

Elektrische Ladungstrennung während der Vernetzung von Duromeren (Costa Ribeiro Effekt)

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

Zusammenfassung

An einem Epoxidharz-Amid-System (Metallklebstoff) wurden während der Aushärtung einige Grundlagen eines elektrischen Effektes untersucht, der bisher an Polymeren unbekannt war. Eine anwendungstechnische Ausnutzung dieses Effektes wurde angedeutet. Die wahrscheinliche Grundlage des Effektes sind die in der Physik bekannten Erscheinungen Costa Ribeiro Effekt und Workman-Reynolds Effekt. Die Grundlage beider Effekte ist eine Ladungstrennung an einer wandernden Phasenfront zwischen zwei Zustandsformen. Verläuft diese Phasenfront parallel und eben zu zwei Elektroden, so kann im äußeren Stromkreis je nach Meßanordnung eine Spannung oder ein Strom gemessen werden. Nach einer Einführung in den experimentellen und theoretischen Erkenntnisstand, werden die Ergebnisse von elektrischen Messungen während der Vernetzung eines Epoxidharz-Amid-Systems dargestellt. Dieses System ergibt bezüglich der Elektroden bei symmetrischer Temperaturführung sehr gut reproduzierbare Potentialkurven. Das notwendige Wandern einer Vernetzungsfront in einer Richtung wird durch ein Absinken der Härterkomponente vor dem Polyadditionsbeginn erreicht. Bei einer Aushärtetemperatur von 170°C ergeben sich Potentialmaxima von etwa 90 mV; bei 80°C beträgt das Maximum 15 mV. Ein Vergleich mit verschiedenen Meßmethoden zeigt, daß das Maximum der Vernetzungspotentialkurven das Vernetzungsende anzeigt. Costa Ribeiro et al. stellten für Naphthalin und Wasser zwei thermodielektrische Gesetze auf. Es gelang, die Gültigkeit eines der Gesetze auch für das Epoxidharzsystem zu bestätigen. Ein exakter Nachweis der Gültigkeit des anderen Gesetzes war wegen der schwierigeren experimentellen Probleme nicht möglich. Der derzeitige Untersuchungsstand erlaubt es nur, einen Zusammenhang zu vermuten.

GRUNDLAGEN, VERÖFFENTLICHTE FORSCHUNGSERGEBNISSE

Seit der Entdeckung elektrischer Effekte während der Zustandsänderung an Naphthalin durch Costa Ribeiro und an Wasser durch Workman Reynolds entwickelten sich zwei getrennte Forschungsrichtungen.

Gemäß einem Vorschlag von G. W. Gross³⁰ werden beide Gebiete getrennt besprochen und auch die beiden unterschiedlichen Benennungen "Costa Ribeiro Effekt" oder "Thermodielektrischer Effekt" (beim Erstarren oder Schmelzen von normal verunreinigten Stoffen) und "Workman-Reynolds Effekt" (beim Frieren definierter wässriger Lösungen) beibehalten. Dies erscheint so lange als sinnvoll, bis ein besseres Verständnis der physikalischen Vorgänge, besonders im Hinblick auf den thermodielektrischen Effekt, gegeben ist.

Eine ausführliche Zusammenfassung unter besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zu anderen Gebieten wird bei Eyerer²⁰ gegeben. Aus diesem Grund wird das folgende Kapitel stark gekürzt dargestellt und, soweit dies möglich ist, auf vergleichende, in späteren Kapiteln beschriebene Versuche an Kunststoffen ausgerichtet. Eine Einbeziehung von Ergebnissen bei Kunststoffen in das Kapitel über die Grundlagen ist nicht möglich, da dem Autor keine entsprechenden veröffentlichten Arbeiten bekannt sind.

Costa Ribeiro Effekt (Thermodielektrischer Effekt)

Der brasilianische Physiker Costa Ribeiro⁶ machte 1944 die Untersuchungen über Elektretverhalten die Beobachtung, daß während der Verfestigung oder des Schmelzens bestimmter Dielektrika eine Ladungstrennung erfolgt. Diese Erscheinung nannte er "Thermodielektrischer Effekt." Der Effekt kann folgendermaßen beschrieben werden:

Ein Plattenkondensator enthält ein teils festes, teils flüssiges Dielektrikum. Die eine Platte ist dabei direkt mit der Flüssigkeit in Berührung, die zweite Platte wird ausschließlich von der festen Phase berührt. Bewegt sich die Grenze zwischen den beiden Phasen infolge Erstarrens oder Schmelzens parallel zu den beiden Elektroden, so fließt ein elektrischer Strom. Mittels eines Elektrometers kann eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Kondensatorplatten gemessen werden (Bild 1). Entgegen den Versuchen bei Elektreten, zu deren Formierung ein elektrisches Feld von außen angelegt und dann der Entladestrom gemessen wird, fließt bei der Anordnung nach Bild 1 ein Strom ohne Einwirkung eines äußeren Feldes.

Zur genaueren Untersuchung dieses Sachverhaltes verwendete Costa Ribeiro⁶ eine Apparatur, mit deren Hilfe er während des Erstarrens oder Schmelzens von Naphthalin den thermodielektrischen Strom i und die Phasenfortschreitgeschwindigkeit dm/dt (Ableitung der gravimetrisch bestimmten Massenkurve) quantitativ messen konnte.

Bild 2 ist eine schematische Darstellung mit eingezeichnetem Schaltplan. Die Kapazität C des Kondensators K ist groß gegen die Kapazität der thermodielektrischen Zelle, so daß die Gesamtkapazität des Systems während eines Versuches als konstant betrachtet werden kann. Die Stromstärke erhält man über $i = CdU/dt$. U ist die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden.

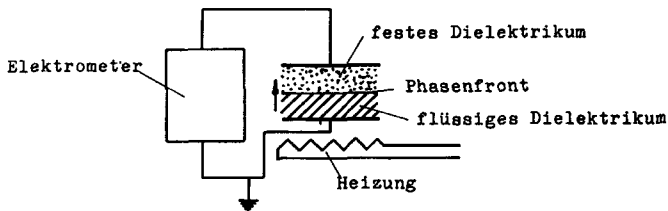


Bild 1. Schematische Versuchsanordnung zur Messung von elektrischen Spannungen während eines Phasenwechsels.⁶

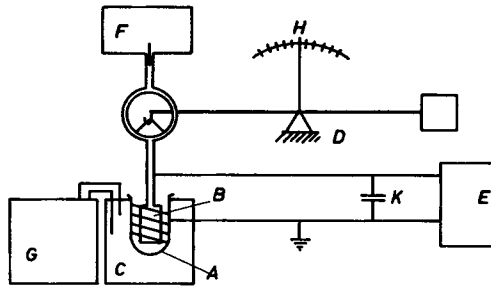


Bild 2. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues zur gleichzeitigen Messung von elektrischer Spannung und Massenänderung der festen Phase⁶; (A) thermoelektrische Zelle; (B) Tauchelektrode; (C) Wärmebad; (D) Waage; (E) Elektrometer; (F) Kompressor; (G) Thermostat; (H) optische Meßeinrichtung; (K) Kondensator.

In Bild 3 werden Meßergebnisse an Naphthalin dargestellt. Die thermoelektrische Stromstärke i , die Massenänderung m der festen Phase und ihre erste Ableitung $dm/dt = v$ sind zusammen über der Zeit aufgetragen. Aus den Kurven ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Phasenfortschrittgeschwindigkeit dm/dt und Strom i zu erkennen. Der Strom i ist jedoch gegen die Kurve dm/dt zu längeren Zeiten hin verschoben. Zur Untersuchung dieses Verhaltens führte Costa Ribeiro folgende Versuche aus:

Ausgehend von einer bestimmten Gleichgewichtslage zwischen der festen und flüssigen Phase maß er durch isothermes Verschieben der Phasengrenze bei verschiedenen Verfestigungsgeschwindigkeiten bis zu einer neuen Gleichgewichtslage den Strom i und die Masse m (Bild 4). Ändert sich die Phasengrenze mit einer konstanten Geschwindigkeit (linearer Teil der

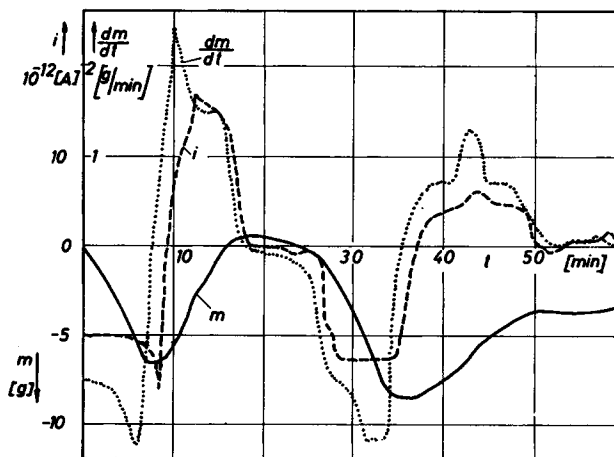


Bild 3. Gemeinsame Darstellung von thermoelektrischem Strom i , Massenänderung der festen Phase m und Phasenfortschrittgeschwindigkeit dm/dt .⁶

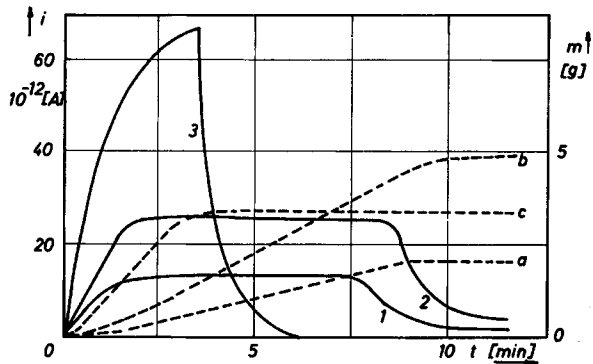


Bild 4. Strom-Zeit-Kurven (1, 2, 3) und Masse-Zeit-Kurven (a, b, c) für verschiedene Phasenfortschrittgeschwindigkeiten von Naphthalin.⁶

Masse-Kurven), nimmt der thermodielektrische Strom einen konstanten Wert an (horizontaler Teil der Stromkurve). Dieser konstante i -Wert ist jedoch nicht sofort erreicht, sondern stellt sich erst dann ein, wenn auch dm/dt konstant ist.

Die Betrachtung der Endstadien der Kurven zeigt, daß auch dann noch ein Strom fließt, wenn die Massenänderung Null geworden ist. Weiter wird deutlich, daß ein Zusammenhang zwischen dem Stromanstieg und Stromabfall bestehen muß. Der augenblickliche Betrag des Stromes ist demnach nicht nur eine Funktion des entsprechenden momentanen Wertes der Geschwindigkeit der Phasengrenze dm/dt , sondern ist auch von den Werten dm/dt vor dem betrachteten Augenblick abhängig. Der thermodielektrische Effekt ist deshalb eine von vorausgehenden Ladungstrennungen abhängige Erscheinung (Erinnerungsvermögen^{2, 3, 4, 42}).

Gesetze zum Thermodielektrischen Effekt

Auf Grund der Meßergebnisse der bisher geschilderten Versuche leitete Costa Ribeiro⁶ zwei Gesetze des thermodielektrischen Effektes ab:

1. Der Strom, der in einer thermodielektrischen Zelle bei isothermem Schmelzen oder Erstarren bei konstanter Geschwindigkeit fließt, ist der Phasenfortschrittgeschwindigkeit proportional:

$$i = k dm/dt. \quad (1)$$

2. Die während des Fortschreitens der Phasengrenze in einem dielektrischen Zweiphasensystem getrennte gesamte elektrische Ladungsmenge ist der Massenänderung der einen Phase proportional.

$$Q = k(m_2 - m_1) \quad (2)$$

Beide Gesetze gelten nur für den stationären Zustand.

Die Konstante k in den beiden Gesetzen bezeichnete Costa Ribeiro als thermodielektrische Konstante. Er vermutete, daß es sich um eine phy-

sikalische Konstante handle, die für jedes Dielektrikum eine charakteristische Größe annimmt. Für Naphthalin ergab sich k nach Costa Ribeiro zu 2.8×10^{-9} C/g.

Die von Costa Ribeiro⁶ auf Grund seines zweiten thermodielektrischen Gesetzes geforderte Umkehrbarkeit des Effektes hinsichtlich der Richtung der Phasenumwandlung konnte er für Naphthalin voll bestätigen. Die Summe der gesamten elektrischen Ladungsmenge, die während des Erstarrens und anschließenden Schmelzens der jeweils gleichen Massen getrennt wurde, war gleich Null.

Tabelle I stellt die ausschließlich an niedermolekularen organischen Stoffen untersuchten thermodielektrischen Konstanten zusammen.

Verschiedene Einflussgrößen auf den Thermodielektrischen Effekt






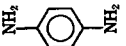
Mascarenhas³⁶ stellte bei Versuchen zum *Einfluß des Reinheitsgrades* fest, daß die spezifische Ladung Q/m (entspricht der thermodielektrischen Konstante k) bei einkristallinem Wachstum stark vom Reinheitsgrad des untersuchten Naphthalins abhängt, während bei polykristallinem Wachsen keine Beeinflussung sichtbar wird. Der Grund für dieses Verhalten ist in den unterschiedlichen Wachstumsbedingungen der Einzelkristalle bei polykristallinem Wachstum zu suchen (stark schwankendes Kristallisationsverhalten, Kristallisationsbeginn bei verschiedenen thermischen Bedingungen).

Ein weiterer Grund liegt nach Mascarenhas und Freitas³⁷ in der Abhängigkeit der Ladungstrennung von der *Kristall-Wachstumsrichtung*. Senkrechtes Wachsen zur Kristall-Netzebene ab ergibt eine etwa um den Faktor 10 größere spezifische Ladung als parallel zu ab. Die spezifische Ladung ist bei einkristallinem Wachsen von der *Phasenfortschreitgeschwindigkeit* unabhängig.

Beruhet der Effekt auf dem bevorzugten Ausstoßen oder Einfangen von ionischen Verunreinigungen in der festen Phase (Workman und Reynolds vermuten dies für wässrige Lösungen⁴⁸), so zeigen obige Ergebnisse im Falle von C_8H_{10} , daß die Reinigung von Festkörpern durch Kristallisation aus der Schmelze, wie beispielsweise das Zonenschmelzverfahren, von der Kristall-Wachstumsrichtung bezüglich der Achsen des Kristallsystems abhängt. Eine phänomenologische Deutung dieses Ergebnisses, ausgedrückt in Konzentrationskoeffizienten, würde zu dem Schluß führen, daß diese richtungsabhängig sind.³⁰ Eine elektrische Erklärung des Effektes wird in der Bildung einer elektrischen Doppelschicht an der Fest-Flüssig-Grenzfläche infolge Angleichung von Fermi-Niveaus zu suchen sein. Durch Wandern dieser Doppelschicht wird im nichtleitenden Festkörper eine eingefrorene Raumladung erzeugt. Die Ergebnisse könnten ein Hinweis auf die Existenz einer orientierungsabhängigen Doppelschicht sein.

Weitere wichtige Einflussgrößen wurden von verschiedenen Autoren gründlich untersucht. Hierzu zählen: veränderliche Schichtdicke und Elektrodenfläche, Temperatur, Untersuchungen über eingefrorene La-

TABELLE I
Zusammenstellung thermodielektrischer Konstanten verschiedener niedermolekularer organischer Stoffe

Stoff	Strukturformel	Thermodielektr. Konstante, C/g	Bestimmungsmethode	Autor
Naphthalin		$+2.8 \times 10^{-9}$	Polykristalle bei Erstarrung	Costa Ribeiro ⁶
Naphthalin handelsüblich sublimiert reinst		$+3.0 \times 10^{-9}$ $+158 \times 10^{-9}$ $+12 \times 10^{-9}$ $+4.2 \times 10^{-9}$	Einkristall bei Erstarrung	Ferreira ²⁴ Mascarenhas ²⁶
β -Naphthol		-17×10^{-9}	Polykristalle bei Erstarrung	Ferreira ²⁴
Para-Terphenyl (diphenylbenzol)		$\approx +3 \times 10^{-9}$	Einkristall bei Erstarrung	Dias Tavares ¹³
Meta-Terphenyl		$\approx +45 \cdot 10^{-9}$ $k = f(m)$	Einkristalle bei Erstarrung	Queiroz ⁴⁰
Oktadekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$	$+2 \times 10^{-11}$	Einkristalle bei Erstarrung ¹⁰	Dias Tavares ¹⁴
Eikosan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$	$+6 \times 10^{-11}$		
Oktakosan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$	$+25 \times 10^{-11}$		
Dotriakontan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{30}-\text{CH}_3$	$+11 \times 10^{-11}$		
Carnauba-Wachs	verschiedene Ester + freie Säuren + Kohlenwasserstoffe	-3×10^{-10}	Polykristallin bei Erstarrung	Costa Ribeiro ⁶
Para-Phenylendiamin		$\approx +20.6 \times 10^{-9}$	Sublimation ⁶	Mascarenhas ²⁸
Kohlendioxid	CO_2	-1×10^{-9}	Sublimation	Mascarenhas ²⁸

dungen im festen Dielektrikum und deren Freisetzung.^{8,11} Eine ausführliche Zusammenfassung wird bei Eyerer²⁰ gegeben.

Workman-Reynolds Effekt

Wird als Dielektrikum in Bild 1 eine wässrige ionische Lösung verwendet und wandert auch in diesem Fall eine Phasenfront fest-flüssig in Richtung auf eine Elektrode, so wird über das Meßgerät das sogenannte Frierpotential bzw. der Frierstrom gemessen. Der Effekt ist nach seinen Entdeckern Workman und Reynolds⁴⁸ benannt und entspricht in der gesamten Methodik dem beschriebenen Costa Ribeiro Effekt. Obwohl auch Costa Ribeiro in seiner ersten Arbeit⁶ bereits thermodielektrische Untersuchungen während des Frierens von Wasser bekanntgab, fehlt bis heute eine echte Verbindung zwischen den Arbeiten um Costa Ribeiro und Workman und Reynolds. Es ist noch nicht nachgewiesen, ob die Ursache des Costa Ribeiro Effektes (Erstarren oder Schmelzen von normal verunreinigten Stoffen) und des Workman-Reynolds Effektes (Frieren definierter wässriger Lösungen) gleich ist.

Umfangreiche Gesamtdarstellungen des Workman-Reynolds Effektes geben Gross³⁰ und Drost-Hansen.¹⁶ Eine ausführlichere Gegenüberstellung der beiden ähnlichen Effekte erfolgte in der bereits erwähnten Arbeit von Eyerer,²⁰ so daß auch dieses Kapitel hier sehr kurz ausfällt.

Thermodielektrische Gesetze beim Frieren von Wasser

Ähnliche Untersuchungen, wie sie über Naphthalin oben erwähnt wurden, machten Pinatti und Mascarenhas.³⁹ Durch gleichzeitiges Messen der Phasenfortschrittgeschwindigkeit (polarisationsoptisch) und des thermodielektrischen Stromes an Eis-Einkristallen gelang es ihnen, das erste Gesetz von Costa Ribeiro auch für Wasser-Eis nachzuweisen (Bild 5).

Mit beginnendem Wachsen eines Einkristalls erfolgt eine Stromänderung zu negativen Werten hin. Tritt Schmelzen ein, sinkt der Strom unter den Anfangswert. Die Übereinstimmung der Kurvenverläufe von i und v ist

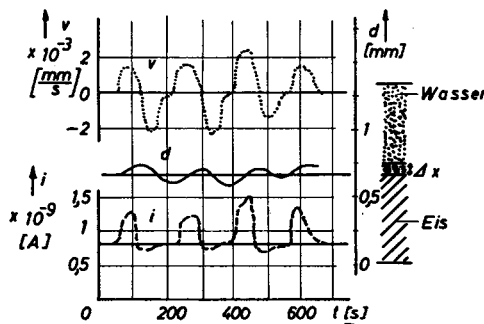


Bild 5. Aufeinanderfolgendes Wachsen und Schmelzen von Eis der gleichen Dicke Δx : i = elektrischer Strom; d = Dicke des Einkristalls; v = Phasenfortschrittgeschwindigkeit (Ableitung von d).³⁹

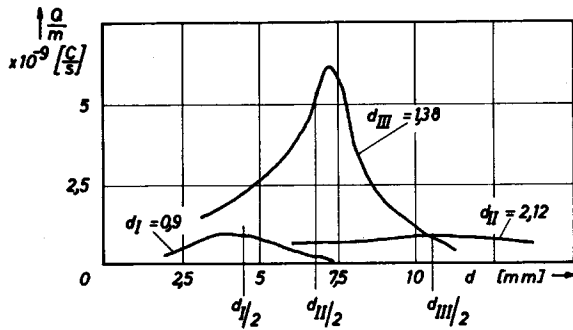


Bild 6. Spezifische Ladung Q/m als Funktion des Elektrodenabstandes.³⁹

gut und zeigt die Wichtigkeit der gleichzeitigen Erfassung von elektrischem Strom und Phasenfortschrittgeschwindigkeit. Man sieht, daß i proportional v ist und daß beide Kurven genau in Phase (im Gegensatz zu Untersuchungen bei Naphthalin, Bild 3) sind. Das erste Thermodielektrische Gesetz $i = kdm/dt$ ist demnach auch für Eis-Wasser erfüllt.

Das zweite Thermodielektrische Gesetz, $Q \sim \Delta m$, ist, wie Bild 6 zeigt, nicht erfüllt. Pinatti und Mascarenhas³⁹ ließen auch hier die Grenzfläche bei verschiedenen Höhen x bei einem bestimmten Elektrodenabstand wandern und wieder zurückschmelzen. Für verschiedene Höhen x und verschiedene Elektrodenabstände ergeben sich Kurven nach Bild 6. Kurve I stellt demnach die Abhängigkeit von Q/m von der Grenzschichtlage x zwischen den beiden Elektroden (konstanter Abstand z.B. $d_I = 0,9$ mm) dar.

Aus den Ergebnissen, dargestellt in Bild 6, folgt:

1. Die spezifische Ladung Q/m ist bei konstantem Elektrodenabstand d von der Lage der Grenzschicht in bezug auf eine Elektrode abhängig. Für $d/2$ ergibt sich ein Maximum.

2. Die spezifische Ladung Q/m ist stark vom Elektrodenabstand d abhängig. Daraus folgt, daß das zweite thermodielektrische Gesetz $Q \sim \Delta m$ für Eis-Wasser nicht erfüllt ist.

Ein Verständnis dieser Ergebnisse ist beim derzeitigen Erkenntnisstand über den Vorgang der Ladungstrennung an der Grenzfläche nicht möglich. Es scheint, daß der Effekt mit der Abhängigkeit des äußeren Stromflusses vom Widerstand und von der Kapazität der flüssigen und festen Phase zusammenhängt.^{5,29} Damit könnte wiederum eine Änderung der Raumladungverteilung verbunden sein. Eine weitere wichtige Rolle spielt die bevorzugte Trennung von Verunreinigungen im Festkörper.^{5,47}

Verschiedene Einflußgrößen auf den Workman-Reynolds Effekt

Die verschiedenen untersuchten Einflußgrößen werden hier wiederum nur stichwortartig aufgezählt. Für eine eingehende Information sei auf die Arbeit von Gross³⁰ verwiesen. Untersucht wurden: Art und Kon-

zentration ionischer Verunreinigungen, pH-Wert, Ionengröße, Kristallisationsverhalten und Wachstumsrichtung, Phasenfortschrittschwindigkeit, äußere und innere elektrische Widerstände.

Theoretische Überlegungen

In den vorausgegangenen Kapiteln sind viele experimentell aufgezeigte Probleme nur teilweise oder überhaupt nicht bzw. nur durch ungesicherte Hypothesen zu erklären. Dies zeigt deutlich, daß es über den Grundmechanismus des thermodielektrischen Effekts keine allgemein gültige Theorie gibt.

*Costa Ribeiro*⁶ nahm die Existenz einer elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche fest-flüssig an. Die Verschiebung der Doppelschicht als Folge der Phasenänderung ist für den Effekt entscheidend. Für den Ursprung der Doppelschicht gibt er vier verschiedene Hypothesen an:

1. Unterschiedliche Geschwindigkeit der positiven und negativen Ladungsträger beim Überqueren der Phasenfront.
2. Unterschiedliche Adsorption der positiven und negativen Ladungsträger an der Phasenfront.
3. Orientierung von Dipolmolekülen.
4. Unterschiedliche Dichte der locker an die Atome gebundenen Elektronen in beiden Phasen.

Dias Tavares^{9,12} schreibt dem Costa Ribeiro Effekt elektronischen Ursprung zu und vermutet auf Grund seiner Versuchsergebnisse unterschiedliche Dichte der locker an die Atome gebundenen Elektronen in beiden Phasen.

*B. Gross*²⁷ stellt eine Theorie auf, die die mikroskopisch erfaßbaren Größen (Strom und Spannung im äußeren Stromkreis) mit den Spannungen über der Phasenfront in Zusammenhang bringt. Diese Theorie ist nur für solche Dielektrika gültig, deren feste Phase eine vernachlässigbare Leitfähigkeit hat, d.h. die Leitfähigkeit in der Phasenfront nimmt vom Wert der flüssigen Phase auf Null ab.

Modelle zum Workman-Reynolds Effekt wurden von Drost-Hansen,^{15,16} Gross,³⁰ Reynolds et al.,⁴¹ Workman und Reynolds,⁴⁸ und Seidensticker,^{43,44} um nur einige zu nennen, aufgestellt.

*Böning*¹ vermutet als gemeinsame Ursache des Costa Ribeiro Effektes und des Workman-Reynolds Effektes eine unterschiedliche Adsorption von positiven und negativen Ionen an der inneren Grenzfläche fest-flüssig.

Die experimentellen und theoretischen Untersuchungen von Böning ermöglichten die Deutung der Anomalien beim Laden und Entladen eines Kondensators mit festem Dielektrikum, des Verlustfaktors und seine Frequenz- und Spannungsabhängigkeit, der Elektretentstehung sowie der Erscheinungen an Festkörperoberflächen, die an Gase grenzen. Böning schreibt deshalb der Ionenadsorption an inneren und äußeren Grenzflächen isolierender Stoffe bei mechanischen, thermischen und elektrischen Vorgängen eine universelle Bedeutung zu.

Nach G. W. Gross³⁰ sind drei verschiedene Ionen-Vorgänge an der Entstehung des Frierpotentials beteiligt. Diese sind unterschiedliche Adsorption an der Phasengrenze, unterschiedlicher Einbau in die Eisstruktur und unterschiedliche Diffusion in die Flüssigkeit weg von der Phasengrenze. Jeder der drei Vorgänge wäre theoretisch für sich als Ursache des Frierpotentials möglich. Wahrscheinlich wirken sie jedoch zusammen. Einige Autoren^{6,32,48} betrachten als Ursache für eine unterschiedliche Adsorption an der Phasengrenze eine ionische Doppelschicht. Leider ist es jedoch experimentell nicht möglich, eine Doppelschicht unter Gleichgewichtsbedingungen herzustellen. Folgende experimentelle Umstände verhindern dies bei den bisher üblichen Versuchen:

1. Wandern der Grenzschicht infolge Eiswachstums; damit ist eine fortschreitende Änderung der Ionenverteilung in der Lösung und eine Ladungsverteilung im Eis nahe der Grenzschicht verbunden.
2. Neutralisationsstrom über die Grenzschicht (u.a. abhängig vom Grenzschichtwiderstand).

Eine der wichtigsten Fragen, die bei Messungen im Gleichgewichtszustand der Phasenfront vermutlich geklärt werden könnte, ist eine Ladungstrennung entweder durch chemische Ionenadsorption an einer ursprünglich ungeladenen Phasenfront oder durch die Orientierung polarer Wassermoleküle entsprechend dem Workman-Reynolds Modell.³²

Unter der Annahme, daß die Konvektion in der Flüssigkeit vernachlässigbar ist, kann der Lösungstransport weg von der Grenzschicht nur durch Diffusion erfolgen. Bei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten für Anionen und Kationen wird sich ein unterschiedlicher Einbau und damit eine ungleiche Ladungsverteilung (die zum Frierpotential führt) ergeben. Dies gilt auch für gleiche Verteilungskoeffizienten beider Ionen und/oder auch dann, wenn keine bevorzugte Adsorption an der im Gleichgewicht befindlichen Phasengrenze stattfindet.

Auf Grund von Untersuchungen von Deryagin⁷ und Dukhin^{17,18} über unterschiedliche Ionendiffusion nahe der Oberfläche sich bewegender Teilchen schließt G. W. Gross³⁰ einen Zusammenhang mit entsprechenden Vorgängen beim Frierpotential nicht aus.

Die diskutierten elektrischen Effekte sind spezifisch ionenbildenden Lösungen zuzuordnen. Daraus folgt nicht unbedingt, daß diese Lösungen im festen Zustand als Ionen vorliegen oder daß sie die Phasengrenze Eis-Wasser als Ionen durchwandern müssen. Für den ersten Fall schloß man aus Leitfähigkeitsmessungen, daß Verunreinigungen im Eisgitter in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz ionisiert werden. Trifft dies zu, so muß ein bestimmter Teil nicht ionisiert werden.^{28,33,45} Das Halbleitermodell von Seidensticker⁴⁴ fordert für Eis, daß Verunreinigungen auch Orientierungs- und Translationsdefekte im Eisgitter bewirken. Diese Defekte könnten neben den ionisierten Verunreinigungen ein Potential aufbauen. Deshalb könnten auch dann elektrische Effekte auftreten, wenn ein nichtionisiertes Atom oder Radikal, abgeschirmt durch ein Wasserstoffion oder Hydroxylion, die Phasengrenze durchwandert. Die

Tatsache jedoch, daß große Frierpotentiale bei verdünnten Salzlösungen entstehen, die weder die entsprechende Säure noch Base frei enthalten (sogar bei fortschreitendem Einbau der Lösung bei vergleichbaren Geschwindigkeiten), spricht für eine ionische Ladung, die frei von Wasserstoff- und Hydroxylionen das Frierpotential aufbaut.

Diese kurze Gegenüberstellung zeigt bereits, daß wirklich verknüpfende Arbeiten der beiden getrennt erforschten Gebiete—Costa Ribeiro Effekt und Workman-Reynolds Effekt—nicht existieren. Die Untersuchungen der Mitarbeiter um Costa Ribeiro am Wasser-Eis System haben den entscheidenden Einfluß der ionischen Zusätze nicht berücksichtigt; die Gruppe um Workman-Reynolds hat dagegen die gesamten Arbeiten an Naphthalin und anderen Substanzen kaum beachtet.

Erweitert werden diese bisher bestehenden zwei Forschungsrichtungen mit dieser Arbeit durch eine dritte—den Bereich der Polymeren. Er wird zunächst mehr oder weniger danebengestellt. Die Notwendigkeit einer fundamentalen verbindenden Arbeit wird dadurch nur noch mehr betont.

Das Grundprinzip—Ladungstrennung an einer wandernden Phasengrenzfläche—ist für Naphthalin und Eis-Wasser gleich. Spannungs- oder Strommessungen sind daher nur möglich, wenn eine Phasengrenzfläche von einer Elektrode zur anderen wandert. Als ebenfalls für beide Stoffe zutreffend erwies sich der lineare Zusammenhang zwischen Strom und Phasengeschwindigkeit; die Linearität zwischen getrennter Ladung und Masseänderung der festen Phase war dagegen nur für Naphthalin gültig.

Die folgenden Untersuchungen an Duromeren sollen die mögliche Ausweitung der in diesem Kapitel beschriebenen Erscheinungen auf Polymere aufzeigen. Der Autor beschränkt sich in der vorliegenden Arbeit im Wesentlichen auf die Nachprüfung der von Costa Ribeiro aufgestellten beiden thermodielektrischen Gesetze. Auf die Möglichkeit, die erwähnten Effekte als Prüfmethode zur Überwachung von Vernetzungsvorgängen an Duromeren zu verwenden, wird nur kurz eingegangen. Diese Untersuchungen waren Gegenstand einer anderen Arbeit.²²

VERSUCHSMATERIAL UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Versuchsmaterial

Untersucht wurde ein heißhärtendes Epoxidharz-Amid-System. Das Reaktionsharz ist Diglycidäther von Bisphenol A (Araldit AY 105, eingetragenes Warenzeichen der Ciba AG). Das Reaktionsmittel ist Dizyandiamid (HT 986, Hersteller Ciba AG). Das Mischungsverhältnis beträgt 10:1 Gew-%. Das gesamte System enthält neben den genannten Hauptkomponenten noch 3 Gew-% Aerosil (Eingetragenes Warenzeichen der Degussa) als Tixotropierungsmittel sowie vermutlich einen unbekanntem Beschleuniger. Das Epoxidharz ist unter dem Namen Araldit AV 8 (Ciba AG) im Handel. Seine Epoxidäquivalentmasse beträgt 267.

Ausführliche Untersuchungen zum Vernetzungsverlauf des beschriebenen Epoxidharzes wurden von Eyerer veröffentlicht.^{18,21}

Versuchsdurchführung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, elektrische Ladungstrennung während einer Phasenwanderung bei Duromeren zu messen. Daraus ergibt sich die Forderung, während der Vernetzung eine Phasenfront fest-flüssig zu realisieren. Dies kann bei duromeren Systemen folgendermaßen erreicht werden:

1. Durch die Anwendung von Temperaturdifferenzen über dem mit Epoxidharz gefüllten Prüfspalt, ähnlich wie dies auch Costa Ribeiro bei Naphthalin durchführte (Bild 1). Aufgrund dieser äußeren Asymmetrie ergibt sich über einem Prüfspalt ein Vernetzungsgefälle. Bei entsprechend ausgeprägter Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden (5–10°C sind ausreichend) kann z.B. mittels Mikrohärtemessungen senkrecht zum Prüfspalt eine deutliche Phasenfront ermittelt werden.²²

2. Durch Entmischungsvorgänge von Harz und Härter vor Vernetzungsbeginn. Diese innere Asymmetrie kann z.B. durch unterschiedliche spezifische Gewichte von Harz und Härter erfolgen. Bei dem verwendeten Epoxidharz-Amid-System war dies der Fall. (Diglycidäther 1.15 p/cm³; Dizyandiamid 1.4 p/cm.³) Umfangreiche Versuche^{19,22} ergaben, daß der Härter bei allen Reaktionstemperaturen vollständig vor Vernetzungsbeginn auf die untere Elektrode absinkt. Die Vernetzung muß somit eindeutig von unten nach oben erfolgen. Die Phasenfront ist hier besonders ausgeprägt und reproduzierbar.²²

Aus diesem Grunde wurde für die folgenden Untersuchungen das Epoxidharz-Amid-System gewählt. Ein weiterer maßgebender Vorteil dieses Systems war die Tatsache, daß die Aushärtung für beide Elektroden isotherm erfolgen konnte. Eine Verfälschung der elektrischen Messungen durch unterschiedliche Elektrodentemperaturen war somit völlig ausgeschaltet.

Bild 7 zeigt die Vorrichtung zur Messung der elektrischen Spannung während der Vernetzung. Die Ausführung der Probekörper mußte derartig massiv gewählt werden, da das verwendete Epoxidharz-Amid-System ein ausgezeichneter Metallklebstoff ist. Durch diese Tatsache und durch die Anwendung sehr dünner Schichtdicken (meist 0.13 mm) konnte eine Relativbewegung von Harz und Elektrodenoberfläche ausgeschlossen werden. Die Zerreißprüfung nach Aushärtung ergab stets Kohäsionsbrüche im Kunststoff.

Entscheidende Bedeutung kam bei der elektrischen Messung den verschiedenen Isolationswiderständen zwischen den beiden Elektroden zu. Umfangreiche Vorversuche und laufende Kontrollen gewährleisteten Messungen ohne Nebenschlußwiderstände. Die für die Spannungsmessungen und Strommessungen verwendeten Elektrometer (Fa. Keithley Modelle 610 C und 640) hatten Eingangswiderstände von 10¹ bis größer 10¹⁴ bzw. 10¹⁶Ω.

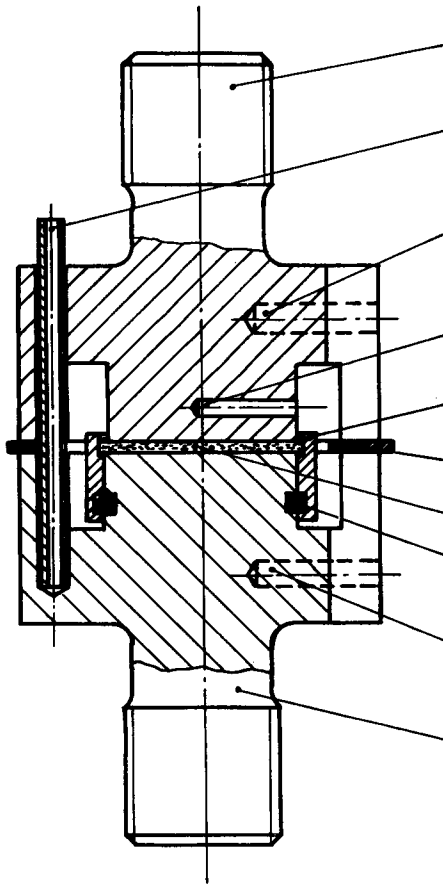


Bild 7. Vorrichtung zur Messung des Vernetzungspotentials.

VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Elektrische Spannungsmessung während der Aushärtung eines Epoxidharz-Amid-Systems

Eine erste Versuchsreihe ergab die in Bild 8 dargestellten Kurven. Sie lassen sich in drei Bereiche einteilen. Bereich I erweist sich als nicht reproduzierbar. Der Grund liegt in einer Ladungstrennung, verursacht durch das Einbringen des Harzes zwischen die Elektroden. Die getrennten Ladungen fließen vor Vernetzungsbeginn asymmetrisch ab. Einflußgrößen sind verschiedene Elektrodenflächen, unterschiedlich dicke adsorbierte Schichten auf den Elektroden und Temperaturdifferenzen zwischen den Elektroden.²² Ein Tempern der Proben in einem Bereich extrem niedriger Reaktionsgeschwindigkeit ($\vartheta < 80^{\circ}\text{C}$) ergab nach erneutem Aufheizen reproduzierbare Kurven auch für den Bereich I.

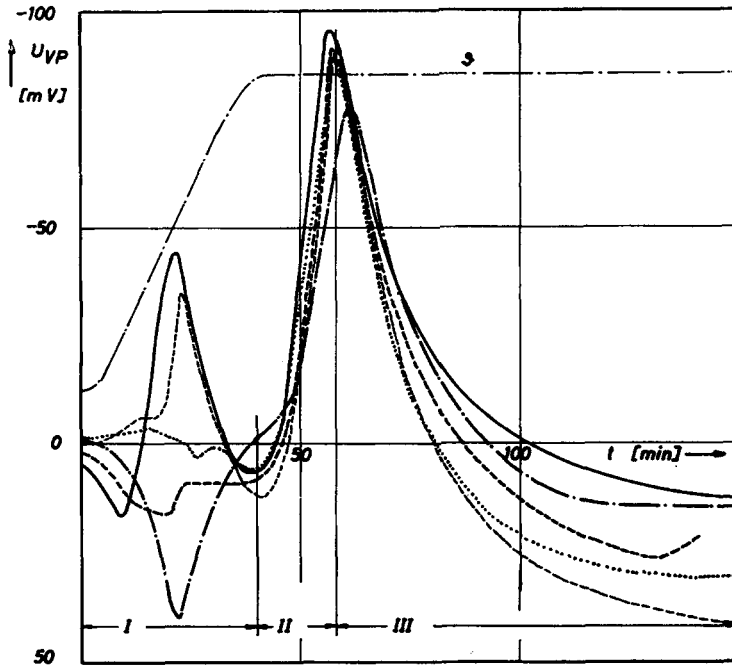


Bild 8. Vernetzungspotentiale aus fünf Versuchen während der Vernetzung des Epoxidharz-Amid-Systems. Isotherme Vernetzungstemperatur 170°C ; Differenztemperatur zwischen den Elektroden 0°C ; Aufheizgeschwindigkeit $3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Schichtdicke 0.13 mm ; Elektrodenwerkstoff St 50; Elektrodenfläche 628 mm^2 .

Der Bereich II ist gut reproduzierbar und stellt den entscheidenden Abschnitt dar. Der Aufbau der Spannung fällt mit dem Wandern der Vernetzungsfrent zwischen den Meßelektroden zusammen. Das Spannungsmaximum kennzeichnet somit die Ankunft der Vernetzungsfrent an der oberen Elektrode. Damit ist gleichzeitig das Vernetzungsende erreicht. Dies wurde durch einen Vergleich unter gleichen Versuchsbedingungen mit Ultrarotspektrometrie, Kalorimetrie, Zugfestigkeit, elektrischem Widerstand und Mikrohärtigkeit bestätigt.²²

Bereich III stellt lediglich eine Depolarisation der im Bereich II aufgebauten Spannung dar.

Besonders anschaulich für den Zusammenhang zwischen Vernetzungsgeschwindigkeit und zeitlichem Spannungsverlauf ist Bild 9. Es zeigt den Einfluß der isothermen Vernetzungstemperatur auf den Verlauf von Bereich II. Aus Bild 9 ergeben sich folgende Beobachtungen und Schlußfolgerungen:

1. Das Peakmaximum der Vernetzungspotentialkurven liegt stets im negativen Spannungsbereich. Aus dieser Tatsache ergibt sich in Übereinstimmung mit den meisten thermodielektrischen Untersuchungen von Costa Ribeiro et al. eine negativ geladene unvernetzte flüssige Epoxidharzschicht über einer positiv geladenen vernetzten Schicht.

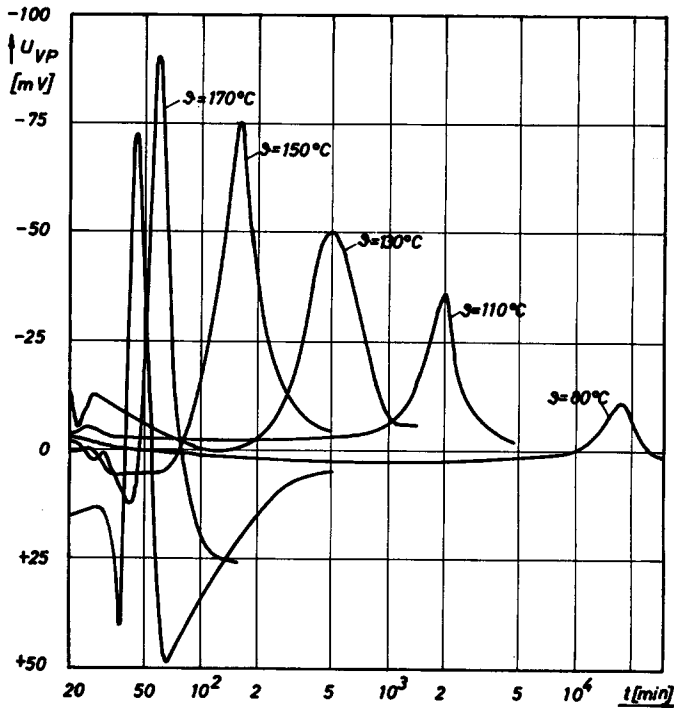


Bild 9. Vernetzungspotentialkurven des Epoxidharz-Amid-Systems als Funktion der Zeit mit isothermer Aushärtetemperatur als Parameter. Schichtdicke 0.13 mm; Differenztemperatur $\Delta\vartheta = 0$; Aufheizgeschwindigkeit $3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2. Für das nicht reproduzierbare Anfangsverhalten der Spannungs-kurven gilt das oben Gesagte.

3. Der zeitliche Verlauf des Vernetzungspotentials ist stark temperaturabhängig. Ein ausführlicher Vergleich mit bekannten Messungen zum Vernetzungsverlauf zeigt gute zeitliche Übereinstimmung, wobei das Peakmaximum das Vernetzungsendstadium markiert. Der Beginn des Vernetzungspotentialpeaks fällt mit dem Polyadditionsbeginn zusammen.

4. Die Spannungsmaxima nehmen mit fallender Aushärtetemperatur ab. Dies deutet auf einen Zusammenhang mit dem ersten Gesetz von Costa Ribeiro hin.

5. Mit zunehmender Temperatur verschieben sich die Potential-peakminima in den positiven Bereich. Der Grund hierfür muß beim abgesunkenen Dizyandiamid und dessen temperaturabhängiger Löslichkeit im Epoxidharz liegen. Je höher die Vernetzungstemperatur, umso mehr Dizyandiamid je Zeiteinheit löst sich an der unteren Elektrode auf. Die Richtung des Effektes deutet auf freiwerdende positive Ionen während des Lösens.

6. Die Steigungen der einzelnen Vernetzungspotentialkurven während der Wanderung der Phasenfront und der sich an das Peakmaximum an-

schließenden Depolarisation sind, unabhängig von der Temperatur, annähernd gleich. Dies gilt besonders für die großen Steigungen vor und nach dem Peakmaximum. Weiter ist ein Zusammenhang zwischen der Lage des Peakbeginns und des Peakendes festzustellen. Es dürfte sich hier um einen "Erinnerungseffekt" ähnlicher Art handeln, wie ihn Costa Ribeiro et al. an Naphthalin beobachtet haben. Die Ursache eines solchen Effektes ist in einem Zusammenhang zwischen Intensität der Ladungstrennung an der Phasenfront und der Phasenfortschrittgeschwindigkeit zu suchen. Je schneller die Phasenfront wandert, umso mehr negative Ladungsträger werden in den Festkörper mit eingefroren und ermöglichen deshalb eine schnellere Neutralisation als bei geringer Geschwindigkeit, bei der eine intensivere Ladungstrennung erfolgen kann. Gegen diese Vermutung spricht deutlich die Zunahme der maximalen Spannungen mit wachsender Phasenfortschrittgeschwindigkeit. Wie die Kurvenverläufe jedoch andeuten, tritt bei höheren Temperaturen verstärktes Lösen des Dizyandiamids ein. Weitere Variable stellen die elektrischen Leitfähigkeiten der unvernetzten und vernetzten Phasen sowie die entscheidenden Größen des Grenzflächenwiderstandes und der Grenzflächengeometrie dar. Unter diesen Umständen sind selbst qualitative Aussagen oft fragwürdig.

Die bisher mitgeteilten Ergebnisse bezogen sich ausschließlich auf das Epoxidharz-Amid-System. Bei Eyerer²² wurden außerdem ein Epoxidharz-Amin-System und ein ungesättigter Polyester untersucht. Für diese beiden Systeme konnten prinzipiell gleiche Ergebnisse erzielt werden. Als Besonderheit ist dabei noch die Möglichkeit der Umkehr der Phasenfront-Richtung durch die äußere Temperaturführung zu erwähnen.

Vergleiche der elektrischen Effekte während der Vernetzung von Duromeren mit thermodielektrischen Untersuchungen an Naphthalin und Wasser

Die Ergebnisse des letzten zii Kapitels zeigen, daß auch bei polymeren Systemen elektrische Effekte bei Phasenwanderungen auftreten, die grundsätzlich mit den an niedermolekularen Substanzen beobachteten Erscheinungen zusammenhängen können. Der Beweis hierfür wäre, daß alle erwähnten Effekte die gleiche Ursache haben; er fehlt jedoch. Er existiert nicht einmal bei den gründlicher untersuchten Gebieten des Costa Ribeiro und Workman-Reynolds Effektes.

Die folgenden Überlegungen und Versuche sollen ein erster Schritt zu einer geschlossenen Betrachtung der nebeneinander bestehenden drei Gebiete sein. Als besonders wichtig erschien die Nachprüfung der von Costa Ribeiro⁶ aufgestellten beiden thermodielektrischen Gesetze (siehe erstes Kapitel). Allgemein ist hierzu als Unterschied zu Untersuchungen an Naphthalin festzustellen, daß eine Überprüfung der beiden Gesetze nur in einer Richtung möglich ist. Der Vernetzungsvorgang an Duromeren ist irreversibel. Die elegante Methode der Bestimmung von Ladungsmengen beim Erstarren und Schmelzen gleicher Mengen Naphthalin entfällt.

Zur Überprüfung der Gültigkeit des ersten thermodielektrischen Gesetzes während der Vernetzung von Duromeren war es notwendig, die Phasenfortschrittgeschwindigkeit als Funktion des Vernetzungsstromes darzustellen. Leider ist es bisher trotz intensiver Bemühungen nicht befriedigend gelungen, gleichzeitig den Vernetzungsstrom und die Phasenfortschrittgeschwindigkeit zu messen. Eine ähnliche Versuchsmethodik, wie sie Costa Ribeiro an Naphthalin anwandte (Bild 2), ist für Duromere nicht geeignet. Eine gravimetrische Bestimmung der jeweiligen unvernetzten Restflüssigkeit kann auf Grund von Überlagerung verschiedener Reaktionen und geringer Kohäsionskraftunterschiede zwischen teilvernetzter und unvernetzter Schicht keine eindeutigen Ergebnisse liefern.

Gill²⁶ stellte bei Frierversuchen einer mit Kaliumpermanganat verunreinigten wässrigen Lösung eine glasklare, völlig von KMnO_4 freie Eisschicht fest. Entsprechende Versuche mit verschiedenen Konzentrationen von KMnO_4 und dem in Epoxidharzen löslichen organischen Farbstoff Sudanrot²⁵ ergaben bei mikroskopischer Beobachtung keine Konzentrationsunterschiede zwischen vernetzter und unvernetzter Schicht. Eine Phasenfront war nicht zu erkennen.

Gill²⁶ stellte bei Frierversuchen einer mit Kaliumpermanganat verunreinigten wässrigen Lösung eine glasklare, völlig von KMnO_4 freie Eisschicht fest. Entsprechende Versuche mit verschiedenen Konzentrationen von KMnO_4 und dem in Epoxidharzen löslichen organischen Farbstoff Sudanrot²⁵ ergaben bei mikroskopischer Beobachtung keine Konzentrationsunterschiede zwischen vernetzter und unvernetzter Schicht. Eine Phasenfront war nicht zu erkennen.

Unter der Annahme, daß beim Wandern einer Vernetzungsfront an dieser ein Maximum an exothermer Reaktionswärme frei wird, wurden Aufnahmen an einem Prüfspalt mit ultrarotempfindlichen Filmen gemacht.³⁴ Ihre Empfindlichkeit war jedoch zu gering. Die wesentlich empfindlicheren Ultrarotdetektoren standen nicht zur Verfügung.

Wird ein ungesättigter Polyester mit Kobaltnaphthenat beschleunigt, so geht bei der Reaktion das zweiwertige Kobalt in die dreiwertige Oxidationsstufe über.⁴⁶ Dabei verfärbt sich das Harz grünlich etwa bei Vernetzungsbeginn. Gegen Ende der Vernetzung kann ein erneuter Farbumschlag von grünlich nach braun erfolgen. Relativ scharfe Fronten sind sichtbar, wenn genügend hohe Temperaturdifferenzen angewandt werden. Eine Literatursuche nach Arbeiten zu diesen Problemen verlief, außer einem amerikanischen Patent,⁴⁷ erfolglos. In diesem Patent werden verschiedene Verbindungen genannt, die bei Zugabe zu Duromeren während deren Vernetzung einen Farbumschlag hervorrufen. In beiden Fällen ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Farbumschlag und Vernetzungsreaktion nicht untersucht und somit nicht gesichert. Nach einer entsprechenden Klärung könnte sich die Möglichkeit einer gleichzeitigen Messung von Vernetzungsstrom und Phasenfortschrittgeschwindigkeit ergeben.

Als weitere unmittelbare Vergleichsmethoden bieten sich noch phasenkontrastmikroskopische Bestimmungen und die Anwendung eines Lösungs-

mittels, in dem die unvernetzte Phase löslich, die vernetzte aber unlöslich ist.³¹ Beide Methoden wurden nicht untersucht.

Polarisationsoptische Messungen, wie sie Mascarenhas³⁶ an Naphthalin und Gross²⁹ an Wasser erfolgreich ausführten, konnten vom Verfasser erst gegen Ende der Arbeit begonnen werden. Es zeichnet sich hier die Möglichkeit ab, auch die Wanderung einer Vernetzungsfrent bei Epoxidharzen direkt zu verfolgen und gleichzeitig den Vernetzungsstrom zu messen. Bei geringen Temperaturunterschieden ergeben sich jedoch Phasenfronten, die wegen großer Unschärfe auf herkömmliche Weise nicht quantitativ lokalisiert werden können. Durch Umkopieren der Schwarz-Weiß-Aufnahmen auf einen Agfa-Contourfilm ist es mittels der Äquidensitendarstellung möglich, zu quantitativen Aussagen zu kommen.²³ Hierzu sind jedoch noch eingehende Untersuchungen notwendig.

Als zweite Gruppe von Messungen zur Nachprüfung des ersten thermodielektrischen Gesetzes kommen getrennte Messungen der beiden gesuchten Größen Vernetzungsstrom und Phasenfortschrittgeschwindigkeit an verschiedenen Proben in Frage. Geeignet für letztere sind beispielsweise chemische Untersuchungen über die Schichtdicke bei verschiedenen Vernetzungsgraden oder Mikrohärtemessungen über die Schichtdicke. Die zweite notwendige Größe—der Vernetzungsstrom—kann wie das Vernetzungspotential unmittelbar während der Vernetzung gemessen werden. Bei einem Vergleich mit anderen Größen ist stets die Erfassung einer maximalen Ladungstrennung wichtig. Sie erhält man aus Messungen des Kurzschlußstromes. Er wird im folgenden kurz Vernetzungsstrom i_K genannt. Wegen der endlichen Empfindlichkeit der Meßgeräte wird man mit der Wahl des Eingangswiderstandes R_E bei Kurzschlußstrommessungen an die obere Grenze gehen. Je nach Substanz lag R_E bei diesen Untersuchungen zwischen 10^3 und $10^5 \Omega$.

Bild 10 zeigt eine gemeinsame Darstellung von vernetzter Masse m , errechnet aus der jeweiligen Teilschichtdicke nach Mikrohärtemessungen, der Phasenfortschrittgeschwindigkeit dm/dt , bestimmt durch graphische Differentiation der Masse-Kurve, des Vernetzungsstromes i_K , gemessen während der Aushärtung, und eine Vernetzungspotentialkurve. Diese Darstellung entspricht derjenigen von Costa Ribeiro, Bild 3. Die Masse-Kurve wurde aus Mikrohärte-Kurven¹⁹ gezeichnet; es gilt $dm/dt = A dH/dt$.

Wie bei Naphthalin (Bild 3) und Wasser (Bild 5) besteht auch bei Epoxidharzen qualitativ eine Proportionalität zwischen Vernetzungsstrom und Phasenfortschrittgeschwindigkeit. Wie dort eilt die dm/dt -Kurve der Stromkurve voraus. Unbefriedigend bei einem Vergleich des Bildes 10 mit denen der Literatur sind die unterschiedlichen Steigungen der i_K - und dm/dt -Kurven beim Epoxidharz. Hierzu muß nochmals erwähnt werden, daß beide Größen getrennt ermittelt werden mußten und deshalb Fehler, besonders bei der Bestimmung der Masse-Kurve möglich sind.

Ein Vergleich des Anfangsbereiches der i_K -Kurve mit der dm/dt -Kurve ist nicht möglich, da hier die Mikrohärtemessung versagt. Bemerkens-

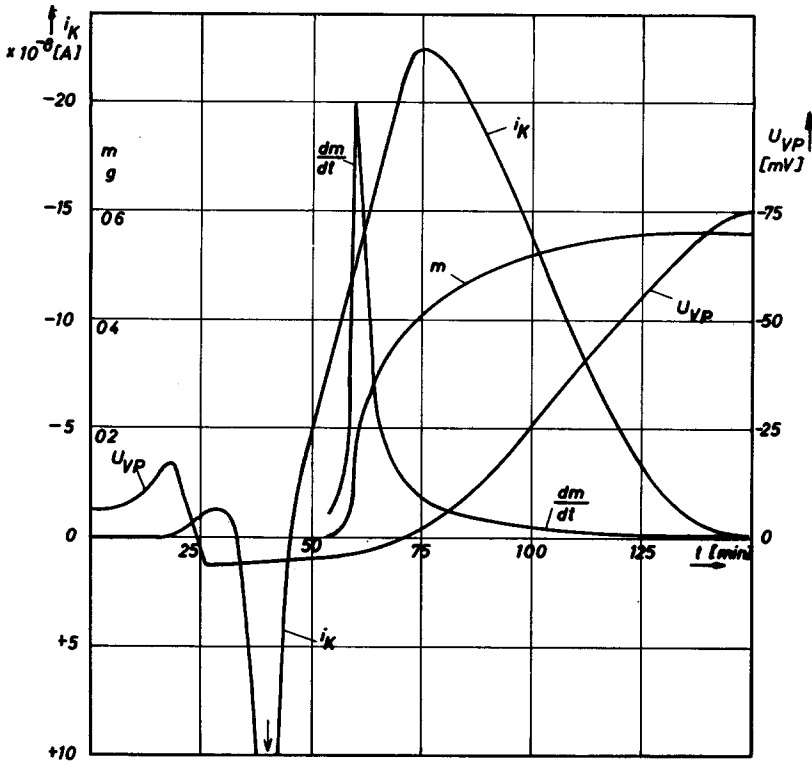


Bild 10. Gemeinsame Darstellung von Masse m , Phasenfortschrittgeschwindigkeit dm/dt , Vernetzungsstrom i_K und Vernetzungspotential U_{VP} als Funktion der Aushärtezeit des Epoxidharz-Amid-Systems. Aushärtetemperatur 150°C ; Schichtdicke 0.7 mm; Eingangswiderstand für i_K -Messungen $10^4\Omega$.

wert erscheint der Vernetzungsstromverlauf im Anfangsbereich. Qualitativ zeigt der thermodielektrische Strom während der Phasenänderung bei Naphthalin (Bild 3) ein gleiches Verhalten. Während für Naphthalin dafür keine Erklärung gegeben wird, kann für das Epoxidharz ein Auflösen der abgesunkenen Dizyandiamidkristalle als Ursache angenommen werden. Da beim Epoxidharz-Amid keine Temperaturdifferenz nötig ist, scheidet eine in diese Richtung zielende Erklärung aus. Dagegen wird sie für Naphthalin sowie für das Epoxidharz-Amin-System, bei dem ähnliche Verläufe im Anfangsbereich zu beobachten sind, zutreffen.

Ein Vergleich der i_K - und der U_{VP} -Kurven zeigt eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen. Der Vernetzungsstrom ist dann Null, wenn die Potentialkurve ein Maximum erreicht; dies ist, wie besonders mit Mikrohärtmessungen bewiesen werden konnte, das Vernetzungsende. Der Vernetzungsstrom ist somit Null, wenn auch die Phasenfront in Ruhe ist. Dieses Beispiel zeigt, daß über den Vernetzungsstrom ebenfalls Aussagen zum Vernetzungsvorgang gemacht werden können.

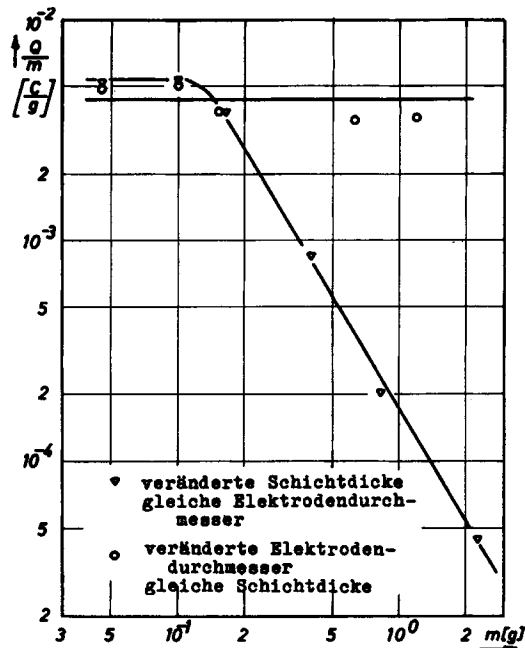


Bild 11. Spezifische Ladung Q/m des Epoxidharz-Amid-Systems als Funktion der vernetzten Masse m . Aushärtetemperatur 170°C ; Temperaturdifferenz 0°C ; Elektrodenfläche 628 mm^2 (für ∇).

Aufgrund der Ergebnisse des Bildes 10 ist eine gesicherte Bestätigung des ersten Gesetzes von Costa Ribeiro nicht möglich. Es besteht lediglich eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß auch für Epoxidharze während der Vernetzung $i_K \sim dm/dt$ ist. Vor einer exakten Nachprüfung des ersten Gesetzes ist ein stationärer Zustand, d.h. $dm/dt = \text{konstant}$, experimentell zu realisieren.

Die Nachprüfung des zweiten thermodielektrischen Gesetzes macht experimentell bei Duromeren weit weniger Schwierigkeiten. Aus Kurzschlußstrommessungen bei verschiedenen Schichtdicken läßt sich durch graphische Integration die maximal getrennte Ladungsmenge

$$Q = \int i_K dt \quad (3)$$

bestimmen. Für das Epoxidharz-Amid ist die spezifische Ladung Q/m über der vernetzten Masse in Bild 11 aufgetragen. Die (∇)-Kurve ergibt sich aus einer Veränderung der Schichtdicke bei gleicher Elektrodenfläche. Hieraus folgt, daß Q nicht gleich Δm proportional ist.

Dieses Ergebnis war zu erwarten, da das Vernetzungspotentialmaximum des Epoxidharz-Amid-Systems als Funktion der Schichtdicke bis 0.2 mm linear zunimmt; erst für Schichtdicken grösser als 0.2 mm wird der Kurvenverlauf degressiv. Dies wiederum konnte eindeutig mit Mikrohärtmessungen senkrecht zum Prüfspalt für verschiedene Schichtdicken

erklärt werden. Bis 0.2 mm war die Härte an Ober- und Unterseite gleich (24 kp/mm^2), während bei 3 mm Schichtdicke die Härte an der Oberseite 21 kp/mm^2 und an der Unterseite 28 kp/mm^2 betrug. Der Grund für diesen Vernetzungsgradienten bei dicken Schichten liegt in der Sedimentation des Diziandiamids vor Vernetzungsbeginn. Das zweite Gesetz von Costa Ribeiro gilt somit für die (∇)- Kurve nur bis 0.1 g (dies entspricht einer Schichtdicke von 0.2 mm).

Um den Vernetzungsgrad auch bei größeren Massen konstant zu halten, war es notwendig, die Schichtdicke konstant zu lassen (0.2 mm) und die Elektrodendurchmesser zu vergrößern. Die Ergebnisse zeigt Bild 11. Somit ist während der Vernetzung des Epoxidharz-Amid-Systems die maximal getrennte Ladung der Zunahme an vernetzter Masse proportional. Die spezifische Ladung Q/m , die nach Costa Ribeiro der thermodielektrischen Konstante entspricht, ist für das Epoxidharz-Amid $4.4 \times 10^{-3} \text{ C/g}$. Bei einem Vergleich mit Konstanten anderer Stoffe (Tabelle I) ergibt sich für das Epoxidharz-Amid eine um 10^4 bis 10^8 größere thermodielektrische Konstante.

Weitere Vergleiche mit Ergebnissen aus der Literatur sind nach dem derzeitigen Stand der Untersuchungen noch nicht möglich. Die Vernetzungsvorgänge bei Duromeren sind wesentlich komplexer als Schmelz- und Erstarrungsvorgänge an kristallinen Substanzen. Entsprechend macht die getrennte Erfassung von Einflußgrößen und Parametern wesentlich mehr Schwierigkeiten. Die Ausführungen dieses Kapitels sollten dies zeigen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Der Costa Ribeiro Effekt war bislang an Kunststoffen unbekannt. Aus diesem Grunde ergibt sich naturgemäß eine Fülle neuer Gesichtspunkte im Hinblick sowohl auf rein wissenschaftliche als auch auf anwendungstechnische Probleme.

So bietet sich eine systematische Untersuchung der Grundlagen zum gesamten Effekt mit der besonderen Einbeziehung polymerer Stoffe an. Die in dieser Arbeit hierzu erwähnten Überlegungen und Versuche können nur als erster Schritt gelten. Fragen nach dem Ursprung des Effektes und nach der Art der Ladungsträger sind offen. Wie die Zusammenfassung der bestehenden Theorien zeigt, herrscht nicht einmal bei dem umfangreich untersuchten Workman-Reynolds Effekt an Eis-Wasser Einigkeit. Eine grundlegende theoretische Arbeit über mögliche Gemeinsamkeiten der drei bisher getrennt untersuchten Gebiete Naphthalin, Eis-Wasser und Polymere ist notwendig. Vor einer solchen Arbeit wird jedoch eine allgemeine Ausweitung entsprechender Untersuchungen auf das Gebiet der Polymere erforderlich sein. Ähnliche Vorgänge, wie sie in dieser Arbeit während der Vernetzung von Duromeren auftraten, erscheinen auch beim Schmelzen oder Kristallisieren von Thermoplasten als wahrscheinlich. Eine Ausweitung auf Diffusionsvorgänge bei Polymeren läßt sich vermuten.²⁰

Literatur

1. P. Böning, *Z. Angew. Phys.*, **8**, 516 (1956).
2. L. Cintra do Prado, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **18**, 145 (1946).
3. L. Cintra do Prado, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **18**, 149 (1946).
4. L. Cintra do Prado und P. Saraiva de Toledo, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **19**, 29 (1947).
5. A. W. Cobb und G. W. Gross, *J. Electrochem. Sci.*, **116**, 796 (1969).
6. J. Costa Ribeiro, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **22**, 325 (1950).
7. B. V. Deryagin, *Research in Surface Forces*, Consultants Bureau New York, 1963–1966.
8. A. Dias Tavares, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **25**, 53 (1953).
9. A. Dias Tavares, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **25**, 91 (1953).
10. A. Dias Tavares, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **25**, 353 (1953).
11. A. Dias Tavares, *Boletim de Física*, **1** (1953).
12. A. Dias Tavares, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **31**, 381 (1959).
13. A. Dias Tavares, in *Monografia do Núcleo de Estudos e Pesquisas Científicas do Rio de Janeiro (NEPEC)GB* 1961, S. 166.
14. A. Dias Tavares, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **35**, 4 (1963).
15. W. Drost-Hansen, in *International Symposium on Water Desalination*, U.S. Dept. of Int., Oct. 3–9, 1965, U.S. Government Printing Office, Wash., D.C., 1967.
16. W. Drost-Hansen, *J. Coll. Interface. Sci.*, **25**, 131 (1967).
17. S. S. Dukhin, in *Research in Surface Forces*, Bd. 1, Consultants Bureau, New York, 1966, S. 27–34.
18. S. S. Dukhin, in *Research in Surface Forces*, Bd. 2, Consultants Bureau, New York, 1966, S. 54–74.
19. P. Eyerer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 3067 (1971).
20. P. Eyerer, *Advan. Colloid Interface. Sci.*, erscheint in Kürze.
21. P. Eyerer und S. Wintergerst, *Adhäsion*, **4**, 106 (1971).
22. P. Eyerer, Dissertation: Eine zerstörungsfreie elektrische Prüfmethode zur Überwachung von Aushärtvorgängen an Duromeren. Stuttgart, 1972.
23. P. Eyerer, H. Bader, U. Pfähler, Äquidensiten als Hilfsmittel bei der Auswertung von optischen Untersuchungen an Vernetzungsvorgängen, erscheint in Kürze.
24. G. A. Ferreira, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **36**, 111 (1964).
25. W. Funke, persönliche Mitteilung.
26. E. W. B. Gill, *Brit. J. Appl. Phys.*, **Suppl. 2**, 16 (1953).
27. B. Gross, *Phys. Rev.*, **94**, 1545 (1954).
28. G. W. Gross, *Science*, **138**, 520 (1962).
29. G. W. Gross, *J. Geophys. Res.*, **70**, 2291 (1965).
30. G. W. Gross, *Advan. Chem. Ser.*, **73**, 27 (1968).
31. K. Hamann, persönliche Mitteilung.
32. D. A. Haydon, in *Recent Progress in Surface Science*, Bol. 1, Academic Press, New York, 1964, S. 94.
33. C. Jaccard, *Helv. Phys. Acta*, **32**, 89 (1959).
34. H. Klingenuß, Unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1970.
35. S. Mascarenhas, et al., CO₂ Electrostatic Generator *Amer. J. Phys.*, **26**, 563 (1953).
36. S. Mascarenhas, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **31**, 395 (1959).
37. S. Mascarenhas und L. G. Freitas, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1684 (1960).
38. S. Mascarenhas, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **26**, 345 (1954).
39. D. Pinatti und S. Mascarenhas, *J. Appl. Phys.*, **38**, 2648 (1967).
40. M. V. de Queiroz, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **36**, 107 (1964).
41. S. E. Reynolds, M. Brook und M. F. Gourley, *J. Meteorol.*, **14**, 426 (1957).
42. P. Saraiva de Toledo, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **18**, 161 (1946).

43. R. G. Seidensticker, Ph.D. Thesis, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa., 1967.
44. R. G. Seidensticker und R. L. Longini, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2004 (1969).
45. A. Steinemann und H. Gränicher, *Helv. Phys. Acta*, **30**, 553 und 581 (1957).
46. K. Strolenberg, et al., *Organische Peroxide*, in *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*, Springer, Berlin, 1967, S. 83.
47. U.S. Pat. 3,382,296 (Color indicators for determining degree of cure of polyester resins).
48. E. J. Workman und S. E. Reynolds, *Phys. Rev.*, **78**, 254 (1950).

Received March 27, 1972

Revised April 19, 1972