

Reaktionsverlauf während der Härtung eines Epoxidharzes mit Dizyandiamid

PETER EYERER, *Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde an der Universität Stuttgart, 7 Stuttgart, Deutschland*

Zusammenfassung

Nach einem kurzen Überblick über bisherige Untersuchungen an Epoxidharz-Dizyandiamid-Systemen, wurde der Reaktionsverlauf eines handelsüblichen dizyandiamidhärtenden Epoxidharzes mittels Ultrarotspektroskopie verfolgt und mit den Ergebnissen früherer anderer Methoden am gleichen System verglichen. Dabei ergaben sich gute Übereinstimmungen hinsichtlich charakteristischer Reaktionszeiten (Polymerisationsbeginn, Polyadditionsbeginn, Vernetzungsende). Die Aktivierungsenergie für das Vernetzungsende wurde zu 20 kcal/mol bestimmt. Infolge einer Sedimentation der Dizyandiamidkristalle kommt es vor dem Polyadditionsbeginn zu einem völligen Entmischen von Harz und Härter. Mit Hilfe der Mikrohärtmessung ist es gelungen, den Reaktionsverlauf auch über der Schichtdicke zu erfassen. Zumischen von Quarzmehl verhinderte ein Absinken des Härters. Dadurch konnte die als Schwachstelle für Zugfestigkeitsmessungen wirkende Grenzschicht zwischen abgesunkenem Dizyandiamid und härterfreiem Epoxidharz vermieden werden. Außerdem erfolgte die Aushärtung über der Schichtdicke gleichmäßig. Als Folge ergaben sich für die gefüllten Proben wesentlich höhere Zugestigkeiten.

EINFÜHRUNG

Verwendet man Dizyandiamid als Reaktionsmittel zur Vernetzung von mittel- und höhermolekularen Epoxidharzen, so erweisen sich zwei Anwendungsbereiche als besonders vorteilhaft: Preßmassen-, Laminat- und Prepregherstellung einerseits sowie die Herstellung von Lack- und Klebharzen andererseits. Fast allen Anwendungsbereichen liegt die Ausnützung der Tatsache zugrunde, daß Dizyandiamid erst bei Temperaturen über 100°C mit Epoxidharzen reagiert. Bei Raumtemperatur ergeben sich hieraus eine ausgezeichnete Stabilität und eine Topfzeit von einem Jahr und länger. Klebharze mit Dizyandiamid werden deshalb häufig "Einkomponenten-Klebharze" genannt. Für die Herstellung sogenannter "Trocken-Prepregs" aus gelöstem Epoxidharz und Dizyandiamid werden ebenfalls die langen Topfzeiten vorteilhaft ausgenützt. Die Scherfestigkeit von Epoxidharz-Dizyandiamid-Verklebungen ist im allgemeinen größer als die mit anderen Reaktionsmitteln. Die Formbeständigkeit ist groß. Die Kosten für Dizyandiamid sind vergleichsweise niedrig. Sie werden jedoch dadurch erhöht, daß für ein angestrebt gleichmäßig vernetztes Endprodukt meistens ein Mahlen und

inniges Vermischen des kristallinen Dizyandiamidpulvers mit dem Epoxidharz notwendig ist. Neben der Heißhärtung von Epoxidharzen findet Dizyandiamid als Rohstoff u.a. auch Verwendung für PVC-Stabilisierung, Feuerschutzmittel, Textil- und Färbereihilfsmittel sowie Gerbmittel.

Trotz einer Reihe von Vorteilen, die Dizyandiamid als Reaktionsmittel für Epoxidharze besitzt, sind in der Literatur nur wenige Arbeiten veröffentlicht, die sich mit Epoxidharzen und Dizyandiamid beschäftigen.

Der Reaktionsmechanismus während der Vernetzung wurde bisher nur von Saunders et al.¹ ausführlich untersucht. Die Arbeit von Levine² zu diesem Thema hat mehr spekulativen Charakter. Weitere gründliche Untersuchungen über die Bestimmung der Reaktionswärme verschiedener Epoxidharz-Dizyandiamid-Systeme führte Abolafia³ durch. Ein Schwerpunkt seiner Arbeit liegt jedoch auf der allgemeinen Anwendung der Kalorimetrie und ihrer Grundlagen.

Mit der Verwendung von Epoxidharz-Dizyandiamid als Klebharz befaßten sich Meyerhans,⁴ Molotkov,⁵ Schlegel^{6,7,8} und Kleinert und Krimmling.⁹ Meyerhans untersuchte die Zugscherfestigkeit überlappter Verbindungen, die Zugfestigkeit stumpfverklebter Rundverbindungen, die Biege-Schubfestigkeit und die Biege-Schälfestigkeit, die Dauerbiegewechselfestigkeit sowie die Alterungsbeständigkeit. Molotkov prüfte den Einfluß des Dizyandiamidgehaltes und verschiedener Füllstoffe auf die Zugscherfestigkeit überlappter Verbindungen. Schlegel verglich theoretische und experimentelle Untersuchungen über geklebte Rundverbindungen sowie überlappter Bleche. Kleinert und Krimmling untersuchten das Alterungsverhalten von Metallverbindungen in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung der Fügeiteile.

Alle übrigen Arbeiten befassen sich mehr oder weniger nebensächlich mit Epoxidharz-Dizyandiamid-Systemen. Elam und Hopper¹⁰ befaßten sich u.a. mit mechanischen und elektrischen Eigenschaften von glasfaserverstärkten Trockenlaminaten auf der Basis von Epoxidharz-Dizyandiamid. Der Zusammenhang zwischen Zugfestigkeit und dem Vernetzungsgrad wird von Eyerer¹¹ untersucht. Den Einfluß der Temperatur auf den Verlustfaktor bei 60 und 10⁶ Hz sowie die Dielektrizitätskonstante untersuchten Haroldson und Watrous¹² u.a. auch für das System Epoxidharz-Dizyandiamid.

Den Einfluß der Wasserlagerung auf die Biegefestigkeit untersuchten Erickson et al.¹³ und Hopper.¹⁴ Freilufttests an Laminaten von Epoxidharz-Dizyandiamid zeigten über 12 Monate eine Festigkeitsverminderung von 5–10%.¹⁵ Gerbet¹⁶ untersuchte den Einfluß der Oberflächenbehandlung auf die Wirksamkeit von Silanhaftvermittlern bei wasserbeanspruchten Klebverbindungen. Eine Silanbehandlung hatte bei verschiedenen Oberflächenvorbehandlungen für ein Epoxidharz-Dizyandiamid-System weder bei Raumlagerung noch nach zweimonatiger Wasserlagerung eine Verbesserung der Zugscherfestigkeit erbracht. Bolson¹⁷ versuchte mit dem ASTM-Nadeltest die optimalen Aushärtebedingungen u.a. auch für

ein Epoxidharz-Dizyandiamid-System zu bestimmen. Der Reaktionsverlauf wird von Eyerer und Wintergerst¹⁸ u. a. für ein Epoxidharz-Dizyandiamid-System mit Gleichstrom-Widerstands-, Vickers-Mikrohärte- und Reaktionswärmemessungen verfolgt. Allgemein wird Dizyandiamid während der Reaktion mit Epoxidharzen eine katalytische und beschleunigende Wirkung zugesprochen.¹⁹⁻²¹ Dizyandiamid wurde für ein Epoxidharz-Anhydrid-System und für ein Epoxidharz-Phenol-Formaldehyd-System²³ als Beschleuniger verwendet. Umgekehrt soll Benzyltrimethylammoniumchlorid Dizyandiamid beschleunigen.²⁴ Was Untersuchungen zur Struktur von Dizyandiamid anbelangt, so wird auf Jones und Orville-Thomas²⁵ und die dort aufgeführte Literatur verwiesen. Den papierchromatischen Nachweis von Dizyandiamid und Guanidinsalzen führte Plath.²⁶ In Tabelle I werden einige handelsübliche Epoxidharz-Dizyandi-

TABELLE I
Zusammenstellung einiger handelsüblicher Epoxidharz-Dizyandiamid-Systeme

Handelsname	Herstellerfirma bzw. -Land	Zusammensetzung	Zitat Untersuchungs- ergebnisse
Araldit AV 8 (alte Bezeichnung Araldit Typ I)	Ciba A.G., Schweiz	Diglycidäther von Bisphenol A + 10 Gew% Dizyan- diamid + 3% Aerosil	11,18 4
FPL-878	U.S.A.	Phenol-Epoxidharz- System	19,27
Epon 422-J	Shell, U.S.A.	Diglycidäther von Bisphenol A + 50% Phenolharz + 150% AL-Pulver + 9% Dizyandiamid + 1,5% Stabilisator	19
Epilox EK 10	D.D.R.		6,7,8,9,16
EVD-4	U.S.S.R.		5

amid-Systeme aufgezählt, und, so weit bekannt, deren Zusammensetzung angegeben.

VERSUCHSMATERIAL UND METHODIK

Geprüft wurde das in Tabelle I mit Araldit AV 8 bezeichnete Epoxidharz-Dizyandiamid-System. Tabelle II gibt einige wichtige Kennwerte zur untersuchten Substanz an.

Die ultrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma Leitz (Modell III G) nach der Transmissionsmethode durchgeführt. Die Prüfsubstanz war zwischen zwei gepreßten Kaliumbromidtabletten und einer kreisförmig ausgeschnittenen Aluminiumfolie

TABELLE II
Zusammenstellung einiger physikalischer Daten

Kennzahlen (Bezeichng. nach Ciba)	DGÄBA (Araldit AY 105)	Dizyandiamid (HT 986)	Mischung (Araldit AV 8)
Molekularmasse	380	84,1	
Epoxidäquivalentmasse	193		267
spez. Gewicht, bei 20°C, p/cm ³	1,15	1,404	≈ 1,18
Viskosität bei 20°C, cP	9 bis 13 · 10 ³	—	pastenförmig
Schmelzpunkt, °C	—	207 bis 212	—
Brechungsindex bei 20°C	1,57	—	
Reaktionswärme, cal/g	—	—	62,5 ± 2,1
Aktivierungsenergie, kcal/mol	—	—	20

(Durchmesser 10 mm) als Abstandhalter eingeschlossen. Die Schichtdicke betrug etwa 17 μm . In einer federbelasteten Halterung war ihre Gleichmäßigkeit bei verschiedenen Versuchen gewährleistet. Die Aushärtung der Proben erfolgte stufenweise in Umluftöfen. Nach beliebigen Zeitintervallen wurden während eines Vernetzungsablaufes an derselben Probe bei Raumtemperatur Ultrarotspektren aufgenommen. Die Aushärtebedingungen, insbesondere die Aufheizgeschwindigkeit (3,5°C/min), stimmten mit den von Eyerer^{11,18} beschriebenen Versuchen überein, sodaß alle Ergebnisse vergleichbar sind. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch Bestimmung des Extinktionskoeffizienten E . Gemäß einem Vorschlag von Dannenberg und Harp²³ wurde die Phenylbande bei 6,325 μm als innerer Standard verwendet.

Die Beschreibungen zur Versuchsmethodik der Vickers-Mikrohärte- und der Zugfestigkeitsmessungen erfolgten ausführlich in den Zitaten 11 und 18.

Die Versuchsdurchführung zur Beobachtung während des Reaktionsablaufes erfolgte mit einem Mikroskop mit Heitzisch (Firma Leitz). In einem durch vorheriges Evakuieren blasenfrei gefüllten Prüfspalt (0,16 mm dick, 0,75 mm hoch, 10 mm lang) konnte bei umgelegtem Mikroskop die später beschriebene Sedimentation der Dizyandiamidkristalle erfaßt werden. Dies erfolgte einmal durch Messen von Weg und Absinkzeit, zum anderen kontinuierlich über einen an Stelle des Okulars eingebauten Fotowiderstand. Die Temperaturführung im Prüfspalt entsprach allen anderen Versuchen, sodaß auch hier die Vergleichbarkeit gesichert ist.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Reaktionsverlauf

Der Reaktionsverlauf des in dieser Arbeit untersuchten Epoxidharz-Dizyandiamid-Systems wurde in anderen Arbeiten^{11,18} ausschließlich mit indirekten Methoden verfolgt. Stets war die Voraussetzung notwendig,

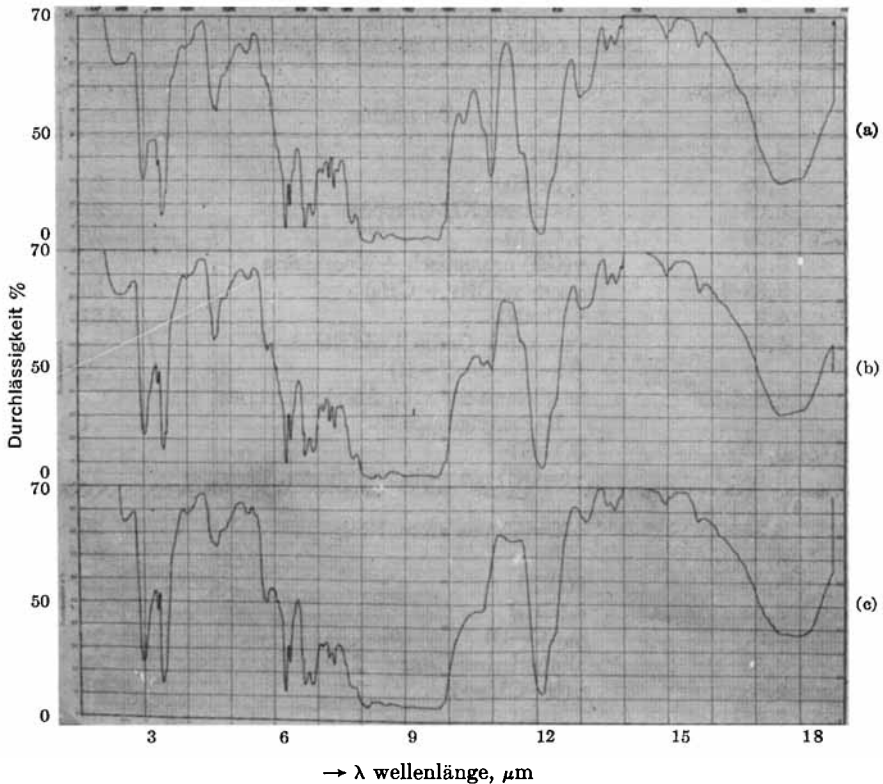


Bild 1. Ultrarotspektren von Epoxidharz-Dizyandiamid (Araldit AV 8) bei verschiedenen Aushärtegraden. Härtetemperatur, 90°C. Härtezeit: (a) unvernetzt; (b) 46 h, (c) 21 Tage.

daß die physikalischen Meßgrößen—Reaktionswärme Zugfestigkeit, Leitfähigkeit, Härte—zu den wahren chemischen Umwandlungen proportional seien. Mit Ausnahme der Härte ist diese Voraussetzung für die drei übrigen Methoden wiederholte Male in der Literatur als gültig bewiesen worden. Die Ultrarotspektroskopie, ebenfalls eine bekannte und häufig angewandte Methode zur Überwachung der Vernetzung von Duromeren, gilt im Gegensatz dazu als direkte physikalische Methode.

Bild 1 zeigt Ultrarotspektren des Epoxidharz-Dizyandiamids bei verschiedenen Aushärtegraden.

In Tabelle III sind die verschiedenen Molekülschwingungen den wichtigsten in Bild 1 sichtbaren Absorptionsbanden zugeordnet.

Für eine isotherme Aushärtetemperatur von 130°C zeigt Bild 2 die Änderung des Extinktionskoeffizienten einiger Absorptionsbanden.

Der Reaktionsbeginn wird übereinstimmend von allen Banden zwischen 10 und 20 min angezeigt. Die 10,93 μm Bande zeigt in ihrem Verlauf am deutlichsten von allen Banden bei etwa 180 min eine starke Abflachung. Dies gilt ebenfalls für die 2,93 μm Bande. Die 4,60 μm Bande

TABELLE III
Deutung der in Bild 1 gezeigten Spektren

Wellenlänge, μm	Zuordnung	Literatur- stelle
2,95	$\gamma(\text{OH})$	30
2,90	$\gamma_{as}(\text{NH}_2)$	25
3,05	assozierte NH-Gruppen	31
3,20	$\gamma_s(\text{NH}_2)$	25
3,28	$\gamma(\text{CH})$ aromatisch + Epoxidring	30
3,38-3,5	$\gamma_{as} + \gamma_s(\text{CH}_2 + \text{CH}_2)$	30
4,6	$\gamma(\text{C}\equiv\text{N})$	2,31
4,67	vermutlich Carbodiimid-Struktur ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$)	2
5,8-5,88	möglicherweise zykl. Alkylguanyleurea Karbonylgruppe	1
6,10	($\text{C}\equiv\text{N}$)	2
6,6	$\gamma(=\text{CH})$ am <i>p</i> -disubstituierten Ring	32
6,23	$\gamma(\text{C}=\text{C})$ von arom. Ring	30
6,35		
6,60		
6,90		
6,90	$\delta(\text{CH}_2)$	30
7,36	$\delta_s(\text{CH}_2)$	30
8,0	$\gamma_{as}(\text{C}-\text{O})$	30
8,55	aliphatischer Ester	1
9,65	$\gamma(\text{O}-\text{CH}_2-)$	30
8,45	$\gamma(=\text{CH})$ am <i>p</i> -disubstituierten Ring	30
9,65		
10,30	$\delta \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}-\text{C} \end{array} \right)$	32
10,93		30
11,60		30
12,90		32
12,05		$\gamma(=\text{CH})$ am <i>p</i> -disubstituierten Ring

weist ein Maximum auf, das zeitlich etwas früher liegt. Die 5,8 μm Bande hat einen Knick, der bei höheren Vernetzungstemperaturen immer ausgeprägter wird. Das Vernetzungsende bei etwa 500 min ist auf Grund der geringen Änderungen nicht mehr eindeutig festzulegen. Der Verlauf der 10,93 μm Bande ist noch am deutlichsten. Die 2,95 μm und 4,60 μm Banden deuten es an. Dagegen zeigt sich die 5,8 μm Bande nicht beeinflusst. Prinzipiell gleiche Kurvenverläufe, jedoch zeitlich verändert, ergaben sich auch für die Temperaturen 70°, 90°, 112° und 150°C. Es wird vermutet, daß die starke Zunahme der 5,8 μm Bande über das Vernetzungsende hinaus von einem fortschreitenden Auflösen des Dizyandiamids verursacht wird. Eine elektrische Widerstandsabnahme nach der Vernetzung wurde ebenfalls mit dieser mikroskopisch beobachteten Tatsache erklärt.¹⁸

Bild 3 zeigt den Extinktionskoeffizienten der 10,93 μm Bande über der Vernetzungszeit bei verschiedenen Temperaturen. Der Kurvenverlauf ist bei allen Temperaturen prinzipiell gleich. Nach einem anfänglich steilen Abfall schließt sich ein stark abgeflachter Bereich an.

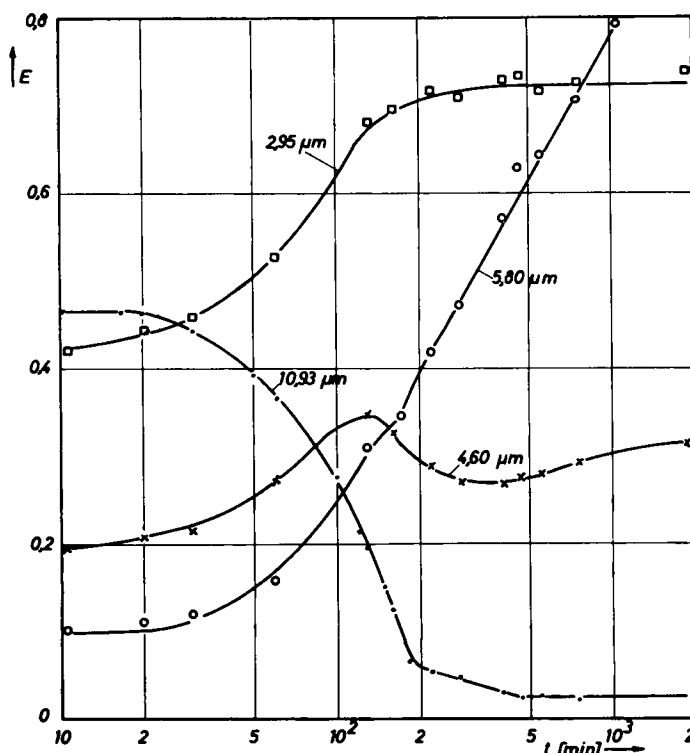


Bild 2. Extinktionskoeffizient E für Absorptionsbanden verschiedener Wellenlängen als Funktion der Vernetzungszeit. (Erklärung der Banden siehe Tabelle III.)

Nach Saunders et al. erfolgt der Reaktionsverlauf bei Epoxidharzen mit Dizyandiamid als Reaktionsmittel im Wesentlichen in zwei Stufen: Die Anfangsreaktion der Härtung besteht in einer Öffnung der Epoxidringe durch anionische Dizyandiamid-Imino- und Aminogruppen unter Bildung von N-Alkylzyanoguanidinen; gleichzeitig findet auch eine Polyätherbildung statt. Nach Ablauf dieser beiden anfänglichen Reaktionen tritt eine Addition des Hydroxylwasserstoffes an die Nitril-Dreifachbindung unter Bildung eines Iminoäthers ein, der sich anschließend zum Guanylharnstoff umlagert.¹ Entsprechend diesen Vorgängen kann der Reaktionsverlauf nach den Extinktionskoeffizienten in Bild 3 gedeutet werden. Die erste Reaktionsstufe—sie wird vereinfachend als Polymerisationsreaktion bezeichnet¹⁸—ergibt für alle Temperaturen eine Verringerung der Epoxidbande um etwa 90%. Dies entspricht den Beobachtungen von Saunders et al.¹ Bild 4 zeigt einen Vergleich der Umsatzkurven, bestimmt nach verschiedenen Methoden. Die Kurven für die Zugfestigkeit, Reaktionswärme und den elektrischen Widerstand wurden den Ergebnissen aus den Zitaten 11 und 18 entnommen. Nach allen Methoden ergibt sich eine deutliche Unterscheidung zwischen Polymerisation und Polyaddition. Eine Einschränkung der Beweglichkeit der

Moleküle und damit eine Zunahme der mechanischen Festigkeit ergibt sich auf Grund der Zugfestigkeits- und Widerstandsmessungen erst nach dem Polyadditionsbeginn bei etwa 150 bis 180 min. Die Reaktionswärme verteilt sich auf beide Reaktionsstufen etwa zu gleichen Teilen. Für eine Reihe anderer Temperaturen ergaben sich grundsätzlich gleiche

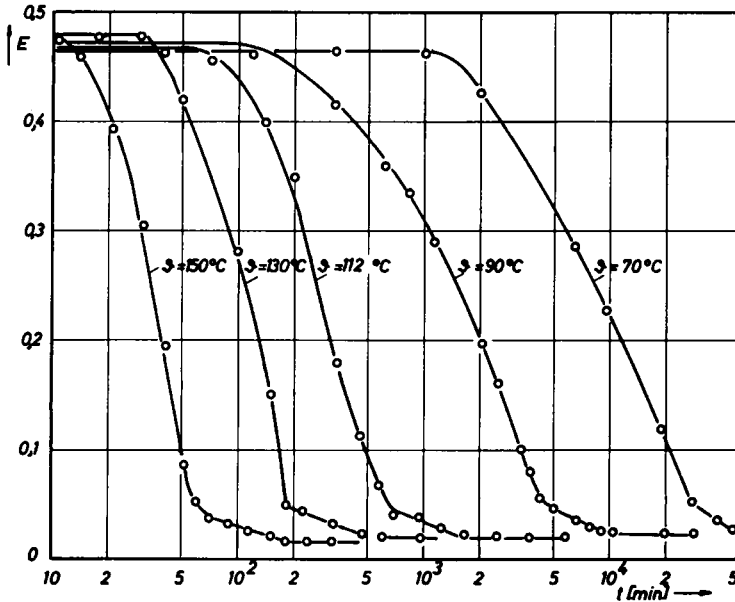


Bild 3. Extinktionskoeffizient E der Epoxidbande ($10,93 \mu\text{m}$) des Epoxidharz-Dizyandiamid-Systems als Funktion der Vernetzungszeit bei verschiedenen Vernetzungstemperaturen.

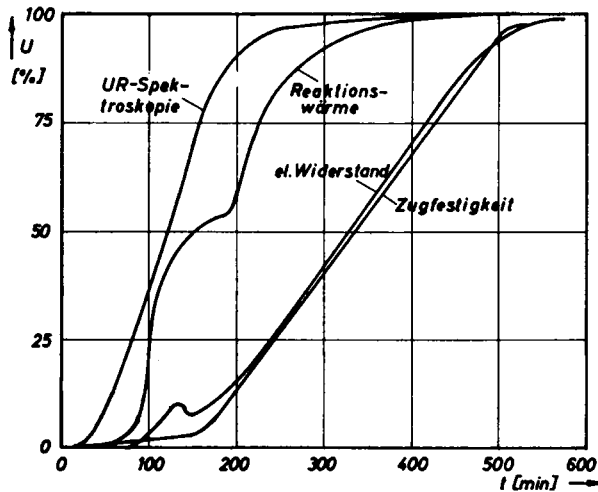


Bild 4. Umsatz-Zeit-Kurven, bestimmt aus verschiedenen Methoden für das Epoxidharz-Dizyandiamid-System bei 130°C .

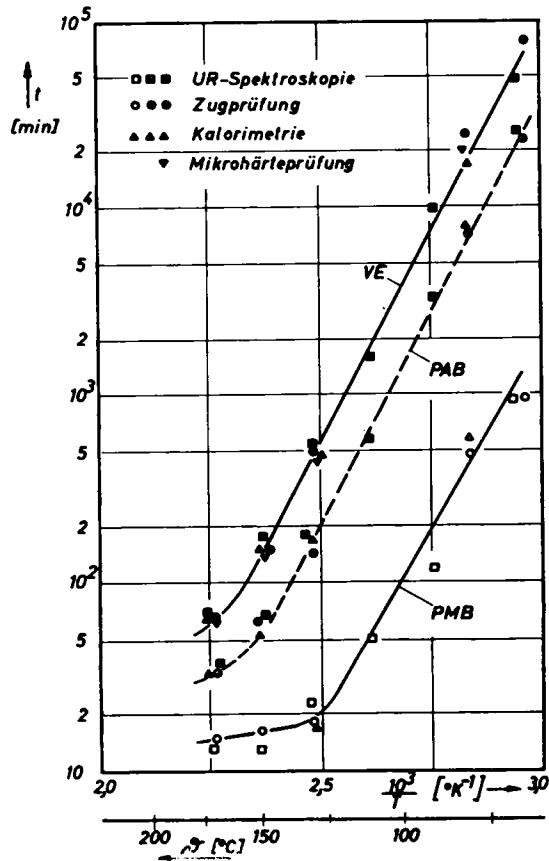


Bild 5. Vergleich verschiedener Methoden in einer Arrhenius-Darstellung. PMB = Polymerisationsbeginn; PAB = Polyadditionsbeginn; VE = Vernetzungsende.

Verhältnisse. Bild 5 zeigt in einer Arrhenius-Darstellung den Vergleich der charakteristischen Reaktionszeiten (Polymerisationsbeginn, Polyadditionsbeginn, Vernetzungsende). Die Ergebnisse der Zug-, Mikro- harte- und Reaktionswärmepfung sind von Eyerer^{11,18} übernommen. Die Ergebnisse der Ultrarotspektroskopie fügen sich, wie Bild 5 zeigt, gut in die bisherigen Messungen ein. Die Aktivierungsenergie für den Polyadditionsbeginn und das Vernetzungsende beträgt 20 kcal/mol. Die Abweichungen von der Geraden bei höheren Temperaturen haben ihre Ursache in einer zu geringen Aufheizgeschwindigkeit. Eine Umrechnung nach Franck³³ ergibt auch für 170°C noch Geraden. Da die Aktivierungsenergie jedoch gut auch ohne Umrechnung bestimmt werden kann, wird auf eine ausführliche Behandlung verzichtet.

Die katalytische, beschleunigende Wirkung von Dizyandiamid wurde bereits erwähnt. Die Versuchsergebnisse, dargestellt in Bild 6, zeigen diese Wirkung anschaulich. Gegenübergestellt sind die Zugfestigkeit, ermittelt für das Epoxidharz-Dizyandiamid-System bei 170°C und 130°C

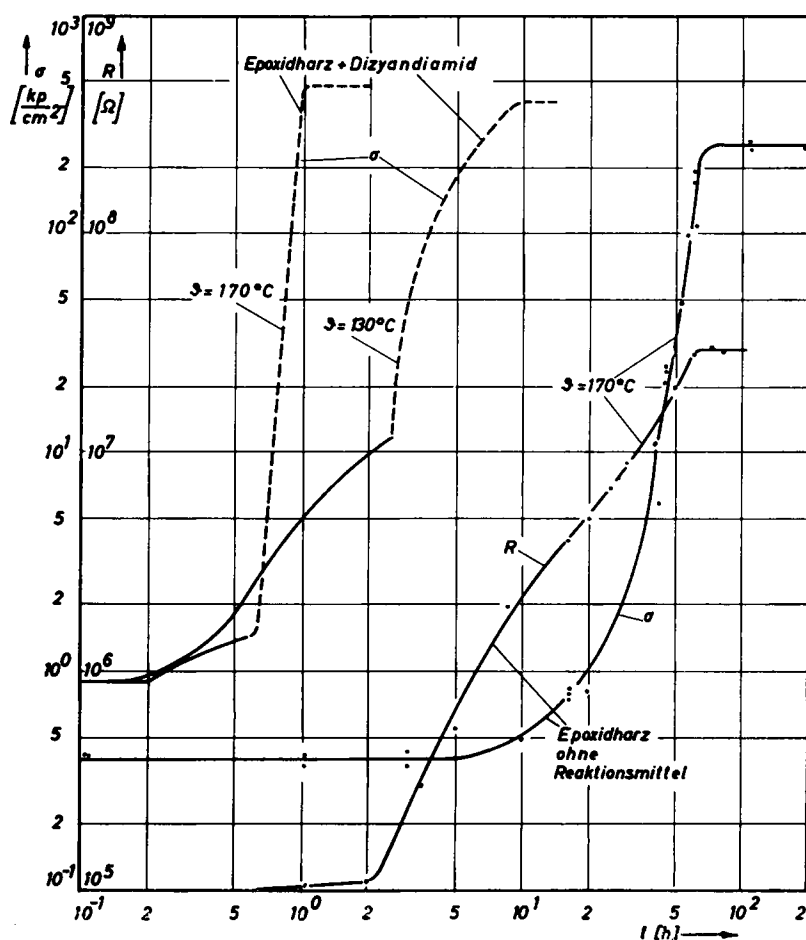


Bild 6. Reaktionsverlauf von Epoxidharz mit und ohne Reaktionsmittel.

nach¹¹ und die Zugfestigkeit sowie der elektrische Gleichstrom-Widerstand für das Epoxidgrundharz (Araldit AY 105) ohne Dizyandiamid bei 170°C. Die gestrichelten Kurventeile geben den Polyadditionsverlauf wieder und interessieren in diesem Zusammenhang weniger. Da sich die Polymerisation beim Epoxidharz-Dizyandiamid-System bei 170°C kaum auf die Zugfestigkeit auswirkt (die Polyaddition setzt zu früh ein), ist der Zugfestigkeitsverlauf bei 130°C mit eingezeichnet. Erstaunlich ist das große Festigkeitsmaximum des Epoxidgrundharzes, das nach etwa 70 h bei 170°C die Hälfte des Maximums des Epoxidharz-Dizyandiamid-Systems erreicht. UR-Messungen in diesem Stadium zeigen eine 95% Abnahme der Epoxidbande. Als Erklärung für die Viskositätszunahme des Epoxidgrundharzes ohne Reaktionsmittel kann eine Kettenverlängerung der Epoxidharzmoleküle nach einem Vorschlag von Cuddihy und Moacanin³⁴ gelten. Durch die im Durchschnitt zweifach vorhandenen

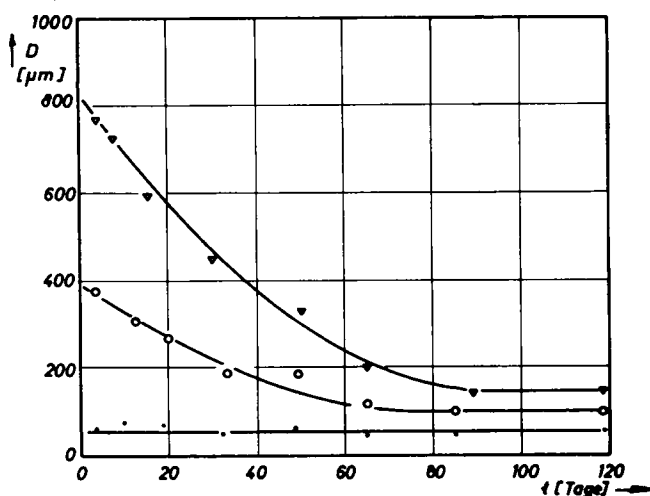


Bild 7. Härtung von vorvernetztem Epoxidharz-Dizyandiamid bei Raumtemperatur ($21 \pm 1^\circ\text{C}$). Schichtdicke, 0,5 mm; Aushärtetemperatur 170°C ; Umsatz (nach Zugfestigkeit): (1), 1%; (2) 10%; (3) 100%. Belastung, 40 p; Prüfzeit, 2 min; D = Länge der Diagonale des Mikrohärtteeindrucks.

Epoxidgruppen je Molekül kann es auch zu netzartigen Verknüpfungen kommen. Beim Wiederaufheizen einer Probe (70 h bei 170°C) wurde kein Schmelzen sondern nur ein starkes Erweichen beobachtet. Diese Tatsache spricht für ein weitmaschiges Netz.

Aus der Tatsache, daß bei 65°C (Bild 5) eine vollständige Vernetzung erfolgt¹¹ und die Zeiten für die Reaktionsstufen auf der Arrhenius-Geraden liegen, lassen die Prüfung noch niedrigerer Vernetzungstemperaturen als interessant erscheinen.

Es ist bekannt, daß Mischungen aus Epoxidharz und Dizyandiamid bei Raumtemperatur sich innerhalb eines Jahres kaum verändern. An 2 Jahre alten Mischungen wurde nur eine geringe Zunahme der Viskosität beobachtet, eine Vernetzung wie bei 65°C fand nicht statt. Wie die Ergebnisse einer Vickers-Mikrohärteprüfung (Bild 7) zeigen, war dazu erst eine gewisse Aktivierung notwendig. Diese wurde durch Erwärmen über die Zeit des Polyadditionsbeginns hinaus erreicht. Der Anfangsumsatz nach der Zugfestigkeit betrug für Kurve 1 etwa 1%, für Kurve 2 etwa 10% und für Kurve 3 100%. Während sich bei 100% Umsatz erwartungsgemäß keine Härteänderung ergibt, erfolgt bei den Proben mit 1% und 10% Umsatz eine erhebliche Härtezunahme, die nach etwa 90 und 70 Tagen bei verschiedenen Härtegraden zur Ruhe kommt. Eine Übertragung dieser Zeit in Bild 5 ist wegen der unterschiedlichen Endvernetzungsgrade nicht möglich. Eine geradlinige Verlängerung der Arrhenius-Geraden bis Raumtemperatur ergibt sich, wie zu erwarten war, nicht. Dennoch ist die in Bild 7 gezeigte Härtung vorvernetzter Proben bei Raumtemperatur für ein heißhärtendes Epoxidharz erstaunlich.

Begründet werden könnte dies mit einem Überschuss an gelöstem Dizyandiamid bereits zu Polyadditionsbeginn, das anschließend bei Raumtemperatur relativ beweglich bleibt und durch Diffusion und chemische Reaktion ein Netzwerk bildet. Weitere Untersuchungen hierzu sind notwendig.

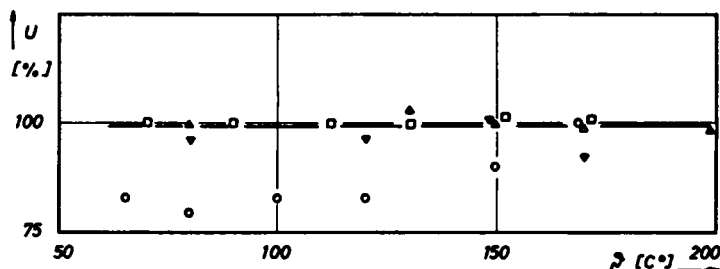


Bild 8. Abhängigkeit des Umsatzes von der isothermen Vernetzungstemperatur für verschiedene Methoden: (□) Ultraspektroskopie; (▽) Vickers-Mikrohärte; (△) Kalorimetrie; (○) Zugfestigkeit.

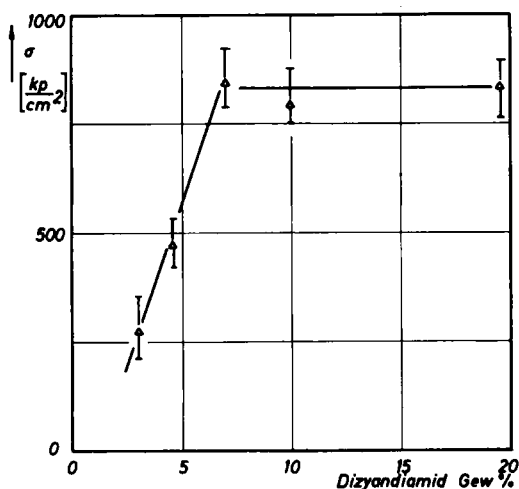


Bild 9. Zugfestigkeit als Funktion des Dizyandiamidgehaltes von verklebten Stahlproben. Schichtdicke, 0,13 mm; Aushärtetemperatur, 170°C.

Aus der UR-Spektroskopie und allen anderen untersuchten Methoden^{11,18} läßt sich der Umsatz bei Vernetzungsende über der Vernetzungstemperatur zeichnen (Bild 8). Mit Ausnahme der Zugfestigkeitsprüfung ergeben alle anderen Methoden einen von der jeweiligen Vernetzungstemperatur unabhängigen 100% Umsatz. Als Bezugsgröße für die Umsatzberechnung galt dabei das Maximum (= 100% Umsatz) jeder Methode.

Die bisherigen Ergebnisse geben einen Überblick zum Reaktionsverlauf des untersuchten Epoxidharz-Dizyandiamid-Systems über der Tem-

peratur. Den Einfluß des Dizyandiamidgehaltes auf die Zugfestigkeit zeigt ergänzend Bild 9.

In Übereinstimmung mit Molotkov⁵ ergibt sich bei 7 Gew% ein Festigkeitsmaximum. Diese Übereinstimmung war nicht zwingend, denn Molotkov untersuchte die Zugscherfestigkeit überlappter Kupferbleche bei minimalen Schichtdicken. Das Festigkeitsmaximum bei 830 kp/cm ist bedeutend größer als das der Versuche bei Eyerer¹¹ und nach Bild 15. Der Grund muß in der Tatsache liegen, daß die Versuche zur Dizyandiamidkonzentration im Labor manuell gemischt wurden und dadurch die Dizyandiamidkristalle in ihrer Größe wesentlich stärker streuten als bei den anderen, von der Herstellerfirma maschinell gemahlten und vermischten Substanzen. Deshalb wäre eigentlich bei den manuell gemischten Substanzen ein Festigkeitsabfall zu erwarten. Die Begründung hierfür erfolgt weiter unten.

Einfluss von Sedimentation und Schichtdicke auf den Reaktionsverlauf

Im vorigen Kapitel war der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur untersucht worden. Die Ursache der in den Zitate 11 and 18 beobachteten Diskrepanz zwischen Zugfestigkeit und Vickers-Mikrohärte zweier Epoxidharz-Systeme soll im Folgenden näher erörtert werden. Es wurde beobachtet, daß die Zugfestigkeit des Epoxidharz-Dizyandiamid-Systems und die eines weichgemachten Epoxidharz-Amin-

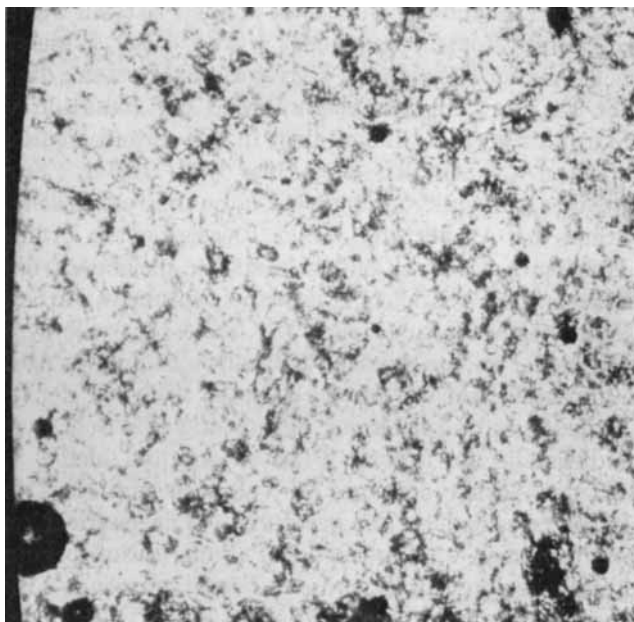


Bild 10. Prüfspalt vor der Vernetzung. Vergrößerung, 100 fach; Prüfspaltdicke, 0,75 mm.



Bild 11. Prüfspalt nach der Vernetzung. Aushärtetemperatur, 170°C.

Systems etwa gleich groß war, während die Vickers-Mikrohärte des Epoxidharz-Dizyandiamid-Systems etwa doppelt so groß war als die des Epoxidharz-Amin-Systems. Begründet wurde dieser Widerspruch mit einer Schwachstelle im Epoxidharz-Dizyandiamid-System, die durch das Absinken der Dizyandiamidkristalle während der Reaktion verursacht wird. Der Grund für ein Absinken liegt in den unterschiedlichen spezifischen Gewichten (Tabelle II) von Harz und Härter. Zur genauen Untersuchung dieses Absinkvorganges erfolgten mikroskopische Beobachtungen während der Aushärtung. Bild 10 zeigt einen Prüfspalt (0,75 mm hoch) vor dem Aushärten, Bild 11 zeigt den gleichen Prüfspalt nach dem Aushärten. Die Blickrichtung ist dabei senkrecht zur Schwerkraft-richtung. Die Wärmezufuhr erfolgte für beide Fügeteile symmetrisch. Der Vergleich beider Bilder zeigt ein nahezu vollständiges Absinken der Dizyandiamidkristalle auf das untere Fügeteil während der Vernetzung. Bild 11 zeigt deutlich, daß nach der Vernetzung eine Schicht ungelöster Dizyandiamidkristalle am unteren Fügeteil erhalten bleibt. Den zeitlichen Verlauf des Absinkvorganges im Vergleich zum Reaktionsverlauf zeigt Bild 12 für verschiedene Temperaturen. Die gestrichelten Kurven sind Bild 5 entnommen und geben den Polymerisationsbeginn (PMB), den Polyadditionsbeginn (PAB) und das Vernetzungsende (VE) wieder. Mit Ausnahme der Temperaturen 130°C und 150°C ist das Absinken vor dem Polyadditionsbeginn beendet. Aber auch bei diesen Temperaturen ist das Absinken vor dem Polyadditionsbeginn bereits zu 90% bzw. 80%

beendet. Bei 170°C ist ein frühzeitiges Auflösen der kleinen Dizyandiamidkristalle zu beobachten. Das theoretische Absinkende liegt deshalb etwas höher. Aus Bild 12 folgt eine nahezu 100% Entmischung zwischen Epoxidharz und Dizyandiamid, bevor die Polyaddition stattgefunden hat.

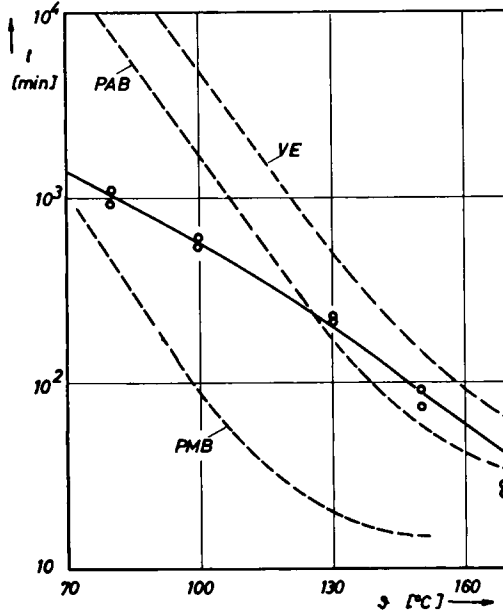


Bild 12. Zusammenhang zwischen Absinkende der Dizyandiamidkristalle und dem Reaktionsverlauf.

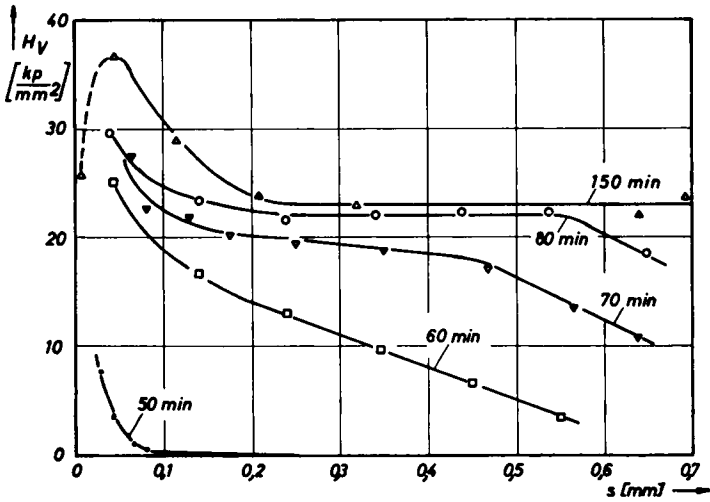


Bild 13. Verlauf der Vickers-Mikrohärte über der Schichtdicke des Epoxidharz-Dizyandiamid-Systems. Vernetzungstemperatur, 150°C; Prüfkraft, 5 p; Prüfzeit, 2 min; Prüftemperatur, 21°C.

Die Ergebnisse der Vickers-Mikrohärtemessung¹⁸ an der den abgesunkenen Dizyandiamidkristallen gegenüberliegenden härterfreien Schicht weisen auf eine dennoch starke Vernetzung. Demnach muß während der Polyaddition eine Diffusion von Dizyandiamidmolekülen nach oben erfolgen, d.h., es muß eine Vernetzungsfront vom unteren zum oberen Füge teil wandern. Diese Forderung konnte mit Hilfe der Vickers-Mikrohärtemessung quantitativ nachgewiesen werden. Bild 13 zeigt den Härteverlauf über der Schichtdicke für verschiedene Vernetzungszeiten bei 150°C. Aus Bild 13 folgt:

1. Der abfallende Kurvenverlauf im Bereich bis 0,15 mm ist auf die abgesunkenen Dizyandiamidteilchen zurückzuführen. Die Härte bei der Schichtdicke 0—das ist die Oberfläche der Epoxidharzschicht, die den unteren Probenkörper berührte—ist niedriger als in einer Tiefe von 40 bis 50 μm . Mikroskopische Beobachtungen während der Aushärtung zeigten, daß die Dizyandiamidteilchen häufig nicht vollständig auf das untere Füge teil absinken. Es bleibt eine teilchenfreie Epoxidharzschicht von ca 20 μm zwischen Füge teil und abgesunkener Härterschicht. Hierfür dürften elektrostatische Kräfte verantwortlich sein. Der Härteverlauf wird etwa dem gestrichelten Kurvenstück entsprechen. Er ist jedoch für die folgenden Betrachtungen nicht wichtig.

2. Die Schichtdicke der abgesunkenen Dizyandiamidkristalle beträgt etwa 0,08 mm (bei einer Gesamtschichtdicke von 0,7 mm); mit fortschreitender Aushärtung wird der Übergang zum anschließenden entmischten Epoxidharz flacher. Die Aushärtung erfolgt in den härternahen Zonen intensiver.

3. Ab 50 min nimmt die Mikrohä rte ausgehend von der Dizyandiamid-schicht zu (zu diesem Zeitpunkt sind bereits etwa 80% der Kristalle abgesunken). Dies ist zum Teil der als Polymerisation bezeichneten Anfangsreaktion zuzuschreiben.

4. Zwischen einer Aushärtezeit von 60 und 70 min beginnt eine überlagerte Härtefront von unten nach oben zu wandern (gekennzeichnet durch einen Knick, z.B. bei der 70 min Kurve). Der weit fortgeschrittene Knick in der 70 min Kurve deutet auf einen Beginn nahe der 60 min Kurve. Vergleiche mit anderen Prüfmethoden (Kalorimetrie, Zugfestigkeits-, Widerstands- und Ultrarotspektroskopiemessungen) weisen alle um 60 min (bei 150°C) den als Polyadditionsbeginn bezeichneten Knickpunkt auf (Bild 5).

5. Das Vernetzungsende ist dann erreicht, wenn die Härtefront der Polyadditionsreaktion an der Schichtoberseite ankommt (nach Bild 5 ist dies bei etwa 150 min).

Nach diesem Einblick in das Geschehen senkrecht zu einer Schichtdicke ergibt sich die für die Anwendung, besonders bei Verklebungen, wichtige Frage der optimalen Schichtdicke, bzw. des Schichtdickeneinflusses allgemein.

Bild 14 zeigt hierzu den Verlauf der Vickers-Mikrohärte an Ober- und Unterseite von dizyandiamidgehärtetem Epoxidharz über der Schichtdicke. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Härteunterschied zwischen Ober- und Unterseite größer. Die Mikrohärtezunahme an der Unterseite ist mit der dichteren Packung der Dizyandiamidkristalle bei wachsender Schichtdicke zu erklären. Der geringere Vernetzungsgrad,

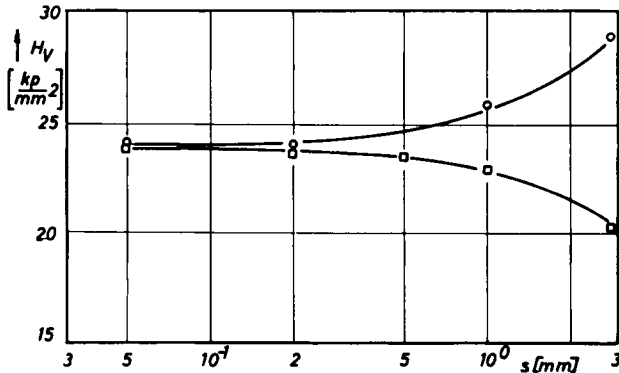


Bild 14. Vickers-Mikrohärte an Ober- und Unterseite verschieden dicker vollnetzter Proben. Aushärtebedingungen: 70 min bei 170°C; Prüflast, 40 p; Prüfzeit, 2 min; Prüftemperatur, 21°C.

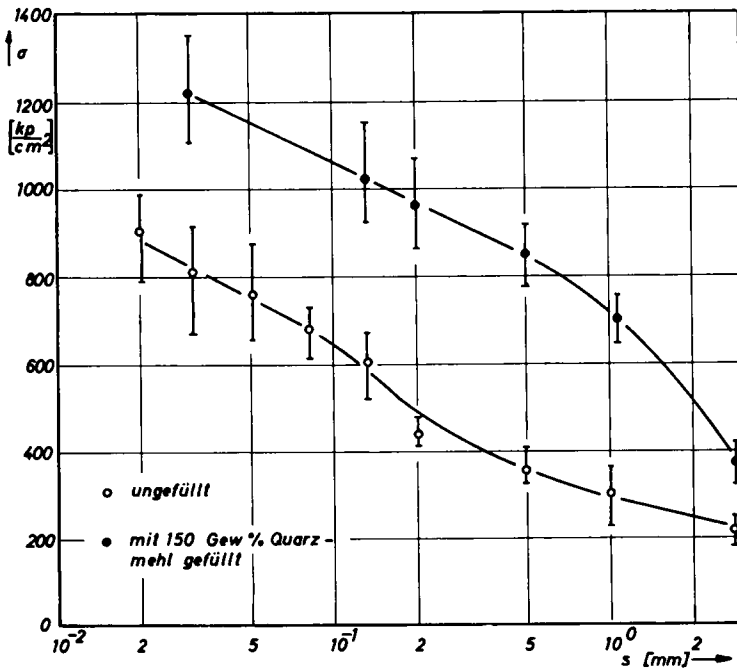


Bild 15. Zugfestigkeit als Funktion der Schichtdicke.

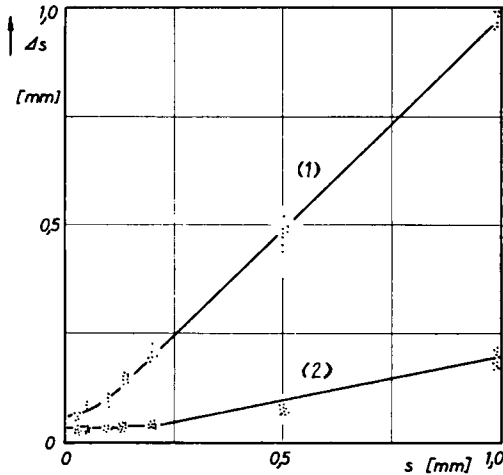
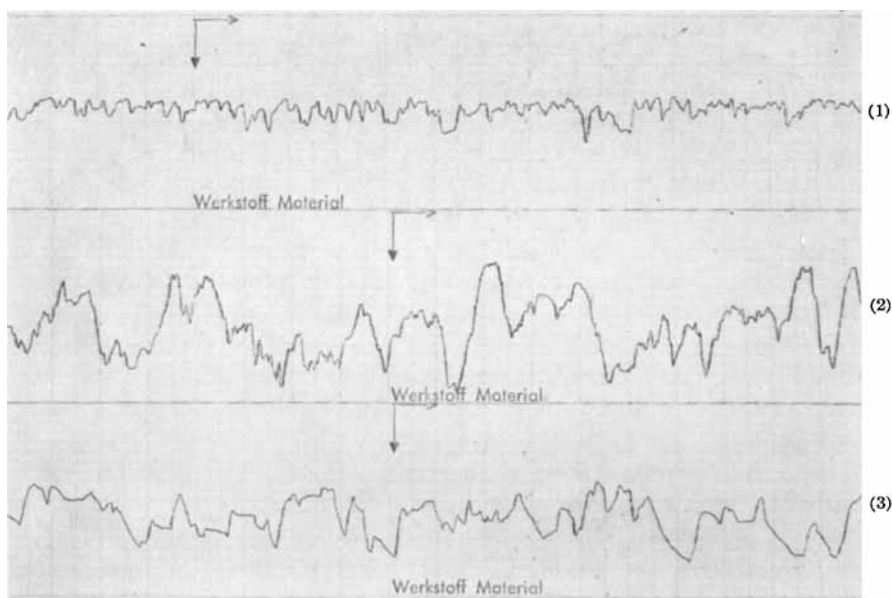


Bild 16. Teilschichtdicken Δs nach dem Zerreißen auf oberem (1) und unterem (2) Füge-
teil als Funktion der Klebschichtdicke s .

angezeigt durch die kleinere Härte an der Oberseite bei dickeren Schichten, kann durch die relativ zur abgesunkenen Dizyandiamidschicht überproportional wachsende härterfreie Epoxidharzschicht erklärt werden. Während bei 0,2 mm das Verhältnis von abgesunkener Dizyandiamidschicht zur Gesamtschichtdicke 1:4 beträgt, ergibt sich bei 3 mm ein Verhältnis von 1:15. Es ist deshalb verständlich, daß der Vernetzungsgrad bei dicken Schichten an der von den Härterkristallen weit entfernt liegenden Oberfläche geringer ist. Bis 0,15 mm ist über der Schichtdicke kein Härtegefälle festzustellen. Optimale Festigkeitseigenschaften sind bei Schichtdicken kleiner als 0,03 mm zu erwarten (Bild 15). Bei diesen Schichtdicken herrschen gleichmäßigere Verhältnisse, da der mittlere Dizyandiamidkristalldurchmesser des verwendeten Handelsproduktes zwischen 0,020 und 0,040 mm liegt. Den Einfluß der Schichtdicke auf die Zugfestigkeit von ungefülltem und mit Quarzmehl (mittlere Körnung 0,002 bis 0,005 mm) gefülltem Epoxidharz-Dizyandiamid zeigt Bild 15. Dabei ergeben sich bei gefüllter Substanz im Durchschnitt um 60% größere Zugfestigkeiten. Ein Grund für diesen großen Unterschied liegt wiederum im Absinken der Dizyandiamidkristalle. Nach Bild 11 bleibt am unteren Füge-
teil eine Dizyandiamidschicht ungelöst erhalten. Der Grenzbereich zwischen dieser Schicht und der darüberliegenden härterfreien Epoxidharzschicht wirkt wie eine Kerbe. Der Bruch aller untersuchten Proben trat hier ein. Teilschichtdickenmessungen nach dem Zerreißen auf beiden Füge-
teilen ergaben die in Bild 16 eingetragenen Werte.

Die Bruchflächen waren stets eben.¹⁸ Vergleichende mikroskopische Untersuchungen, sowohl in einem Prüfplatt während der Vernetzung als auch unmittelbar an den zerrissenen Füge-
teilen, ergaben, daß die Teilschichtdicke am unteren Füge-
teil exakt die Schichtdicke der abgesun-



· Bild 17. Tastschnitte von Bruchoberflächen verschiedener Proben: $V \downarrow = 400$; $V \rightarrow = 40$; Tastgeschwindigkeit, 0,1 mm/sec; (1) maschinell vermischtes Handelsprodukt (Araldit AV8); (2) wie (1) mit 150 Gew% Quarzmehl; (3) manuell vermisch (Araldit AY 105 + 10% HT 986 + 3% Aerosil).

kenen Dizyandiamidkristalle wiedergibt; die Teilschichtdicke am oberen Füge teil stimmt demnach mit der härterfreien Restschicht überein. Die Addition beider Teilschichtdicken ergibt um die Bruchoberflächenrau higkeit vergrößerte Werte. Die Teilschichtdicke am unteren Füge teil bleibt bis etwa 0,2 mm konstant. Bis 0,2 mm erfolgt eine Auffüllung der unteren Füge teilfläche durch die Dizyandiamidkristalle in einer Schicht. Ab 0,2 mm lagern sich die Kristallschichten übereinander ab. Die Schwachstelle bei den ungefüllten Proben konnte durch die Zumi schung von 150% Quarzmehl beseitigt werden. Die Dizyandiamid kristalle sedimentierten nicht mehr. Damit wurde zusätzlich besonders bei den Schichtdicken größer als 0,15 mm auch ein Härtegefälle über der Schichtdicke (Bild 14) vermieden. Wie der Verlauf der Zugfestigkeits kurven von Bild 15 besonders für kleinste Schichtdicken zeigt, muß es neben der verhinderten Sedimentation noch einen weiteren Grund für die höheren Festigkeiten geben. Wäre die Sedimentation die einzige Ursache, so müßten ungefüllte und gefüllte Proben bei Schichtdicken unter 0,03 mm gleiche Festigkeiten ergeben, da hier die Dizyandiamid kristalle auf Grund der oben erwähnten mittleren Korngröße von 0,03 mm nicht mehr absinken könnten. Tatsächlich jedoch schwankt die Korngröße zwischen 0,005 und 0,040 mm, sodaß in jedem Fall die kleinsten Teilchen absinken und eine Grenzschicht am unteren Füge teil bilden, die jedoch durch die größeren Kristalle in ihrer Wirkung

stark abgeschwächt wird. Eine Füllung mit Quarzmehl verhindert das Absinken auch bei kleinsten Schichtdicken. Als weiterer Grund für die höheren Festigkeiten bei gefüllter Substanz kommt die Tatsache hinzu, daß Quarzmehl in der Lage ist, die Energiepotentialfelder von Störstellen zu senken.³⁵

Auf Grund dieser Ergebnisse läßt sich die höhere Zugfestigkeit bei den Versuchen zum Einfluß der Dizyandiamidkonzentration erklären. Die für diese Versuche verwandten Härterkristalle waren zum Teil wesentlich größer als die des maschinell verarbeiteten Handelsproduktes. Dadurch wurde die Schwachstelle aufgelockert. Das Bruchgefüge dieser Proben war erwartungsgemäß zerklüfteter als das der anderen ungefüllten Proben.

Bild 17 zeigt das Aussehen des Bruches der verschiedenen Proben anhand von Tastschnitten. Die Bruchoberfläche des Handelsproduktes (1) ist im Vergleich mit den beiden anderen Bruchgefügen eben. Der arithmetische Mittenrauhwert R_a liegt bei $6,5 \mu\text{m}$. Demgegenüber ist die Oberfläche der gleichen, jedoch gefüllten Substanz (2) wesentlich welliger. R_a liegt bei $17 \mu\text{m}$. Der Bruch erfolgt nicht innerhalb eines engen Grenzbereiches, sondern erfaßt einen Großteil der gesamten Schichtdicke. Die Kerbwirkung des Grenzbereiches ist beseitigt. Deutlich ist dem Gefüge der gefüllten Substanz (2) eine in (1) sichtbare geringe Oberflächenrauigkeit überlagert. Sie läßt sich mit einem Bruch an den verschieden großen Dizyandiamidkristallen erklären.

Die Bruchoberfläche der manuell gemischten Substanz (3) liegt etwa zwischen (1) und (2). R_a liegt bei $11 \mu\text{m}$. Ein ebenes grobscholliges Bruchgefüge ist zu erkennen. Teilschichtdickenmessungen auf unterem und oberem Füge teil nach dem Zerreißen deuten wie für (1) (nach Bild 16) auf einen Grenzbereich nahe dem unteren Füge teil. Seine Wirkungsbreite ist jedoch erheblich größer als bei (1), was eine verminderte Kerbwirkung zur Folge hat und damit die höheren Zugfestigkeiten (Bild 9) erklärt.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an einem Epoxidharz-Dizyandiamid-System bestätigen die Ergebnisse von Saunders et al.,¹ denen zu Folge bevorzugt in einer ersten Reaktionsstufe eine Epoxidringöffnung erfolgt. Ein Vergleich mit verschiedenen Methoden zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes zeigt weiter, daß zwei scharf getrennte Reaktionsstufen als Folgereaktionen ablaufen. Zur gründlichen Erfassung eines Aushärtegeschehens ist die Anwendung verschiedener Methoden zu empfehlen. Als gute Kombination erwiesen sich Ultrarotspektroskopie, Kalorimetrie, Vickers-Mikrohärte und Zugfestigkeitsprüfungen.

Der Endvernetzungsgrad hat sich für das untersuchte System als von der isothermen Vernetzungstemperatur unabhängig erwiesen. Dies bedeutet, daß man für manche Anwendungsfälle auch bei einer Warm-

härtung die als gut bekannten Festigkeitswerte von dizyandiamidgehärteten Epoxidharzen erhalten kann. Dafür sind jedoch entsprechend lange Härtezeiten in Kauf zu nehmen.

Nach einer Aktivierung der Polyadditionsreaktion ist auch eine Vernetzung bei Raumtemperatur möglich, die jedoch weit unter 100% Umsatz zum Stillstand kommt.

Eine entscheidende Beeinflussung des Reaktionsverlaufes ergibt sich durch die unterschiedlichen spezifischen Gewichte der Einzelkomponenten. Wird Dizyandiamid in pulveriger Form zugemischt, so ist bei Schichtdicken, die über der maximalen Teilchengröße liegen, mit einer Sedimentation der Kristalle noch vor dem Polyadditionsbeginn zu rechnen. Besonders bei Klebverbindungen sind daher entsprechend geringe Schichtdicken zu berücksichtigen. Für dickere Schichten ergeben Maßnahmen, die eine Sedimentation verhindern, wesentlich höhere Festigkeiten.

Die Durchführung der Untersuchungen wurde zum Teil durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür wir uns bedanken. Herrn Prof. Dr. phil. R. Schulze danken wir für die Überlassung eines Mikrohärteprüfers seines Institutes. Bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen unterstützten uns die Herren R. Böhm, U. Frank, P. Jung, H. Klingenuß und G. Lang, wofür wir ebenfalls sehr danken.

Literatur

1. T. F. Saunders, et al., *J. Polym. Sci. A-1*, **5**, 1609 (1967).
2. H. H. Levine, *ACS Div. (Meet.) Org. Coat. Plast. Chem.*, **24**, 293 (1964).
3. O. R. Abolafia, *SPE Tech. Papers*, **15**, 610 (1969).
4. K. Meyerhans, *Kunststoffe*, **41**, 365 (1951).
5. R. V. Molotkov und M. Z. Tsirkin, *Soviet Plast.*, 10 Jan. (1963).
6. H. Schlegel, *Plast. Kaut.*, **12**, 469 (1965).
7. H. Schlegel, *Maschinenbautechnik*, **14**, 585 (1965).
8. H. Schlegel, *Z. Schweißtech.*, 328 Aug. (1966).
9. H. Kleinert und W. Krimmling, *Plast. Kaut.*, **12**, 472 (1965).
10. D. W. Elam und F. C. Hopper, *Mod. Plast.*, 141 Oct. (1954).
11. P. Eyerer, *Gummi, Asbest, Kunstst.*, 629 June (1971).
12. Haroldson und Watrous, *ACS Div. (Meet.) Org. Coat. Plast. Chem. Sept.* **19**, (1959).
13. Erickson et al., *OTS PB*, **12**, 1172 (1954).
14. F. C. Hopper, *WADC Tech. Rept.*, **52-5** Supplement, 3 (1954).
15. Warren, Heebink, *WADC Tech. Rept.*, **55**, 319 (1956).
16. D. Gerbet, *Plast. Kaut.*, **17**, 813 (1970).
17. H. B. Bolson, *SPE J.*, 780 (1962).
18. P. Eyerer und S. Wintergerst, *Adhäsion*, 106 Apr. (1971).
19. H. Lee und K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York, 1966.
20. A. M. Paquin, *Epoxyverbindungen und Epoxyharze*, Springer-Verlag, Berlin, 1958.
21. H. Jahn, *Epoxyharze*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1969.
22. Ott, U.S. Pat. Z. 637,715.
23. Ott und Kraus, U.S. Pat. Z. 458,796.
24. Belanger, U.S. Pat. Z. 928,811.

25. W. J. Jones und W. J. Orville-Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 193 (1959).
26. L. Plath, *Adhäsion*, 174 (1970).
27. J. M. Black und R. F. Blomquist, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 918 (1958).
28. H. Dannenberg und W. R. Harp, *Anal. Chem.*, **28**, 86 (1956).
29. C. E. Feazel und E. A. Verchot, *J. Polym. Sci.*, **25**, 351 (1957).
30. G. Serboli, *Kunstst. Plast.*, 106, 150 (1966).
31. D. Hummel, *Kunststoff-, Lack- und Gummi-Analyse*, C. Hanser-Verlag, München, 1958.
32. D. Hummel und F. Scholl, *Atlas der Kunststoff-Analyse*, C. Hanser-Verlag, München, 1968.
33. A. Franck, *Chemiker Z./Chem. App.*, **90**, 315 (1966).
34. E. F. Cuddihy und J. Moacanin, *ACS Div. Org. Coat. Plast. Chem., (Meet.)* **28**, 449 April (1968).
35. A. Matting, *Metallkleben*, Springer Verlag, Berlin, 1969.

Received March 10, 1971