

APPLICATION NOTE

Harze – Dynamisch-mechanische Analyse / Rheometrie

DEA in Kombination mit Rheometrie: Mehr als die Summe zweier Methoden

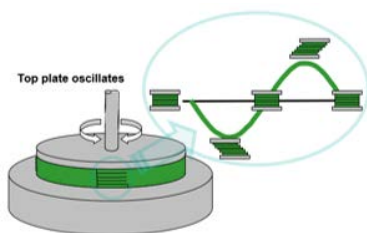
Applications Laboratory Rheology, Selb

Einleitung

Eine genaue Analyse der Materialeigenschaften ist für die Optimierung von Leistung und Qualität in Industrie und Forschung unerlässlich. Durch die Integration der Kinexus-Rheometrie mit der dielektrischen Analyse (DEA) lassen sich mechanisches und elektrisches Verhalten in einem einzigen Experiment gleichzeitig bewerten. Die Kombination beider Techniken eröffnet tiefere Einblicke in komplexe Materialien wie Polymere, Verbundwerkstoffe und aushärtende Systeme. Dieser Ansatz schafft die Grundlage für ein umfassendes Verständnis der viskoelastischen Eigenschaften und dielektrischen Antworten und liefert wertvolle Daten für die Prozessentwicklung, Qualitätskontrolle und die moderne Materialforschung.

Messprinzip Rotationsrheometrie

Die Rotationsrheometrie charakterisiert die viskoelastischen Eigenschaften eines Materials, indem dessen Reaktion auf eine unter kontrollierten Bedingungen aufgetragene Verformung gemessen wird. Bei einem typischen Oszillationstest wird die Probe zwischen zwei Geometrien platziert – üblicherweise parallele Platten oder eine Kegel-Platten-Anordnung. Eine Platte oszilliert, während die andere bewegungslos bleibt (siehe Abbildung 1). Dadurch wird eine Scherkraft auf die Probe ausgeübt.



1 Schematische Darstellung einer Messung mit einem Rotationsrheometer: Die Probe wird zwischen zwei Platten positioniert; eine Oszillation der oberen Platte erzeugt eine Scherbeanspruchung.

Kontrollierte Winkelauslenkung oder Drehmoment wird angelegt, wodurch eine Verformung erzeugt wird:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t)$$

Das Material antwortet darauf mit einer messbaren Schubspannung:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$$

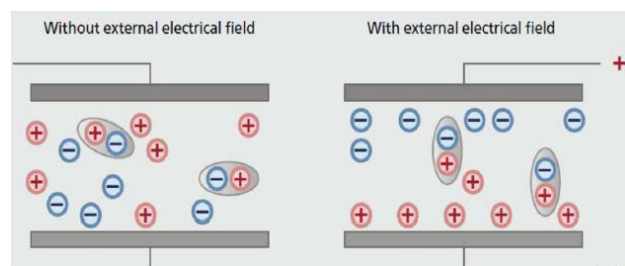
Dabei sind γ_0 die Verformungsamplitude, ω die Winkelgeschwindigkeit, τ_0 ist die Schubspannungsamplitude und δ die Phasenverschiebung zwischen der aufgetragenen Verformung und der gemessenen Schubspannung. Diese Phasenverschiebung spiegelt die viskoelastischen Eigenschaften des Materials wieder.

Zu den rheologischen Schlüsselparametern zählen der elastische Schubmodul (G'), der viskose Schubmodul (G'') und die komplexe Scherviskosität (η^*). Diese werden aus den gemessenen Spannungs- und Dehnungsverläufen abgeleitet und geben Aufschluss über die Struktur und das Fließverhalten des Materials.

Unterliegt das Material Veränderungen (z. B. Aushärtung), verändert sich seine Fähigkeit, einer Verformung zu widerstehen. Die Bildung eines Polymernetzwerks führt zu einer erhöhten Steifigkeit und zu einer Änderung des Verhältnisses zwischen dem viskosen Schubmodul, G'' und dem elastischen (elastischer Speichermodul, G') Verhalten.

Messprinzip dielektrische Analyse

Die dielektrische Analyse (DEA) verfolgt die Änderungen der dielektrischen Eigenschaften eines Materials während eines kontrollierten Zeit-Temperatur-Programms. In einem typischen DEA-Experiment wird die Probe zwischen zwei Elektroden positioniert – entweder zwischen parallelen Platten oder ineinandergreifenden Kamm Elektroden (siehe Abbildung 2).



2 Prinzip der dielektrischen Prüfung

Es wird eine sinusförmige Spannung angelegt:

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t)$$

Das Material antwortet mit einem elektrischen Strom:

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi)$$

Verunreinigungen im Material liefern Ladungsträger, die zu den Elektroden wandern, während dipolare Spezies (wie Monomere oder Oligomere) sich im elektrischen Feld ausrichten. Dieses Verhalten resultiert in dem gemessenen Strom.

Im Verlauf einer Aushärtung entsteht ein dreidimensionales Polymernetzwerk, das die Ionenmobilität verringert und die Fähigkeit der Dipole zur Neuausrichtung einschränkt. Dadurch werden sowohl die Bewegung der Ladungsträger als auch die Dipolverschiebung zunehmend behindert. Ein wichtiger Parameter, der aus der Messung abgeleitet wird, ist die Ionenleitfähigkeit (σ). Die Ionenleitfähigkeit ist abhängig von der Mobilität der freien Ladungsträger sowie der Energie, die durch die Neuorientierung der Dipole umgesetzt wird. Ionenviskosität ρ und Ionenleitfähigkeit σ stehen in folgendem Zusammenhang:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

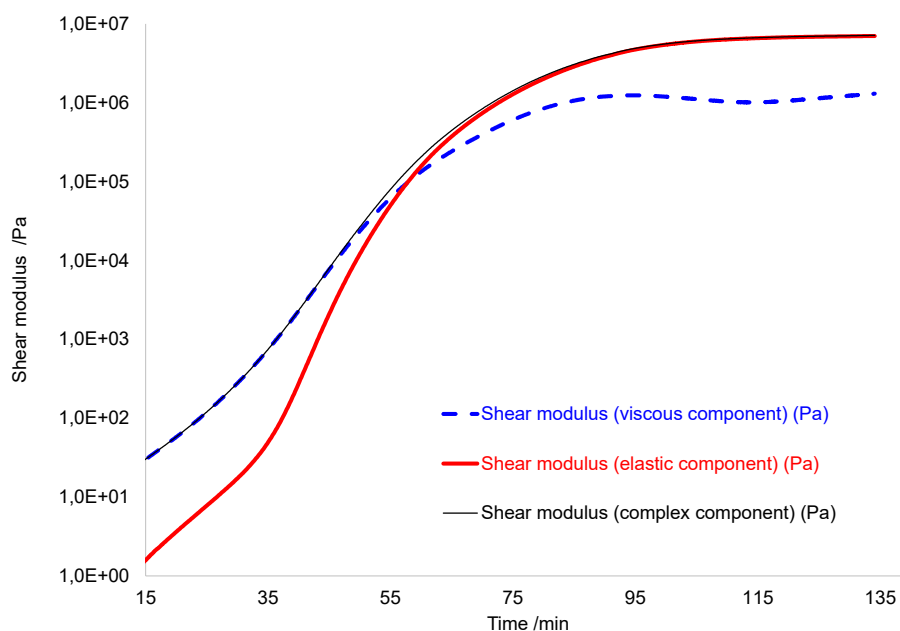
Schreitet die Aushärtung fort, verringert das sich ausdehnende Polymernetzwerk die Ionenleitfähigkeit, was einen Anstieg der Ionenviskosität zur Folge hat.

Messbedingungen

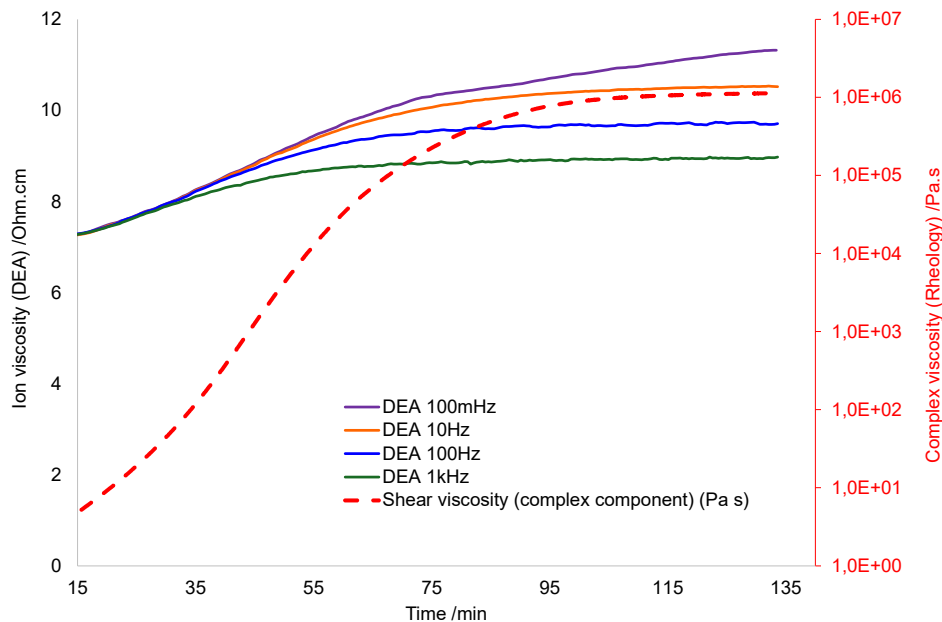
Die kombinierte Rheometrie-DEA-Messung wurde unter Verwendung einer Messgeometrie mit parallelen Platten (Durchmesser: 8 mm) an UHU Plus Endfest 300 (Epoxidkleber) bei einer konstanten Temperatur von 60 °C durchgeführt. Das Rheometer arbeitete mit einer Scherverformung von 1 % und einer Frequenz von 1 Hz. Die Normalkraft, der Schermodul (G'), der Viskositätsmodul (G'') und die komplexe Viskosität (η^*) wurden als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Die DEA-Messung erfolgte simultan mit Anregungsfrequenzen von 100 mHz, 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz; verfolgt wurde die Ionenviskosität ($\log(\text{Viskosität})$ in Ohm-cm) über die Zeit.

Messergebnisse

Die rheologische Messung zeigt ein typisches zeitabhängiges Aushärtungsprofil des Epoxidklebstoffs bei 60 °C (siehe Abbildung 3). Zunächst ist der viskose Schermodul G'' höher als der elastische Schermodul G' . Dies deutet unter den gegebenen Testbedingungen auf einen flüssigkeitsähnlichen Zustand hin. Mit fortschreitender Aushärtung nehmen beide Signale zu, wobei G' bei 57 °C G'' übersteigt. Dies spiegelt den Übergang von einem flüssigen zu einem gelartigen und schließlich zu einem festen Netzwerk wider. Dieser Crossover-Punkt (G' / G'') entspricht auf der Zeitskala der angewandten Frequenz (1 Hz) dem Gelpunkt.



3 Rheologische Kurven aus dem kombinierten Kinexus/DEA-Test



4 Kurven der komplexen Scherviskosität (Rheologie) und Ionenviskosität (dielektrische Analyse) während der isothermen Aushärtung

Abbildung 4 zeigt den Verlauf der komplexen Scherviskosität (Rheometer) zusammen mit der Ionenviskosität (DEA). Die bei allen Frequenzen gemessene Zunahme der Ionenviskosität deutet bei fortschreitender Vernetzung auf eine Abnahme der Dipol- und Ionenmobilität hin. Das Plateau signalisiert die Beendigung des Aushärtungsprozesses. Je höher die Frequenz, desto schneller wird das Plateau erreicht. Bei niedrigeren Frequenzen, wie beispielsweise 100 mHz, erreicht das Signal bis zum Ende der Messung kein Plateau. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion noch nicht abgeschlossen ist. Die Frequenzabhängigkeit der Signale spiegelt deren unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber schnellen und langsamen Segmentbewegungen wider.

Ein wichtiger Aspekt der kombinierten Analyse ist die sich ergänzende Empfindlichkeit der beiden Methoden. Rheologische Daten liefern verlässliche Informationen über die Netzwerkbildung und mechanische Übergänge. Die Aussagekraft der Rheometrie nimmt jedoch ab, sobald die Probe sehr steif wird. Die mechanischen Daten pendeln sich auf ein Niveau ein, eine weitere Netzwerkentwicklung kann durch makroskopische Verformung nicht mehr erfasst werden. Im Gegensatz dazu bleibt die dielektrische Analyse (DEA) auch dann noch hochsensibel gegenüber andauernden molekularen Dynamiken und Änderungen der Ionenmobilität, wenn

die Probe bereits zu steif für mechanische Verformung geworden ist. Dies wird durch die 100-mHz-DEA-Kurve veranschaulicht, die selbst dann noch eine Änderung zeigt (was auf eine fortlaufende Reaktion hindeutet) als die rheologische Kurve bereits ihr Plateau erreicht hat. Die DEA liefert so wertvolle zusätzliche Einblicke in die späteren Phasen der Aushärtung und sorgt für ein vollständigeres Bild des Reaktionsverlaufs.

Fazit

Die vorliegende Anwendung demonstriert eindrucksvoll die Vorzüge der Kombination von Rheometrie und DEA zur Überwachung der Epoxidhärtung. Das NETZSCH-System liefert gleichzeitig mechanische und dielektrische Daten, sodass Anwender sowohl makroskopische als auch Änderungen auf molekularer Ebene während des gesamten Prozesses verfolgen können. Während sich die Rheometrie hervorragend zur Identifizierung mechanischer Übergänge und des Gelpunkts eignet, liefert die DEA noch detaillierte Informationen zum Reaktionsfortschritt, wenn die Probe für mechanische Untersuchungen bereits zu steif geworden ist. Die DEA schafft zusätzlichen Mehrwert, indem sie den laufenden Aushärtungsprozess transparent macht, die Prozessoptimierung unterstützt und zuverlässig vollständig ausgehärtete Produkte ermöglicht.