

Schlüsselwörter: Duroplast, Discovery X3 DSC, Aushärtung, Epoxid, Gummi

TA437

## HINTERGRUND

### DISCOVERY DSC DIFFERENZKALORIMETER

Das Discovery X3 Differential Scanning Calorimeter verfügt über eine Mehrprobenzelle, die bis zu drei Proben gleichzeitig analysieren kann. Diese Anordnung ermöglicht eine deutliche Steigerung der Produktivität und des Probendurchsatzes. Duroplastische Materialien werden routinemäßig mit DSC Instrumenten analysiert, um die Härtung und andere thermische Eigenschaften zu untersuchen. Das folgende Papier erörtert die Vorteile des Discovery X3 DSC für die Duroplastanalyse, einschließlich der Möglichkeit, unterschiedliche Materialzusammensetzungen und Härtungsbedingungen zu untersuchen. Die Daten können auch durch Wiederholungstests und statistische Analysen verbessert werden, ein klarer Vorteil der Discovery X3-Mehrprobenzelle.

### DUROPLASTISCHE MATERIALANALYSE

Duroplastische Materialien vernetzen unter Temperatureinfluss und bilden so eine gehärtete Struktur. Der Prozess ist irreversibel. Das DSC kann genutzt werden, um den Härtungsprozess zu charakterisieren: Zum einen kann die exotherme Härtungsreaktion (Enthalpie und Temperatur) vermessen werden, zum anderen die Glasübergangstemperatur (Tg) des gehärteten Materials, diese verschiebt sich mit steigendem Vernetzungsgrad zu höherer Temperatur. Typischerweise wird ein Heiz-Kühl-Heiz Experiment durchgeführt: im ersten Heizlauf sieht man den exothermen Vernetzungspeak, im zweiten Heizlauf den Glasübergang des vernetzten Materials und sowie eventuell eine Restvernetzung. Bei vorvernetzten Materialien tritt bereits im ersten Heizlauf ein Glasübergang auf.

## EXPERIMENTAL

### Aufheizung einer Zweikomponenten Epoxidprobe

Abbildung 1 zeigt DSC Daten aus der ersten Aufheizung einer Zweikomponenten Epoxidprobe. Laut der Beschreibung des Produktes beginnt das Epoxid bei Raumtemperatur nach 15 Minuten zu härten und ist nach 30 Minuten „ausgehärtet“. Drei Proben wurden gleichzeitig mit dem Discovery X3 DSC analysiert: eine Probe, die 60 Minuten lang ausgehärtet war (entspricht der doppelten Zeit, die vom Hersteller zur Aushärtung angegeben war), eine Probe, die 15 Minuten lang ausgehärtet war (Abbindezeit) und eine Probe, die im Wesentlichen unausgehärtet war (also direkt nach dem Mischen in das DSC gegeben). Bei Verwendung von konventionellen DSC Systemen müssten alle drei Proben separat gemischt und nach der jeweiligen Härtungszeit vermessen werden. Mit dem Discovery X3 DSC sparen Sie Zeit, indem Sie alle drei Proben für das simultane Experiment vorbereiten und nicht auf den Abschluss einzelner Durchläufe warten müssen, bevor Sie die nächste Probe vorbereiten. Dadurch konnten 3 verschiedene Härtungsprozesse schnell charakterisiert werden.

Trotz der Empfehlung des Herstellers zeigt die für 60 Minuten ausgehärtete Probe immer noch eine sichtbare exotherme Nachhärtungsreaktion. Diese Informationen ist für einen Analytisten, der diese Epoxidmischung untersucht, wichtig und im Allgemeinen für die folgenden Arten von Analysen nützlich:

- Fehleranalyse – Duroplast-Fehler sind oft mit ungleichmäßiger Härtung oder Unterhärtung verbunden.
- Untersuchung einer neuen Mischung – Verständnis der optimalen Härtungsbedingungen für eine neue Mischung durch schnelles Screening mehrerer Härtungszeiten und der damit verbundenen Resthärtungen.
- Gleichzeitiges Screening einer Vielzahl neuer Zusammensetzungen – das gleiche Härtungsexperiment kann mit drei unterschiedlichen neuen Zusammensetzungen durchgeführt werden.
- Variabilität von Charge zu Charge und Qualitätskontrolle – Routineanalysen werden einfacher und schneller durch die Möglichkeit, drei Proben in einem DSC Experiment zu analysieren.
- Statistische Analyse – Proben, die mit dem Discovery X3 DSC in dreifacher Ausführung durchgeführt wurden, haben alle die gleiche thermische Vorgeschichte, was eine statistische Analyse der thermischen Übergänge ermöglicht.

### 1. Aufheizung Epoxidhärtung

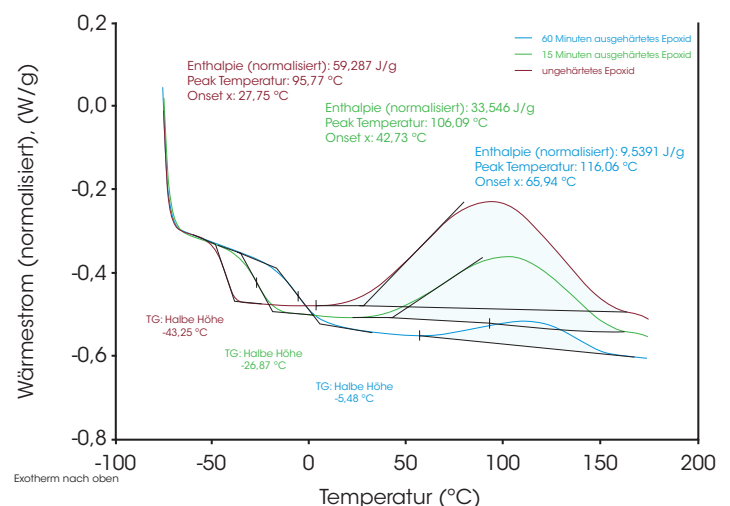


Abbildung 1 Erste Aufheizung einer Zweikomponenten Epoxidprobe, simultane Analyse von drei Proben mit unterschiedlichen Aushärtezeiten auf dem Discovery X3 DSC.

## 2. Aufheizung Epoxidhärtung

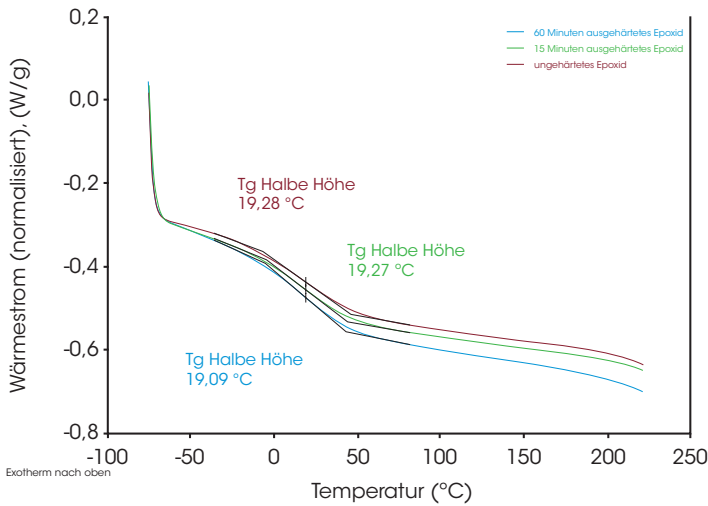


Abbildung 2 Zweite Aufheizung der Zweikomponenten Epoxidprobe nach unterschiedlichen Härtingszeiten. Alle drei Proben zeigen den gleichen Aushärtegrad, was die vergleichbare Glasübergangstemperatur belegt.

## Untersuchung des Peroxid-Härtungssystems

Drei Kautschukproben wurden von der Parker Hannifin Corporation zur Verfügung gestellt, die jeweils ein anderes Härtingsperoxid enthielten und als Proben A, B und C bezeichnet wurden. Auf dem Discovery X3 DSC wurden zwei Arten von Heiz-Kühl-Heiz Experimenten durchgeführt: Zum einen wurden die drei Proben A, B und C gleichzeitig in einem Experiment vermessen, zum anderen wurden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit jeweils drei gleiche Proben simultan vermessen.

Anhand der Daten aus Abbildung 3 wurden mehrere Erkenntnisse zu diesen drei Proben gewonnen. Die Daten zeigen, dass Probe A bei einer niedrigeren Temperatur härtet als die Proben B und C, während die Proben B und C bei etwa der gleichen Temperatur zu härten scheinen. Die zweite Aufheizung zeigt, dass jede Probe während der ersten Aufheizung vollständig ausgehärtet war. Desweiteren wird beobachtet, dass sich der Glasübergang zwischen erster und zweiter Aufheizung nicht verändert. Dies ist ungewöhnlich.

Die simultane Durchführung von drei DSC Experimenten mittels Discovery DSC X3 ist eine Besonderheit dieses Systems, da das DSC X3 einen Dreifachsensoren verwendet. Hauptfehlerquellen in einem DSC-Experiment sind instrumentelle Fehler und von der Probe kommende Fehler. Obwohl die Temperatur- und Enthalpieunterschiede in Abbildung 4 nicht besonders groß sind, bleiben sie jedoch außerhalb der Grenzen des gerätebedingten, instrumentellen Fehlers und spiegeln wahrscheinlich echte Unterschiede in den Proben aufgrund von Materialvariabilität oder Probenvorbereitung wider.

Die 3fache Bestimmung mit herkömmlichen DSC Systemen, die mit einer einfachen Zelle arbeiten, ist sehr zeitaufwendig. Mittels Discovery DSC X3 werden drei Proben simultan vermessen, was für den Anwender eine enorme Zeitersparnis bedeutet. Obwohl die in Abbildung 4 angegebenen Standardabweichungen gering sind, kann man sich Szenarien vorstellen, in denen Dreifachmessungen und die daraus resultierenden Statistiken vorteilhaft wären, wie zum Beispiel:

- Probenheterogenität – Variationen der gemessenen thermischen Ereignisse können echte Unterschiede im Material widerspiegeln. Dies könnte auf Heterogenität wie unvollständiges Mischen oder andere Zusammensetzungsunterschiede zurückzuführen sein, wenn eine kleine Probe (typischerweise <10 mg) für die DSC Analyse vorbereitet wird
- Verbesserte Datengenauigkeit – Erfassung von Durchschnittswerten aus dreifachen Testergebnissen in genaueren und repräsentativeren Daten.

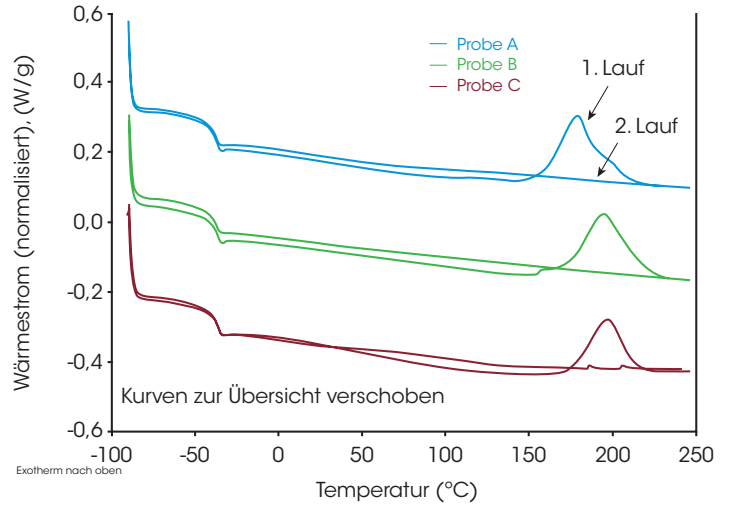


Abbildung 3. Drei Gummiprüben, die simultan in einem Discovery X3-DSC-Experiment analysiert wurden.

## 1. Aufheizung Epoxidhärtung

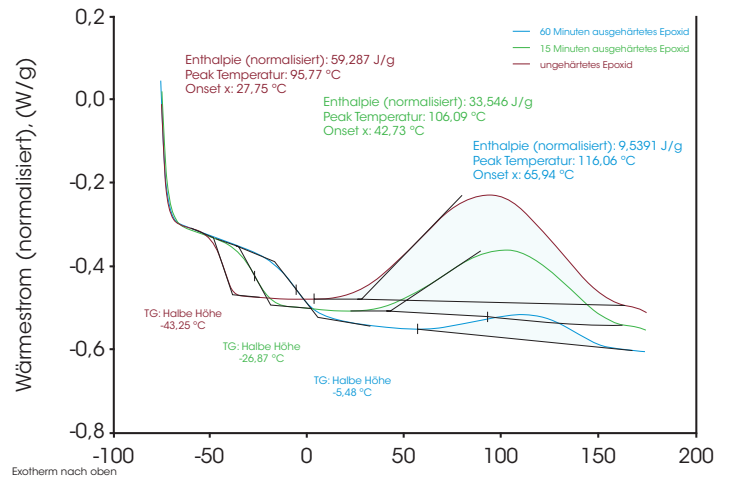


Abbildung 4. Simultane dreifach Bestimmung von Gummiprobe A mittels Discovery X3 DSC

Gummiprobe A	T <sub>g</sub> (°C)	Enthalpie (J/g)	Onset (°C)
Stufe 1	-38,359	15,756	159,379
Stufe 2	-37,638	14,840	160,345
Stufe 3	-37,641	14,260	159,582
Durchschnitt	-37,879	14,952	159,769
Std. Abw.	0,415	0,754	0,509

## **FAZIT**

Die hier diskutierten Experimente zeigen, wie die DSC im Allgemeinen zur Analyse von Duroplasten verwendet wird. Es zeigte sich, dass das Discovery X3 DSC viele Vorteile gegenüber herkömmlichen Einzelzellen-DSC bietet, z. B. für das Screening von unterschiedlichen Probenzusammensetzungen und Härtingsbedingungen in einer Forschungs- und Entwicklungsumgebung oder für die Beschleunigung von Materialvergleichen in einer Produktions- oder Qualitätskontrollumgebung. Das DSC X3 kann sehr gut zur Sammlung von Daten zur Probenstatistik eingesetzt werden, da durch die simultane Analysen die Daten in einem Drittel der Zeit gewonnen werden können.

## **DANKSAGUNG**

TA Instruments bedankt sich bei Parker Hannifin für die Beschaffung der Proben.

Für weitere Informationen oder um ein Produktangebot anzufordern, besuchen Sie bitte [www.tainstruments.com](http://www.tainstruments.com) Hier finden Sie auch Informationen zu Ihrem lokalen Ansprechpartner.