

Simultane rheometrische und dielektrische Charakterisierung eines amingehärteten Epoxidharzes

Claire Strasser, Product Line Manager Rheometry

Einleitung

Duroplastische Epoxidharzsysteme werden häufig in Klebstoffen, Beschichtungen, Verbundwerkstoffen sowie bei der Verkapselung elektronischer Bauteile eingesetzt. Während der Aushärtung wandelt sich das zunächst niedrigviskose Harz in ein stark vernetztes Netzwerk um. Dies führt zu erheblichen Änderungen der mechanischen und elektrischen Eigenschaften.

Das Verständnis des Aushärtungsverlaufs ist für die Prozessoptimierung, die Qualitätskontrolle und die Vorhersage der endgültigen Materialeigenschaften von entscheidender Bedeutung. Rheologische Verfahren liefern Einblicke in die Entwicklung der Viskosität und das Gelierverhalten, während die dielektrische Analyse (DEA)

die Ionenmobilität und die Moleküldynamik im Zusammenhang mit der Aushärtungsreaktion überwacht.

Die Kombination beider Verfahren in einem einzigen Experiment liefert ein umfassendes Bild des Aushärtungsprozesses, da gleichzeitig sowohl makroskopische mechanische Veränderungen als auch mikroskopische Molekülmobilität verfolgt werden können.

Diese Studie beschreibt die simultane Messung eines amingehärteten Zweikomponenten-Epoxidharzes mit einem Kinexus-Prime-Rotationsrheometer in Kombination mit einem dielektrischen Analysator DEA 288 *Ionic*.

Experimenteller Teil

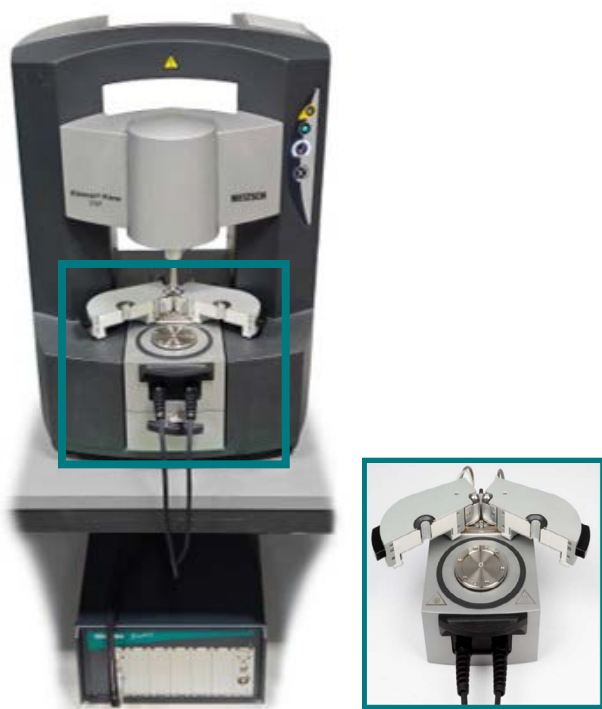
Material

Untersucht wurde ein Zweikomponenten-Epoxidharzsystem, bestehend aus einem Epoxidharz und einem Aminhärter. Die Komponenten wurden unmittelbar vor der Messung gemäß dem vom Hersteller empfohlenen Mischungsverhältnis gemischt.

Methoden

Die Messungen wurden durchgeführt mit

- dem Rotationsrheometer Kinexus Prime,
- dem dielektrischen Analysator DEA 288 *Ionic* und
- dem in Abbildung 1 dargestellten, integrierten rheometrisch-dielektrischen Messaufbau.



1 Setup für die simultane rheometrisch-dielektrische Prüfung:
Das Rotationsrheometer Kinexus, gekoppelt mit der DEA 288 *Ionic*.

Kinexus-Rotationsrheometer: Überwachung der Bildung molekularer Netzwerke

Das rheologische Verhalten spiegelt während der Entwicklung des Polymernetzwerks Veränderungen im Fließ- und Verformungsverhalten des Materials wider.

Zu Beginn der Aushärtung zeigt das unausgehärtete Harz überwiegend flüssigkeitsähnliches Verhalten und die Polymerketten können sich relativ frei bewegen. Mit fortschreitender Vernetzung schränkt das entstehende Polymernetzwerk die Molekülbewegung zunehmend ein, was zu einem deutlichen Anstieg der Viskosität und Elastizität führt.

Dieses Verhalten zeigt sich in den rheologischen Parametern, die mittels Rotationsrheometrie gemessen werden. Das rheologische Signal liefert daher einen hochempfindlichen Hinweis auf den Aushärtungsfortschritt und die Strukturentwicklung, insbesondere im Bereich der Gelierung und Verglasung, wo erhebliche Veränderungen der viskoelastischen Eigenschaften auftreten.

DEA 288 *Ionic*: Überwachung der molekularen Mobilität

Die dielektrische Antwort spiegelt die Mobilität von Ionen und Dipolen innerhalb des Materials wider.

Zu Beginn der Aushärtung können sich ionische Ladungsträger relativ frei durch das flüssige Harz bewegen. Mit fortschreitender Vernetzung schränkt das entstehende Polymernetzwerk die molekulare Bewegung jedoch zunehmend ein, was zu einer deutlichen Verringerung der Ionenmobilität führt.

Dieses Verhalten zeigt sich im Anstieg der Ionenviskosität, der mit dem DEA 288 *Ionic*-System gemessen wird. Das dielektrische Signal liefert daher einen hochempfindlichen Hinweis auf den fortschreitenden Aushärtungsprozess, insbesondere in den frühen Phasen, in denen rheologische Veränderungen noch relativ gering sein können.

Unmittelbar nach dem Mischen wurde die reaktive Formulierung auf die untere Rheometerplatte aufgetragen, die zugleich als dielektrische Sensorelektrode des DEA

288 *Ionic* diente. Das System wurde dabei bei auf 50 °C gehalten.

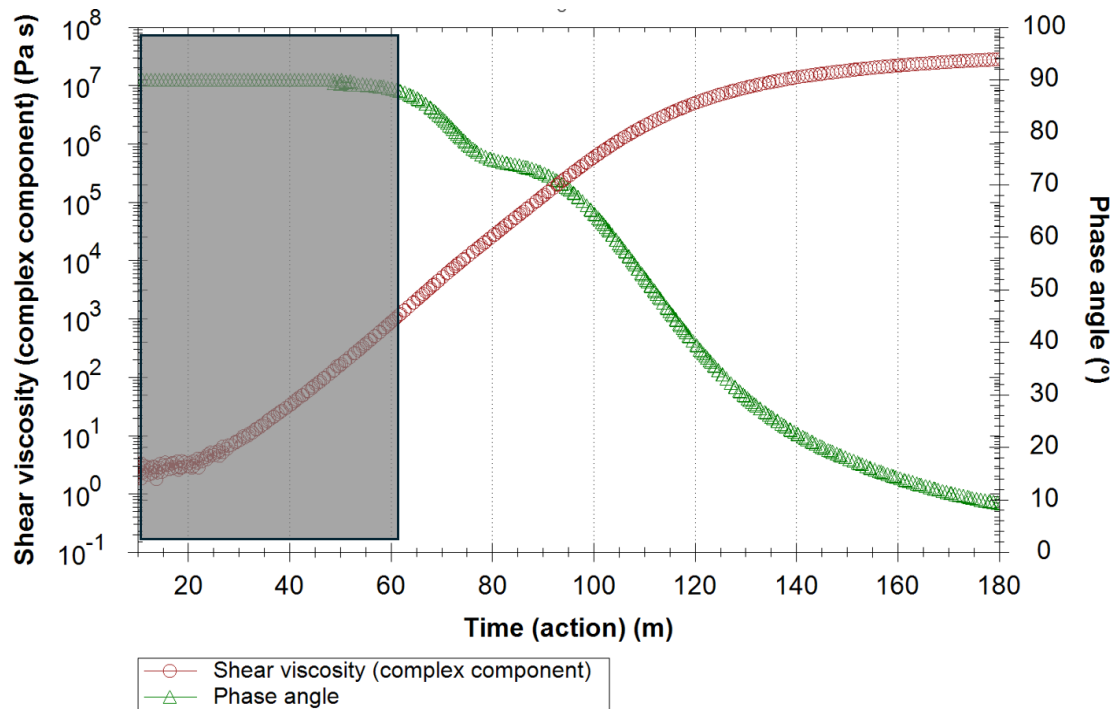
Tabelle 1 Messbedingungen

Rotationsrheometer Kinexus	
Geometrie	wiederverwendbare Platte mit einem Durchmesser von 8 mm
Messspalt	1 mm
Scherdehnung	0,1 %
Frequenz	1 Hz
Temperatur	50 °C
DEA 288 <i>Ionic</i>	
Sensor	werkzeugintegriert
Frequenz	1 Hz bis 10 kHz
Temperatur	50 °C

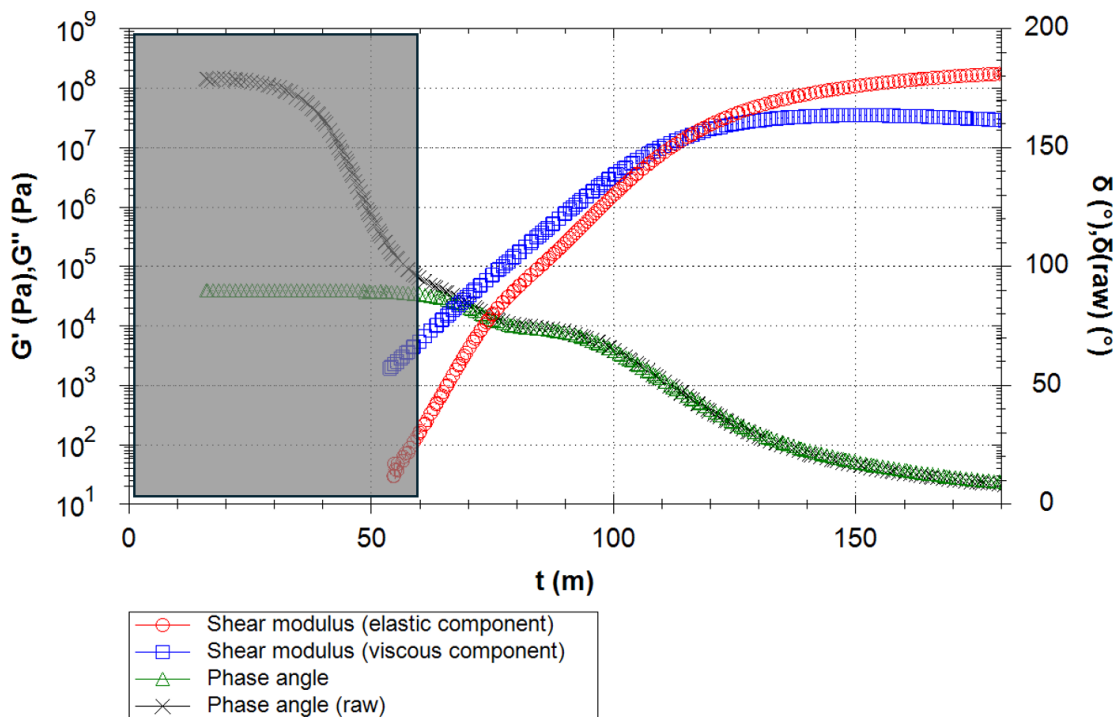
APPLICATIONNOTE Simultane rheometrische und dielektrische Charakterisierung eines amingehärteten Epoxidharzes

Nach dem Aufsetzen der oberen Messplatte (8 mm Durchmesser) und dem Einstellen des Messabstands auf 1 mm wurden rheologische und dielektrische Daten

während der gesamten Aushärtung simultan erfasst. Tabelle 1 fasst die Messbedingungen zusammen.



2 Rotationsrheometer Kinexus. Verlauf der komplexen Viskosität und des Phasenwinkels während der Aushärtung des Epoxidharzes bei 50 °C.



3 Rotationsrheometer Kinexus. Verlauf des elastischen Schubmoduls (G'), des viskosen Schubmoduls (G''), des Phasenwinkels und der direkt gemessenen Phasenverschiebung während der Aushärtung des Epoxidharzes bei 50 °C.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 2 zeigt die Kurven der komplexen Scherviskosität und des Phasenwinkels während des Versuchs. Abbildung 3 stellt die Kurven des elastischen Schubmoduls (G'), des viskosen Schubmoduls (G''), des Phasenwinkels und der direkt gemessenen Phasenverschiebung dar.

Verhalten während der ersten Aushärtestufen

Unmittelbar nach dem Einfüllen der frisch gemischten Epoxidformulierung weist das Material eine niedrige komplexe Scherviskosität auf. Unter diesen Bedingungen kann das rheologische Verhalten durch Trägheitseffekte des Messgeräts beeinflusst werden, die in den Daten der direkt gemessenen Phasenverschiebung (vor Korrektur) sichtbar sind.

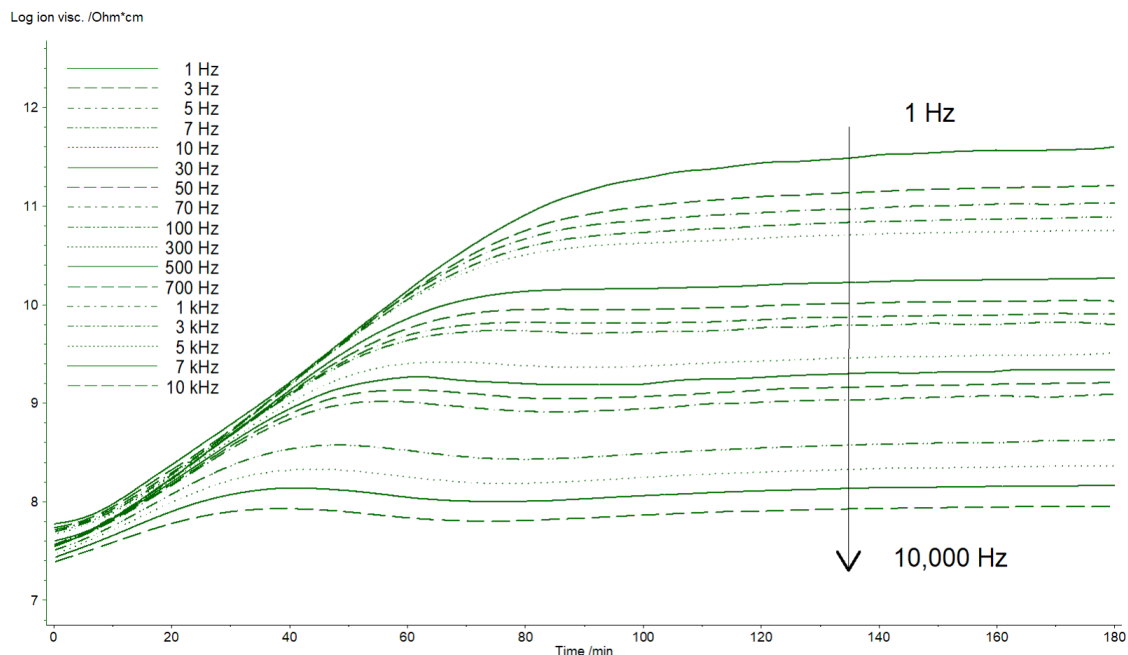
Mithilfe der in der rSpace-Software verfügbaren Rohmessgröße „direkt gemessenen Phasenverschiebung“ lässt sich der Einfluss der Trägheit durch einen Vergleich der Phasenwinkel erkennen. Zu Beginn der Messung übersteigt die direkt gemessene Phasenverschiebung den physikalisch aussagekräftigen Phasenwinkel. Dies deutet darauf hin, dass das rheologische Signal durch Trägheitseffekte beeinflusst wird und nicht ausschließlich das Materialverhalten widerspiegelt.

Folglich sollten die in dieser Anfangsphase ermittelten rheologischen Parameter mit Vorsicht interpretiert werden. Sie eignen sich nicht zur Bewertung der frühesten Aushärtungsstadien. Aus diesem Grund werden rheologische Kurven, bei denen der unkorrigierte Phasenwinkel den korrigierten Phasenwinkel übersteigt, nicht dargestellt.

Eine Möglichkeit, die Trägheitseffekte zu minimieren, wäre die Verringerung des Messabstands, die Verkleinerung des Plattendurchmessers und/oder die Reduzierung der Testfrequenz.

Wird der Test jedoch in Kombination mit dem DEA 288 *Ionic* durchgeführt, ist für eine vollständige Charakterisierung des Aushärtungsprozesses keine Wiederholung der Messung erforderlich. Da die dielektrischen Daten gleichzeitig erfasst werden, lässt sich der Beginn der Aushärtung direkt anhand der Entwicklung der Ionenviskosität überwachen. Im Gegensatz zu rheologischen Messungen werden dielektrische Messungen nicht durch die Trägheit des Rheometers beeinflusst und liefern daher bereits zu Beginn des Experiments zuverlässige Informationen über die Abnahme der Ionenmobilität.

Abbildung 4 zeigt die Entwicklung der mittels dielektrischer Analyse ermittelten Ionenviskosität. Der Anstieg der Ionenviskosität unmittelbar nach Messbeginn bei allen Frequenzen steht im Zusammenhang mit dem Beginn der Aushärtungsreaktion.



4 DEA 288 *Ionic*. Verlauf der Ionenviskosität des Epoxidharzes bei 50 °C für Frequenzen zwischen 1 Hz und 10.000 Hz.

APPLICATIONNOTE Simultane rheometrische und dielektrische Charakterisierung eines amingehärteten Epoxidharzes

Gelierung

Im Verlauf der Härtingsreaktion steigt das Molekulargewicht durch die Bildung kovalenter Bindungen zwischen den Epoxid- und Aminfunktionalitäten an. Infolgedessen nimmt die komplexe Viskosität kontinuierlich zu (Abbildung 2).

Der Übergang von einer überwiegend viskosen Flüssigkeit zu einem elastischen Netzwerk wurde anhand der Entwicklung der viskoelastischen Moduln beobachtet. Der Gelpunkt lässt sich anhand des bei 116 Minuten festgestellten Kreuzungspunkts des elastischen Schermoduls (G') und des viskosen Schubmoduls (G'') identifizieren (Abbildung 3). Dies weist auf die Bildung eines unendlichen, dreidimensionalen Netzwerks hin.

Fazit: Simultane Erfassung des Aushärtebeginns trotz rheologischer Trägheitseffekte

Mit fortschreitender Aushärtung und zunehmender Viskosität nimmt der Einfluss der Trägheit rasch ab. Dann spiegeln die rheologischen Daten das Materialverhalten vollständig wider und ermöglichen die anschließende Bestimmung des Viskositätsanstiegs, der viskoelastischen Entwicklung und des Gelierverhaltens.

Die Kombination aus rheometrischer und dielektrischer Analyse gewährleistet eine kontinuierliche Überwachung des Aushärtungsprozesses über den gesamten Messbereich hinweg. Während die DEA die frühesten Stadien der Netzworkebildung erfasst, liefert die Rheometrie detaillierte Informationen über die Entwicklung der mechanischen Eigenschaften, sobald eine ausreichende strukturelle Festigkeit erreicht ist.