

Tagung: **Neue Methoden der Polymercharakterisierung**



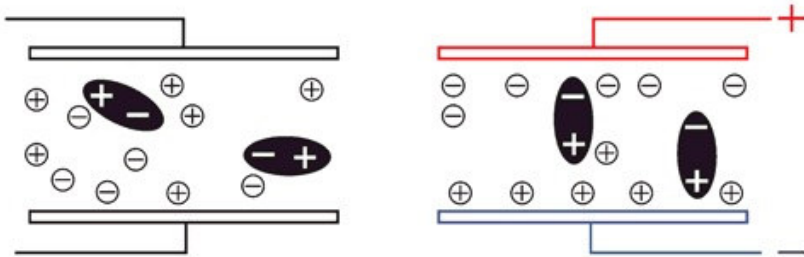
**Charakterisierung des  
Härtungsverhaltens von Reaktivharzen  
mittels dielektrischer Analyse (DEA)**

**Johannes Steinhaus**

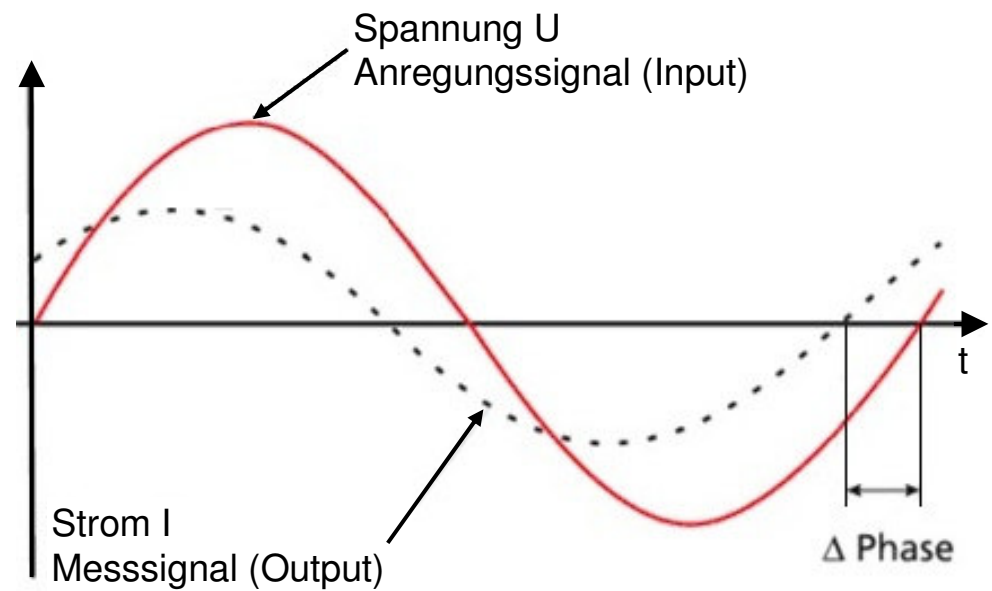
## Inhalt:

- Methode der DEA
- Generelles über DEA-Mess-Kurven
- Anwendungen
  - a) Lichthärtende Dentalkomposite
  - b) provisorische Kronen & Brückenmaterialien
  - c) 2K-Rapid Prototyping Harz-System
  - d) Alterung eines Tesa-Films
- Zusammenfassung

## Messtechnischer Hintergrund der DEA (Dielektrische Analyse)



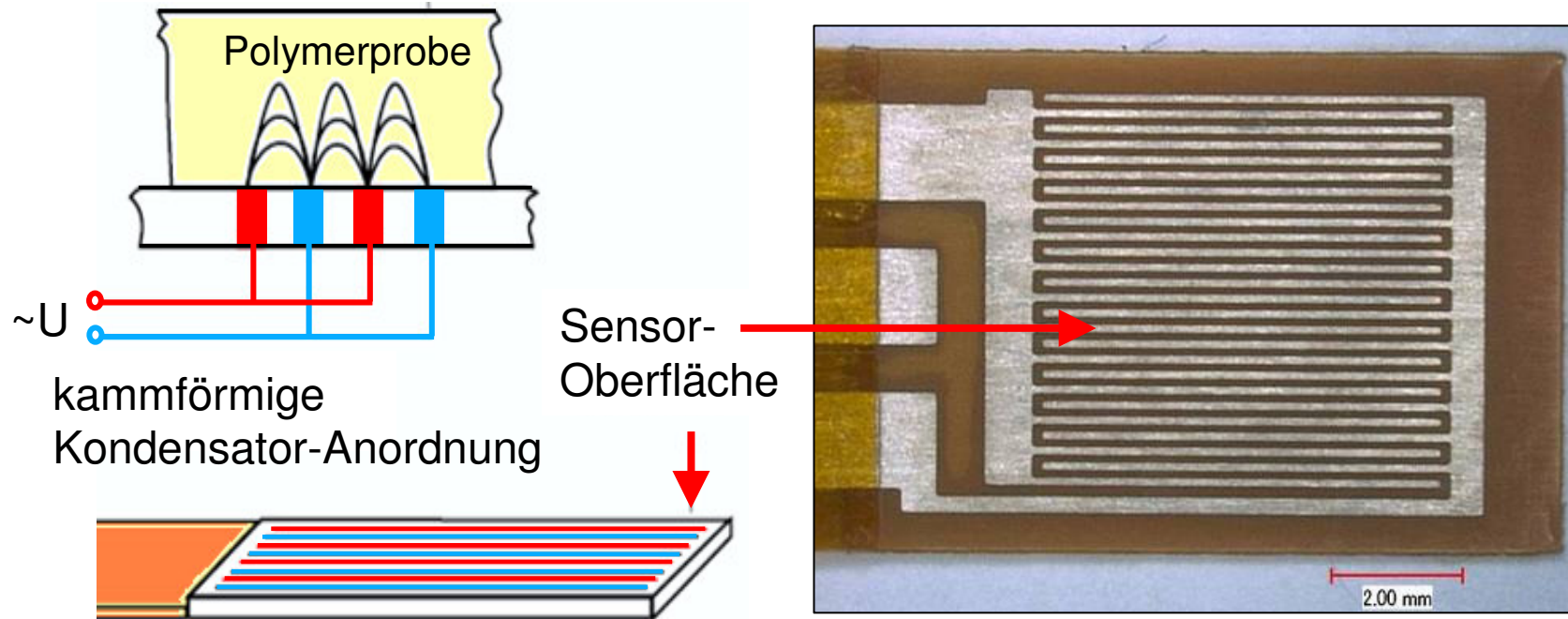
Die Polymer-Probe (Dielektrikum) befindet sich zwischen den beiden Elektroden



### Messgrößen:

- Ionenviskosität  $\eta^{ion}$  ~ Ionenleitfähigkeit<sup>-1</sup>
- Dielektrischer Verlust  $\epsilon''$
- Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$

**Messaufbau DEA:** → Prüfaufbau möglichst anwendungsnah  
(DEA Epsilon, Netzsch Gerätebau)

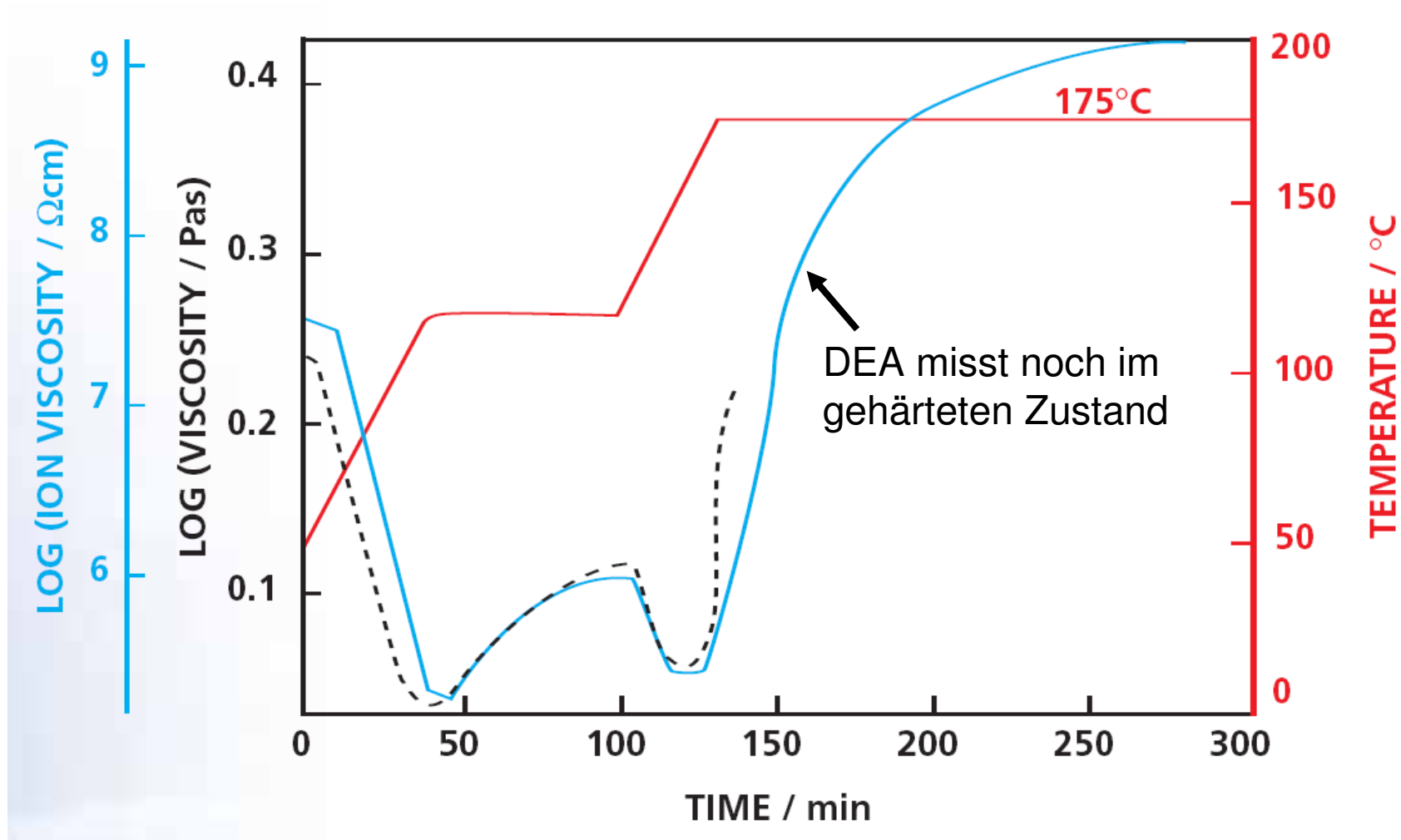


- flächige Ausführung der Kondensator-Elektroden für leichteres Probenhandling
- Eindringtiefe des E-Feldes in die Probe abhängig von dem Elektrodenabstand (hier ca. 100µm, Mini-IDEX<sup>®</sup> Sensor, Netzsch)

## Generelles über DEA-Mess-Kurven:

Ionenviskosität (DEA) vs. dyn. Viskosität (Rheometer) eines Epoxidharzes

## Ionenviskosität (DEA) vs. dyn. Viskosität (Rheometer) eines Epoxidharzes

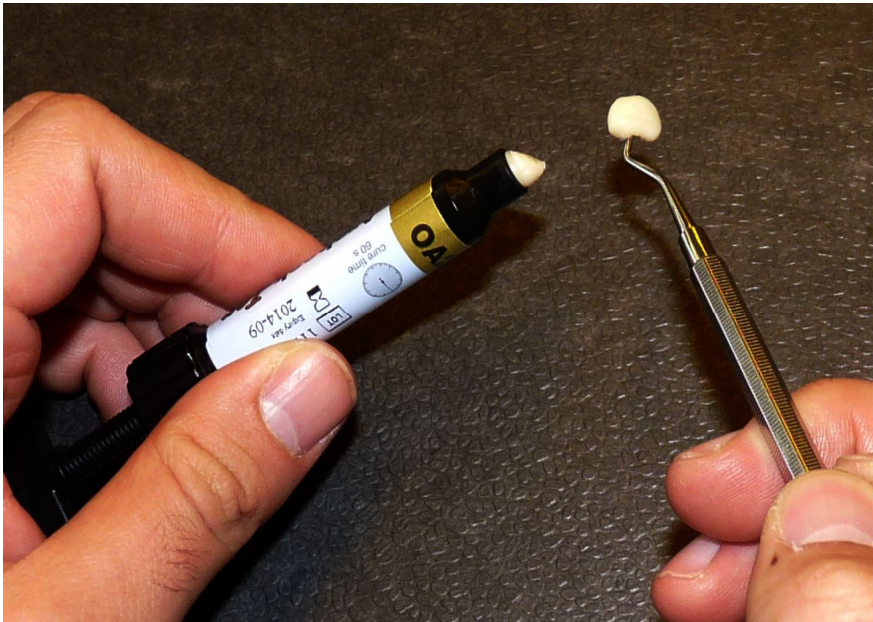


## Untersuchte Materialien:

- **Dental-Komposite für Zahnfüllungen** (lichthärtend), Voco GmbH
  - Arabesk Top<sup>®</sup> OA2: 77% anorg. Füllstoffe, 1% Additive  
22% Acrylatharze (BisGMA, TEGDMA und UDMA)
  - Grandio<sup>®</sup> OA2: 87% anorg. Füllstoffe, 1% Additive  
12% Acrylatharze (BisGMA und TEGDMA)
- **Provisorisches Kronen & Brückenmaterial** (Chem. härtend), Voco GmbH
- **2-Komp. RP-Harzsystem für 3D-Druck** (Chem. härtend), Voxeljet GmbH
  - PMMA-Pulver bedruckt mit Styrol/Hema Binder
- **Tesa-Film**, Beiersdorf AG



## Untersuchung der Lichthärtung von Dentalfüllungs-Kompositen:



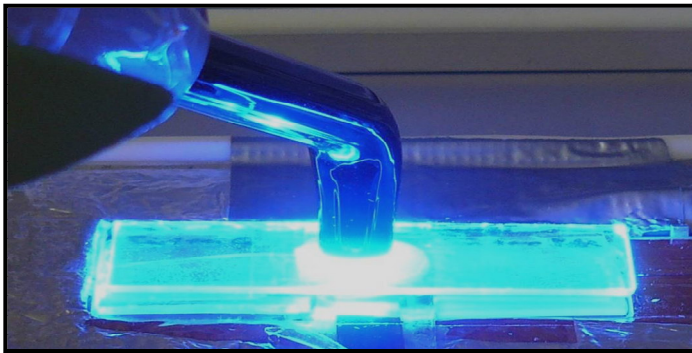
Modellierbares Dental-Komposit

## Lichthärtung des gefüllten Zahns

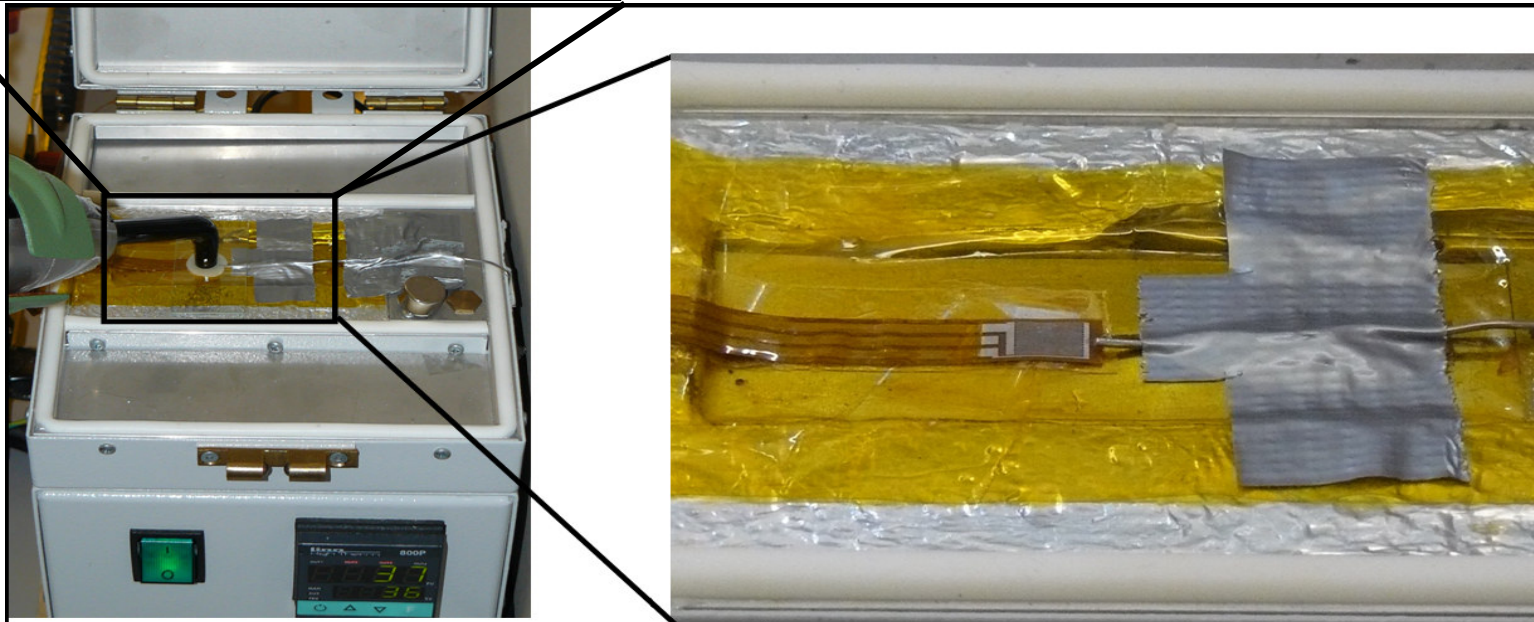




## Untersuchung der Lichthärtung von Dentalfüllungs-Kompositen:

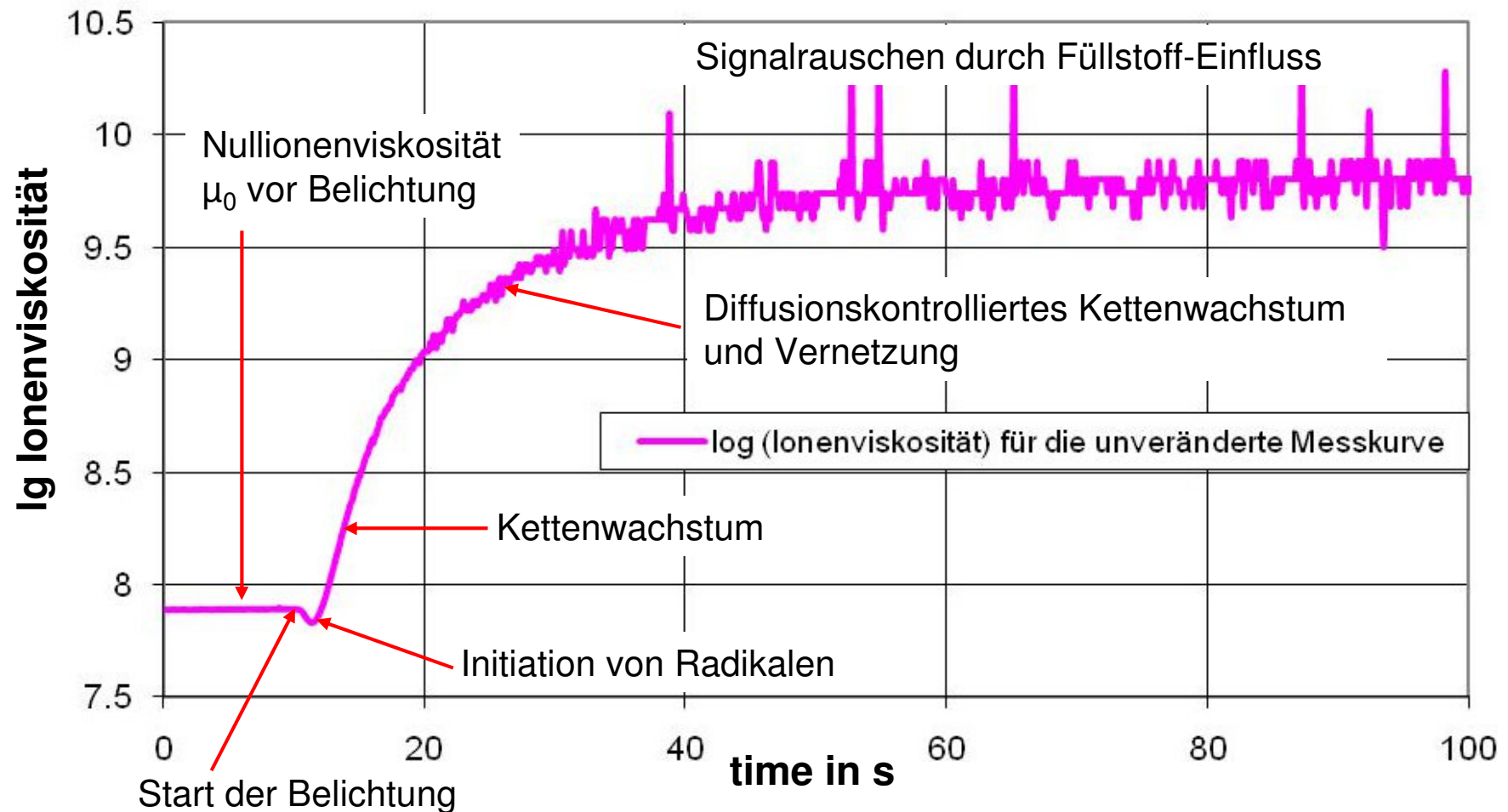


→ Messung während der  
Lichthärtung



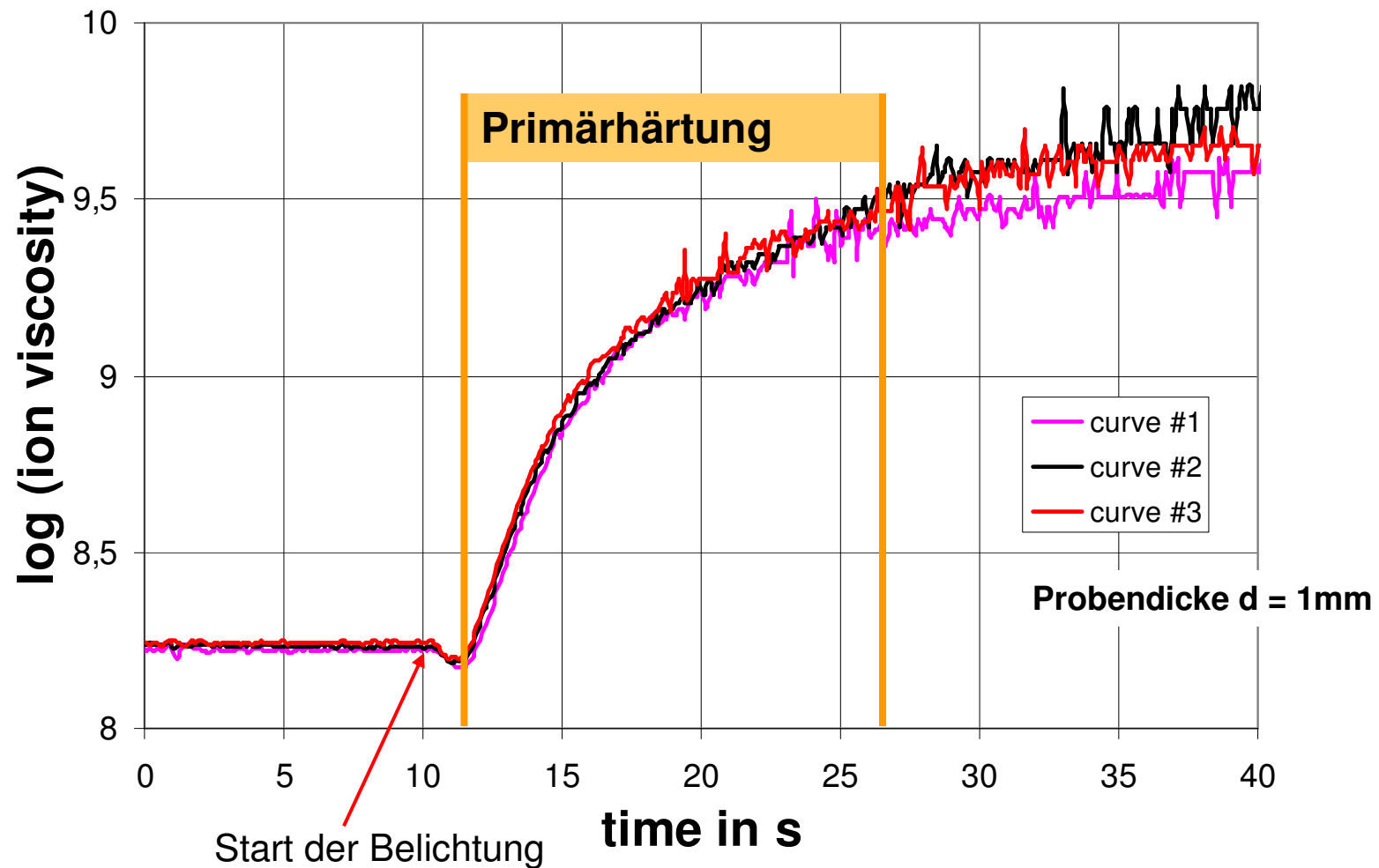
Versuchsaufbau DEA, mit Mini-IDEX®-Sensor

## Typische DEA-Messkurve einer Lichthärtung:

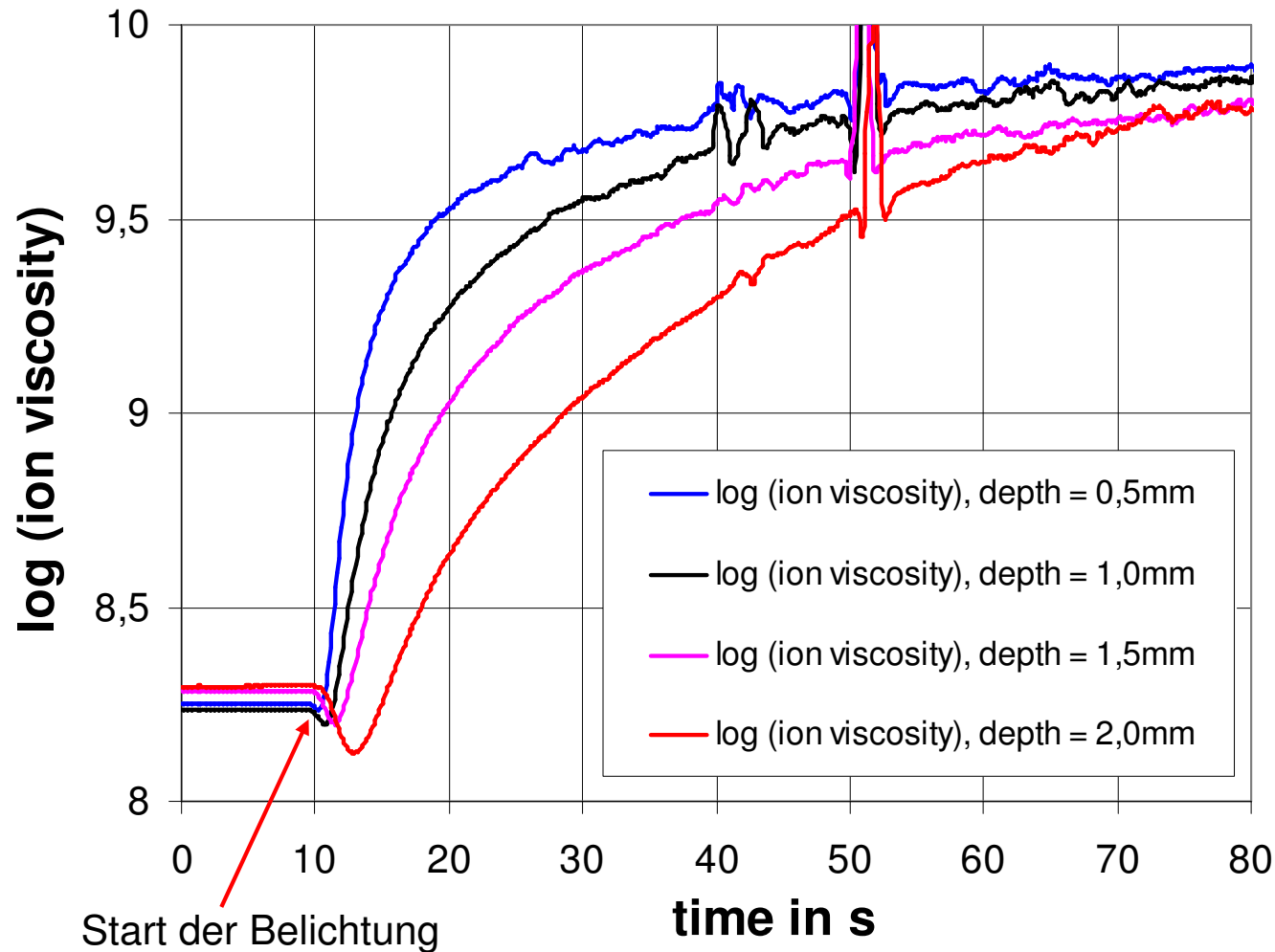


### Zeitabhängige Ionenviskosität, Aushärtung von Arabesk OA2

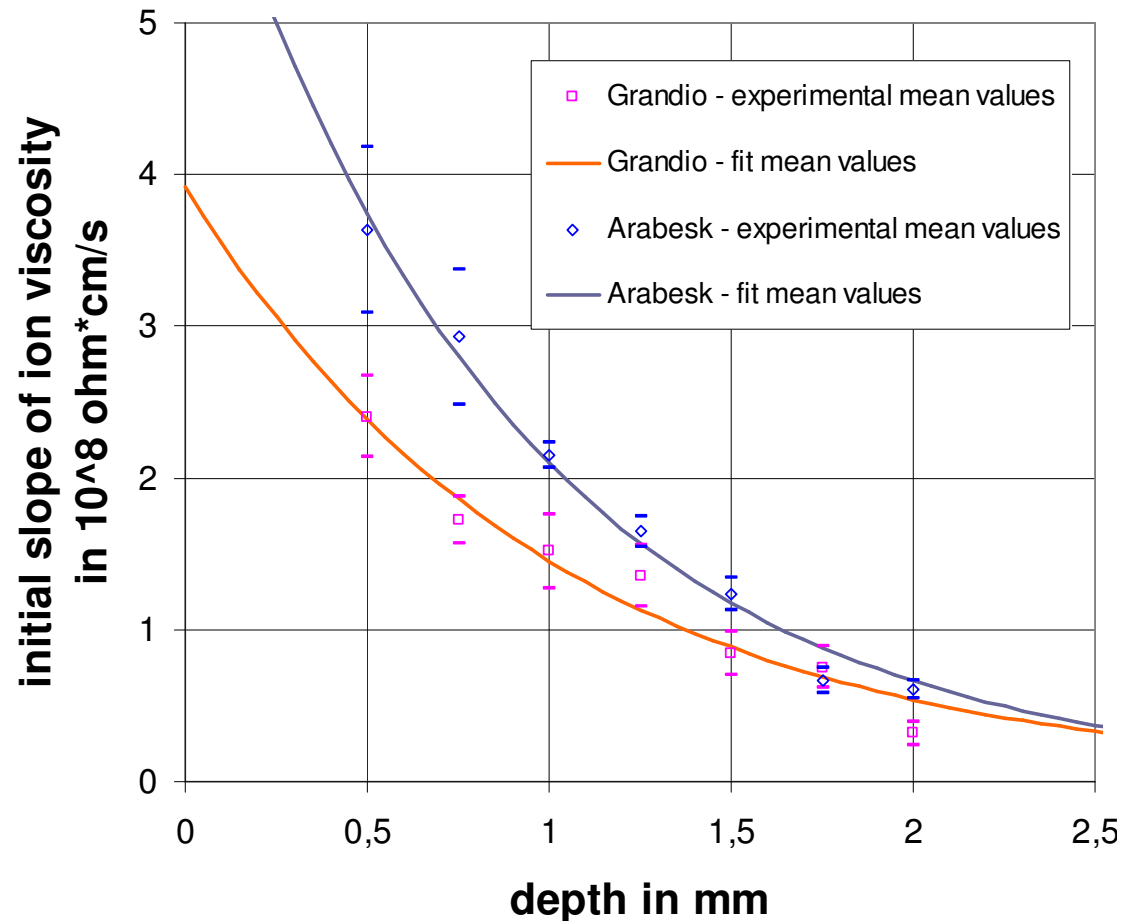
## Reproduzierbarkeit der DEA-Messungen – Arabesk OA2:



## DEA Kurve in Abhängigkeit der Probendicke – Arabesk OA2:



## Anfangssteigung $\dot{\eta}_{\max}^{\text{ion}}$ der DEA-Kurve vs. Probendicke:



Angepasste Funktion:  
(nach Lambert-Beer)

$$\dot{\eta}_{\max}^{\text{ion}}(d) = \dot{\eta}_{\max,0}^{\text{ion}} \cdot e^{-\mu d}$$

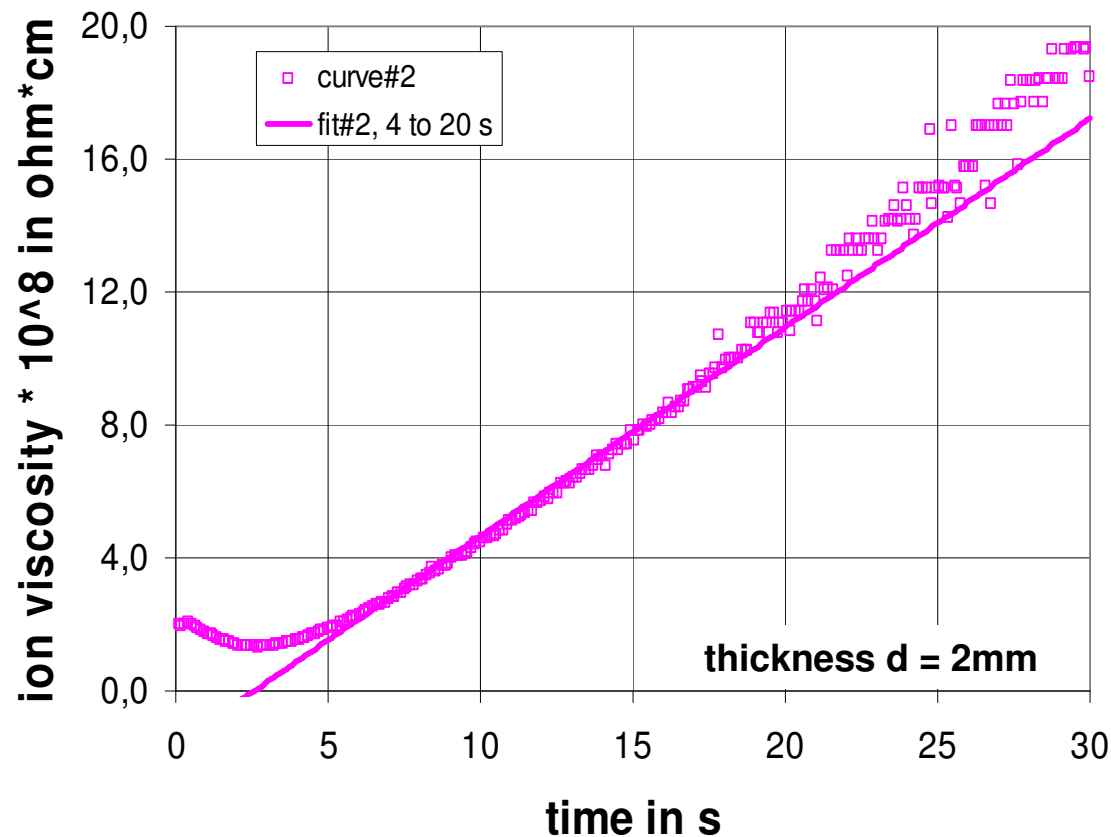
Fit parameter	Arabesk OA2	Grandio OA2
$\eta_{\max,0}^{\text{ion}}$ [ohm*cm]	6,66	3,92
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,16	0,99



## Auswertung der DEA-Kurve bzgl. des Härungsverhaltens

Arabesk OA2 :

→ Linearer Anstieg der Ionenviskosität zwischen 6-20s



### Annahme

Für kleine Molmassen gilt:

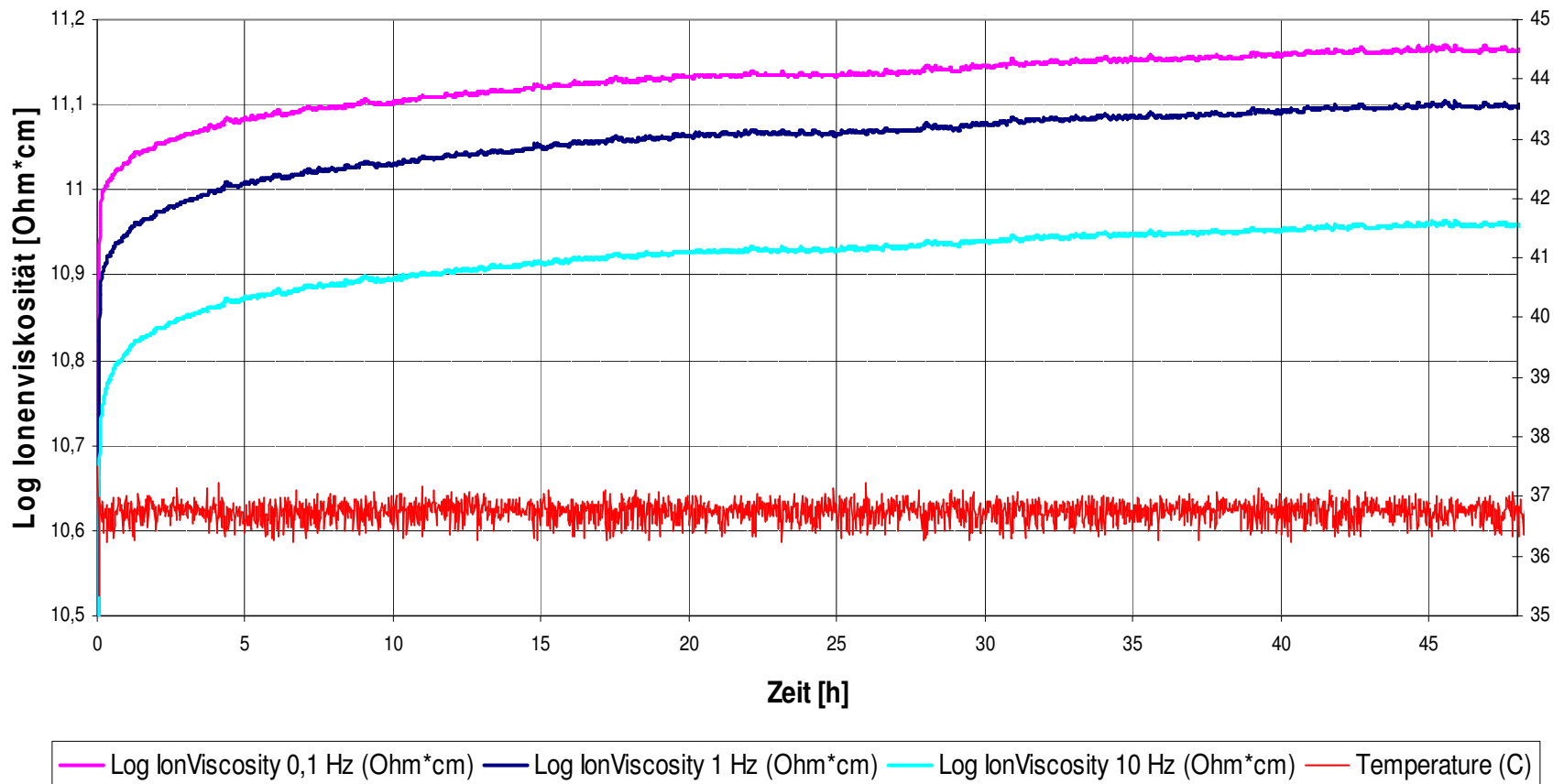
- Molmasse ~ Viskosität  
~ Ionenviskosität
- linearer Anstieg der Ionenviskosität



Bei größeren Molmassen  
(beginnende Vernetzung)  
steigt die Ionenviskosität  
exponentiell an.

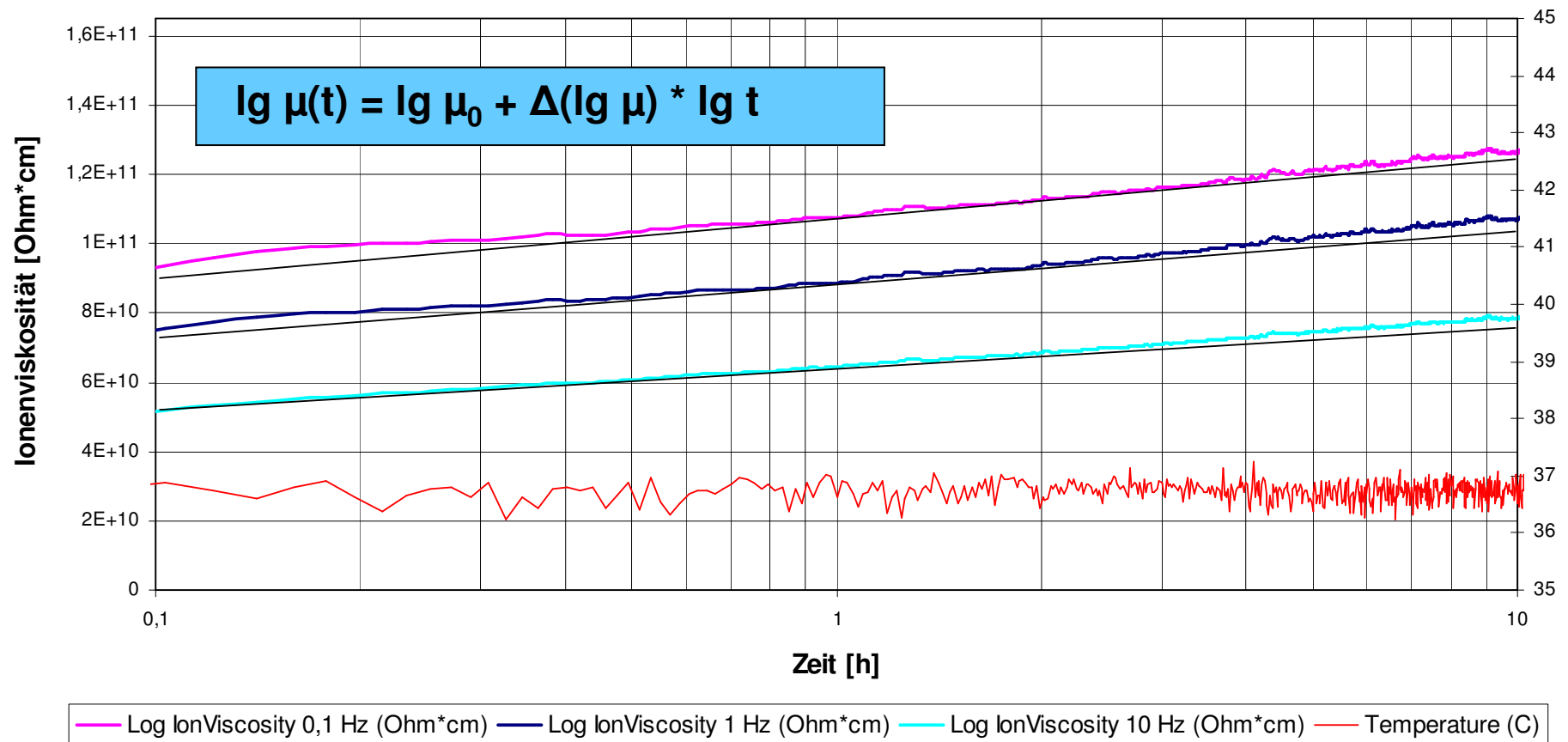
## Messung der Nachhärtung mittels DEA:

### Nachhärtung von Arabesk Top OA2



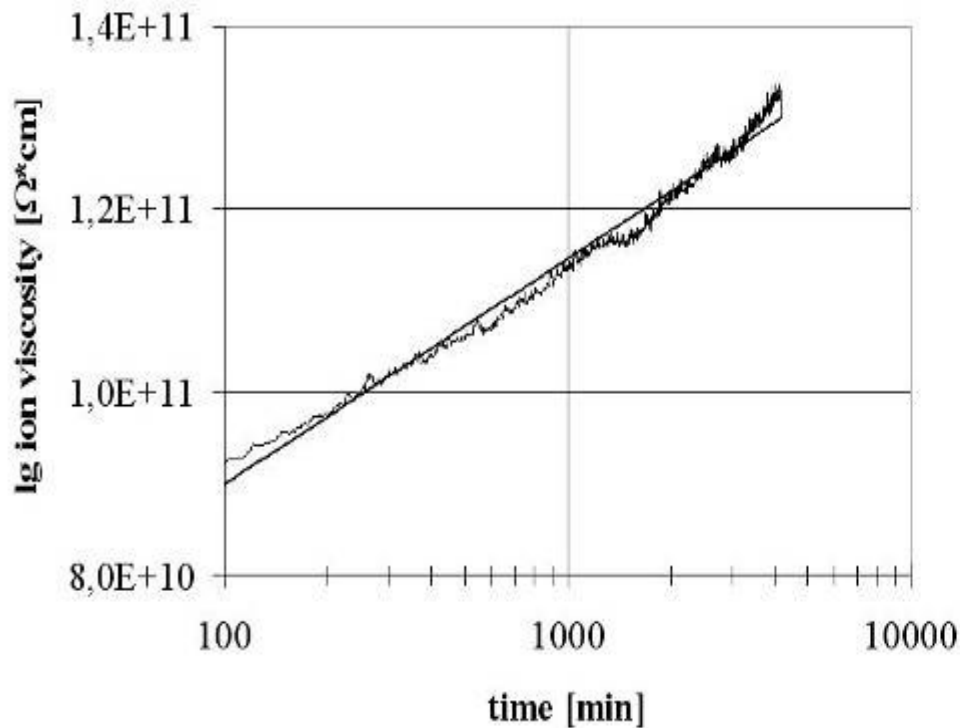
# Messung der Nachhärtung mittels DEA:

## Nachhärtung von Arabesk Top OA2

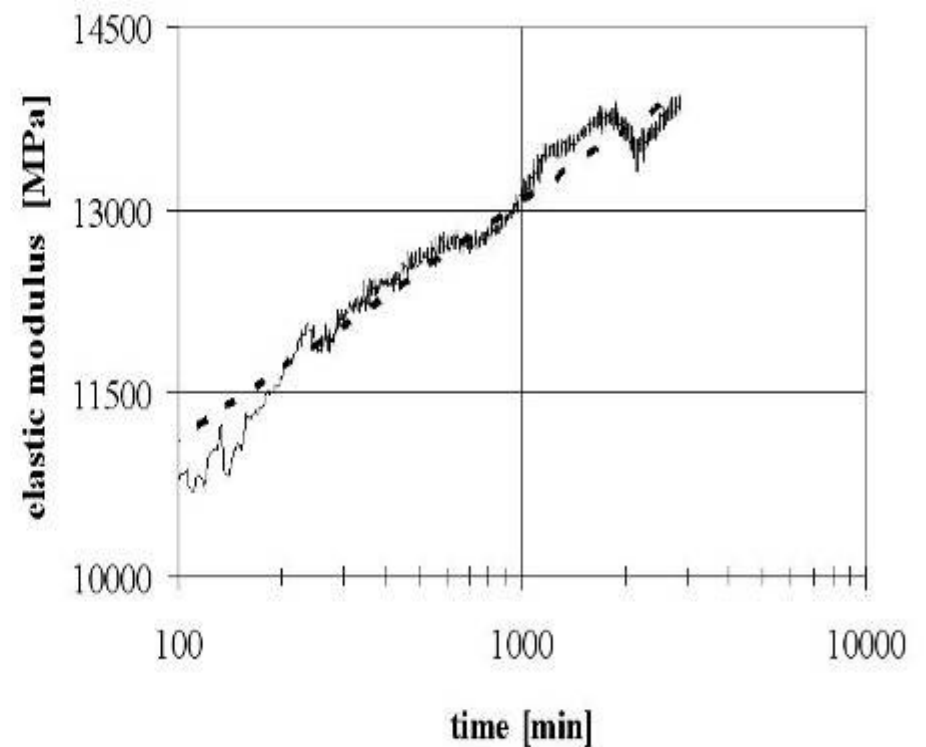


## Vergleich logarithmierter Messkurven – Arabesk OA2:

Nachhärtung dielektrisch **DEA**



und mechanisch **DMA**



- beide Messverfahren eignen sich zur Untersuchung der Nachhärtung
- beide Kurven zeigen einen logarithmischen Verlauf der Nachhärtung

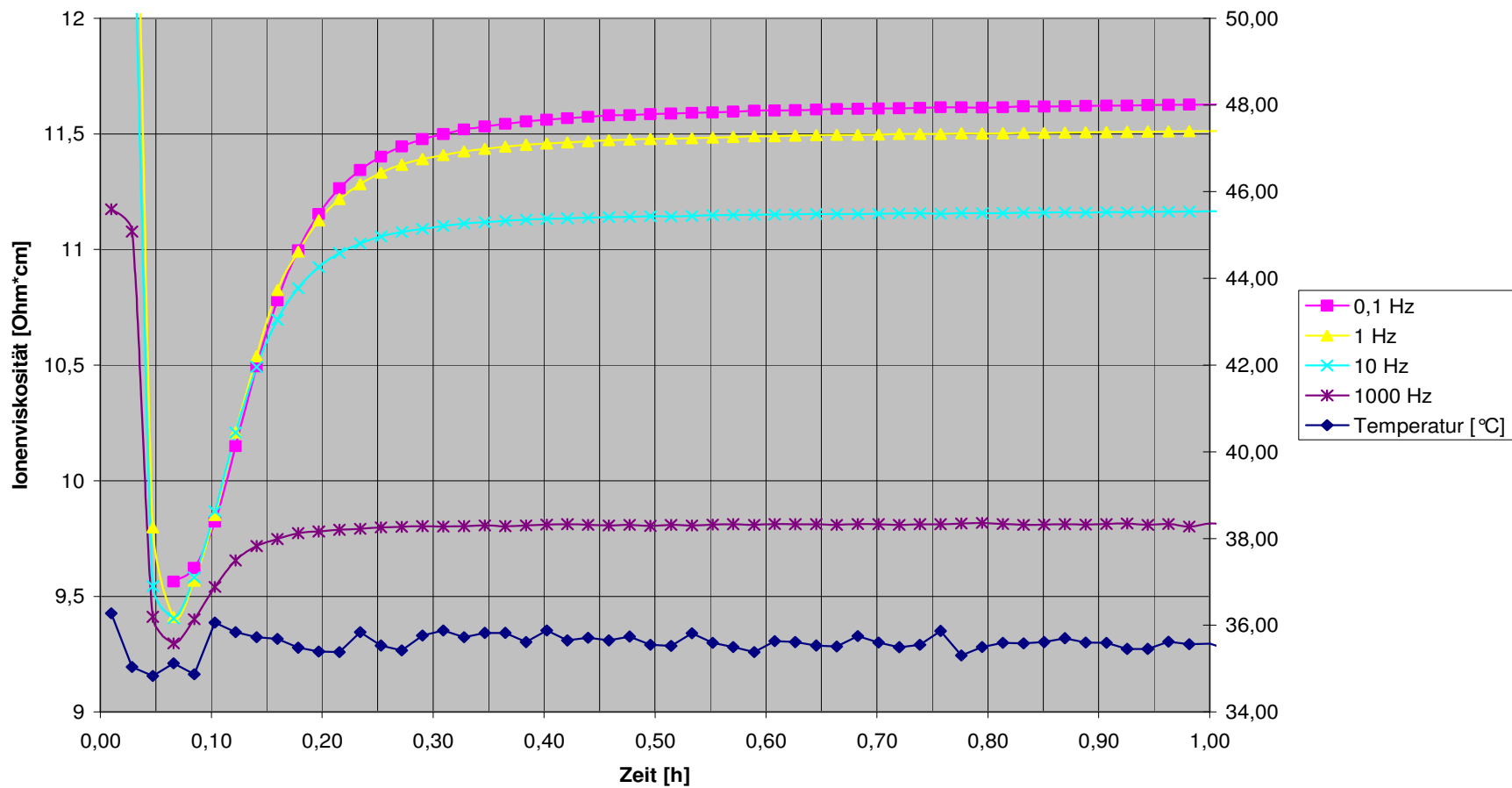
## Weitere Anwendungsmöglichkeiten:

- **Provisorisches Kronen & Brückenmaterial** (Chem. härtend),  
Voco GmbH
- **2-Komp. RP-Harzsystem für 3D-Druck** (Chem. härtend),  
Voxeljet GmbH
- **Tesa-Film**, Beiersdorf AG



## Weitere Anwendungsmöglichkeiten: 2-Komponenten Acrylatharz (provisorisches Kronen & Brückenmaterial)

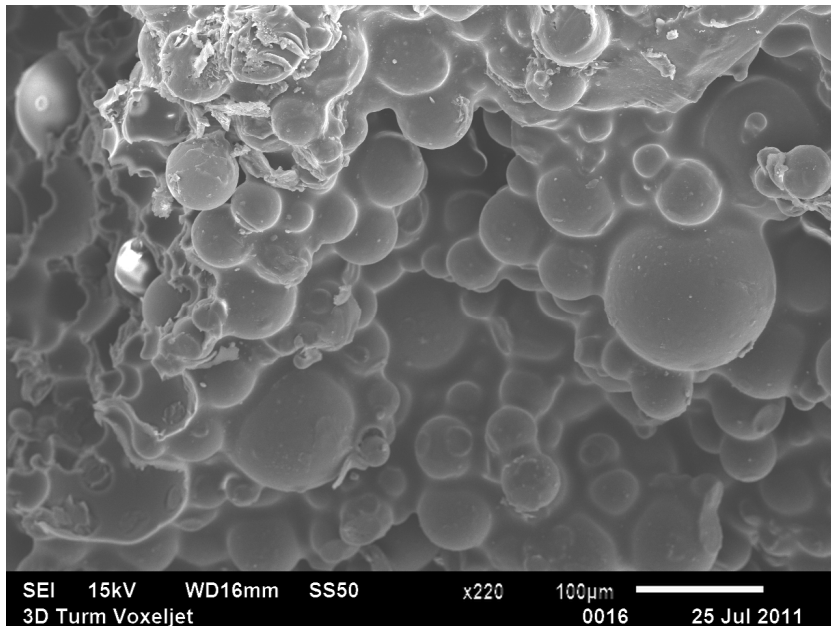
Aushärtungsverhalten 2-Komp.-Harz Voco Struktur 2SC



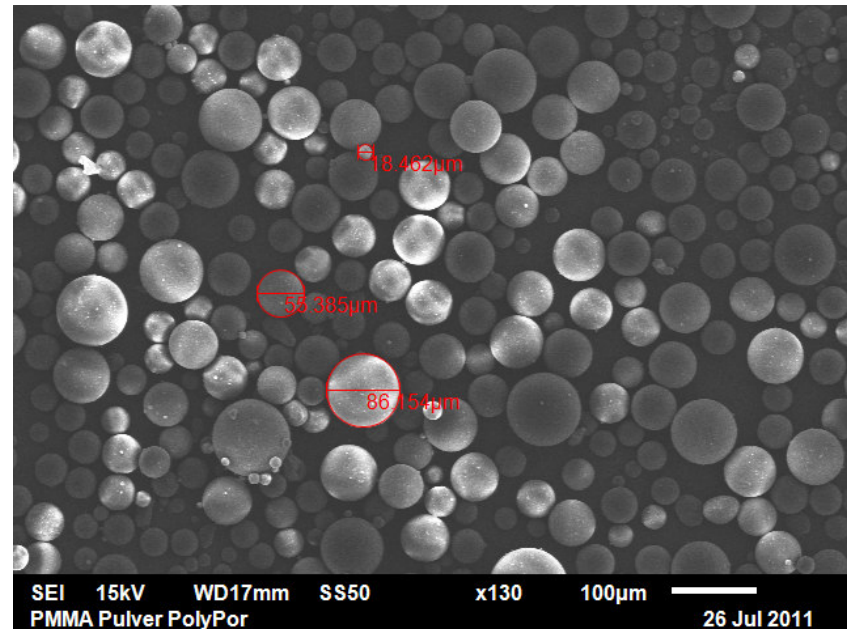
## Weitere Anwendungsmöglichkeiten: 2-Komponenten Rapid-Prototyping Harz (PMMA-Pulver mit Styrol/HEMA-Binder) Voxeljet Technology GmbH



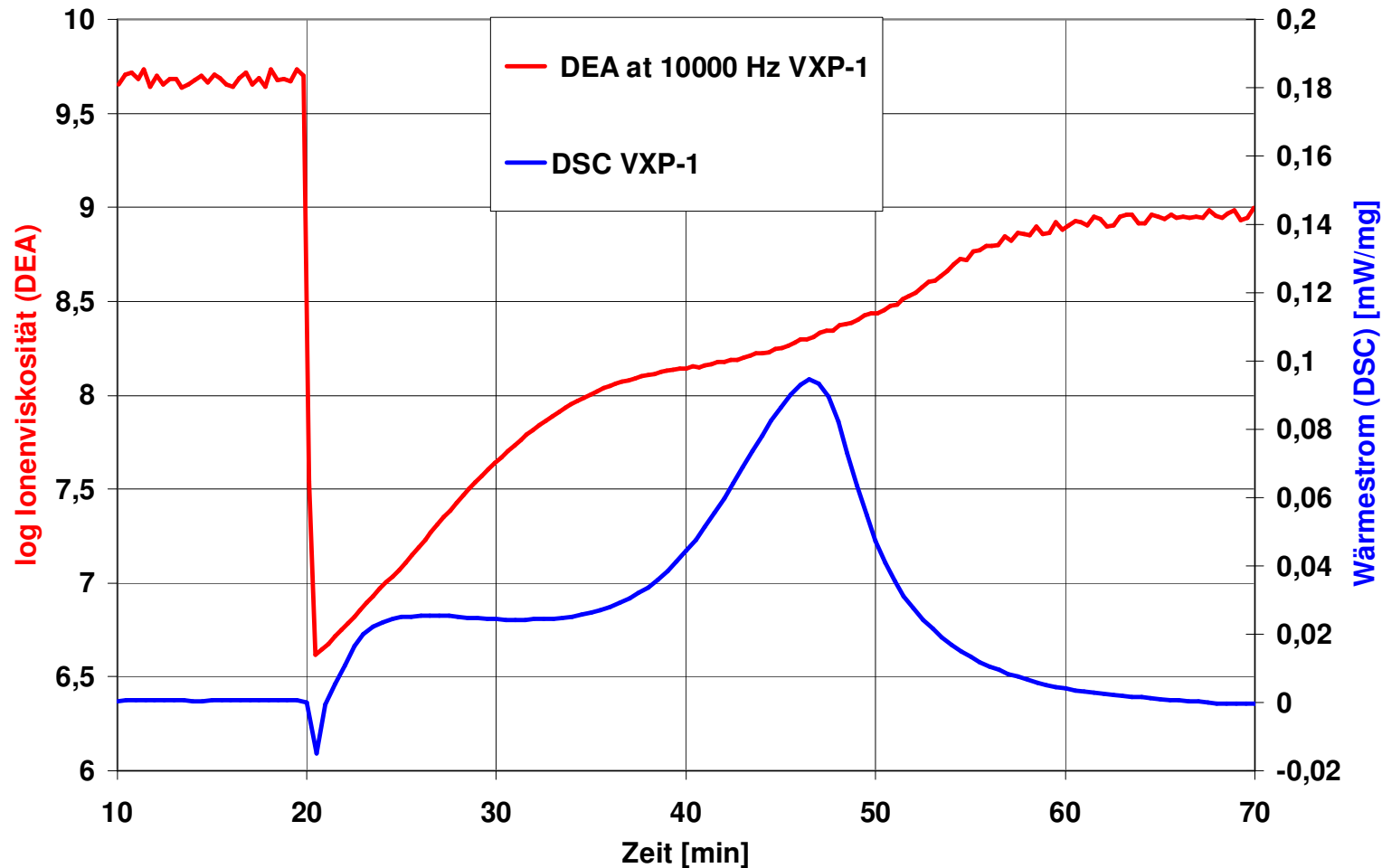
fertig gedrucktes RP-Teil



reines PMMA-Pulver

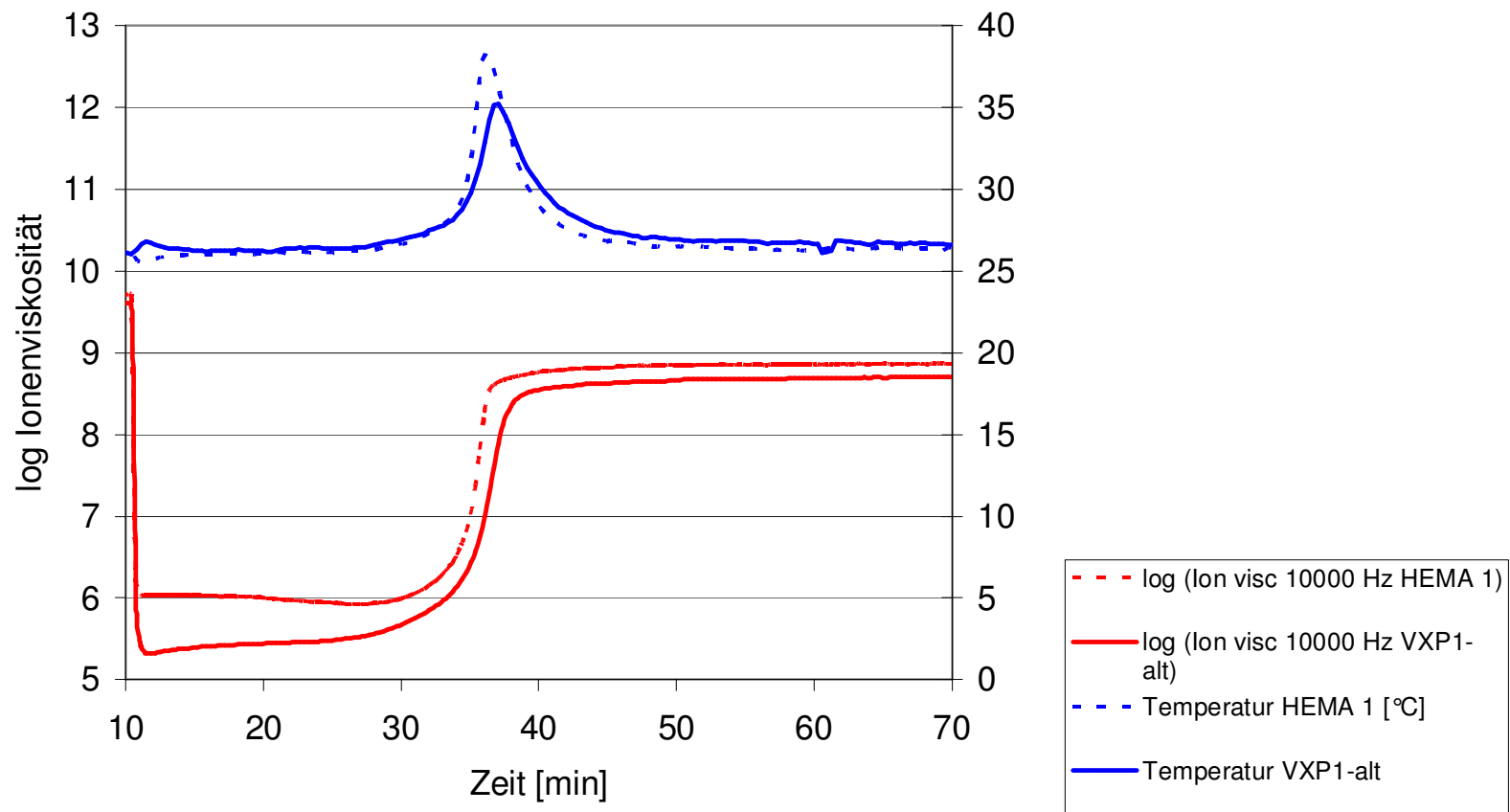


## Weitere Anwendungsmöglichkeiten: 2-Komponenten Rapid-Prototyping Harz (PMMA-Pulver mit Styrol/HEMA-Binder)

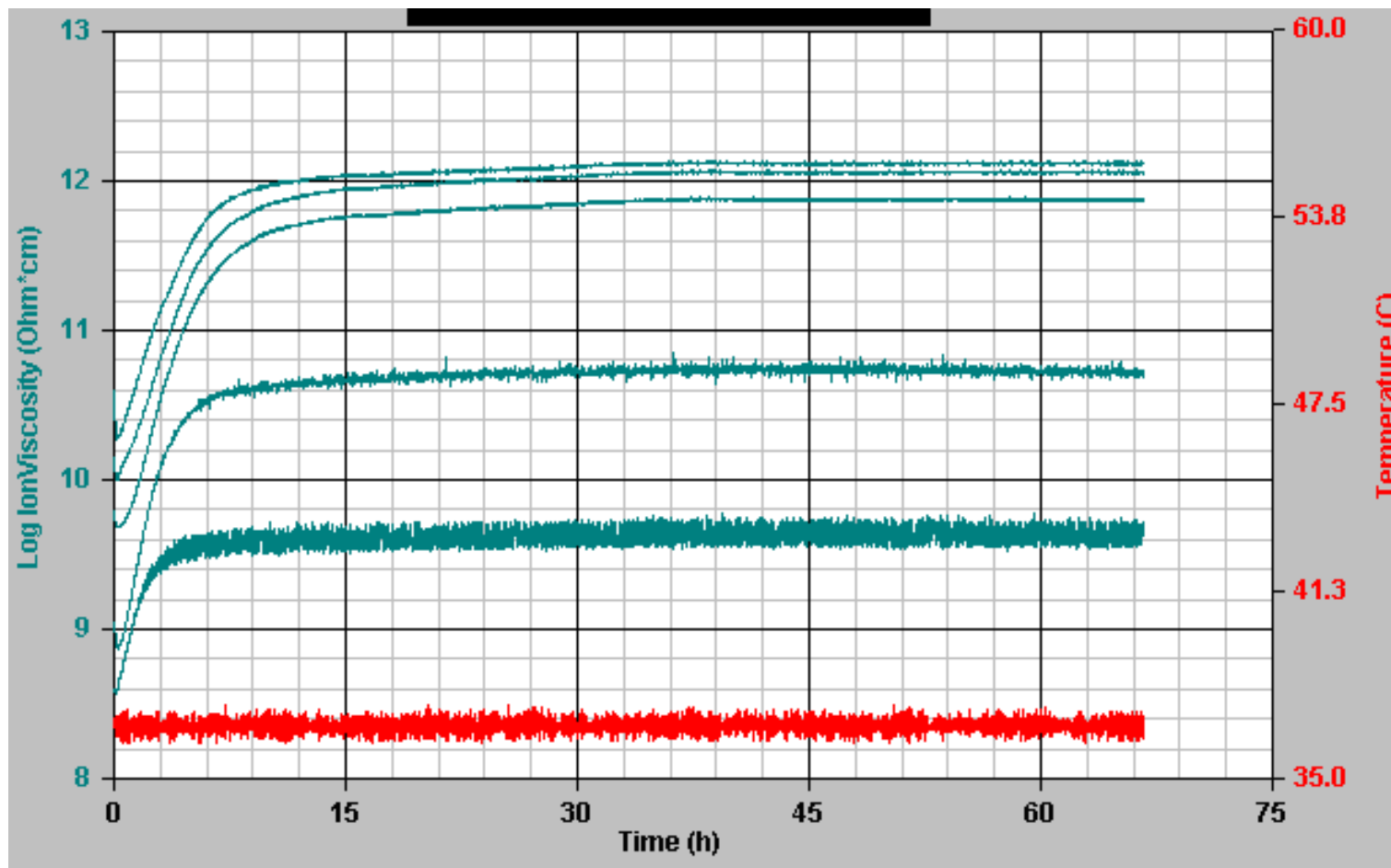


## Weitere Anwendungsmöglichkeiten: 2-Komponenten Rapid-Prototyping Harz (PMMA-Pulver mit Styrol/HEMA-Binder)

Vergleich Aushärtung Pulver Typ A mit HEMA Binder sowie VXP1-alt



## Weitere Anwendungsmöglichkeiten: Alterung bzw. Nachvernetzung Tesa-Film



*Dielektrische Messung der Ionenviskosität einer Klebefolie bei 36 °C  
(Messfrequenzen 0,1 Hz (obere grüne Kurve) bis 10.000 Hz (untere grüne Kurve))*



### Erkenntnisse:

- Der Verlauf von DEA-Lichthärtungskurven ist von vielen Einflussparametern abhängig  
(Probendicke, Belichtungsintensität, Temperatur, Probenzusammensetzung, usw.)
- Diese Parameter, haben auch erheblichen Einfluss auf die Härtingsreaktion an sich
- D.h. die DEA kann nur max. in dem Maße reproduzierbar messen, in dem man gleiche Versuchsbedingungen herstellen kann.
- Die DEA liefert detaillierte Erkenntnisse über Art und Verlauf der Härtingsreaktion duroplastischer Systeme

## Vielen Dank für die Unterstützung!

- Prof. Dr. Bernhard Möglinger, Mandy Großgarten, Michael Meurer, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Arbeitsgruppe Polymere
- Prof. Dr. Matthias Frentzen, Dental Clinic of University of Bonn
- Dr. Andree Barg, Voco GmbH
- Dr. Florian Mögele, Dr. Daniel Günther, voxeljet technology GmbH
- Stephan Knappe, Netzsch Gerätebau GmbH
- BMBF-FHProfUnt grant no. 17081X10