

Zeitaufgelöste Analyse der Brechungsindexentwicklung und Diffraktionseigenschaften bei der Einphotonen-Polymerisation von Photopolymeren

Andreas Heinrich, Anne Harth

Aalen School of Applied Photonics, Zentrum für Optische Technologien, Hochschule Aalen

andreas.heinrich@hs-aalen.de

In dieser Arbeit zeigen wir eine zeitaufgelöste Untersuchung der Brechungsindexentwicklung während der UV-Polymerisation mittels Totalreflexion und Laserbeugung. Dabei kann aus den Beugungsmessungen die Polymerisations-Kinetik abgelesen werden, welche einen S-förmigen Verlauf aufweist. Zusätzlich belegen Fourier-optische Simulationen, dass Streulicht und Radikaldiffusion zu zeitverzögerter Aushärtung in unbelichteten Zonen führen.

1 Einführung

Die Fotopolymerisation ermöglicht die additive Fertigung von mikrooptischen Bauteilen wie diffraktiven optischen Elementen oder GRIN-Optiken. Ein tiefgreifendes Verständnis der dynamischen Prozesse während der Aushärtung ist essenziell, da die lokal applizierte UV-Dosis über die Dichtezunahme des Materials und die Änderung der Molekülstruktur den Brechungsindex direkt beeinflusst [1].

In dieser Arbeit untersuchen wir die Kinetik und die resultierenden optischen Eigenschaften eines Acrylat basierten Fotopolymers (PR48) unter UV-Bestrahlung mittels eines DLP-Projektionssystems.

2 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau kombiniert zwei Messmethoden in einem System (siehe Abb. 1). Auf die Oberfläche eines Prismas ($n=1,78$) wird das flüssige Fotopolymer aufgetragen und von unten durch das Prisma mit einem streifenförmigen UV-Muster (Wintech4500 DLP-Projektor) belichtet.

Ein Messlaser (Laser 1) wird auf die Grenzfläche fokussiert und dort abhängig vom Einfallswinkel zum Teil total reflektiert. Der Anteil des total reflektierten Lichts wird über eine Kamera erfasst, welcher sich dort in einer Hell-Dunkel-Grenze manifestiert. Aus der Position dieser Hell-Dunkel-Grenze des total reflektierten Lichts lässt sich die absolute Brechungsindexänderung des Polymers an der Grenzfläche zeitaufgelöst bestimmen [2].

Simultan durchleuchtet ein zweiter, kohärenter Laser (Laser 2) das Polymer parallel zur Belichtungsrichtung. Wird nun eine streifenförmige UV Aushärtung verwendet (alternierend sind die Pixelreihen des UV-Projektors an bzw. aus) entsteht eine streifenförmige, zeitliche in das Volumen des Polymers wachsende Polymerisation. Da der Polymerisationsgrad im direkten Zusammenhang mit dem Brechungsindex steht, resultiert dies in einem Volumen-Phasengitter an dem der 2. Laser beugt, was über eine weitere Kamera aufgezeichnet wird [2].

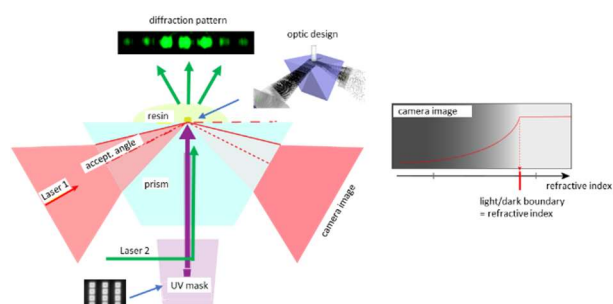


Abb. 1 Schematische Darstellung des kombinierten Messaufbaus für Totalreflexion und Beugung.

3 Ergebnisse der Brechungsindex- und Beugungsanalyse

Die Totalreflexionsmessungen (s. Abb. 2) zeigen mit fortschreitender Polymerisation einen charakteristischen S-förmigen Anstieg des Brechungsindex um ca. $\Delta n = 0,04$. Dieser Verlauf spiegelt die klassischen Phasen der Polymerisationskinetik wider: Eine anfängliche Verzögerung durch Sauerstoffinhibition (gelöster Sauerstoff im Polymer), gefolgt von einem steilen Anstieg durch Autoakzeleration (Monomere sind frei beweglich und verbinden sich zu Polymere) und einem abschließenden Plateau durch Vitrifizierung (Beweglichkeit der Monomere ist aufgrund vorhandener Polymerketten stark eingeschränkt). Kinetische Auswertungen der Brechungsmessungen belegen zudem, dass die Inhibitionszeit mit steigender Bestrahlungsstärke exponentiell abnimmt, während die Propagationsrate linear ansteigt.

Bei der Intensitätsanalyse (s. Abb. 3) der Volumengitter-Beugungsmuster zeigt sich, dass sich höhere Beugungsordnungen phasenverschoben ausbilden und komplexe Intensitätsverläufe aufweisen. Auffällig ist eine Substruktur von drei Maxima und zwei Minima innerhalb der einzelnen Beugungsordnungen. Diese resultiert aus den fertigungsbedingten „toten Zonen“ der einzelnen DLP-Pixel, also nicht-reflektierenden Bereichen an den Rändern und im Zentrum der Mikrospiegel [3].

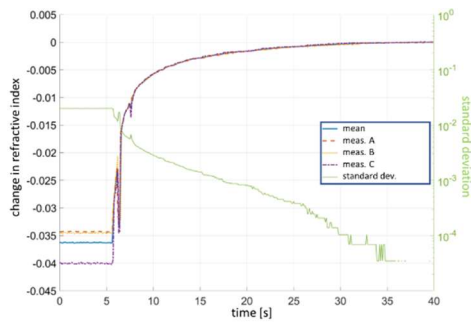


Abb. 2 S-Kurve des Brechungsindex: Zeitliche Entwicklung der Brechungsindexänderung.

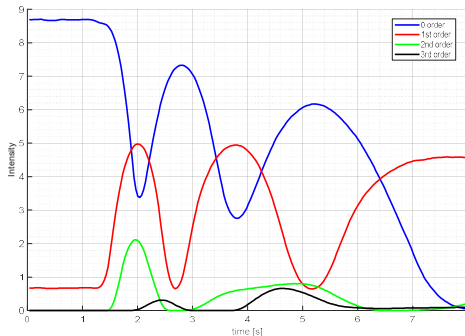


Abb. 3 Intensitätsverlauf der Beugungsintensitäten (0. bis 3. Ordnung) während der UV-Bestrahlung

4 Modellierung und Simulation

Zur Beschreibung der optischen Funktionalität in Abhängigkeit der Prozessparameter wurde ein Simulationsmodell basierend auf der Fourier-Optik in der Fraunhofer-Näherung entwickelt [3]. Der 3D-Formfaktor einzelner ausgehärteter Pixel wurde per Weißlichtinterferometrie ermittelt und als räumlich wandernde Aushärtungsfront modelliert. Die simulierte Intensität in der Beobachtungsebene hängt dabei direkt von der orts- und zeitabhängigen Phase ϕ ab:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(x, y, z, t) z(x, y, z)$$

Ein direkter Abgleich zwischen den gemessenen und simulierten Intensitäten zeigt, dass das idealisierte Modell die experimentellen Beugungsmuster der nullten und ersten Ordnung in der ersten Hälfte der Aushärtungszeit (bis ca. 6 Sekunden) exakt reproduziert (Abb. 4). In der späteren Aushärtungsphase treten jedoch signifikante Abweichungen auf: Während die nullte und erste Ordnung ab 6 Sekunden vom erwarteten Verlauf abweichen, zeigt die zweite Beugungsordnung bereits ab 3 Sekunden ein unerwartetes, asymmetrisches Verhalten. Im Experiment verschwinden die Beugungsordnungen deutlich langsamer, als es die idealisierte Simulation vorhersagt.

Dies bestätigt die Hypothese, dass Lichtstreuung im Material sowie diffundierende, reaktive Radikale zu einer zeitverzögerten – aber letztlich vollständigen – Polymerisation auch in den nominell unbelichteten Bereichen (Dunkelzonen) führen. Um diesen Effekt

abzubilden, wurde das Modell in einem zweiten Schritt so erweitert, dass ein verzögerter Brechungsindexanstieg auch im unbelichteten Bereich angenommen wurde. Dieses angepasste Modell kann die Asymmetrien der zweiten Ordnung zwischen 3 und 5 Sekunden sehr gut reproduzieren, erzeugt jedoch in späteren Phasen neue Artefakte, die experimentell nicht auftreten. Daraus kann geschlossen werden, dass sich der relative Brechungsindexkontrast zwischen belichteten und unbelichteten Zonen im Laufe der Zeit hochdynamisch verringert. Für eine fehlerfreie Abbildung des gesamten Zeitregimes muss folglich eine deutlich komplexere, zeit- und ortsvariante Brechungsindexverteilung über das gesamte Volumen angenommen werden.

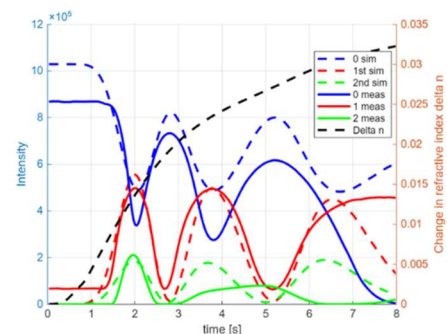


Abb. 4 Vergleich der gemessenen Intensitäten mit den simulierten Intensitäten für die 0., 1. und 2. Beugungsordnung sowie das Verhalten der angenommenen Brechungsindexkurve.

5 Fazit und Ausblick

Die simultane Erfassung von Brechungsindexdynamik und Beugungseffekten ermöglicht eine umfassende Charakterisierung von 3D-Druck-Harzen. Es wurde nachgewiesen, dass die Aushärtung nicht scharf auf die belichteten Bereiche begrenzt ist. Zukünftige Simulationsmodelle müssen exotherme Erwärmung und materialspezifische Volumenschrumpfung integrieren. Darauf aufbauend lassen sich Belichtungsstrategien wie Grauwertmodulationen entwickeln, die eine ungewollte Aushärtung in Dunkelzonen kompensieren und die Herstellung hochpräziser Mikrooptiken erlauben.

6 Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung (Projekt In-ProGRIN - HE 3533/13-1)

Literatur

- [1] F. Jacobs, "Fundamentals of Stereolithography", Engineering Physics (1992).
- [2] M. Rank, et al. "Bildbasierte Bestimmung der räumlichen und zeitlichen Verteilung des Brechungsindex"; <https://doi.org/10.1515/teme-2023-0012> (2023)
- [3] A. Heinrich, et al. „Dynamic refractive index evolution“; <https://doi.org/10.48550/arXiv.2603.12889> (2026)