

Materialcharakterisierung von hochreaktiven PUR-Systemen

Schnell reagiert und dennoch gemessen

Bei der Verarbeitung reaktiver Kunststoffe ist die Kenntnis über den Reaktionsvorgang entscheidend zur Material- und Prozessentwicklung. Für hochreaktive Systeme wie Polyurethan-Lacke war die Analyse der Reaktion bisher jedoch nicht möglich. Mit einer DSC-basierten Messzelle mit direkter Probendosierung lassen sich nun auch solche Systeme charakterisieren.

Polyurethan-Lacksysteme (PUR) zeichnen sich durch optisch und haptisch besonders hochwertige Oberflächen aus. Neben hohem Glanz und hoher Brillanz verfügen Zweikomponenten-Lacke zudem über eine hohe Härte (> 90 ShoreD) und gute Beständigkeit gegenüber aggressiven Chemikalien, Bewitterung und mechanischen Belastungen [1]. Das wichtigste Marktsegment solcher Systeme stellt mit 28 % Weltmarktanteil der Fahrzeugbereich dar [2]. Dort werden Lacke vermehrt nicht mehr nur für Zierteile verwendet, sondern mit Blick auf das autonome Fahren auch in Funktionsteilen, die beispielsweise verdeckte Sensoren enthalten, eingesetzt.

Die Verarbeitung der Lacksysteme erfolgt dabei unter anderem durch die Überflutung spritzgegossener Bauteile. Um kurze Zykluszeiten zu erreichen, wird dafür das Spritzgießen mit einem Reaktions-Injektions-Prozess (RIM) gekoppelt [1, 3]. Dabei besteht die

Herausforderung in den im Vergleich zur Reaktion des PUR kurzen Zykluszeiten des Spritzgießprozesses. Daher werden immer häufiger schnell reagierende PUR-Systeme mit Verarbeitungszeiten von wenigen Sekunden eingesetzt [3].

Materialdaten sind entscheidend

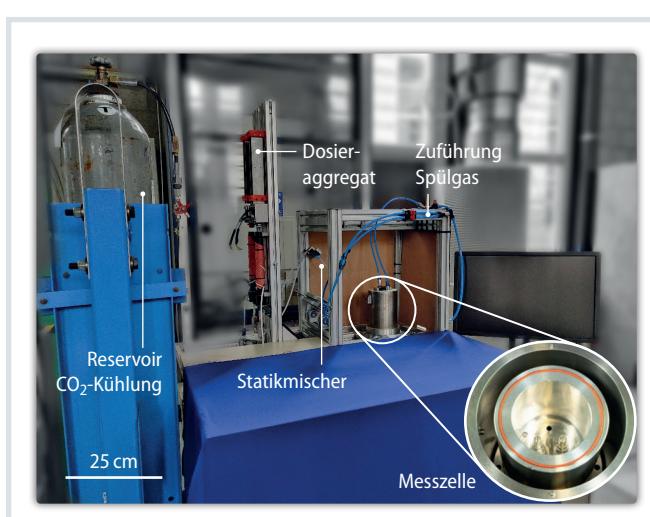
Zur optimalen Auslegung robuster Fertigungsprozesse ist die Verfügbarkeit von Materialdaten, die den Reaktionsfortschritt des PUR beschreiben, ein entscheidendes Kriterium. Anhand der Materialdaten werden Prozessfenster eingestellt und Simulationen zur Auslegung der Anlagen- und Werkzeugtechnik aufgesetzt [4, 5]. Für die Charakterisierung des Reaktionsfortschritts stehen von der IR-Spektroskopie bis hin zu Viskosimetern eine Vielzahl an Methoden und Geräten zur Verfügung. Die in der Literatur am häufigsten genutzte Methode ist die dynamische Differenzkalorimetrie

(DSC; eng. Differential Scanning Calorimetry) [4].

Das Reaktionsverhalten kann in einer DSC sowohl bei isothermen als auch bei nicht-isothermen Bedingungen analysiert werden. Isotherme Messungen werden zur Einstellung der Systemformulierungen, zur Qualitäts sicherung sowie zur Analyse optimaler Parameter für die Auslegung robuster Prozesse genutzt. Nicht-isotherme Messungen ermöglichen hingegen die Erfassung der vollständigen Reaktionsenthalpie. Sie bilden die Grundlage zur Berechnung der umsatzabhängigen Aktivierungsenergie, womit Modelle zur Simulation des Reaktionsfortschritts aufgestellt werden können [6]. Des Weiteren werden nicht-isotherme Messungen zur Ermittlung von Reaktions start- und Glasübergangstemperaturen genutzt. Die Charakterisierung von schnell reagierenden Systemen, die keine signifikante Inhibierungszeit aufweisen und bereits deutlich unterhalb der Raumtemperatur in weniger als zwei Minuten reagieren, ist mit etablierten Analysemethoden bisher jedoch nicht möglich.

Am Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) der RWTH Aachen wurde deshalb eine DSC-basierte Messzelle mit einem Mechanismus zur direkten Dosierung der reaktiven Probe in die vorgeheizte Messkammer entwickelt (**Bild 1**; für eine detaillierte Beschreibung der Messzelle siehe *Kunststoffe 2/22*, S. 50). Die Messzelle ermöglicht die vollständige Charakterisierung des Reaktionsvorgangs maximal 10 s nach Vermischung der Ausgangsstoffe (z.B. Polyol und Isocyanat). Neue Forschungserkenntnisse zeigen nun, dass sich die Zelle für

Bild 1. Die am IKV entwickelte Messzelle basiert auf DSC und erlaubt die bisher nicht mögliche Messung sehr schnell reagierender PUR-Systeme. © IKV



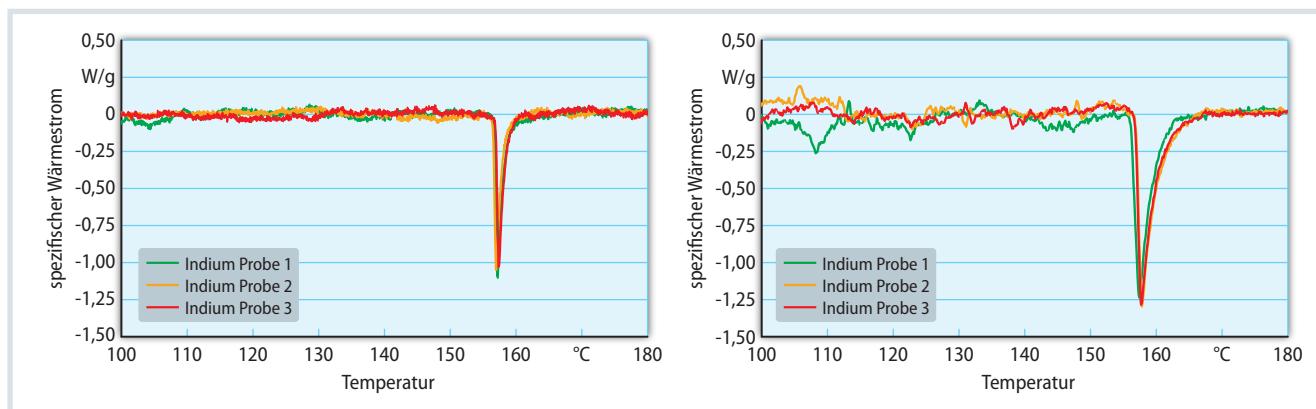


Bild 2. Ermittlung der Wiederholpräzision der IKV-Messzelle anhand des Schmelzvorgangs von 20 mg Indium für 2,5 K/min (links) und 8 K/min (rechts): Die maximale Abweichung liegt bei 2,5 K/min bei 0,14 °C, bei 8 K/min bei 0,26 °C. Quelle: IKV; Grafik: © Hanser

quantitative Messungen des Reaktionsfortschrittes reaktiver Kunststoffe eignet. Außerdem gelang die erstmalige Charakterisierung eines beispielhaften schnell reagierenden PUR-Systems unter isothermen und nicht-isothermen Bedingungen.

Validierung nicht-isothermer Messungen

In einer Messsystemanalyse wurde die Eignung der entwickelten Messzelle für quantitative Analysen untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Wiederholpräzision der Messzelle anhand des Schmelzvorgangs von 20 mg Indium für die Heizraten 2,5 und 8 K/min (Bild 2) bestimmt. Die Genauigkeit der Messzelle wurde anhand des Reaktionsvorgangs eines langsam reagierenden Epoxidharzes (Typ: Epicote 04976, Hersteller: Hexion) für eine Heizrate von 2,5 K/min untersucht (Bild 3).

Für 2,5 K/min weisen die drei gemessenen Schmelzkurven der Indiumprobe eine hohe Reproduzierbarkeit auf. Die ermittelte Schmelztemperatur beträgt $156,6 \pm 0,14$ °C und stimmt mit Literaturwerten von 156,6 °C überein. Auch für eine Heizrate von 8 K/min kann die Schmelztemperatur von $156,6 \pm 0,26$ °C reproduzierbar und mit Literaturwerten übereinstimmend ermittelt werden. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass mit steigender Heizrate die Schwankungen im Grundsignal von 0,77 auf 3,9 mW zunehmen und die Genauigkeit der Messungen abnimmt (Bild 2). Dennoch kann eine gute Wiederholpräzision nachgewiesen werden.

Zur weiteren Analyse der Genauigkeit der Messzelle wurden Messungen

der exothermen Reaktion des Epoxidharzes bei einer Heizrate von 2,5 K/min mit entsprechenden Messungen in einer konventionellen DSC (Typ: DSC Q2000, Hersteller: TA Instruments) verglichen. Die Probenmasse lag für alle durchgeführten Messungen zwischen 20 und 30 mg. Es wurde eine Reaktionsenthalpie von $328,71 \pm 14,1$ J/g mit der Messzelle des IKV und eine Reaktionsenthalpie von 323,84 J/g mit der konventionellen DSC gemessen. Somit weist die Messzelle eine gute Genauigkeit für wissenschaftliche und industrielle Untersuchungen auf.

Validierung isothermer Messungen

Ergänzend erfolgten isotherme Messungen der Reaktion des langsam härtenden Epoxidharzes Epicote 04976 bei 120 und 140 °C (Bild 4). Sie wurden mit Messungen in der konventionellen DSC verglichen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Proben in beiden Fällen bei Raumtemperatur vorbereitet und manuell vermischt. Durch die direkte

Injektion wird das Reaktionsverhalten 280 s früher gemessen, da die Zeit zur Probenpräparation mit der IKV-Messzelle um bis zu 95 % reduziert werden kann und die Messkammer bei Messbeginn bereits die isotherme Messstemperatur erreicht hat. Bei der konventionellen DSC wird die Messung üblicherweise bei Raumtemperatur gestartet. Die Probe muss deshalb zunächst auf die jeweilige isotherme Temperatur aufgeheizt werden.

Die entwickelte Messzelle weist somit auch für langsam reagierende Systeme einen Vorteil hinsichtlich der Erfassung des Reaktionsverlaufs auf. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass es bei der IKV-Messzelle zu Beginn der Messung zu einem signifikanten Abfall des Wärmestroms kommt, da die Probe bei Raumtemperatur vorbereitet wird und nach der Injektion zunächst die Temperatur der Messkammer annehmen muss. Die Überlagerung des Reaktionsstarts mit der Aufheizung der Probe erschwert die Analyse zu Beginn der Messung. Optimieren lässt sich das

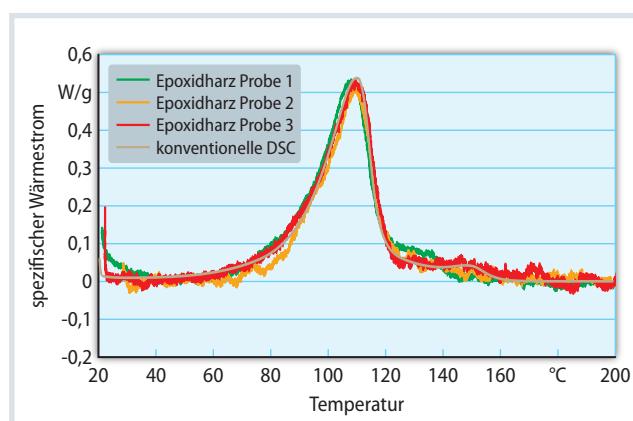
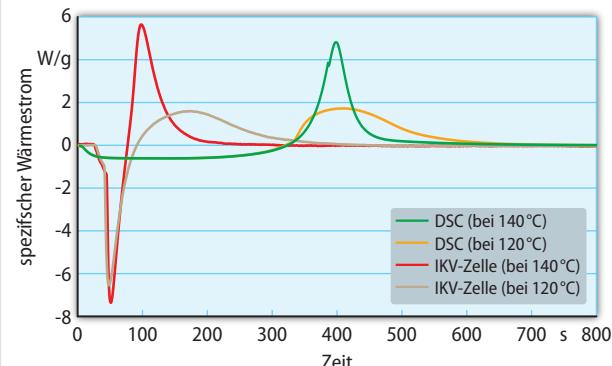


Bild 3. Ermittlung der Genauigkeit der Messzelle anhand der exothermen Reaktion eines Epoxidharzes für 2,5 K/min: Der Vergleich mit einer konventionellen DSC zeigt eine hohe Übereinstimmung. Quelle: IKV; Grafik: © Hanser

Bild 4. Vergleich der isothermen Messung der Reaktion des Epoxidharzes Epicote 04976 in einer DSC und in der IKV-Zelle bei 120 und 140 °C:
Zu Beginn der Messung kommt es in der entwickelten Messzelle zu einem deutlichen Abfall des Wärmestroms.

Quelle: IKV; Grafik: © Hanser



durch eine weitere Reduzierung der Probenmasse auf unter 10 mg und eine Vortemperierung der Ausgangskomponenten auf die isotherme Messtemperatur. Alternativ ist es möglich, den Aufheizvorgang der Probe ohne die Reaktion zu charakterisieren und die Referenz von der Reaktionsmessung abzuziehen. Dafür werden die Ausgangskomponenten separat in die Messzelle eindosiert und der jeweilige Aufheizvorgang einzeln gemessen. Anschließend wird die theoretische Aufheizung des reaktiven Gemischs über die Mischungsregel ermittelt.

Charakterisierung hochreaktiver PUR

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde zum ersten Mal der Reaktionsvorgang eines schnell reagierenden PUR-Systems (Typ: Puriflow; Hersteller: Votteler Lackfabrik) mit einer Topfzeit von 5 bis 10 s bei 80 °C mit einer DSC-basierten Methode vermessen (**Bild 5**). Das System kommt als Lacksystem zur Überflutung von Holz- und Kunststoff-

zierteilen zum Einsatz. Die Untersuchungen zeigen, dass der maximale Wärmestrom mit zunehmender Messtemperatur ansteigt. Die Reaktion beginnt wie beim Epoxidharz direkt nach der Injektion der Probe. Allerdings weist das PUR-System eine deutlich höhere initiale Reaktionsgeschwindigkeit auf. Die Reaktionsenthalpie beträgt 184 J/g bei 50 °C, 261 J/g bei 80 °C und 269 J/g bei 100 °C.

Analyse des Reaktionsumsatzes

Wie eingangs erläutert, dienen isotherme Messungen zur Materialentwicklung und Prozessauslegung. Von hoher Relevanz ist dabei die Kenntnis über den zeitlichen Verlauf des Reaktionsumsatzes bei einer bestimmten Prozesstemperatur. Zur Ermittlung des Reaktionsumsatzes wird das Thermogramm der DSC-Messung intervallweise integriert und jedes Intervall ins Verhältnis zur Gesamtreaktionsenthalpie des Systems gesetzt, die aus nicht-isothermen Messungen bekannt ist:

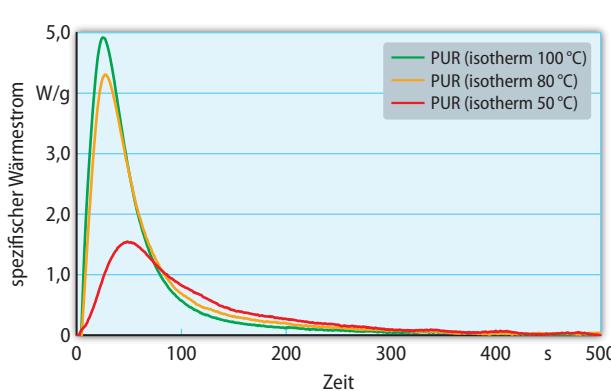


Bild 5. Isotherme Messung der Reaktion des PUR-Lacks Puriflow bei 50, 80 und 100 °C: Der maximale Wärmestrom steigt mit zunehmender Messtemperatur an.
Quelle: IKV; Grafik: © Hanser

Info

Text

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

Dominik Foerges, M.Sc., 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 der RWTH Aachen.

Dank

Das IGF-Forschungsvorhaben 21030 N der Forschungsvereinigung Kunststoffverarbeitung wurde 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.

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

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}}$$

Anhand dieser Umsatzentwicklung lässt sich auch die hohe Reaktivität des betrachteten Systems feststellen. Bei den Messungen zeigte sich, dass sowohl bei 80 °C als auch 100 °C nach weniger als 20 s ein Umsatz von ca. 30 % erreicht wird, nach 60 s liegt der Umsatz bereits bei knapp 70 % (Bild 6). In beiden Fällen wird ein maximaler Umsatz von über 90 % in weniger als 400 s erreicht. Bei 50 °C weist das PUR-System eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit auf und erreicht im Rahmen der Messung einen Umsatz von knapp 65 %.

Herausforderungen nicht-isothermer Messungen

Ergänzend zu den isothermen Messungen wurden nicht-isotherme Messungen mit dem PUR-System für die zwei Heizraten 2,5 und 10 K/min durchgeführt (Bild 7). Aufgrund der hohen Reaktivität des PUR-Systems bei Raumtemperatur wird die Messzelle für nicht-isotherme Messungen mittels CO₂-Kühlung auf -20 °C abgekühlt, bevor die Probe in die Messkammer dosiert wird. Für beide Messungen beginnt die Reaktion bereits deutlich unterhalb der Raumtemperatur. Gleichzeitig verschiebt sich der Reaktionsverlauf mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen und das exotherme Maximum wird größer. Bei einer Heizrate von 2,5 K/min beträgt die Reaktionsstarttemperatur ca. 0 °C und die Reaktionsenthalpie 285 J/g. Der maximale Wärmestrom von 0,27 W/g ergibt sich bei 25 °C. Für eine Heizrate von 10 K/min liegt die Starttemperatur bei ca. 10 °C und die Reaktionsenthalpie bei 275 J/g. Der maximale Wärmestrom beträgt 0,9 W/g bei 50 °C.

Entsprechend den Beobachtungen der Systemanalyse nimmt das Rauschen bei nicht-isothermen Messungen mit steigender Heizrate zu. Das erschwert die Wahl einer optimalen Basislinie zur Analyse des Reaktionsverlaufs und wird in aktuellen Arbeiten durch eine zusätzliche Isolierung der Messzelle und eine sensitivere Sensorhalterung optimiert. Trotz dieser Schwierigkeit

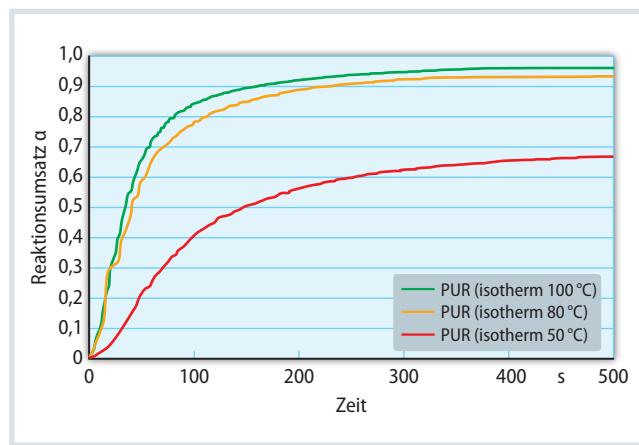


Bild 6. Entwicklung des Reaktionsumsatzes während der Aushärtung des PUR-Lacks Puriflow bei 50, 80 und 100 °C: Je nach Temperatur unterscheiden sich Reaktionsgeschwindigkeit und -umsatz.
Quelle: IKV; Grafik: © Hanser

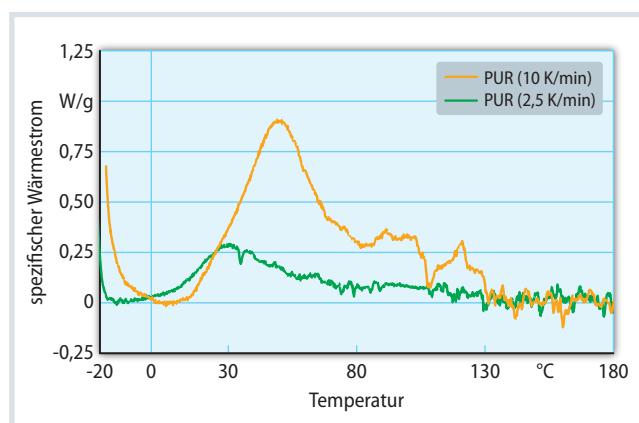


Bild 7. Nicht-isotherme Messung der Reaktion des PUR-Lacks Puriflow für die Heizraten 2,5 und 10 K/min: Der Reaktionsverlauf des PUR-Systems konnte vollständig charakterisiert werden.
Quelle: IKV; Grafik: © Hanser

kann der Reaktionsverlauf des PUR-Systems erstmals vollständig charakterisiert werden. Die für verschiedene Heizraten gemessene Reaktionsenthalpie liegt bei $279,25 \pm 10,21$ J/g. Auf dieser Grundlage lassen sich Modelle zur Beschreibung der Reaktionskinetik entwickeln.

Fazit und Ausblick

Die Materialcharakterisierung von hochreaktiven Kunststoffen, wie PUR-Lacke für Überflutungsprozesse, stellt für konventionelle Methoden wie DSC eine Herausforderung dar. Daher wurde am IKV eine DSC-basierte Messzelle mit direkter Injektion entwickelt, die eine vollständige Charakterisierung von Systemen mit Reaktionszeiten von wenigen Sekunden ermöglicht. Eine Messsystemanalyse anhand des Schmelzvorganges von Indium sowie der Reaktion eines langsam härtenden Epoxidharzes zeigt eine gute Übereinstimmung der Messwerte mit Angaben aus der Literatur sowie mit Untersuchungen mit konventionellen DSC. Mit der validierten Messzelle konnte anschließend zum

ersten Mal ein hochreaktives PUR-Lacksystem unter isothermen und nicht-isothermen Bedingungen vollständig charakterisiert werden. Zwar weisen die Messergebnisse aktuell noch ein erhöhtes Signalrauschen auf, dennoch ist eine detaillierte Analyse der Umsatzentwicklung für unterschiedliche Prozesstemperaturen möglich.

Die Messungen des Reaktionsverlaufs unter nicht-isothermen Bedingungen werden zukünftig zur Entwicklung der Reaktionskinetik mittels Isokonversionsmethoden und numerischen Methoden genutzt. Dadurch kann eine genauere Modellierung des Werkzeugfüllvorgangs für die Überflutung mit PUR-Lacken erarbeitet werden. Ergänzend dazu werden Daten zur Reaktionskinetik am IKV mit Inline-Messung während der Bauteilherstellung im PUR-RIM-Prozess korreliert und Methoden für eine effizientere Prozessüberwachung entwickelt. Interessierten Unternehmen steht die entwickelte Messzelle zur Verfügung, um gemeinsam mit dem IKV Methoden der Digitalisierung in der Material- und Prozessentwicklung zur untersuchen. ■