



Entwicklung von Ultraschallwandlern mit piezoelektrischen Polymerfunktionsschichten und deren Einsatz bei der Untersuchung von Lacken und Klebstoffen

M. Wegener, H. Oehler, D. Lellinger und I. Alig



Bei der Entwicklung von Lacken und Klebstoffen sind zum Beispiel deren Trocknungsverhalten und Wasseraufnahme von entscheidender Bedeutung. Zur Evaluierung dieser Eigenschaften wurden in den letzten Jahren Ultraschallmessverfahren erforscht und entwickelt. Eine hier untersuchte Möglichkeit des Aufbaus der Ultraschallwandler besteht im Einsatz piezoelektrischer Polymere als Sensor- und Aktormaterial mit der Zielstellung, die Frequenzbereiche der Ultraschallwandler besser an die Messaufgabe bei der Lack- und Klebstoffuntersuchung anzupassen.

Kooperationsprojekt zw.

Deutschem Kunststoff-Institut
Darmstadt (DKI)
Fraunhofer Institut
für Angewandte
Polymerforschung (IAP)

Thema

Ultraschallsensoren mit ferroelektrischen Polymerschichten für das Screening von Lacken und Klebstoffen

Projektleiter

PD Dr. Ingo Alig

Ansprechpartner am Deutschen Kunststoff-Institut

Dipl.-Ing. Harald Oehler
Tel.: 06151-16 2406
hoehler@dki.tu-darmstadt.de

Dr. Dirk Lellinger
Tel.: 06151-16 2405
dlellinger@dki.tu-darmstadt.de

Ansprechpartner am Fraunhofer IAP

Dr. Michael Wegener
Tel.: 0331-568 1209
michael.wegener@iap.fraunhofer.de

Projekt-Nr.

AiF 14953 B

Laufzeit

01.09.2006 bis 28.02.2009

Einleitung

Bei der Entwicklung von Lack- und Klebstoffsystemen sind u. a. deren Trocknungseigenschaften zu charakterisieren oder deren Wasseraufnahme unter bestimmten klimatischen Bedingungen zu vermessen. Auf Grund der teilweise vorliegenden flüssigen Phase der Materialsysteme eignen sich insbesondere zerstörungsfreie Messverfahren für die Aufnahme wichtiger Kenngrößen wie Schubmodul und Longitudinalwellenmodul oder charakteristischer Zeitpunkte der Trocknung bzw. Härtung. Auf Grund intensiver Forschungsarbeiten in den letzten Jahren stehen insbesondere auch Ultraschallverfahren für solche Messaufgaben zur Verfügung [1, 2]. So wurde z. B. kürzlich eine Ultraschallreflexionsmethode entwickelt und erfolgreich für das Screening von Lacken eingesetzt [3, 4]. Bisher kamen in den Ultraschallmessköpfen in der Regel piezoelektrische Keramiken oder piezoelektrische Oxide als funktionale Wändlerschichten zum Einsatz [5]. Die so aufgebauten Ultraschallwandler sind auf bestimmte Bereiche (kleiner 10 bzw. größer 50 MHz) hinsichtlich ihrer nutzbaren Resonanzfrequenzen (f_R) festgelegt.

Als Ergebnis des Projektes (AiF 14953 B) wird hier der Aufbau von Ultraschallwandlern mit Polymeren als funktionale, piezoelektrische Schichten mit Resonanzfrequenzen im Bereich von $10 \text{ MHz} < f_R < 50 \text{ MHz}$ dargestellt. Im Detail wird die Anpassung der Ultraschallreflexionsmethode an die neuen

Wandlermaterialien, deren Aufbringung und Funktionalisierung sowie die Anwendung der so präparierten Wandler zur Untersuchung von Lacksystemen, wie Acrylate, Polyurethane und Epoxidharze, diskutiert.

Ultraschallverfahren

Die hier eingesetzten Ultraschallsensoren bestehen aus der funktionalen piezoelektrischen Wändlerschicht und einer akustischen Verzögerungsstrecke, einem Glaskörper (Fa. Schott, Typ F7). Auf der freien Fläche des Glaskörpers wird das zu untersuchende Material (Probe) aufgetragen. Die piezoelektrische Wändlerschicht ist typischerweise ein dünner Film bzw. eine dünne Schicht, die auf der der Probe gegenüberliegenden Seite der Verzögerungsstrecke aufgebracht ist. Die piezoelektrischen Schichten werden mittels aufgedampfter Elektroden elektrisch kontaktiert und durch einen Impulsgenerator angesteuert. Basierend auf dem akustischen piezoelektrischen Effekt wird durch die Dickenänderung des Wandlers eine Schallwelle erzeugt und in die Glasverzögerungsstrecke eingekoppelt. Diese Schallwelle trifft auf die Probe und enthält nach der Reflexion an dieser die Informationen über deren mechanische Eigenschaften. Die reflektierte Schallwelle wird durch den Ultraschallwandler im Sensormodus aufgenommen, das Signal verstärkt und der Auswertelektronik und -software zugeleitet (Abb. 1, links). Dieses Grundprinzip

der Messung ist in verschiedenen Arbeiten beschrieben [1-4]. Die Glasverzögerungsstrecke mit dem piezoelektrischen Wandler ist in Abbildung 1 (rechts) für einen einkanaligen Sensor dargestellt. Nach dem gleichen Prinzip wurde eine 16-kanalige Ultraschallmesszelle aufgebaut. Dabei kam ein Multiplexer zur Signalverteilung zum Einsatz. Schematisch ist der Aufbau in Abbildung 2 gezeigt. Dazu wurden 16 Wandler auf einem flächigen Glassubstrat aufgebaut, wobei jeweils 8 Wandler in einer Reihe angeordnet wurden. Abbildung 2 zeigt neben der schematischen Darstellung ein Foto eines 16-kanaligen Sensors auf Basis einer piezoelektrischen Polymerschicht.

Die entwickelte Messzelle zur Aufnahme des 16-kanaligen Ultraschallsensors ist in Abbildung 3 gezeigt. Eine der unten in der Messzelle integrierten Kontaktierungsleisten für 8 Einzelwandler ist im rechten Bild der Abbildung dargestellt. Nach Integration der Ultraschallsensoren in die Messzelle erfolgten Messungen in einem Klimaschrank zur Evaluierung der piezoelektrischen Wandler sowie auch zum Screening von auf der freien Glasfläche aufgetragenen Lacksystemen.

Präparation der Polymerschichten

Als piezoelektrisches Polymer wurde Poly(vinylidenfluorid – Trifluorethylen) (P(VDF-TrFE)) ausgewählt und prozessiert. Dieses polare, teilkristalline Copolymer des Polyvinylidenfluorids (PVDF) liegt nach der Extrusion bzw. dem Aufbringen aus dem flüssigen Zustand bereits in einer polaren, ferroelektrischen Phase vor [6]. Die Ferroelektrizität beruht dabei auf der Orientierung und Stabilisierung der Ausrichtung molekularer Dipole in der Polymerkette. Die Aufbringung aus dem flüssigen Zustand hat verschiedene Vorteile. Zum einen sind keine akustischen Koppelschichten notwendig und andererseits sind praxistaugliche Applikationsverfahren (Drucken, Sprühen, etc.) zur Wandleraufbringung anwendbar. So können beliebige Wandlergeometrien erzeugt werden.

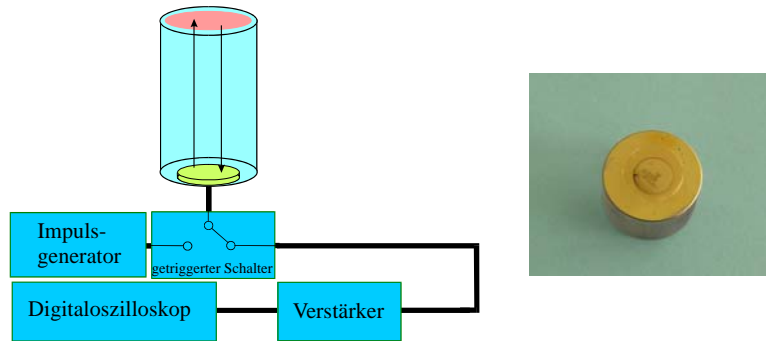


Abb. 1: Aufbau des Messplatzes für einkanalige Ultraschallsensoren (links) sowie Foto eines metallisierten Polymerwandlers aufgebracht auf einem metallisierten Glaszylinder mit einem Durchmesser von 20 mm (rechts).

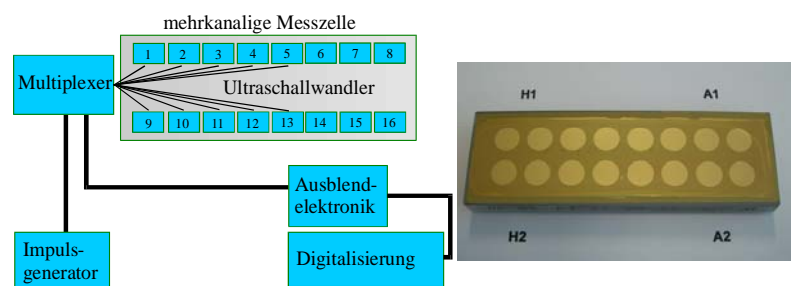


Abb. 2: Aufbau des Messplatzes für mehrkanalige Ultraschallsensoren (links) sowie Foto eines 16-kanaligen Ultraschallsensors aufgebracht auf einer flächigen Glasverzögerungsstrecke mit der Dimension 114 mm × 34 mm (rechts).



Abb. 3: Messzellegehäuse für den 16-kanaligen Sensor (links) sowie vergrößerte Ansicht einer Platine zur Kontaktierung von 8 Wandlern (rechts).

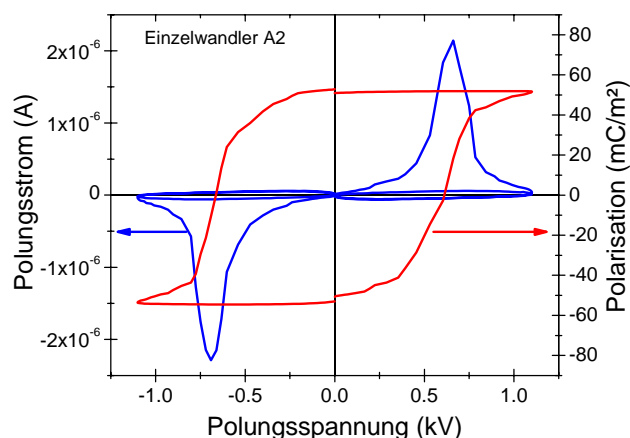


Abb. 4: Am Einzelwandler A2 des in Abbildung 2 gezeigten 16-kanaligen Sensors gemessener Polungsstrom sowie die daraus berechnete Hysterese der Polarisation in Abhängigkeit vom elektrischen Feld.

Vorversuche erfolgten einerseits zur Evaluierung der Haltbarkeit der Elektrode und zur Optimierung des aus verschiedenen Materialien geschichteten Elektrodenaufbaus auf den Glasverzögerungsstrecken sowie andererseits zum Aufbringen der Polymerschicht mittels verschiedener Verfahren wie Aufschleudern (spin coating), Gießen (drop casting) und Aufsprühen (air-brush technology). Auf Grund dieser Entwicklungsarbeit sowie insbesondere hinsichtlich der Reproduzierbarkeit ihrer Schichtdicke (und somit der Resonanzfrequenz) wurden die in Abbildung 1 und 2 gezeigten und in Abbildung 4 bis 7 charakterisierten Polymerwandler durch eine Gießtechnik in Kombination mit verschiedenen Tempereregimen zum Verdampfen der Lösungsmittel aufgebracht.

Polarisierung der Polymerschichten

Nach der Metallisierung der oberen einzelnen oder 16-fachen Elektrode erfolgte die elektrische Polarisierung. Hierfür wurde ein Verfahren entwickelt, welches die Messung des Polungstroms durch die Probe bei der bipolaren Variation des über der Probendicke anliegenden elektrischen Feldes und somit die Berechnung der Polarisierung in der Probe gestattet [7]. Die mit dem Verfahren gewonnenen Ergebnisse sind exemplarisch für den Einzelwandler A2 des in Abbildung 2 (rechts) gezeigten 16-kanaligen Sensors in Abbildung 4 dargestellt. Hier zeigt sich, dass die aus der Lösung prozessierten P(VDF-TrFE)-Wandler bis zur Sättigung ihrer Polarisierung elektrisch gepolt werden konnten, wobei die erreichten Polarisationswerte denen herkömmlicher P(VDF-TrFE)-Wandlerfolien entsprechen. Eine vergleichbare Polarisierung wurde auch bei den anderen Einzelwandlern erreicht. Trotz umfangreicher Untersuchungen zum Aufbringen homogener Schichten und Vermeidung von Randüberhöhungen traten teilweise Schwierigkeiten bei der Polarisierung einzelner Wandler im Randbereich des 16-kanaligen Ultraschallsensors auf, die in Schichtdickenschwankungen und strukturellen Änderungen begründet sind.

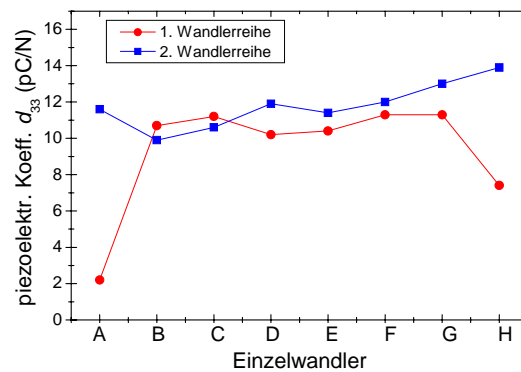


Abb. 5: Im Sensormodus gemessene piezoelektrische Aktivität der Einzelwandler des in Abbildung 2 gezeigten 16-kanaligen Wandlers.

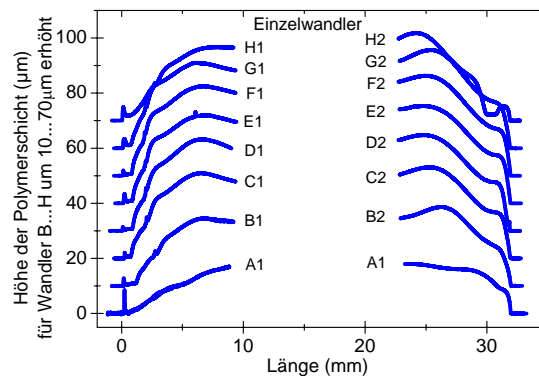


Abb. 6: Dickenprofile der einzelnen P(VDF-TrFE)-Wandlerschichten des in Abbildung 2 gezeigten 16-kanaligen Wandlers. Zur besseren Lesbarkeit sind die Profile der Einzelwandler B bis H jeweils um 10 µm erhöht zum vorhergehenden Wandler dargestellt.

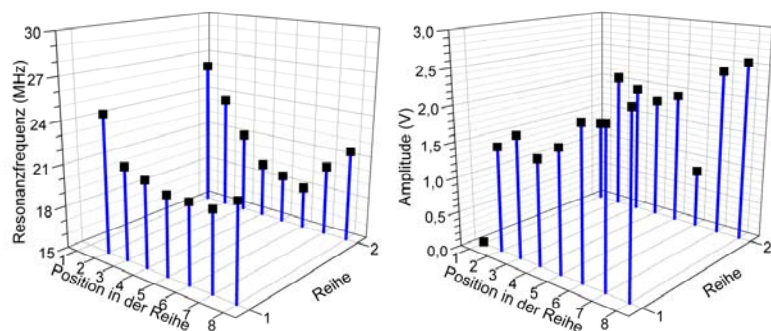


Abb. 7: Resonanzfrequenzen (links) und Amplituden (rechts) der einzelnen P(VDF-TrFE)-Wandlerschichten des in Abbildung 2 gezeigten 16-kanaligen Wandlers.

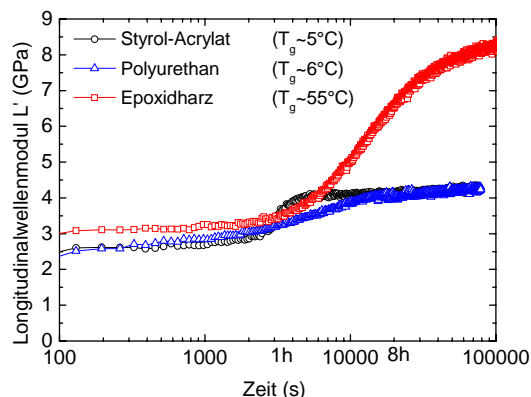


Abb. 8: Vergleich der Härtung bzw. Trocknung von Epoxidharz-, Polyurethan- und Acrylatbeschichtungen.

Charakterisierung der Polymerwandler

Für die Einzelwandler A1 und H1 des hier beschriebenen 16-kanaligen Ultraschallsensors sind die geringeren Polarisationswerte auch an Hand der gemessenen piezoelektrischen Koeffizienten im Sensormodus in Abbildung 5 dargestellt. Alle anderen Einzelwandler zeigen die auf Grund des verwendeten Polymers erwartete piezoelektrische Aktivität im Bereich von etwa 10 bis 13 pC/N. Die Einzelwandler des 16-kanaligen Sensors zeigen je nach Präparation Schichtdicken zwischen 15 und ca. 30 μm , was Resonanzfrequenzen für die Dickenschwingung der Wandler im Bereich von 18 bis 26 MHz bedingt. Für den in Abbildung 2 gezeigten 16-kanaligen Sensor sind die entsprechenden Schichtdicken und Resonanzfrequenzen in den Abbildungen 6 und 7 (links) zusammengestellt. Die Bandbreite der Wandler (Dämpfung um 6 dB) beträgt 9.5 ± 0.5 MHz. Dadurch lässt sich bei einer mittleren Anregungsfrequenz der Wandler von 22 ± 4 MHz eine ausreichende Signalamplitude erzeugen. Die Amplituden liegen (ohne den zuvor diskutierten abweichenden Wandler A1) zwischen 0,8 und 2,3 V gemessen bei einer Anregungsspannung von 5 V und einer Verstärkung von 25 dB, vergleiche Abbildung 7 (rechts).

Einsatz der Ultraschallwandler zum Screening von Lacken

Die mit dem beschriebenen Ultraschallsensor entwickelte Ultraschallmesszelle ist für die Untersuchung dünner Polymer-schichten mit Schichtdicken ab etwa 20 μm geeignet. Der Longitudinalwellenmodul von bis zu 16 unterschiedlichen Polymerfilmen lässt sich zeitaufgelöst während der Härtung oder Trocknung bestimmen. Abb. 8 zeigt exemplarisch die Härtungs- bzw. Trocknungsverläufe dreier typischer Polymersysteme (Acrylat-Dispersion, Polyurethan und

Epoxidharz) im Vergleich. Die charakteristisch unterschiedlichen Verfestigungskinetiken lassen sich klar unterscheiden. Der Übergang von einer wässrigen Dispersion zu einem geschlossenen Film verläuft erwartungsgemäß schnell im Vergleich zur Härtung des Epoxidharzes und des Polyurethans. Für das Epoxidharz und das Polyurethan sind aufgrund der für diese Stoffklassen geringen Härtungstemperatur sehr langsame Kinetiken zu erwarten. Auch die Modulwerte der ausgehärteten Proben unterscheiden sich gemäß ihrer unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen. Das Epoxidharz mit einer Glasübergangstemperatur von 55 °C hat mit etwa 8 GPa einen wesentlich größeren Modul als das Polyurethan und der Acrylatfilm mit Glasübergangstemperaturen von 6 °C bzw. 5 °C. 8 GPa entsprechen dabei einem Modulwert eines verglasten Polymers, 4 GPa eher eines Polymers im Bereich des Glasübergangs, indem sich das Polyurethan und der Acrylatfilm aufgrund der Messfrequenz von 22 MHz bei der Messtemperatur von 23 °C befinden (Temperatur-Frequenz-Superpositionsprinzip) [8, 9]. Analog ist diese Ultraschallmessmethode auch zur Untersuchung der Trocknung oder Härtung anderer Produktklassen, z. B. Klebstoffe, geeignet.

Zusammenfassung

Im Rahmen der hier teilweise vorgestellten Projektarbeit wurden Ultraschallmessköpfe mit piezoelektrischen Polymeren als Wandlermaterialien aufgebaut und deren Einsatz mit der Ultraschallreflexionsmethode zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften verschiedener Beschichtungen während der Trocknung bzw. Härtung erfolgreich demonstriert.

Unter Nutzung des ferroelektrischen Polymers P(VDF-TrFE) erfolgte der Aufbau von Ultraschallwandlern mit verschiedenen im Frequenzbereich von 10 bis 50 MHz liegenden Resonanzen. Exemplarisch sind hier das elektrische Polungsverhalten sowie die piezoelektrische Aktivität eines Systems mit Resonanzfrequenzen von ca.

22 MHz dargestellt. Die Ergebnisse weisen ein dipolares Schalten als Grundlage der Polarisation sowie eine Sättigung im Polarisationsaufbau nach. Basierend auf dieser ferroelektrischen Polarisation zeigen die P(VDF-TrFE)-Wandler piezoelektrische Aktivitäten mit piezoelektrischen Koeffizienten größer als 10 pC/N.

Mit der entwickelten 16-kanaligen Ultraschallmesszelle konnte die Härtung bzw. Trocknung von Epoxidharz-, Polyurethan- und Styrol-Acrylat-Beschichtungen vermessen sowie die unterschiedlichen Kinetiken der Verfestigungsprozesse nachgewiesen werden.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 14953 B der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e. V., Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt zum Thema „Ultraschallsensoren mit ferroelektrischen Polymerschichten für das Screening von Lacken und Klebstoffen“ wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Für diese Förderung sei gedankt. Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e. V. sei gedankt.

Literatur

- [1] I. Alig, D. Lellinger, J. Sulima, S. Tadjbakhsh, Farbe & Lack 102, 56-62 (1996).
- [2] I. Alig, D. Lellinger, J. Sulima, S. Tadjbakhsh, Rev. Sci. Instr. 68, 1536-1542 (1997).
- [3] I. Alig, S. Tadjbach, D. Lellinger, H. Oehler, M. Wenzel, Farbe & Lack 109, 76-79 (2003).
- [4] H. Oehler, D. Lellinger, I. Alig, Farbe & Lack 111 (7), 22-24 (2005).
- [5] I. Alig, H. Oehler, D. Lellinger, S. Tadjbach, Progr. Organic Coatings 58, 200-208 (2007).
- [6] H. S. Nalwa (Ed.), Ferroelectric Polymers, Marcel Dekker Inc. (1995).
- [7] M. Wegener, Rev. Sci. Instr. 79, 106103 (2008).
- [8] G. Strobl, The Physics of Polymers, Springer (1997).
- [9] E. Donth, The Glass Transition, Springer (2001).