 9463.
- [69] M. Grabolle, J. Ziegler, A. Merkulov, T. Nann, U. Resch-Genger, *Annals of the New York Academy of Sciences* **2008**, 1130, 235.
- [70] a) J. Weaver, R. Zakeri, S. Aouadi, P. Kohli, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 3198; b) D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P. H. Holloway, *Materials* **2010**, 3, 2260.
- [71] D. Vasudevan, R. R. Gaddam, A. Trinchi, I. Cole, *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 636, 395.
- [72] A. Heinrich, M. Rank, P. Maillard, A. Suckow, Y. Bauckhage, P. Rößler, J. Lang, F. Shariff, S. Pekrul, *Advanced Optical Technologies* **2016**, 5, 9525.
- [73] A. Heinrich, P. Maillard, A. Suckow, A. Grzesiak, P. Sorg, U. Berger in *SPIE Proceedings* (Eds.: P. Lehmann, W. Osten, A. Albertazzi Gonçalves), SPIE, **2015**, 95251T.
- [74] G. D. Berglund, T. S. Tkaczyk, *Optics Express* **2019**, 27, 30405.
- [75] N. Vaidya, O. Solgaard, *Microsyst Nanoeng* **2018**, 4, 1.
- [76] S. Ristok, S. Thiele, A. Toulouse, A. M. Herkommer, H. Giessen, *Opt. Mater. Express* **2020**, 10, 2370.
- [77] S. Thiele, K. Arzenbacher, T. Gissibl, H. Giessen, A. M. Herkommer, *Science Advances* **2017**, 1.
- [78] S. Steenhusen, F. Burmeister, M. Groß, G. Domann, R. Houbertz, S. Nolte, *Thin Solid Films* **2018**, 668, 74.
- [79] F. Burmeister, S. Steenhusen, R. Houbertz, U. D. Zeitner, S. Nolte, A. Tünnermann, *Journal of Laser Applications* **2012**, 24, 42014.
- [80] J. Uusimäki, *MSc Thesis*, University of Eastern Finland, **2019**.
- [81] "<https://www.lighting-inspiration.com/wp-content/uploads/2014/07/Printed-LED-Optics.jpg>".
- [82] G. Shao, R. Hai, C. Sun, *Adv. Optical Mater.* **2020**, 8, 1901646.

- [83] Z. Grigale-Sorocina, M. Kalnins, J. Simanovska, E. Vindedeze, I. Birks, E. Brazdauska, *Materials Science* **2016**, 22.
- [84] a) R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. Müller-Fiedler, O. Rösch, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2001**, 20, 181; b) U. Streppel, P. Dannberg, C. Wächter, A. Bräuer, P. Nicole, L. Fröhlich, R. Houbertz, M. Popall, *Development of a New Fabrication Method for Stacked Optical Waveguides Using Inorganic-Organic Copolymers. First International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics incorporating POLY, PEP & adhesives in electronics presented at POLYTRONIC 2001, Potsdam, Germany, October 21-24, 2001*, IEEE, Piscataway NJ, **2001**; c) G. Gruetzner, J. Klein, M. Vogler, A. Schleu-nitz in *SPIE Proceedings* (Eds.: G. von Freymann, W. V. Schoenfeld, R. C. Rumpf), SPIE, **2014**, p. 897406; d) J.-S. Kim, S. Yang, B.-S. Bae, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3549.
- [85] H. Wolter, W. Storch, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1994**, 2, 93.
- [86] H. A. Lorentz, *Annalen der Physik und Chemie* **1879**, 4, 641.
- [87] L. Lorenz, *Annalen der Physik* **1880**, 9, 70.
- [88] N. Kitamura, K. Fukumi, J. Nishii, N. Ohno, *Journal of Applied Physics* **2007**, 101, 123533.
- [89] "<https://www.lintag.de/index.php/de/wissenswert/147-tabelle-der-abbe-zahlen-von-lintag-brillenglaesern> (18.12.2020)".
- [90] B. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, Taylor & Francis, **1999**.
- [91] G. Tao, *Dissertation*, Technische Universiteit Delft, **1994**.
- [92] T.-T. Shih, I.-H. Hsu, J.-F. Wu, C.-H. Lin, Y.-C. Sun, *Journal of Chromatography A* **2013**, 1304, 101.
- [93] R. Bail, J. Y. Hong, B. D. Chin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, 38, 141.
- [94] B. Stender, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2011**.
- [95] A. Matavž, B. Malič, *J. Sol-Gel Sci Technol* **2018**, 87, 1.
- [96] H. Kragh **2018**.
- [97] C. Cuthbertson, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1905**, 323.
- [98] D. Burnett, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1927**, 8, 907.
- [99] D. A. Loy, B. M. Baugher, C. R. Baugher, D. A. Schneider, K. Rahimian, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3624.
- [100] S. Goodyer, *Measuring Polymers Using a Rotational Rheometer in Oscillatory Mode*, Anton Paar, **2013**.
- [101] S. Ankiewicz, N. Orbey, H. Watanabe, H. Lentzakis, J. Dealy, *Journal of Rheology* **2016**, 60, 1115.
- [102] J. Li, Y. Cui, K. Qin, J. Yu, C. Guo, J. Yang, C. Zhang, D. Jiang, X. Wang, *Polym. Bull.* **2016**, 73, 571.
- [103] G. Mie, *Annalen der Physik* **1908**, 377-445.
- [104] B. B. Weiner, *Brookhaven Instruments Corporation White Paper*, 2011, 1.
- [105] Peter Kurzweil, *Chemie. Grundlagen Aufbauwissen Anwendungen und Experimente*, Springer Vieweg, **2015**.
- [106] L. Irimpan, V. P. N. Nampoory, P. Radhakrishnan, A. Deepthy, B. Krishnan, *Journal of Applied Physics* **2007**, 102, 63524.

- 
- [107] B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 1316.
- [108] J. J. Angell, The Faculty of the Department of Materials Engineering, San Luis Obispo, **2011**.
- [109] a) K. P. Acharya, A. Titov, J. Hyvonen, C. Wang, J. Tokarz, P. H. Holloway, *Nanoscale* **2017**, 9, 14451; b) C. Carrillo-Carrión, S. Cárdenas, B. M. Simonet, M. Valcárcel, *Chemical Communications (Cambridge, England)* **2009**, 5214.
- [110] Y. T. N. Suzuki, *Optics Express* **2006**, 12712.

## 15 Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich diese Dissertation selbstständig ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe. Alle den benutzten Quellen wörtlich oder sinngemäß entnommenen Stellen sind als solche einzeln kenntlich gemacht.

Diese Arbeit ist bislang keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt worden und auch nicht veröffentlicht worden.

Ich bin mir bewusst, dass eine falsche Erklärung rechtliche Folgen haben wird.

---

Ort, Datum, Unterschrift