

Polymerisationskinetische und werkstofftechnische Betrachtung von Methacrylatnetzwerken mittels thermischer Analyseverfahren

T. Otto, J. Schellenberg, A. Schadewald

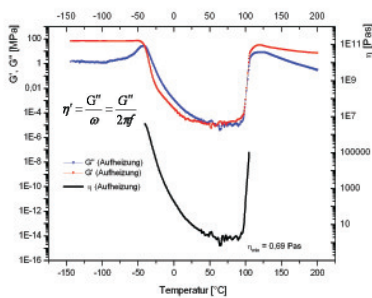
Zielstellung

Das Ziel dieses Vorhabens bestand darin, den Vernetzungsvorgang spezieller mehrfach vernetzter Strukturen auf Basis von Polymethacrylat-Kompositen zu untersuchen. Die Verfolgung des gesamten Vernetzungsvorganges ist hinsichtlich der werkstofftechnischen Auslegung von Hochleistungskunststoffen von großer Bedeutung.

Ergebnisse

Dynamisch-Mechanische-Analyse

Für die Verfolgung des gesamten Vernetzungsvorganges eignet sich die Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA) unter Verwendung eines Scherprobenhalters für Flüssigkeiten und Pasten. Die für diese Methode notwendige heißhärtende Rezepturierung wird in einem Temperaturbereich von -150 °C bis 200 °C einer Scherbeanspruchung ausgesetzt. Beim Erwärmen des unvernetzten Acrylat-Komposites durchläuft die Probe im eingefrorenen Zustand ein Plateau; ab 50 °C fallen Speicher- und Verlustmodul um mehrere Dekaden ab. Die Vernetzungsreaktion ist an der steilen Zunahme der Moduli ab ca. 95 °C zu erkennen. Über die Beziehung des Verlust-Schubmodules G'' mit der Kreisfrequenz (ω) kann die Viskosität (η') der Probe über den Vernetzungsvorgang dargestellt werden.

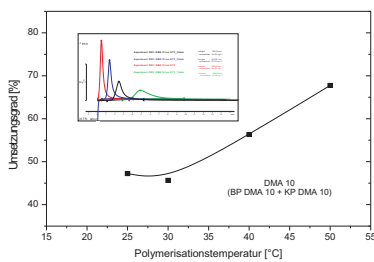


Mit der Kenntnis des vernetzungsbedingten Viskositätsanstieges kann ein Prozessfenster für die Verarbeitungstemperatur ermittelt werden. Der ideale Verarbeitungszustand wird für das in Abbildung (links) gezeigte System ab einer Temperatur von 50 °C erreicht.

Charakterisierung der Vernetzungseigenschaften mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die polymerisationskinetische Verfolgung des Enthalpieverlaufs (isotherm) über die Zeit erlaubt die Bestimmung des Umsetzungsgrades (DC) von verschiedenartigen Acrylat-Monomeren zum Polymernetzwerk. In Abbildung (unten) ist der Umsetzungsgrad von autopolymerisierenden Acrylat-Netzwerken über der Polymerisations(Vernetzungs-)temperatur dargestellt. Über die gemessene Vernetzungsenthalpie der Proben kann mit der Gleichung (unten) der Umsetzungsgrad beschrieben werden. Der DC beschreibt quantitativ den Anteil der durch Polymerisation/ Vernetzung umgesetzten Monomere. Je höher der Umsetzungsgrad ist, desto bessere mechanische Eigenschaften sind zu erwarten.

$$DC = \frac{\Delta H \cdot M_M}{H_0 \cdot n \cdot X_M} \cdot 100$$



DC Umsetzungsgrad [%]

ΔH Vernetzungsenthalpie der Probe gemessen mittels DSC unter konstanten Bedingungen [J/g]

M_M Molmasse des Monomers bzw. bei mehreren Monomeren als Mittelwert entsprechend der Massenanteile

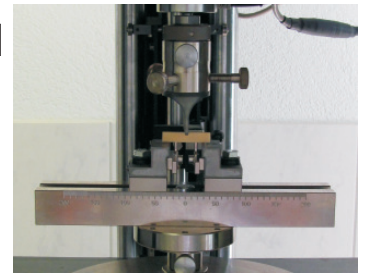
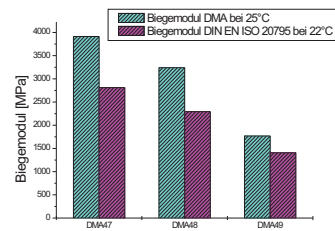
H_0 theoretische Polymerisationsenthalpie [J/mol]

n Zahl der polymerisierbaren Gruppen

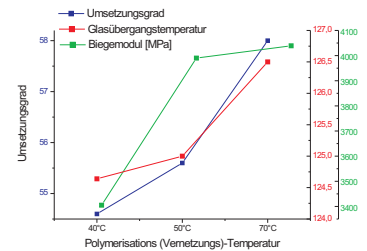
X_M Massenbruch des Monomeranteils am Gesamtkomposit

Mechanische Charakterisierung autopolymerisierender Acrylat-Netzwerke

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften erfolgte im 3-Punkt-Biegemodus an einer Universalzugprüfmaschine und mit einem 3-Punkt-Biegeeinsatz in der DMA. Die gemessenen Biegemoduli sind in Abbildung (unten) für beide Prüfeinrichtungen gegenübergestellt. Aufsteigend mit der Probenbezeichnung wurden Dimethacrylatkomponenten als Polymerisationspartner mit zunehmend flexibler Kettenlänge eingesetzt. Die Biegemoduli nehmen erwartungsgemäß ab. Die Differenz zwischen den Moduli gleicher Kettenlänge ist auf die leicht abweichende Prüfanordnung zurückzuführen.

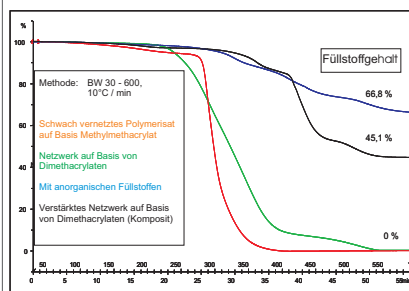


In Abbildung (rechts) sind Biegemodul, Glasübergangstemperatur und Umsetzungsgrad von Proben gleicher Rezeptur aber verschiedener Polymerisationstemperaturen dargestellt. Die Auswertungen ergaben, dass mit steigendem Umsetzungsgrad ebenfalls die Glasübergangstemperatur und das Biegemodul ansteigen. Aufgrund der Difunktionalität der eingesetzten Acrylat-Komponenten bilden sich stark vernetzende Strukturen aus, die neben gesteigerten Materialeigenschaften zu einer höheren Temperaturstabilität führen. Weiterführende Untersuchungen können mit einer TGA gemacht werden.



Thermogravimetrische Analyse

Die Untersuchungen erfolgten an unterschiedlich vernetzten Methacrylat-Kompositen mit und ohne Füllstoffanteil. Aus den Kurven kann ermittelt werden, dass mit steigendem Vernetzungsgrad die thermische Stabilität tendenziell zunimmt. Zusätzlich kann durch den Einsatz von Füllstoffen die Thermostabilität für einen weiten Gebrauchsbereich modifiziert werden.



Schlussfolgerung

Mit den verwendeten thermischen Analyseverfahren wurden grundlegende Aussagen zum Vernetzungsverhalten von Polymethacrylat-Netzwerken erhalten. Der Zusammenhang zwischen Umsetzungsgrad und mechanischen Eigenschaften konnte aufgeklärt werden und wird in weiterführenden Materialentwicklungen umgesetzt. Damit wird die Synthese und Entwicklung neuer Acrylat-Netzwerke mit gezielten werkstofftechnischen und themischen Eigenschaften möglich.