

# Neue Erkenntnisse durch

## Methodenkombination

Die Methoden der Rheologie und Thermischen Analyse spielen heute bei der Charakterisierung vieler Materialien eine Hauptrolle. Sie werden hauptsächlich bei Formulierungsaufgaben von neuen oder veränderten Rezepturen oder bei der Lösung von Anwendungsproblemen bei der Verarbeitung oder am Endprodukt angewandt. Die beiden analytischen Methoden wurden in der Vergangenheit meist unabhängig voneinander eingesetzt. Wie nachfolgend an einem Beispiel zur Charakterisierung von chemischen und physikalischen Prozessabläufen in Materialien gezeigt wird, ergeben sich bedeutende synergetische Effekte bei der gezielten Kombination beider Testmethoden.

ALY FRANCK\* UND WOLFGANG KUNZE\*

Chemische und physikalische Prozesse können signifikante Veränderungen der mikroskopischen und molekularen Strukturen im Material bewirken. Typische Beispiele von chemischen Prozessen sind die Vernetzung von Duromeren oder der Gelifikation von Stärke.

Produktqualität und Verarbeitungseigenschaften sind nicht nur abhängig von der Anfangsstruktur, sondern ebenfalls vom zeitlichen Verlauf der Veränderungsprozesse und den dabei herrschenden Bedingungen. Thermische und mechanische Charakterisierungsmethoden sind von großer Bedeutung für die Strukturbestimmung, da diese Techniken sehr empfindlich auf Strukturveränderungen reagieren. Sie können einfach eingesetzt werden, um diese Strukturveränderungen im Material zu verfolgen.

Neuere Entwicklungen von TA-Instrumenten im Bereich Gerätetechnik der Thermischen Analyse und Rheologie erlauben schnellere und genauere Messungen [1, 2].

Duroplaste sind Festkörper, die aus der Vernetzung von niedermolekularen multi-funktionalen Monomereinheiten entstehen. Typische Beispiele sind Epoxidharze, Phenolharze, Polyurethane, usw. Die Funktionalität der Monomere bestimmt die Struktur des Netzwerks sehr stark. Damit überhaupt ein chemisches Netzwerk entsteht und nicht

nur lineare Ketten gebildet werden, muss mindestens eine der reagierenden Ausgangskomponenten trifunktional sein. Beispielsweise wird Polyurethan aus einem Di-Isocyanat und einem Triol gebildet.

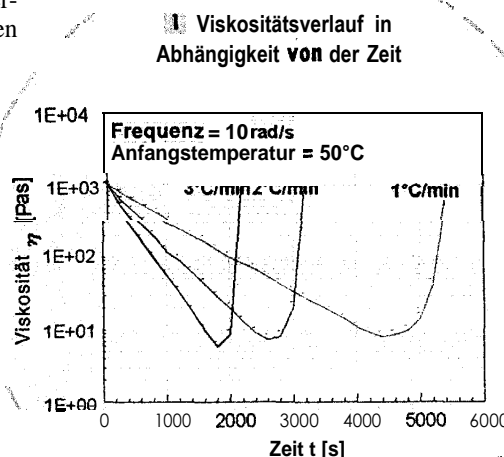
Eine wichtige Größe bei der Netzwerkbildung ist die Zeit, nach der sich zum ersten Mal ein geschlossener Weg über kovalente Bindungen quer durch die Proben hindurch bildet. An diesem theoretischen Punkt wird die Viskosität unendlich. Dieser Punkt heißt Geipunkt und wird durch die Vernetzungsstruktur bestimmt.

Das typische Vorgehen bei der Charakterisierung des Verlaufs einer Vernetzungsreaktion besteht darin, die Temperatur kontinuierlich von einer Anfangstemperatur auf eine Endtemperatur zu er-

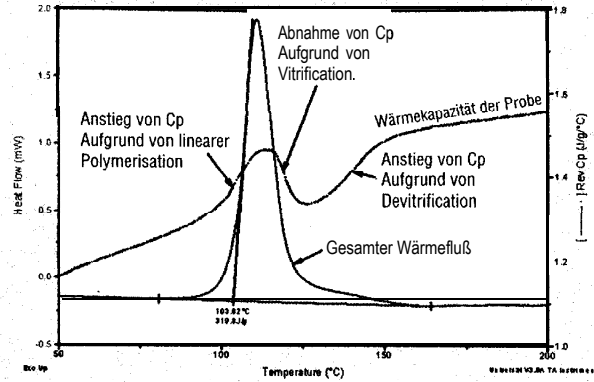
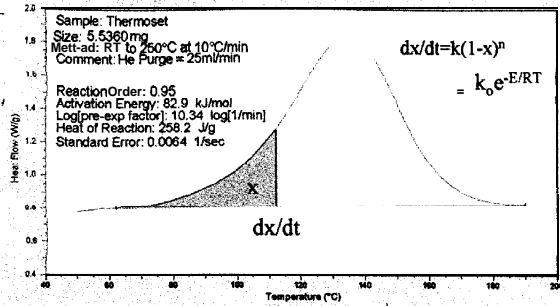
höhen und die Veränderung von thermischen und rheologischen Parameter zu verfolgen. So nimmt die Viskosität bei zunehmender Temperatur zunächst ab, geht mit zunehmender Zeit und Temperatur durch ein Minimum und nimmt, bedingt durch die Dominanz der Vernetzung bei höherer Temperatur, danach wieder zu. Die Viskosität des Harzes spielt eine entscheidende Rolle bei der Herstellung kohlefaserverstärkter Baugruppen. Am Viskositätsminimum soll es recht niedrigviskos sein, um eine gute Benetzung und einen guten Zusammenhalt der Kohlefasern zu garantieren.

Die Lage (Zeitpunkt) und der Wert des Minimums sind wichtige Verarbeitungsgrößen, werden doch Verarbeitungs- und Maschinenparameter nach diesen Werten eingestellt. Der Wärmestrom gemessen in einem dynamischen Differenzkalorimeter (DSC) unter gleichen thermischen Bedingungen besteht hauptsächlich aus der Reaktionswärme, die bei der Vernetzungsreaktion freigesetzt wird. Die Reaktionswärme ist eine charakteristische thermodynamische Größe und korreliert direkt mit dem Reaktionsumsatz. Die Messung des Wärmestroms ist somit eine Bestimmung des Ausmaßes der Reaktion, d.h. wieviele Monomereinheiten haben unter den gewählten Temperaturbedingungen reagiert (Abb. 2).

Bei Duroplasten, wie Epoxid- und Phenolharzen, ist eine direkte Folge der Vernetzung eine starke Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Während der



\*A. Franck, W. Kunze, TA Instruments, 63755 Alzenau



### 3 : MDSC Messung einer Vernetzungs- reaktion

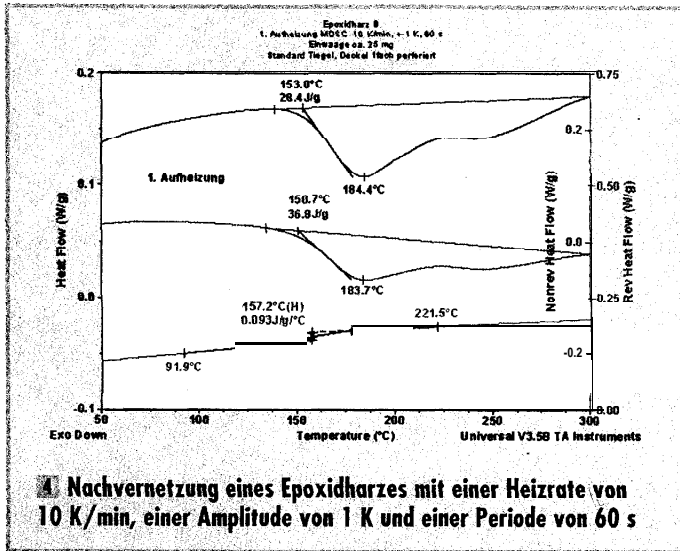
## 2 DSC Messung zur Bestimmung kinetischer Parameter

Glasübergang der Ausgangskomponenten unterhalb der Messtemperatur liegt, kann je nach Temperaturführung die Glasstemperatur stärker ansteigen als die Messtemperatur und sich dieser annähern. Unter diesen Umständen wird die Mobilität des sich bildenden Netzwerks sehr stark eingeschränkt. In diesem Fall wird die Reaktion durch die Diffusion der reaktiven Kettenenden kontrolliert und kommt somit faktisch zum Stillstand. Die klassische DSC-Messung ist jedoch nicht imstande, während der Messung die Veränderung der Wärmekapazität zu erfassen, die charakteristisch für den Glasübergang ist, da das Messsignal von der Reaktionswärme do-

miniert wird. Dies kann man umgehen durch den Einsatz der Modulierten DSC. Die Modulierte DSC überlagert das stetig steigende Temperaturprofil mit einer kleinen sinusförmigen Veränderung der Temperatur. Die Temperaturveränderungen werden mit den ebenfalls auftretenden-periodischen Veränderungen im Wärmestrom korreliert. Die Korrelation erzeugt zwei Wärmestromkurven, von denen eine im wesentlichen die Wärmekapazität der Probe wiedergibt (reversing) und die andere die kinetischen Effekte bei der Temperaturänderung aufzeigt (nonreversing), wie in Abbildung 3 dargestellt ist. Der Glasübergang ist eine reversible Größe und be-

einflusst daher das Wärmekapazitätssignal. Die Reaktionswärme ist nicht reversibel und tritt daher im Wärmekapazitätssignal nicht auf.

Mit zunehmender Temperatur steigt das Wärmekapazitätssignal als Folge der fortschreitenden Vernetzungsreaktion an. Nachdem die gesamte Reaktionswärme ein Maximum überschritten hat, nimmt das Wärmekapazitätssignal wieder ab als Folge des sich einstellenden Glasübergangs, die Reaktion ist nun diffusionskontrolliert und kommt zum Erliegen. Da jedoch die Messtemperatur weiterhin erhöht wird, geht die Probe vom Glas wieder in den flüssigen bzw. gummiartigen Zustand über -



als Folge nimmt die Wärmekapazität wieder zu (Entglasung – devitrification) und die Vernetzungsreaktion geht weiter, wie aus dem nur langsamen Abklingen der Reaktionswärme ersichtlich ist.

Bei Hochleistungskunststoffen, in unserem Beispiel ein kohlefaserverstärktes Epoxibauteil, wie es z.B. in Flugzeugen und Formel-1-Fahrzeugen eingesetzt wird, muss die Vernetzung kontrolliert ablaufen, um einen definierten Aushärtegrad zu erreichen.

Zur Überprüfung wird eine Probe des teilvernetzten Materials im DSC untersucht. Die Restvernetzung überlagert auch hier den Glasübergang. Nur eine modulierte DSC-Messung (Abb. 4) kann Aufschluss über die Restvernetzung und über die Lage des Glasübergangs geben [3].

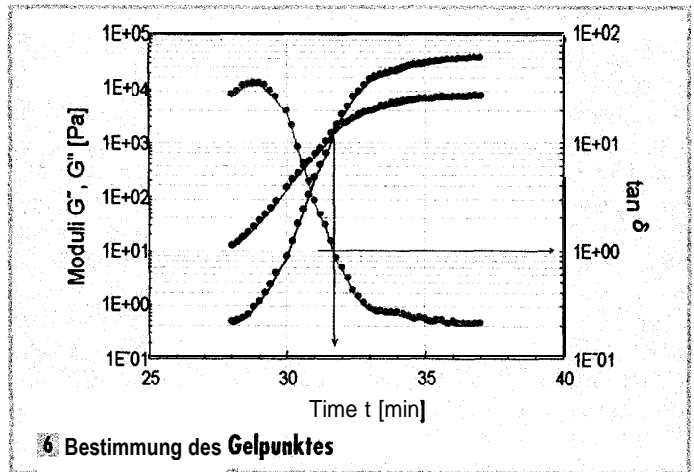
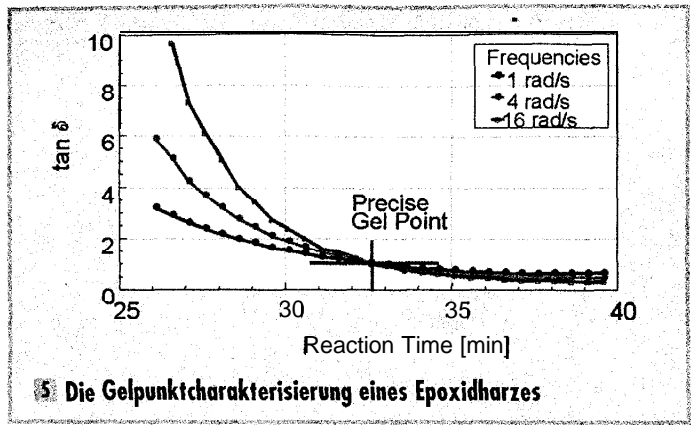
Die Messung des Wärmestroms und/oder der Wärmekapazität erbringt wertvolle Information über den Reaktionsumsatz sowie den zeitlichen Verlauf der Vernetzungsreaktion. Informationen über Strukturveränderungen kann die Thermische Analyse jedoch nicht liefern. Wird die Reaktion durch Anlegen einer mechanischen oszillierenden Deformation kleiner Amplitude verfolgt (um den Aufbau des neuen Netzwerks nicht zu beeinflussen), dann erhält man durch Korrelation der aufgetragenen Deformation mit der gemessenen mechanischen Spannung einen reversiblen Modul  $G'$  (Speichermodul) und einen nicht reversiblen Modul  $G''$  (Verlustmodul). Der Verlauf von  $G'$  und  $\tan$

$\delta$  (Verhältnis der beiden Moduli) ist charakteristisch für den Verlauf des Strukturaufbaus bei der Vernetzung.

Nach Winter et al. [4] verlaufen am Gelpunkt,  $G'$  und  $G''$  parallel, d. h.  $\tan \delta$  kreuzt sich an einem Punkt unabhängig von der Frequenz wie aus Abbildung 5 ersichtlich.

Am Gelpunkt folgen  $G'$  und  $G''$  einem Potenzansatz wobei  $G' \propto G'' \propto \alpha \omega^n$  ist [4]. Der Wert für den Exponenten  $n$  ist in der Nähe von 0,5 wenn die Stöchiometrie der Edukte ausgeglichen ist. In diesem Fall ist  $\tan \delta = G''/G'$  ungefähr 1. Deshalb wird oft der Kreuzungspunkt von  $G'$  und  $G''$  als Gelpunkt gewählt, wie in Abbildung 6 dargestellt.

Rheologie und Thermische Analyse ergänzen sich vorzüglich bei der Charakterisierung von chemischen Prozessabläufen in Materialien. Die DSC liefert Informationen über den Verlauf und Umsatz der Reaktion, die Rheologie liefert die Strukturkomponente, den Gelpunkt sowie wichtige Prozessparameter. Was fehlt ist nur noch die Antwort auf die Frage: „Wie verändert sich die Struktur als Funktion des Umsatzes“ oder „Bei welchem Umsatz wird der Gelpunkt erreicht“. Diese Information kann man nun sehr leicht aus der zeitlichen Umsatzkurve und dem zeitlichen Verlauf der Viskosität bzw.  $G'$  und  $G''$  Kurven durch Variablentransformation ermitteln. Voraussetzung ist, dass das Temperaturprofil bei rheologi-



schen und thermischen Messungen das Gleiche ist. Die Ermittlung dieser Zusatzinformation ist ein gutes Beispiel für die Synergieeffekte bei der Kopplung von Thermischer Analyse und Rheologie bei der Charakterisierung von chemischen Prozessabläufen in Materialien.

**Zusammenfassung**

Thermische Analyse und Rheologie sind zwei sich sehr gut ergänzende analytische Methoden zur Charakterisierung von chemischen Prozessabläufen, wie hier am Vernetzungsverhalten von Duromeren gezeigt wurde. Durch Kopplung der beiden Technologien können Synergieeffekte genutzt werden und somit eine umfangreiche Beschreibung des Systems bei der Vernetzung in Bezug auf Reaktionsablauf, Umsatz, Strukturveränderungen, Verarbeitungsparameter und Endigenschaften erzielt werden.

**Literatur**

- [1] G.Höhne und W.Kunze: Ein Quantensprung in der Dynamischen Differenz Kalorimetrie, Laborpraxis 12 (2001) 38-42
- [2] W.Kunze und E.Langenberg: Fortschritte in der dynamisch-mechanischen Analyse, Laborpraxis 5 (2002) 76-79
- [3] G.Höhne und W.Kunze: Dynamische Differenz Kalorimetrie mit Tzero-Technik, Laborpraxis 12 (2002) 98-101
- [4] H. Henning Winter and François Chambon: Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point, J. of Rheology, 30(2), 367-382 (1986)

**Weitere Informationen über:**  
[www.laborpraxis.de](http://www.laborpraxis.de)  
 • Broschuredownload der Produkte von TA Instruments  
 • Eine Applikationsdatenbank mit mehr als 300 Applikationschriften (in englischer Sprache)  
**Kennziffer: 314**