

## Formkörper aus SiO<sub>2</sub> für Rapid-Prototyping

H. Krug, P.W. Oliveira, A. Frantzen , N. Suyal , M. Mennig, H. Schmidt  
Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

Fertigungstechnologien, bei denen dreidimensionale Volumenmodelle direkt aus Computerdaten über einen scannenden Laserstrahl hergestellt werden, werden unter dem Begriff „Rapid Prototyping“ zusammen gefaßt. Unter den verschiedenen Prototyping Verfahren spielen das Selektive Lasersintern (SLS), bei dem ein pulverförmiges Ausgangsmaterial mittels CO<sub>2</sub>-Laser verdichtet wird, und die Laser-Stereolithographie (SL), bei der eine Verfestigung flüssiger Monomere mit Hilfe ultravioletter Laserstrahlen zu festen Polymeren durchgeführt wird, eine maßgebliche Rolle [1,2]. Bei gewünschter hoher Auflösung und geringer Oberflächenrauigkeit bietet sich das SL-Verfahren (Wellenlänge ca. 0,350 µm) gegenüber dem SLS-Verfahren (Wellenlänge ca. 10 µm) an. Im Falle des SL hängt die zu erzielende Auflösung im wesentlichen von der Photosensitivität des Monomeren und der verwendeten Wellenlänge ab. Die Eindringtiefe des gebündelten Laserstrahls liegt hier üblicherweise bei ca. 0,2 bis 0,4 mm.

In der Literatur werden Verfahren zu Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Körpern durch Sintern getrockneter Gele [3,4] oder organisch gebundener SiO<sub>2</sub>-Partikel [5] beschrieben. Diese Verfahren ermöglichen die Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Körpern hoher optischer Qualität. Die Herstellung komplexer geometrischer Strukturen ist jedoch nicht möglich. Das Ziel der hier durchgeführten Arbeiten bestand darin, ein photopolymerisierbares pulverförmiges Ausgangsmaterial darzustellen, welches sich zum prinzipiellen Einsatz für ein SL-Verfahren eignet.

Als Ausgangssysteme wird Aerosil OX50 verwendet. Die Oberfläche der SiO<sub>2</sub>-Partikel wird mit methacrylfunktionalisierten Organosilanen modifiziert und die SiO<sub>2</sub>-Partikel werden durch organische Vernetzung (UV-Bestrahlung) der polymerisierbaren Komponente der Silangruppen gebunden.

Zur Oberflächenmodifizierung der Teilchen wurden diese in Isopropanol unter Rühren und Ultraschall dispergiert. 6 Gew% 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) bezüglich des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes wurde unter Rühren zugegeben. Die Silanisierung der SiO<sub>2</sub>-Partikel erfolgte bei 50°C innerhalb 3h. Danach wurden 6 Gew% Tetraethylglycoldimethacrylat (TEGDMA) zugegeben und es wurde weitere 15 Minuten gerührt und der Photostarter (2 Mol% Irgacure 184 pro Mol Doppelbindung) zugesetzt. Danach wurde das Lösungsmittel teilweise unter Vakuum abdestilliert (Restlösungsmittelgehalt ca. 25 Gew.%).

Die Eindringtiefe des Laserstrahls bei Belichtung wird im wesentlichen durch die Absorption des verwendeten Photostarters und durch Streuung an den SiO<sub>2</sub>-Partikeln bestimmt. Um die Grundabsorption des MPTS/TEGDMA-Systems zu bestimmen, wurde eine Mischung im Molverhältnis 1/1 mit 2 Mol%. Irgacure 184 (pro C=C Doppelbindung) hergestellt. Dieses Material wurde in eine Quarzküvette gefüllt und mittels eines aufgeweiteten Laserstrahls (1 W/cm<sup>2</sup>) belichtet. Das tiefenabhängige Intensitätsprofil wurde mittels einer ummantelten Glasfaser, einer Photozelle und eines Lock-in Verstärkers ermittelt. Als Eindringtiefe des UV-Lichtes (Verminderung der Anfangsintensität auf 1/e) wurden mit diesem Versuchsaufbau 20 mm gemessen. Daraus errechnet sich mit Lambert-Beer der Extinktionskoeffizient des Systems MPTS/TEGDMA/Irgacure zu 0,05 (willkürliche Einheiten).

Um den Intensitätsabfall durch reine Streuung an den SiO<sub>2</sub>-Partikeln zu bestimmen, wurde bei einer Dispersion SiO<sub>2</sub>/MPTS/TEGDMA (88Gew%/6 Gew.%/ 6 Gew.%) auf die gleiche Weise verfahren. Die Eindringtiefe (Intensitätsabnahme auf 1/e=36,7%) betrug für dieses System ohne Photostarter 3,3 mm (Bild 1). Für ein absorptionsfreies partikuläres System kann der zu erwartende Streuverlust über die Rayleigh-Formel

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left[ -4 \frac{\pi^4}{\lambda^4} d^3 \left( \frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2 + 2n_m^2} \right)^2 c * L \right]$$

bestimmt werden mit I: Intensität bei Eindringtiefe L, I<sub>0</sub>: Intensität bei L=0, λ: Wellenlänge des verwendeten Lichts, n<sub>p</sub>: Brechwert der Partikel, n<sub>m</sub>: Brechwert der Matrix, d: Durchmesser der Partikel und c: Volumenkonzentration der Partikel. Für das photostarterfreie System (n<sub>p</sub>=1,4792, n<sub>m</sub>=1,47482, c= 45 Vol%, λ= 363 nm, d=40 nm) errechnet sich eine Intensitätsabnahme von 31,4 % und zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von 36,7%

Eine Kombination des Lambert-Beer'schen Gesetzes und der für partikuläre streuende Systeme entwickelten Rayleigh-Formel erlaubt eine erste Abschätzung der zu erwartenden Streu- und Absorptionsverluste. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung zur Beurteilung der Einsatzmöglichkeit eines Materialsystems zum „Rapid-Prototyping“. Darüber hinaus kann eine Materialoptimierung durch Anpassung der Absorptions- und Streuverluste über die Menge an Photostarter und die Volumenkonzentration der Partikel erfolgen. Die Kombination des Lambert-Beer'schen Gesetzes mit den über die Rayleigh-Formel errechneten Streuverlusten ergibt für das System SiO<sub>2</sub>/MPTS/TEGDMA (88 Gew%/6 Gew.%/ 6 Gew.%) mit 2 Mol % Photostarter eine theoretische Eindringtiefe der UV-Strahlung von 1,35 mm. Die experimentell bestimmte Eindringtiefe ergibt sich zu 1,30 mm (Bild 1) und zeigt damit eine gute Übereinstimmung mit den theoretisch ermittelten Werten. Somit liefert die (rein theoretische) Kombination des Lambert-Beer'schen Gesetzes mit der Rayleigh-Formel ein nützliches Werkzeug, um Eindringtiefen und

damit das zu erwartende Auflösungsvermögen bei Photopolymerisation partikulärer absorbierender Kompositmaterialien vorherzusagen.

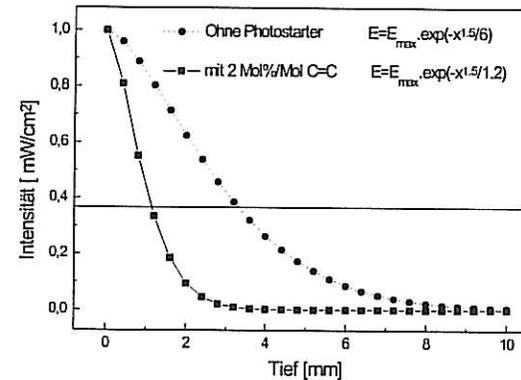


Bild 1: UV-Intensität (363,8 nm) in Abhängigkeit der Eindringtiefe für das Komposit-System SiO<sub>2</sub>/MPTS/TEGDMA (88Gew%/6 Gew.%/ 6 Gew.%).

Um die prinzipielle Einsatzmöglichkeit zum „Rapid-Prototyping“ aufzuzeigen wurde das SiO<sub>2</sub>/MPTS/TEGDMA-System in einem Polyethylen-Formkörper gegossen. Das viskose Sol wurde unter Vakuum (100 mbar, 1 h, 25 °C) gelagert.

Die Vernetzung des organischen Anteils erfolgte durch einen UV-Trockner der Firma Beltron. Die Leistung der beiden Quecksilber-Dampflampen betrug jeweils 400 mW/cm<sup>2</sup>. Die Photopolymerisation eines Bulks von 5 mm Dicke zu einem Grünkörper konnte nach einer Belichtung mit 240 kJ/cm<sup>2</sup> Leistung durchgeführt werden.

Zur Herstellung von rißfreien homogenen SiO<sub>2</sub>-Formkörpern aus den polymerisierten Grünkörpern wurde ein Sinterprogramm durch Differential Thermo Analyse (DTA) und Thermogravimetrische Analyse (TGA) optimiert. Durch Ofenbehandlung bei 80°C wurde innerhalb einer Stunde die rißfreie Trocknung des photopolymerisierten Grünkörper erreicht. Um den restlichen Kohlenstoffanteil auszubrennen wurde die Temperatur des Ofens von 80 °C auf 500°C innerhalb von 3 Stunden erhöht und dort weitere drei Stunden gehalten. Man erhält so einen porösen SiO<sub>2</sub>-Bulk frei von organischen Gruppen, wie aus IR-Spektroskopischen Untersuchungen zu schließen ist. Schließlich wurde die Temperatur von 500 °C bis 1400 °C innerhalb von 3 Stunden erhöht und 2 Stunden gehalten und der Formkörper zu einem transparenten Glas gesintert. Bild 2 zeigt einen aus Aerosil OX50 hergestellten Formkörper vor und nach dem Sinterprozeß.

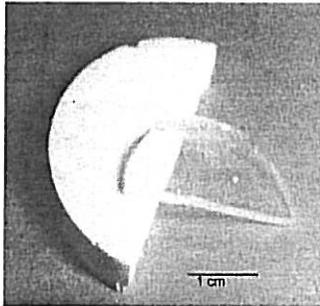


Bild 2: Photopolymerisierte und gesinterte Formkörper aus Aerosil OX50/MPTS/TEGDMA

#### Literatur

- [1] Gebharb, A. Rapid Prototyping: Werkzeug für die schnelle Produktentwicklung, Hanser Verlag, 1996, Kap 2
- [2] Steger, W.: Neue Verfahren der Prototypherstellung und Integration in der Unternehmensstrategie: Stektrum der Wissenschaft 04/1995, S. 90-95
- [3] C. J. Brinker and G. W. Sherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (Academic Press, New York, 1990).
- 4/ Rabnovisch, E.M. Reviw preparation of glass by Sintern, J. of Materials Science 20, 1985, S. 4259-4297
- [5] N. Suyal, M. Mennig and H. Schmidt, Presented at '8th International Workshop on Synthesis of Glass and Ceramics by Gels', 18-23 Sept. 1995, Faro, Portugal and to be published in 'JI. Non-Cryst Solids'.