

Abb. 1: Ultraschalldüse im
Sprühtrocknungsprozess
© EZD



Mikroverkapselung statt Tiefkühlung

**Sprühtrocknung als energieeffiziente Schlüsseltechnologie
für langzeitlagerstabile Harzsysteme**



Martin Mühlbach,
SKZ – KFE



Felipe Wolff-Fabris,
SKZ – KFE

Thermisch latente Epoxidharzsysteme bieten dem Anwender einen enormen Vorteil – sie werden bereits als Ein-Komponenten-Formulierung (1K) hergestellt und können direkt eingesetzt werden. Harz und der Härter sind bereits im richtigen Verhältnis vorgemischt, und durch den Einsatz reaktiver Beschleuniger kann die Härtungskinetik optimiert werden. Theoretisch reagieren solche Formulierung erst ab einer bestimmten Verarbeitungstemperatur und sind ansonsten inaktiv – aber nur theoretisch! Das Europäische Zentrum für Dispersionstechnologien (EZD, eine Einrichtung des Kunststoff-Zentrums SKZ) hat sich mit der Mikroverkapselung thermisch latenter Beschleuniger mittels Sprühtrocknung beschäftigt.

Aufgrund des Kontakts zwischen Harz und Beschleunigerpartikel kommt es auch während der Lagerung bei Raumtemperatur zu einer langsamen, aber kontinuierlichen Reaktion und damit zur Aushärtung. Die bisher einzige Möglichkeit, solche Harzsysteme über einen langen Zeitraum (> 6 Monate) zu lagern, ist eine Tiefkühlung bei -18 °C. Solche Lager- und Lieferketten sind aufwendig und teuer und für KMU daher oft nicht umsetzbar. Mittels klassischer Sprühtrocknungsverfahren konnte eine Möglichkeit gefunden werden, die reaktiven Beschleuniger so zu mikroverkapseln, dass die Lagerstabilität solcher Harzsysteme um ein Vielfaches erhöht werden konnte.

Die Sprühtrocknung hat eine lange Tradition als mechanisch-thermische Trocknungstechnik

zur Herstellung von Pulvern aus flüssigen Ausgangsmitteln. Durch gezielte Prozesssteuerung lassen sich feste und flüssige Wirkstoffe verkapseln. Ziel ist es dabei, den Wirkstoff durch eine physikalische Barriere von der Umgebung zu trennen. Bei der späteren Anwendung wird der Wirkstoff gezielt freigesetzt. Die Auswahl des Verkapselungsmaterials und die Art der Verkapselung beeinflussen dabei den Freisetzungsmechanismus.

Zur Formulierung thermisch latenter Epoxidharzsysteme werden unter anderem Urea-Beschleuniger eingesetzt. Je nach Typ und Menge des eingesetzten Ureas kann die Härtungstemperatur auf unter 100 °C und die Geschwindigkeit der Aushärtung auf wenige Minuten reduziert werden. Damit verbunden ist

allerdings eine dramatische Verringerung der Lagerstabilität – von mehreren Monaten auf teilweise wenige Tage.

Reduktion der Kontaktfläche

Ziel der Verkapselung ist die Reduzierung der Kontaktfläche zwischen Harz und Urea-Partikel sowie der Freigabe des Beschleunigers beim Erreichen der Aushärtetemperatur. Als geeignetes Verkapselungsmaterial konnte Gummi arabicum (GA) identifiziert werden. GA ist ein natürlicher Gummi des afrikanischen Akazienbaums und wird bereits seit langem als Überzugsmittel und Verkapselungsmaterial in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie eingesetzt. Aufgrund seiner guten Löslichkeit in Wasser ist es für wässrige Sprühlösungen ideal geeignet.

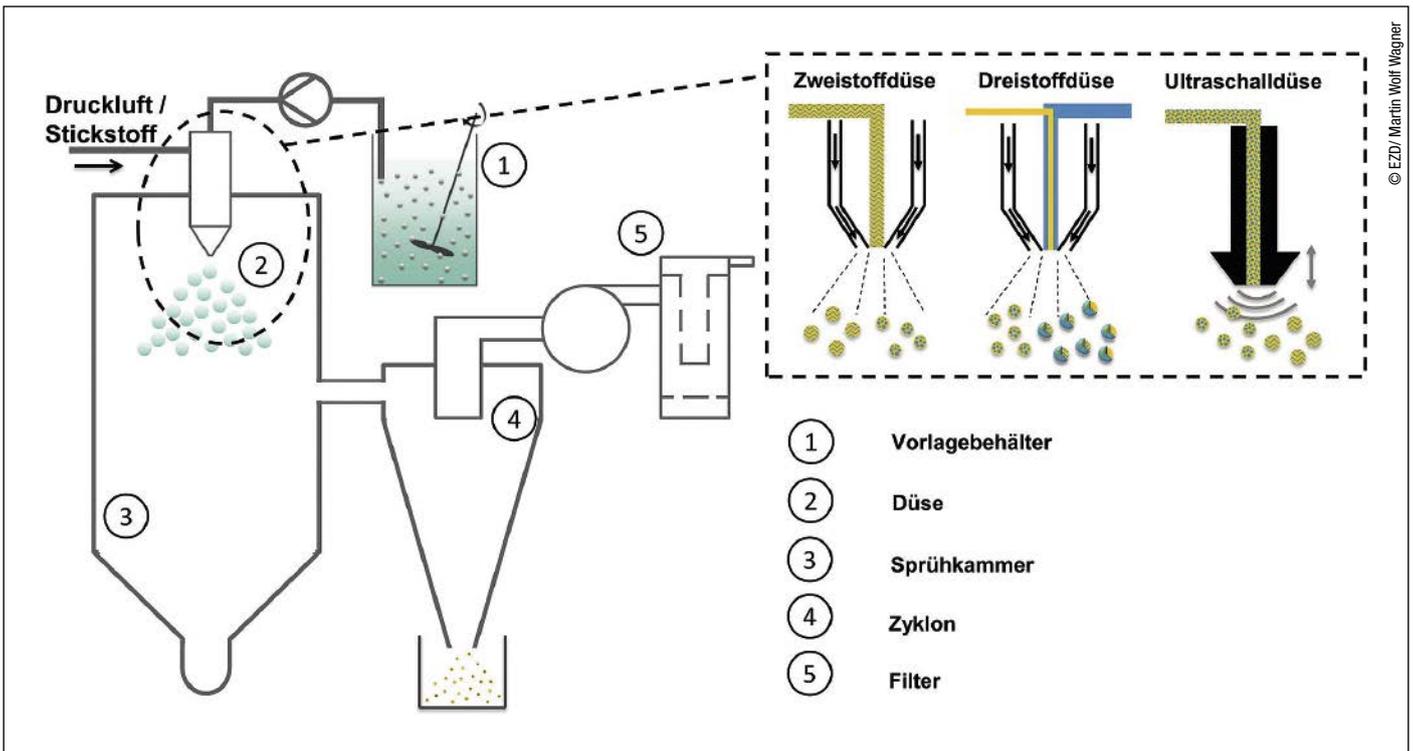


Abb. 2: Schematische Darstellung Sprühtrocknungsprozess zur Mikroverkapselung

Als Beschleuniger wurde ein bifunktionelles, mikronisiertes Produkt auf Basis eines substituierten Ureas eingesetzt. Dieser ist ebenfalls gut in Wasser löslich.

Als eine der einfachsten Verkapselungstechniken wurde die Matrixverkapselung angewendet. Hierbei werden aus den beiden gelösten Ausgangsmaterialien, Urea-Beschleuniger und GA, mittels Sprühtrocknung Kompositpartikel hergestellt. Beide Komponenten liegen homogen in Lösung vor, welche beim Sprühtrocknen mit einer Düse in ein feines Spray zerstäubt wird. Dabei verdampft das Wasser unter erhöhten Temperaturen und die gelösten Komponenten rekristallisieren und bilden ein festes Partikel. Die Moleküle des Beschleunigers liegen dabei homogen in der GA-Matrix vor.

Einfluss der Sprühtrocknung auf die Lagerstabilität

Die Untersuchungen beschäftigten sich einerseits mit dem Einfluss der Prozessparameter der Sprühtrocknung sowie der Formulierung der Sprühlösung auf die Partikelbildung und dem daraus resultierenden Einfluss auf die Lagerstabilität. Es hat sich gezeigt, dass die Art der Düse und damit verbunden die Art der Zerstäubung, einen wesentlichen Einfluss auf die Partikelform sowie die Größe und Verteilung der Partikel hat. Während Zwei- und Drei-Stoffdüse mit Druckluft als Zerstäubergas arbeiten, wird bei der Ultraschalldüse die Flüssigkeit durch Kavitation an der Stirnfläche der Sonotrode zerstäubt. Die Partikel der Ultraschalldüse sind im Vergleich sehr groß und weisen eine sehr enge Verteilung auf. Diese Art der Zerstäubung

ist weniger intensiv, wodurch ebenfalls keinerlei Feinanteil < 1 µm erzeugt wird.

Die Lagerstabilität wurde anhand von Harzformulierungen mit den hergestellten Partikeln untersucht. Dazu wurden Formulierungen mit einem Epoxidharzblend aus zwei DGEBA-Harzen (Diglycidylether Bisphenol A), Dicyandiamid als thermisch latenten Härter und dem unverkapselten und verkapselten Urea-Beschleuniger entwickelt. Anhand der rheologischen Veränderungen während der Lagerung (Erhöhung der Viskosität durch beginnende Aushärtung) konnte der Einfluss der Mikroverkapselung auf die Lagerstabilität charakterisiert werden.

Längere Lagerstabilität

Die Ergebnisse zeigen eine enorme Steigerung der Haltbarkeit der Harzsysteme mit den verkapselten Beschleunigern. Mit der Ultraschalldüse konnte im Vergleich zum Referenzwert nach 35 Tagen eine Verlängerung der Lagerstabilität um viereinhalb Monate erreicht werden. Hierbei zeigt sich der Einfluss der Partikelgröße und der engen Partikelgrößenverteilung. Da es sich um eine Matrixverkapselung handelt, liegen trotz der Mikroverkapselung weiterhin Moleküle des Beschleunigers teilweise frei an der Oberfläche der Partikel vor. Allerdings ist dieser Anteil aufgrund der Verkapselung so stark verringert, dass es innerhalb der ersten sechs Monate zu nahezu keiner Aushärtung kommt. Je größer daher die Partikel und je enger diese verteilt sind, desto geringer ist die volumenspezifische Oberfläche und desto geringer ist damit

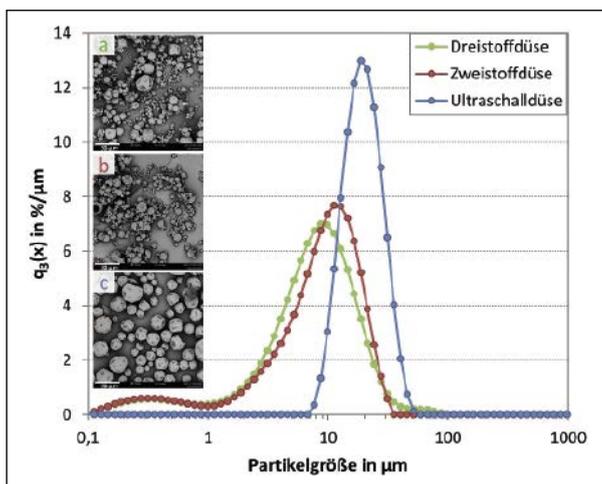


Abb. 3: Partikelgrößenverteilungen und REM-Bilder der sprühtrockneten Pulver mit a) Dreistoffdüse, b) Zweistoffdüse und c) Ultraschalldüse (gleiche Formulierung)

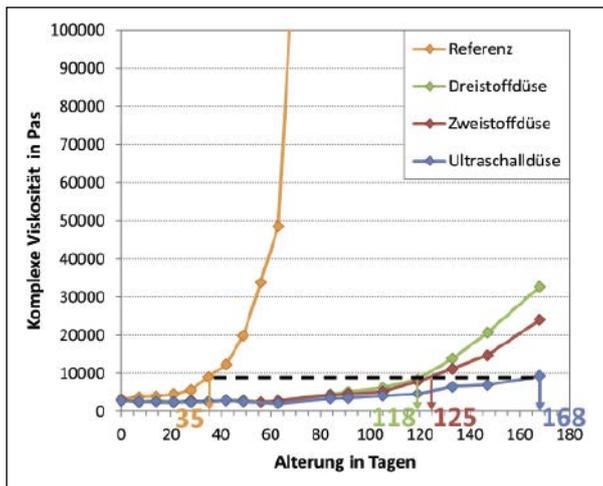


Abb. 4: Vergleich des Alterungsverhaltens der hergestellten Formulierungen anhand der komplexen Viskosität

die Kontaktfläche zum Harz. Hierbei spielt auch das Mengenverhältnis zwischen GA-Matrix und Urea-Beschleuniger eine entscheidende Rolle. Die gezeigten Beispiele wurden mit einem Verhältnis von 2:1 (GA : Urea) hergestellt. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Lagerstabilität mit zunehmendem GA-Anteil steigt.

Harzkinetik nahezu unverändert

Ein wichtiges Kriterium für eine Mikroverkapselung ist die gezielte Freisetzung des verkapselten Materials. Anhand von Analysen des

Vernetzungsverhaltens mittels Rheometer und dynamischer Differenzkalorimetrie konnte dies nachgewiesen werden. Lediglich eine geringe Erhöhung der Härtungstemperatur aufgrund der leicht verzögerten Freisetzung wurde festgestellt. Die Geschwindigkeit der Aushärtung blieb unverändert. Trotz stark verlängerter Lagerstabilität wurde die Harzkinetik kaum verändert, sodass das typische Härtungsverhalten des Uron-Beschleunigers bestehen bleibt.

Nicht nur zur Herstellung von Milchpulver, löslichem Kaffee oder Waschmitteln ist die

Sprühtrocknung geeignet, sondern auch zur physikalischen Modifizierung von Beschleunigerpartikeln für Epoxidharze. Es konnte ein einfaches und großtechnisch umsetzbares Verfahren entwickelt werden, um diesen reaktiven Beschleuniger zu verkapseln und dadurch die Haltbarkeit solcher 1K-Formulierungen signifikant zu erhöhen. Somit ist zukünftig keine Tiefkühlung mehr bei -18 °C notwendig.

Die Autoren

Martin Mühlbach,
Felipe Wolff-Fabris,

Europäisches Zentrum für Dispersions-
technologien, SKZ – KFE gGmbH

Diesen Beitrag können Sie auch in der Wiley Online Library als pdf lesen und abspeichern:
<https://dx.doi.org/10.1002/citp.202100920>

Kontakt

Europäisches Zentrum für Dispersions-
technologien, SKZ – KFE gGmbH, Selb
Martin Mühlbach · Tel.: +49 9287 99880-15
m.muehlbach@skz.de

Felipe Wolff-Fabris · Tel.: +49 9287 99880-11
f.wolff-fabris@skz.de · www.ezd.eu

Kompakte Wärmebildkamera

Problemstellen effektiv zu inspizieren, zu diagnostizieren und zu dokumentieren, ist für Anlagenwartungspersonal und Gebäudeinspektoren von entscheidender Bedeutung. Um solche Problemstellen schnell erkennen und beheben zu können, bedarf es wirksamer Hilfsmittel wie der Wärmebildtechnik. Dafür hat Flir seine neueste Einstiegs-kamera der Cx-Serie, die FLIR C3-X, vorgestellt. Es

handelt sich dabei um eine kompakte Wärmebild-kamera, die mit zahlreichen Funktionen ausgestattet ist, mit denen Anwender Fehler im Nahbereich sicher finden können. Sie passt problemlos in eine Hemd- oder Werkzeugtasche. Neben einer visuellen Fünf-Megapixel-Kamera verfügt das verbesserte Modell über einen Wärmebilddetektor mit 128x96 Auflösung, der einen Temperaturbereich von bis zu

300 °C auf einem leicht lesbaren 3,5-Zoll-Touch-screen darstellt. Diese Funktionen sind wichtig, um einen detaillierten Überblick über die Lage zu erhalten und problematische Bereiche wie heiße Sicherungen oder Luftlecks zu beheben. Der Multi-Spectral Dynamic Imaging (MSX) fügt den Wärmebildern in Echtzeit sichtbare Details aus dem sichtbaren Lichtspektrum hinzu und sorgt so für mehr Klarheit, damit Benutzer Probleme im Kontext des Problem-bereichs leicht erkennen können. Die C3-X ist mit ihrer Betriebsdauer von vier Stunden auch in rauen Umgebungen stand und verfügt über ein IP54-Gehäuse, das guten Schutz gegen Staub und Wasser bietet und für einen Fall aus 2 m Höhe ausgelegt ist. Das eingebaute LED-Licht hilft beim Sehen in dunklen Bereichen wie Kriechgängen. Ausgestattet mit Flir Ignit bietet das Gerät eine Cloud-Konnektivität, die es ermöglicht, Daten direkt zu übertragen, zu speichern und zu sichern, so dass Bilder immer auf allen Geräten verfügbar sind.



Kontakt

Flir Systems GmbH, Frankfurt
Tel.: +49 69 9500 9021
www.flir.eu/about/general-inquiries
www.flir.com