

Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm (ZTU-Diagramm) von Epoxidharz

Claire Strasser, Dr. Elena Moukhina und Dr. Mohammed Bouzbib

Einleitung

Epoxidharz ist ein äußerst vielseitiges und langlebige Material, das für seine außergewöhnlichen mechanischen, thermischen und adhäsiven Eigenschaften bekannt ist. Seit seiner Entdeckung hat es sich aufgrund seiner Fähigkeit, extremen Umweltbedingungen standzuhalten, chemischen Schäden zu widerstehen und strukturelle Festigkeit zu bieten, zu einem Eckpfeiler der Innovation in verschiedenen Branchen entwickelt.

Im Mittelpunkt vieler Epoxidharzformulierungen steht 2,2-Bis(4-(2,3-epoxypropyl)phenyl)propan, allgemein bekannt als Bisphenol-A-diglycidylether (Formel in Abbildung 1, BADGE). BADGE dient als Schlüsselkomponente bei der Herstellung von Epoxidharzen, die sich durch hervorragende Klebe- und Korrosionsschutzeigenschaften auszeichnen.

Bei der Herstellung wird ein Epoxidmonomer mit einem Härter gemischt, wodurch eine Vernetzungsreaktion unter kontrollierter Temperatur ausgelöst wird, die das flüssige Harz in ein festes 3D-Netzwerk umwandelt.

Während der Aushärtung finden zwei wichtige Übergänge statt: Gelierung und Vitrifikation. Die Gelierung ist die irreversible Umwandlung des Harzes in ein viskoelastisches Gel, was mit einem Anstieg der Viskosität und Steifigkeit einhergeht und typischerweise bei einem Aushärtungsgrad zwischen 55% und 80% auftritt. Die Vitrifikation tritt ein, wenn das Harz die Glasübergangstemperatur (T_g) erreicht. Zu diesem Zeitpunkt geht das

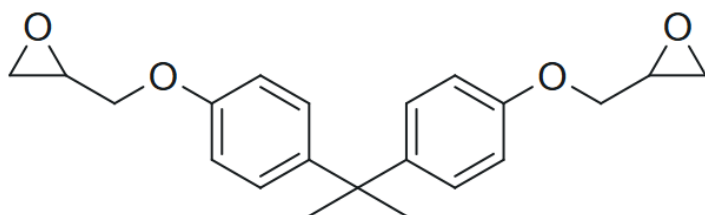
Harz von einem gummiartigen in einen glasartigen Zustand über, was zu einer Verlangsamung oder sogar zu einem vollständigen Stillstand der Aushärtung führt. Die Vitrifikation ist reversibel, und die Reaktion kann durch Erhöhung der Temperatur wieder in Gang gesetzt werden. Um einen hohen Aushärtungsgrad zu erzielen, ist es daher wichtig, die Aushärtebedingungen zu optimieren.

In dieser Studie wird eine Methode zur Erstellung von Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm (engl.: Time-Temperature-Transformation (TTT) diagram) für Epoxidharzsysteme vorgeschlagen, bei der die Aushärtekinetik auf der Basis von nicht-isothermen temperaturmodulierten DSC- und rheologischen Messungen analysiert wird. Bei diesem Ansatz wird ein zweistufiges kinetisches Modell verwendet, um ein TTT-Diagramm zu entwickeln. Dieses Diagramm stellt auch den Zeitpunkt der Gelierung und Vitrifikation während der isothermen Aushärtung dar und trägt somit zur Optimierung der Aushärteparameter und zur Senkung der Energiekosten bei.

Materialien: Zusammensetzung und Mischungsverhältnis des Epoxidharzes

Die Messungen wurden an einem handelsüblichen Epoxidharz (Resoltech 1040T) durchgeführt, das aus DGEBA (Harz) und zwei Diaminen, 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) und 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (Härter) besteht.

Es wurde eine Harzmischung mit einem Harz-/Härter-Verhältnis von 100:30 (Gewichtsprozent) untersucht.



1 Bisphenol A-Ddiglycidylether

Geräte, Methoden und Arbeitsablauf

- **Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g vom Aushärtegrad:** Untersuchungen an teilausgehärteten Proben: Temperaturmodulierte DSC (TM-DSC)
Analytische Abhängigkeit: Di Benedetto-Gleichung: Kinetics Neo
- **Kinetische Analyse und kinetisches Modell:** Tests mit unterschiedlichen Aufheizraten: Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC)
Kinetische Modellierung auf Basis von DSC-Tests und T_g -Abhängigkeit vom Aushärtegrad: Kinetics Neo
- **Bestimmung des Gelpunktes:** Isothermae Tests (Rheologie)
- **Erstellung eines Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramms (TTT):** Kinetics Neo



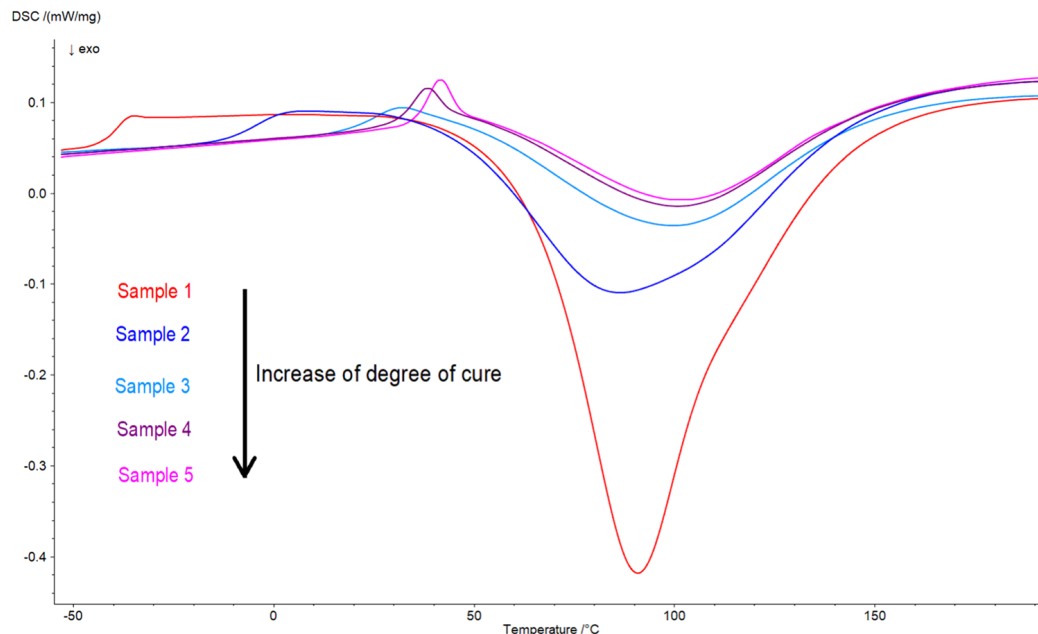
Abhängigkeit von der Glasübergangstemperatur T_g vom Aushärtegrad

Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Aushärtegrad wurde mittels temperaturmodulierten DSC (NETZSCH DSC 214 Polyma® mit Autosampler) untersucht.

Fünf Proben wurden in Aluminiumtieglern mit gelochtem Deckel vorbereitet und bei 20 °C für unterschiedliche Zeiten gehärtet, um verschiedene Aushärtegrade zu erhalten. Diese teilgehärteten Proben wurden anschließend mittels temperaturmodulierter DSC untersucht, um den Glasübergangseffekt von der Enthalpie-Relaxation und der Restaushärtung zu trennen.

Die TM-DSC-Tests wurden von -60 °C bis 200 °C mit einer Aufheizrate von 3 K/min mit einer Modulationsperiode von 60 s und einer Temperaturamplitude von 0,8 K unter Stickstofffluss (40 ml/min) durchgeführt.

Die Gesamtwärmeströme (entspricht den Standard-DSC-Signal ohne Modulation) aus den temperaturmodulierten DSC-Tests ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Restaushärtung für diese Proben. Mit zunehmendem Aushärtegrad verschiebt sich die Glasübergangsstufe zu höheren Temperaturen und überlappt sogar mit dem exothermen Effekt, der die Rest-Aushärtung repräsentiert; die Peakfläche des exothermen Effektes wird mit zunehmendem Aushärtegrad geringer.



2 Gesamtwärmestrom der modulierten DSC-Messungen mit 3 K/min an den Proben 1 bis 5 mit unterschiedlichen Aushärtegraden

Die Glasübergangstemperatur T_g aus dem reversiblen Wärmestrom und die Aushärteenthalpie aus dem irreversiblen Wärmestrom für jede Probe sind in Tabelle 1 zusammen mit der Aushärtezeit bei 20 °C und dem aus der Restenthalpie berechneten Aushärtegrad aufgeführt. Die völlig ungehärtete Probe 1 wurde während der ersten Aufheizung vollständig ausgehärtet mit einer Glasübergangstemperatur T_{g0} [1]. Anschließend wurde sie ein zweites Mal aufgeheizt, um die Glasübergangstemperatur ($T_{g\infty}$) für das vollständig ausgehärtete Material zu bestimmen (letzte Zeile in Tabelle 1).

Der Aushärtegrad der Proben 2 bis 5 wurde durch Vergleich der Enthalpie des Aushärtepeaks mit der Enthalpie der vollständig ausgehärteten Probe bestimmt.

Auf Grundlage der in Tabelle 1 zusammengefassten Messwerte kann mit Hilfe der DiBenedetto-Gleichung (2) ein Diagramm der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom Aushärtegrad erstellt werden.

$$(T_g - T_{g0}) / (T_{g\infty} - T_{g0}) = \lambda \alpha / (1 - (1 - \lambda) \alpha) \quad (2)$$

T_{g0} : Glasübergangstemperatur des ungehärteten Harzes

$T_{g\infty}$: Glasübergangstemperatur des vollständig ausgehärteten Harzes

α : Aushärtegrad

λ : Anpassungskonstante

Tabelle 1 Ergebnisse der temperaturmodulierten DSC-Messungen

Probe	Aushärtezeit bei 20 °C [h]	Glasübergangstemperatur [°C]	Enthalpie der Restaushärt [Jg ⁻¹]	Aushärtegrad [%]
1	0	-36,8	471	0
2	4,75	-1,1	287	39
3	9,51	27,7	187	60
4	14,27	37,9	154	67
5	19,03	41,3	145	69
1.,2.Aufheizung	-	126,1	0	100

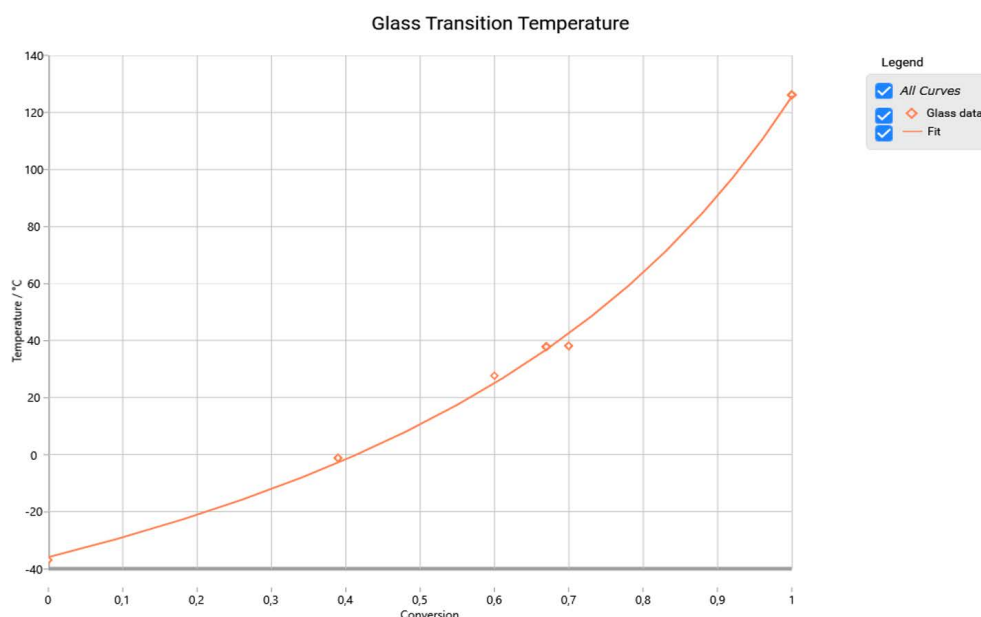
Abbildung 2 zeigt die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des experimentell bestimmten Aushärtegrades sowie die DiBenedetto-Anpassung in der Software Kinetics Neo.

Diese Anpassung wurde mit folgenden Parameter erzielt:

$$T_{g0} = -35,8 \text{ °C}$$

$$T_{g\infty} = 125,7 \text{ °C}$$

$$\lambda = 0,40$$



3 Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit zum Aushärtegrad mit Anpassung nach der DiBenedetto-Gleichung

Kinetische Analyse und Kinetikmodell

Bei einer zweiten Testreihe wurden unterschiedliche Heizraten (0,1 bis 10 K/min) verwendet, um die Reaktionskinetik zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden neue Mischungen vorbereitet, eingewogen und sofort gemessen (Proben 6 bis 11).

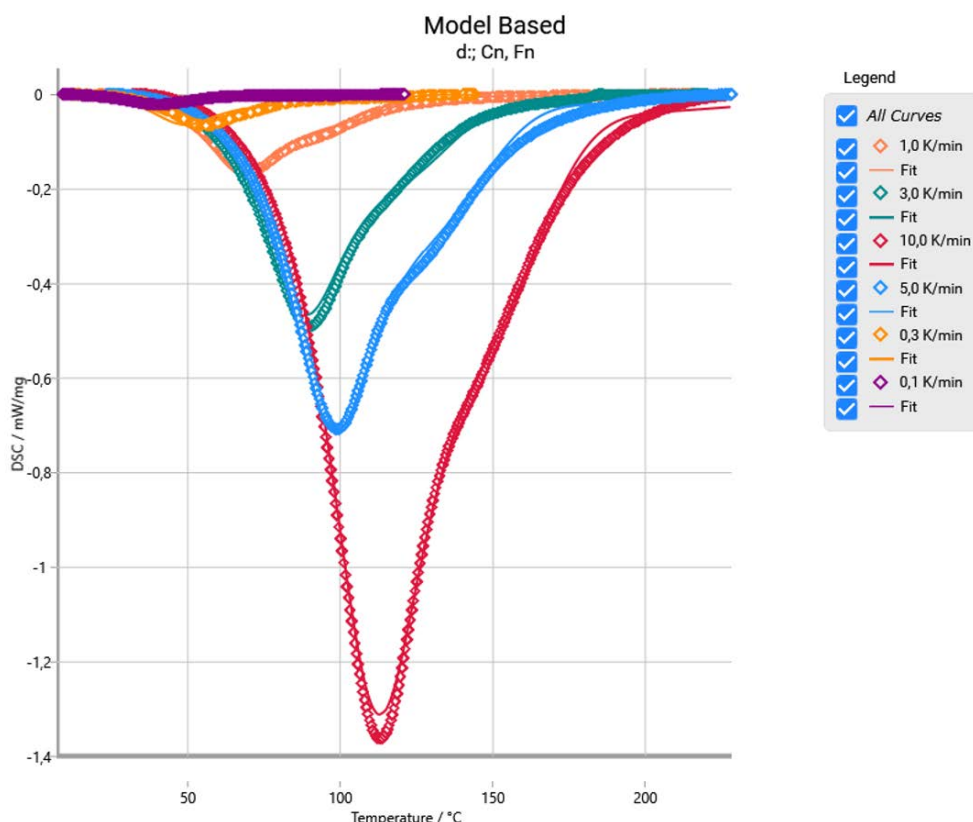
Abbildung 4 zeigt einen Vergleich der experimentellen Daten (Punkte) mit den Kurven (durchgezogen), die mit den in der NETZSCH Kinetics Neo-Software optimierten Kinetikparametern auf Basis der vorher genannten sechs DSC-Messungen berechnet wurden. Zur Charakterisierung der Reaktionskinetik wurde ein Modell mit zwei aufeinanderfolgenden Stufen gewählt, da die im exothermen Aushärtepeak beobachtete Schulter zusammen mit dem Peak-Minimum auf eine zweistufige Reaktion hindeutet.

Dieses Modell beinhaltet eine autokatalytische Reaktion für die erste Stufe (vereinfachte Kamal-

Souror-Gleichung) sowie eine Reaktion n-ter Ordnung für die zweite Stufe. Zusätzlich wurde eine Diffusionskontrolle für den Temperaturbereich oberhalb der Glasübergangstemperatur (siehe DiBenedetto-Ergebnisse aus TM-DSC-Versuchen) für die zweite Stufe berücksichtigt. Zur Optimierung der kinetischen Parameter (Präexponentialfaktoren, Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen) wurde eine nichtlineare Regression durchgeführt, siehe Tabelle 2.

Tabelle 2 Ergebnisse der Kinetikparameter

Parameter	1. Stufe	2. Stufe
Aktivierungsenergie (kJ/mol)	51,1	54,8
Log (PreExp) (1/s)	4,3	4,7
Reaktionsordnung n	1,7	1
Beitrag	0,7	0,3



4 Beschreibung der DSC-Aushärtekurven mit der Kinetics Neo-Software; Bestimmtheitsmaß ((R2) > 0,99

Bestimmung des Gelpunktes

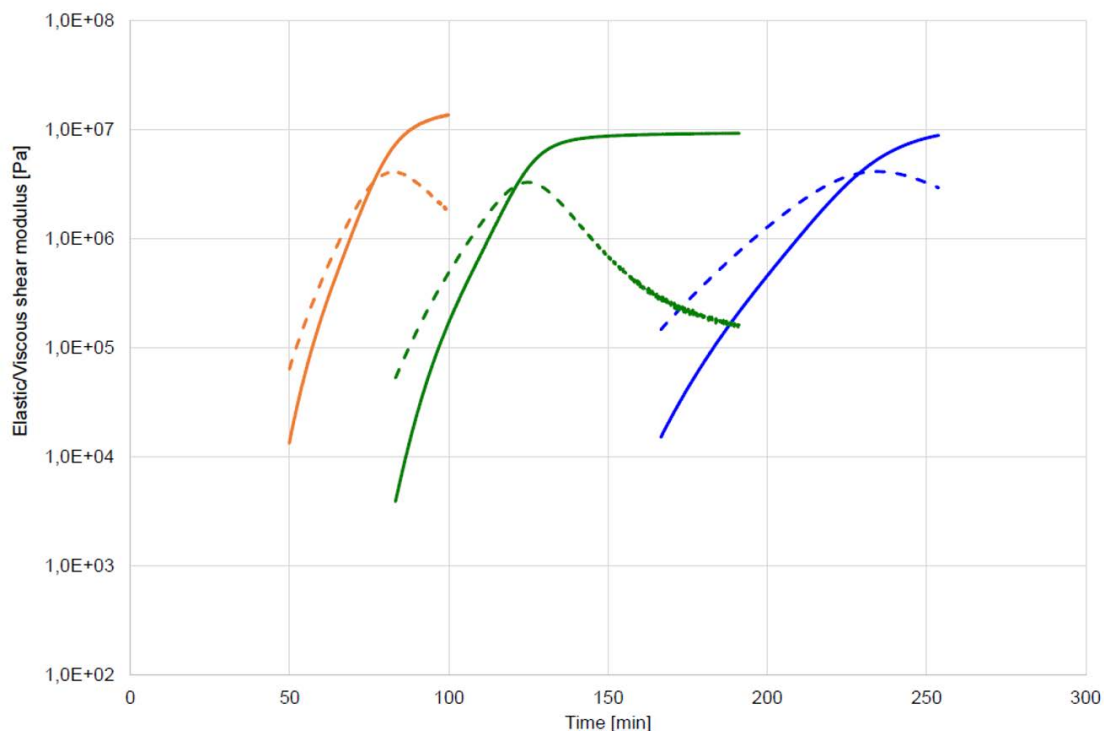
Die Bestimmung des Gelpunktes erfolgte mittels rheologischer Tests mit einem NETZSCH Kinexus Prime Rheometer: Dazu wurden isotherme Messungen im Temperaturbereich von 40 °C bis 60 °C mit einer Dehnung von 0,1% bei 1 Hz durchgeführt.

In Abbildung 5 sind die Kurven des elastischen (G') und viskosen (G'') Schubmoduls während der drei isothermen Messungen bei 40 °C, 50 °C und 60 °C dargestellt. Die G' - und G'' -Kurven überschneiden sich jeweils. Der Kreuzungspunkt kennzeichnet den Gelpunkt, oberhalb dessen das Material für die Zeitskala der angewendeten Frequenz nicht mehr fließfähig ist. Je höher die Temperatur, desto schneller ist die Reaktion und desto kürzer die Zeit bis zum Gelpunkt.

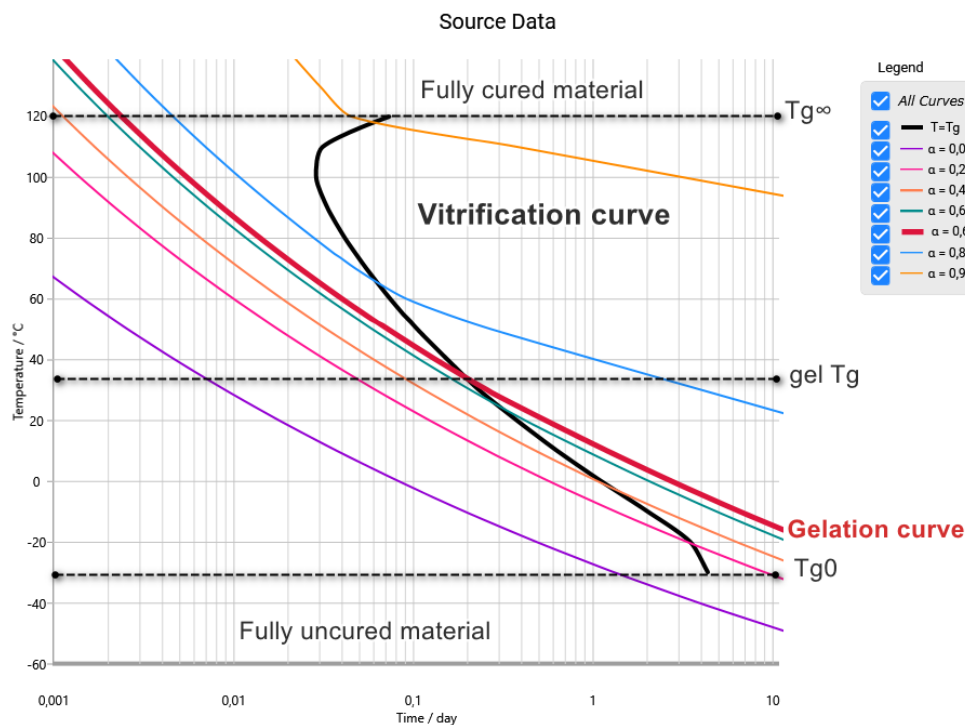
In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Der bei jeder Temperatur erzielte Aushärtegrad wurde anhand der Gelpunktzeit aus der Umwandlungskurve in Abhängigkeit von der Temperatur oder Zeit bestimmt, die durch die kinetische Analyse vorhergesagt wurde..

Tabelle 3 Der für die unterschiedlichen isothermen Tests erzielte Gelpunkt

Temperatur [°C]	Gelpunktzeit [min]	Aushärtegrad [%]
40	224,8	63
50	117,3	53
60	72,1	66



4 Kurven des elastischen (durchgezogen) und viskosen (gestrichelt) Schubmoduls bei 40 °C, 50 °C und 60 °C unter isothermen Bedingungen



6 Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild des untersuchten Epoxidharzes

Erstellung eines Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilds (TTT-Diagramm)

Für die kinetische Analyse und die Simulation eines TTT-Diagramms wurde die NETZSCH Kinetics Neo-Software verwendet.

Das TTT-Diagramm in Abbildung 6 zeigt den Aushärtezustand des Materials unter isothermen Bedingungen. Unterhalb von $-36,8\text{ °C}$ (T_{g0}) bleiben die Monomere im glasartigen Zustand, mit einer sehr langsamen Aushärterate, die in wenigstens 12 Stunden eine Aushärtung von 1 % erreicht. Zwischen $-36,8\text{ °C}$ (T_{g0}) und $126,1\text{ °C}$ ($T_{g\infty}$) variiert das Aushärteverhalten mit der Temperatur. Bleibt die Temperatur unter $T_{g(\text{gel})}$ (Schnittpunkt der Gelierungs- und Vitrifikationskurven), tritt vor der Gelierung eine Vitrifikation ein. Oberhalb von $T_{g(\text{gel})}$ erreicht das Material den Gelpunkt, bevor die Diffusion die Reaktion verlangsamt.

Zusammenfassung

Die Verwendung der Kinetics Neo-Software zur Berechnung des Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm (TTT-Diagramm) bietet einen modernen und vorausschauenden Ansatz zur Analyse des Aushärteverhaltens. Dank der kinetischen Analyse konnten die Verglasung und die Gelpunkte genau identifiziert werden, was eine

präzise Steuerung der Materialaushärtung und effizientere Optimierungsprozesse ermöglicht.

Vorteile der kinetischen Analyse

Reduzierung von Kosten und Ausschuss: Optimierte Aushärtezeiten verringern den Energieverbrauch und den Materialverbrauch, wodurch die Kosten gesenkt und die Nachhaltigkeit verbessert wird.

Genaue Vorhersage der Aushärtung: Erlaubt eine präzisere Modellierung des Aushärteprozesses von Epoxidharzen und hilft bei der Vorhersage des Gelier- und Verglasungsverhaltens unter unterschiedlichen Temperaturbedingungen.

Verkürzte Versuchszeit: Durch die Kombination von NETZSCH DSC, rheologischen Messungen und der Kinetics Neo-Software werden Langzeitversuche überflüssig, indem Versuch-und-Irrtum vermieden und gleichzeitig die Materialentwicklung beschleunigt wird.

Referenzen

[1] Strasser, C., Moukhina, E., & Hartmann, J. (2024). Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram of an Epoxy-Amine System. Macromolecular Theory and Simulations. <https://doi.org/10.1002/mats.202400039>