

Messzelle zur Charakterisierung von schnell reagierenden Polyurethanen und Epoxidharzen

Scharfer Blick auf reaktive Harze

Die Verarbeitung hochreaktiver Harzsysteme erfordert ein detailliertes Verständnis des Materialverhaltens während der Bauteilherstellung. Die bisherige Charakterisierung der Systeme mittels DSC stößt vor allem bei Polyurethanen an seine Grenzen. Eine speziell dafür entwickelte Messzelle liefert hingegen bessere Ergebnisse.

Reaktive Harzsysteme wie Polyurethane (PUR) oder Epoxide (EP) werden als Matrixmaterial in Faserverbundkunststoffen (FVK) verwendet oder zu Formteilen in der Transport- und Automobilindustrie, dem Bausektor, der Luft- und Raumfahrt, der Medizintechnik oder im Bereich der regenerativen Energiegewinnung verarbeitet [1–3]. Im Fokus der Entwicklungen stehen hochreaktive Systeme mit Reaktionszeiten von wenigen Minuten oder sogar Sekunden [4,5]. Diese Systeme ermöglichen zwar kurze Zykluszeiten, stellen jedoch eine große Herausforderung für eine robuste Prozessauslegung dar.

Wesentlich für die Ermittlung stabiler Prozessparameter ist die detaillierte Kenntnis des thermischen und rheologischen Materialverhaltens im Formwerkzeug. In der Literatur können dazu eine Vielzahl an Modellen zur Beschreibung des Reaktionsfortschritts gefunden werden [6,7]. Die verbreitetste Methode zur Charakterisierung reaktiver Materialien und zur Bestimmung von Eingangsdaten für numerische Modelle ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) [6]. Das Verhalten hochreaktiver Harzsysteme mit Reaktionszeiten von wenigen Minuten kann damit bislang jedoch nur eingeschränkt erfasst werden, da bereits die Probenvorbereitung mehr als zwei Minuten in Anspruch nehmen kann und Messgeschwindigkeiten limitiert sind. Auch ist der Einfluss der Prozessparameter mit den Analysemethoden bisher oft nicht abbildbar. Somit fehlen für diese Materialien grundlegende Daten zur Modellentwicklung, die zur Prozessauslegung und -simulation genutzt werden können.

Am Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) der RWTH Aachen wurden deshalb in einem öffentlich geförderten Forschungsprojekt Möglichkeiten zur Analyse des thermischen Reaktionsverhaltens untersucht und eine Messzelle zur Charakterisierung hochreaktiver Harzsysteme

unter prozessnahen Bedingungen entwickelt. Auf der Grundlage der gewonnenen Daten wurden dann Modelle zur Beschreibung des Reaktionsverlaufs bestimmt.

Charakterisierung hochreaktiver Polymere

Zur Analyse des Einflusses der Reaktionszeit auf die Charakterisierung des Reaktionsverhaltens von PUR und EP-Harzen unter Berücksichtigung der Probenvorbereitung wurden drei Materialien unterschiedlicher Reaktivität in einer DSC Q2000

für mindestens 10 bis 15 s manuell vermischt. Dann wurde ein Tropfen des Materials in einen Aluminium-DSC-Tiegel eingebracht und in der DSC positioniert. Die Vorbereitungszeit wurde für jeden Versuch gemessen und liegt zwischen 120 und 130 s. Das Gewicht der Proben lag zwischen 20 und 23 mg.

Bild 1 zeigt den gemessenen Wärmestrom über der Temperatur im Thermogramm der nicht-isothermen DSC-Messungen der drei untersuchten Materialsysteme für eine beispielhafte systemabhängige Heizrate. Die Kurven des EP und des ersten

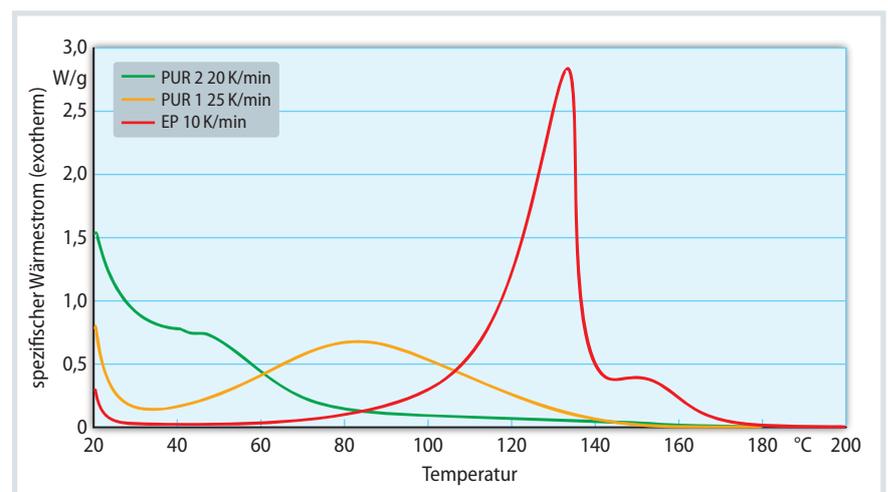


Bild 1. Thermogramme der Reaktionen eines Epoxids und zweier PUR mit systemabhängigen Heizraten unter nicht-isothermen Bedingungen: Das EP konnte vollständig charakterisiert werden. Bei den PUR ist das nicht der Fall. Quelle: IKV; Grafik: © Hanser

des Herstellers TA Instruments untersucht. Neben einem EP, dessen Verarbeitungs- bzw. Gelzeit eine vollständige Charakterisierung ermöglicht, wurden zwei PUR-Typen gewählt, deren Aushärtereaktion mittels konventioneller DSC nicht komplett erfassbar ist. Die generierten Messdaten dienen als Referenzwerte zur Validierung der am IKV entwickelten Messzelle.

Zur Probenvorbereitung wurden die Ausgangskomponenten abgewogen und

PUR zeigen den typischen exothermen Peak, wobei dieser nur beim EP vollständig ausgebildet ist und zuvor ein stationären Bereich mit konstantem Wärmestrom vorliegt. Im Falle des EP kann von einer vollständigen Charakterisierung gesprochen werden, anhand derer sich Modelle zur Prozessauslegung ableiten lassen.

Beim ersten PUR beginnt die Reaktion bereits vor der Einstellung eines stationären Messbereichs mit konstantem Wärme-

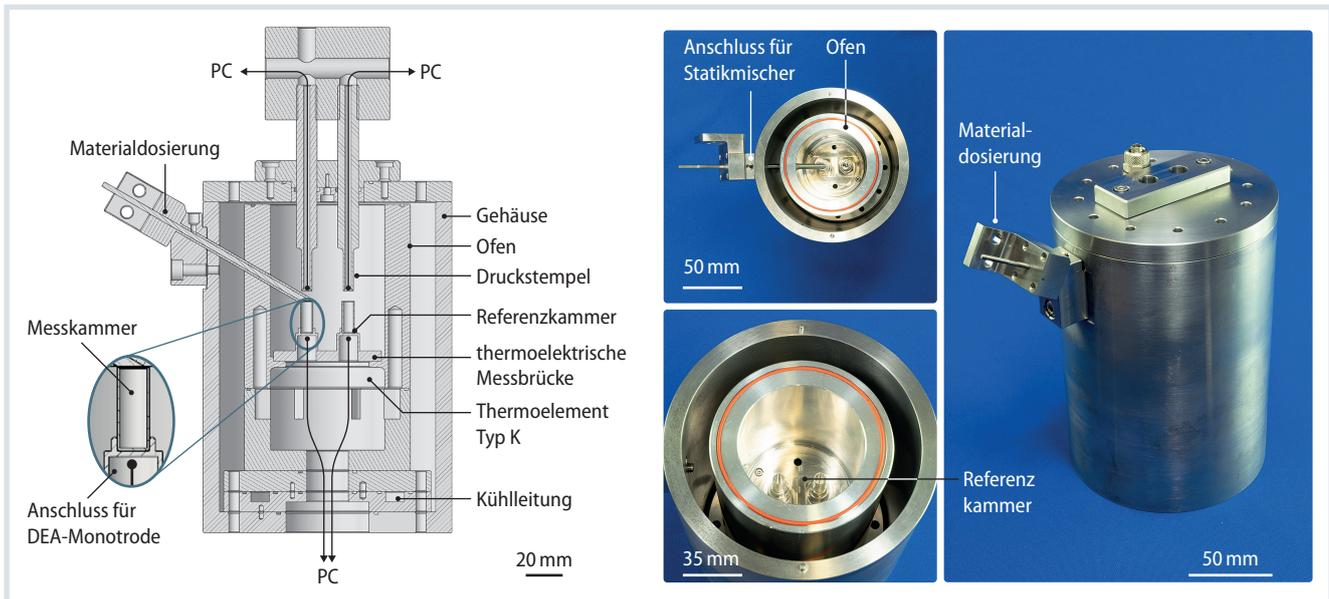


Bild 2. Messzelle zur thermischen Charakterisierung hochreaktiver Harzsysteme: Anders als bei der DSC üblich, erfolgt bei ihr eine direkte Dosierung des reaktiven Materials in die Messkammer. Quelle: IKV; Grafik: © Hanser

strom. Der resultierende Temperaturverzug aufgrund der schnellen Reaktion des PUR-Systems verhindert die vollständige Analyse der Probe. Eine Extrapolation des Thermogramms zeigt, dass die Reaktion bereits deutlich unterhalb von 20 °C beginnt. Eine genaue Starttemperatur lässt sich nicht bestimmen. Auch eine vollständige Charakterisierung der Reaktionsenthalpie ist nicht möglich, weshalb Materialdaten nicht bestimmt werden können. Mit dem zweiten PUR-System wurde ein noch deutlich reaktiveres Material untersucht. Der Verlauf der Kurve weicht erheblich von dem typischen Reaktionsverlauf ab. Deshalb können für die Reaktionsenthalpie und charakteristische Werte, wie die Reaktionsstarttemperatur, keine Aussagen abgeleitet werden, da sich die Einstellung des stationären Messbereichs mit dem exothermen Wärmestrom der Reaktion überlagert.

Messzelle zur Analyse hochreaktiver Harzsysteme

Die Untersuchungen zeigen, dass eine vollständige und reproduzierbare Charak-

terisierung des Reaktionsverhaltens vernetzender Polymere mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit mittels DSC durch die zeitaufwendige Versuchsvorbereitung der Proben und die limitierte Messgeschwindigkeit der Analysemethode erschwert wird. Dabei können grundsätzlich zwei Arten hochreaktiver Systeme unterschieden werden. Zum einen solche Systeme, die bei Raumtemperatur unter 120 s aushärten, und zum anderen Systeme, deren Reaktion bereits deutlich unterhalb der Raumtemperatur einsetzt.

Um das Reaktionsverhalten hochreaktiver Materialsysteme besser zu verstehen, wird am IKV der Einfluss von Druck, Temperatur und Materialkonditionierung auf die Vernetzung analysiert. Diese Faktoren stehen im Zentrum der Untersuchungen, da sie erfahrungsgemäß von besonderer Bedeutung für die Verarbeitung der untersuchten Werkstoffe sind.

Zu diesem Zweck wurde eine neuartige, automatisierbare Messzelle entwickelt, die auf dem Prinzip der DSC basiert (Bild 2). Die Zelle besteht aus einem Aluminiumofen, in dem eine Mess- und eine

Referenzkammer symmetrisch auf einer Brücke angeordnet sind, weshalb Wärmeströme vom Ofen gleichmäßig in beide Kammern fließen. Der Aufbau erlaubt sowohl für isotherme Bedingungen als auch für Heizraten zwischen 2 und 50 K/min eine quantitative Messung exothermer Effekte in der Probe. Die Brücke besteht aus einer Nickel-Kupfer-Legierung deren thermoelektrische Eigenschaften im betrachteten Temperaturbereich konstant sind. An den Übergängen zwischen der Brücke und den beiden Zellen sind Thermolemente zur Aufzeichnung der ein- und ausgehenden Wärmeströme positioniert. Durch das unterschiedliche Verhalten von Probe und Referenz können die thermischen Eigenschaften der Probe bestimmt werden.

Direkte Dosierung des reaktiven Materials in die Messkammer

Anders als bei der herkömmlichen DSC erfolgt eine direkte Dosierung des reaktiven Materials in die vorgeheizte Messkammer ($T = 10 - 200 \text{ °C}$). Die Reaktionsenthalpie kann deshalb bereits 10 s nach der Vermischung erfasst werden. Die Dosierung erfolgt über ein am IKV entwickeltes Kolbendosieraggregat mit Statikmischer, das die Dosierung von Probenmengen unter 1 g ermöglicht. Zur Steigerung der Mischgüte und Reproduzierbarkeit wurde zusätzlich ein Dosieradapter entwickelt, der den Materialstrom »

Heizrate [K/min]	Minima [K]	Normierter Flächeninhalt [K·s]	Korrekturfaktor [J/(K·s)]
2	-2,17	-112,21515	$7,59 \cdot 10^{-2}$
5	-2,83	-109,65812	$7,77 \cdot 10^{-2}$
8	-3,23	-110,33923	$7,72 \cdot 10^{-2}$
10	-3,32	-111,00993	$7,67 \cdot 10^{-2}$

Tabelle. Auswertung der Indium-Kalibrierung der entwickelten Messzelle Quelle: IKV

einer industriellen Hochdruckdosieranlage auf unter 1 g/s reduziert und sich direkt an die Messzelle anschließen lässt.

Durch einen Kühlkanal im Boden der Messzelle wird eine konstante Wärmesenke erzeugt, die thermische Schwankungen minimieren und die Messgenauigkeit steigern soll. Zudem können auf diese Weise definierte Kühlraten vorgegeben sowie Messtemperaturen unterhalb von 10 °C realisiert werden. Über mechanische Stempel lässt sich ein Messdruck von ≤ 100 bar aufbringen, um das Reaktionsverhalten unter prozessnahen Bedingungen zu charakterisieren. Die über die Stem-

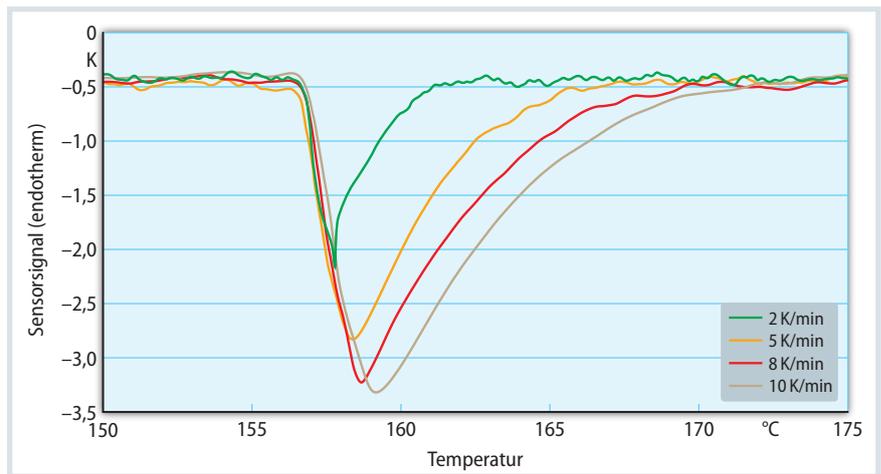


Bild 3. Thermogramme des Schmelzvorgangs von Indium für vier Heizraten und eine Probenmasse von 300 mg: Die Messungen entsprechen stark den in der Literatur angegebenen Schmelztemperaturen. Quelle: IKV; Grafik: © Hanser

Info

Autoren

Philipp Surray, M.Sc., ist wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Polyurethantechnologie und Leiter der Arbeitsgruppe duroplastische faserverstärkte Kunststoffe und Polyurethane am Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) der RWTH Aachen; philipp.surray@ikv.rwth-aachen.de

Dr. Daniel Schneider leitet die Abteilung Faserverstärkte Kunststoffe und Polyurethane am IKV.

Dr. Kai Fischer ist wissenschaftlicher Direktor für den Bereich Leichtbau am IKV.

Prof. Christian Hopmann leitet das IKV und ist Inhaber des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung der Fakultät für Maschinenwesen an der RWTH Aachen.

Dank

Das IGF-Forschungsvorhaben 21030 N der Forschungsvereinigung Kunststoffverarbeitung wird über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert. Die Autoren bedanken sich für die Unterstützung.

Service

Literatur & Digitalversion

Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/onlinearchiv

English Version

Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

pel abfließenden Wärmeströme werden durch zusätzliche Thermoelemente quantifiziert. Darüber hinaus lässt sich in den Boden der Messzelle eine dielektrische Monotrode einbauen, die den Aushärtezustand des reaktiven Materials durch Messung der Ionenviskosität bestimmt. Dieser Aufbau erlaubt die simultane Korrelation der thermischen und dielektrischen Messgrößen zur Beschreibung des Reaktionsverlaufs hochreaktiver Kunststoffe in realen Fertigungsprozessen.

Darüber hinaus soll mit der entwickelten Messzelle erstmals auch die thermische Charakterisierung schäumender Materialien mittels DSC-basierter Verfahren untersucht werden. Aus diesem Grund können sowohl Tiegel mit einer Höhe von 5 mm als auch Varianten mit 10 mm Höhe in die Messzelle eingesetzt werden. Bei den Messungen muss jedoch berücksichtigt werden, dass es während der Expansion zu einer Vergrößerung der Wärmeübergangsfläche und folglich zu einer Verfälschung des Sensorsignals kommt. Die Betrachtung dieses Einflusses ist Teil zukünftiger Untersuchungen.

Messergebnisse stimmen mit bekannten Werten überein

Die Inbetriebnahme der Messzelle beinhaltet sowohl eine Temperatur- als auch eine Wärmestromkalibrierung. Bei der Temperaturkalibrierung wird die mit der Messzelle gemessene Temperatur mit einer aus der Fachliteratur bekannten Temperatur eines chemischen oder physikalischen Übergangs abgeglichen. Durch

die Wärmestromkalibrierung wird ein Proportionalitätsfaktor zwischen dem tatsächlich auftretenden Wärmestrom und der im Sensor entstehenden Spannung ermittelt. Es stehen eine Vielzahl verschiedener Referenzmaterialien mit einem definierten und in der Literatur beschriebenen Phasenübergang zur Verfügung. Für die entwickelte Messzelle kommen jedoch ausschließlich Materialien in Frage, die im Temperaturbereich zwischen 10 und 200 °C einen Schmelzvorgang aufweisen. Unter diesen Randbedingungen hat man sich im Zuge der Untersuchungen für Indium mit einer Reinheit von 99,99 % der Firma Strategic Elements entschieden. Das Medium weist eine Schmelztemperatur von 156,6 °C und eine Schmelzenthalpie von 28,5 J/g auf [8].

Die Kalibrierung erfolgte bei vier Heizraten von 2, 5, 8 und 10 K/min. Die Probenmasse betrug bei allen Messungen 300 mg. Dabei zeigt sich, dass mit steigender Heizrate die Minima der Kurven sinken und sich zu höheren Temperaturen verschieben (Bild 3). Diese Abhängigkeit von der gewählten Heizrate ist bei der Temperaturkalibrierung zu berücksichtigen. Alle Messungen weisen eine gute Übereinstimmung mit der in der Literatur beschriebenen Schmelztemperatur auf. Anhand der ermittelten Flächen wird der Kalibrierfaktor zur Berechnung des Wärmestroms nach der untenstehenden Gleichung ermittelt. Die Flächen wachsen mit der Heizrate an und müssen zur Kalibrierung der Messzelle auf die jeweilige Heizrate normiert werden.

Your reference for international communication!

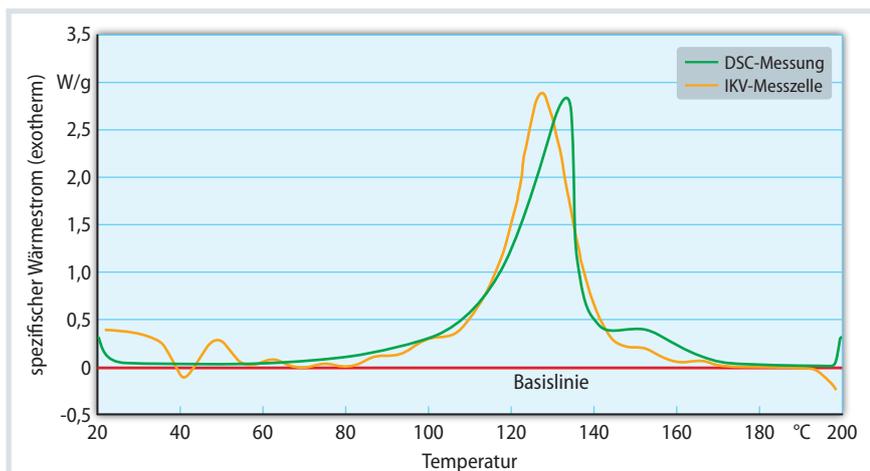
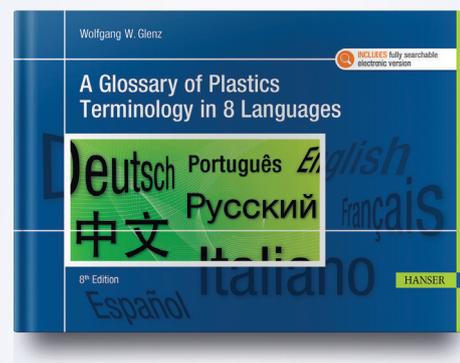


Bild 4. Vergleich der exothermen Reaktion des Epoxidharzes Epicote 04976 in einer DSC-Messung und in der IKV-Messzelle: Die Werte stimmen stark überein. Die Wahl der Basislinie hat einen großen Einfluss auf das Ergebnis der Messung. Quelle: IKV; Grafik: © Hanser

$$k(T, p) = \left| \frac{m \cdot \Delta_s^1 H_m(T, p)}{A(T, p) \cdot M} \right|$$

m = Einwaage der Kalibriersubstanz

$\Delta_s^1 H_m$ = molare Schmelzenthalpie der Kalibriersubstanz

A = gemessener, auf die Heizrate normierter Flächeninhalt

M = Molmasse der Kalibriersubstanz

Es ergeben sich die in der **Tabelle** auf Seite 51 aufgeführten Korrekturfaktoren für die betrachteten Heizraten.

Zur Validierung der kalibrierten Messzelle wurde EP wie zuvor in der DSC bei einer Heizrate von 10 K/min vermessen. Die Versuchsvorbereitung erfolgte analog zu der Messung mit der herkömmlichen DSC. Die Probeneinwaage betrug 70 mg.

Das mit der IKV-Messzelle ermittelte Thermogramm zeigt den typischen exothermen Reaktionsverlauf eines EP-Harzes und ist mit der DSC-Messung vergleichbar (**Bild 4**). Auffällig ist, dass der Peak des Thermogramms der Messzelle im Vergleich zur DSC-Messung nach links gekippt ist und eine Grundschrägung im Kurvenverlauf aufweist. Die Messzelle misst einen maximalen Wärmestrom von 2,92 W/g bei 128,28 °C. Aus der Peakfläche ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von 365,8 J/g. Die relative Abweichung der Enthalpie zur DSC-Messung beträgt im Mittel 4,5 %.

Wahl der Basislinie noch entscheidend

Die Wahl der Basislinie, die parameterspezifische Wärmestromkurve einer Messung ohne Probe (**Bild 4**), hat beim aktuellen

Entwicklungsstand noch einen signifikanten Einfluss auf die ermittelte Fläche und wird durch die Grundschrägung erschwert. Die Grundschrägung ist die Folge einer instabilen Ofenreglung, die im Rahmen aktueller Arbeiten durch optimierte Regelparameter vollständig vermieden werden soll. Es wird vermutet, dass diese Grundschrägung im Zusammenspiel mit der erhöhten Probenmasse ursächlich für die verschobene Peak-Fläche ist. Weitere Messungen der Exothermie des Epoxidharzes mit optimierten Regelparametern und bei variierenden Heizraten sowie Probenmassen dienen einem besseren Verständnis der Beobachtungen.

Fazit und Ausblick

Es wurde anhand dreier repräsentativer Reaktionssysteme gezeigt, inwiefern die Reaktionsgeschwindigkeit ausschlaggebend für die vollständige Charakterisierung des Reaktionsverlaufs ist. Anhand der festgestellten Schwierigkeiten wurde eine Messzelle entwickelt, die durch eine direkte und automatisierte Dosierung der Probe in die Messkammer die Zeitverzögerung zwischen Reaktions- und Messstart reduziert. Druckstempel sowie eine Temperierung ermöglichen die Einstellung prozessnaher Messbedingungen. Die Charakterisierung eines langsam reagierenden Epoxidharzes zeigt die Eignung der Zelle zu quantifizierten Messungen der Reaktionsenthalpie. Darauf aufbauend erfolgen zukünftig in weiteren Arbeiten Untersuchungen zu schnell reagierenden Polymersystemen wie PUR. ■

A Glossary of Plastics Terminology in 8 Languages

8th edition | 550 pages | € 99.99
ISBN 978-1-56990-859-4

This compact glossary in eight languages (English, German, Spanish, Italian, French, Portuguese, Russian, and Chinese) contains more than 2300 terms related to the chemistry, properties, testing, and processing of plastic materials. It was created to help bridge the language barriers within the international plastics manufacturing community.

The concept is easy: a word-for-word translation without further explanation or interpretation. The glossary is particularly valuable for a quick reference of technical terms from a foreign language to the respective mother tongue and vice versa. Alphabetical indexes are included to make looking up terms fast and simple from any starting language. Even for translation of short technical texts or brochures, the glossary will be a helpful tool.

The 8th edition includes approximately 300 new terms, and the addition of Portuguese as an additional language.

