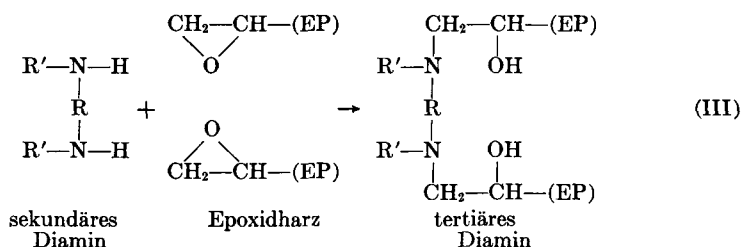
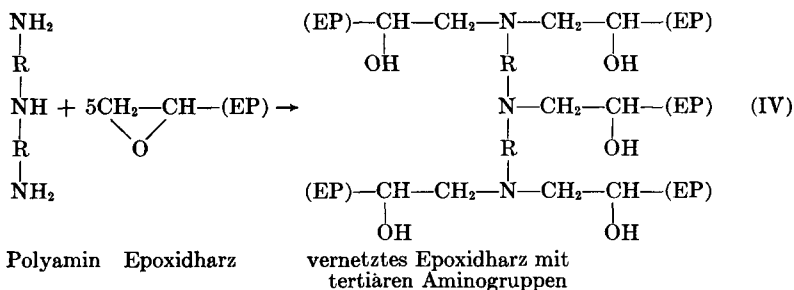


Das sekundäre Amin aus Reaktion (I) kann entsprechend (II) weiterreagieren. Eine Abstufung beider Additionsreaktionen hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit ist nach Jahn¹ wegen der geringen Basizitätsunterschiede zwischen primären und sekundären Aminen nicht zu erwarten.

Als nächste Teilreaktion erfolgt eine Verknüpfung zweier Epoxidgruppen durch Amine mit zwei aktiven Wasserstoffatomen:



Liegt eine größere Zahl aktiver Aminwasserstoffatome vor, so ergibt sich ein räumliches Netzwerk:



Nach diesem kurzen allgemeinen Überblick über den Reaktionsablauf beim Epoxidharz-Amin-System werden im folgenden alle Arbeiten zusammengestellt, die sich mit DMAPA als Vernetzungsmittel für Epoxidharze und mit deren Reaktionsverlauf beschäftigen.

DMAPA ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) wird überwiegend als Reaktionsmittel für kalt- bzw. warmhärtende Epoxidharz-Metallklebstoffe verwendet.⁸⁻¹¹ Cressy und Delmonte¹² haben DMAPA als Beschleuniger für ein Epoxidharz-Hexahydrophthalanhydrid-System verwendet. W. Pechhold et al.¹³ verwendete u.a. zur Bestimmung des komplexen Schubmoduls während der Vernetzung dünner Schichten auch das System Epoxidharz-DMAPA. Feazel und Verchot¹⁴ bestimmten den Härungsverlauf von EP-DMAPA ultrarotspektroskopisch. Klute und Viehmann¹⁵ ermittelten die Vernetzungswärme u.a. auch an diesem System.

Weitere Arbeiten zum EP-DMAPA-System konnten nicht gefunden werden. In keiner der zitierten Arbeiten wird der Reaktionsverlauf ausführlich behandelt, so daß eine gründlichere Untersuchung gerechtfertigt erscheint.

VERSUCHSMATERIAL UND METHODIK

Das Reaktionsharz des verwendeten EP-DMAPA-Systems ist ein Diglycidäther von Bisphenol A (DGÄBA), das mit 10 Gewichtsteilen Dibutylphthalat weich gemacht ist. Tabelle I gibt einige Kennwerte zur untersuchten Substanz an.

Die ultrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma Leitz (Modell IIIG) nach der Transmissionsmethode durchgeführt. Die Prüfschubstanz war zwischen zwei gepreßten Kaliumbromidtabletten und einer kreisförmig ausgeschnittenen Aluminiumfolie (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 entweder stufenweise in Umluftöfen oder kontinuierlich in einer Heizkuvette. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch Bestimmung des Extinktionskoeffizienten E . Gemäß einem Vorschlag von Dannenberg und Harp¹⁶ wurde die Phenylbande bei 6,33 μm als innerer Standard verwendet.

Die kalorimetrischen Messungen wurden mit einem Differential Scanning Calorimeter (Modell DSC-1B) der Firma Perkin-Elmer ausgeführt. Solange es die Empfindlichkeit des Kalorimeters zuließ, wurde bei der gewünschten Aushärtetemperatur isotherm gemessen. Bei Raumtemperatur konnte z.B. nicht mehr kontinuierlich gemessen werden. Der Vernetzungsverlauf wurde hier durch Bestimmung der Restwärmemengen bei linearem Aufheizen nach der Beziehung

$$U(\vartheta, t) = \frac{H_0 - H(\vartheta, t)}{H_0} \cdot 100\%$$

TABELLE I
Zusammenstellung einiger physikalischer Daten

Kennzahlen (Bez. nach Ciba)	DGÄBA (Araldit AY103)	Dibutyl- phthalat	DMAPA (HY930)	Mischung (AY103 + 10 Gew.-% HY930)
Molekularmasse	380	278,35	102,2	
Epoxidäquivalentmasse	218	—	—	270
Aminzahl	—	—	39,1	
Spez. Gew. bei 20°C, p/cm ³	1,15	1,05	0,818	≈ 1,10
Viskosität, bei 20°C, cP	9000–13000	20		
Brechungsindex	1,572	1,491	1,435	
Reaktionswärme, cal/g	—	—	—	82,3 ± 7,4
Aktivierungsenergie, kcal/mol	—	—	—	14

bestimmt; $U(\vartheta, t)$ = Umsatz, H_0 = gesamte Reaktionswärme, $H(\vartheta, t)$ = Teil-Reaktionswärme. Auch aus diesen Kurven konnten die Zeitpunkte für Vernetzungsbeginn und -ende entnommen werden.

Die Zugfestigkeitsprüfung erfolgte bei Raumtemperatur ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Um den Aushärteverlauf bei verschiedenen Temperaturen über der Zeit zu erhalten, mußte die Vernetzung stufenweise unterbrochen werden. Die Epoxidharzschichtdicke betrug 0,12 bis 0,13 mm. Die Zugprüfung war biegemomentenfrei. Die Abzugsgeschwindigkeit war 3 mm/min.

Vickers-Mikrohärteprüfungen erfolgten an einem Gerät (Modell Duri-met) der Firma Leitz. Die Prüfkraft betrug 40 p, die Prüfdauer 2 min. Ausführliche Untersuchungen über Einflußgrößen bei Mikrohärtemessungen an Kunststoffen wurden von Eyerer und Lang¹⁸ veröffentlicht. Die Polymerdicke betrug 0,2 mm; die Eindringtiefe der Diamantpyramide lag zwischen 7 und 15 μm .

Der elektrische Gleichstrom-Widerstand wurde an den gleichen Füge-teilen¹¹ gemessen, die auch für die Messung der Zugfestigkeit verwendet wurden. Eine angelegte Gleichspannung von 10 V ergab während der Aushärtung an einem Vergleichswiderstand einen veränderlichen Spannungsabfall, der kontinuierlich aufgezeichnet wurde.

Die Bestimmung des Schubmodul und der Dämpfung nach DIN 53445¹⁷ erfolgte mit einem Torsionsschwingungsgerät der Firma Zwick. Verwendet wurden massive Rundproben ($d = 3$ mm), die in einem besonderen Verfahren blasenfrei in einer Teflonform aus dem Gießharz hergestellt wurden. Die freie Schwingungslänge betrug 50 mm. Der Frequenzbereich des Gerätes betrug 0,1–14 Hz. Die verwendete Schwungscheibe hatte ein Trägheitsmoment von 550 $\text{g}\cdot\text{cm}^2$.

Für alle Versuche betrug, sofern nichts anderes erwähnt ist, die Aufheizgeschwindigkeit 3,5°C/min.

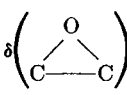
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ultrarotspektroskopie

Die Ultrarotspektroskopie ist als direkte physikalische Untersuchungsmethode besonders geeignet, einen Einblick in das Reaktionsgeschehen zu geben. Bild 1 zeigt Ultrarotspektren des Epoxidharz-DMAPA-Systems bei verschiedenen Aushärtegraden. In Tabelle II sind verschiedene Molekülschwingungen den wichtigsten in Bild 1 sichtbaren Absorptionsbanden zugeordnet. Erwartungsgemäß zeigt die Epoxidbande bei 10,93 μm die stärkste Änderung während der Vernetzung. Bild 2 gibt daher für diese Bande den Verlauf des Extinktionskoeffizienten E über der Vernetzungszeit bei verschiedenen Temperaturen wieder.

Alle Kurven weisen einen ausgeprägten Steilabfall auf. Ein deutlich abgesetzter Bereich wesentlich geringerer Epoxidgruppenabnahme schließt sich an, dessen Ende den Abschluß der Vernetzung markiert. Feazel und Verchot¹⁴ untersuchten mit der gleichen hier beschriebenen Methodik unter

TABELLE II
Erklärung der in Bild 1 gezeigten Spektren

Wellenlänge, μm	Zuordnung	Literaturstelle
2,95	$\gamma(\text{OH})$	19, 20
6,23 } 6,35 } 6,60 }	$\gamma(\text{C}=\text{C})$ von arom. Ring	19
6,90	$\delta(\text{CH}_2)$	19
7,36	$\delta_s(\text{CH}_2)$	19
8,0	$\gamma_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$	19
8,45 } 9,65 }	$\gamma(\text{=CH})$ am <i>p</i> -disubstituierten Ring	19
10,30 } 10,93 } 11,60 }	δ 	20 19, 20 19
12,90 } 12,05 }	$\gamma(\text{=CH})$ am <i>p</i> -disubstituierten Ring	20 19, 20

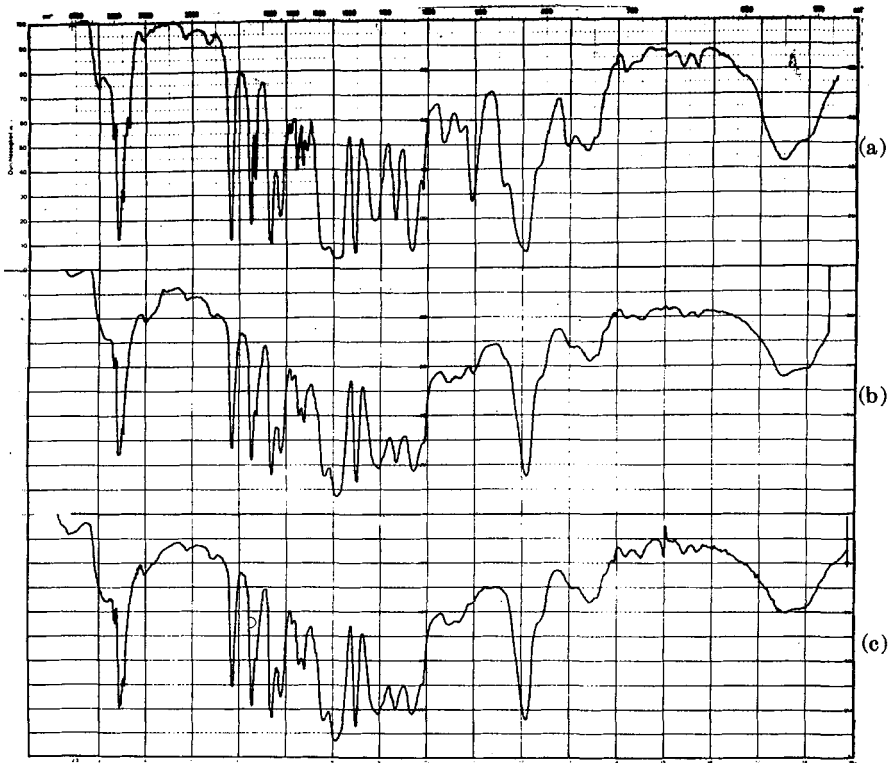


Bild 1. Ultrarotspektren von Epoxidharz-DMAPA (Araldit AY103 + HY930) bei verschiedenen Vernetzungsgraden. Vernetzungstemperatur 50°C. Vernetzungszeit: (a) unvernetzt; (b) 2 h; (c) 36 h.

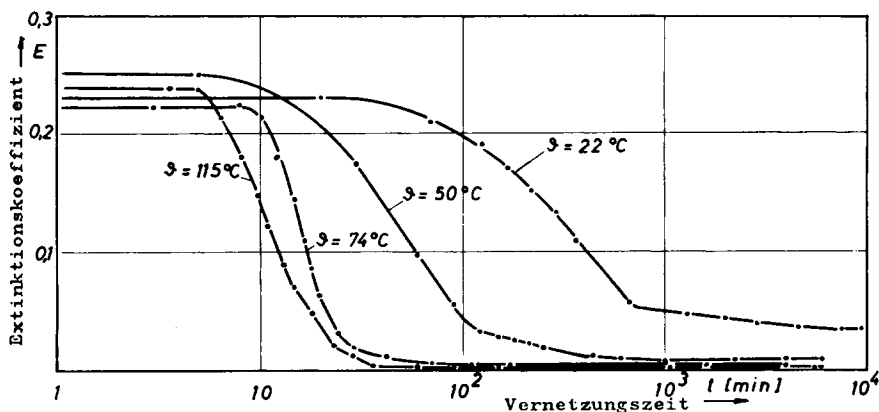


Bild 2. Extinktionskoeffizient E der Epoxidbande bei $10,93 \mu\text{m}$ als Funktion der Vernetzungszeit mit Vernetzungstemperatur als Parameter.

anderem ein sehr ähnliches Epoxidharz-Amin-System. Die Zeiten der einzelnen Reaktionsstufen stimmen mit denen nach Bild 2 gut überein.

Die unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten bei unvernetzten Epoxidharzen (Vernetzungszeit 1 min) sind auf experimentell bedingte unterschiedliche Schichtdicken zwischen den KBr-Tabletten zurückzuführen. Die Werte für E nach Abschluß der Reaktion deuten auf unterschiedliche Vernetzungsgrade bei verschiedenen Temperaturen.

Die Kurvenverläufe von Bild 2 mit den abgesetzten Bereichen können nach einem Vergleich mit den weiter unten angegebenen Untersuchungen nicht auf einen Unterschied zwischen chemischem Umsatz und Netzwerkbildung zurückgeführt werden. Hier laufen, wie bei den meisten bekannten Duromeren, beide Vorgänge parallel. Ursache der abgestuften Epoxidringöffnung könnte die eingangs bereits erwähnte unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der schnell verlaufenden Addition der primären oder sekundären Aminogruppe an die Epoxidgruppe und der folgenden Ausbildung einer tertiären Aminogruppe sowie einer sekundären Hydroxylgruppe sein.

Kalorimetrie

Bild 3 zeigt die Umsatz-Zeit-Kurven nach kalorimetrischen Messungen. Die Ergebnisse entsprechen den Erwartungen. Der temperaturabhängige Gesamtumsatz wird ähnlich wie bei Bild 2 deutlich sichtbar und ist in Bild 4 quantitativ dargestellt.

Bild 5 zeigt den Einfluß der DMAPA-Menge auf die Vernetzungswärme. Für einen 100%igen Umsatz sind somit 7 bis 10 Gew. % DMAPA notwendig.

Den Einfluß der DMAPA-Menge auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt Bild 6. Während der Vernetzungsbeginn ab 10 Gew. % gleichbleibt, kann das Vernetzungsende mit steigender DMAPA-Menge zu kürzeren Zeiten hin verschoben werden.

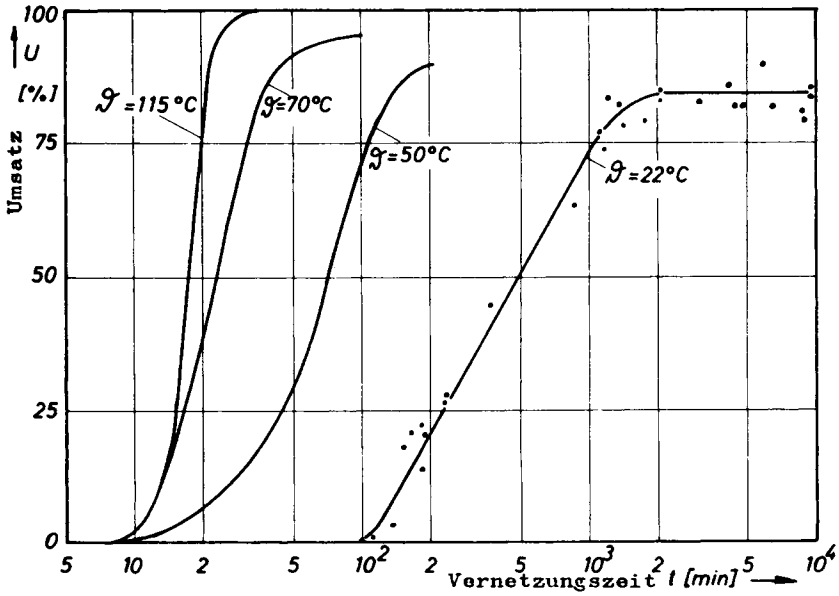


Bild 3. Umsatz-Zeit-Kurven nach kalorimetrischen Messungen mit der Vernetzungstemperatur als Parameter sowie eingezeichneter Aufheizcharakteristik.

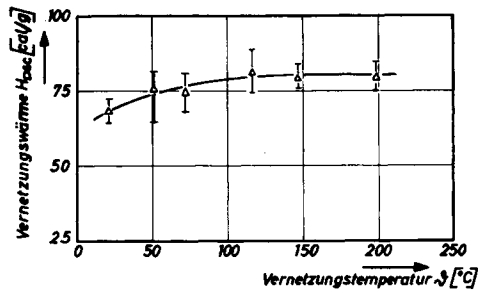


Bild 4. Abhängigkeit der Vernetzungswärme H_{DSC} von der Vernetzungstemperatur ϑ .

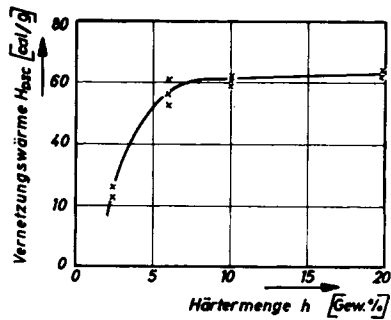


Bild 5. Abhängigkeit der Vernetzungswärme H_{DSC} von der Härtermenge h . Vernetzungstemperatur 115°C.

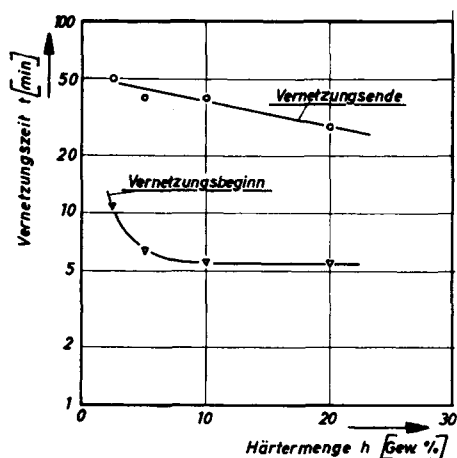


Bild 6. Einfluß der Härtermenge auf die Vernetzungszeit. Vernetzungstemperatur 115°C.

Zugfestigkeit

Wie bereits erwähnt, eignet sich das verwendete EP-DMAPA-System ausgezeichnet als Metallklebstoff. Aus diesem Grunde war es möglich, den Vernetzungsverlauf mit Zugfestigkeitsmessungen darzustellen. Die entscheidende Bedingung—der Bruch darf nur durch Kohäsion im Kunststoff erfolgen—war stets erfüllt.

Bild 7 zeigt die Ergebnisse. Auffallend sind bei den höheren Temperaturen deutliche Festigkeitsminima nach einem ersten Erreichen der maximalen Festigkeit. Bei der Raumtemperaturkurve zeigt sich dies in Form einer Stufe. Mögliche Ursachen für diese Anomalie werden später diskutiert.

Mikrohärte, Makrohärte

Wesentliche Teile der Arbeit erfolgten an dünnen Schichten. Deshalb war es aus Vergleichsgründen bei Anwendung einer Härteprüfung nützlich, ebenfalls an dünnen Schichten zu messen. Die Vickers-Mikrohärteprüfung erwies sich hier besonders zur Verfolgung des Vernetzungsstadiums als vorteilhaft. Aufgrund der geringen Eindringtiefe des Diamanten ist die Mikrohärteprüfung für die Untersuchung von Unterschieden auf der Ober- und Unterseite der Prüfschichten besonders geeignet. Entmischungsvorgänge zwischen Reaktionsmittel und Reaktionsharz konnten nachgewiesen werden.

Bild 9 zeigt hierzu den Mikrohärteunterschied zwischen Ober- und Unterseite von 4-mm-dicken Proben. Je niedriger die Vernetzungstemperatur ist, umso größer ist der Härteunterschied. Dies kann mit den stark unterschiedlichen spez. Gewichten von Reaktionsharz ($\gamma = 1,15 \text{ p/cm}^3$) und Reaktionsmittel ($\gamma = 0,818 \text{ p/cm}^3$) erklärt werden. Das DMAPA

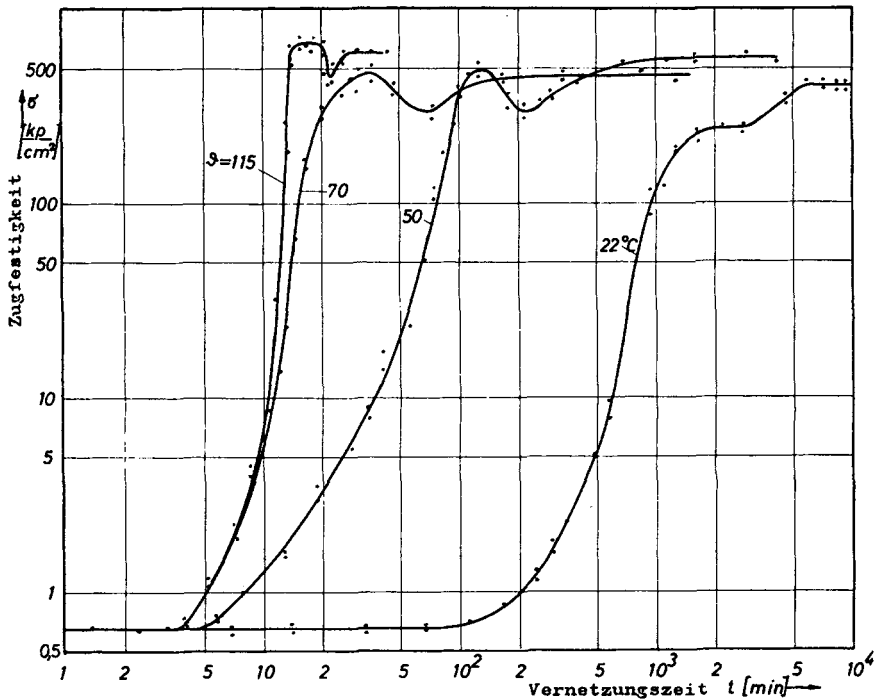


Bild 7. Zugfestigkeit als Funktion der Vernetzungszeit mit der Vernetzungstemperatur als Parameter.

steigt während der Reaktion nach oben. Bei niederen Vernetzungstemperaturen hat es dazu mehr Zeit als bei höheren Temperaturen.

Bild 8 zeigt die Ergebnisse der Vickers-Mikrohärteprüfung über der Vernetzungsdauer. Erwartungsgemäß kann bei den verschiedenen Temperaturen eine Aussage nur über den Endzustand der Vernetzung gemacht werden. Die bei der Zugfestigkeit festgestellte Anomalie bestätigt sich sehr ausgeprägt. Während die Härtekurve bei 115°C ebenso wie die Zugfestigkeit bei 20 min ein Maximum aufweist, ergeben sich bei 50° und 70°C nur Änderungen in den Steigungen. Die Knickpunkte stimmen aber zeitlich mit den Minima der Zugfestigkeit überein, so daß die Ursache die gleiche sein muß. Beim Vergleich Zugfestigkeit-Mikrohärte ist zu beachten, daß Zugfestigkeit durch den Bruch an der schwächsten Stelle der Klebschichtdicke erfolgt, die jeweils eventuell temperaturabhängig örtlich verschieden sein kann, während die Mikrohärte stets an der oberen Grenzfläche teflonbedecktes Metall-Epoxidharz gemessen wurde.

Bild 10 zeigt für die Makrohärte (Kugeldruckhärte nach DIN 53456²¹; Kugeldurchmesser 5 mm; Prüflast 36,5 kp; Probendicke 4 mm) ähnliche Ergebnisse wie sie in Bild 9 für die Mikrohärte gezeigt werden. Insbesondere das Maximum bei 115°C nach 20 min ist gleich stark ausgeprägt. Hieraus folgt, daß es sich um eine Eigenschaftsänderung handelt, die den

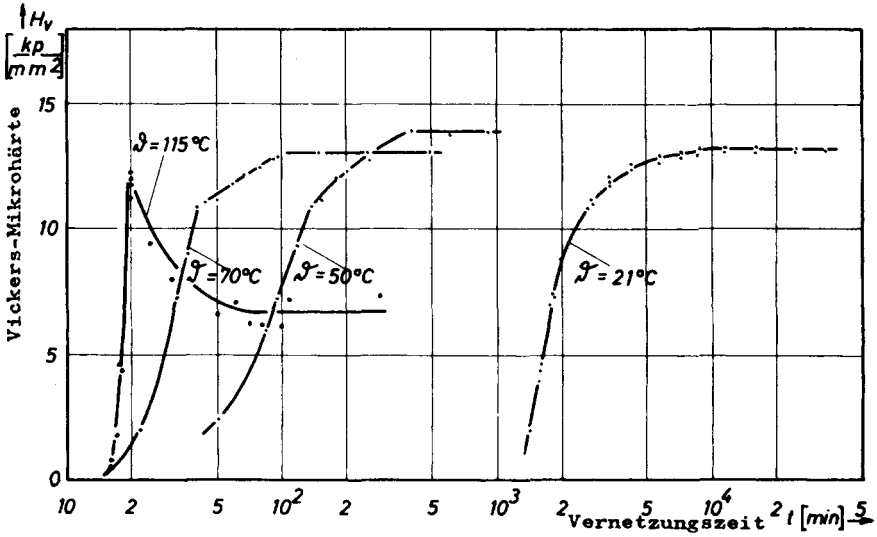


Bild 8. Vickers-Mikrohärte im Bereich des Vernetzungsendes mit Vernetzungstemperatur als Parameter. Prüflast 40 p; Prüfzeit 2 min; Prüftemperatur 22°C.

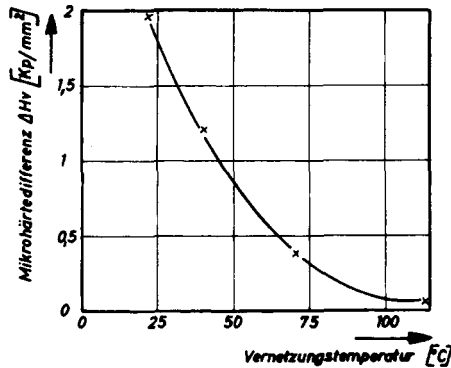


Bild 9. Einfluß der Vernetzungstemperatur auf den Mikrohärteunterschied zwischen Ober- und Unterseite von 4 mm dicken EP-DMAPA-Platten.

gesamten Prüfkörper erfaßt und nicht auf einen örtlich begrenzten Bereich beschränkt bleibt.

Bei $70^\circ C$ ergibt sich bei ca. 50 min mit der Makrohärte ebenfalls ein Maximum. Für diese Temperatur gibt es im Kurvenverlauf einen Unterschied zwischen Mikro- und Makrohärte. Zeitlich besteht dagegen eine gewisse Übereinstimmung.

Bei der Erklärung des unterschiedlichen Kurvenverlaufes bei $70^\circ C$ zwischen Mikro- und Makrohärte spielt die exotherme Reaktionswärme eine Rolle. Sie ergibt bei den 4-mm-dicken Proben für die Makrohärte kurzzeitig eine Temperaturerhöhung von ca. $15^\circ C$ über die isotherme Vernetzungstemperatur von $70^\circ C$. Bei den dünnen Schichten für die

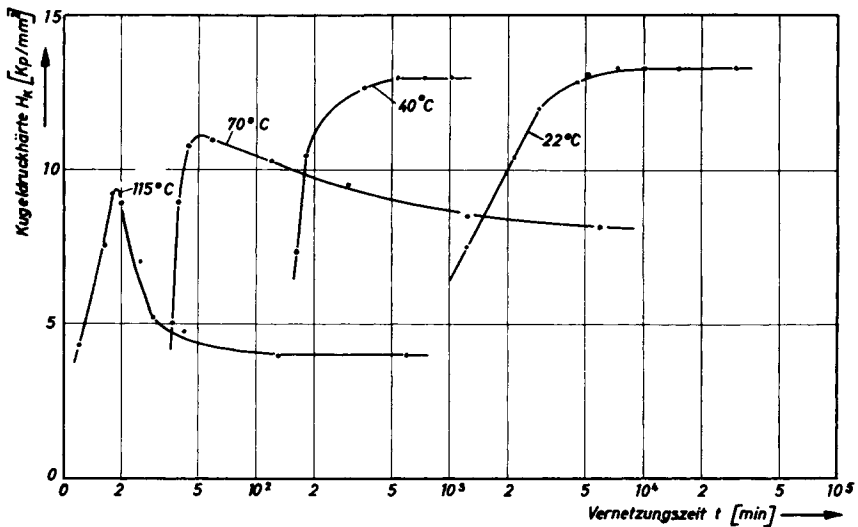


Bild 10. Kugeldruckhärte (Makrohärte) nach DIN 53456 im Bereich des Vernetzungsendes mit Vernetzungstemperatur als Parameter. Prüflast 36,5 kp; Prüfzeit 1 min; Prüftemperatur 22°C.

Mikrohärte ist die exotherme Wärme nicht feststellbar. Wie die späteren Erklärungen zeigen werden, kann dieser experimentelle Unterschied für die verschiedenen Kurvenverläufe entscheidend sein. Bei 115°, 50° und 22°C stimmten die Aufheizkurven für beide Probenherstellungen exakt überein.

Elektrische Widerstandsmessungen

Bild 11 zeigt den Verlauf des elektrischen Widerstandes bei verschiedenen Vernetzungstemperaturen über der Vernetzungszeit. An den Aufheizbereich (temperaturbedingter Abfall des Widerstandes) schließt sich der Vernetzungsbereich, gekennzeichnet durch eine Zunahme des Widerstandes. Der Widerstand nimmt etwa ab 13 min zu. Dieser Zeitpunkt ergibt aber nicht den Vernetzungsbeginn; er liegt nach Zugfestigkeitsmessungen und in Übereinstimmung mit anderen Prüfmethode (Kalorimetrie und Ultraspektroskopie) schon bei 5 min. Die Verschiebung des Widerstandsanstieges resultiert aus den entgegengesetzt gerichteten Einflüssen der Beweglichkeitszunahme der Ladungsträger im Aufheizbereich und der Viskositätszunahme infolge Vernetzung. Das Zwischenminimum bei den Widerstandskurven stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der Zugfestigkeitsmessungen (Bild 7) und Mikrohärteprüfungen (Bild 8) überein. Während bei den Zugversuchen und Mikrohärteprüfungen noch ein Weichmachereinfluß möglich schien, deuten die folgenden Versuche auf einen reaktionsbedingten Einfluß. Widerstandsmessungen an dem weichmacherfreien Grund-Epoxidharz AY 105 (Diglycidäther von Bisphenol A) + DMAPA ergaben die gleichen Charakteristika, wobei das Zwischen-

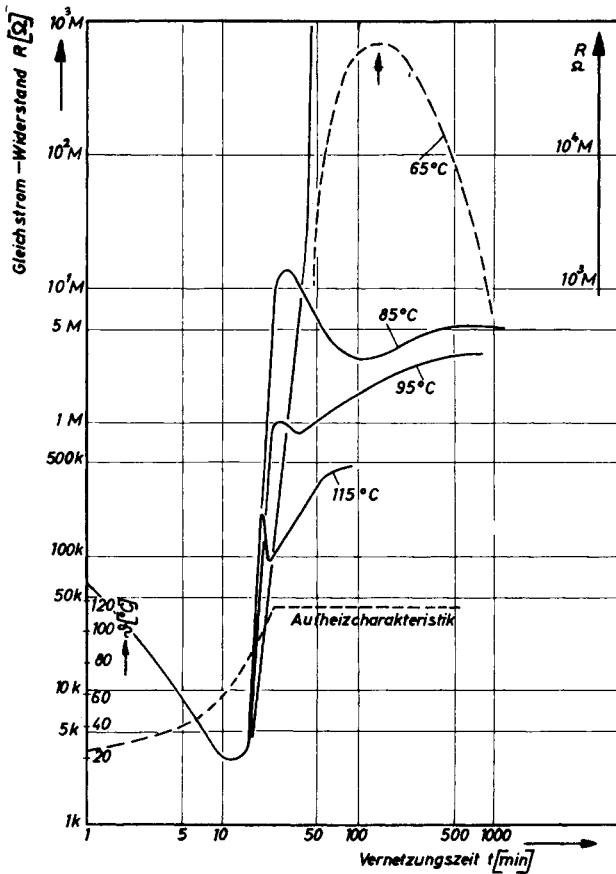


Bild 11. Gleichstrom-Widerstand als Funktion der Vernetzungszeit mit Vernetzungstemperatur als Parameter. Angelegte Gleichspannung während der Aushärtung: 10 V.

minimum deutlich stärker ausgeprägt war, d.h. der Weichmacherzusatz verwischt also diesen für die Anwendung des Epoxidharzes + DMAPA so nachteiligen zwischenzeitlichen Eigenschaftsabfall etwas. Versuche mit konstanter Aushärtetemperatur und der Härtermenge als Parameter (Bild 12) zeigen ein mit verringerter Härtermenge abflachendes Zwischenminimum, das bei einer Härtermenge von 5 Gew.% nicht mehr sichtbar ist. Die abgeflachten Bereiche bei 5 und 3 Gew.% weisen auf entsprechende Beobachtungen bei UR-Messungen und Mikrohärtprüfungen.

Schubmodulmessungen

Bild 13 zeigt den Verlauf des Schubmodul G über der Temperatur mit dem Vernetzungsgrad als Parameter. Die Vernetzungsreaktion wurde zu den in Bild 13 angegebenen Zeiten unterbrochen und anschließend der Schubmodul bestimmt.

Bild 14 zeigt die Umsatz-Zeit-Kurve für den Schubmodul bei $50^\circ C$. Wie bereits Zugfestigkeits-, Mikro- und Makrohärte- und elektrische

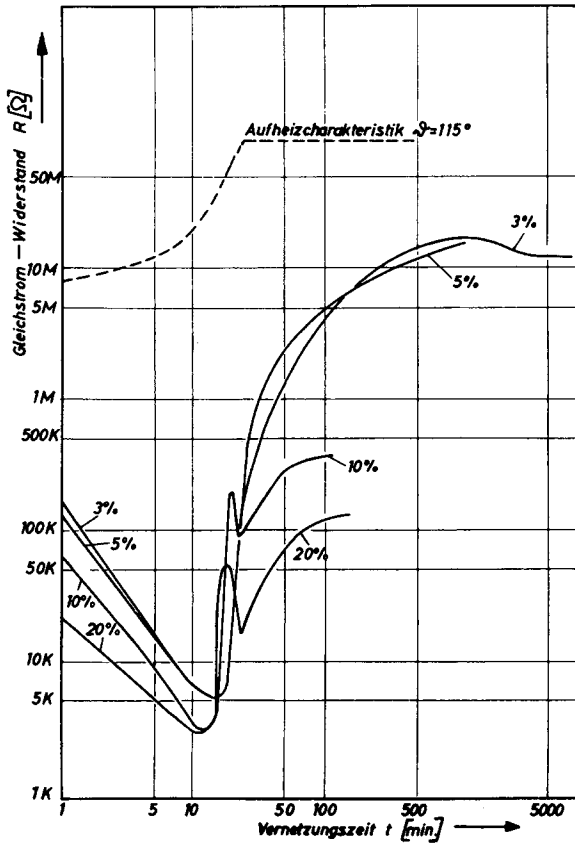


Bild 12. Gleichstrom-Widerstand als Funktion der Härtermenge bei 115°C über der Vernetzungszeit. Angelegte Gleichspannung während der Aushärtung: 10 V.

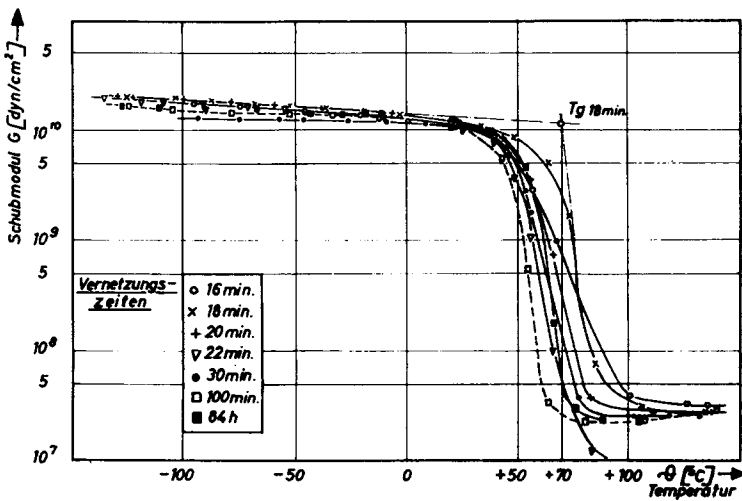


Bild 13. Schubmodul in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Vernetzungszeit bei 115°C als Parameter.

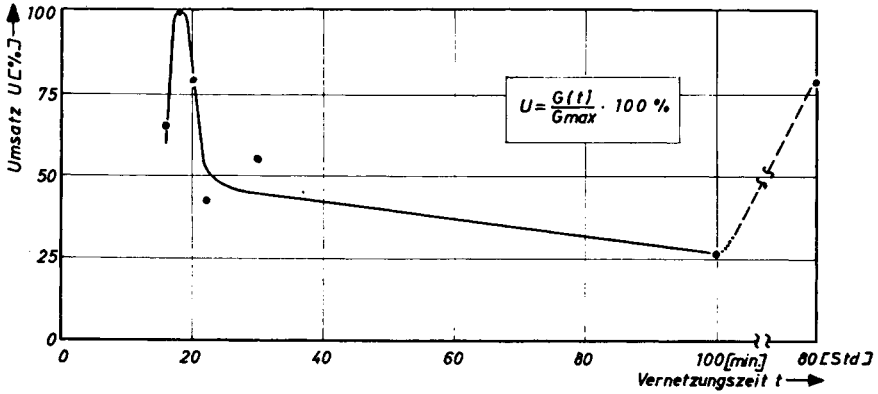


Bild 14. Umsatz-Zeit-Kurve nach Schubmodul-Messungen für die isotherme Vernetzungstemperatur 115°C bei einer Prüftemperatur von +50°C.

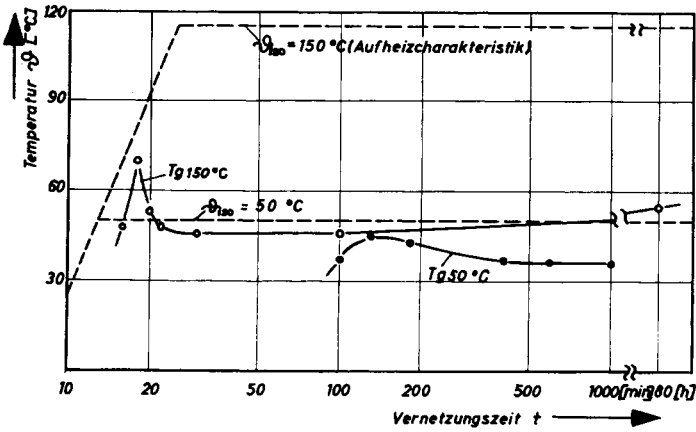


Bild 15. Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur T_g und äußerer Vernetzungstemperatur.

Widerstandsmessungen zeigen, ergeben auch die Schubmodulmessungen bei ca 18 min ein ausgeprägtes Umsatzmaximum.

Bild 15 gibt den Verlauf der aus Bild 13 ermittelten Glasübergangstemperaturen T_g bei den verschiedenen Vernetzungszeiten und den Verlauf der Aufheizcharakteristik für 115°C und 50°C an. Da auch die Glasübergangstemperatur $T_{g115^\circ\text{C}}$ bei ca. 18 min einen ausgeprägten Peak aufweist, kann die mit verschiedenen Methoden bei dieser Zeit beobachtete Anomalie erklärt werden. Dasselbe gilt für die Glasübergangstemperatur $T_{g50^\circ\text{C}}$, das Maximum ist erwartungsgemäß flacher. Solange sich die Glasübergangstemperatur der äußeren Vernetzungstemperatur immer mehr annähert (bis 18 min bzw. 130 min), nimmt die Beweglichkeit der Moleküle immer mehr zu. Eine vollständige Vernetzung ist erst dann zu erwarten, wenn die Glasübergangstemperatur die äußere Vernetzungstemperatur überschreitet. Fisch, Hofmann und Schmid²² haben dies eindeutig nachgewiesen. Bei dem vorliegenden

Epoxidharz-DMAPA-System überschreitet die Glastemperatur die äußere Temperatur nicht, es kann demnach nur die Differenz zwischen Glas- und Vernetzungstemperatur zur Begründung herangezogen werden. Nach 18 min nimmt die Differenz wieder zu, das System friert chemisch ein, die Vernetzungsreaktion verläuft langsamer (Bild 2).

Eine Begründung für den ungewöhnlichen Verlauf der Glastemperatur kann jedoch leider nicht angegeben werden. Ihr Verlauf wird wohl chemisch zu erklären sein, wenngleich die Ultrarotspektroskopie dazu keine Hinweise gab.

GEGENÜBERSTELLUNG DER VERSCHIEDENEN METHODEN

In den Bildern 16 und 17 werden die Umsätze nach verschiedenen Methoden über der Zeit bei jeweils einer Temperatur verglichen. Als Bezugskurve für 100%igen Umsatz wird dabei die Kurve einer Methode gewählt, die bei der Variation der Aushärtetemperatur auf den höchsten

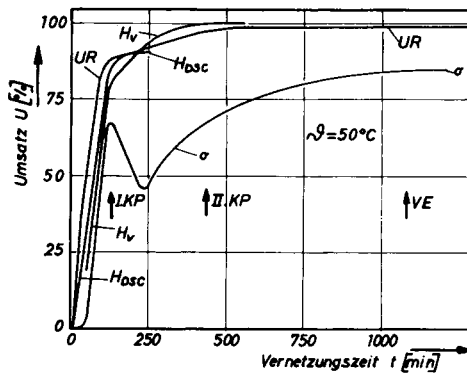


Bild 16. Umsatz-Zeit-Kurven nach verschiedenen Methoden für das Epoxidharz-DMAPA-System bei 53°C; KP = Knickpunkt.

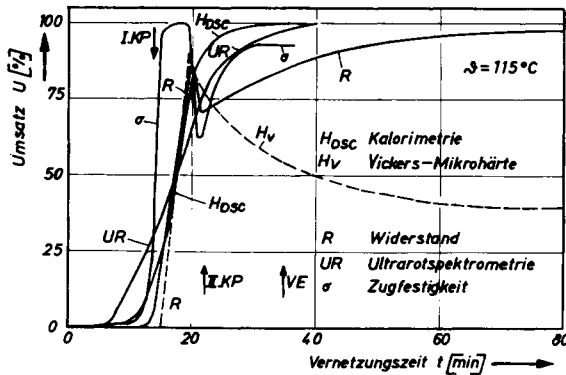
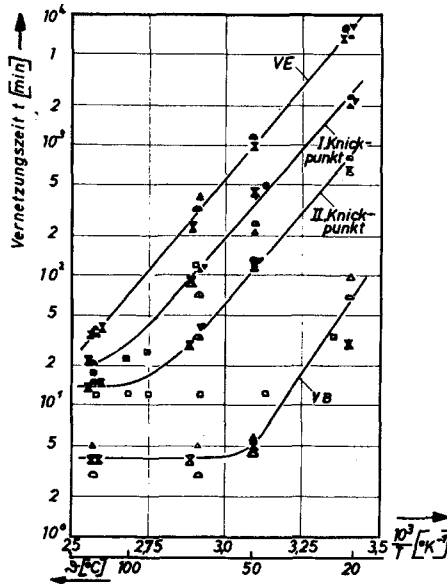


Bild 17. Umsatz-Zeit-Kurven nach verschiedenen Methoden für das Epoxidharz-DMAPA-System bei 115°C; KP = Knickpunkt.



Methoden	VB	I-II KP	VE
Kalorimetrie	△	△	▲
Zugfestigkeit	◻	◻	●
Mikrohärte	○	▽	▼
Mikrohärte	○	○	●
Widerstand	□	□	■
IR-Spektrometrie	⊗	⊗	⊗

Bild 18. Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung der Aushärtung eines Epoxidharz-DMAPA-Systems.

Vernetzungsgrad schließen läßt. Der Umsatz U ergibt sich demnach z.B. für die Zugfestigkeit zu:

$$U = \frac{\sigma_{\max} - \sigma(t)}{\sigma_{\max}} \cdot 100\%$$

Bild 18 vergleicht nach Arrhenius die Zeiten charakteristischer Vernetzungspunkte, wie sie sich aus den einzelnen Methoden ergeben.

Bei den meisten Kurven in den Bildern 16 und 17 sind zwei Knickpunkte zwischen Vernetzungsbeginn (VB) und Vernetzungsende (VE) sichtbar, die beispielsweise bei der Extinktionskurve Abflachungen der Kurvensteigungen ergeben. Die verschiedenen Eigenschaften reagieren unterschiedlich auf diese Änderung im chemischen Prozeß. Die Einzeldarstellungen (Bilder 2, 7, 8, 10, 11) bringen diese Erscheinung noch klarer zum Ausdruck.

Nach Bild 15 fällt die Zeitspanne zwischen dem I. und II. Knickpunkt mit dem Bereich, in dem die Glasstemperatur ein Maximum aufweist, für beide isotherme Vernetzungstemperaturen zusammen. Die Kurvenverläufe der einzelnen Eigenschaften lassen sich demnach physikalisch mit dem Verlauf der Glasstemperaturen erklären. Aus den Arrheniusgeraden von Bild 18 kann auf gleiche Vorgänge bei den Knickpunkten I und II geschlossen werden.

Das Ende der einzelnen Umsatzkurven in Bild 16 deutet die Schwierigkeiten einer systematischen Untersuchung des Epoxidharz-DMAPA-Systems besonders bei niedrigen Vernetzungstemperaturen an. Ohne die Berücksichtigung verschiedener Teilreaktionen in den einzelnen Bereichen mit verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten ergäbe sich eine nahezu hoffnungslose Streuung der Meßwerte. Betrachtet man jedoch die Knickpunkte als Übergänge verschiedener Teilreaktionen, so erkennt man aus Bild 18 (ausgefüllte Zeichen), daß die vorzeitige Anzeige des Vernetzungsendes durch die Kalorimetrie oder durch die Mikrohärtemessungen eine Folge der geringeren Empfindlichkeit dieser Methoden ist. Sie geben nur das Ende einer Teilreaktion an. Die Zugfestigkeit, UR-Absorption und Kalorimetrie zeigen den Vernetzungsbeginn gut an. Der Vernetzungsbeginn, angezeigt durch Widerstandsmessungen, verschiebt sich wegen der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes während der Aufheizphase zu längeren Zeiten hin. Ebenso ist das schlechte Übereinstimmen des Widerstandes mit dem Vernetzungsende methodisch bedingt. Es treten Zerstörungen im Epoxidharz (Blasenbildung) durch elektrische Einflüsse auf.¹¹

Zugfestigkeit und UR-Absorption geben das Vernetzungsende über den gesamten Temperaturbereich am zuverlässigsten an.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Verfolgung des Reaktionsverlaufes eines Epoxidharz-DMAPA-Systems mittels verschiedener Methoden erwies sich als schwierig. Die angewandten Verfahren können in ihrer Aussagekraft wie folgt beurteilt werden.

Kalorimetrische Messungen erwiesen sich bei isothermem Betrieb des Meßgerätes, besonders bei langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten, als zu wenig empfindlich. Bei dynamischem Betrieb und getrennter isothermer Vernetzung in Wärmeöfen ergaben sich befriedigende Aussagen.

Die Prüfung der Zugfestigkeit über der Vernetzungszeit ist eine außerordentlich empfindliche Meßmethode, mit der sich alle nacheinander ablaufenden Teilreaktionen gut erfassen lassen.

Die Mikrohärteprüfung gab neben einer Aussage zum Vernetzungsende wesentliche Hinweise auf Härtegefälle innerhalb dünnster Schichten.

Elektrische Widerstandsmessungen waren wegen Veränderungen im Polymersystem, die von der angelegten Gleichspannung ausgingen, nur bedingt aussagekräftig.

Ultrarotspektroskopische Untersuchungen erwiesen sich als besonders geeignet zur Erfassung des Vernetzungsbeginns und zum Aufzeigen von Teilreaktionen. Das Vernetzungsende kann infolge geringer Änderungen der Epoxidbande nur mit einer größeren Unsicherheit angegeben werden.

Das untersuchte Epoxidharz-DMAPA-System zeigte bei höheren Vernetzungstemperaturen ($\leq 50^\circ\text{C}$) bei manchen der ermittelten Eigenschaften eine erstaunliche Anomalie. Die physikalische Ursache konnte

mittels Schubmodulmessungen und der daraus ermittelten Glasstemperatur geklärt werden. Die Lage der Glasstemperatur zur äußeren Vernetzungstemperatur ist für den Vernetzungsvorgang und damit für die Eigenschaften des Polymeren entscheidend.

Die Frage nach dem eigenartigen Verlauf der Glasstemperatur konnte mit den gewonnenen Ergebnissen nicht beantwortet werden.

Herrn Dr. rer. nat. A. Franck danke ich für viele wertvolle Hinweise und Diskussionen. Herrn Prof. Dr.-phil. R. Schulze und Herrn Prof. Dr. rer. nat. W. Pechhold danke ich für die gebotene Möglichkeit, wichtige Teile der Arbeit an Geräten ihrer Institute ausführen zu können. Mein Dank gilt weiter der Deutschen Forschungsgemeinschaft, mit deren Mittel diese Arbeit im Rahmen meiner Dissertation finanziell ermöglicht wurde. Bei der Durchführung der Untersuchungen leisteten mir die Herren H. Bader, P. Hahnel, T. Nolte und E. Sawilla wertvolle Hilfe. Ich möchte mich hier ebenfalls bedanken.

Literatur

1. H. Jahn, *Epoxidharze*, Lei zig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1969.
2. E. S. Narracott, *Brit. Plast.*, **26**, 120 (1953).
3. E. S. Narracott, *Brit. Plast.*, **28**, 253 (1955).
4. P. Bruin, *Kunststoffe*, **45**, 383 (1955).
5. P. Bruin, *Kunststoff-Rundschau*, **6**, 485 (1959).
6. L. Shechter, J. Wynstra, and R. P. Kurkijy, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 94 (1956).
7. I. T. Smith, *Polymer*, **2**, 95 (1961).
8. H. Lee, und K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York, 1967.
9. B. J. Hayes, *Adhäsion*, **11**, 97 (1967).
10. P. Eyerer, *Gummi, Asbest, Kunstst.*, **24**, 629 (1971).
11. P. Eyerer und S. Wintergerst, *Adhäsion*, **15**, 106 (1971).
12. Cressy und Delmonte: ACS Symposium, Atlantic City, 1959, p. 9.
13. W. Pechhold, E. Engel und G. Ammon, *Materialprüfung*, **1**, 303 (1959).
14. C. E. Feazel und E. A. Verchot, *J. Polym. Sci.*, **25**, 351 (1957).
15. C. H. Klute und W. Viehmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 86 (1961).
16. H. Dannenberg und W. R. Harp, *Anal. Chem.*, **28**, 86 (1956).
17. DIN 53445 1, Ausgabe November 1965.
18. P. Eyerer und G. Lang, *Kunststoffe*, **62**, 322 (1972).
19. G. Serboli, *Kunstst. Plast.*, **106**, 150 (1966).
20. D. Hummel und F. Scholl, *Atlas der Kunststoff-Analyse*, C. Hanser-Verlag, München, 1968.
21. DIN 53456, Vornorm Jan. 1963.
22. W. Fisch, W. Hofmann und R. Schmid, ACS Div.-Org. Coating Plast., Chem. 155th Meeting 28/1, April 1968, pp. 412-422.

Received August 28, 1973