

# Evaluation des Brechungsindex während der Polymerisation von UV-härtbaren Acrylaten

Andreas Heinrich, Anne Harth

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

[mailto: Andreas.Heinrich@hs-aalen.de](mailto:Andreas.Heinrich@hs-aalen.de)

Die additive Fertigung von optischen Elementen erfolgt meistens mit Hilfe der Fotopolymerisation. Bei dieser wird ein Fotopolymer durch UV-Licht radikalisiert und es folgt eine Polymerkettenbildung, so dass das Material aushärtet. Dies hat eine Änderung der Elektronenstruktur und der Dichte zur Folge, wobei beides den Brechungsindex der Probe beeinflusst. In diesem Beitrag wird die zeitliche Änderung des Brechungsindex während der Aushärtung untersucht. Dabei wird mit Hilfe eines UV-Projektors ein Liniengitter in das Polymer geschrieben. Dies hat eine lokale Änderung des Brechungsindex zur Folge, welches über Beugung eines Lasers evaluiert werden kann.

## 1 Einführung

Die additive Fertigung von Polymeren ermöglicht die Realisierung von komplexen optischen Komponenten. Der dabei zugrunde liegende Prozess ist die Aushärtung eines Polymers mit UV-Licht. Dabei radikalisiert das UV-Licht zunächst den sogenannten Fotoinitiator, der wiederum die Monomere radikalisiert, so dass sich letztlich eine feste Polymerkette ausbildet.

Der Brechungsindex eines Materials steht im direkten Zusammenhang mit der Permittivität. Somit beeinflussen Größen wie die Elektronenstruktur oder die Dipoldichte direkt den Brechungsindex. Entsprechend ändert sich der Brechungsindex von Polymeren während der Aushärtung, da einerseits Doppelbindungen aufgebrochen und Einfachbindungen ausgebildet werden und andererseits eine Kompaktierung des Materials auftritt. Es ergibt sich also eine zeitliche Variation des Brechungsindex während der Aushärtung des Materials und ein Einfluss des finalen Aushärtegrades auf die sich ergebende Brechungsindexverteilung.

Dieser Beitrag diskutiert die zeitabhängige Entwicklung des Brechungsindex während der Aushärtung eines Polymers, wobei die Aushärtung durch die Projektion eines UV-Liniengitters erfolgt. Dadurch kann während des Aushärtevorgangs über die Transmission und Beugung eines Laserstrahls durch die Probe über das Beugungsbild die zeitliche Variation des Brechungsindex über das gesamte Volumen bestimmt werden.

## 2 Experimenteller Aufbau

Der Experimentelle Aufbau ist in Abbildung 1 dargestellt. Auf ein Prisma (1) wird das auszuhärtende Polymer aufgebracht. Ein grüner Laser (2) wird über

einen Strahlteiler (3) und einen Spiegel (4), welcher sich unterhalb des Prismas befindet, direkt durch das Prisma bzw. das auszuhärtende Polymer geleitet. Zusätzlich wird mit Hilfe eines DLP Projektors (Wintech 4500, 5) über den Spiegel (4) ein UV-Liniengitter durch das Prisma auf das Polymer zur Aushärtung abgebildet. Aufgrund der Aushärtung des Liniengitters im Polymer kommt es zur Beugung des eingekoppelten grünen Lasers, welches mit Hilfe einer Kamera (6) aufgezeichnet wird. Eine Aufnahme des projizierten Gitters (2 Pixelreihen an / 2 Pixelreihen aus; Größe eines Pixels:  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ ) mit überlagertem Laserspot ist Abbildung 1 rechts oben dargestellt.

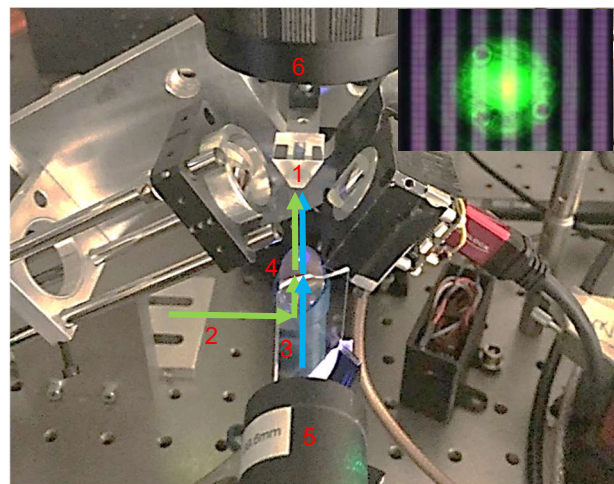
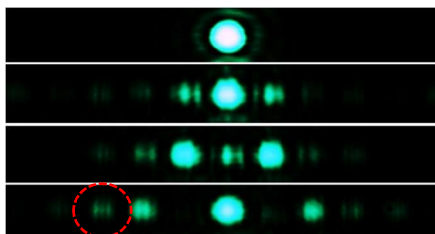


Abb. 1 Versuchsaufbau

## 3 Messergebnis

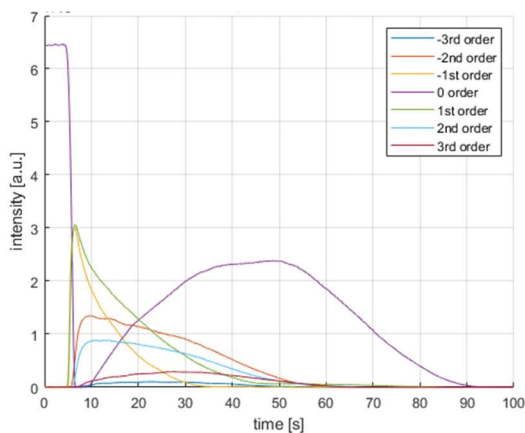
In Abbildung 2 ist von oben nach unten die Veränderung des Beugungsbildes während der Polymerisation des Liniengitters gezeigt. Mit Beginn der Aushärtung ist lediglich die 0. Ordnung erkennbar. Bei

fortschreitender Zeit bzw. Polymerisation erscheint die +/- 1. Ordnung, wobei die Intensität der 0.ten Ordnung abnimmt. Die Intensität der 0.ten Ordnung nimmt anschließend wieder zu, wobei die +/-1. Ordnung abnimmt, bzw. die +/-2. Ordnung in Erscheinung tritt usw. Des Weiteren stellt man fest, dass die jeweiligen Ordnungen eine Unterstruktur von 3 Linien aufzeigen (s. z.B. roter strichlierter Kreis um -3. Ordnung)



**Abb. 2** Veränderung der Beugungsstruktur während der Aushärtung bzw. Ausbildung des Liniengitters im Polymer

Die zeitliche Veränderung der Intensitäten der jeweiligen Beugungsordnungen ist in Abbildung 3 zu sehen. Deutlich zu erkennen ist die rapide Abnahme der 0. Ordnung, während parallel die +/- 1. Ordnung zunimmt. Mit Zunahme der +/- 2. Ordnung nimmt die +/- 1. Ordnung ab, bzw. mit späterer Zunahme der 0. Ordnung folgt eine weitere Abnahme der +/-1. bzw. +/- 2. Ordnung.



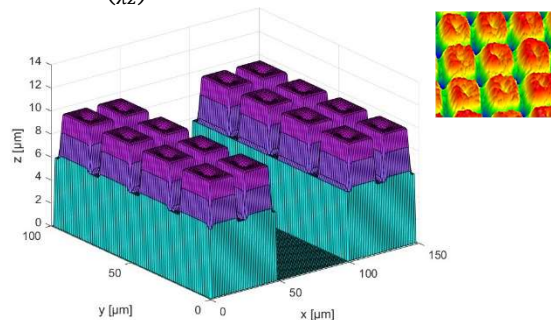
**Abb. 3** Veränderung der jeweiligen Beugungsordnung mit zunehmenden Polymerisationsgrad

#### 4 Simulation

Um die beobachteten Beugungsstrukturen interpretieren zu können, wurde ein Simulationsmodell aufgebaut. Dazu wurden mit Hilfe eines Weißlichtinterferometers ausgehärtete Pixelstrukturen vermessen (s. Abbildung 4 rechts oben). Auffällig ist dabei, dass aufgrund des Designs der DLP Spiegel in der Mitte eines jeden Pixels eine reduzierte Aushärtehöhe, sowie in den Totbereichen zwischen den Pixel eine reduzierte Aushärtehöhe zu verzeichnen ist. Die gemessenen Höhendaten wurden in einen Phasenunterschied entsprechend:  $\phi(x,y) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n z(x,y)$  umgerechnet, wobei  $\Delta n$  den

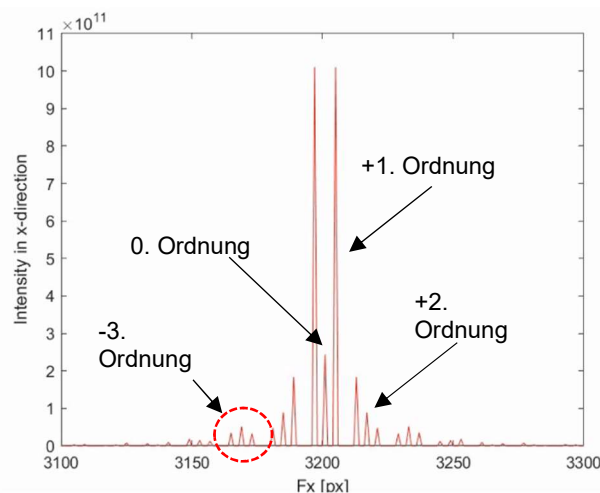
Brechungsindexunterschied zwischen ausgehärteter Phase und flüssiger Phase darstellt. Um den zeitlichen Effekt der Aushärtung über die Simulation nachzubilden wurde  $z(x,y)$  sukzessive aufgebaut (s. Abbildung 4). Mit Hilfe des Fraunhofer Formalismus kann dann die Intensität bestimmt werden zu:

$$I_2(x,y) = \left(\frac{1}{\lambda z}\right)^2 (\mathcal{F}\{U_1(x,y)\})^2, \text{ mit } U_1(x,y) \sim e^{i\phi(x,y)}$$



**Abb. 4** Im Simulationsmodell nachgebildete Pixelstruktur, sowie WLI Messung real ausgehärtete Pixel (rechts oben)

Die simulierte Beugung zu einem bestimmten Zeitpunkt ist in Abbildung 5 dargestellt. Das Ergebnis entspricht dem Beugungsbild aus Abb. 2 (3. Zeile). Wie zu erkennen ist, zeigt sich eine deutliche Abnahme der 0. Ordnung, wohingegen die 1. Ordnung deutliche Intensitätswerte aufweist. Auch sind höhere Ordnungen, sowie die im Experiment beobachtete Unterstruktur (z.B. Kreis um -3. Ordnung) zu erkennen. Dabei zeigt die Simulation, dass letztere eine Folge des Totbereichs zwischen den einzelnen Pixeln ist.



**Abb. 5** Simuliertes Beugungsbild

#### 5 Fazit

Mit Hilfe von Beugungsmessungen ist es möglich, die zeitliche Entwicklung des Brechungsindex während der Polymerisation zu erfassen. Dabei hat die Pixelstruktur einen wesentlichen Einfluss auf das entstehende Beugungsbild. Diese Methode ermöglicht somit einen indirekten Zugang, die Kinetik der Polymerisation zu untersuchen.