

Monitoring schnellhärtender, hochgefüllter Harzsysteme

IGF-Vorhaben 17800 N

I. Alig*, D. Lellinger, D. Tenzer

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich Kunststoffe, Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt

*) E-Mail: ingo.Alig@lbf.fraunhofer.de

Einleitung

Für die Entwicklung und Optimierung von Harzsystemen, die in vielen Branchen als Gießharze, Klebstoffe, härtbare Formmassen, Lacke, Imprägnierharze (z.B. für Elektromotoren), in Holzfaserwerkstoffen und Faser-Kunststoff-Verbunden oder als Zahnprothesen in Medizintechnik eingesetzt werden, ist die Kenntnis des Härtingsverlaufes von großer Bedeutung. Eine zuverlässige messtechnische Verfolgung der Härtingsreaktion ist besonders für schnelle Reaktionsharze, wie Methacrylate, eine große Herausforderung und stellt hohe Anforderungen an die Messmethodik. Bei Proben mit hohem Füllstoffanteil ergeben sich zusätzliche Schwierigkeiten durch eine Verschlechterung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses durch den geringeren Harzanteil oder durch Streueffekte in der optischen Spektroskopie.

Ziel des Projektes war es, verschiedene Messmethoden zur Verfolgung der Härtung von schnellhärtenden und hochgefüllten Harzsystemen zu vergleichen und weiter zu entwickeln. Die Untersuchungen wurden beispielhaft an typischen Harzformulierungen für die Baubranche (Befestigungssysteme, Gießharze etc.) durchgeführt.

Monitoring der Härtingsreaktion

Vergleich, Bewertung und Weiterentwicklung der verschiedenen Messmethoden erfolgten beispielhaft an Reaktionsmischungen aus Methacrylaten. In den gefüllten Proben wurden Titandioxid, Quarzsand oder Glaskugeln als Füllstoffe sowie pyrogene Kieselsäure als Thixotropiermittel verwendet.

Zur zeitabhängigen Erfassung des chemischen Umsatzes wurden Naheinfrarotspektroskopie (NIR), Raman-Spektroskopie, dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und Messungen der Reaktionsschwindigkeit verwendet. Die DSC und NIR-Spektroskopie konnten durch Entwicklung

spezifischer Mess- und Auswertesoftware sowie Präparationshilfsmitteln zum schnellen Probentransfer (DSC) mit relativ geringem Aufwand an die Anforderungen schnellhärtender und hochgefüllter Harzsysteme angepasst werden.

Zur zeitaufgelösten Messung der mechanischen Eigenschaften (Schub- und Longitudinalwellenmodul) wurden die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) und ein Ultraschallreflexionsverfahren (Ultraschall-Rheometer) verwendet. Als weitere Relaxationsmethode kam die dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS) zum Einsatz.

Hierbei wurden sowohl vorhandene Messaufbauten an die spezifischen Anforderungen schnellhärtender gefüllte Harzmischungen angepasst als auch neue Messplätze und Messprozeduren entwickelt. Beispielweise wurden die NIR-Spektroskopie und ein Ultraschall-Rheometer miteinander kombiniert.

Kalorimetrischen Messungen – als klassisches Verfahren zur Verfolgung der Harzhärtung – zeigen, dass durch neu entwickelte Messprozeduren und Auswerteprogramme die Fehler bei der Erfassung der Reaktionswärme bei schnellen Reaktionen oder Reaktionsharzen mit geringer Reaktionswärme deutlich verbessert und verlässliche Ergebnisse für schnellhärtende und/oder gefüllte Proben erhalten werden konnten. Problematisch für extrem schnelle Harzsysteme erwies sich das kurze Zeitfenster vom Einfüllen in den Tiegel bis zum Messstart. Hier konnte durch eine Vorrichtung zum schnelleren Befüllen der DSC-Tiegel einer Verbesserung erzielt werden.

Mit zeitaufgelösten *NIR-* und *Raman-Messungen* sowie den hierfür entwickelten Auswertemethoden konnte gezeigt werden, dass sich mit einer Verbesserung der Auswerteverfahren (z.B. verbesserte Anpassung der NIR-Banden) der Härungsverlauf qualitativ und zum Teil auch quantitativ gut bestimmen lässt. Insbesondere ist eine gute Vergleichbarkeit hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit möglich. Voraussetzung für die optische Spektroskopie ist, dass sich eine für die Reaktion charakteristische Bande im erfassten Wellenlängenbereich befindet. Aufgrund der Streuung und Absorption erwiesen sich der Füllstoffgehalt und der Füllstofftyp häufig als limitierende Parameter. Abb. 1 zeigt beispielhaft mit NIR-Spektroskopie gemessene Umsatz-Zeit-Kurven eines Methacrylatharzes mit Kieselsäure (KS) und verschiedenen Gewichtsanteilen eines Sandes bei 23 °C. Zur Kurvenanpassung wurde eine Modifizierung des empirischen Reaktionsmodells für selbstbeschleunigende Reaktionen nach Hori, Kamal und Sourour unter Einbeziehung der Sauerstoff-Inhibierung verwendet.

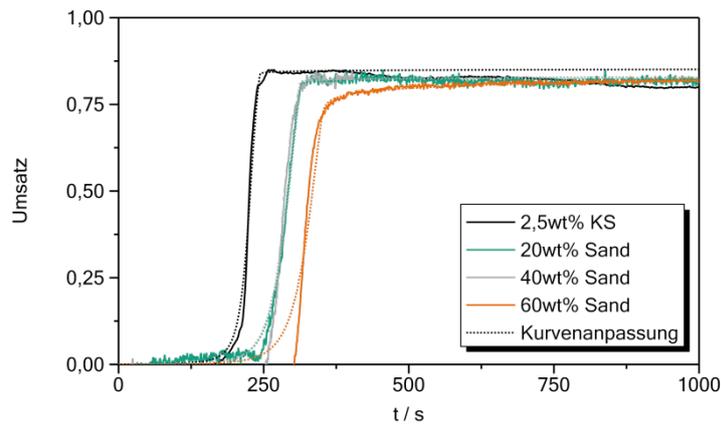


Abbildung 1: Mit NIR-Spektroskopie gemessene Umsatz-Zeit-Kurven eines Methacrylatharzes mit Kieselsäure (KS) und verschiedenen Gewichtsanteilen Sand. Die Kurvenanpassung erfolgte mit einem vereinfachten Reaktionsmodell.

Die *dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS)* mit interdigitierenden Fingerelektroden eignet sich sehr gut zur Verfolgung der Härtung schneller und hochgefüllter Reaktionsharze auf Metacrylat- und Epoxidharzbasis. Hierzu wurde eine temperierbare Einwegzelle entwickelt. Die DRS erfasst dabei die Abnahme der Ionenleitfähigkeit und die Verlangsamung der Dipolrelaxation durch die Verlangsamung der molekularen Bewegungs- und Transportvorgänge mit fortschreitender Härtungsreaktion. Besonders in der Spätphase der Härtung, in der sich der Umsatz oder auch die Modulwerte kaum noch ändern, sind noch geringe Veränderungen in den dielektrischen Größen detektierbar. Die Korrelation zwischen den dielektrischen Messgrößen (Permittivität und Leitfähigkeit) und anwendungsrelevanten Materialeigenschaften muss jedoch anhand von vergleichenden Untersuchungen abgeleitet werden. In Reaktionsharzen mit hoher Leitfähigkeit maskiert diese häufig die Dipolrelaxation.

Zeitaufgelöste Messungen mit der *dynamisch-mechanischen Analyse (DMA)* liefern wertvolle Informationen zum zeitlichen Verlauf der Härtung, da die anwendungsrelevanten Veränderungen von Viskosität und mechanischen Moduln (hier: komplexer dynamischer Schubmodul) direkt erfasst werden können. Auch hier ist die Zeit zwischen dem Mischen und dem Messbeginn zeitkritisch. Da Viskosität und Modul sich während der Härtung um viele Größenordnungen ändern, ist die gesamte Härtungsreaktion vielfach nicht mit einem Kraftaufnahme erfassbar. Mit einer neu entwickelten Probengeometrie kann die zeitliche Veränderung des Schubmodul des von einigen MPa bis in den ausgehärteten Zustand mit dem gleichen Kraftaufnehmer erfasst werden.

In einem neu entwickelten Messaufbau wurden die *NIR-Spektroskopie* und ein *Ultraschall-Reflexionsverfahren (NIR-US)* miteinander kombiniert (Abb. 2). Dies ermöglicht die gleichzeitige Messung des chemischen Umsatzes (NIR) und des Longitudinalwellen- bzw. Schubmoduls (US).

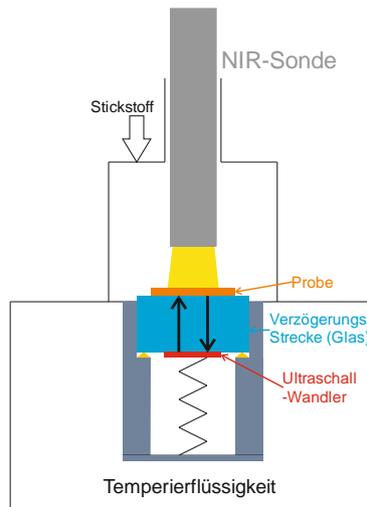


Abbildung 2: Kombiniertes Messaufbau für die simultane Messung von chemischen Umsatz mit NIR-Spektroskopie sowie des Schub- und Longitudinalwellenmoduls mittels Ultraschall.

Neben den typischen Umsatz-Zeit- oder Modul-Zeit-Kurven ist hiermit die Darstellung der Messergebnisse als kombinierte Umsatz-Modul-Kurven (Abb. 3) möglich. Es ist ersichtlich, dass der mechanische Modul und der chemische Umsatz nicht linear miteinander zusammenhängen sondern über das viskoelastische Relaxationsverhalten miteinander verkoppelt sind. So ist ein signifikanter Anstieg des Schubmoduls erst bei Umsätzen über ca. 60% zu verzeichnen und spiegelt das Einfrieren der molekularen Bewegungen am dynamischen Glasübergang wieder.

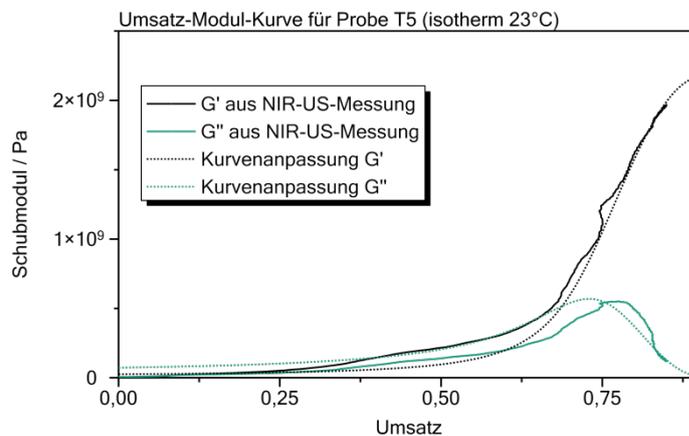


Abbildung 1: Umsatz-Modul-Kurve für eine ungefüllte Probe, gehärtet bei 23 °C.

Die Kombination einer viskoelastischen Relaxationsfunktion (Havriliak-Negami-Gleichung), der Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Relaxationszeiten (Vogel-Fulcher-Gleichung) und einer Beziehung für den Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur und Umsatz (DiBenedetto-Gleichung) erlaubt eine Beschreibung und Anpassung der Messkurven (Abb. 3). Das gleiche Vorgehen ist auch für gefüllte Proben möglich. In Abb. 4 sind die Messkurven und deren Anpassung für mit Quarzsand gefüllte Proben zu sehen.

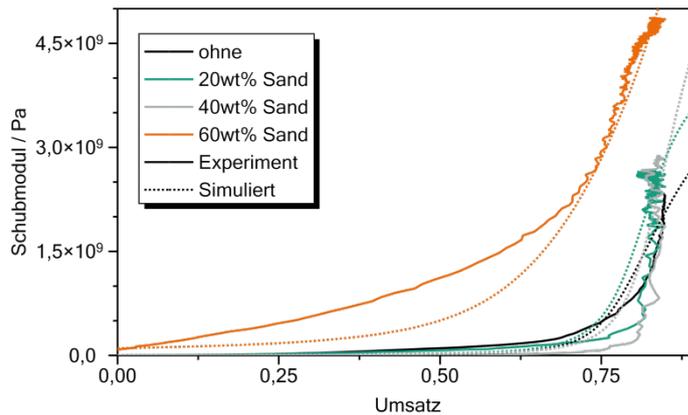


Abbildung 2 Umsatz-Modul-Kurven für gefüllte Proben, gehärtet bei 23 °C.

In den *Schwindungsmessungen* zeigte sich, dass die exotherme Reaktion bei schnellen Reaktionen und großen Probenvolumina eine Temperaturerhöhung und damit Volumenausdehnung der Probe verursacht, die die Reaktionsschwindigkeit überlagert. Für die Messungen wurde ein zuvor entwickeltes Laser-Scanning-Dilatometer verwendet. Generell ist eine Erfassung des Umsatzverlaufs aus der Reaktionsschwindigkeit möglich. Für Reaktionsharze, die eine deutlich langsamere Härtung besitzen, ist diese Methode besser als für schnellhärtende Harze geeignet.

Zusammenfassung

Es wurden verlässliche Methoden für die Reaktionsverfolgung von schnellhärtenden und hochgefüllten Reaktionsharzen anhand von Experimenten an Modellharzen auf Methacrylatbasis ausgewählt, bewertet und weiterentwickelt.

Diese Methoden lassen sich durch wenig Aufwand in der Reaktionsharzentwicklung einsetzen, wobei eine Übertragung vieler Ergebnisse auf andere Harzsysteme wie Epoxid-, Phenol- und Melaminharze möglich ist.

Die Ergebnisse erlauben darüber hinaus eine Weiterentwicklung und Optimierung der Soft- und Hardware bestehender Messverfahren.

Ergänzend zur Messtechnik und den Modelluntersuchungen konnte der Modul- und Umsatzverlauf unter Verwendung von Modellen zum Reaktionsverlauf und zur viskoelastischen Relaxation modelliert werden.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 17800 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V., Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt zum Thema

„Monitoring schnellhärtender, hochgefüllter Harzsysteme“

wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie**

**aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages**

Für diese Förderung sei gedankt.

Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. sei gedankt.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.