

## Untersuchungen an UV-härtenden Systemen mittels Photo-Dynamischer Differenzkalorimetrie (Photo-DSC)

Dr. Stefan Schmöler

### Einleitung

Mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist neben der Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen und Umwandlungsenthalpien auch die Untersuchung von Aushärtereaktionen möglich. Generell werden die Proben in einem Tiegel mit gelochtem Deckel unter Normaldruck mit konstanter Spülgasrate untersucht. Kombiniert man die DSC mit einer UV-Lampe können Untersuchungen zu lichterhärtenden Reaktionen durchgeführt werden. Abbildung 1 zeigt die hier verwendete DSC 204 **F1 Phoenix**® direkt über den Ofendeckel verbunden mit einer UV-Lampe.



1 NETZSCH Photo-DSC 204 **F1 Phoenix**® mit Omnicure S2000-Lampe

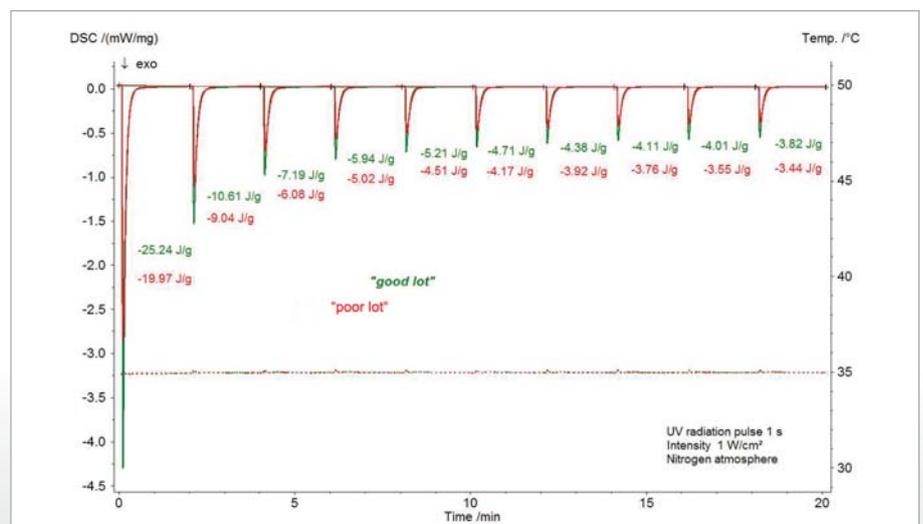
### Ergebnisse

#### UV-härtende Systeme: „Gut-schlecht“-Vergleich von 2 Druckfarben

Die Probe wurden in einem offenen Tiegel dem UV-Licht ausgesetzt. Intensität und Belichtungszeit können im Rahmen eines Temperaturprogramms variiert werden. Im Allgemeinen werden isotherme Bedingungen oder ein dynamisches Temperaturprogramm verwendet.

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der Photo-DSC für die Aushärtung einer Siebdruckfarbe auf Acrylatbasis. Es wurden zwei unterschiedliche Probenchargen bei einer konstanten Temperatur von 35 °C in Stickstoffatmosphäre untersucht. Die Belichtung erfolgte im Pulsbetrieb mit einer Intensität von 1 W/cm<sup>2</sup> und einer Pulszeit von 1 s. Aus der Messung wurde die Umsatzkurve unter der Annahme berechnet, dass

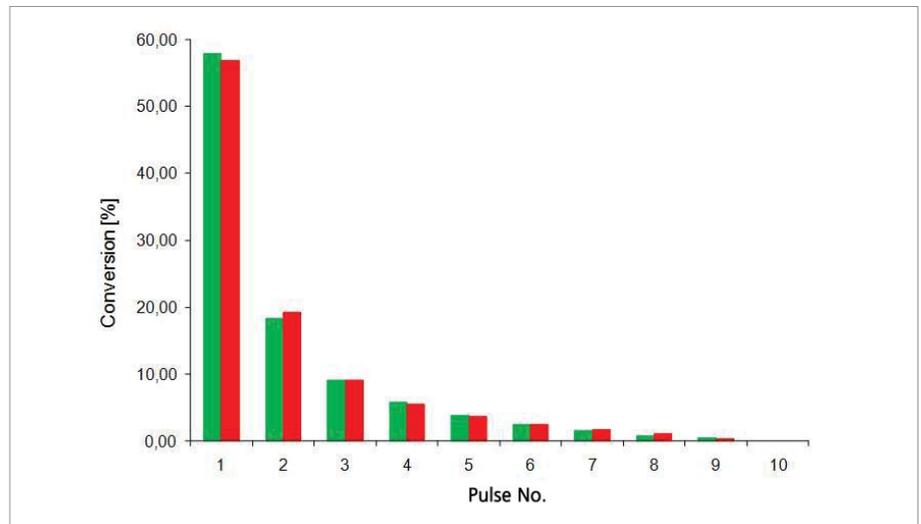
während der letzten Belichtungsstufe keine Aushärtung mehr auftritt. Die letzte Belichtungsstufe wurde von den vorherigen subtrahiert und die Enthalpie der einzelnen Stufe in Relation zur Gesamtenthalpie gesetzt.



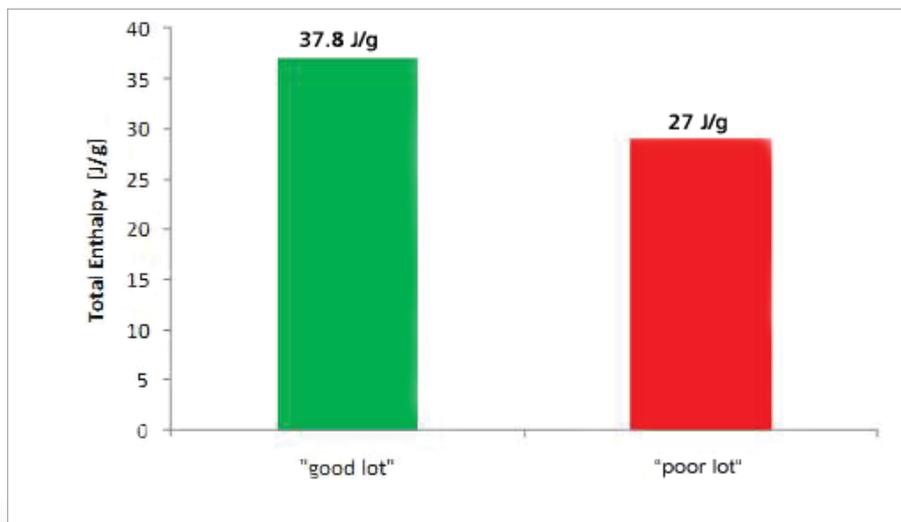
2 UV-Aushärtung von Druckfarbe (grün: "gute Charge"; rot: "schlechte Charge")

## APPLICATIONNOTE Untersuchungen an UV-härtenden Systemen mittels Photo-Differenzkalorimetrie (Photo-DSC)

Die Umsatzkurve in Abbildung 3 zeigt während der ersten beiden Belichtungsstufen ein leicht unterschiedliches Aushärteverhalten der „guten Probe“ im Vergleich zur „schlechten Probe“.



3 Umsatzkurve der Siebdruckfarbe (grün: „gute Charge“; rot: „schlechte Charge“)



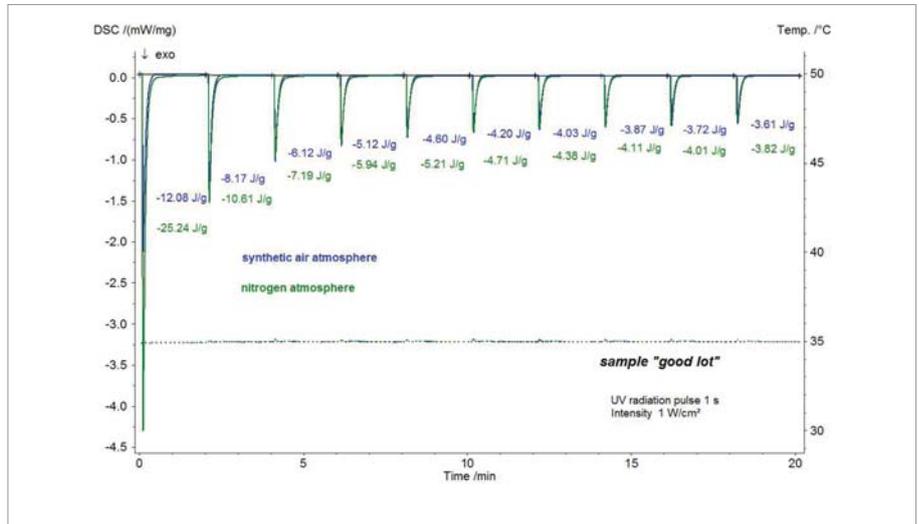
4 Gesamtenthalpie der UV-Aushärtung für die „gute Charge“ (grün) und die „schlechte Charge“ (rot)

In Abbildung 4 sind die Gesamtreaktionsenthalpien für die beiden Farbproben dargestellt. Sie unterscheiden sich signifikant voneinander. Im Vergleich zur „schlechten Probe“ weist die „gute Probe“ eine höhere Reaktivität (Gesamtenthalpie) auf.

**APPLICATIONNOTE** Untersuchungen an UV-härtenden Systemen mittels Photo-Differenzkalorimetrie (Photo-DSC)

**Einfluss der Gasatmosphäre**

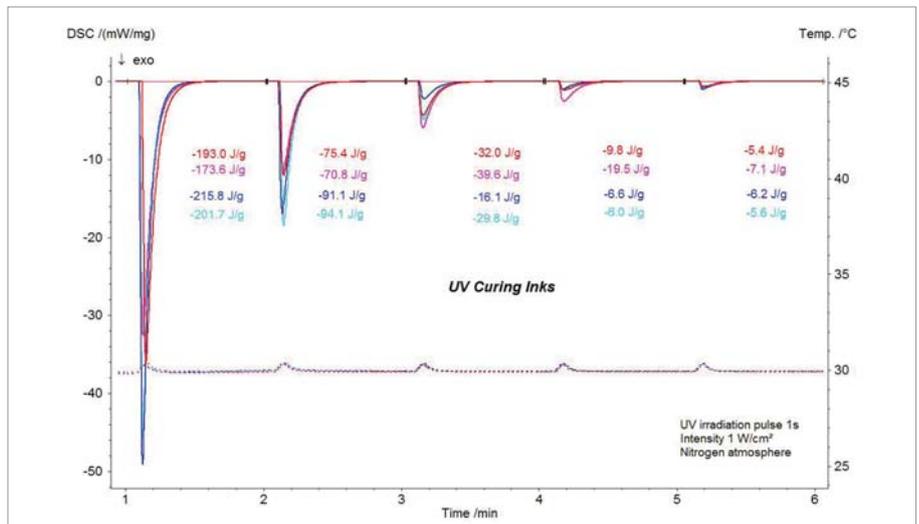
Der Einfluss von Sauerstoff auf das Aushärteverhalten von Acrylsystemen ist hinlänglich bekannt. Dies spiegelt das Beispiel für die „gute Probe“ in Abbildung 5 wider. Dank der internen Massendurchflussregler für einen präzisen Spülgasstrom konnten in der DSC 204 **F1 Phoenix**® UV-DSC-Messungen mit verschiedenen Atmosphären auf einfache Weise realisiert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Enthalpie für die Aushärtung in synthetischer Luft im Vergleich zur Messung unter Stickstoffatmosphäre niedriger ist. Der vorhandene Sauerstoff agiert als Inhibitor für den UV-Aushärteprozess [2].



5 UV-DSC-Aushärteergebnisse für verschiedene Atmosphären (blau: synthetische Luft; grün: Stickstoff)

**Einfluss des Farbtons auf das Aushärteverhalten**

Die blauen Kurven in Abbildung 6 zeigen die UV-DSC-Ergebnisse für zwei blaue Farben und die roten Kurven für rote Farben. Verglichen mit den roten Farben weisen beide blaue Farben (unterschiedliche Chargen) eine wesentlich höhere Enthalpie für die UV-Aushärtung auf. Wiederum konnten geringe Unterschiede im Aushärteverhalten der beiden gleichfarbigen Probenchargen aufgrund der UV-DSC-Ergebnisse aufgezeichnet werden. Bei der Entwicklung von neuen Formulierungen sind UV-DSC-Ergebnisse besonders hilfreich, um Formulierungen mit unterschiedlichem Farbton mit gleichem Aushärteverhalten zu erhalten. Dies ist für die spätere Anwendung ausschlaggebend.



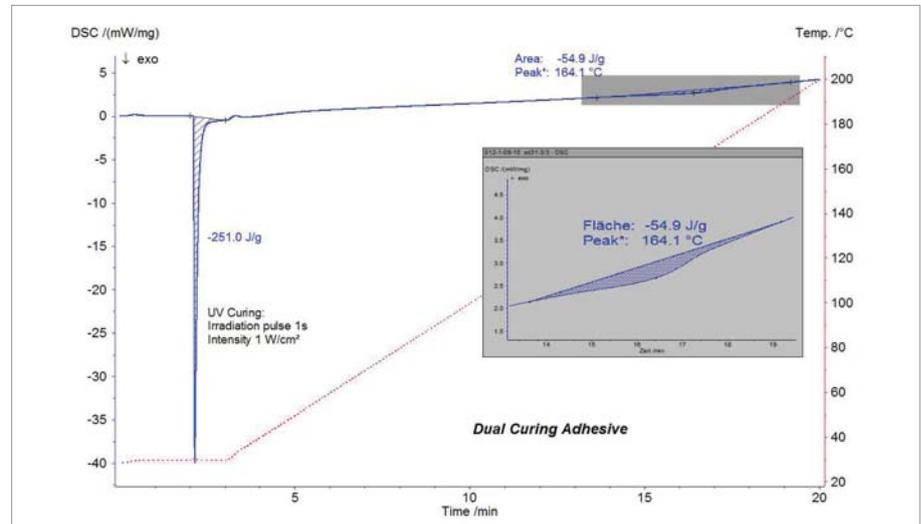
6 DSC-Ergebnisse für vier UV-härtende Druckfarben unterschiedlicher Farbe (zwei blaue und zwei rote Druckfarben)

## APPLICATIONNOTE Untersuchungen an UV-härtenden Systemen mittels Photo-Differenzkalorimetrie (Photo-DSC)

### Ergebnisse für ein dual-härtendes System

Neben Systemen mit nur einem Vernetzungsmechanismus können mit der UV-DSC auch dual-härtende Systeme [3], wie z. B. spezielle Arten von Klebstoffen, untersucht werden. Diese Klebstoffe härten nicht nur unter UV-Belichtung, sie zeigen auch einen thermischen Nachhärteeffekt.

Ein solches System ist in Abbildung 7 dargestellt. Die UV-Belichtung für 1 s bei Raumtemperatur zeigt einen exothermen Aushärteeffekt mit einer Enthalpie von 251 J/g. Durch Aufheizung der Probe bis 200 °C konnte der thermische Aushärteeffekt bei 164 °C (Peaktemperatur) mit einer Enthalpie von 55 J/g beobachtet werden. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass es möglich ist, das Aushärteverhalten mit einer einzigen UV-DSC-Untersuchung vollständig zu charakterisieren.



7 UV-DSC-Ergebnisse an einem dual-härtenden Klebstoff

### Zusammenfassung

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) in Verbindung mit einer UV-Lampe erlaubt die Untersuchung von fotoinitierten Aushärteprozessen. Die erhaltenen Ergebnisse helfen, einen Einblick in die Aushärtemechanismen und die Kinetik von Aushärtereaktionen zu gewinnen. Zusätzlich kann die Untersuchung dual-härtender Systeme mit nur einer einzigen Messung realisiert werden.

### Literatur

- [1] Schwalm, R., „UV coatings – Basics, Recent Developments and New Applications“; Elsevier, Amsterdam-Oxford, 2007.
- [2] B.Vollmert, „Grundriss der Makromolekularen Chemie“ Vol. I, Karlsruhe 1982, 76 ff.
- [3] J.P. Fouassier (Ed.), „Radiation curing in polymer science and technology“, Elsevier, 1993, Chapter 6, S. Peters, „Overview of Dual-Cure and Hybrid-Cure Systems in Radiation Curing“.