

Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe der Technischen Universität München

**Hochtemperaturstabile Gießharze für die Elektrotechnik und  
Mikroelektronik**

**Stefan Czwienczek**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität  
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende:	Univ.-Prof. Dr. Sevil Weinkauff
Prüfer der Dissertation:	1. Univ.-Prof. Dr. Oskar Nuyken, i.R. 2. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Die Dissertation wurde am 22.01.2007 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 19.02.2007 angenommen.



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 2003 bis Dezember 2006 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe der Fakultät Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken in Kooperation mit der Abteilung CT MM3 der Siemens AG, Erlangen.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, sein mir entgegengebrachtes Vertrauen und der ständigen Bereitschaft, mit Ratschlägen und Hinweisen zum Gelingen dieser Arbeit beizutragen.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei meinen Betreuern, Frau Dr. Caroline Cassignol und Herrn Dr. Dieter Heintl, für die Überlassung des Themas, der großzügigen Förderung dieser Arbeit und vor allem für das Vertrauen und die Freiheit, Thematik und Schwerpunkte meiner Dissertation in weitem Rahmen selbst weiterentwickeln zu können.

Besonderer Dank gilt zudem Frau Dr.-Ing. Heidi Samarian für ihre große Hilfsbereitschaft und insbesondere auch für die gründliche Durchsicht des Manuskripts.

Für die gute Zusammenarbeit, die anregenden Diskussionen und die stete Hilfsbereitschaft danke ich den aktiven und ehemaligen Mitarbeitern der Siemens AG, insbesondere den Herren Dr. K. Höhn, J. Huber, Dr. H. Bayer, V. Muhrer, Dr. P. Gröppel, G. Piecha und P. Donner. An dieser Stelle möchte ich zudem meinen besonderen Dank Herrn Dr. M. Schreyer für die erfrischende Dusche aussprechen. Für die ausgesprochen kritischen und anregenden Diskussionen sowie die seelische Unterstützung bei unzähligen Tassen Kaffee danke ich insbesondere Walter Fischer und Nicole Gemeinhardt.

Nicht vergessen möchte ich auch meine Laborkollegen Thomas Deschner, Tomaz Kos und Stephan Huber, dank derer ich mich in Garching stets zuhause fühlen konnte, sowie die Damen von Siemens, Steffi Werth, Melanie Deckert, Anett Berndt, Vicky Jablonski und Sabrina Buckl, vielen Dank für die gute Zusammenarbeit und dass es eigentlich immer etwas zu Lachen gab.

Für das stets offene Ohr und Ihre seelisch, moralische Unterstützung, mit der sie mir durch viele schwierige Zeiten geholfen haben, danke ich zudem Florian Linke, Michael Kania, Alexander Genest, Florian Schlosser und all den Anderen, die ich hier gar nicht aufzählen kann.

Last but not least ein herzliches Dankeschön dem gesamten Lehrstuhl für die vielen kleinen Hilfestellungen, das gute Klima und die stets offenen Arme.

Bei der Eroberung des Weltraums sind zwei Probleme zu lösen: die Schwerkraft  
und der Papierkrieg. Mit der Schwerkraft wären wir fertig geworden.

Wernher von Braun  
(23.03.1912–16.06.1977)

Meiner Familie

## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iv
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Ziel der Arbeit</b>	<b>4</b>
<b>3. Temperaturstabile Polymere</b>	<b>5</b>
3.1. Stand der Technik.....	5
3.2. Zersetzung von Polymeren.....	6
3.3. Thermische Stabilität von Polymeren .....	8
3.3.1. Physikalische Wärmebeständigkeit.....	8
3.3.2. Chemische Wärmebeständigkeit.....	10
3.4. Charakterisierung der Polymere .....	14
3.4.1. Methoden zur Erfassung der Wärmebeständigkeit .....	14
3.4.2. Thermomechanische Analysemethoden .....	18
3.4.3. Klassifizierung der Wärmebeständigkeit .....	22
3.5. Temperaturstabile Polymere im Überblick.....	24
<b>4. Formulierungen auf Epoxidharzbasis</b>	<b>29</b>
4.1. Polymerisation von Epoxidharzen.....	29
4.1.1. Polyepoxide.....	29
4.1.2. Härtung von Epoxidharzen.....	32
4.1.3. Thermische Zersetzung .....	36

4.2. Formulierung der Harzmatrix .....	38
4.2.1. Einfluss der Epoxidharzkomponente .....	38
4.2.2. Einfluss des kationischen Härters .....	46
4.3. Modifikation der Formulierung .....	47
4.3.1. Füllen mit anorganischen Füllstoffen .....	48
4.3.2. Flexibilisierung .....	59
4.3.2.1. Charakterisierung der Flexibilisatoren .....	59
4.3.2.2. Einsatz in gefüllten Systemen .....	67
4.3.3. Variation des Härteprofils .....	72
4.3.4. Variation des Härters .....	74
4.4. Statistische Versuchsplanung .....	80
4.4.1. Modell und Design .....	81
4.4.2. D-Optimaler Versuchsplan .....	84
4.4.3. Auswertung der thermischen Stabilität .....	87
4.4.4. Auswertung der thermomechanischen Eigenschaften .....	94
<b>5. Formulierungen auf Bismaleinimidharzbasis</b> .....	<b>98</b>
5.1. Polymerisation von Bismaleinimidharzen .....	98
5.2. Formulierung der Harzmatrix .....	105
5.2.1. Einfluss des Harz-Härter-Verhältnisses .....	105
5.2.2. Synthese von Bismaleinimidophenylindan .....	109
5.2.3. Synthese von MTBN Kautschuk .....	111
5.2.4. Modifizierung der Harzmatrix .....	113
5.3. Anwendung als Folienmaterial .....	117
5.3.1. Herstellung der Bismaleinimidfolien .....	118
5.3.2. Charakterisierung der Folien .....	120
5.3.3. Applikation auf der Testplatte .....	122
<b>6. Zusammenfassung</b> .....	<b>124</b>
<b>7. Summary</b> .....	<b>129</b>

<b>8. Experimenteller Teil</b>	<b>133</b>
8.1. Synthese von Bismaleinimidophenylindan.....	134
8.2. Synthese von Maleinimid-terminiertem Butyronitrilkautschuk.....	140
8.3. Synthese der Tricyclodecandimethanol-Vorstufe .....	140
8.4. Untersuchungen an den Harzformulierungen .....	141
8.5. Thermomechanische Eigenschaften der Polymere .....	142
8.6. Epoxidharzformulierungen.....	144
8.7. Bismaleimidformulierungen .....	153
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>156</b>
<b>Anhang</b>	<b>160</b>

## Abkürzungsverzeichnis

a Risslänge

Äq. Stoffmengenäquivalent

asym. asymmetrisch

ATBN Amin-Terminierter Butadien-Nitrilkautschuk

ATR Abgeschwächte Totalreflexions (Infrarot-Spektroskopie)

ber. berechnet

BMI Bismaleinimid

BMPI 5(6),4'-Bismaleinimido-1,3,3-trimethyl-phenylindan

BPA Bisphenol-A ( 2,2-Bis-(*p*-hydroxyphenyl)-propan )

BPF Bisphenol-F ( Bis-(*p*-hydroxyphenyl)-methan )

$c_p$  Wärmekapazität

CTBN Carboxy-Terminierter Butadien-Nitrilkautschuk

CTE Thermischer Ausdehnungskoeffizient (*coefficient of thermal expansion*)

d Duplett

d.Th. der Theorie

DAPI 5(6),4'-Diamino-1,3,3-trimethyl-phenylindan

DCPD Dicyclopentadienyl

DGE Diglycidylether

DoE Design of Experiments (Faktorielle Versuchsplanung)

DSC Differential Scanning Calorimetry

DMSO Dimethylsulfoxid  
DMTA Dynamisch-mechanische Thermoanalyse  
DNPI 5(6),4'-Dinitro-1,3,3-trimethyl-phenylindan  
E' Elastizitätsmodul  
E<sub>A</sub> Aktivierungsenergie  
EEW Epoxidäquivalentwert  
EP Epoxidharz  
F Freiheitsgrad  
FG Formelgewicht  
FR4 Epoxidharzbasierte Leiterplatte  
FTIR Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie  
FVP Faktorielle Versuchsplanung (Design of Experiments)  
G<sub>IC</sub> spezifische Bruchenergie  
GC Gaschromatographie  
gef. gefunden  
Gew.-% Gewichtsprozent  
GC-MS Gaschromatographie-Massenspektroskopie  
h Stunde  
IEC Internationale Elektronikkommission (International Electronical Commission)  
IR Infrarot-Spektroskopie  
1K 1-Komponenten-System  
K Spannungsintensitätsfaktor  
K<sub>IC</sub> Bruchzähigkeit  
LEBM Linear-elastische Bruchmechanik  
Lit. Literatur  
m Masse  
M Molmasse  
MDAB 4,4-Bismaleinimido-diphenylmethan  
MHHPA Methylhexahydrophthalsäureanhydrid

MS Massenspektroskopie  
MT Masseteile  
MTBN Maleinimid Terminierter Butadien Acrylnitril Kautschuk  
N Anzahl Einzelversuche der FVP  
NMA Nadic Methyl Anhydrid  
NMR Nuclear Magnetic Resonance  
PE Polyester  
PEI Polyetherimid  
PET Polyethylenterephthalat  
PF Phenol-Formaldehydharz  
PI Polyimid  
PMMA Polymethylmethacrylat  
PMR Polymerisation der monomeren Reaktanden  
QS Quersumme  
REM Rasterelektronenmikroskopie  
RT Raumtemperatur  
s Singulett  
Smp. Schmelzpunkt  
sym. symmetrisch  
t Zeit  
T Temperatur  
T<sub>g</sub> Glasumwandlungstemperatur  
T<sub>deg</sub> Zersetzungstemperatur (*TGA-Messung*)  
TDAB 2,4-Bismaleinimidotoluol  
TCD Tricyclodecandimethanol  
TGA Thermogravimetrische Analyse  
THTP Tetrahydrothiophen  
TM Zähigkeitsmodifikator (*Toughness Modifier*)  
TMA Thermomechanische Analyse

TMDSC Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry

VOC Flüchtige organische Verbindungen (*Volatile Organic Compound*)

Upm Umdrehungen pro Minute

UV Ultraviolett

W Geometriefaktor

$\alpha_l$  linearer Ausdehnungskoeffizient

$\beta$  Heizgeschwindigkeit

$\delta$  Chemische Verschiebung in ppm (NMR), Deformationsschwindung (IR)

$\sigma_N$  Nennspannung

$\nu$  Heizgeschwindigkeit (DSC), Poisson-Zahl (Bruchmechanik)

$\bar{\nu}$  Wellenlänge (IR)

$\dot{V}$  Volumenstrom

<i>Abk.</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Produkt</i>
D	Phenolnovolak	DEN 431
HP	Dicyclopentadienyl-Novolak	HP 7200
MO	Polyvinylbutyral	Mowital B30H
MY	Bisphenol-A-DGE	MY 790
N	Cresolnovolak	N-665
PG	Polyglykol-DGE	
R	Bisphenol-F-DGE	Rütapox 0158
SO	Epoxidiertes Sojaöl	Edenol D82
TCD	Tricyclodecandimethanol	TCD-Alkohol DM
TP	Trifunktionales Polyol	TONE 310
YX	Biphenyl-DGE	YX 4000



# Kapitel 1

## Einleitung

Insbesondere in der Entwicklungsgeschichte der Elektronik und Elektrotechnik waren Polymere seit Anbeginn von großer Bedeutung, sei es als Isolatoren oder in hochspezifischen Funktionen der Chipfertigung. Für die Entwicklung thermisch stabiler Polymere stammt die hauptsächliche Motivation jedoch aus der Luft- und Raumfahrt. Hier werden Materialien benötigt, die extremen thermischen wie mechanischen Beanspruchungen standhalten müssen. Doch auch in Bereichen der Elektrotechnik und der Mikroelektronik werden aus Gründen der steten Miniaturisierung und Leistungssteigerung Polymere benötigt, die thermisch immer höher beanspruchbar sein müssen. Ohne die Entwicklung spezieller Polymere mit guter Flexibilität und Dimensionsstabilität in Temperaturbereichen bis zu 300 °C wäre die moderne Mikroelektronik nicht möglich gewesen, denkt man z.B. an die Entwicklung der Polyimide, die erst die Herstellung lötladbeständiger flexibler gedruckter Schaltkreise ökonomisch realisierbar machten.<sup>1</sup>

Jedoch gilt für jede Anwendung eines Polymers ein spezielles Anforderungsprofil, so dass es nahezu unmöglich ist, für alle möglichen Anwendungen einen gemeinsamen Anforderungskatalog zu erstellen. Zudem kommen für eine Anwendung teils mehrere unterschiedliche Anforderungen zusammen. Die Bemühungen dieser Kombinationen mehrerer Zielvorstellungen gerecht zu werden, führten zwangsläufig zur Entwicklung immer hochwertigerer Materialien.<sup>2</sup>

Betrachtet man die Entwicklungsgeschichte der organischen Polymere, so ist diese durch die chemische Vielfalt der Makromoleküle geprägt, im Gegensatz zu der

## KAPITEL 1 - EINLEITUNG

Entwicklung der anorganischen Werkstoffe, bei der die wertvollen Eigenschaften unterschiedlicher Materialien durch rein physikalisches Mischen und Schmelzen vereinigt werden.<sup>3</sup> Organische Polymere sind auf natürlicher Basis bereits seit Jahrtausenden bekannt und werden seither für viele Anwendungen genutzt. Zu den bekanntesten natürlichen Polymeren zählen z.B. Cellulose oder Naturkautschuk. Für vernetzte natürliche Polymere ist die thermische Labilität der Vernetzungsstellen charakteristisch, wohingegen die synthetisch hergestellten vernetzten Polymere zumeist eine bedeutend höhere thermische Stabilität zeigen. Diese ist in der Ausbildung stabiler chemischer Bindungen zwischen den Polymerketten begründet. Heute steht eine breite Vielfalt an synthetischen Polymeren zur Verfügung, die für einige Anwendungen auch mit natürlichen Materialien modifiziert werden.<sup>4</sup> Die Epoxidharze gehören hier zu einer der herausragenden Kunstharzfamilien, die sich in den letzten Jahrzehnten zu einem der anpassungsfähigsten Hochleistungswerkstoffe entwickelt haben. Diese finden sowohl in Haushaltsgeräten und in Großanlagen Anwendung, wie auch in der Automobilindustrie, der Luft- und Raumfahrt, sowie der Elektrotechnik und Elektronik. Jedoch gerade in letzteren Bereichen können diese standardmäßig eingesetzten Polymere den stetig wachsenden Anforderungen nicht mehr genügen. Augenmerk liegt hier auf der hydrolytischen und thermischen Stabilität, der Bruchzähigkeit, der Haftung auf Metall und Fasermaterialien, der ökologischen Verträglichkeit. Dies kommt z.B. in Anwendungen wie der Verkapselung von Elektronik in Hochtemperaturanwendungen zum Tragen.<sup>5</sup>

Sieht man sich die Entwicklung einsetzbarer temperaturstabiler Polymere genauer an, so ist diese durch den Kompromiss zwischen Materialien mit hoher thermischer Stabilität, die in der Regel unlöslich und unschmelzbar sind, und Materialien, die die geforderte Verarbeitbarkeit aufweisen, gekennzeichnet. Hinzu kommen weitere Faktoren wie Hydrolysebeständigkeit und photochemische Beständigkeit, sowie für den jeweiligen Einsatzbereich akzeptable mechanische Eigenschaften, die zumeist den Fortschritt im Bereich anorganischer Polymere gebremst haben. Die Polymere, von denen eine thermische Stabilität erwartet wird, lassen sich wie folgt unterteilen:

## KAPITEL 1 - EINLEITUNG

- Halogenhaltige Polymere
- Phosphorhaltige Polymere
- Polymere mit carbozyklischen Strukturen
- Polymere mit heterozyklischen Strukturen
- Silikonhaltige Polymere

Die halogenhaltigen und phosphorhaltigen Polymere werden hauptsächlich verwendet, um eine bessere Flammwidrigkeit der Kunststoffe zu erreichen. Als Monomere oder Additive eingebracht, erschweren diese Strukturen den Sauerstoffeintritt in den Werkstoff und verbessern das Brandverhalten auf chemischem Wege. Im Zuge der so genannten „Green Chemistry“, also der Verwendung möglichst ungiftiger und umweltfreundlicher Chemikalien, stellen phosphororganische Verbindungen eine Alternative zu den herkömmlich verwendeten halogenhaltigen Flammschutzmitteln dar. Die bisher größten Erfolge bezüglich der thermischen Stabilität konnten mit carbozyklischen und heterozyklischen Strukturen erzielt werden. Dies ist hauptsächlich auf die speziellen Eigenschaften dieser Polymere zurückzuführen. Aus der Vielfalt der Netzwerkbildungsmechanismen und der Vielzahl struktureller Kombinationsmöglichkeiten ergibt sich hier ein breites Spektrum an Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten für diese Materialien.

## Kapitel 2

### Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, duroplastische Reaktionsharze auszuwählen und zu untersuchen, die für den Verguss in der Mikroelektronik und Elektrotechnik geeignet sind, und eine hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen. Diese sollen anhand Ihrer mechanischen und thermischen Eigenschaften charakterisiert werden und den folgenden Anforderungen gerecht werden:

- Das Harzsystem soll als Einkomponentensystem bei Raumtemperatur lagerstabil sein.
- Es soll bei 80 °C möglichst niederviskos und unreaktiv sein, jedoch bei Temperaturen bis 180 °C aushärten.
- Im ausgehärteten Zustand soll das Harzsystem gute mechanische Eigenschaften besitzen, wobei die Kenngrößen E-Modul, Rissbeständigkeit und Biegefestigkeit bestimmend sind.
- Im Temperaturbereich von 200 °C bis 250 °C sollen über 1000 Stunden keine signifikanten Masseverluste (< 5%), keine toxischen Ausgasungen und keine Verschlechterungen der mechanischen Eigenschaften auftreten.

Die untersuchten Reaktionsharze sollten zudem auf Ihre Einsetzbarkeit als Vergussmassen sowie als Reaktivfolien getestet werden.

## Kapitel 3

# Temperaturstabile Polymere

### 3.1 Stand der Technik

Mit dem Begriff der Hochtemperatur-Elektronik werden Anwendungen für elektronische Schaltungen bezeichnet, deren Einsatz- bzw. Betriebstemperatur den derzeit gängigen Bereich von bis zu 125 °C Dauertemperaturbelastung übersteigt. Studien der VDE/VDI-Gesellschaft Mikroelektronik, Mikro- und Feinwerktechnik (GMM) <sup>6</sup> zufolge, verfügt dieser Bereich über ein großes wirtschaftliches Potenzial. Nach Einschätzung von Branchenexperten hat der weltweite Bedarf an Hochtemperatur-Elektronik im Jahr 2003 einen Wert von etwa 400 Mio. US \$ erreicht, wobei etwa die Hälfte auf den Bereich der Automobilindustrie entfallen. Es wird erwartet, dass sich der Umsatz bis 2008 verdoppeln wird. Der hohe Bedarf der Autoindustrie erklärt sich aus der großen Variationsbreite von Anwendungen für die Hochtemperatur-Elektronik in Pkws, die von relativ moderaten Anforderungen im Komfortbereich, z.B. für Autoradios, bis hin zu extremen thermischen Belastungen, etwa durch die Integration von Elektronik in den Bereich des Motorblocks, der Servolenkung oder der Gassensorik in Abgasanlagen reicht.

Gegenwärtig liegen etwa 90 % aller Anwendungen noch im Temperaturbereich von bis zu 200 °C. Infolge der Erweiterung der Grenzen der Siliziumtechnologie stellen Betriebstemperaturen zwischen 200 und 250 °C kein großes technisches Problem mehr dar. Zusätzlich werden an die Lebensdauer von Hochtemperatur-Elektronikteilen hohe Erwartungen gestellt. So wird die Lebensdauer eines

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Kraftfahrzeugs heute mit rund 10 bis 15 Jahren angesetzt. Entsprechend langlebig müssen die auf Hochtemperatur ausgelegten elektronischen oder mechatronischen Teilsysteme sein.<sup>7</sup>

Die meisten Bauelemente in der Elektronik werden im Transfer-Molding-Verfahren aus Vorprodukten duroplaster Moldmassen hergestellt. Hier dominieren insbesondere die Epoxidharze wegen Ihres niedrigen Preises und guter Herstellungseigenschaften. Deren Eignung für Hochtemperatur-Anwendungen wird nach dem heutigen Stand der Technik durch zwei Effekte beeinflusst. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Massen liegt in der Regel nicht über 190 °C. Da ein zyklisches Überschreiten des  $T_g$ -Wertes die thermomechanische Zuverlässigkeit beeinträchtigen kann, wird dies in der gängigen Praxis vermieden. Außerdem beginnen Epoxidharze sich oberhalb von 200 bis 210 °C chemisch zu zersetzen, was bei längerer Temperatureinwirkung zum Tragen kommt. Diese Zersetzung wird unter Anderem anhand des Gewichtsverlustes nachgewiesen.

Als Alternativen kommen Silikon-Moldmassen zum Einsatz, deren Einsatzgrenzen um 50 bis 100 °C höher liegen als die der Epoxidharze. So zeigen diese Polymere bei 200 °C eine deutlich geringere Zersetzung, besitzen jedoch andere gravierende Nachteile. Beispielsweise führt ihre schlechte Haftung an gängigen Trägermaterialien dazu, dass keine dichte Verkapselung der Bauelemente über die Lebensdauer hinweg sichergestellt werden kann.<sup>6</sup>

Zum besseren Verständnis der thermischen Zersetzung von Polymeren soll diese in den folgenden Kapiteln näher beleuchtet werden.

### 3.2 Zersetzung von Polymeren

Neben mechanischer Einwirkung bauen Polymere infolge thermischer Zersetzung, Photolyse, ionischer Strahlung, Hydrolyse und chemischer Einwirkung ab. Betrachtet man ein Polymer in inerter Atmosphäre, so hängt die Zersetzung unter dem Einfluss thermischer Energie zum Einen von der chemischen Struktur des Polymers selbst, und zum Anderen von Spuren instabiler Verbindungen, die durch

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Verunreinigungen oder Additive eingebracht werden, ab. Dabei sind zwei Reaktionswege zu unterscheiden, die Depolymerisation der Ketten und die willkürliche Zersetzung. Die Depolymerisation ist im Prinzip die Umkehrung der Polymerisationsreaktion und setzt vom Kettenende her oder von einer Schwachstelle aus einzelne Monomerbausteine frei. Die Depolymerisation benötigt eine aktive Spezies, ist diese im Polymer vorhanden, so steigt deren Einfluss gegenüber der Polymerisation mit steigender Temperatur stetig an, wie es z.B. oft bei Vinylpolymeren zu beobachten ist. Bei der so genannten „Ceiling Temperatur“ ist der Gleichgewichtszustand zwischen beiden Reaktionen erreicht. Im Gegensatz dazu bricht die Polymerkette bei der willkürlichen Zersetzung an zufälligen Schwachstellen und hinterlässt eine Mischung unterschiedlicher Fragmente.<sup>8,9</sup>

Betrachtet man die Zersetzung über längere Zeiträume, so können nach Stuart<sup>10</sup> mehrere hauptverantwortliche Abbauprozesse herausgestellt werden. Vorrangig tritt bei erhöhten Temperaturen ein chemischer Abbau in Form von Seitenkettenreaktionen, Bindungsbrüchen der Hauptkettenglieder und Rekombination der durch Bindungsbrüche gebildeten Radikale auf. Dies wird in der Regel als thermische Zersetzung bezeichnet. In normaler Atmosphäre sind die Hauptursachen für die Zersetzung bei Oxidationsprozessen zu suchen, die durch Temperaturerhöhung sowie ultraviolette Strahlung beschleunigt werden.<sup>8</sup>

Ein weiterer Grund für die Zersetzung geht auf physikalisch-chemische Veränderungen zurück. Die häufigste Alterungserscheinung zeigt sich in Form von Rissbildung und Versprödung, die auf innere Spannungen im Material zurückzuführen sind und z.B. durch Nachkristallisation oder Änderungen des Ordnungszustands hervorgerufen werden. Dabei spielt unter anderem die Auswanderung von Weichmachern oder kleineren Molekülen wie Monomeren und Lösemittelresten eine Rolle. Jede Rissbildung erleichtert jedoch auch den chemischen Angriff, weshalb man es in der Praxis i.a. mit einer Kombination der verschiedenen Einwirkungen zu tun hat.<sup>10</sup>

### 3.3 Thermische Stabilität von Polymeren

Der Begriff der thermischen Stabilität von Polymeren wird in der Literatur mehrdeutig verwendet. Zum Einen wird sie durch die Schmelz- oder Erweichungstemperatur des Polymers charakterisiert, zum Anderen ist damit eine obere Grenztemperatur verbunden, bei der unter speziellen Bedingungen und einer festgesetzten Expositionszeit gerade noch keine merkliche Änderung der physikalischen Eigenschaften des Polymers zu beobachten ist. Letztere wird auch als Dauertemperaturbeständigkeit bezeichnet. Die jeweiligen Expositionszeiten und Expositionsbedingungen sind durch das konkrete Einsatzgebiet festgelegt und können dementsprechend variieren.

Die thermische Stabilität ist nach K.-U. Bühler<sup>1</sup> mit der Struktur des Polymeren zum Einen über physikalische Einflussgrößen, wie Schmelzpunkt und Glasübergangstemperatur, und zum Anderen über chemische Einflussgrößen wie die Stabilität gegenüber thermischer, thermooxidativer und hydrolytischer Zersetzung, verknüpft. Betrachtet man die Dauertemperaturbeständigkeit, so sind weitgehend chemische Prozesse ausschlaggebend.

#### 3.3.1 Physikalische Wärmebeständigkeit

Der Begriff der physikalischen Wärmebeständigkeit wird in der Regel für strukturelle Änderungen oder Eigenschaftsänderungen, die auf der speziellen Natur teilkristalliner sowie amorpher Polymere beruhen, verwendet. Dabei bleibt die chemische Struktur unverändert. Teilkristalline Polymere besitzen einen scharfen Schmelzpunkt  $T_m$ , der die obere Dauergebrauchstemperatur bestimmt. Im Bereich zwischen  $T_g$  und  $T_m$  wird die mechanische Festigkeit in der Hauptsache durch die nicht geschmolzenen kristallinen Anteile bestimmt. Da am Schmelzpunkt die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G_m$  gleich Null ist, kann aus der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung folgender Zusammenhang gebildet werden.

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (3.1)$$

Für Polymere ist dabei die Schmelzentropie  $\Delta S_m$  bestimmend, die Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$  hat hingegen nur einen geringen Einfluss auf den Schmelzpunkt. Dies liegt an der speziellen Natur der Polymere, bei denen die Schmelzentropie durch die Kettenkonformation und die Kettenstruktur beeinflusst wird. Erhöht sich die Kettensteifigkeit und somit die Symmetrie des Polymeren, sinkt die Schmelzentropie und der Schmelzpunkt wird erhöht.

Eine Erhöhung der Kettensteifigkeit kann z.B. durch die Verkürzung der C-C Bindungslängen im Rückgrat der Kette erreicht werden. Die Potentialschwelle bei der freien Rotation um diese Einfachbindungen ist umso höher, je geringer der Bindungsabstand und je größer die sich abstoßenden Substituenten sind. Eine Zunahme des Schmelzpunkts kann somit z.B. mittels fluorierter Kohlenwasserstoffe infolge der hohen Elektronegativität der Fluoratome erreicht werden. Durch den Einbau möglichst voluminöser Seitenketten, sowie karbocyclischer oder heterocyclischer Ringe in die Hauptkette kann die Kettensteifheit linearer Polymere deutlich erhöht werden. Eine maximale Steifigkeit findet man beim linearen Poly-*p*-phenylen. Durch die koplanare Anordnung der aromatischen Ringe können diese in Konjugation treten. Dies führt zu einem unschmelzbaren, unlöslichen und hochkristallinen Polymer. Für die technische Verarbeitung ist hier ein Kompromiss durch den Einbau flexibler Gruppen zwischen den Ringen, wie z.B. -O-, -CO-, -NH-, -N=N-, -S- -SO<sub>2</sub>-, nötig.

Die Glasübergangstemperatur ist im Gegensatz zur Schmelztemperatur thermodynamisch nicht definiert. Sie charakterisiert den Übergang vom harten Glaszustand in den weichen, kautschukelastischen Zustand und hängt wie die Schmelztemperatur von der Polymerstruktur, also der Änderung der Entropie  $\Delta S$  ab.

### 3.3.2 Chemische Wärmebeständigkeit

Unter der chemischen Wärmebeständigkeit versteht man die Stabilität der Bindungen im Polymer bei erhöhter Temperatur. Kommt es zu einem vermehrten Bindungsbruch, sinkt die Molmasse der Polymerstränge bzw. der Grad der Vernetzung und eine deutliche Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften ist die Folge. Bei der Auswahl thermisch stabiler Strukturen, kann man sich an folgenden Prinzipien orientieren:<sup>11</sup>

- Nur die stärksten chemischen Bindungen sollten vorkommen.
- Die Struktur des Polymers sollte sich nicht leicht umlagern können.
- Möglichste viele resonanzstabilisierte Strukturen sollten eingesetzt werden.
- Alle Ringstrukturen sollten ungestörte Bindungswinkel aufweisen.
- Die Strukturen sollten oxidationsstabil sein.
- Eine maximale Vernetzungsdichte sollte erreicht werden.

Das Prinzip der stärksten chemischen Bindung ist nur selten der limitierende Faktor, sollte jedoch nicht außer Acht gelassen werden. Die Dissoziationsenergie, die die Obergrenze der Schwingungsenergie bezeichnet, gibt in erster Linie Auskunft über die Spaltbarkeit einer chemischen Bindung und ist somit für die thermische Stabilität der Polymere von grundlegender Bedeutung (vgl. Tabelle 3.1).

Die Angreifbarkeit einer chemischen Bindung in Form von Reduktion, Oxidation, Hydrolyse und ähnlichen Vorgängen ist vom ionischen Charakter und der jeweiligen Elektronenverteilung abhängig. Dementsprechend nimmt die Anfälligkeit innerhalb einer Gruppe des Periodensystems zu. In Verbindungen des Kohlenstoffs mit elektronegativeren Elementen wie Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel oder Halogenen liegt dieser positiviert vor und ist daher einem möglichen nucleophilen Angriff stärker ausgesetzt. Makromoleküle mit Heteroatomen in der Kette sind daher bezüglich Ihrer Atombindungen labiler als reine Kohlenstoffketten und können chemisch leichter angegriffen werden.

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Tabelle 3.1: Dissoziationsenergien ausgewählter Bindungen bei 25 °C in kJ/Mol <sup>1</sup>

C-C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	264	S-H		364
C-S		276	C-C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>3</sub>	373
C-N	Nitromethan	285	C-H	Tert. Aliphatisch	373
Si-C		293	C=N		394
Si-H	Silane	310	C-H	Sek. Aliphatisch	394
C-H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> - H	327	C-C	Hexafluorethan	406
C-O	Diethylether	331	C-H	Aromaten	427
C-Cl	Aliphaten	339	O-H		461
N-H		352	C-C	Aromaten	502
C-C	Aliphaten	356	C=C	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	523
C-Cl	Aromaten	360	C=O	Ketone	729

Die Hauptkette kann jedoch je nach Aufbau durch geeignete Substituenten, wie z.B. Methylgruppen als Elektronendonatoren oder z.B. Halogene als Elektronenakzeptoren, verfestigt bzw. destabilisiert werden.<sup>4</sup>

Der Einfluss der Dissoziationsenergien auf die zu erwartende thermische Stabilität wird jedoch durch andere Faktoren überlagert und kann somit nur eingeschränkt zur Konstruktion temperaturstabiler Polymere herangezogen werden. Die meisten Polymere zersetzen sich nicht aufgrund schwacher Atombindungen, sondern über niederenergetische Mechanismen. In der Regel setzt bereits unterhalb der Temperaturen, bei denen aufgrund der Dissoziationsenergien ein Kettenbruch zu erwarten wäre, der oxidative Abbau des Polymers ein. Die Oxidationsanfälligkeit lässt sich jedoch durch die Vermeidung leicht zu oxidierender Strukturen, wie z.B. aliphatischer C-H-Bindungen, oder durch Bildung dichter bzw. möglichst unporöser Oberflächen verringern. Durch eindiffundiertes oder bei Umlagerungen gebildetes Wasser wird außerdem bei erhöhten Temperaturen ein Abbau in Form von Hydrolyseprozessen ausgelöst, der ebenfalls von der chemischen Struktur und der Morphologie des Polymers abhängt.

Abgesehen davon werden strukturelle Effekte ebenfalls nicht durch die Betrachtung der Dissoziationsenergien erfasst. So verbessert z.B. der Einsatz resonanzstabilisierter Strukturen die thermische Stabilität, indem die Energie erhöht wird, die für einen Bindungsbruch nötig ist. Weist das Polymer möglichst ungespannte

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Bindungswinkel auf, so halten die natürlichen Bindungswinkel die Atome auch nach einem Bindungsbruch dicht beisammen, so dass die Bindung wieder geknüpft werden kann, sobald sich die überschüssige Energie im Molekül verteilt hat.

Mit steigender Vernetzungsdichte wird eine zunehmende Zahl von Monomeren in mehr als nur eine Polymerkette eingebunden. Dies hat zur Folge, dass Polymerketten nicht mehr durch den Bruch einer einzigen Bindung zerreißen, weil diese, wie z.B. in Leiterpolymeren oder hochvernetzten Duroplasten, durch eine weitere Bindung zusammengehalten werden.<sup>12</sup>

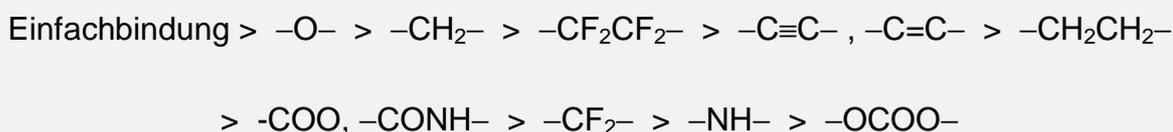
Aussagekräftigere Ergebnisse als anhand der Dissoziationsenergien erreicht man mittels der Rückstandsanalytik und der Untersuchung einzelner Strukturelemente in Modellsystemen. Die meisten organischen Polymere zersetzen sich bereits vollständig bei Temperaturen unterhalb von 600 °C. Nur einige stark vernetzte Polymere, oder Polymere wie z.B. Polytrivinylbenzol, die bei der Pyrolyse weitervernetzen, haben noch weit oberhalb von 600 °C einen Rückstand.<sup>13</sup> Wenn diese Ergebnisse auch eher von theoretischem Interesse sind, lassen sich doch Rückschlüsse in Bezug auf die thermische Stabilität bestimmter chemischer Strukturen in Polymeren ziehen. So zeigt sich bei der Betrachtung der maximalen Belastungstemperaturen, dass insbesondere die im hohen Grade aromatischen Polymere mit einer koplanaren Anordnung der Aromaten und einer hohen Kettensteifigkeit, die beste Stabilität zeigen.

Im Folgenden sollen einige strukturelle Effekte angesprochen werden, die einen Einfluss auf die thermische Stabilität eines Polymers besitzen. So können insbesondere Isomerieeffekte zu einer Veränderung der thermischen Eigenschaften führen. Allein die Änderung der Struktur von *p*- zu *m*-verknüpften Phenylgruppen verringert die thermische Stabilität.<sup>14</sup> Dies konnte für eine Vielzahl unterschiedlicher Polymere nachgewiesen werden. Allerdings erhöhen *p*-verknüpfte Phenylgruppen den Schmelzpunkt und verringern die Löslichkeit des Polymers, wodurch die Probleme bei der Verarbeitung gesteigert werden. Die Substitution der Wasserstoffatome der Phenylgruppen eines Polymers durch Fluor, Chlor oder Brom<sup>15</sup>, sowie durch Methyl- oder Methoxygruppen<sup>16</sup> verringert deren thermische Stabilität. Durch Mehrfachsubstitution wird dieser Trend noch weiter verstärkt.

Die verschiedenen Gruppen, die zum Verknüpfen der Phenylringe eingesetzt werden, beeinflussen nicht nur die Flexibilität, Löslichkeit und Schmelztemperatur,

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

sondern ebenfalls die thermische Stabilität. In einer inerten Atmosphäre wurde anhand von Modellsystemen der Struktur  $C_6H_6-X-C_6H_6$ , wobei X die Verbindungsgruppe darstellt, folgende Stabilitätsreihe gefunden:<sup>17</sup>



In oxidativer Atmosphäre finden hingegen andere Abbaumechanismen statt. Daher ist es problematisch, das thermische Verhalten identischer Polymerer in inerter und sauerstoffhaltiger Atmosphäre miteinander zu vergleichen. Dennoch zeigten vergleichende thermische Untersuchungen von Frazer<sup>18</sup> an Modellpolymeren der Struktur  $[-C_6H_4-X-]_n$  in oxidativer Atmosphäre zwar niedrigere Stabilitäten als in inerter Atmosphäre, jedoch bis auf die CH<sub>2</sub> / CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> Brücken die gleichen Trends (vgl. Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Temperaturen bei 25 % Gewichtsverlust nach 2 h Lagerung<sup>18</sup>

Gruppe	Inerte Atmosphäre	Oxidative Atmosphäre
- CO -	505	389
- CONH -	500	340
- COO -	457	447
- O -	443	368
Einfachbindung	440	-
- S -	436	418
- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	429	383
- CH <sub>2</sub> -	408	396
- NH -	370	-
- NHCOCONH -	300	-

In die Praxis beobachtet man zudem auch Wechselwirkungen in und unter den Molekülen, die beachtet werden müssen. Ein Polymer besitzt selten eine idealisierte, perfekte Struktur. Daraus ergeben sich weitere Einschränkungen, die Abbaumechanismen fördern oder unterbinden können. So verringert z.B. die

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

ungleichmäßige Verteilung der Mikro-Brownschen Bewegung über das Polymer hinweg die Wahrscheinlichkeit eines Bindungsbruchs, oder es bilden Fehlstellen im Polymer, wie sie z.B. in Form von Initiatorresten am Kettenende oder durch Verunreinigungen auftreten, einen Ausgangspunkt für die thermische Zersetzung.

### 3.4 Charakterisierung der thermischen Stabilität

#### 3.4.1 Methoden zur Erfassung der Wärmebeständigkeit

Thermoanalytische Methoden haben sich als sehr nützlich erwiesen, um nicht nur die Verarbeitungsbedingungen und die Anwendungsbereiche von Polymeren festzulegen, sondern auch um die Zusammenhänge zwischen thermischen Eigenschaften und der Polymerstruktur zu untersuchen.

Insbesondere die chemischen Abbauprozesse an Polymeren lassen sich in Abhängigkeit von der Temperatur recht schnell mit Methoden wie der Thermogravimetrie, Isoteniskopie, Sauerstoffaufnahme und Differentialthermoanalyse verfolgen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse geben einen ersten Eindruck zur Wärmebeständigkeit des Polymeren, da aber viele Abbauvorgänge zeitabhängig sind und nur sehr langsam verlaufen, müssen für die Untersuchung der Dauergebrauchstemperatur Langzeitversuche vorgenommen werden. Einige für diese Arbeit relevante Methoden sollen im Folgenden vorgestellt werden.

#### *Thermogravimetrische Analyse*

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Masseveränderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Das Gerät besteht hauptsächlich aus einer Thermowaage, in der die Temperatur mit konstanter Heizgeschwindigkeit erhöht wird. Durch Verdampfen oder infolge von Zersetzungsreaktionen kann die Probe flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben oder aus der Umgebung Reaktionspartner aufnehmen (z.B. bei Oxidationsreaktionen). Die Messgröße hängt demnach nicht nur von der Probe und dem Temperatur-Zeit-Programm ab, sondern auch von der Atmosphäre im

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Probenraum. Die Umgebung ist bei thermogravimetrischen Untersuchungen entweder ein inertes Gas (z.B. N<sub>2</sub> oder Ar) oder synthetische Luft (für die Betrachtung thermooxidativer Zersetzungsvorgänge). Das Gas umströmt die Probe laminar und entfernt abgegebene Reaktionsprodukte sofort, so dass keine Rückreaktion stattfinden kann.

Falls keine Feuchtigkeitsabgabe oder Abspaltung niedermolekularer Verbindungen, z.B. infolge Ringschlussreaktionen, stattfinden, bezeichnet die Temperatur des ersten Gewichtsverlusts den Zersetzungsbeginn des Polymers. Die dynamische TGA wird ferner dafür verwendet, um Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung der Abbauprozesse zu bestimmen.<sup>19</sup> Da die TGA alleine keine Aussage über den Abbaumechanismus liefert, werden ergänzend Untersuchungen dieser Prozesse durch Analyse der gasförmigen Spaltprodukte mittels MS, FTIR oder GC eingesetzt.<sup>20</sup>

Probleme bei der Interpretation thermogravimetrischer Messungen können entstehen, wenn der Gewichtsverlust der Probe durch Abspaltung gasförmiger Zersetzungsprodukte durch die Gewichtszunahme oxidativer Abbauprozesse überlagert wird. Außerdem werden die bei höheren Temperaturen ablaufenden hydrolytischen Abbaureaktionen nicht erfasst, da sie unter Bildung größerer Bruchstücke ablaufen.

### *Differential Scanning Calorimetry*

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist eine thermoanalytische Methode, bei der die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz gemessen wird, die hauptsächlich durch eine thermische Reaktion oder die Änderung der Wärmekapazität der Probe entsteht. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät (Perkin Elmer DSC 7) arbeitet nach dem Prinzip der Leistungskompensation, d.h. die beiden Messstellen verfügen über getrennte Heizvorrichtungen und Messfühler, und werden so versorgt, dass sie einem vorgegebenen Temperaturprogramm folgen. Dabei wird die Leistungsaufnahme bzw. -abgabe der Probe durch einen gekoppelten Differenzheizkreis kompensiert. Die dazu notwendige elektrische Spannung, welche proportional zum Wärmestrom ist, wird registriert. Damit kann anhand des gemessenen Wärmeflusses die bei der Härtung von Harzmischungen freiwerdende Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  bestimmt werden. Anhand der

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Ansringtemperatur  $T_{\text{Onset}}$  und der Temperatur am Maximum, der sogenannten Peaktemperatur  $T_{\text{Peak}}$ , kann zudem deren Reaktivität ermittelt werden.<sup>21</sup> Die Glasumwandlungstemperatur  $T_g^{\text{DSC}}$ , die in der Wärmeflusskurve als Stufe zu erkennen ist, wird durch die sprunghafte Änderung der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  der Probe hervorgerufen, welche sich außerhalb des Glasumwandlungsbereichs nur geringfügig ändert. Die  $T_g$  ist eine der wichtigsten Kenngrößen der Polymere und ermöglicht Aussagen über die Formbeständigkeit unter Wärmeeinwirkung und damit über die Einsatzmöglichkeit von Kunststoffen. Beeinflusst wird sie von dem Vernetzungsgrad und der Flexibilität der Polymerketten. Unterhalb der  $T_g$  befindet sich das Polymer im Glaszustand, oberhalb im gummielastischen Zustand.

Neben der Erfassung der Reaktionsenthalpie und der Glasumwandlungstemperatur gestattet die DSC die Ermittlung der Temperaturbereiche, in denen, abhängig von den chemischen Umgebungsbedingungen, die Abbauvorgänge ablaufen. Durch Kombination mit der Untersuchung der Spaltgase im isothermen Versuchslauf in der TGA bei der entsprechenden Temperatur, lässt sich auf Art und Mechanismus der jeweiligen Abbaureaktion schließen.

Eine enorme Weiterentwicklung stellt die Temperatur-Modulierte DSC (TMDSC) dar. Neben einer höheren Auflösung und Empfindlichkeit ist es hier möglich, sich überlappende Phänomene zu trennen. Diese Vorteile haben sich vor allem bei Untersuchungen sich überlappender Vorgänge in Polymermischungen<sup>22</sup> und dem Verfolgen des Härtingsgrades während der Vernetzungsreaktion von Duroplasten<sup>23</sup> gezeigt.

### *Langzeituntersuchungen zur Wärmebeständigkeit*

Die Lebensdauer von Polymeren während der Lagerung und im Betrieb wird in der Regel durch destruktive Faktoren wie mechanischen Stress, chemischen Angriff, ultraviolettes Licht, Abrieb und hohe Temperaturen bestimmt. Diese Vorgänge verursachen die Zersetzung und beeinflussen damit auch die Eigenschaften und die Lebensdauer des Polymers.

Für die Angabe des thermischen Einflusses in Form der Dauerversuchsbeständigkeit sind im Gegensatz zu den oben genannten Schnelltests längere

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Versuchszeiträume nötig. Je nach Material und Anforderungsprofil können dabei die Versuchsparameter variieren. Für elektrische Isolationsstoffe und deren Anwendung in Kombination mit anderen Materialien hat die Internationale Elektronikkommission, kurz IEC, Richtlinien veröffentlicht, um eine generelle Klassifizierung zu ermöglichen.<sup>24</sup>

Diverse Einflussgrößen dürfen dabei nicht außer Acht gelassen werden. Generell sollten immer die Form und die Größe der Proben, die Anzahl an Einzelversuchen, die Belastungstemperatur und die Dauer der Belastung festgehalten werden. Ist z.B. ein oxidativer Angriff an der Oberfläche der Probe zu erwarten, sind Form und Größe der Proben von entscheidender Bedeutung. Führt man nicht-destruktive Tests durch, genügt es in den meisten Fällen für jede Belastungstemperatur fünf Probekörper zu untersuchen. Um die Anzahl an benötigten Probekörpern  $N$  für einen destruktiven Test zu bestimmen, kann man sich nach folgender Formel richten (vgl. Formel 3.2):

$$N = a \cdot b \cdot c + d \quad (3.2)$$

*$N$  die Anzahl der für den Test benötigten Probekörper.*

*$a$  die Anzahl an Probekörpern, die einer identischen Belastung unterzogen werden (i.d.R. fünf Probekörper).*

*$b$  die Anzahl an Belastungszeiten auf einer Temperaturstufe.*

*$c$  die Anzahl an Belastungstemperaturen.*

*$d$  die Anzahl an Probekörpern, die zur Bestimmung des Ausgangswertes verwendet werden. Liegen die Messergebnisse als absolute Größen vor, hat  $d$  den Wert null.*

Einen nicht zu unterschätzender Einfluss hat die Umgebung, in der der Versuch durchgeführt wird. Effekte, die durch spezielle Umweltbedingungen wie Humidität, chemische Kontamination oder mechanische Vibrationen ausgelöst werden, sind eher im Bereich der Testmethoden für Dichtungsmassen von Interesse. Aber auch die atmosphärischen Bestandteile in der Umgebungsluft sind wichtig. Dies ist insbesondere zu beachten, da Temperaturlagerungen in der Regel in Öfen mit unkontrollierter Laboratmosphäre durchgeführt werden. Für einige Materialien, die z.B. sensibel auf die Humidität reagieren, sollte diese kontrolliert und über den

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Versuchsverlauf verfolgt werden. Des Weiteren sollte die Zirkulation der Luft innerhalb des Ofens so stark sein, dass die Zersetzung der Proben nicht durch lokale Konzentrationen von Abbaugasen oder durch Sauerstoffmangel beeinflusst wird. Ebenso sollte gewährleistet sein, dass der Platz, auf dem die Probe im Ofen gelagert wird, keinen Einfluss auf das Messergebnis besitzt und die Temperatur in den entsprechenden Toleranzen gehalten wird.

Da die Testverfahren zur Bestimmung der Wärmebeständigkeit auf der Anwendbarkeit der Theorie der thermisch aktivierten chemischen Reaktionsprozesse beruhen, sollten neben den angesprochenen Problemen einige grundlegende Voraussetzungen zu den chemischen Abbaumechanismen gegeben sein. Das zu untersuchende Material sollte – im makrophysikalischen Sinn betrachtet – uniform vorliegen. Darauf aufbauend sollte die thermische Zersetzung in einer homogenen Phase ablaufen, also möglichst einer chemischen Reaktion erster Ordnung folgen und nicht durch Transportprozesse oder ähnliche Faktoren beeinflusst werden. Reaktionen zweiter Ordnung ergeben nur dann einen linearen Zusammenhang, wenn sie vorrangig in einer homogenen Phase ablaufen, wie z.B. eine fortgesetzte Polymerisation. Oxidative Prozesse als typische Reaktionen zweiter Ordnung in einer heterogenen Phase können nur dann vernachlässigt werden, wenn sie auf die Oberfläche einer ausreichend dicken Probe beschränkt sind oder die Probe dünn genug ist, dass die Angriffsfläche als homogen betrachtet werden kann. Und letztendlich sollten die Zersetzungsprozesse vollständig irreversibel sein.

### 3.4.2 Thermomechanische Analysemethoden

Neben der Betrachtung der Zersetzungsprozesse anhand thermischer Analyseverfahren ist es wichtig, einen Eindruck zu bekommen, wie die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes durch die eingebrachten Modifikationen beeinflusst werden. Zudem wird die thermische Belastbarkeit nicht nur mit gravimetrischen Verfahren, sondern auch anhand der Abnahme der mechanischen Eigenschaften gemessen. In dieser Arbeit wurden mittels der Dynamisch-mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) und der Thermomechanischen

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Analyse TMA die thermomechanischen Kenndaten wie  $T_g$ , E-Modul und Ausdehnungskoeffizienten CTE bestimmt. Diese ermöglichen es anhand kleiner Proben binnen relativ kurzer Zeit ein Polymer bezüglich seines thermomechanischen Verhaltens zu charakterisieren.

Weiterführend sind Untersuchungen bezüglich der bruchmechanischen Kenngrößen wie Zugfestigkeit, Biegefestigkeit und Bruchfortpflanzung von Interesse.

### *Dynamisch-mechanische Thermoanalyse*

Mit Hilfe der dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA) wird das Kraft- und Auslenkverhalten (Spannungs - Dehnungsverhalten) von Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Dabei wird auf die zu untersuchende Probe eine periodisch wirkende Kraft ausgeübt, die im Inneren der Probe eine von der Probengeometrie und den Materialeigenschaften abhängige periodische Spannung bewirkt. Die Versuche können kraft- oder dehnungsgeregelt durchgeführt werden. Durch die Messung der Auslenkung und ihrer zeitlichen Verzögerung können unter anderem Aussagen über die Steifigkeit und die Elastizität des Probekörpers gemacht werden. In der vorliegenden Arbeit sollte an der DMTA der  $T_g^{DMTA}$ , der E-Modul und der lineare Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_l$  bestimmt werden.

### *Thermomechanische Analyse*

In der thermomechanischen Analyse (TMA) wird der lineare Ausdehnungskoeffizient eines Probekörpers in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Diese ändert sich sprunghaft bei Durchlaufen der  $T_g$ . Durch Auftragung der Probenlänge gegen die Temperatur werden zwei Geraden erhalten, deren Schnittpunkt als  $T_g^{TMA}$  definiert ist. An der Steigung dieser beiden Geraden können die linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_l$  unterhalb und oberhalb der  $T_g^{TMA}$  abgelesen werden. Die dabei erhaltenen Informationen sind deutlich genauer als die in der DMTA gemessenen Werte.

### *Untersuchung der Bruchzähigkeit*

Herkömmliche Prüfmethode zur Beurteilung der Zähigkeitseigenschaften beschränken sich in der Regel auf die Bestimmung integraler energetischer Kenngrößen, wie die bis zum Beginn der instabilen Verformung verbrauchte Verformungsenergie. Ein gleicher Wert der Verformungsenergie kann aus sehr unterschiedlichen Werkstoffverhalten resultieren. So kann z.B. eine bestimmte Kerbschlagzähigkeit eine niedrige Bruchkraft und große Durchbiegung wie auch eine große Bruchkraft und kleine Durchbiegung bedeuten. Infolge der apparativen Weiterentwicklung ist es möglich geworden, neben den integralen Energien auch die elektronisch registrierte Kraft beim Einsetzen der Rissbildung und die Verformung zu untersuchen. Die Auswertung der so erhaltenen Informationen erfolgt zunächst vorwiegend über das LEBM-Konzept (Linear-elastische Bruchmechanik). Dieses Konzept basiert auf der Annahme, dass der Bruch des Werkstoffes infolge der Ausbreitung von Anrissen auftritt. Es werden die Bedingungen für die Ausbreitung der Risse untersucht und der Spannungszustand an der Rissspitze durch den Spannungsintensitätsfaktor  $K$  beschrieben, der nach Irwin wie folgt angegeben wird<sup>25</sup>:

$$K = \sigma_N (\pi \cdot a)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

$K$  Spannungsintensitätsfaktor;  $\sigma_N$  Nennspannung;  $a$  Risslänge

Die Rissgeometrie sowie die endliche Geometrie des Probekörpers werden durch die Geometriefunktion  $f(a/W)$  berücksichtigt. Diese wurde bereits für eine Vielzahl bruchmechanischer Probekörper berechnet.

$$K = \sigma_N (\pi \cdot a)^{\frac{1}{2}} f(a/W) \quad (3.4)$$

W Geometriefaktor

Für einen unendlich ausgedehnten Probekörper und einen Kerbradius von  $\varphi \sim 0$  ist die Geometriefunktion  $f(a/W) = 1$ . Für diesen Fall erfolgt die Rissausbreitung in der x-z-Ebene (vgl. Abbildung 3.1). Bevor die instabile Rissausbreitung eintritt, erreicht der Spannungsintensitätsfaktor einen kritischen Wert  $K_{IC}$ , der als Bruchzähigkeit bezeichnet wird. Der Index I bedeutet, dass es sich um eine Modus-I-Belastung handelt, bei der die Belastung senkrecht zur Rissfläche erfolgt. Erreicht die Spannungsintensität  $K_I$  den kritischen Wert  $K_{IC}$ , tritt ein „überkritisches Wachstum“ des Risses und damit der Bruch des Probekörpers ein.

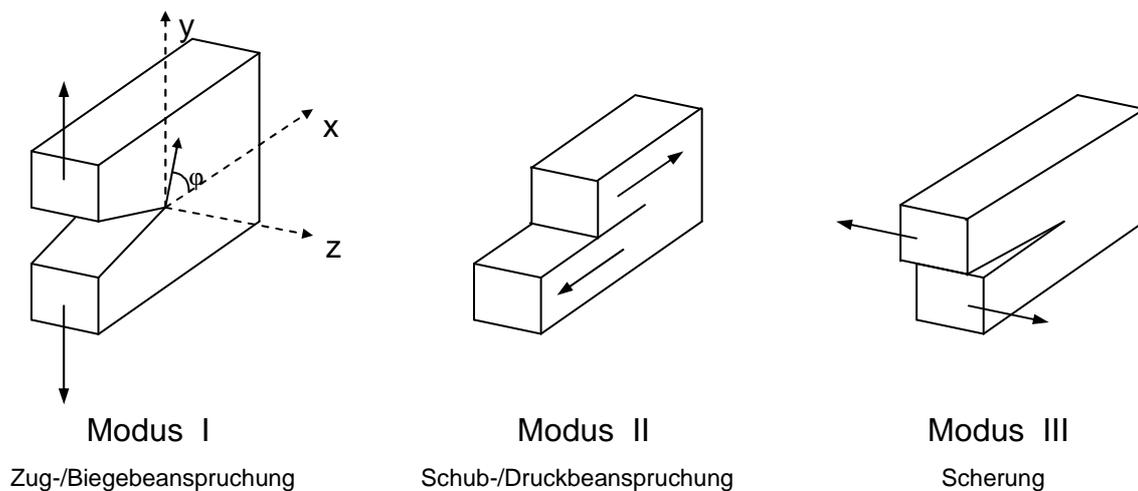


Abbildung 3.1: Moden der Spannungsintensitäten durch die eine Zuordnung der Risslage und Belastungsrichtung definiert wird.

Senkrecht zur Rissebene erfolgt die Belastung durch die Spannung  $\sigma_N$ . Der Energiebilanz von Griffith zufolge benötigt die Bildung einer neuen Rissfläche eine bestimmte Energie, die als spezifische Bruchenergie  $G_{IC}$ , bezeichnet wird.<sup>26</sup>

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} \cdot (1 - \nu^2) \quad (3.5)$$

$K_{IC}$  = Kritische Spannungsintensitätsfaktor;  $E$  = Elastizitätsmodul;  $\nu$  = Poisson-Zahl<sup>i</sup>

Wird bei der Rissausbreitung mehr Energie freigesetzt, als für die Schaffung neuer Oberfläche verbraucht wird, so wächst der Riss instabil. Die Rissbeständigkeit kann durch mehrere verschiedene Faktoren beeinflusst werden. Dazu zählen insbesondere die gewählte Formulierung, d.h. Harz, Härter, Füllstoff und Additive, sowie die Härtungsbedingungen. Die durch das Aushärten hervorgerufenen inneren Spannungen, sowie die Festigkeit des vergossenen Teils sind anhand der Größen der Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  und spezifischen Bruchenergie  $G_{IC}$  messbar.<sup>25</sup>

### 3.4.3 Klassifizierung der Wärmebeständigkeit

Die IEC Richtlinien sowie die UL Standards regeln die grundlegenden Testprozeduren, um die thermische Belastbarkeit elektronischer Isolationsmaterialien und deren Mischungen zu bestimmen. Diese internationalen Standards erleichtern es, Materialien im Vorfeld besser zu vergleichen, können aber weitere Tests, die spezifisch auf die geforderte Anwendung ausgerichtet sind, nicht ersetzen. Prinzipiell geht man davon aus, dass bei erhöhten Temperaturen ein irreversibler Schaden am Material entsteht, der zu einer Änderung der elektrischen und mechanischen Eigenschaften führt. In der gängigen Praxis wird das Material drei oder mehr Temperaturen ausgesetzt, die höher als der zu erwartende so genannte Temperaturindex liegen. Die Resultate dieser Tests können zumeist durch einen linearen Zusammenhang in Form der thermischen Belastbarkeitskurve oder Arrheniuskurve ausgedrückt werden. Folgende Parameter werden zur Klassifizierung der Wärmebeständigkeit herangezogen: die thermische

---

<sup>i</sup> Die Poisson-Zahl gibt das Verhältnis von Quer- zur Längskontraktion des zu prüfenden Materials an

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Belastbarkeitskurve, der Temperaturindex TI, der relative Temperaturindex RTI, und das Halbwertsintervall HIC.

### *Thermische Belastbarkeitskurve (Arrheniuskurve)*

Die logarithmische Auftragung der Zeit, die für ein Material benötigt wird, um einen definierten Endpunkt eines thermischen Belastungstests zu erreichen, aufgetragen gegen die reziprok aufgetragene absolute Testtemperatur, wird als thermische Belastbarkeitskurve oder Arrheniuskurve bezeichnet.

### *Temperaturindex*

Der so genannte Temperaturindex TI ist der aus der thermischen Belastbarkeitskurve ermittelte Wert, der sich auf die Temperatur in Grad Celsius bei einer bestimmten Zeit, z.B. 10000 h, bezieht.

### *Relativer Temperaturindex*

Als relativer Temperaturindex RTI eines Materials wird der Temperaturindex einer vorgegebenen Zeit bezeichnet, der auf den bereits bekannten Temperaturindex eines Referenzmaterials bezogen wird. Beide Materialien müssen dabei derselben Alterung und Analyseprozedur unterworfen werden.

### *Halbwertsintervall*

In Bezug auf das jeweilige Temperaturintervall in Grad Celsius, gibt das Halbwertsintervall HIC den Wert der Temperatur an, die bei der Hälfte der Zeit erreicht ist, die benötigt wird, um den TI bzw. den RTI zu erreichen.

Zur Bestimmung der Temperaturindices werden als Materialeigenschaften in der Regel die Biegefestigkeit, die Zugfestigkeit, die elektrische Leitfähigkeit, die elektrische Durchschlagsfestigkeit oder der Masseverlust verwendet. Fällt der Wert

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

der kritischen Eigenschaft auf 50 % des Ausgangswertes, wird die Messung beendet. Der daraus resultierende Temperaturindex wird zur Einteilung der verschiedenen Harzsysteme in Temperaturklassen verwendet. Diese entsprechend dem UL Standard 1446 festgelegten Temperaturklassen und deren jeweilige Anwendungsbeispiele sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Einteilung der Kunststoffe in Temperaturklassen nach UL 1446

Klasse	T <sub>Dauer</sub> <sup>ii</sup>	Anwendungsbeispiele
A	105 °C	Gering beanspruchte Vergussmassen, Kabelisolation
B	130 °C	Isolatoren
F	155 °C	Standardmotoren, Gießharztransformatoren, Schaltanlagen, Linearmotoren
H	180 °C	Bahnmotoren
N	200 °C	Hoch belastete Vergussmassen, z.B. im Automobilbereich
R	220 °C	Einsatz direkt am Automotor oder Getriebe
S	240 °C	Leiterplattenmaterial für das bleifreie Lötlverfahren

### 3.5 Temperaturstabile Polymere im Überblick

Es gibt eine Vielzahl von Polymeren die als Polymermatrix für Verbundwerkstoffe in Hochtemperaturanwendungen in Frage kommen. Vielfach enthalten diese aromatische und heterozyklische Gruppierungen, die über flexible Brücken verbunden sind. Diese Polymere besitzen generell hohe Glasübergangstemperaturen, gute mechanische Eigenschaften und chemische Beständigkeiten. Für Anwendungen im Gießharzbereich sind in Bezug auf die Verarbeitbarkeit die Duroplaste die Polymere der Wahl, auch wenn diese lange Härtezeiten benötigen und Reparaturen am fertigen Produkt erschweren.<sup>27</sup>

---

<sup>ii</sup> T<sub>Dauer</sub> : maximale Dauergebrauchstemperatur

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Die Übersicht über die charakteristischen Stoffeigenschaften ausgewählter Duroplaste in Tabelle 3.4 zeigt auf, dass die Phenol-Formaldehydharze (PF), die Epoxidharze (EP) und die Cyanatester (CE) neben Ihrer guten Verarbeitbarkeit auch durch gute mechanische Eigenschaften auszeichnen. Betrachtet man die Dauertemperaturbeständigkeit, so stechen insbesondere die Polyimide (PI) und die Bismaleinimidharze (BMI) heraus. Im Folgenden sind diese Reaktionsharze näher beschrieben.

Tabelle 3.4: Charakteristische Eigenschaften temperaturstabiler Duroplaste <sup>13, 28</sup>

		PF	EP	CE	PI	BMI
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,3 - 1,45	1,1 - 1,2	1,2 - 1,6	1,4 - 1,9	1,2 - 1,3
E-Modul	GPa	8,0 - 9,0	2,6 - 3,8	2,8 - 6,5	3,1 - 4,9	3,2 - 5,0
Bruchdehnung	%	0,8 - 0,9	1,5 - 8,0	1,5 - 6,0	1,5 - 3,0	1,5 - 3,3
Zugfestigkeit	MPa	60	60 - 85	40 - 60	100 - 110	48 - 110
Glastemperatur (T <sub>g</sub> )	°C	-	65 - 175	65 - 200	315 - 370	230 - 345
<b>Dauerbetriebstemp.</b>	<b>°C</b>	<b>120-140</b>	<b>125 - 190</b>	<b>70 - 250</b>	<b>260 - 400</b>	<b>190 - 250</b>
Therm. Ausdehnung	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	35	45 - 65	45-70	25 - 80	31
Chemische Beständigkeit		gut	gut	gut	gut	sehr gut

PF: Phenol-Formaldehydharz; EP: Epoxidharz; CE: Cyanatester; PI: Polyimid; BMI: Bismaleinimid

### *Phenolharze*

Insbesondere die Phenol-Formaldehydharze sind für Ihre gute Temperaturbeständigkeit bekannt. Dies ist auf den komplexen thermischen Abbau-mechanismus zurückzuführen, der durch gleichzeitige Bindungsbruch- und Vernetzungsreaktionen zum Aufbau sehr stabiler polyzyklischer aromatischer Strukturen führt.

Phenolharze sind Duroplasten mit einer guten chemischen Beständigkeit und thermischen Stabilität, die sich durch ihre Flammwidrigkeit und relativ geringen Herstellungskosten auszeichnen. Durch den komplexen Polymerisationsprozess, bei dem Wasser und Formaldehyd gebildet werden, kann es jedoch leicht zu Hohlräumen im Polymer kommen. Daraus resultiert eine niedrige Schlagzähigkeit und niedrige mechanische Widerstandskraft. Dies ist zwar durch eine langsame

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Prozessführung und genaue Temperaturkontrolle zu vermeiden, was jedoch die Umsetzung in der industriellen Fertigung erschwert.

### *Epoxidharze*

Die Epoxidharze sind eines der am häufigsten angewandten Hochleistungspolymere, hauptsächlich im Luft- und Raumfahrtbereich. Zu diesem Zweck müssen sie zusätzlich zu den hohen mechanischen Anforderungen auch eine gute thermische Resistenz und einen hohen Flammwiderstand aufweisen. Aufgrund ihres hohen Vernetzungsgrades sind Epoxidharze generell sehr spröde Materialien, weshalb sie zumeist mit Thermoplasten flexibilisiert werden müssen. Dieses sogenannte „Blending“ hat einen großen Einfluss auf die mechanischen wie thermischen Eigenschaften, welche nicht ohne weiteres aus den Einzelkomponenten vorhersagbar sind, da sie in hohem Maße von der Interaktion der einzelnen Polymere abhängt. In der Regel geht jedoch eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zulasten der thermischen Stabilität.<sup>29</sup>

### *Cyanatesterharze*

Eine weitere Gruppe der Duroplasten, die sich für anspruchsvolle Verbundwerkstoffe eignen sind die Cyanatester. Cyanatester-Harze vernetzen unter Bildung thermisch stabiler Cyanuratringer und weisen eine relativ gute Belastbarkeit, einen hohen Tg und niedrige Dielektrizitätskonstante auf. Außerdem besitzen diese eine sehr gute Haftung auf Metalloberflächen. Sie nehmen kleinere Mengen Feuchtigkeit auf, was zu einer Verschlechterung Ihrer Dauertemperaturbeständigkeit führen kann. Dem kann jedoch entgegen gewirkt werden, wenn diese mit Epoxidharzen modifiziert werden.

### *Bismaleinimide*

Die Prekondensate der Polyimide mit vorgebildeter Polyimid-Konfiguration sind schmelzbare Harze, die durch Polymerisation ausgehärtet werden können. Diese Bismaleinimide sind eine der führenden Duroplast-Klassen, da sie sowohl gute

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

mechanische als auch sehr gute thermische Eigenschaften besitzen. Die verbesserte thermische und hydrolytische Beständigkeit ist auf ihre hohe Kettensteifheit und hohe Vernetzungsdichte zurückzuführen. Wie bei den Epoxidharzen ergeben sich jedoch Probleme durch die erhöhte Sprödigkeit und die Anfälligkeit zu Mikrobrüchen. Die Flexibilisierung und somit Reduktion der Bruchanfälligkeit bei gleichzeitigem Erhalt der thermischen Stabilität kann hier durch Einbau von Komponenten mit zwei Allylgruppen, so genannten „Toughness Modifiern“, erreicht werden. Zudem ermöglichen diese Formulierungen den Gießharzeinsatz der Bismaleinimidharze bei gängigen Verarbeitungstemperaturen.

### *Polyimide*

Polymere mit der für die Polyimide charakteristischen Imidgruppe in heterocyclisch-aromatischen Ringsystemen haben breite Anwendungsbereiche. Lineare Polyimide sind teilkristalline, gelb bis tiefrot gefärbte Polymere mit hohen Erweichungspunkten und sehr hohen thermischen Stabilitäten. Der Aufbau von Polyimiden durch Polykondensationen ist aufgrund der dabei entstehenden flüchtigen Nebenprodukte nur in Spezialverfahren und unter großem Aufwand möglich. Eine Möglichkeit der Anwendung besteht jedoch in Form der PMR Polyimide (Polymerisation der Monomeren Reaktanden), die eine der führenden Harze für Anwendungen im Dauertemperaturbereich bis 300 °C sind. Aromatische Amide mit flexiblen Kopplungsgruppen bilden hier das Polymerrückgrat, auf dem die hohe Glasübergangstemperatur und die thermische Beständigkeit dieser Systeme beruhen. Die Vernetzung erfolgt über endständige Nadimid-Gruppen oder Maleinimid-Gruppen. Das PMR-15<sup>TM</sup> hat z.B. einen Tg von 345 °C und behält seine mechanischen Eigenschaften auch noch nach mehreren hundert Stunden Belastung von 300 °C. Damit ist es deutlich thermisch stabiler als Bismaleinimidharze oder Epoxidharze.<sup>30,31</sup>

Im Spritzguss werden häufig polykondensierte Semi-Polyimide, mit in der Hauptkette eingebauten Ester- und Amidgruppen, und Bismaleinamid-Copolymere verarbeitet.

## KAPITEL 3 - TEMPERATURSTABILE POLYMERE NETZWERKE

Aufgrund Ihrer vielseitigen Einsetzbarkeit als Hochleistungspolymere und ihrer guten Verarbeitbarkeit lag der hauptsächliche Fokus dieser Arbeit auf der Entwicklung Epoxidharz-basierter Gießharze. Zudem wurden die Bismaleinimidharze auf Ihre Einsetzbarkeit insbesondere für Vergusssysteme und Folien hin untersucht.

## Kapitel 4

### Formulierungen auf Epoxidharzbasis

Die Vielfalt der Epoxidharze beruht auf der Möglichkeit an die für sie charakteristische Oxirangruppe, unter geeigneten Reaktionsbedingungen Verbindungen mit „aktivem“ Wasserstoff (Alkohole, Säuren, Amide, Amine) so anzulagern, das erneut eine aktive Hydroxylgruppe im Additionsprodukt entsteht. Als Rückgrat dienen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Epoxidharze.

#### 4.1 Polymerisation von Epoxidharzen

##### 4.1.1 Polyepoxide

Bei der Wahl der Monomere spielt neben den gewünschten Eigenschaften auch die wirtschaftliche Rentabilität eine Rolle, d.h. das Epoxidharz sollte einfach zugänglich und zu einem vertretbaren Preis erhältlich sein. Die ältesten und immer noch sehr häufig angewandten Epoxidharze basieren auf 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A oder BPA). BPA besitzt nicht nur sehr gut ausbalancierte Eigenschaften, es ist auch ein sehr gut verfügbares difunktionelles Phenol. Kommerziell erhältliche Epoxidharze, die auf BPA basieren, werden unter der katalytischen Wirkung von Natriumhydroxid durch die Addition von Epichlorhydrin an BPA hergestellt. Dabei wird ein Chlorhydrin-Zwischenprodukt

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

gebildet, das unter Einsatz der äquivalenten Menge Natriumhydroxid unter Ringschluss dehydrohalogeniert wird und in den Glycidylether übergeht (vgl. Abbildung 4.1).

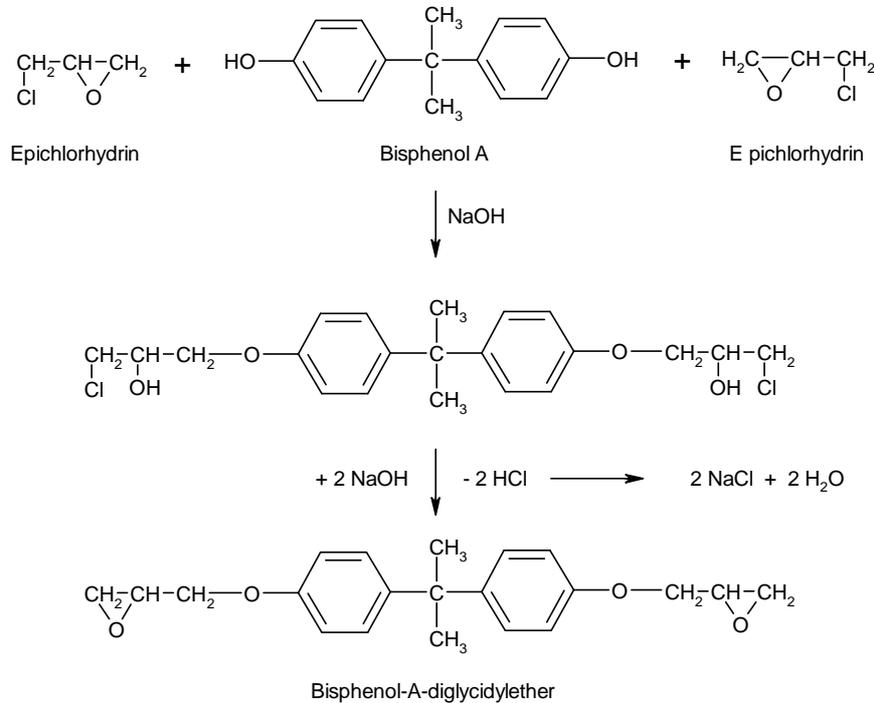


Abbildung 4.1: Bildung des Bisphenol-A-diglycidylethers (BPA-DGE)

In der Praxis reagiert das gebildete Epoxid mit weiteren BPA-Molekülen zu höheren Homologen (vgl. Abbildung 4.2). Die Länge der entstehenden Moleküle bzw. der Wert für  $n$  hängt von der eingesetzten Menge an Epichlorhydrin und Natriumhydroxid ab und liegt in der Regel im Bereich von 0 – 0,5, der gängige Wert für kommerzielle BPA-Harze liegt bei 0,15.<sup>32</sup>

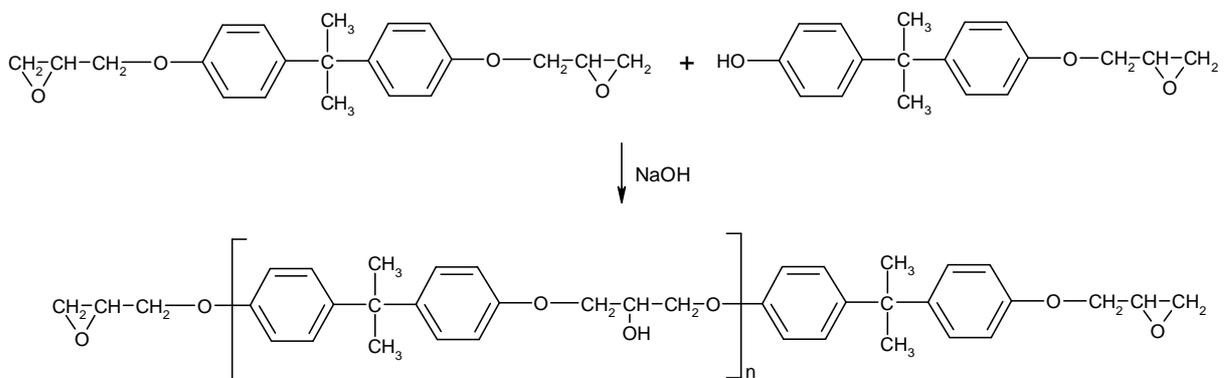


Abbildung 4.2: Schema der Bildung des BPA-Vorproduktes

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Ein weiteres Epoxidharz, das häufig Verwendung findet, ist der epoxidierte Phenolnovolak. Die Polykondensation von Phenol und Formaldehyd erfolgt im sauren Milieu unter Wasserabspaltung. Dabei bildet sich der Phenolnovolak 2,6-Bis-(2-hydroxybenzyl)-phenol.

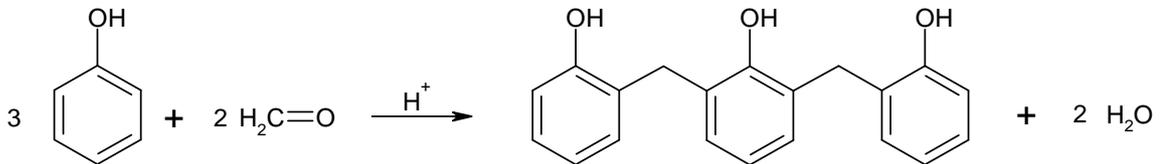


Abbildung 4.3: Darstellung des Phenolnovolaks 2,6-Bis-(2-hydroxybenzyl)-phenol

Nach der Umsetzung des Phenolnovolaks mit Epichlorhydrin analog zur Darstellung des Bisphenol-A-diglycidylethers erhält man den trifunktionellen epoxidierten Phenolnovolak.

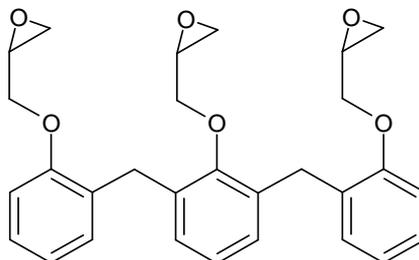


Abbildung 4.4: Schema des trifunktionellen Epoxiphenolnovolaks

Weitere gängige Epoxidharztypen sind aliphatische Diglycidylether (DGE), die hauptsächlich zur Flexibilisierung eingesetzt werden, sowie Diglycidamin-Derivate und cycloaliphatische Epoxidharze, die in der Hochtemperatur-Elektronik, für Klebstoffe und Beschichtungen verwendet werden.

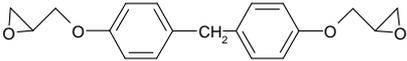
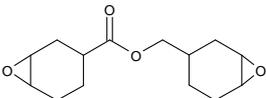
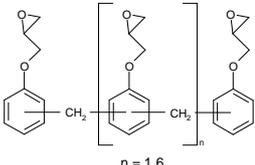
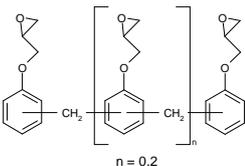
Die im Verlauf dieser Arbeit verwendeten Epoxidharze und ihre wichtigsten Charakteristika sind in Tabelle 4.1 für die flüssigen Epoxidharze und in Tabelle 4.2 für die festen Harze zusammengestellt.<sup>28</sup> Bei der Auswahl der flüssigen Epoxidharze wurde vorrangig darauf geachtet, dass möglichst aromatische Harze

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

mit geringer Viskosität zum Einsatz kamen. Auf die Festharze wird zu einem späteren Zeitpunkt noch genauer eingegangen.

Da es sich bei den Epoxidharzen – wie bereits bei der Herstellung erwähnt – um oligomere Vorprodukte handelt, wird in der Regel der Epoxidäquivalentwert (EEW) angegeben. Dieser bezeichnet die Menge Harz, in der ein Äquivalent Epoxidgruppen enthalten ist und dient zur Beurteilung der Reaktivität des Harzes.

Tabelle 4.1: Flüssige Epoxidharzkomponenten

Bezeichnung	Struktur	Eigenschaften
Araldite MY 790 (CIBA)		Niederviskos, hellgelb EEW 172-178 g Äq <sup>-1</sup> (5.6 – 5.8 Äq kg <sup>-1</sup> )
Rütapox 0158 (Bakelite)		Niederviskos EEW 161-165 g Äq <sup>-1</sup> (6.0 – 6.2 Äq kg <sup>-1</sup> )
Araldite CY 179 (CIBA)		Niederviskos EEW 131-141 g Äq <sup>-1</sup> (7.1 – 7.6 Äq kg <sup>-1</sup> )
DEN 438 (DOW)		Hochviskos, hellgelb EEW 176-181 g Äq <sup>-1</sup> (5.5 – 5.7 Äq kg <sup>-1</sup> )
DEN 431 (DOW)		Viskos, hellgelb EEW 172 - 179 g Äq <sup>-1</sup> (5.5 – 5.8 Äq kg <sup>-1</sup> )

### 4.1.2 Härtung von Epoxidharzen

Es gibt eine Vielzahl an Härtern, die mit den Epoxidgruppen reagieren und ein vernetztes Produkt bilden. Einige bilden Addukte mit den Epoxidgruppen, andere reagieren mit den Hydroxylgruppen und wieder andere führen zur Homopolymerisation der Epoxidgruppen. Für die *Kalthärtung* flüssiger Epoxidharze

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

werden in der Regel flüssige aliphatische Polyamine und Polyamidoamine verwendet. Eine Beschleunigung der Reaktion wird durch den katalytischen Einsatz tertiärer Amine erreicht. Für die *Warmhärtung*, also die Härtung oberhalb 80 °C verwendet man aromatische Amine und deren Derivate, sowie Anhydride wie z.B. Phthalsäureanhydrid oder Hetsäureanhydrid<sup>iii</sup>, ebenfalls in Verbindung mit geeigneten Beschleunigern.<sup>28</sup> Diese Systeme sind normalerweise nicht oder nur unter bestimmten Voraussetzungen wie z.B. der Verkapselung der Härter und Beschleuniger in Form von Einkomponenten-Systemen (1K-System) einsetzbar und werden in der Regel als 2K-Systeme angeboten.

Eine Alternative dazu bieten die kationischen Initiatoren, die Epoxidharze sowohl thermisch wie photochemisch härten können. Als geeignete Initiatoren für die thermische Härtung werden von A. Palinsky insbesondere die Benzyltholaniumsalze, Naphthoilmethyltholaniumsalze, Naphthoilmethylsulfoniumsalze und Sulfoniumsalze auf Cumarinbasis beschrieben.<sup>33</sup> Sie besitzen eine hervorragende Lagerstabilität und sind einfach zugänglich. Außerdem ist mit diesen Initiatoren eine thermische Härtung mit einem breiten Spektrum von Anregungstemperaturen möglich (vgl. Abbildung 4.5).<sup>34,35</sup>

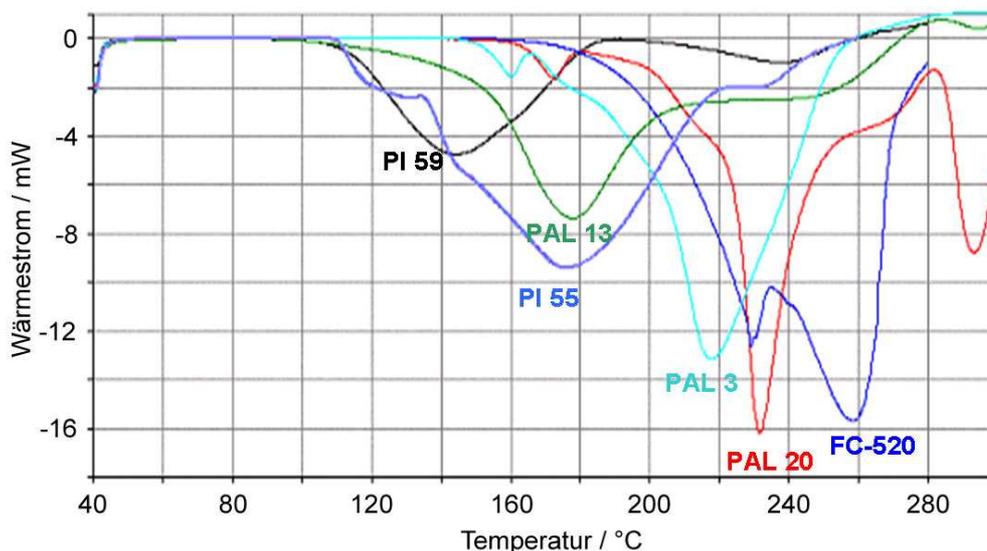


Abbildung 4.5: Veranschaulichung des breiten Temperaturbereichs der kationischen Initiatoren für das BPA-Harz MY 790 anhand der Wärmeflusskurven aufgetragen gegen die Temperatur

<sup>iii</sup> Hetsäureanhydrid: Hexachlorendomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Die Initiierung der kationischen Polymerisation kann durch Brönstedsäuren, Lewis-Säuren oder Carbeniumsalze erfolgen. Die Carbeniumsalze sind im Allgemeinen stark stabilisierte Kationen mit komplexierten Gegenionen. Die Benzylthiolaniumsalze sind eine gut charakterisierte Gruppe von Photoinitiatoren, die auch als latente thermische Intiatoren beschrieben werden.<sup>36</sup> Durch Substitution am aromatischen Ring in *o*-, *m*-, *p*-Stellung kann ihre Reaktivität erheblich beeinflusst werden.<sup>37</sup> Je nach Substitution und in Abhängigkeit von dem verwendeten Anion kann die Initiierungstemperatur der Polymerisation im Bereich von 60 °C bis 170 °C liegen.<sup>38</sup>

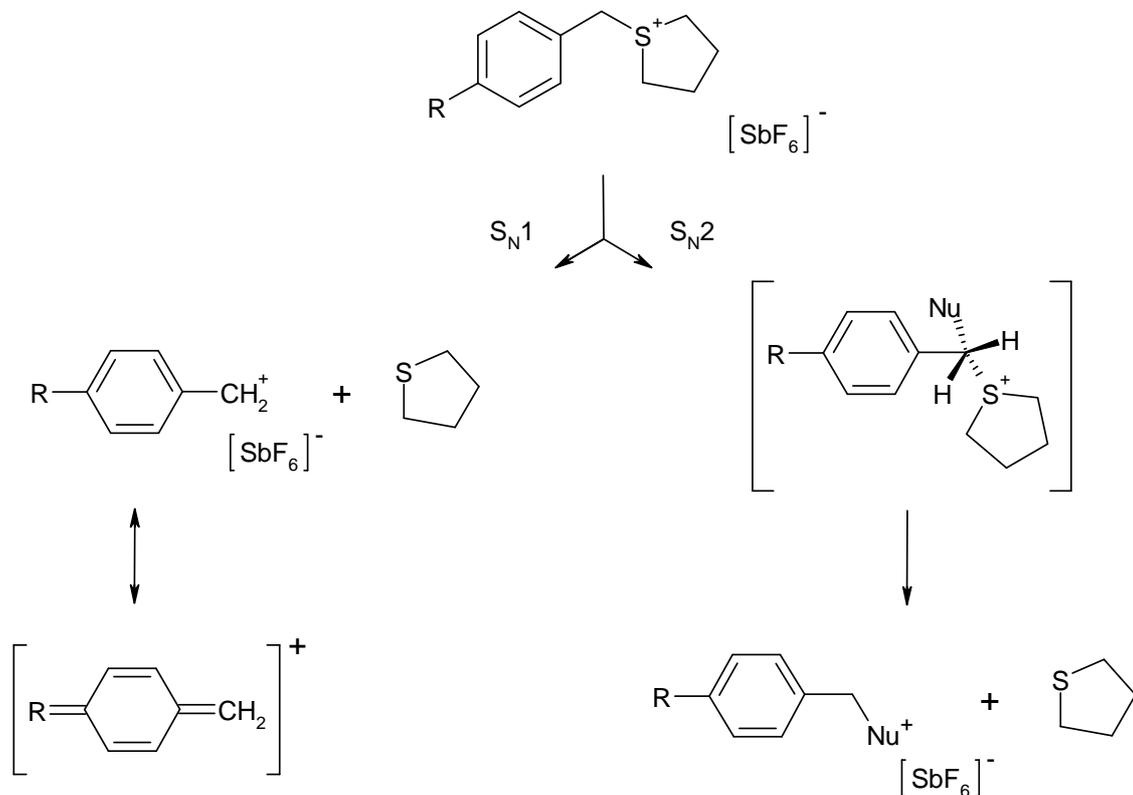


Abbildung 4.6: Schema der thermischen Spaltung der Benzyltholaniumsalze

Als Initiationsschritt wird bei diesen Salzen ein S<sub>N</sub>1 Mechanismus unter Abspaltung von Tetrahydrothiophen angenommen. Das sich bildende Benzylkation kann abhängig vom Substituenten stabilisiert oder destabilisiert werden. Ein Substituent mit +M-Effekt, wie z.B. eine Methoxygruppe, stabilisiert das Benzylkation und es resultiert eine hohe thermischen Aktivität. Dagegen bewirken -M-Substituenten, wie

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

z.B. eine Nitrogruppe oder *p*-Alkoxy-carbonylreste, eine Destabilisierung des Benzylkations und zudem die Aktivierung der Methylengruppe gegenüber einem nucleophilen Angriff. Dies begünstigt einen Zerfall nach dem S<sub>N</sub>2 Mechanismus (vgl. Abbildung 4.6).<sup>39</sup>

In laserinduzierten Photolyse-Experimenten mit Benzyl-(4-hydroxyphenyl)-methylsulfonium-hexafluoroantimonat als Initiator wurde eine transiente Absorption mit einer Lebensdauer  $\tau \approx 60$  ms beobachtet, die dem Benzylkation zugeordnet werden konnte. Anhand mechanistischer Studien der lichtinduzierten Polymerisation von Epoxidharzen mit oben genannten Initiatoren wurde gezeigt, dass die Benzylgruppen als Endgruppen in die gebildeten Polymere eingebaut werden. Dies legt nahe, dass die Benzylkationen die Polymerisation starten.<sup>40</sup>

Die Polymerisation wird durch die Reaktion des gebildeten Carbokations mit dem Monomer gestartet. Die Polymerkette wächst durch die Additionsreaktion weiterer Monomere an das aktive Ende (vgl. Abbildung 4.7). Im Vergleich zur anionischen Polymerisation sind im Falle der kationischen Polymerisation Abbruchreaktionen verstärkt zu beobachten. Ein Kettenabbruch tritt ein, wenn sich z.B. ein stabilisiertes Kation bildet, das zu keiner weiteren Kettenverlängerung führt.

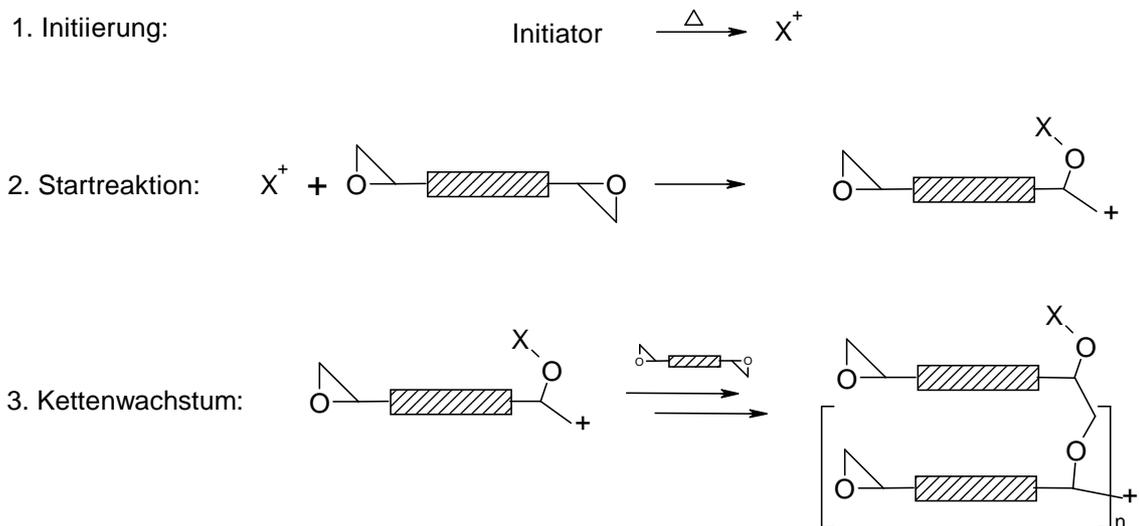


Abbildung 4.7: Mechanismus der thermisch induzierten kationischen Polymerisation

Der gezielte Kettenabbruch wird z.B. durch Reaktion mit Wasser erreicht. Bei der Kettenübertragung wird der aktive Charakter zum Monomer, zum Lösemittel oder

zum Polymer übertragen. Im Unterschied zur radikalischen Polymerisation spielt hier die Reaktivität des Kations eine entscheidende Rolle, die wiederum vom Lösemittel, der Temperatur und der Konzentration abhängig ist. Dies erklärt warum unter manchen Bedingungen Übertragungsreaktionen eintreten und unter anderen nicht.<sup>41</sup>

### 4.1.3 Thermische Zersetzung

Die thermische Stabilität von Epoxidharzen wird hauptsächlich von der jeweiligen Struktur des Epoxidharzes, dem verwendeten Härter, dem Chlorgehalt und dem Härtungsschema beeinflusst. Generell geht man davon aus, dass epoxidierte Novolakharze stabiler sind als epoxidierte Bisphenol-A-Harze, da die Methylengruppen stabiler sind als die Isopropylidengruppen des Bisphenolharzes. Dem Chlorgehalt wird insbesondere in Verbindung mit aminischen Härtern ein negativer Einfluss auf die thermische Stabilität zugesprochen. Weitere Faktoren, wie z.B. das Härtungsschema, die ebenfalls die thermische Stabilität beeinflussen, sind nicht außer Acht zu lassen, spielen jedoch in der Regel eine untergeordnete Rolle. Um die prinzipiellen Stabilitätsprobleme bei der thermischen Zersetzung zu untersuchen, sind die angesprochenen Faktoren in vorangegangenen Arbeiten direkt mit der chemischen Struktur verknüpft worden.<sup>42</sup>

In diesen ging man davon aus, dass die thermische Zersetzung der jeweiligen Harze nach mehreren Mechanismen ablaufen kann. Die Bisphenol-A-Einheit wurde zum einen homolytisch gespalten, wobei Isopropylphenol, Ethylphenole, Kresole, und Phenol freigesetzt wurden. Zum anderen durchlief sie eine heterolytische Spaltung unter der Bildung von Isopropenylphenol und Phenol.<sup>29</sup> Während der Pyrolyse wurde ferner unumgesetztes Epoxidharz gebildet, sowie schwerflüchtige Fragmente, die aufgrund ihrer thermischen Stabilität nicht weiter untersucht werden konnten. Eine weitere Studie stellte einen einstufigen Zersetzungsmechanismus sowohl für aliphatische als auch aromatische Epoxi-Amin Systeme vor. Als Hauptreaktionen wurden hier die Dehydrierung unter Bildung einer Doppelbindung in der Kette mit anschließender Doppelbindungsisomerisation oder oxidativem Allylbindungsbruch genannt. TGA-Untersuchungen zeigten für mehrere

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Epoxidharzsysteme, dass ein einzelner Zersetzungsprozess im Bereich um 370 °C zu beobachten war. Die einzigen Unterschiede lagen in den unterschiedlichen Massen, die nach der Pyrolyse zurückblieben. Die aromatischen Epoxidharze besaßen dabei deutlich größere Rückstände als die aliphatischen Systeme, was mit der postulierten erhöhten thermischen Stabilität ersterer in Einklang steht. Messungen mit unterschiedlichen Heizgeschwindigkeiten zeigten, dass bei erhöhten Heizgeschwindigkeiten nahezu kein Pyrolyserückstand gebildet wurde, da durch die Freisetzung der Zersetzungsgase ein poröseres und instabileres Material gebildet wurde, wohingegen bei langsameren Heizgeschwindigkeiten ein deutlich kompakteres und stabileres Material zurückblieb.<sup>43</sup>

Aus eigenen TGA-Messungen an unterschiedlichen Epoxidharzen konnten diese Ergebnisse bestätigt werden (vgl. Abbildung 4.8). Hierfür wurden die reinen Epoxidharze kationisch mit dem Initiator PI 55 gehärtet und in der TGA unter Luft eine Temperaturrampe, d.h. ein Profil mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit bis 550 °C gefahren.

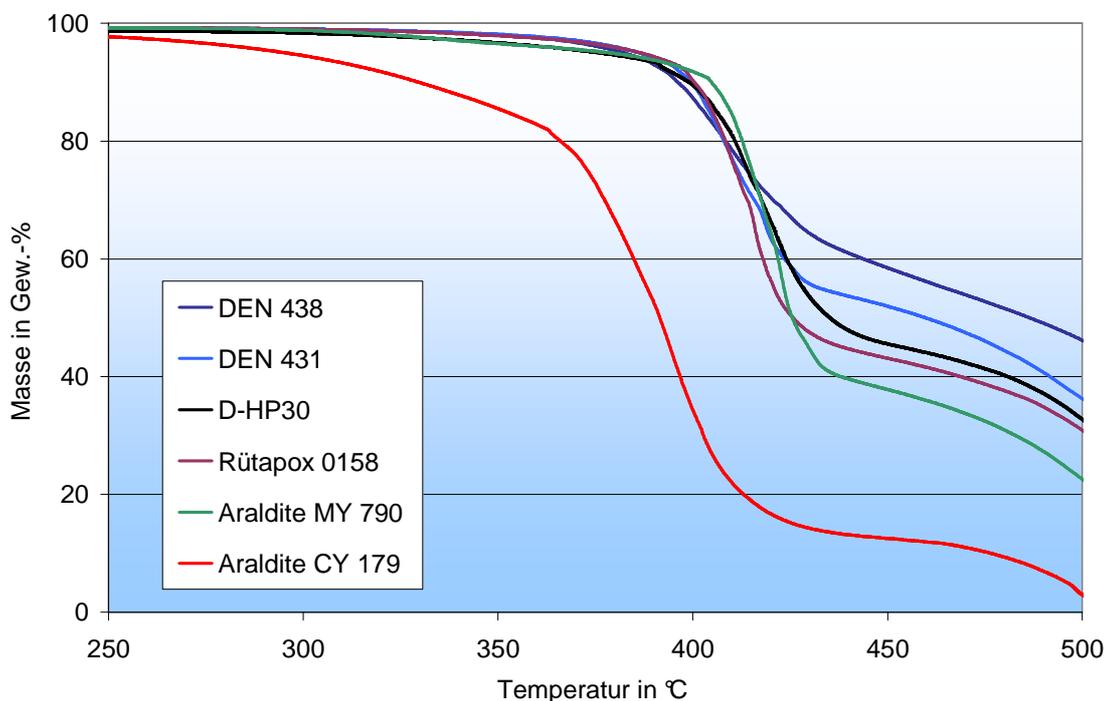


Abbildung 4.8: TGA-Untersuchung zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur kationisch gehärteter Epoxidharze, Temperaturrampe 25-550 °C, 5 %/min., in Luft

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

In Bezug auf die Zersetzungstemperatur, d.h. den Beginn der Zersetzung besteht unter den aromatischen Epoxidharzen nur ein geringer Unterschied. Diese differenzieren sich lediglich in ihren Plateaus nach dem ersten Zersetzungsschritt. Die Phenolnovolak-basierten Epoxidharze DEN 438, DEN 431 und die Harzmischung aus den Phenolnovolak DEN 431 und dem festen DCPD-Novolak (D-HP30) zeigen hier eine langsamere Zersetzung und zudem eine erhöhte Restmasse im Bereich von 45 – 58 Gew.-% bei 450 °C im Vergleich zu den bisphenolischen Epoxidharzen R0158 und MY790 mit 38 – 43 Gew.-% Restmasse. Das aliphatische Epoxidharz CY 179 zersetzt sich hingegen bereits bei deutlich geringeren Temperaturen und auch das Plateau ist mit 13 Gew.-% Restmasse deutlich niedriger.

### 4.2 Formulierung der Harzmatrix

#### 4.2.1 Einfluss der Epoxidharzkomponente

Eine der Haupteinflussgrößen ist der verwendete Epoxidharztyp mit seinen spezifischen Eigenschaften. Neben diesem besitzt jedoch die Härterkomponente einen vergleichbar großen Einfluss auf die thermische Stabilität. Es sollte deshalb in Vorversuchen geklärt werden, welcher Härtertyp am besten geeignet ist. Hierfür wurde mit dem gängigen Bisphenol-A-Epoxidharz eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Härtern durchgeführt (vgl. Abbildung 4.9).

Die erwartete Tendenz, dass Anhydrid-gehärtete Epoxidharze im Vergleich zu mit einfachen Aminen gehärteten Epoxidharzen thermisch stabilere Systeme ergeben, wurde somit bestätigt. Eine weitere deutliche Verbesserung wurde durch die Härtung mit kationischen Initiatoren erreicht. Es ist anzunehmen, dass dies auf die enge Vernetzung der Epoxidharze zurückzuführen ist. Im Falle der kationischen Vernetzung werden keine Härtermoleküle in den Polymerstrang eingebracht und die Epoxidgruppen reagieren zum überwiegenden Teil direkt miteinander.

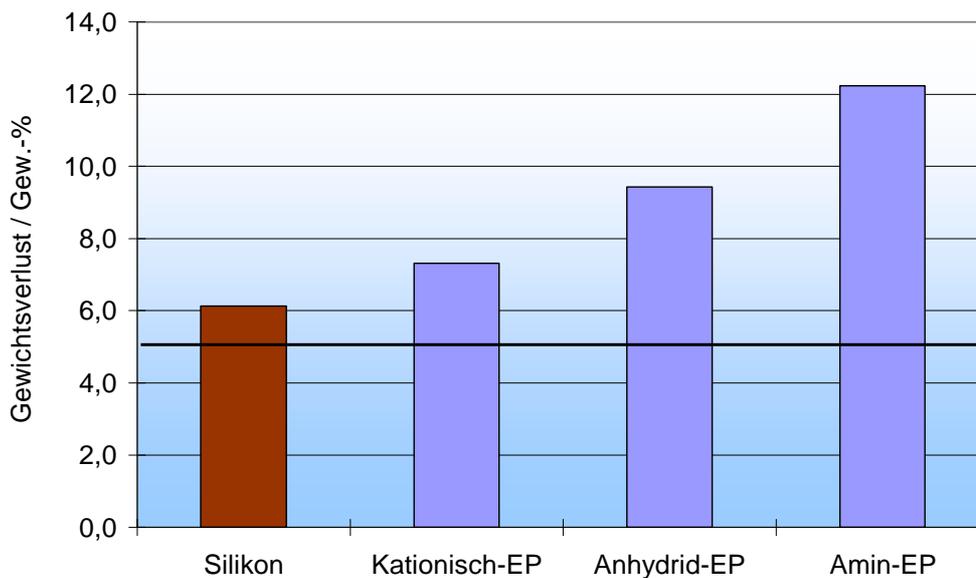


Abbildung 4.9: Masseverluste der unterschiedlich gehärteten Bisphenol-A-Epoxidharze und der Silikonbasierten Referenz nach 1000 h Lagerung bei 250 °C (maximal akzeptierter Gewichtsverlust 5 Gew.-%)

Aus weiteren Vorversuchen mit den kationisch gehärteten Epoxidharzen zeigte sich zudem, dass bei einer Lagerungstemperatur von 240 °C und einer Versuchsdauer von 1000 Stunden sowohl messbare wie auch signifikantere Unterschiede bezüglich der Masseverluste dieser Probekörper erzielt wurden als bei 250 °C. Dies war insofern wichtig, da anhand der Masseverluste die Temperaturbeständigkeit abgeleitet werden sollte. Aus diesem Grund wurden diese Versuchsbedingungen für die Optimierung der Basisharzformulierung weiter verwendet.

Der Vergleich der unterschiedlichen Epoxidharztypen wurde deshalb im weiteren Verlauf der Untersuchungen mit dem kationischen Härter PI55 durchgeführt, um möglichst hohe Temperaturbeständigkeiten und einen möglichst geringen Einfluss auf die eigentliche Epoxidharzmatrix durch die Härterkomponente zu nehmen. Als flüssige Harzkomponenten wurden die zuvor bereits vorgestellten, aromatischen Epoxidharze vom Phenolnovolaktyp (DEN 431, DEN 438) und Bisphenoltyp (MY790, R0158), sowie zu Vergleichszwecken der Cycloaliphatische Typ (CA 179) verwendet.

In den Betrachtungen wurden die Masseverluste der einzelnen Harze ihren Viskositäten gegenübergestellt, die ein Maß für deren Verarbeitbarkeit sind. In

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Bezug auf die Letztere waren die deutlich höher viskosen Phenolnovolake gegenüber den bisphenolischen Typen sichtbar im Nachteil. Bei der Betrachtung der Masseverluste nach 1000 Stunden zeigte sich ferner, dass bei den festgelegten Versuchsbedingungen nur ein geringer Unterschied zwischen den reinen Epoxidharzen bestand. Lediglich das cycloaliphatische Harz zeigte einen deutlich erhöhten Masseverlust gegenüber den aromatischen Systemen (vgl. Abbildung 4.10).

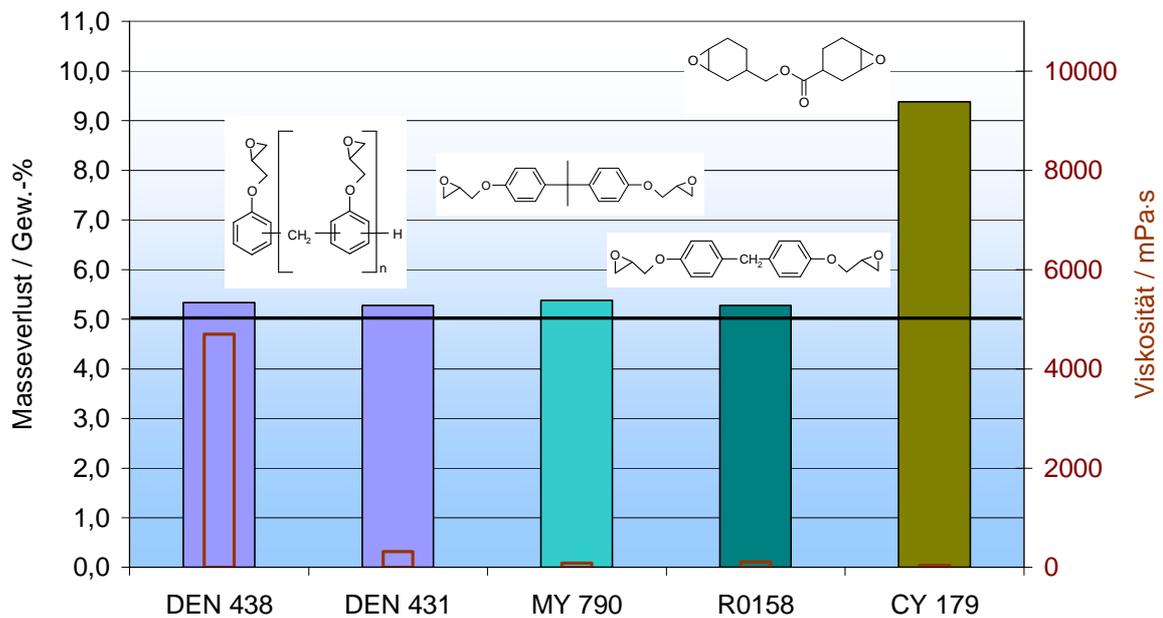


Abbildung 4.10: Masseverluste und dynamische Viskosität bei 70 °C / 300 Upm der kationisch gehärteten Basisharze nach 1000 h Lagerung bei 240 °C; (maximal akzeptierter Gewichtsverlust 5 Gew.-%)

### *Festharzmodifizierung der Basisharze*

Zur Untersuchung des Effektes der Festharzmodifizierung wurden die flüssigen Epoxidharze in Form eines Vorversuches mit 40 Gew.-% Dicyclopentadienyl-Phenolnovolakharz (DCPD-Novolak, Typ HP7200) versetzt. Dabei erhält man ein anderes Bild (vgl. Abbildung 4.11). Durch die Zugabe des Festharzes erhöhte sich zum einen die Viskosität der Systeme, insbesondere bei den Phenolnovolak-Typen.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Zum anderen zeigte sich bei den einzelnen Harzen bezüglich des Masseverlustes eine unterschiedliche Wirkung auf die Beigabe des Festharzes.

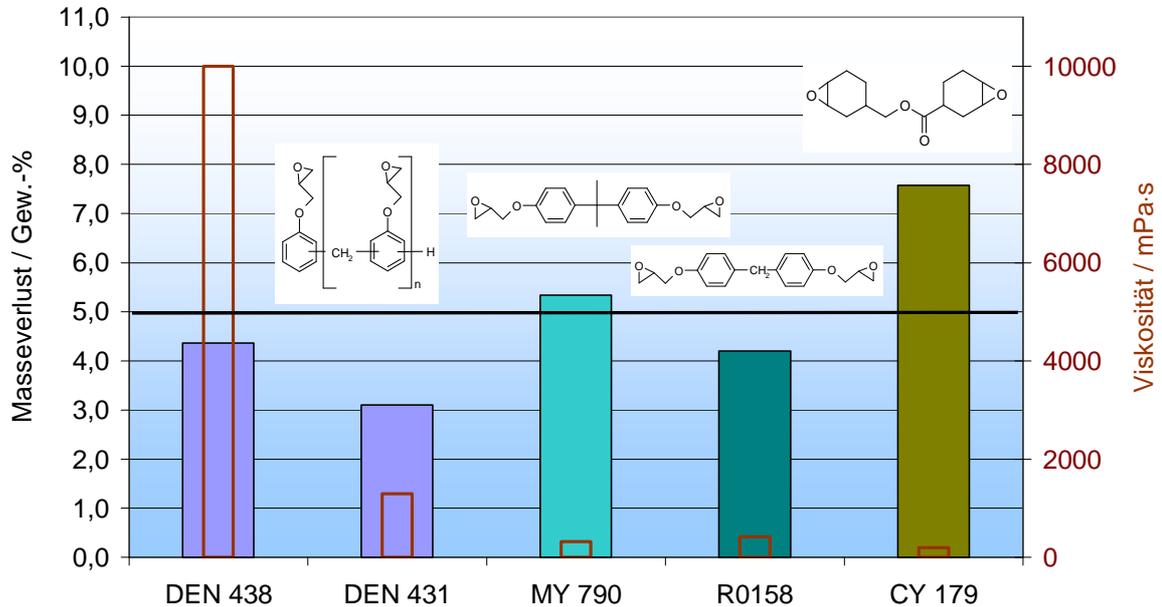


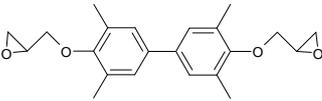
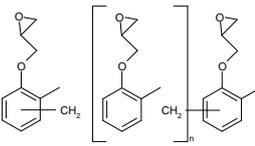
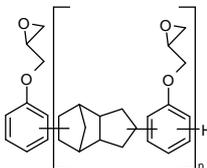
Abbildung 4.11: Masseverluste und dynamische Viskosität bei 70 °C / 300 Upm der kationisch gehärteten Harzmischungen (Basisharz mit 40 Gew.-% HP7200) nach 1000 h Lagerung bei 240 °C; (maximal akzeptierter Gewichtsverlust 5 Gew.-%)

Die Modifikation des Bisphenol-A-Harzes MY 790 sowie des hochviskosen Phenolnovolaks DEN 438 zeigte eine geringe bis gar keine Verbesserung des Masseverlustes. Beim niederviskoserem Phenolnovolak DEN 431 wurde jedoch ein deutlich geringerer Masseverlust erzielt. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass das Festharz hier besser eingearbeitet werden konnte und sich ein homogeneres Netzwerk gebildet hatte. Da für das Bisphenol-F-Harz R0158 ebenfalls eine Tendenz zur thermischen Stabilisierung durch das Festharz gefunden wurde, wurde es in die weiterführende Betrachtung neben dem DEN 431 ebenfalls mit eingebunden.

Aus der Literatur- und Marktrecherche hatten sich zur Untersuchung des Einflusses der Festharzmodifizierung drei Festharztypen herausgestellt (vgl. Tabelle 4.2), die eine Verbesserung der thermischen Beständigkeit versprochen.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Tabelle 4.2: Feste Epoxidharzkomponenten

Bezeichnung	Struktur	Eigenschaften
YX-4000 Biphenyl-Typ		Fest, hellgelb EEW 195 g Äq <sup>-1</sup> hohe Wasseraufnahme Schmelzpunkt: 105°C
N-665 Kresolnovolak		Fest, hellgelb EEW 198 – 202 g Äq <sup>-1</sup> hohe Wasseraufnahme Schmelzpunkt: 70°C
HP 7200 DCPD-Novolak		braunschwarz EEW 283 g Äq <sup>-1</sup> Geringe Wasseraufnahme Schmelzpunkt: 83 °C

Der biphenylische Typ YX-4000 besitzt keine instabilen Kopplungsgruppen zwischen den Phenylkernen und trägt zudem stabilisierende Methylgruppen. Beim o-Kresolnovolak (N-665) versprach man sich die erhöhte thermische Stabilität ebenfalls aufgrund der stabilisierenden Methylgruppen in ortho-Stellung, beim DCPD-Novolak (HP 7200) von der stabileren Kopplungsgruppe, die über eine Polyaddition von Dicyclopentadien (DCPD) und Phenol hergestellt wird.<sup>44</sup>

Zur Bestimmung des Einflusses des Festharzgehaltes und der Mischbarkeit der Harzkomponenten wurden Konzentrationsreihen der einzelnen Festharze sowohl mit DEN 431 als auch mit R0158 untersucht. Für die Mischung aus DEN 431 mit YX-4000 zeigte sich neben einer ersten Verbesserung bei weiterer Zugabe des Festharzes eine schnelle Relativierung bzw. Verschlechterung des Masseverlustes. Es ist anzunehmen, dass dieser Effekt von der schlechten Mischbarkeit der Harze herrührt, der Phenolnovolak also nicht in der Lage war, mit größeren Mengen des starren Biphenylharzes ein stabiles Netzwerk aufzubauen.

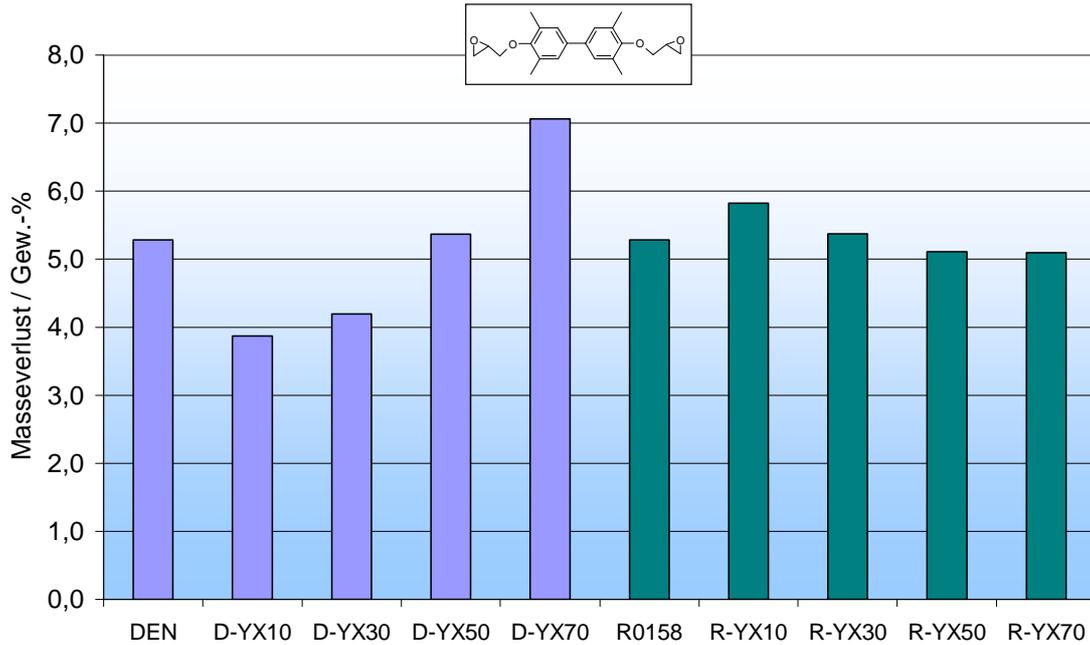


Abbildung 4.12: Masseverluste der kationisch gehärteten Harzmischungen von DEN 431 und R0158 mit 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Biphenyl-Typ YX4000 nach 1000 h Lagerung bei 240 °C

Bei den Mischungen im BPF-Harz R0158 zeigte sich nach einer anfänglichen Verschlechterung eine Relativierung des Masseverlustes bei steigendem Festharzanteil. Die Mischbarkeit mit BPF ist zwar besser als in dem viskoserem Novolak, jedoch ist der erzielte Effekt auf den Masseverlust sehr gering. Außerdem erweist sich das Biphenylharz zwar oberhalb seines Schmelzpunktes als sehr niederviskos und gut verarbeitbar, bei den gängigen Vergusstemperaturen im Bereich 70 °C – 80 °C neigte es bei höheren Festharzanteilen jedoch zum Auskristallisieren und war daher nur begrenzt einsetzbar. Bei der Mischung von Phenol- und Cresolnovolak war hingegen eine bessere Kompatibilität der Harze zu erwarten (vgl. Abbildung 4.13).

Bei 30 Gew.-% N-665 in DEN 431 war ein Minimum des Masseverlustes zu beobachten und ein Minimum bei 10 Gew.-% N-665 in R0158, jedoch jeweils nur eine geringe Verbesserung in Bezug der reinen Basisharze. Im Vergleich dazu wurde mit der Beimischung des DCPD-Novolaks sowohl im DEN 431 als auch im R0158 eine deutliche Verbesserung der thermischen Stabilität bei steigendem Festharzanteil erzielt (vgl. Abbildung 4.14).

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

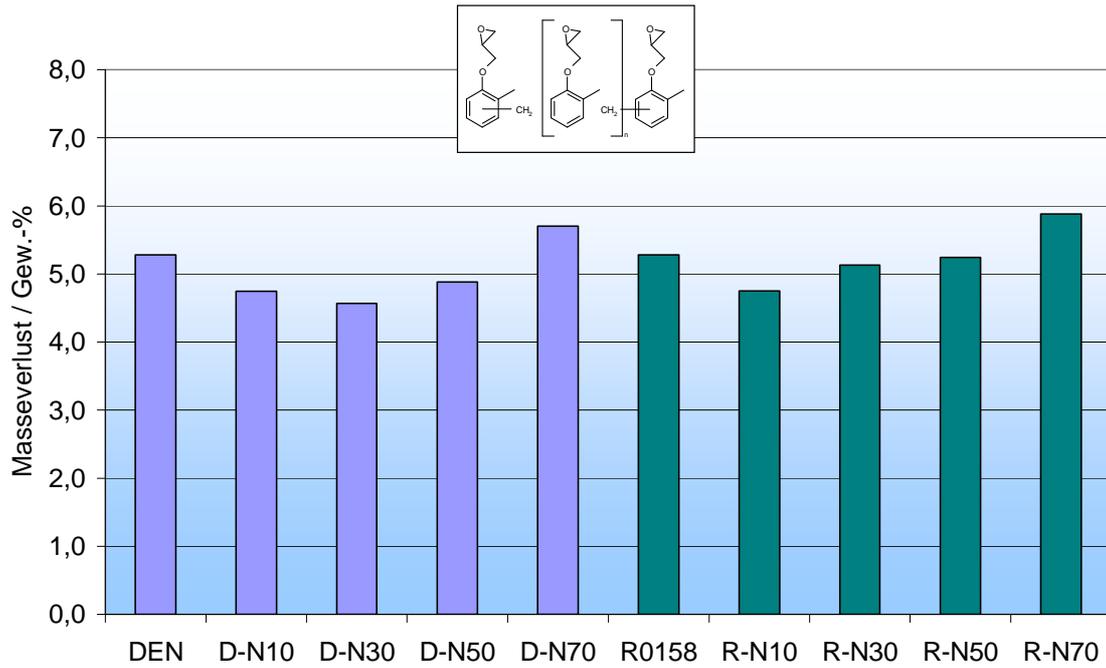


Abbildung 4.13: Masseverluste der kationisch gehärteten Harzmischungen von DEN 431 und R0158 mit 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Cresolnovolak Typ N-665 nach 1000 h Lagerung bei 240 °C

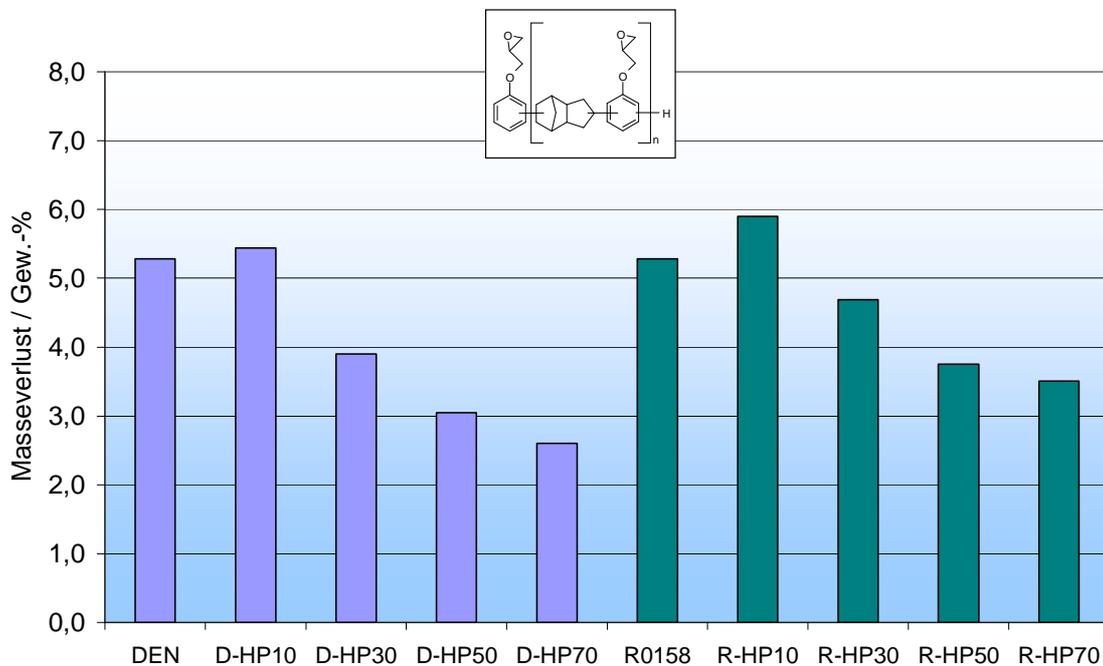


Abbildung 4.14: Vergleich der Masseverluste der kationisch gehärteten Harzmischungen von DEN 431 und R0158 mit 10%, 30%, 50% und 70% DCPD-Novolak Typ HP7200 nach 1000 h Lagerung bei 240 °C

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Bei vergleichbaren Konzentrationsverhältnissen sind die für das Basisharz DEN 431 gefundenen Masseverluste jedoch um 0.5 – 1.0 Gew.-% geringer als im Falle des R0158. Da für die Anwendbarkeit als Gießharz gewährleistet sein musste, dass die Harzmischung auch mit einem ausreichenden Grad an anorganischen Füllstoffen noch fließfähig ist, war gleichzeitig eine Betrachtung der Viskositäten der Mischungen nötig.

Wie zu erwarten, stiegen die Viskositäten der Mischungen des DEN 431 basierten Systems mit steigendem Festharzanteil an (vgl. Abbildung 3.1). Eine geringe Beeinflussung war lediglich durch den Biphenyltyp YX4000 gegeben, da dieser eine sehr niedrige Schmelzviskosität besitzt. Jedoch sind die Werte dieser Reihe oberhalb 50 Gew.-% Festharzanteil kritisch zu betrachten, da das Biphenylharz bei 70 °C mit der Zeit wieder auskristallisiert und die Mischung fest wird. Neben seinen optimalen Eigenschaften bezüglich der Wirkung auf die thermische Stabilität bildet der DCPD-Novolak HP7200 einen guten Kompromiss aufgrund der moderaten Viskositätserhöhung. Der Kresolnovolak N-665 ist bereits ab 50 Gew.-% Festharzanteil in dem gewünschten Temperaturfenster kaum einsetzbar.

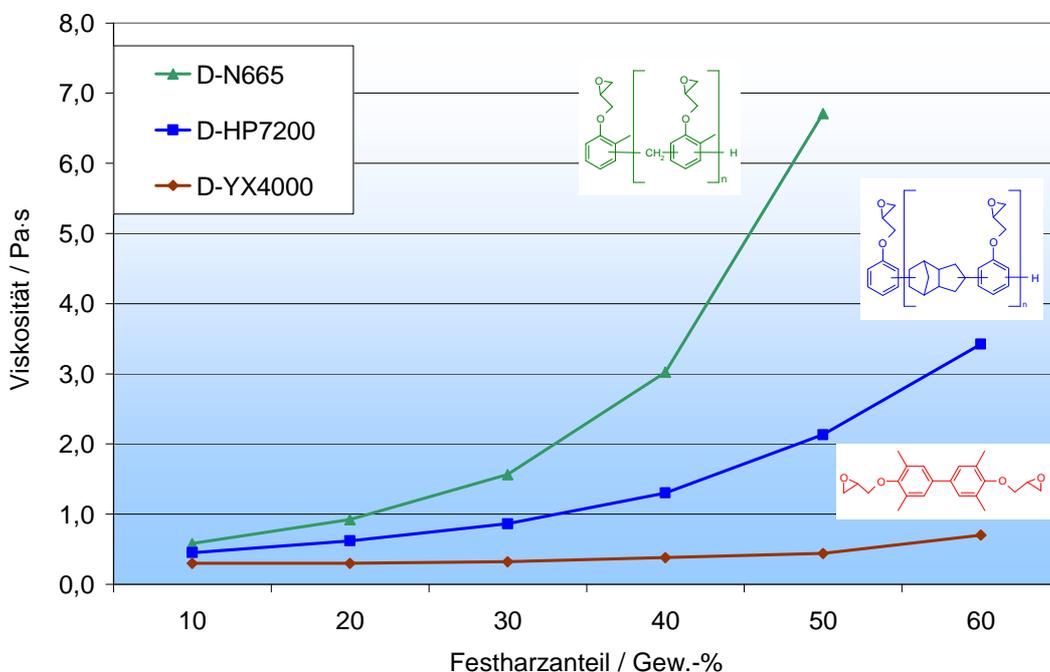


Abbildung 4.15: Viskositäten der Festharz modifizierten Mischungen auf Basis DEN 431 bei 70 °C / 300 Upm

## 4.2.2 Einfluss des kationischen Härters

Da es sich bei der kationischen Härtung mit dem Benzyltholaniumsalz PI 55 um eine katalytische Reaktion handelt, lag es nahe, den Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Härtungsparameter und die thermische Beständigkeit genauer zu betrachten. Bezüglich der Reaktivität erreichte das System ab 0.7 Gew.-% Initiatoranteil einen Maximalwert, ab dem bei weiterer Initiatorzugabe keine Erhöhung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und kein weiteres Absenken der Peaktemperatur  $T_{Peak}$  zu verzeichnen war (vgl. Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: DSC-Untersuchung des DEN 431 Systems bei unterschiedlichen Initiatorkonzentration PI 55

Initiatorkonzentration	Gew.-%	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3
$\Delta H$	$J g^{-1}$	-310	-520	-620	-620	-610	-610
$T_{Onset}$	$^{\circ}C$	125	120	110	110	105	105
$T_{Peak}$	$^{\circ}C$	215	205	196	195	195	195
$T_g$	$^{\circ}C$	-	125	135	135	135	135

Bezüglich der Masseverluste zeigt sich ebenfalls ein breites Fenster, in dem die Initiatorkonzentration keinen nennenswerten Einfluss hatte. So steigt sowohl für das DEN 431 System als auch das R0158 System der Masseverlust erst ab Initiatorkonzentrationen von über 0.9 Gew.-% an (vgl. Abbildung 4.16).

Dies untermauert die Annahme, dass der kationische Härter auf das Epoxidharzsystem nur einen geringen Einfluss nimmt, da er die Härtung nur initiiert und somit keine nennenswerte Wirkung auf die thermische Stabilität hat. Prinzipiell darf trotzdem der Effekt der Härtungsart an sich nicht vernachlässigt werden, da kationisch gehärtete Systeme im Vergleich zu anders gehärteten Systemen deutlich unterschiedliche mechanische Eigenschaften zeigen.

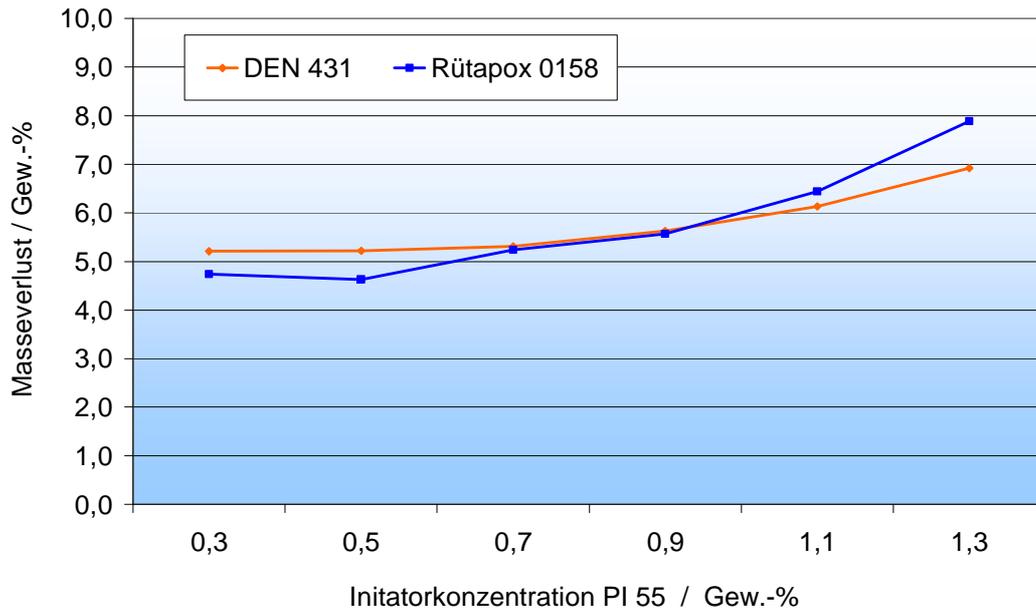


Abbildung 4.16: Masseverluste der kationisch gehärteten Epoxidharze DEN 431 und R0158 nach 1000 h Lagerung bei 240 °C

### 4.3 Modifikation der Formulierung

Durch die gezielte Modifizierung der Epoxidharzsystemen wird die Optimierung auf das gewünschte Eigenschaftsprofil für die jeweilige Anwendung angestrebt. Mit dem Zusatz von reaktiven und unreaktiven Verdünnern wird z.B. die Viskosität des Epoxidharzes abgesenkt, die maximale Füllstoffkonzentration erhöht und Eigenschaften wie die Benetzung und die Adhäsion können verbessert werden. Verdünner sollten jedoch nur in geringen Konzentrationen eingesetzt werden, da sie aufgrund ihrer geringen molaren Masse und Funktionalität zum Ausgasen neigen. Neben dem erhöhten Schrumpfverhalten erhöhen sie zudem den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Harzmodifikatoren im engeren Sinne sind reaktive Additive, die bestimmte Eigenschaften des Epoxidharzes wie z.B. die Flexibilität, die thermische Schockresistenz, die Längenausdehnung, die Wärmeleitfähigkeit oder die Schlagzähigkeit, verbessern. Dies ist im Allgemeinen mit einer Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften wie der Bruchstabilität, sowie der thermischen, chemischen und Lösemittelbeständigkeit verbunden.<sup>32</sup>

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Eine weitere Modifikation ist durch das Beimengen von Füllstoffen möglich, deren Palette sich von Metallen über Minerale, Keramiken, reinem Kohlenstoff, wie Graphit und Diamant, bis zu Polymeren, erstreckt. Diese Stoffe können wiederum in Form von Kugeln, Splintern, Plättchen, Stäbchen, Fasern und Geweben zum Einsatz kommen. Die unterschiedlichen Formen sind zusätzlich in einer Reihe von Partikelgrößen herstellbar. Je nach Anwendung und Herstellungsverfahren ist die Wahl zu treffen, welches Material, in welcher Form und in welchem Partikelgrößenbereich zu verwenden ist, um die Eigenschaften eines Kunststoffes wie des Epoxidharzes in gewünschter Weise zu modifizieren. Für die Anwendung der Epoxidharze im mikroelektronischen wie elektrischen Bereich ist die Befüllung mit anorganischen Füllstoffen zwingend notwendig, damit eine gute – d.h. geringe – thermische Ausdehnung und eine ausreichende Wärmeabfuhr gewährleistet werden.

### 4.3.1 Füllen mit anorganischen Füllstoffen

Hochmodulige anorganische Füllstoffe werden in der Technik häufig eingesetzt, um die Dimensionsstabilität, das Ausdehnungsverhalten, die Steifigkeit und die Zähigkeit zu verbessern, ohne dabei die Verarbeitungseigenschaften wesentlich zu beeinträchtigen. Eine gezielte Beeinflussung der Epoxidharze mit Füllstoffen ermöglicht deren Einsatz in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen wie beispielsweise in der Mikroelektronik, als Verkapselungsmaterial von elektronischen Bauteilen. Im Gegensatz zur Modifizierung mit weichen Polymeren, die mit einem deutlichen Anstieg der Viskosität verbunden ist, bewirken anorganische Füllstoffe anfänglich nur einen moderaten Zähigkeitsanstieg. Dabei sorgen diese Füllstoffe im Gesamtverbund, neben einer Kostenreduzierung und der bereits erwähnten Dimensionsstabilität für eine Verbesserung der thermischen Schockresistenz, der Durchschlagsfestigkeit und der Wärmeleitfähigkeit. Man spricht dann von funktionellen Füllstoffen oder mineralischen Modifikatoren, da diese nicht mehr nur dazu eingesetzt werden, den Preis der Harzformulierung zu verringern. Folgende Eigenschaftsveränderungen sind durch den Einsatz mineralischer Modifikatoren zu erwarten:

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

- Erhöhte Dichte
- Erhöhte Wärmeabfuhr
- Verbesserte Wärmeformbeständigkeit
- Erhöhter Elastizitäts-Moduls (E-Modul)
- Erhöhte Oberflächenhärte
- Zu- oder Abnahme der Schlagzähigkeit in Abhängigkeit von der Partikelform und der Haftung der Partikel an der Harzmatrix
- Geringerer Schwund

In der Literatur werden diverse Typen von Füllstoffen für Epoxidharze aufgeführt. Aus dem Bereich der anorganischen Füllstoffe werden bevorzugt Quarzmehle  $\text{SiO}_2$ , Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Titandioxid  $\text{TiO}_2$  eingesetzt. Für Anwendungen, bei denen eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit erwünscht ist, werden zudem Bornitrid (BN) und auch Diamantpulver verwendet. Beim Einsatz anorganischer Füllstoffe sind zahlreiche unterschiedliche Gesichtspunkte zu beachten:<sup>45</sup>

- Chemische Zusammensetzung (Reinheit, Herstellungseinflüsse)
- Kornverteilungskurve, die den „oberen Schnitt“ (D95%), den mittleren Teilchendurchmesser (D50%), sowie die spezifische Oberfläche bestimmt
- Füllstoffform (Aspektverhältnis<sup>iv</sup>, sphärisch, irregulär, plattenartig)
- Eigenschaften in den Phasengrenzbereichen (Oberflächenenergie, spezifische Oberfläche, Oberflächenbehandlung, Affinität zu Feuchtigkeit oder zu stabilisierenden Zusätzen)
- Dispergierbarkeit in der Harzmatrix
- Eigenfarbe des Materials
- Arbeitsschutzprobleme (Staubbildung)

---

<sup>iv</sup> Das Aspektverhältnis bezeichnet das Verhältnis aus der Tiefe bzw. Höhe einer Struktur zu ihrer kleinsten Ausdehnung.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Zunächst wurden verschiedene Füllstoffe bezüglich ihrer spezifischen Anwendung in hochtemperaturstabilen Gießharzen untersucht. Es wurden ausschließlich Füllstoffe verwendet, die mit Epoxisilan oberflächenbehandelt (EST) wurden, um deren Kompatibilität mit dem Reaktionsharz zu erhöhen. Für erste Untersuchungen wurde das Quarzmehl W12 EST verwendet, das durch Mahlung aus Quarzsand hergestellt wird.

Weiterführende Untersuchungen wurden mit einer bimodalen Mischung F[C] EST durchgeführt, die aus zwei unterschiedlichen Verteilungen eines sphärischen Quarzgutes gebildet wurde, eine mit feineren und eine mit gröberen Partikeln. Die Optimierung erfolgte nach der Methode von Lee<sup>46</sup>, der 1970 ein semiempirisches Modell entwickelt hat, mit dem es möglich wurde, ausschließlich aus der Korngrößenverteilung eines Materials dessen maximal mögliche Packungsdichte zu berechnen. Für dieses Modell werden nicht die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der einzelnen Partikel herangezogen, wie das bei kristallografischen Beobachtungen der Fall ist. Vielmehr sind die Berechnungen alleine auf empirische Daten aus Kugelschüttungen gestützt. Damit grenzt sich diese Methode zu anderen Modellen durch ihre außerordentliche Praxisnähe ab.

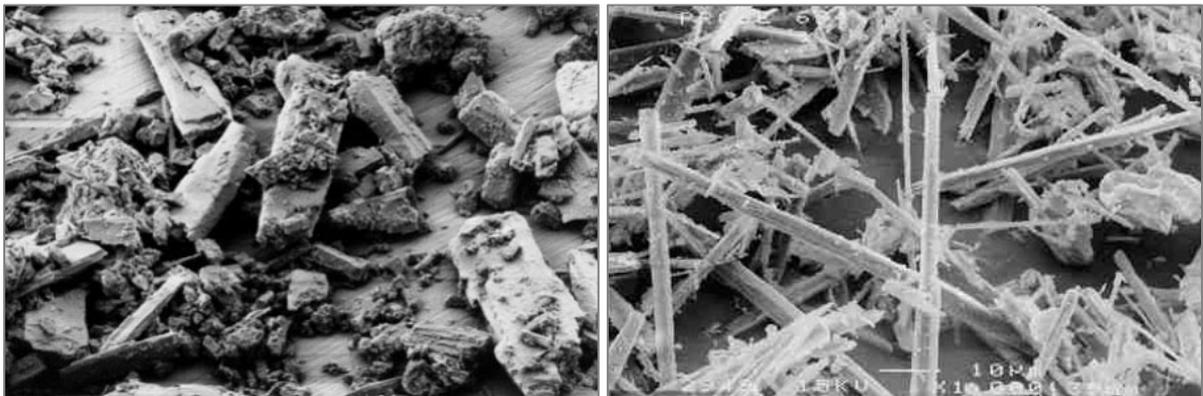


Abbildung 4.17: REM-Aufnahmen<sup>v</sup> der Wollastonit Typen 283 (links) und 939 (rechts).

---

<sup>v</sup> Quelle: Quarzwerke Frechen, Produktdatenblatt TREMIN

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Des Weiteren wurden nadelförmige Wollastonit-Typen (TREMIM 939) und splittrige Wollastonit-Typen (TREMIM 283) eingesetzt, die zusätzliche Flexibilität in das System bringen sollten (vgl. Abbildung 4.17). Wollastonit ist ein mineralischer Füllstoff und gehört zu der Klasse der Silikate. Die häufigste Form ist der  $\alpha$ -Wollastonit mit der chemischen Zusammensetzung  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ . Bei den verwendeten Wollastonit-Typen handelt es sich um oberflächenbehandelte Füllstoffe, die durch Mahlung mit anschließender Windsichtung und Beschichtung mit Epoxisilan aus dem natürlich vorkommenden Wollastonit hergestellt worden sind. Die TREMIM 939 Variante zeichnen sich im Gegensatz zu der 283 Variante durch ihre ausgeprägte Nadelstruktur aus. Die Eigenschaften der einzelnen Füllstoffe sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Bezeichnung und Eigenschaften der eingesetzten Füllstoffe.

Füllstoff	Mittlere Korngröße D50% in $\mu\text{m}$	Obere Korngröße D95% in $\mu\text{m}$	Dichte in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Quarzmehl W12 EST >99% $\text{SiO}_2$	16	63	2.65
Quarzgutmischung F[C] EST >99% $\text{SiO}_2$	10	31	2.21
Wollastonit: 50% $\text{SiO}_2$ , 1% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 45% $\text{CaO}$ , 0.8% $\text{MgO}$			
TREMIM 283 - 100 EST	8	50	2.85
TREMIM 939 - 100 EST	10	25	2.85
TREMIM 939 - 300 EST	8	22	2.85

Anhand des Quarzmehl Füllstoffes sollte in erster Linie abgeschätzt werden, wie viel Füllstoff die Novolak-basierten Systeme aufnehmen können, bis eine Anwendung als Gießharz nicht mehr möglich ist. In der Regel geht man dabei davon aus, dass Epoxidharzformulierungen bis zu einer im Rotationsviskosimeter (bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 300 Upm) gemessenen Viskosität von maximal 15 Pa·s noch als Gießharz einsetzbar sind. In Abbildung 4.18 ist der Verlauf der Viskositäten ausgewählter Epoxidharzformulierungen mit steigendem Gehalt des Quarzmehls W12 aufgetragen. Man kann erkennen, dass die

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Viskositätssteigerung erst ab einem bestimmten Füllgrad, in diesem Fall etwa ab 50 Gew.-%, rapide ansteigt. Bei höheren Füllgraden verhalten sich die Harzformulierungen recht verschieden und man sieht, dass die Flüssigharzkomponente einen großen Einfluss auf die Viskosität im gefüllten System hat. So ist der maximale Füllgrad des Phenolnovolak basierten Systems um etwa 4 Gew.-% geringer als der des BPF-basierten. Eine ähnliche Erhöhung des Füllgrades mit Quarzmehl lässt sich durch die Reduktion des Anteils an festem DCPD-Novolak von 30 Gew.-% auf 20 Gew.-% erreichen, wie die Kurven von R-HP30 und R-HP20 zeigen. Mit der bevorzugten Formulierung D-HP30 kann somit ein maximaler Füllgrad von etwa 63 Gew.-% W12 erreicht werden. Bei 15 Pa·s für die dynamische Viskosität hat man bereits den Grenzbereich der Verarbeitbarkeit erreicht. Jedoch ist für die Anwendung im elektrotechnischen Bereich ein Füllgrad erwünscht, der deutlich höher liegt.

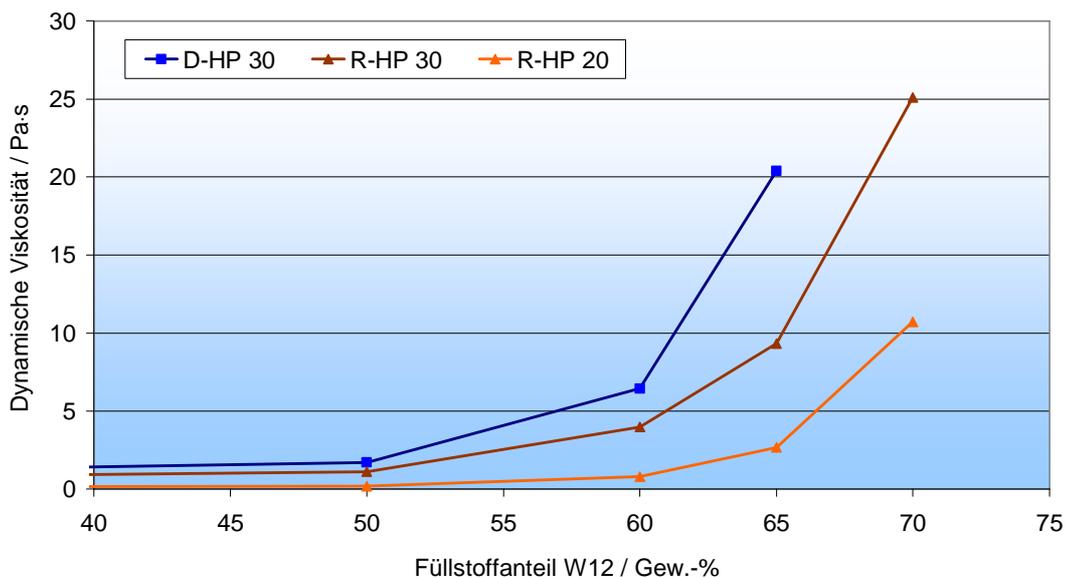


Abbildung 4.18: Viskositäten der Quarzmehl W12 gefüllten Epoxidharzmischungen im Rotationsviskosimeter bei 80 °C / 300 Upm

Will man die Harzmatrix und die Verarbeitungsparameter nicht verändern, muss der Füllstofftyp optimiert werden. Dazu bieten sich Quarzgemische an, die mit der Methode nach Lee auf eine maximale Packungsdichte, und somit einen maximalen Füllgrad hin optimiert sind.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Für weitere Untersuchungen wurde eine Quarzgutmischung mit bimodaler Korngrößenverteilung verwendet, die aus zwei Fraktionen mit einer mittleren Korngröße von 10 µm und einer oberen Korngröße von 31 µm besteht, und somit deutlich feiner ist als das zuvor verwendete Quarzmehl. Die folgenden Temperaturlagerungen wurden mit dieser Quarzgutmischung und einem Füllgrad von 50 Gew.-% durchgeführt. Dieser vergleichsweise niedrige Füllgrad wurde beibehalten, um im Labormaßstab bei Temperaturen von 80 °C gut verarbeitbare Proben zu erhalten und somit verarbeitungsbedingte Fehlerquellen, die durch unvollständiges Entgasen oder Inhomogenitäten entstehen können, zu minimieren.

Einen Einblick in die Auswirkung der Füllung mit Quarzgut bringt die Betrachtung des zeitlichen Verlaufs des Masseverlustes (vgl. Abbildung 4.19). Zum Vergleich ist hier zusätzlich das Verhalten des kommerziell erhältlichen Referenzproduktes CW229 aufgetragen. Dabei handelt es sich um ein Anhydrid-gehärtetes Epoxidharzsystem, das zu 60 Gew.-% Wollastonit gefüllt ist.

Es zeigte sich, dass durch das Einbringen des Füllstoffs der Masseverlust der gefüllten Probe während der ersten 700 Stunden der thermischen Lagerung bei 250 °C reduziert wird. Bei der Messung des mit 50 Gew.-% Quarzgut gefüllten Epoxidharzes ist der Masseverlust nach der thermischen Lagerung über 500 Stunden um etwa ein Viertel geringer, verglichen mit der ungefüllten Probe. Es wurde eine Absenkung von 4,7 Gew.-% auf 3,5 Gew.-% gemessen. Da der betrachtete Masseverlust auf die gesamte Formulierung inklusive des Füllstoffs bezogen ist, sollte sich der Masseverlust jedoch um die Hälfte, also den Anteil des Füllstoffs, reduzieren.

Es ist noch nicht genauer untersucht, wodurch diese Verschlechterung hervorgerufen wird. Man kann jedoch annehmen, dass Fehlstellen im Verbundmaterial verantwortlich sind, die z.B. durch exfolierte<sup>vi</sup> Füllstoffpartikel entstehen können und die die Angriffsmöglichkeiten der thermo-oxidativen Zersetzung fördern. Ebenso ist es denkbar, dass eine ungleichmäßige Verteilung der Füllstoffpartikel und der sich bildenden Agglomerate bereits während der

---

<sup>vi</sup> Exfolierung ist die Bezeichnung für die oberflächliche Ablösung der Füllstoffpartikel von der Harzmatrix.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Härtung und bei der nachfolgenden Temperaturlagerung zu Mikrorissen führen kann.

Nach etwa 700 Stunden Temperaturlagerung knickt die Masseverlustkurve des gefüllten Epoxidharzsystems deutlich ab und die Zersetzung schreitet mit zunehmender Geschwindigkeit voran. Äußerlich betrachtet zeigen die gefüllten und ungefüllten Probekörper nach 1500 Stunden eine vergleichbare Mikrorissstruktur auf der Oberfläche, jedoch beim gefüllten System ist diese deutlich feiner ausgeprägt. Am Schnittbild kann man jedoch erkennen, dass der Füllstoff einen starken negativen Einfluss auf das Rissfortpflanzungsverhalten hat (vgl. Abbildung 4.20).

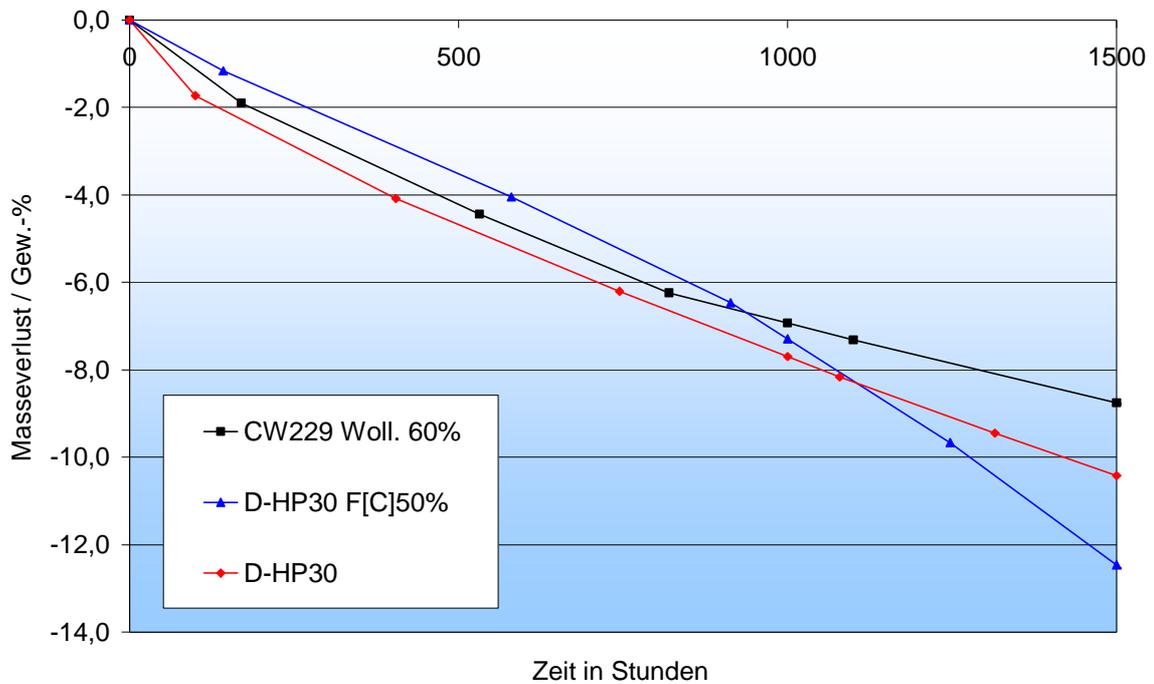


Abbildung 4.19: Masseverluste der ungefüllten und der mit Quarzgut gefüllten Epoxidharzproben D-HP30 im Vergleich zum Referenzprodukt CW229 während 1500 h Lagerung bei 250 °C

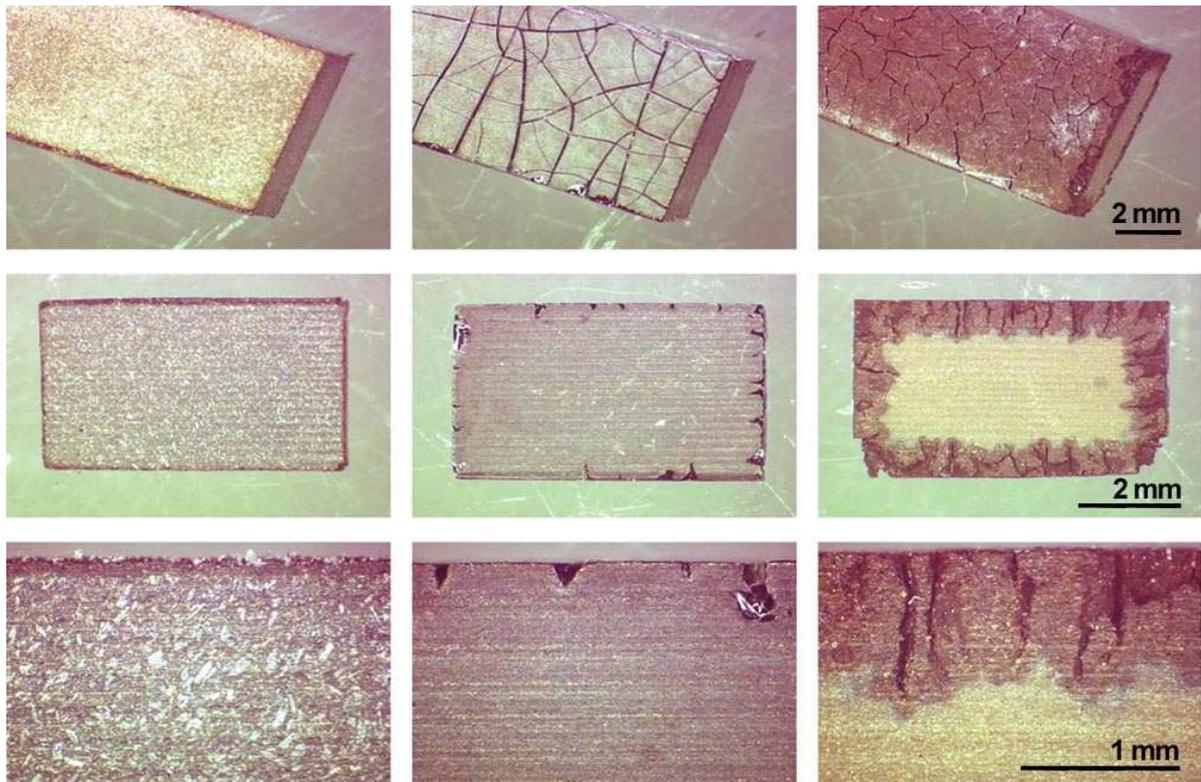


Abbildung 4.20: Oberflächenansicht und Schnittbilder der Referenz CW229 (links), der ungefüllten (mitte) sowie der mit 50 Gew.-% Quarzglas gefüllten Epoxidharz-Formulierung (rechts) nach 1500 Stunden bei 250 °C Temperaturlagerung

Nach 700 Stunden erliegt das Material dem thermischen Stress und die Risse breiten sich deutlich sichtbar in das Innere des Materials aus. Die sich dadurch vergrößernde Oberfläche beschleunigt wiederum den thermo-oxidativen Abbau. Das ungefüllte System zeigt ebenfalls eine oberflächliche Rissbildung, die jedoch nur eine geringe Eindringtiefe aufweist. Die Ursachen hierfür sind in der enormen Sprödigkeit der kationisch gehärteten Epoxidharzsysteme zu sehen, sowie auf eine unzureichende Haftung des Harzes an den Füllstoff zurückzuführen.

In Studien von Lee<sup>47</sup> wurden Epoxidharze mit Glaskugeln gefüllt, welche als Modellsystem für anorganische Füllstoffe gewählt wurden. Dabei konnten mehrere mikromechanische Deformationen festgestellt werden. Neben den Materialeigenschaften sind vier Typen der mikromechanischen Deformation, die schrittförmige Rissbildung, die Delamination der Glaskugeln, die diffuse Matrixscherung und die Mikroscherung in diesem Epoxidharzsystem am häufigsten

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

zu finden. Gerade bei stark gefüllten Systemen ist der Effekt der diffusen Matrixscherung und der Mikroscherung sehr deutlich zu beobachten.

Überträgt man die Erkenntnisse dieser Studien auf das aktuelle Epoxidharzsystem, kann man davon ausgehen, dass gerade die sphärischen Quarzgutpartikel, die die Versprödung des Materials augenscheinlich begünstigen, keinen vorteilhaften Füllstoff darstellen. Es lag nahe, einen anorganischen Füllstoff zu suchen, der in diesem Zusammenhang einen günstigeren Einfluss besitzt. Da das Wollastonit aufgrund seiner nadelförmigen Struktur eine Verbesserung der Rissanfälligkeit versprach, sollten mehrere Varianten dieses Minerals mit unterschiedlicher Partikelgröße und Form hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit getestet werden.

Der Wechsel des Füllstoffs vom Quarzgut zu den Varianten des Typs 939 zeigte in den Untersuchungen der Masseverluste während der Temperaturlagerung bei 250 °C eine - wenn auch geringfügige - Verschlechterung der thermischen Stabilität. Bei dem mit Wollastonit 283-100 gefüllten Ansatz verläuft die Masseverlustkurve hingegen flacher und resultiert nach 1000 Stunden in einem um 0.7 Gew.-% sowie nach 1500 Stunden in einem um 1.6 Gew.-% geringeren Masseverlust im Vergleich zur Formulierung mit Quarzgut (vgl. Abbildung 4.21).

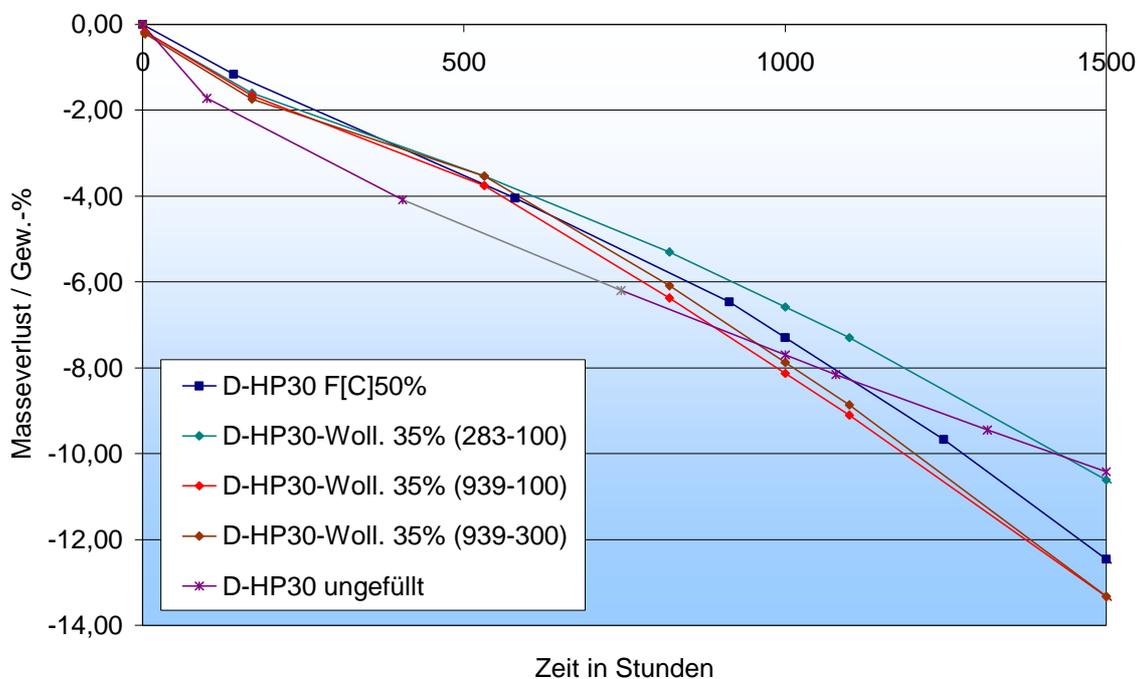


Abbildung 4.21: Masseverluste der Quarzgut- und Wollastonit-gefüllten Epoxidharzproben im Vergleich zum ungefüllten Harz D-HP30 während 1500 Stunden bei 250 °C

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Dennoch ergab sich lediglich eine Verzögerung der durch die Rissbildung unterstützten Zersetzung, die auch hier auftrat. Bei der Betrachtung der Schnittbilder dieser drei Formulierungen, fiel zudem auf, dass die mit dem nadelförmigen Typ gefüllten Formulierungen ihre Formbeständigkeit verlieren und stark deformiert werden (vgl. Abbildung 4.22).

Dies führte dazu, dass die Risse nicht mehr gleichmäßig auf allen Seitenkanten auftreten, wie sie dies beim mit Quarzglas gefüllten System getan hatten, sondern sich vorrangig an den durch die Verformung mechanisch am stärksten belasteten Ecken bildeten. Die mit dem splittrigen Typ 283 gefüllte Formulierung behielt ihre Form nahezu vollständig und zeigte ein ähnliches, jedoch noch nicht so weit fortgeschrittenes Zersetzungsmuster wie das mit Quarzglas gefüllte System.



Abbildung 4.22: Schnittbilder der 35 Gew.-% Wollastonit-gefüllten Epoxidharzformulierung – TREMIN 283-100 (links), 939-100 (Mitte), 939-300 (rechts) nach 1500 h Lagerung bei 250 °C

Die in Tabelle 4.5 aufgeführten Ergebnisse der thermomechanischen Untersuchungen an der DMTA zeigten jedoch, dass mit dem nadelförmigeren Typ 939 bei niedrigerem Füllgrad ein höherer E-Modul und niedrigere Ausdehnungskoeffizienten erzielt wurden als mit dem vergleichbaren mit Quarzglas gefüllten System. Zudem ergab sich eine deutliche Verbesserung der Biegefestigkeit und der  $K_{IC}$ - und  $G_{IC}$ -Werte, die jedoch im Vergleich mit gängigen Epoxidharzprodukten, wie z.B. dem CW 229, nicht konkurrenzfähig sind.

Somit konnten auch mit dieser Variante die geforderten thermomechanischen Eigenschaften nicht erfüllt werden. Aber aufgrund des mit 35 Gew.-% deutlich

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

geringeren Füllgrades der mit Wollastonit gefüllten Formulierungen, kann man sagen, dass hier ein Schritt in die richtige Richtung getan wurde. Es lag nun auf der Hand, eine Modifikation mit weich machenden Zusatzstoffen, so genannten Flexibilisatoren, vorzunehmen.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der thermomechanischen Untersuchungen der mit Quarzglas bzw. Wollastonit gefüllten Epoxidharzproben

<b>DMTA</b>	$E'_{40^\circ\text{C}}$ in MPa	$E'_{250^\circ\text{C}}$ in MPa	$T_g$ in $^\circ\text{C}$	$\text{CTE}_{<T_g}$ in ppm	$\text{CTE}_{>T_g}$ in ppm
CW 229 (Woll. 60%)			113	35	131
D-HP30-F[C] 50%	6180	430	177	47	106
D-HP30-Woll. 35% (283-100)	5776	240	127	51	114
D-HP30-Woll. 35% (939-100)	7258	545	141	38	66
D-HP30-Woll. 35% (939-300)	8725	605	156	28	46

<b>Double Torsion</b>	$E'_{25^\circ\text{C}}$ in MPa	Biegefest. in MPa	Bruchbieg. in %	$K_{Ic}$	$G_{Ic}$
CW 229 (Woll. 60%)	9800	125		2,8	750
D-HP30-F[C] 50%	6726	119	2,10	1,22	209,9
D-HP30-Woll. 35% (283-100)	5839	107	2,10	1,18	225,3
D-HP30-Woll. 35% (939-100)	7261	134	2,20	1,65	358,6
D-HP30-Woll. 35% (939-300)	7645	145	2,10	1,55	298,8

$E'$ : Elastizitätsmodul;  $T_g$ : Glasübergangstemperatur; CTE: Thermischer Ausdehnungskoeffizient

### 4.3.2 Flexibilisierung

Durch den Einbau langkettiger, beweglicher Flexibilisatoren in die Harzmatrix sollte die Zähigkeit des Gesamtsystems auf molekularer Ebene verbessert werden. Der Austausch starrer Kettensegmente durch flexiblere Komponenten verbessert die Beweglichkeit des Epoxidharznetzwerkes. Entsprechend dem Konzept der linear elastischen Bruchmechanik (LEBM)<sup>48</sup> können sich so während der Rissausbreitung vor der Rissspitze größere plastische Zonen ausbilden, die zu einer Erhöhung der Zähigkeit beitragen.

#### 4.3.2.1 Beschreibung der Flexibilisatoren

Zur Flexibilisierung von Epoxidharzen kann man auf eine große, kommerziell verfügbare Produktpalette zurückgreifen, wobei in letzter Zeit intensive Entwicklungsarbeit auf dem Gebiet der Flüssigkautschuke<sup>49</sup>, der Core-Shell-Partikel (CSP)<sup>50</sup>, der mit Thermoplasten modifizierten Epoxidharze, der reaktiven Flexibilisatoren und der Kombinationen von diesen geleistet wurde.<sup>51</sup> Im Verlauf der hier beschriebenen Untersuchungen wurde der Einfluss von reaktiven Flexibilisatoren sowie von Epoxi-funktionalisierten Core-Shell-Partikeln auf die thermomechanischen Eigenschaften des Epoxidharzsystems untersucht. Die Flüssigkautschuke sowie die mit Thermoplasten modifizierten Epoxidharze wurden aus der Betrachtung herausgenommen, da mit diesen Flexibilisatoren nur schwer als Gießharz verarbeitbare Formulierungen herzustellen sind. Die untersuchten Flexibilisatoren mit ihren grundlegenden Eigenschaften sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Aus Vorversuchen hatten sich die Core-Shell-Partikeln, der Polyglykol-DGE und der TCD-Alkohol als gute Kandidaten für die Flexibilisierung hochtemperaturbeständiger Epoxidharze herausgestellt.

# KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Tabelle 4.6: Flexibilisatoren zur Zähigkeits-Modifizierung von Epoxidharzen

Bezeichnung	Struktur	Eigenschaften
<b>Epoxi-funktionalisierte Flexibilisatoren</b>		
Polyglykol-DGE		EEW = 450 g Äq <sup>-1</sup> $\eta^{RT} = 15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Epoxidiertes Sojaöl (Edenol D82)		EEW = 140-160 g Äq <sup>-1</sup> $\eta^{RT} = 0.45\text{-}0.60 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Core-Shell-Partikel (GenioPerl P23)		Agglomeratgröße = 40-100 µm Primärpartikelgröße = 100 nm $T_{g\text{Hülle}} = 120 \text{ °C}$
<b>Hydroxi-funktionalisierte Flexibilisatoren</b>		
TCD-Alkohol		$M = 196.3 \text{ g mol}^{-1}$ $T_m = 175 \text{ °C}$ $\eta^{80\text{°C}} = 0.65 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
TCD-Vorstufe		
Polyvinylbutyral (Mowital B30H)		$M_w = 30000 \text{ g mol}^{-1}$ $T_{\text{soft}} = 150 \text{ °C}$
Trifunktionales Polyol (TONE 310)		Epoxidgehalt = 6.5 - 7.0 % Säurezahl = 0.3 mg KOH/g $\eta^{RT} = 0.55 - 0.60 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

### *Core-Shell-Systeme*

Core-Shell-Partikel (CSP) bestehen aus kugelförmigen Primärpartikeln, dem weich-elastischen, vernetzten Siliconkern, mit einer äußeren Schale aus Polymethylmethacrylat PMMA. Die äußere Schale kann zudem mit reaktiven funktionalen Gruppen modifiziert werden. In diesem Fall wurden epoxifunktionelle CSP verwendet, um die Kompatibilität zu dem Epoxidharzsystem durch eine optimale Anbindung des Kautschuk-Kerns an die Harzmatrix zu gewährleisten. Die etwa 100 nm großen Primärpartikel waren wiederum zu Agglomeraten von 40 – 100 µm zusammengelagert. Da die Agglomerate bei niedrigerer Viskosität besser aufgelöst werden konnten, mussten diese bei erhöhten Temperaturen in das Epoxidharz eingearbeitet werden. In Anlehnung an die vom Hersteller empfohlene Einsatzmenge in Duroplasten von 3 – 10 Masseteilen (MT), wurden Untersuchungen mit 5 MT und 10 MT vorgenommen. Als Basisharze wurden der unmodifizierte Phenolnovolak DEN 431 und die mit 30 Gew.-% DCPD-Novolak gemischte Variante D-HP30 eingesetzt.

Den Befunden der DMTA Messungen zufolge besitzen die CSP einen deutlichen Einfluss auf die Zähigkeit der Harzmatrix. Die maximale Wirkung zeigt sich bei der Modifikation des D-HP30 Systems mit 10 Gew.-% CSP. Hier wurde der E-Modul unterhalb T<sub>g</sub> von 3104 MPa im unmodifizierten System auf 2346 MPa abgesenkt. Oberhalb T<sub>g</sub> ist die Wirkung mit einer Reduktion von 166 MPa auf 116 MPa deutlich geringer. Der T<sub>g</sub>-Wert selbst bleibt bezüglich des unmodifizierten Systems mit 201 °C unverändert.

Die Messungen des Masseverlustes nach der Lagerung bei 230 °C (vgl. Tabelle 4.7) ergaben einen deutlichen Abfall der Masse der mit CSP modifizierten Systeme. Diese Verschlechterung der thermischen Stabilität, im Falle des mit 10 Gew.-% modifizierten D-HP30 lag der Masseverlust etwa doppelt so hoch wie derjenige des ungefüllten Harzes, ist zum Teil auf eine inhomogene Verteilung der Partikel im Epoxidharz zurückzuführen. Ein weiteres Problem ist in der PMMA Schale zu sehen, die sich bereits unterhalb 200 °C zu zersetzen beginnt. Aufgrund dieser Ergebnisse war kaum zu erwarten, dass mit dieser Art der Flexibilisierung eine gute thermische Stabilität zu erreichen ist.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Tabelle 4.7: Masseverluste der mit CSP modifizierten Epoxidharzformulierungen nach 1000 Stunden bei 230 °C

Basisharz	Masseverluste nach 1000h / 230 °C		
	0 MT CSP	5 MT CSP	10 MT CSP
DEN 431	3.70 %	6.40 %	7.70 %
D-HP30	3.40 %	6.70 %	7.90 %

### *Polyglykol-DGE*

Aus der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Polyglykol-DGE wurde eine Variante ausgewählt, die mit einem relativ hohen EEW von 450 g/Äq noch eine vertretbare Viskosität von 15 Pa·s bei 25 °C besitzt. Die Formulierungen waren so angelegt, dass der Anteil des festen DCPD-Novolaks HP 7200 in den flüssigen Komponenten, also dem Phenolnovolak DEN 431 und dem Polyglykol-DGE konstant war. Bei steigendem Anteil des Polyglykol-DGE von 5-30 Gew.-% wurde im gleichem Maße der Anteil an DEN 431 reduziert. Daraus ergaben sich die in Tabelle 4.8 aufgeführten Formulierungen.

Tabelle 4.8: Zusammensetzung und Verarbeitungsparameter der Epoxidharz-Formulierungen mit Polyglykol-DGE

Flexibilisatorgehalt	Gew.-%	0	5	10	15	30
<b>Formulierung</b>						
Phenolnovolak DEN 431		70	65	60	55	40
DCPD-Novolak HP 7200		30	30	30	30	30
Polyglykol-DGE			5	10	15	30
<b>Viskosität</b>						
$\eta$ (70°C)	mPa·s	840	860	910	930	950
<b>DSC</b>						
Ges. Enthalpie	J g <sup>-1</sup>	-480	-520	-520	-520	-510
T <sub>Onset</sub>	°C	157	129	128	124	125
T <sub>Max</sub>	°C	196	137 240	134 246	132 242	130 247
T <sub>g</sub>	°C	198	160	148	140	96

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Der Viskositätsanstieg durch den eingebrachten Polyglykol-DGE ist mit maximal 110 mPa·s sehr gering, so dass die weitere Verarbeitbarkeit der gefüllten Harze gewährleistet war. Die anhand der DSC-Untersuchungen erhaltenen Onset-Temperaturen der Härtung wurden durch den reaktiveren Polyglykol-DGE um etwa 30 °C herabgesetzt. Es sind zwei ineinander übergehende Reaktionspeaks zu erkennen, der Erste im Bereich 130-140 °C, bei dem die Härtung des Polyglykol-DGE das Maximum bedingt, und der Zweite bei 240-250 °C, in dem der Reaktionspeak des Basisharzes, der aufgrund der veränderten Mischungsverhältnisse von 240 °C auf 247 °C verschoben wurde.

Die im zweiten Temperaturlauf erhaltene  $T_g^{DSC}$  wurde mit zunehmender Flexibilisatorkonzentration, wie zu erwarten war, abgesenkt. Dieses Ergebnis korreliert mit den Werten der DMTA-Messungen (vgl. Tabelle 4.9), an denen ein vergleichbares Absenken des  $T_g^{DMTA}$  zu beobachten war. Zudem war ein deutlicher Abfall des E-Moduls sowohl unterhalb wie auch oberhalb der  $T_g$  zu erkennen. Der Ausdehnungskoeffizient ist bis zu einem Flexibilisatorgehalt von 15 Gew.-% nahezu konstant, stieg jedoch für die Messungen bei höheren Konzentrationen oberhalb der  $T_g$  an.

Tabelle 4.9: Ergebnisse der Dynamisch-Mechanischen und Thermischen Untersuchungen der Epoxidharz-Formulierungen mit Polyglykol-DGE

Flexibilisatorgehalt	Gew.-%	0	5	10	15	30
<b>DMTA</b>						
E' (40°C)	MPa	3104	2893	2828	2758	2561
E' (T>T <sub>g</sub> )	MPa	166	116	88	70	29
CTE < T <sub>g</sub>	ppm	70	80	79	81	79
CTE > T <sub>g</sub>	ppm	162	163	165	170	205
T <sub>g</sub>	°C	202	177	161	146	107
<b>TGA</b>						
T <sub>deg</sub>	°C	398	397	397	395	391
<b>Lagerung 1000h bei 250°C</b>						
Masseverlust	Gew.-%	6.90	6.90	7.00	7.15	7.75

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Die Proben zeigten mit zunehmendem Gehalt an Polyglykol-DGE bei der thermischen Lagerung (250 °C, 1000 h) merklich steigende Masseverluste.

### *TCD-Alkohol*

Das Tricyclodecandimethanol (TCD-Alkohol) ist ein hochsiedender Alkohol, der häufig zur Flexibilisierung eingesetzt wird und bereits bei anderen Anwendungen im Bereich der Vergussysteme zu guten Ergebnissen führte. Der TCD-Alkohol besitzt bei 80 °C eine moderate Viskosität von 650 mPa.s und wurde analog der „CSP-Ansätze“ dem Basisharz D-HP30, bestehend aus 30 Gew.-% DCPD-Novolak in dem Phenolnovolak DEN 431 gelöst, zugesetzt (vgl. Tabelle 4.10).

Tabelle 4.10: Zusammensetzung und Verarbeitungsparameter der Epoxidharz-Formulierungen mit TCD-Alkohol

<b>Flexibilisatorgehalt</b>	<b>MT</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
<b>Formulierung</b>								
DEN 431		70	70	70	70	70	70	70
HP 7200		30	30	30	30	30	30	30
TCD-Alkohol DM			1	3	5	10	15	20
<b>Viskosität</b>								
$\eta$ (70°C)	mPa · s	840	770	670	640	550	530	520
<b>DSC</b>								
Ges. Enthalpie	J g <sup>-1</sup>	-460	-460	-450	-440	-410	-400	-400
Onset	°C	157	128	125	123	116	114	114
Max	°C	196	200	220	230	230	230	225
Tg	°C	198	174	166	157	143	128	116

Durch die Zugabe von TCD-Alkohol wird die Viskosität herabgesetzt, bei 70 °C von 840 mPa.s der Basisharzmischung auf 520 mPa.s des mit 20 MT modifizierten Systems. Mit steigendem Flexibilisatorgehalt sinkt die Reaktionsenthalpie aufgrund des sinkenden Epoxidgehalts der Formulierung. Die Onset-Temperatur der Härtung sinkt mit zunehmendem Anteil TCD-Alkohol bis auf 114 °C. Oberhalb von 10 MT TCD-Alkohol ändert sich die Onset-Temperatur jedoch nicht mehr, was den Schluss

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

nahe legt, dass der Alkohol bereits bei niedrigen Temperaturen in das Epoxidharz eingebaut wird. Anhand des Erscheinungsbildes des Reaktionspeaks kann jedoch keine abgetrennte Reaktion wie im Falle des als Flexibilisator eingesetzten Polyglykol-DGE erkannt werden. Eine deutliche Absenkung des  $T_g^{\text{DSC}}$ -Wertes war ebenso zu beobachten und korrelierte ebenfalls mit den Ergebnissen der DMTA Messungen (vgl. Tabelle 4.11).

Tabelle 4.11: Ergebnisse der Dynamisch-Mechanischen und Thermischen Untersuchungen der Epoxidharz-Formulierungen mit TCD-Alkohol

<b>Flexibilisatorgehalt</b>	<b>MT</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
<b>DMTA</b>								
E' (40°C)	MPa	3104	2920	2808	2685	2570	2428	2221
E' (T>Tg)	MPa	166	142	115	96	67	48	30
CTE < Tg	ppm	70	77	87	84	85	78	80
CTE > Tg	ppm	162	162	172	174	180	174	178
Tg	°C	202	188	180	172	154	134	120
<b>TGA</b>								
T <sub>deg</sub>	°C	398	389	388	389	389	389	390
<b>Lagerung 1000h bei 250°C</b>								
Masseverlust	%	6.90	7.10	6.90	7.10	7.10	6.90	6.90

Die Entwicklung des  $T_g^{\text{DMTA}}$  und des oberhalb des Tg gemessenen E-Moduls mit steigendem Flexibilisatorgehalt sind für beide Flexibilisatortypen in Abbildung 4.23 aufgetragen. Der Unterschied zwischen beiden Typen ist minimal, jedoch zeigt der TCD-Alkohol einen im geringen Maße größeren Einfluss als der Polyglykol-DGE.

Betrachtet man jedoch die Masseverluste der thermischen Lagerung bei 250 °C, so liegen die Werte nach 1000 Stunden konstant zwischen 6.9-7.1 %. Die Onset-Temperaturen der in der TGA gemessenen Zersetzung ist ebenfalls konstant bei durchschnittlich 389 °C. Es ist somit bis 20 MT TCD -Alkohol kein destabilisierender Effekt der Flexibilisierung zu erkennen. Auch der CTE, sowohl unter- wie oberhalb des  $T_g^{\text{DMTA}}$  gemessen, zeigt lediglich einen geringen Anstieg mit steigendem Flexibilisatorgehalt.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

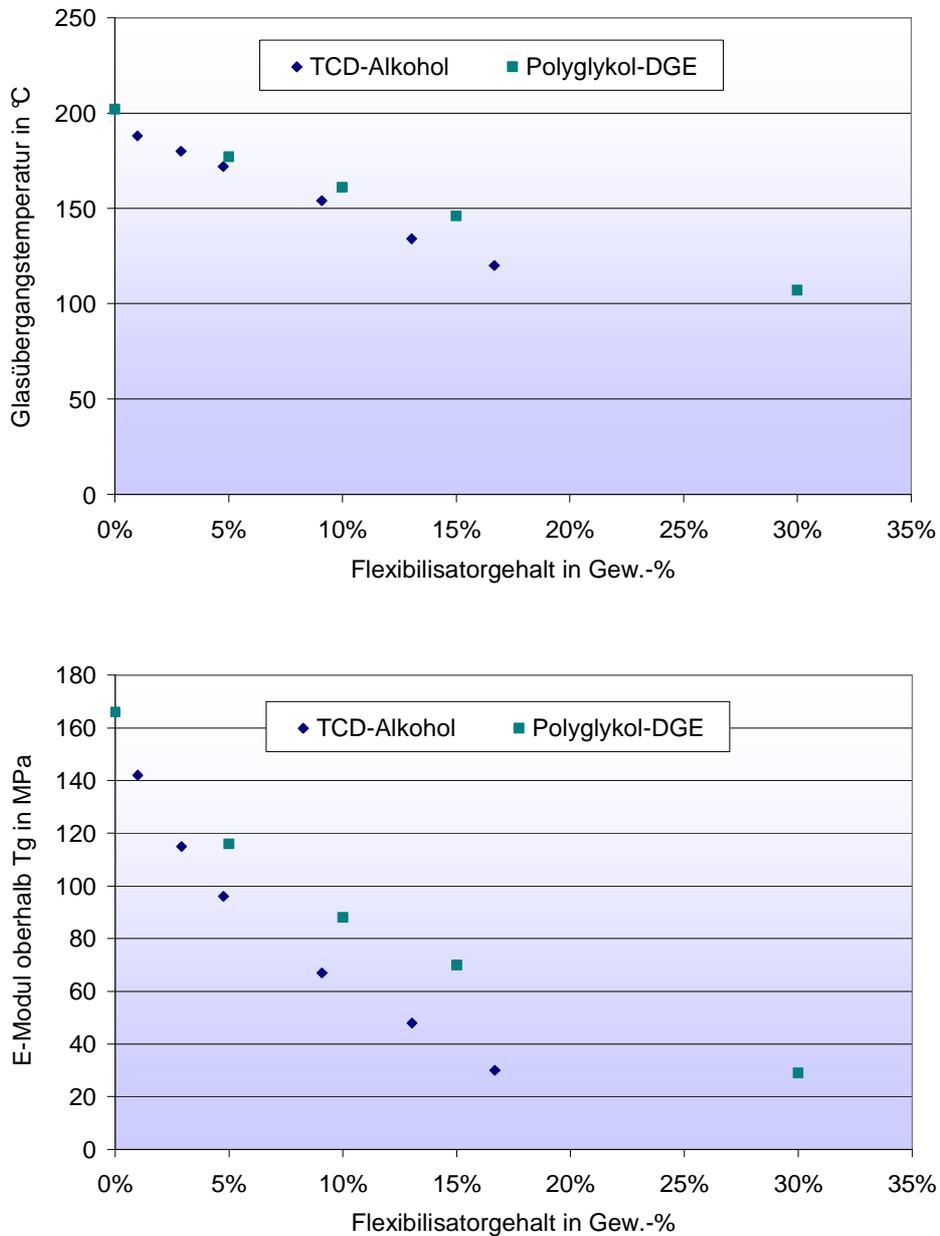


Abbildung 4.23: Glasübergangstemperatur  $T_g^{\text{DMTA}}$  (links) und E-Modul oberhalb  $T_g^{\text{DMTA}}$  (rechts) in Abhängigkeit des Flexibilisatorgehaltes

### 4.3.2.2 Einsatz in gefüllten Systemen

Im Folgenden soll der Einfluss der verschiedenen Flexibilisatoren auf die gefüllten Epoxidharze untersucht werden. Der unter 4.3.1 beschriebenen deutlichen Abnahme in der Temperaturstabilität der mit anorganischen Füllstoffen modifizierten Harzsysteme sollte durch das Einbringen flexibler Komponenten entgegengewirkt werden. Durch die Flexibilisierung sollte die Rissbildung verhindert bzw. verlangsamt werden, so dass der thermo-oxidative Abbau ebenfalls verlangsamt wird.

Zu diesem Zweck wurde das Harzsystem D-HP30 mit den unterschiedlichen Flexibilisatoren versetzt. Als Füllstoff wurde das Quarzglas verwendet, da es in den Versuchen mit dem unflexibilisierten Harz die deutlichste Rissbildung gezeigt hatte, und somit bei diesem Füllstoff eine deutliche und schnelle Beurteilung zu erwarten war. Hat der jeweilige Flexibilisator einen der Rissbildung entgegenwirkenden Effekt, sollte dieser bei dem mit Quarzglas gefüllten Epoxidharz am besten zu sehen sein. Die jeweiligen Flexibilisatorkonzentrationen wurden aus Vorversuchen bzw. den Angaben der Hersteller entsprechend festgelegt. Die Bestimmung der thermischen Stabilität erfolgte wie bereits zuvor anhand der zeitlichen Änderung der Masseverluste. Aus Vorversuchen war zu ersehen, dass die einzelnen Flexibilisatoren einen negativen Einfluss auf die thermische Stabilität des Epoxidharzes haben können. Daher sollte der Effekt der Flexibilisatoren auf das Harzsystem von dem Kombinationseffekt Flexibilisator-Füllstoff abgetrennt werden. Hierfür wurden zunächst die Masseverluste der ungefüllten, flexibilisierten Epoxidharze verfolgt (vgl. Abbildung 4.24). Es zeigte sich, dass die mit TCD-Alkohol, mit TCD-Vorstufe (TCDV) und mit Polyglykol-DGE modifizierten Epoxidharze keine sichtbare Veränderung des Masseverlustes aufwiesen. Lediglich die Masseverlustkurve der mit Sojaöl (SO) und der mit trifunktionalem Polyol (TP) modifizierten Ansätze verliefen etwas steiler und resultierten nach 1500 Stunden Lagerung bei 250 °C in einem um 1.2 Gew.-% bzw. 1.3 Gew.-% erhöhten Masseverlust, relativ zum unmodifizierten Epoxidharz gesehen. Diese Ergebnisse deuteten somit auf keine nennenswerte Beeinträchtigung der thermischen Stabilität des Epoxidharzes durch die Modifizierung mit den gewählten Flexibilisatoren hin. Bei der Modifizierung der gefüllten Epoxidharze war deshalb nur der Kombinationseffekt Flexibilisator-Füllstoff zu erwarten.

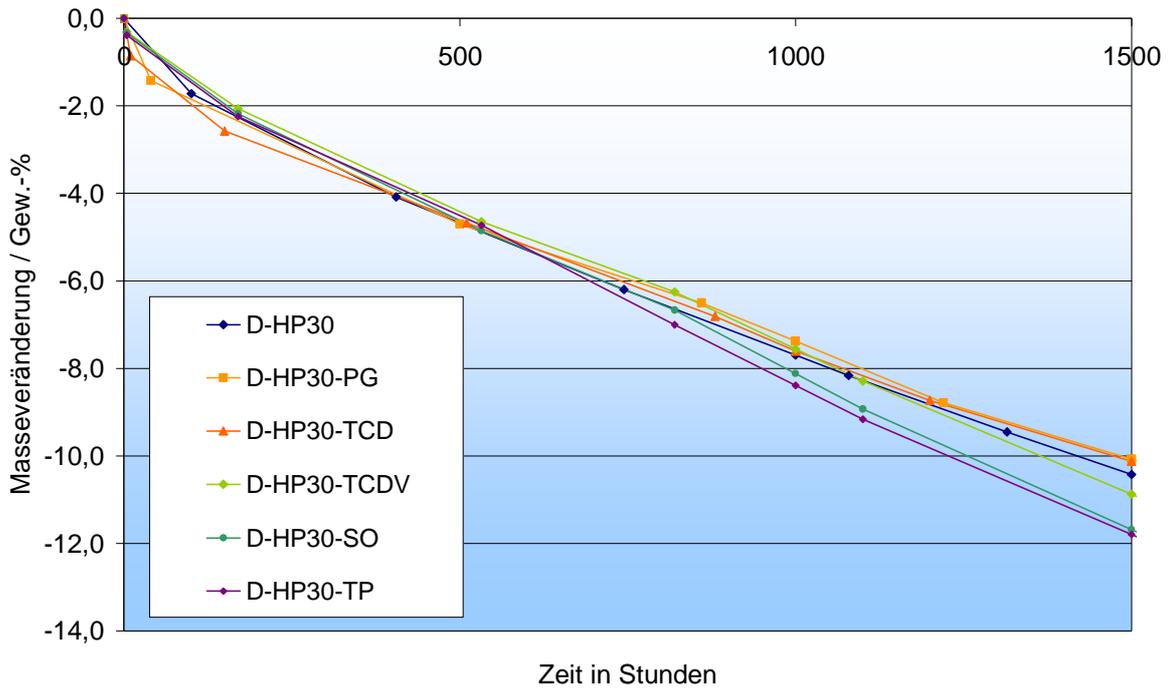


Abbildung 4.24: Masseverluste der flexibilisierten Epoxidharzformulierung D-HP30 während 1500 h bei 250 °C

Bei der Betrachtung der Masseverluste der gefüllten Epoxidharzproben (vgl. Abbildung 4.25) verliefen die einzelnen Kurven zunächst relativ eng beieinander, und drifteten aber bis zum Ende der Messung immer weiter auseinander. Das zuvor bereits geringfügig schlechtere, mit Polyol modifizierte Epoxidharz „knickte“ nach 900 Stunden Lagerungszeit deutlich ab und zeigte einen ähnlichen Verlauf wie der unmodifizierte Ansatz. Der Masseverlust betrug beim unmodifizierten Harz nach 1500 Stunden 12.5 Gew.-%, während der mit Polyol modifizierte Ansatz nach dieser Zeit einen Verlust von 12.1 Gew.-% aufwies. Durch die Modifizierung mit Sojaöl wurde zwar keine Verbesserung der thermischen Stabilität des Ansatzes erreicht, jedoch fiel der Masseverlust mit 10.6 Gew.-% merklich geringer aus. Eine deutliche Verbesserung der Masseverluste wurde hingegen durch die Modifizierung mit dem TCD-Vorprodukt auf 9.2 Gew.-%, sowie dem Polyglykol-DGE auf 8.2 Gew.-% und dem TCD-Alkohol auf 7.9 Gew.-% erreicht.

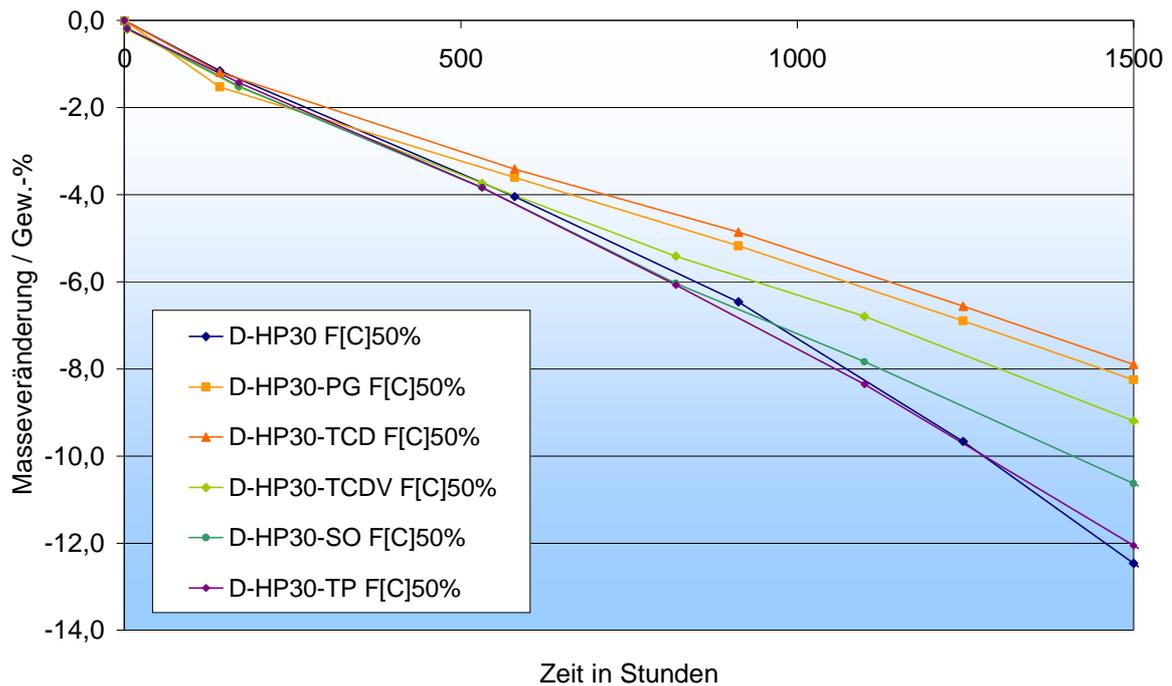


Abbildung 4.25: Masseverluste der flexibilisierten, mit 50 Gew.-% Quarzgut gefüllten Epoxidharzformulierung D-HP30 F[C]50% während 1500 h bei 250 °C

Analog wurde eine Versuchsreihe zur Flexibilisierung mit Wollastonit gefüllten Epoxidharzen durchgeführt. Der mit 35 Gew.-% Wollastonit gefüllten Epoxidharzformulierung D-HP30 wurden jeweils 15 MT TCD-Alkohols (TCD), 15 Gew.-% Polyglykol-DGE (PG) bzw. 7 MT Polyvinylbutyral (PVB) zugesetzt und während 1500 Stunden Lagerung bei 250 °C der Masseverlust v erfolgt. Im Gegensatz zu den Quarzgut gefüllten System zeigte die Flexibilisierung im mit Wollastonit gefüllten System eher eine Verschlechterung der thermischen Stabilität (vgl. Abbildung 4.26). Lediglich die Modifizierung mit Polyglykol-DGE erzielte eine geringfügige Verbesserung der Temperaturstabilität. Dies lässt vermuten, dass hier der Zersetzungsprozess letztlich langsamer abläuft, obwohl der anfängliche Masseverlust deutlich größer war als im unmodifizierten Harz.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

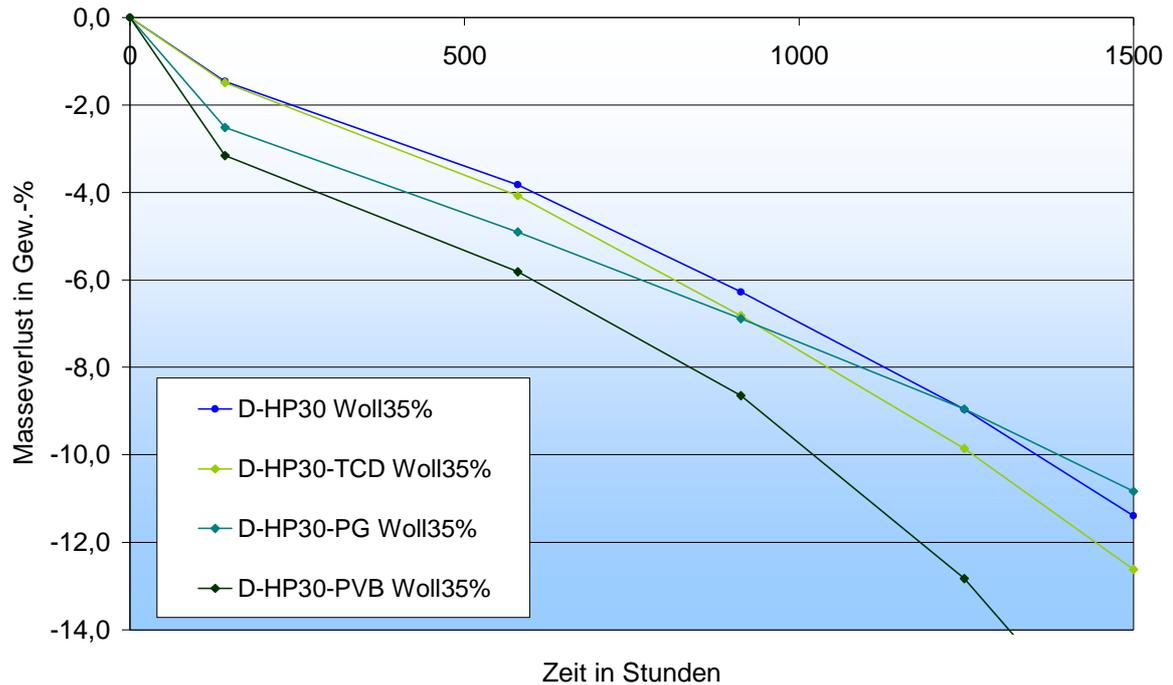


Abbildung 4.26: Masseverluste der flexibilisierten, mit Wollastonit gefüllten Epoxidharzformulierung D-HP30 Woll35% während 1500 h bei 250 °C

Zur Veranschaulichung der Korrelation zwischen der Eindringtiefe der Risse und dem gemessenen Masseverlust wurden von den über 1500 Stunden bei 250 °C gelagerten Proben Schnittbilder hergestellt (vgl. Abbildung 4.27). Anhand der Schnittbilder der mit Quarzglas gefüllten Epoxidharze kann man den Effekt der Flexibilisierung deutlich erkennen. Durch die Zugabe des TCD-Alkohols sowie des Polyglykol-DGEs wurde die Rissbildung auf ein Drittel der Risstiefe des unmodifizierten Epoxidharzes reduziert und liegt somit nahezu in demselben Bereich wie im Falle des ungefüllten Systems. An den Schnittbildern der mit Wollastonit gefüllten Epoxidharze sieht man, dass dieses System nur in geringem Maße eine Rissbildung aufwies. Dadurch lässt sich auch der negative Effekt der Flexibilisierung erklären. Der Zusatz der Flexibilisatoren schwächt lediglich das Epoxidharzsystem in seiner thermischen Stabilität und wird nicht benötigt um der Rissbildung entgegen zu wirken.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Alleine das mit Polyglykol-DGE modifizierte System wies im Vergleich zum unmodifizierten System eine bessere Formbeständigkeit und geringere Neigung zur oberflächlichen Zersetzung auf. Dies ließ vermuten, dass diese Formulierung unter den betrachteten Varianten auf lange Sicht die Stabilste ist, und für weiterführende Untersuchungen die zu wählende war.

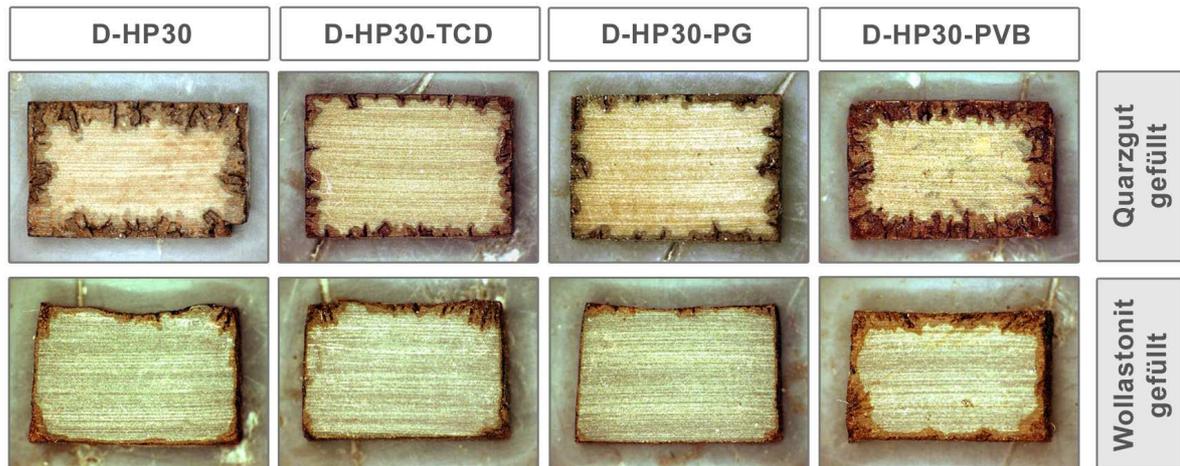


Abbildung 4.27: Exemplarische Schnittbilder der flexibilisierten, mit 50 Gew.-% Quarzglas (obere Reihe) bzw. 35 Gew.-% Wollastonit (untere Reihe) gefüllten Epoxidharze nach 1500 Stunden Lagerung bei 250 °C

Zusammenfassend konnte mit der Flexibilisierung der mit Quarzglas gefüllten Epoxidharzformulierung der starken Versprödung und Rissbildung entgegen gewirkt werden. Dadurch wurde eine deutliche Verbesserung der thermischen Langzeitstabilität erreicht. Jedoch konnte noch kein zufrieden stellendes Ergebnis erzielt werden, wodurch die Frage aufgeworfen wurde, ob mit der Variation des Härtingsprofils bzw. der Variation der Härterkomponente an sich eine weitere Verbesserung des bereits erarbeiteten Systems erzielt werden kann. Dieser Frage soll in den nächsten Kapiteln nachgegangen werden.

### 4.3.3 Variation des Härtingsprofils

Ein weiterer Aspekt der Optimierung der thermischen Stabilität war das Härtingsprofil, dem von Anwenderseite ein merklicher Einfluss bezüglich der thermomechanischen Eigenschaften der Epoxidharze zugesprochen wird. Zu diesem Zweck sollten zwei Härtingschemata verglichen werden, zum Einen das standardmäßig eingesetzte dreistufige Profil mit jeweils einer Stunde Härtingszeit bei 150, 190 und 230 °C, zum Anderen ein sechsstufiges Profil mit längeren Anhärtezeiten ab 90 °C.

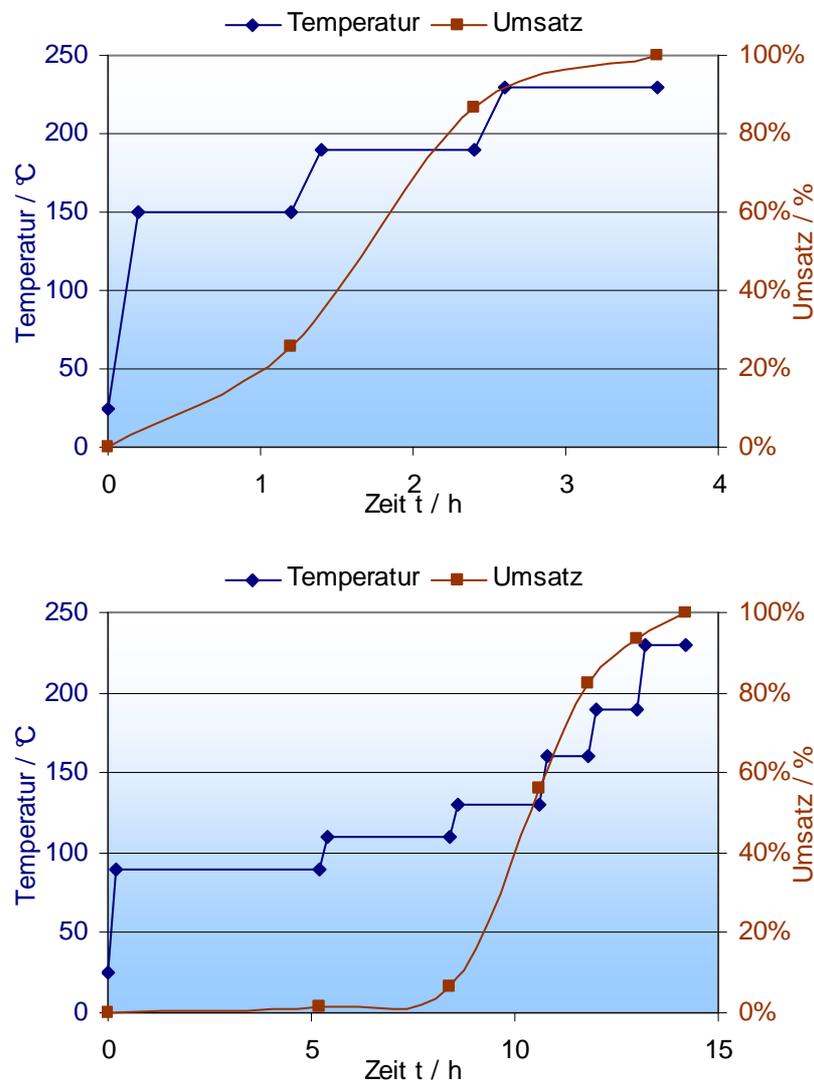


Abbildung 4.28: Temperatur-Zeit-Profile und DSC-Umsatzkurven des schnellen (oben) sowie des langsamen (unten) Härtingsprofils

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Zur Bestimmung der Schrumpfspannung wurden auf Glasträger der Dimensionen 60x24x0.033 mm<sup>3</sup> etwa 1.5 mm starke Schichten der zu untersuchenden Harzformulierungen aufgebracht und entsprechend den beiden Härtingsprofilen gehärtet. Mit Hilfe eines Schichtdicken-Messgeräts wurde die mittlere Schichtdicke der gehärteten Probekörper gemessen. Durch Fixierung an einem Ende des Glasträgers konnte zudem die Durchbiegung bestimmt werden. Die Durchbiegung des Glasträgers in Relation zu dessen mittleren Schichtdicke ergab die relative Biegung, die eine relative Aussage über den Schwund während der Härtung ermöglicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.12 aufgeführt. Da für den Verguss ein Damm aus Silikonmasse aufgebracht wurde, ist ebenfalls ein Referenzwert ohne Epoxidharzverguss angegeben. Die Beeinflussung durch das Dammmaterial ist jedoch vernachlässigbar.

Tabelle 4.12: Schrumpfspannungsmessung anhand der Biegehöhe von gegossenen Proben auf Glasträgern; Masseverlust der entsprechenden Formulierungen nach 1000 h Lagerung bei 250 °C

Formulierung	Schema	Biegehöhe in mm	Schichtdicke in mm	Relative Biegung	Masseverlust in Gew.-%
Glasträger	Referenz	0,033	0,033	0,00	-
D-HP30	Schnell	4,20	1,30	3,29	7,7
D-HP30 F[C]50%	Schnell	11,60	1,45	8,21	7,3
D-HP30 Woll35%	Schnell	8,20	1,38	6,07	7,0
D-HP30-TCD Woll35%	Schnell	6,65	1,70	3,97	7,6
D-HP30-PG Woll35%	Schnell	8,75	1,53	5,85	7,4
D-HP30	Langsam	2,90	1,50	1,96	7,8
D-HP30 F[C]50%	Langsam	9,90	1,38	7,39	7,5
D-HP30 Woll35%	Langsam	7,25	1,68	4,40	7,3

Insbesondere anhand des ungefüllten Systems ist deutlich zu sehen, dass die Schrumpfspannung durch ein langsames Härteprofil deutlich herabgesenkt werden kann. Für gefüllte Systeme fällt die Absenkung der relativen Biegung mit deutlich geringer aus, wie z.B. für das mit Quarzglas gefüllte System von 8,21 auf 7,39 mit 10 %. Das mit Wollastonit gefüllte System zeigt hier eine noch geringere relative Biegung als das mit Quarzglas gefüllte System. Durch weitere Modifizierung

des mit Wollastonit gefüllten Systems mit 15 MT TCD-Alkohol erhält man im Gegensatz zur Modifikation mit 15 Gew.-% Polyglykol-DGE ein deutlich geringeres Schrumpfverhalten. Die relative Biegung entspricht in etwa dem ungefüllten Harz. Betrachtet man die Temperaturstabilität nach 1000 Stunden bei 250 °C, so können keine relevanten Unterschiede in den Masseverlusten festgestellt werden, was darauf schließen lässt, dass das Härteprofil keinen nennenswerten Einfluss auf die Dauertemperaturbeständigkeit hat.

### 4.3.4 Variation des Härters

Angesichts der mit der kationischen Härtung resultierenden sehr spröden Materialien lag die Frage nahe, ob nicht ein anderes Härtersystem, das nicht derart versprödend wirkt, bessere Dauertemperaturstabilitäten erzielen kann als das kationische System.

Die meisten Härtersysteme, wie aromatische und aliphatische Amine, Amide, Polyamide oder Säureanhydride, werden in Form von 2-Komponenten Systeme eingesetzt. Das bedeutet, dass diese separat gelagert und erst kurz vor der Anwendung – im richtigen Verhältnis – gemischt werden müssten. Ein 1-Komponenten System hat somit deutliche Vorzüge. Um diese Eigenschaft zu erhalten, benötigt man so genannte „latente“ Härter. Das bedeutet, dass diese bei Raumtemperatur noch nicht mit Epoxidharzen reagieren und erst beim Erhitzen aktiv werden.

Unter den als latente Härter für die Härtung von Epoxidharzen bekannten Komponenten sind die Dicyanodiamide (DICY). Diese besitzen eine exzellente Lagerstabilität, müssen jedoch über lange Zeiträume bei Temperaturen von mindestens 180 °C gehärtet werden. Eine bessere Kombination aus möglichst hoher Lagerstabilität und möglichst kurzer Härtungszeit bietet der Amin-Addukt-Härter Ajicure, mit dem diesbezüglich sowohl als Beschleuniger von Säureanhydriden wie auch als alleinige Härterkomponente bereits gute Ergebnisse erzielt wurden. In Kombination mit dem Methylimidazol-Triazin-Härter Curezol erhält man ein Härtersystem mit optimalen Eigenschaften.



## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Basierend auf dem Basisharz D-HP30 wurden mehrere Härtingsvarianten angesetzt und in der TGA auf ihre Zersetzungstemperatur untersucht. Hierfür wurde unter Luft eine Temperaturrampe, d.h. ein Profil mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit bis 550 °C gefahren und die Zersetzung anhand des Masseverlustes beobachtet. Aus TGA Untersuchungen lassen sich zwar nur erste Prognosen zur Dauertemperaturbeständigkeit ableiten, jedoch können so die Erfolg versprechenden Formulierungen schneller gefunden werden. Die weniger temperaturstabilen Formulierungen, die bereits in der TGA Untersuchung schlechtere Ergebnisse zeigen, werden kaum gute Ergebnisse im Langzeitversuch erzielen, und können somit gleich zu Beginn herausgefiltert werden.

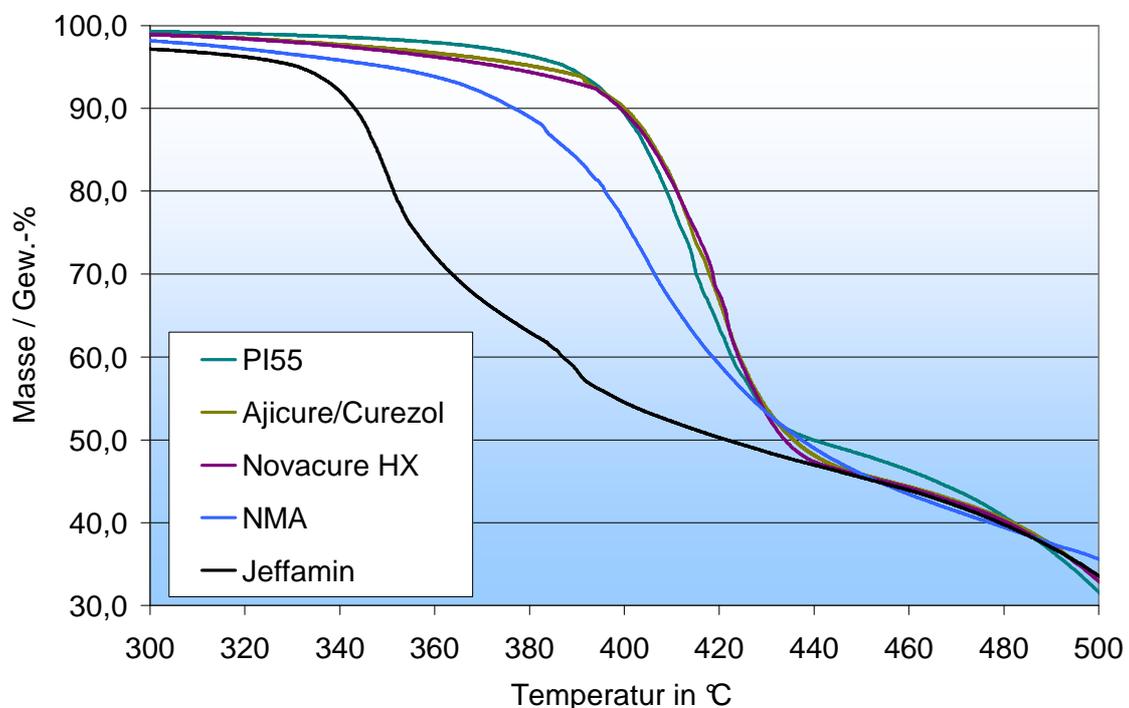


Abbildung 4.29: TGA-Untersuchung zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur unterschiedlich gehärteter Epoxidharze, Rampe 25-550 °C, 5 %min., in Luft

Bezüglich der Zersetzungstemperaturen wurden für die unterschiedlich gehärteten Systeme folgende Ergebnisse erhalten (vgl. Abbildung 4.29): Bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 330 °C begann die Zersetzung der mit Jeffamin D230 gehärteten Formulierung. Eine deutlich bessere thermische Stabilität zeigte das mit NMA gehärtete System mit einer Zersetzungstemperatur von 375 °C.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Die höchsten Zersetzungstemperaturen besaßen das kationisch gehärtete System mit 390 °C und das mit Ajicure/Curezol gehärtete System mit 395 °C. An den TGA-Messungen sieht man, dass die Zersetzungskurve mit steigender Temperatur immer steiler wird. Dies unterstützt den in der Literatur bei etwa 395 °C postulierten thermo-oxidativen Abbau der Epoxidharze. Für alle unterschiedlich gehärteten Formulierungen wurde die Ausbildung eines Plateaus im Bereich von etwa 48 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-% Masseverlust (440 – 480 °C) beobachtet. Oberhalb von 480 °C begann für alle Systeme die vollständige Zersetzung.

Auf der Basis dieser Befunde wurde davon ausgegangen, dass alle Systeme, außer dem mit Jeffamin gehärteten, gute Dauertemperaturbeständigkeiten besitzen können. Die mit NMA gehärteten Proben dürften zwar eine geringere, aber noch tolerierbare Dauertemperaturbeständigkeit aufweisen.

Zur Bestimmung der Masseverluste wurden die unterschiedlich gehärteten Formulierungen für 1500 h bei 250 °C gelagert. Das kationisch gehärtete System und das mit Ajicure/Curezol gehärtete System wurden hierbei sowohl ungefüllt als auch gefüllt betrachtet. Der Masseverlust ist in dieser Aufstellung auf die gesamte Formulierung inklusive Füllstoff bezogen. Der Füllgrad im Falle der gefüllten D-HP30 Proben beträgt 50 Gew.-% Quarzglas und der des Referenzproduktes CW 229 60 Gew.-% Wollastonit. Dies darf beim Vergleich der Masseverluste nicht außer Acht gelassen werden (vgl. Abbildung 4.30).

Das Referenzprodukt zeigte ein dem der ungefüllten Proben ähnliches Abbauverhalten. Das Befüllen mit Quarzglas verbesserte den Masseverlust der kationisch gehärteten Probe nach 1000 Stunden nur geringfügig und führte – wie bereits zuvor gesehen – zu einer deutlichen Verschlechterung nach 1500 Stunden. Anders ist es im Falle der mit Ajicure/Curezol gehärteten Probe. Hier trat keine rissgeförderte Zersetzung auf, das System zeigte selbst nach 1500 Stunden noch deutlich bessere Werte bezüglich des Masseverlusts als das Kationische. Die mit dem Latenthärter-System Novacure HX und die mit NMA gehärtete Probe zeigten dagegen deutlich schlechtere Ergebnisse. Die Probe, bei der die NMA Härtung mit HX beschleunigt wurde (HX/NMA), zeigte die schlechtesten Ergebnisse dieser Testreihe.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

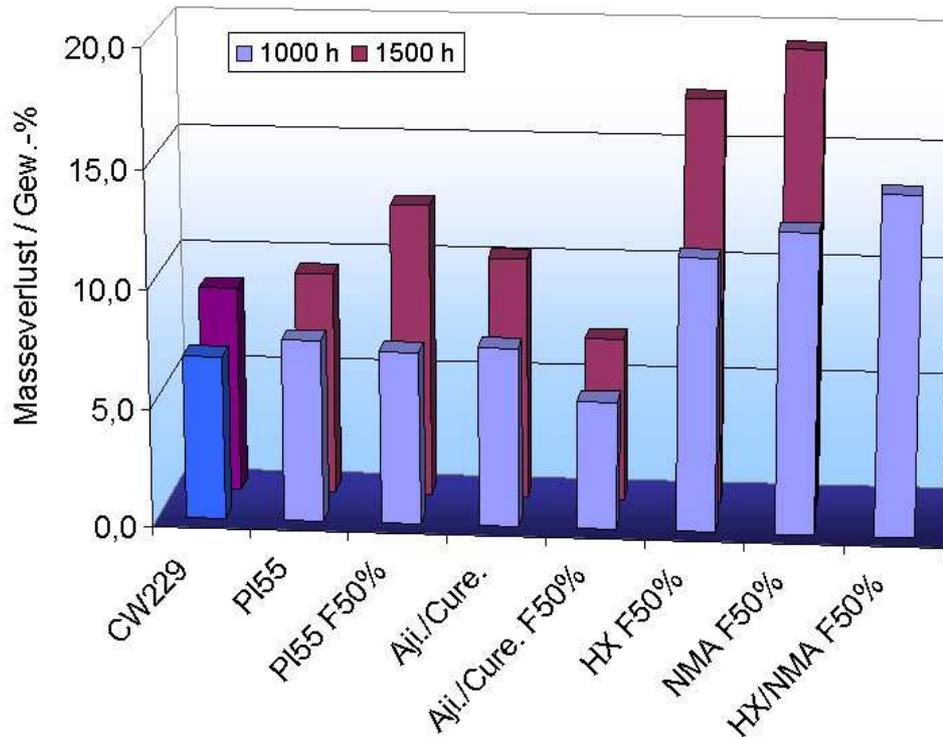


Abbildung 4.30: Ausgewählte Masseverluste der mit 50 Gew.-% Quarzglas gefüllten (F50%) und der ungefüllten Epoxidharzmischung D-HP30 im Vergleich zu der Referenz CW229 nach 1000 h und 1500 h Lagerung bei 250 °C

Der Wert des Masseverlustes korreliert dabei deutlich mit der Rissstiefe aus den Schnittbildern der gefüllten Proben nach der 1500 h Lagerung (vgl. Abbildung 4.31). Alleine die Ajicure/Curezol gehärtete Probe zeigt nur eine oberflächliche Rissbildung.

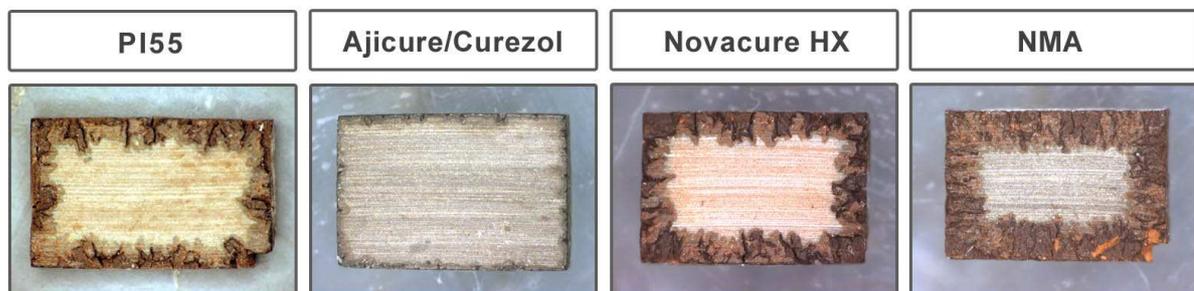


Abbildung 4.31: Schnittbilder mit 50 Gew.-% Quarzglas gefüllten, unterschiedlich gehärteten Epoxidharzmischung D-HP30 nach 1500 Stunden bei 250 °C Temperaturlagerung

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Insgesamt gesehen sind aufgrund der geschilderten Befunde die kationischen Härter im Nachteil gegenüber anderen Härtersystemen, da die resultierenden Materialien bei erhöhten Füllgraden keine ausreichende Langzeit-Temperaturstabilität zeigten. Als einzige Alternative hatte sich das Ajicure/Curezol herausgestellt, da es gerade in gefüllten Harzsystemen und bei längeren Lagerungszeiten eine deutlich bessere Temperaturstabilität besaß. Allerdings ist das Einarbeiten dieses Härters in das Epoxidharz aufwändiger, da dieser als Feststoff vorliegt. Dies dürfte jedoch eine lediglich geringfügige Verschlechterung der Verarbeitungsbedingungen sein, verglichen mit dem resultierenden thermischen Stabilitätsgewinn.

Weiterführend war nun zu klären, wie sich die einzelnen Komponenten nach der Härtung mit dem Ajicure/Curezol System auf die Temperaturbeständigkeit und die Stoffparameter auswirken, da durch den Wechsel des Härters ein vollständig verändertes Polymernetzwerk aufgebaut wird.

#### 4.4 Statistische Versuchsplanung

Auf der Basis der gewonnenen Erfahrung mit den kationsche gehärteten Epoxidharzen lag es nahe, den Systemwechsel zum Ajicure/Curezol System mittels der statistischen Versuchsplanung zu untersuchen. Gerade das Zusammenspiel mehrerer Einflussgrößen wie z.B. Füllstoffgehalt und Flexibilisatorgehalt erfordern eine große Anzahl an Einzelversuchen und somit viel Zeit und Geld, um zu aussagekräftigen Ergebnissen zu gelangen. Ziel der statistischen Versuchsplanung ist, mit einer möglichst geringen Anzahl an Versuchen und der idealen Anordnung der Versuchspunkte einen möglichst optimalen Versuchplan aufzustellen. Ist ein Versuchsplan gewählt, gestattet er es, mit möglichst geringem Aufwand, die gewünschten Ergebnisse, oder auch Antwortfläche (Response Surface) genannt, mit höchster Präzision zu schätzen.

Im klassischen Falle greift man auf die One-factor-at-a-time Methode zurück, da so die Modifizierung des Systems mit der Veränderung der Eigenschaften in direkten Zusammenhang gestellt werden kann. Sind für die Unterscheidung zweier Faktoren z.B. jeweils 8 Einzelversuche nötig, benötigt man für die Untersuchung dieser beiden Faktoren A und B also  $3 \times 8 = 24$  Versuche (vgl. Abbildung 4.32). Dadurch erhält man jedoch keinerlei Informationen darüber, wie die beiden Faktoren zusammenspielen, z.B. ob die Zugabe von Flexibilisator im ungefüllten System den gleichen Einfluss hat wie im gefüllten System. Zudem wird dem Ausgangspunkt eine größere Bedeutung zugeschrieben als den beiden modifizierten Kombinationen.

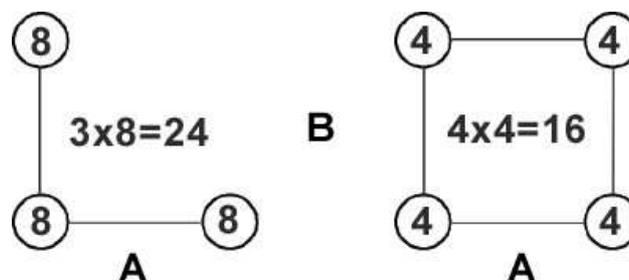


Abbildung 4.32: Beispielhafter Vergleich der benötigten Versuche bei der klassischen Versuchsplanung und beim FVP Ansatz

Der faktorielle Versuchsplan FVP erscheint auf den ersten Blick aufwendiger, da hier das Ziel verfolgt wird, alle möglichen Kombinationen der Faktoren zu untersuchen. Jedoch reichen bei dem Versuchsplan  $4 \times 4 = 16$  Versuchen aus, also 8 weniger als beim klassischen Ansatz. Die Ursache hierfür liegt in der Ausgewogenheit des Plans, die zum einen keine Faktorkombination bevorzugt, und es des Weiteren ermöglicht, die Ergebnisse zweier Kombinationen für die Berechnung eines Effekts zusammen zu fassen. Das bedeutet, dass 8 Wertepaare zur Berechnung eines Effekts verwendet werden und somit eine vergleichbare statistische Absicherung wie im klassischen Fall gegeben ist. Zusätzlich erhält man Ergebnisse für die Kombination der beiden Effekte und kann überprüfen, ob diese miteinander wechselwirken. Ein Einführung in die statistische Versuchsplanung geben die Kurzlehrbücher von W. Kleppmann<sup>52</sup> und A. Orth<sup>53</sup>, anhand derer folgendes Modell aufgebaut wurde.

### 4.4.1 Modell und Design

In der Praxis kann normalerweise nicht davon ausgegangen werden, dass eine Abhängigkeit linear verläuft. Die lineare Näherung ist jedoch bezüglich des nötigen Versuchsaufwandes schnell und einfach aufzustellen und dient vorrangig zur Bestimmung des Zusammenspiels mehrerer Faktoren oder genereller Aussagen ohne Anspruch auf ein exaktes Ergebnis. Wird die Lage eines Maximums (wie z.B. der Ausbeute) oder eines Minimums (z.B. der Verlust von Stoffeigenschaften) gesucht, ist es wichtig, ebenfalls die Nichtlinearität zu untersuchen. Dabei beschränkt man sich zumeist auf eine kleinere Anzahl von Faktoren, deren Einfluss detaillierter betrachtet werden soll. In der Regel verwendet man dafür ein quadratisches Modell zur Bestimmung der jeweiligen Zielgröße. Sind für lineare Zusammenhänge zwei Niveaus zu untersuchen, werden für quadratische Zusammenhänge meist drei oder fünf Niveaus herangezogen.

Ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan (central-composite-design) CCD ist die Erweiterung eines vollfaktoriellen Versuchsplanes mit einem sogenannten CCD-Stern und einem Zentrumsversuch, dessen Versuchspunkte über die des

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

faktoriellen Planes hinausgehen (vgl. Abbildung 4.33). Es kann auch ein teilfaktorieller Versuchsplan zugrunde gelegt werden, wenn dieser eine ausreichende Auflösungsstufe besitzt, so dass Haupt- und Wechselwirkungseffekte unabhängig voneinander bestimmbar sind. Der Abstand der Sternpunkte vom Zentrum gibt dabei an, ob ein drei- oder ein fünf-Niveauplan zugrunde liegt. Da die einzelnen geschätzten Koeffizienten orthogonal zueinander sind, erhält man mit diesem Ansatz bei gegebenen Versuchswiederholungen sehr schmale Vertrauensbereiche.

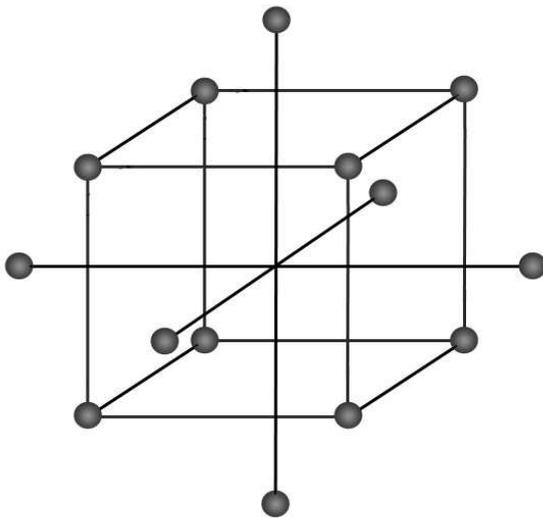


Abbildung 4.33: Zentral zusammengesetzter Versuchsplan für 3 Faktoren

Basierend auf diesem sehr geordneten Schema ist man jedoch an eine feste Anzahl von Versuchen gebunden. Dies erweist sich gerade bei der Betrachtung mehrerer Faktoren mit nicht-linearen Zusammenhängen als sehr aufwendig. Ein vollständig faktorieller Versuchsplan mit drei Niveaus und  $k$  Faktoren enthält alle  $3^k$  Faktorstufenkombinationen. Bereits für 4 Faktoren erhält man somit 81 Faktorstufenkombinationen und einen kaum mehr durchführbaren Versuchsplan. Als Alternativen können vermengte Pläne, Box-Behnken-Pläne oder Optimale Pläne verwendet werden. Wie der Name sagt, werden bei den vermengten Plänen 2-Faktorwechselwirkungen und Faktoren miteinander vermengt, weshalb sie für quantitative Aussagen nicht empfehlenswert sind und zumeist nur in Screening-Versuchen zum Einsatz kommen. Box-Behnken-Pläne verwenden ebenfalls eine Auswahl aus den Faktorstufenkombinationen, jedoch ist die Auswahl so optimiert, dass 2-Faktorwechselwirkungen bestimmt werden können. Bei Box-Behnken-Plänen werden alle Faktoren auf drei Stufen verändert, was zum Teil von Vorteil

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

sein kann. Jedoch wird empfohlen, diese Pläne nur in Ausnahmefällen zu verwenden, wenn die Anzahl der Faktorstufen aus technischen Gründen auf drei beschränkt ist.

Die so genannten optimalen Pläne ermöglichen im Prinzip eine volle Freiheit bei der Festlegung des Versuchsplans. Ein Versuchsplan wird als optimaler Plan bezeichnet, wenn er so ausgelegt ist, dass eine festgelegte Kombination von Faktorstufen optimal, d.h. mit möglichst geringer Fehlerstreuung, quantifiziert werden kann. Zu Beginn werden hier eine große Anzahl Faktorstufenkombinationen als mögliche Kandidaten vorgegeben, sowie ein Modell, an das die Ergebnisse angepasst werden sollen, und die Anzahl an Einzelversuchen  $N$  festgelegt. Aus dem zunächst vollständig faktoriellen Versuchsplan können nahezu beliebig Faktorstufenkombinationen entfernt werden. Hierbei können aus Vorversuchen ermittelte Erkenntnisse einfließen, aufgrund derer man erwarten kann, dass bestimmte Extremkombinationen keine sinnvollen Ergebnisse liefern werden. Die Einzelversuche werden iterativ so ausgewählt, dass nach bestimmten Kriterien eine optimale Anpassung an das Modell erreicht wird. Folgende Kriterien beziehen sich auf die Koeffizienten des Regressionsmodells:

- A-optimal: Die Breite der Vertrauensbereiche für die Regressionskoeffizienten ist im Mittel so klein wie möglich
- D-optimal: Das Volumen des gemeinsamen Vertrauensbereichs für die Regressionskoeffizienten ist so klein wie möglich
- E-optimal: Die größte Breite des Vertrauensbereichs für einen Regressionskoeffizienten ist so klein wie möglich

Da der Aufwand für D-optimale Pläne am geringsten ist und für die Beurteilung eines Versuchsplanes sämtliche Kriterien im Mittel genauso gut geeignet sind, werden diese am Häufigsten eingesetzt.

Ein Nachteil der optimalen Pläne ist, dass sie nicht mehr orthogonal sind. Das bedeutet, dass die einzelnen Faktoren nicht mehr unabhängig voneinander bestimmt werden können und somit bei der Berechnung sämtliche Korrelationen zwischen den Faktoren berücksichtigt werden müssen. Für die Berechnung müssen zwangsläufig Matrizen herangezogen werden, weshalb im Vergleich zu

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

orthogonalen Plänen ein deutlich höherer Rechenaufwand entsteht. Aus der Versuchsmatrix  $X$  muss die Varianz-Kovarianz-Matrix  $(X^T \cdot X)^{-1}$  ermittelt werden. Mit deren Hilfe kann man aus dem Messvektor  $y$  die einzelnen Einflussfaktoren nach dem Zusammenhang  $(X^T \cdot X)^{-1} X^T y$  bestimmen. Eine Realisierung derartiger Pläne ist somit nur mit entsprechender Software zu lösen, jedoch ist in den Softwarelösungen der meisten Anbieter die Funktion zur Erstellung D-optimaler Pläne enthalten.

Ein weiteres Augenmerk ist auf das verwendete Modell zu richten, da die durch den Algorithmus ermittelten Versuchspläne stark von diesem anhängen. Da der richtige Modellansatz im Vorfeld normalerweise nicht bekannt ist, liegt hier eines der größten Probleme dieser Pläne. Abweichungen von dem einmal gewählten Modell sind zudem aus den Versuchsergebnissen nur schlecht zu erkennen.

Zur Auswahl eines geeigneten Modells gibt beispielsweise die Software MODDE die Effizienzgröße  $G_{\text{eff}}$  an, die die Effizienz des D-optimalen Designs mit dem faktoriellen Ansatz vergleicht und wie folgt definiert ist.

$$G_{\text{eff}} = \frac{100 \cdot p}{n \cdot d}$$

$p$  = Anzahl der Terme im Modell

$n$  = Anzahl der Versuche im Versuchsplan

$d$  = Maximale relative Varianz der Prognosewerte

Eine weitere Kenngröße für die „Güte“ des Designs ist die Effizienz des Designs, die aus dem Logarithmus der Determinante  $X'X$ , dem normalisierten Logarithmus der Determinante  $X'X$  und einem errechneten Zustandswert ermittelt werden kann.

### 4.4.2 D-optimaler Versuchsplan

Anhand der bereits gesammelten Ergebnissen der kationisch gehärteten Epoxidharzsysteme hatten sich die optimalen Komponenten zum Einsatz im

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

thermisch hoch belasteten System bereits herausgestellt. Für die Wollastonit gefüllte Harze erschien es daher sinnvoll, die Zusammenhänge der einzelnen Komponenten und Ihre Wechselwirkungen genauer zu bestimmen. Als Basis wurde der bewährte Phenolnovolak DEN 431 mit dem Amin-Addukt/Imidazol Härter Ajicure/Curezol verwendet. Als Faktoren werden folgende variable Komponenten bzw. Einflussgrößen auf den drei Faktorstufen 1, 0 und -1 untersucht.

- **Festharzgehalt:** Anteil der festen DCPD-Novolaks bezogen auf die Epoxidharzmischung auf den Stufen 0 %, 15 % und 30 %.
- **Flexibilisatorgehalt:** Anteil des flexibilisierenden Polyglykol-DGEs bezogen auf die Epoxidharzmischung auf den Stufen 0 %, 7.5 % und 15 %.
- **Füllstoffgehalt:** Anteil des Füllstoffs Wollastonit bezogen auf die gesamte Formulierung auf den Stufen 0 %, 25 % und 50 %.
- **Temperatur:** Temperaturlagerung bei den Temperaturstufen 230 °C , 240 °C und 250 °C.

Der optimale Bereich des Festharzgehalts hatte sich im kationisch gehärteten System bei 20-30 %, der des Flexibilisators bei 10-15 % gezeigt. Es lag somit nahe, einen vergleichbaren Bereich für das Ajicure/Curezol System zu wählen. Bei einem Füllstoffgehalt von 50 Gew.-% Wollastonit 283-900 war das System im Labormaßstab akzeptabel vergussfähig und sollten für diese Untersuchung als obere Grenze genügen, um die Effekte durch die Befüllung zu quantifizieren. Der Temperaturbereich von 230 °C, bei der sich das untersuchte Epoxidharze vergleichsweise langsam zersetzt, bis zu 250 °C, an der die Zersetzung bereits sehr schnell voranschreitet, umfasste somit den Schwellenbereich dieser Epoxidharzsysteme, oberhalb derer keine langfristige Verwendbarkeit dieser Harze zu erwarten war.

Das Modell wurde mit Hilfe des Programms MODDE aufgestellt und auf 31 Einzelversuche mit 3 zusätzlichen Wiederholungsversuchen optimiert. Diese mehrfach zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführten Wiederholungsversuche dienen dazu, den Versuchsfehler bei der Probenherstellung zu ermitteln.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Tabelle 4.14: FVP - Versuchsplan zur Bestimmung der Einflussgrößen Festharzgehalt, Flexibilisatorgehalt, Füllstoffgehalt und Temperatur

Nr.	Name	Festharzgehalt in %	Flexibilisatorgehalt in %	Füllstoffgehalt in %	Temperatur in °C
1	N1*	0	0	0	230
2	N2*	30	0	0	230
3	N3*	15	7,5	0	230
4	N4*	0	15	0	230
5	N5*	30	15	0	230
6	N6*	30	0	25	230
7	N7*	0	15	25	230
8	N8*	0	0	50	230
9	N9*	15	0	50	230
10	N10*	30	7,5	50	230
11	N11	0	15	50	230
12	N12	30	15	50	230
13	N13	0	0	0	240
14	N14	30	15	0	240
15	N15*	15	7,5	25	240
16	N16	15	15	25	240
17	N17	30	0	50	240
18	N18*	0	7,5	50	240
19	N19*	15	0	0	250
20	N20	30	0	0	250
21	N21*	0	7,5	0	250
22	N22	0	15	0	250
23	N23	0	15	0	250
24	N24	30	15	0	250
25	N25*	0	0	25	250
26	N26*	30	7,5	25	250
27	N27	0	0	50	250
28	N28*	30	0	50	250
29	N29*	0	15	50	250
30	N30*	15	15	50	250
31	N31	30	15	50	250
32	N32	30	15	50	250
33	N33*	30	15	50	250
34	N34*	30	15	50	250

Die mit \* gekennzeichneten Versuche wurden für den Versuchsplan zur Bestimmung der thermomechanischen Eigenschaften herangezogen.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Zudem wurde die Versuchsreihenfolge statistisch über den Versuchsraum verteilt, um eventuelle Abhängigkeiten zu eliminieren, die auf Umwelteinflüsse, also sich zeitlich verändernde Störgrößen, zurückzuführen sind. Das so erhaltene Modell konnte mit einer Effizienz von  $G_{\text{eff}} = 0.81$  als sehr gut eingestuft werden. Eine weitere Erhöhung der Effizienz hätte nur durch deutlich mehr Versuche erreicht werden können. Der entsprechende Versuchsplan ist in Tabelle 4.14 aufgeführt.

Nach der Probenherstellung wurde die Temperaturlagerung mit sämtlichen Proben parallel in 3 verschiedenen Öfen durchgeführt. Nach 500 h, 1000 h und 1500 h wurden die Proben aus dem Ofen entnommen und die jeweilige Masse bestimmt. Aus dem Vergleich der Wägungen mit den Werten vor Beginn der Auslagerung ergaben sich so die jeweiligen Masseverluste. Für die gefüllten Proben wurden zwei Werte für den Masseverlust errechnet, der Erste bezogen auf die Harzmatrix, der Zweite bezogen auf die gesamte Probe.

Die Bewertung des Versuchsplans ist im Anhang zusammengefasst. Dabei wird als Maß für die prozentuale Abweichung der Ergebnisse, die durch das Modell dargestellt werden, die Kenngröße  $R^2$  herangezogen. Diese beschreibt somit, wie gut das Modell zu den Daten passt. Ein hoher  $R^2$ , wie er in diesem Fall mit 99.1 % vorlag, ist notwendig für ein gutes Modell, sagt aber nicht zwingend aus, dass das Modell auch gut ist. Gerade bei Modellen mit wenigen Freiheitsgraden FG, kann man schlechte Modelle mit hohem  $R^2$  erhalten. Interessanter ist hier die Betrachtung der Vorhersagbarkeit neuer Ergebnisse, die durch die Größe  $Q^2$  ausgedrückt wird. Diese symbolisiert die prozentuale Abweichung der über die Vergleichsprüfung (Cross-Validation) modellierten Ergebnisse gegenüber den experimentellen Ergebnissen, und zeigt also an, wie gut das Modell neue Ergebnisse vorhersagen kann. Mit  $Q^2 = 97.2 \%$  konnte das Modell als aussagekräftig eingestuft werden.

### 4.4.3 Auswertung der thermischen Stabilität

Am Regressionskoeffizienten lässt sich in der Regressionsanalyse der Beitrag des einzelnen Faktors für die Prognose der abhängigen Variablen ablesen. Die einzelnen Regressionskoeffizienten sind für die beiden Auswertemodelle, den auf

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

die Harzbasis und den auf die Gesamtformulierung bezogenen Masseverlust, in Abbildung 4.34 aufgetragen. Die Vergleichbarkeit der Koeffizienten ist durch die zentrierten und skalierten Daten gegeben und repräsentiert die Antwort des Modells, wenn ein Faktor sich von 0 auf 1 ändert, während die anderen Faktoren auf ihrem durchschnittlichen Wert gehalten werden.

Wie zu erwarten war, ist der Effekt der einzelnen Faktoren auf den Masseverlust im Falle der auf die Harzbasis bezogenen Auswertung deutlich größer. Dies rührt von dem bereits zuvor angesprochenen negativen Einfluss der Befüllung des Systems mit anorganischem Füllstoff. Interessant ist jedoch, dass der Kombinationseffekt aus Flexibilisator und Füllstoff in beiden Modellen einen positiven Einfluss auf die Zersetzung hat. Zur Verdeutlichung des Füllstoffeffektes ist die Abhängigkeit des Masseverlusts von Füllstoffgehalt und Temperatur in Abbildung 4.35 für beide Betrachtungen nebeneinander aufgetragen.

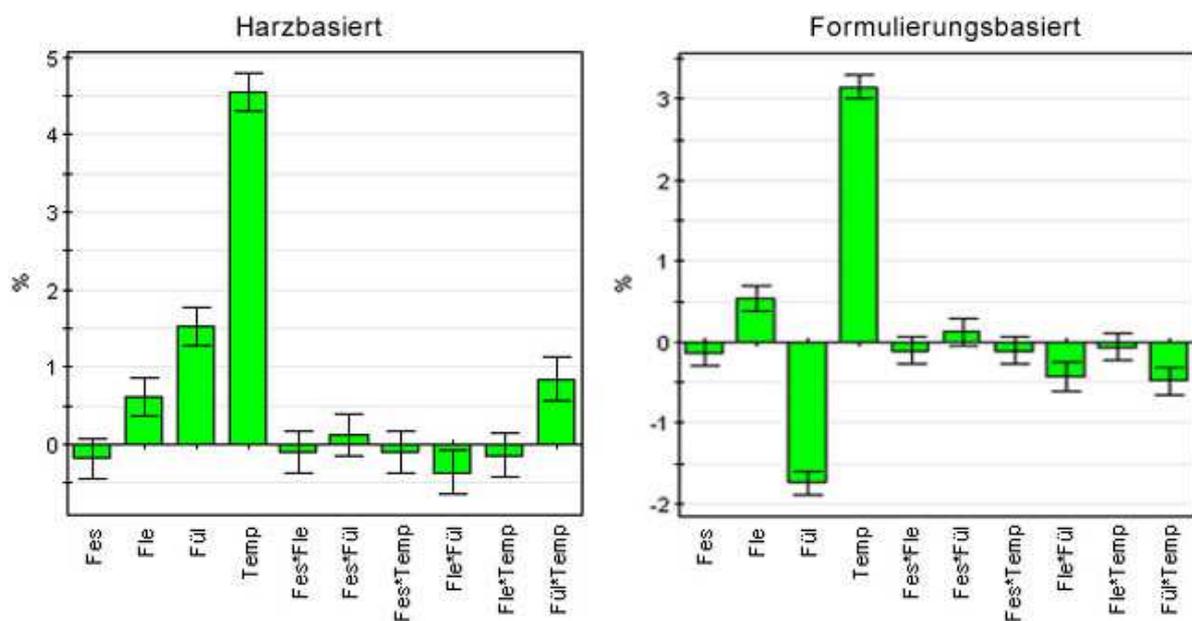


Abbildung 4.34: Auftragung der skalierten Regressionskoeffizienten der auf die Harzbasis und auf der Gesamtformulierung basierenden Masseverluste nach 1500 h Lagerung bei Änderung des Faktors von 0 auf 1

In beiden Betrachtungen erwies sich die Temperatur als die wichtigste Einflussgröße. Zugleich ist die Temperatur der limitierende Faktor für den

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Anwendungsbereich, weshalb die Bezugnahme der einzelnen Faktoren auf diese am Anschaulichsten ist.

Bei niedrigen Füllstoffgehalten liegen die Füllstoffpartikel vereinzelt und voneinander isoliert im Harz vor und üben einen stabilisierenden Effekt auf das Harz aus. Im Falle des harzbasierten Modells trat je nach Temperatur ab 10 – 15 Gew.-% Füllstoffgehalt eine beschleunigte Zersetzung ein, die auf die vermehrte Destabilisierung durch Füllstoffpartikel in Form mikromechanischer Deformationen zurückzuführen war. Dieser Effekt wurde im Falle des formulierungsbasierten Modell anfänglich überdeckt und verschiebte sich zu höheren Füllstoffgehalten. Wie auch bereits anhand der Auftragung der Regressionskoeffizienten zu sehen war, überstieg der positive Effekt durch die Befüllung und die damit verbundene Verringerung des Anteils an zersetzbarem, organischen Materials, den negativen Effekt des Füllstoffes bei weitem. Der Effekt des Füllstoffes lag hier deutlich im negativen Bereich, jedenfalls für die Auslagerungsdauer von 1500 h. Es war jedoch sehr wahrscheinlich, dass bei längeren Auslagerungsperioden der destabilisierende Effekt des Füllstoffes die Oberhand gewonnen hätte.

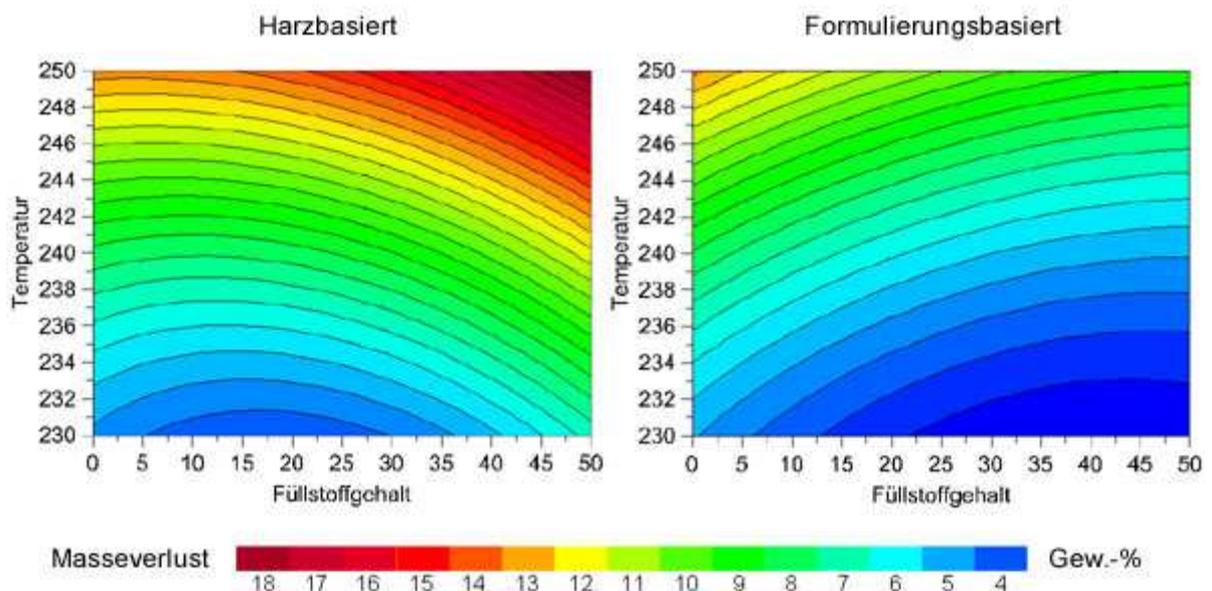


Abbildung 4.35: Einfluss des Füllstoffgehalts und der Temperatur auf den Masseverlust bezogen auf das Harz (links) und die gesamte Probe (rechts)

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Da für die Optimierung des Gießharzes die Zersetzungsrate der gefüllten Formulierung von praktischem Interesse war, wurde für die weiteren Auswertungen lediglich das formulierungsbasierte Modell betrachtet. Dabei wurden die anderen Faktoren im Null-Zustand, also z.B. 0 Gew.-% Flexibilisatoranteil, gewählt. Der Festharzgehalt zeigte einen sehr geringen Einfluss, jedoch einen positiven und mit steigender Temperatur an Gewicht zunehmenden. Die Zugabe von Flexibilisator in das ungefüllte, unmodifizierte System führte bei steigendem Flexibilisatorgehalt wie auch hin zu höheren Temperaturen zu einer steten Verschlechterung der thermischen Stabilität (vgl. Abbildung 4.36).

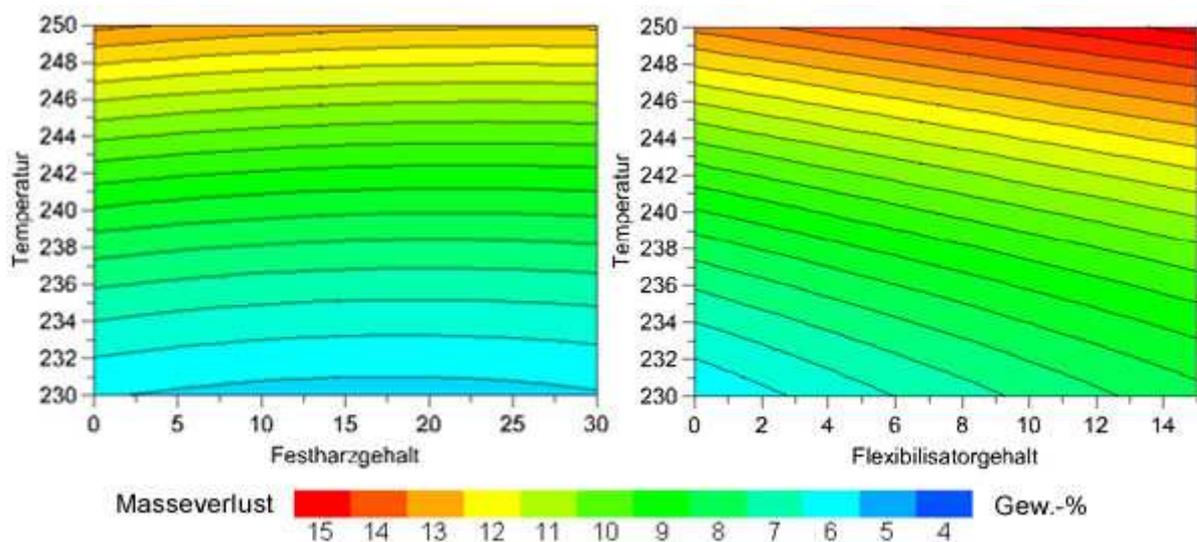


Abbildung 4.36: Einfluss der Temperatur, sowie des Festharzgehalts (links) und des Flexibilisatorgehalts (rechts) auf den Masseverlust

Betrachtet man das in Abbildung 4.37 dargestellte Zusammenwirken zwischen Festharz- und Füllstoffgehalt für die drei Temperaturstufen, ist ebenfalls nur ein sehr geringer Einfluss zu erkennen. Je höher die Temperatur, desto destabilisierender wirkte der Füllstoff. Das Optimum für den Festharzanteil lag im Bereich von 15 – 20 Gew.-% an der Harzmischung, ein höherer Anteil wirkte eher destabilisierend.

Eine deutlichere Wechselwirkung zeigte der Füllstoffgehalt mit dem Flexibilisatorgehalt (vgl. Abbildung 4.38). Mit steigendem Füllstoffgehalt wurde der destabilisierend Einfluss des Flexibilisators immer geringer, bis er ab 45 Gew.-%

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Füllstoffgehalt bei der 250 °C Temperaturlagerung keinen negativen Einfluss mehr auf das System hatte. Es war hier jedoch ein Trend zu sehen, der auf längere Lagerungszeiten hin betrachtet und bei hohen Füllgraden einen positiven Effekt des Flexibilisators vermuten ließ. Das Harzsystem als solches war an sich bereits infolge der geänderten Härtung deutlich stabiler als die zuvor betrachteten kationisch gehärteten Systeme. Es war ein weniger rissanfalliges System entstanden, das nicht in der betrachteten Zeitspanne den Grad der Versprödung erreicht hatte, an dem der gewünschte stabilisierende Effekt des Flexibilisators eingetreten wäre. Aus diesem Grund hatte die Beigabe des Flexibilisators für die Optimierung der thermischen Stabilität dieses Harz-Härter-Systems kaum einen Sinn. Der nächste Schritt für nachfolgende Arbeiten wäre somit, auf der Basis des veränderten Harz-Härter-Systems, ein erneutes Screening mit verschiedenen Flexibilisatoren und Füllstoffen bzw. höheren Füllgraden durchzuführen.

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

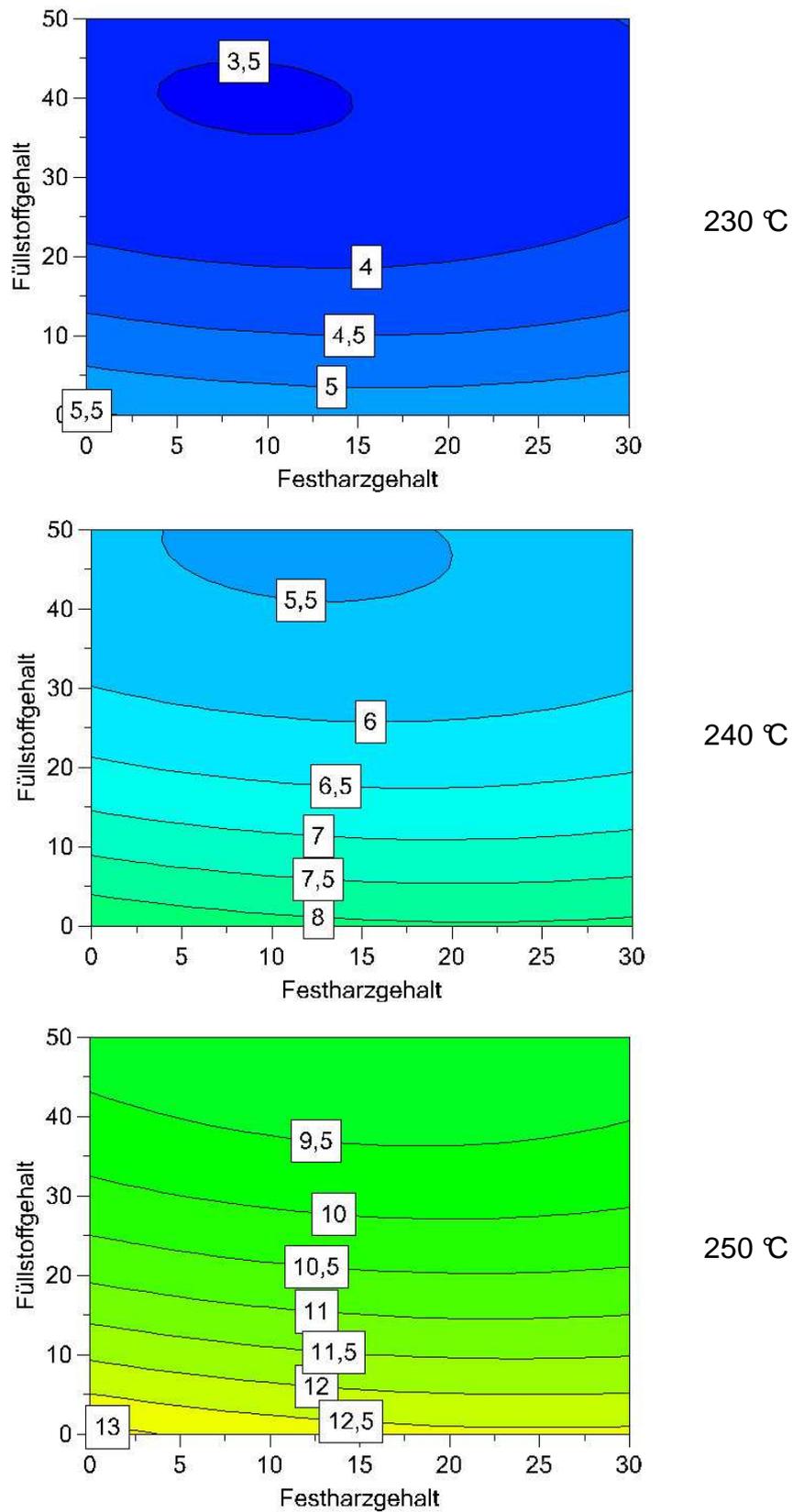


Abbildung 4.37: Einfluss des Füllstoffgehalts und des Festharzgehalts auf den Masseverlust in Gew.-% ohne Flexibilisatorzusatz nach 1500 h Lagerung bei 230 °C (oben), 240 °C (mitte) und 250 °C (unten).

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

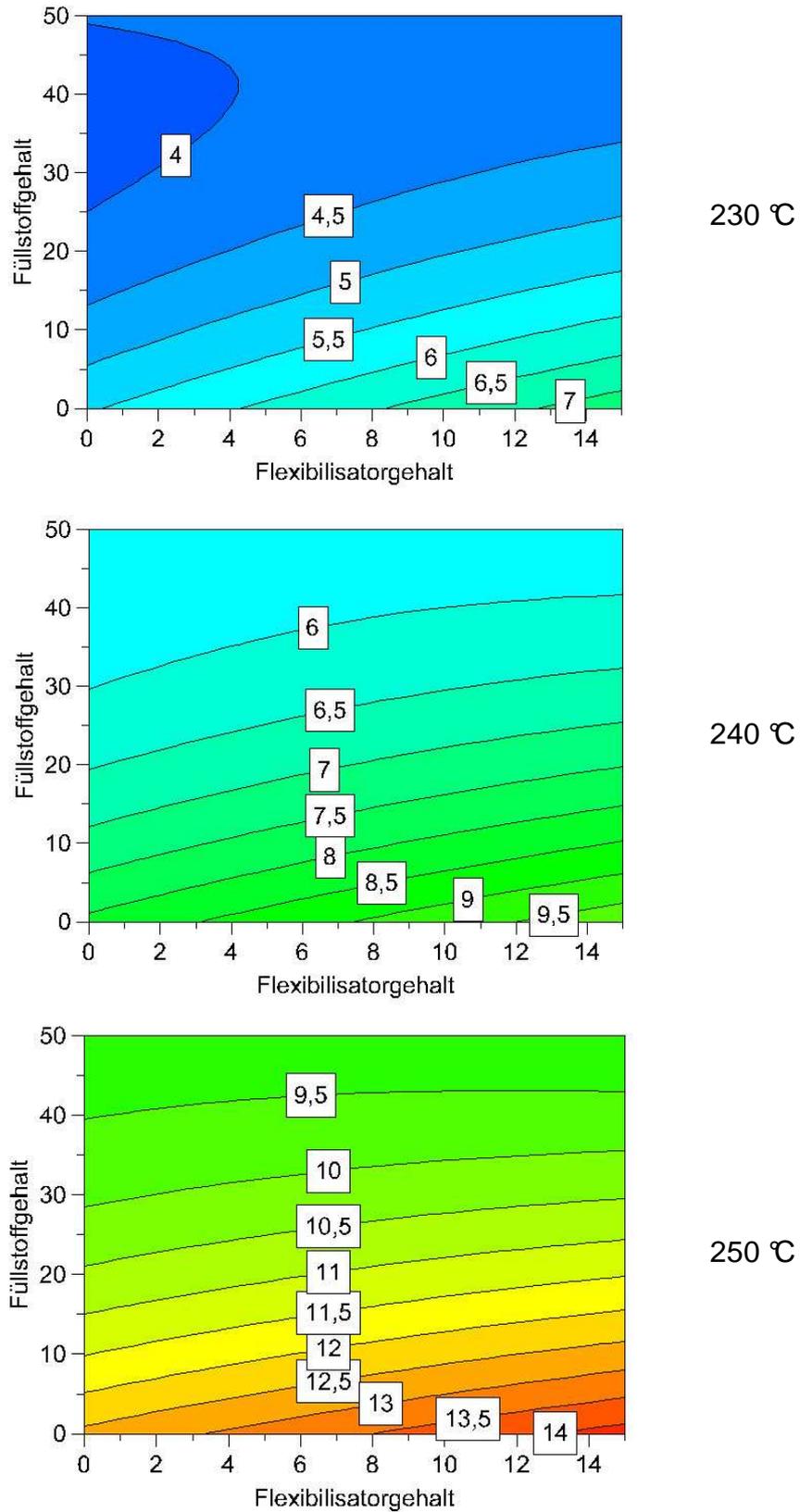


Abbildung 4.38: Einfluss des Füllstoffgehalts und des Flexibilisatorgehalts auf den Masseverlust in Gew.-% ohne Festharzzusatz nach 1500 h Lagerung bei 230 °C (oben), 240 °C (mitte) und 250 °C (unten).

#### 4.4.4 Auswertung der thermomechanischen Eigenschaften

Aus den Experimenten zur Bestimmung der thermischen Stabilität, konnten Proben gewonnen werden, die für die Erstellung eines Modells zur Simulation der thermomechanischen Eigenschaften verwendet werden konnten. Für diese Betrachtung wurde der Faktor „Temperatur“ frei gelassen, da die thermomechanischen Eigenschaften vor der Lagerung simuliert werden sollten. So wurde ein Datensatz aus 21 ausgewählten Formulierungen des vorhergegangenen Arbeitsplans erhalten. In der Abbildung 4.39 sind die normalisierten Regressionskoeffizienten für die einzelnen Messgrößen aufgetragen. Die Normalisierung war notwendig, um die Koeffizienten miteinander vergleichen zu können. Augenscheinlich deutete sich so bereits an, dass die einzelnen Antworten des Modells hauptsächlich von jeweils einem Faktor abhängen. Die Tg wurde durch die Zugabe des Flexibilisators stark abgesenkt und durch die Erhöhung des Festharz- bzw. Füllstoffgehalts nur in vergleichsweise geringem Ausmaß angehoben. Der E-Modul und der CTE unterhalb Tg wurden nahezu vollständig durch den Füllstoffanteil bestimmt.

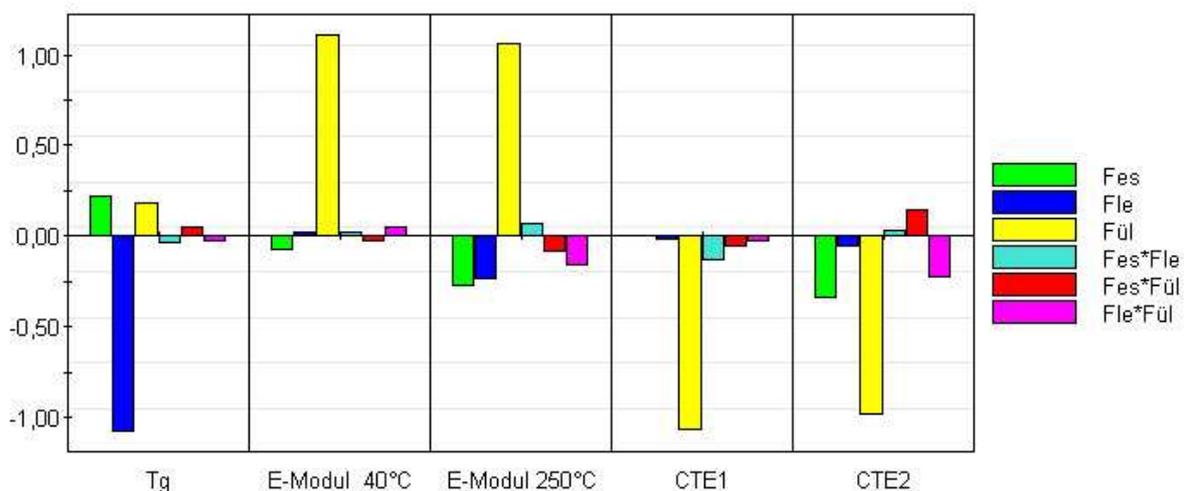


Abbildung 4.39: Auftragung der normalisierten Regressionskoeffizienten für die thermomechanischen Eigenschaften des gefüllten, flexibilisierten Epoxidharzes

## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Betrachtet man die einzelnen Einflüsse im Detail (vgl. Abbildung 4.40), so lassen sich diese ersten Einschätzungen bestätigen. Die Wirkungen der Faktoren Flexibilisator- und Festharzgehalt sind hier abhängig von der des Füllstoffanteils aufgetragen. Der jeweils nicht aufgeführte Faktor befindet sich auf seinem Nullwert.

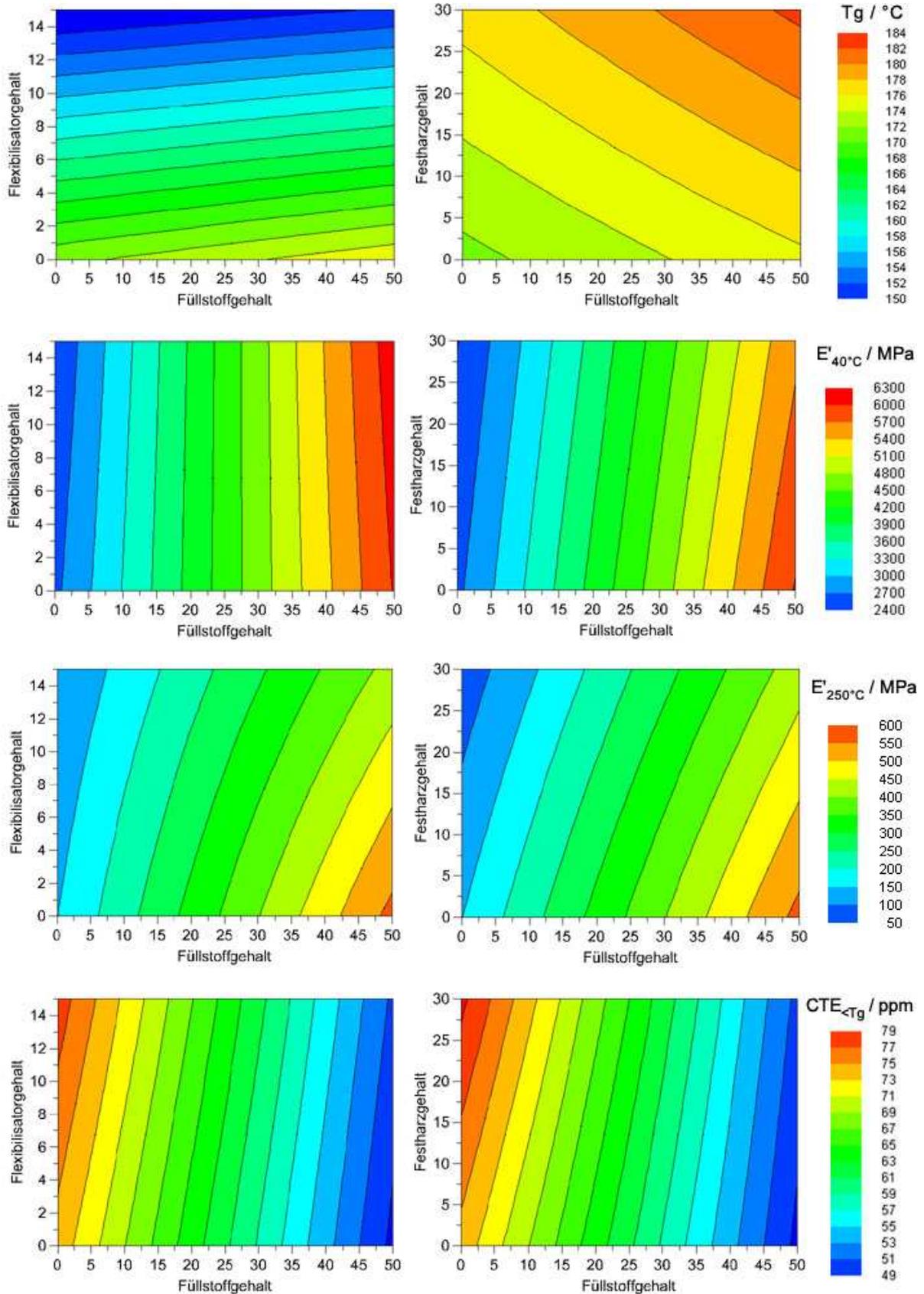
Bezüglich der Tg zeigten der Festharzgehalt infolge der Erhöhung des Vernetzungsgrads, sowie der Füllstoffanteil aufgrund des Einbringens der unflexiblen Partikeln in ihren Variationsbereichen einen geringen Anstieg um etwa 6 °C. Die beiden Einflussgrößen sind unabhängig von einander. Im Vergleich des Flexibilisatoreffekts mit dem Füllstoffeffekt zeigt sich die Dominanz des Ersteren. So konnte mit 15 Gew.-% Flexibilisator eine Absenkung des Tg um 20 °C erreicht werden.

Bei der Betrachtung des E-Moduls bei 40 °C war hingegen kein signifikanter Einfluss des Flexibilisator- oder Festharzgehalts festzustellen. Unterhalb der Tg ist der E-Modul somit vollständig vom Füllstoffanteil abhängig. Oberhalb Tg zeigten die beiden Faktoren einen vergleichbar kleinen Effekt.

Eine geringe Erhöhung des CTE durch Flexibilisator oder Festharz war lediglich im ungefüllten System zu erkennen, und verschwand mit zunehmendem Füllstoffgehalt nahezu vollständig. Dadurch erhält man ein durch die drei untersuchten Faktoren gut steuerbares System, das es ermöglicht, die thermomechanischen Eigenschaften der unbelasteten Formulierung in Kombination mit der thermischen Belastbarkeit vorherzusagen.

# KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Abbildung 4.40: Einfluss des Füllstoffgehalts sowie des Flexibilisator- bzw. Festharzgehalts und auf die  $T_{g_{DMTA}}$  (oben),  $E'_{40^{\circ}C}$  (Mitte oben),  $E'_{250^{\circ}C}$  (Mitte unten) und  $CTE_{<T_g}$  (unten)



## KAPITEL 4 - FORMULIERUNGEN AUF EPOXIDHARZBASIS

Anhand ausgewählter Proben konnte die Veränderung der thermomechanischen Eigenschaften nach der Temperaturlagerung über 1500 h bei 250 °C abgeschätzt werden (vgl. Tabelle 4.15). Abhängig von der Modifikationsart ergeben sich für die zu 50 Gew.-% gefüllten Formulierungen unterschiedlich deutliche Veränderungen. Letztendlich erreichten diese Formulierungen jedoch einen vergleichbaren Zustand, der durch die Erhöhung des Tg-Werts auf etwa 205 °C, des E'40°C auf etwa 6900 MPa und der Absenkung des CTE auf etwa 43 ppm gekennzeichnet war.

Tabelle 4.15: DMTA Messung zur Bestimmung der thermomechanischen Eigenschaften vor und nach 1500 h Temperaturlagerung bei 250 °C

DMTA	Tg in °C	E'40°C in MPa	CTE<Tg in ppm	Tg in °C	E'40°C in MPa	CTE<Tg in ppm
D-Woll. 50%	175	6010	48	206 (+18%)	6870 (+14%)	42 (-14%)
D-HP30-Woll. 50%	184	5580	48	205 (+12%)	6970 (+25%)	43 (-10%)
D-HP30-EXA15-Woll. 50%	153	6090	48	205 (+34%)	6985 (+15%)	43 (-10%)

Bei der Belastung dieser Epoxidharzsysteme ist somit stets mit einer deutlichen Versprödung zu rechnen. Es konnte jedoch mit dem Ajicure/Curezol Härter eine Epoxidharzformulierung herausgearbeitet werden, die im Bereich zwischen 230 und 250 °C einsatzfähig ist. Die Eigenschaften der aus den ausgewählten Komponenten gebildeten Formulierung konnten mit Hilfe der FVP zugänglich gemacht werden, durch die neben der thermischen Belastbarkeit auch die thermomechanischen Kenngrößen abgeschätzt werden können.

## Kapitel 5

### Formulierungen auf Bismaleinimidharzbasis

Die Verbundwerkstoffe mit Imidstrukturen im Polymerrückgrat besitzen ausgezeichnete thermische und mechanische Eigenschaften. Prinzipiell können Polyimide in drei Gruppen unterteilt werden: Kondensations-, Additions- und thermoplastische Polyimide. Kondensations-Polyimide besitzen zwar die besten Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen, können jedoch nur über Precursor verarbeitet werden. Dies schränkt ihre Anwendbarkeit auf Filme und Fasern ein. Additions-Polyimide wie z.B. die Bisnadimide oder Bismaleinimide, welche keinerlei flüchtige Komponenten während der Härtung freisetzen, sind einfacher herzustellen und werden bereits erfolgreich für Leiterplattenmaterialien, in der Pulverlamination, sowie als faserverstärkte Verbundstoffe eingesetzt, da ihre Verarbeitbarkeit den Epoxidharzen sehr ähnlich ist. Die thermoplastischen Polyimide sind zwar thermisch belastbarer als andere Polyimid-Typen, haben jedoch einen sehr hohen Schmelzpunkt und sind somit schlechter einsetzbar.<sup>54,55</sup>

#### 5.1 Polymerisation von Bismaleinimidharzen

Die Bismaleinimidharze sind Duroplaste, die eine exzellente Balance zwischen Verarbeitungseigenschaften und Hochtemperaturstabilität aufweisen. Unter den duroplastischen Polyimiden nehmen sie eine besondere Stellung ein, da die bei der

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

Härtung reagierende Vinylgruppe als Teil des fünfzähligen Imidrings durch die beiden benachbarten Carbonylgruppen stark aktiviert ist. Sie besitzen relativ geringe Härtungstemperaturen zwischen 150-250 °C, ähnlich denen der Epoxidharze, und setzen während der Härtung keine flüchtigen organischen Komponenten frei. Aufgrund ihrer hohen Vernetzungsdichte und hohen Kettensteifigkeit besitzen sie eine sehr gute thermische Beständigkeit. Sie werden gerne eingesetzt, da sie außerdem eine hohe thermischen Formbeständigkeit sowie einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen.<sup>56,57</sup>

Hergestellt werden Bismaleinimide in der Regel über eine zweistufige Reaktion von Maleinsäureanhydrid und Diaminen. In Gegenwart von Essigsäureanhydrid und katalytischen Mengen an Nickelacetat und Triethylamin. Durch einfache Variation der zumeist aromatischen Diamine kann eine große Zahl von Bismaleinimiden mit der in Abbildung 5.1 gezeigten generellen Struktur hergestellt werden. Das am häufigsten eingesetzte Bismaleinimid ist das 4,4-Bismaleinimido-diphenylmethan (MDAB).<sup>54</sup>

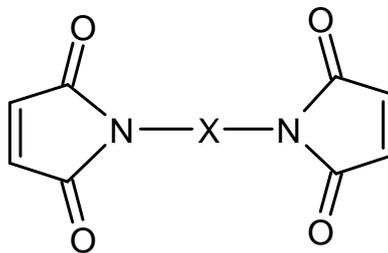


Abbildung 5.1: Generelle Struktur eines Bismaleinimides.

Das Hauptproblem der ersten BMI-Harze ist ihr spröder Charakter. Gerade die Anforderungen aus dem Flugzeugbau, für den die thermischen Eigenschaften der BMI-Harze sehr reizvoll waren, verlangten nach Verbundstoffen mit deutlich höheren Schlagzähigkeiten und Bruchbeständigkeiten. Ein erster Schritt waren Amino-terminierte Präpolymere wie z.B. langkettige Sulfonether-Diamine, die nach der Umsetzung zu BMI-Harzen die Vernetzungsdichte verringern und somit eine erhöhte Zähigkeit im ausgehärteten Material erreichen. Die mechanischen Eigenschaften, d.h. die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und der E-Modul hängen im großen Maße von der Molmasse des Präpolymers ab.

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALIMIDHARZBASIS

Neben der BMI-Harz Technologie können die mechanischen Eigenschaften von BMI-Harzen mittels Comonomeren deutlich verbessert werden. In der Literatur sind folgende Copolymerisationen beschrieben.

- Copolymerisation mit hochreaktiven Vinylpolymeren wie Styrol, Divinylbenzol oder Vinyl-terminiertes Polystyrylpyridin.
- Copolymerisation mit Allylgruppen tragenden Reaktivverdünnern wie Triallylisocyanurat, Triallylcyanurat, o-Diallylphtalat oder Diallylbisphenol-A.
- Copolymerisation mit nucleophilen Komponenten wie Diaminen und Dihydrazinen, welche mittels Michael-Addition zu einer Kettenverlängerung des Bismaleinimids führen.
- Copolymerisation mit Cyanaten, Isocyanaten und Azomethinen.
- Copolymerisation mit Epoxidharzen.
- Copolymerisation mit ungestättigten Polyesterharzen, Vinylesterharzen und Acrylaten.
- Copolymerisation mit reaktiven Elastomeren.

Verwendet man Comonomere, die zum einen die mechanische Belastbarkeit verbessern und zum anderen bei Raumtemperatur im flüssigen Zustand vorliegen, können diese zugleich als reaktive Verdüner eingesetzt werden. Auf die am häufigsten eingesetzten Copolymere wird im Folgenden genauer eingegangen.<sup>57</sup>

### *BMI/Diamin-Copolymere*

In einem BMI/Diamin System gibt es diverse Reaktionen, die bei der Aushärtung des Materials auftreten können. Zwei dieser Reaktionen, die Maleinimid-Maleinimid Vernetzungsreaktion oder Homopolymerisation, R1, und die Michael-Addition oder Maleinimid-Amin Kettenverlängerung, R2, werden allgemein als die prädominanten Reaktionen angesehen (vgl. Abbildung 5.2). Die Homopolymerisation findet bei hohen Temperaturen ab 180 °C statt, wobei die Michael-Addition bei niedrigeren Temperaturen um 140 °C vorherrschend ist.<sup>58</sup> Mit Hilfe von Festkörper <sup>15</sup>N-NMR

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALIMIDHARZBASIS

Untersuchungen konnten zudem ein weiterer Reaktionspfad, R3, eine ringöffnende Aminolysereaktion gefunden werden, die über sämtliche Temperaturbereiche stattfindet.<sup>59</sup>

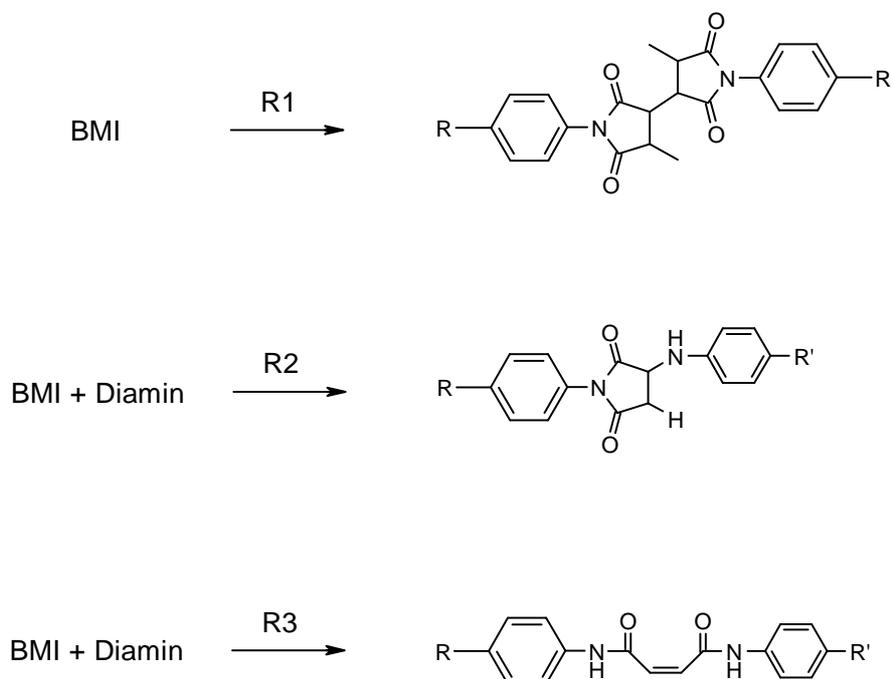


Abbildung 5.2: Vorherrschende Reaktionswege der Aushärtung von BMI/Amin Systemen: R1, Maleimid Homopolymerisation; R2, Michael-Addition; R3, Ringöffnende Aminolysereaktion

### *BMI/Propenylphenoxy-Copolymere*

Zwei Arten von Propenylphenoxy-Comonomeren werden derzeit angeboten, das 4,4'-Bis(propenylphenoxy)-benzophenon und das 4,4'-Bis(propenylphenoxy)-sulfon. Hergestellt werden diese Komponenten über die Reaktion von *o*-Allylphenol mit 4,4'-Dichlorphenylsulfon bzw. 4,4'-Difluorbenzophenon in N-Methylpyrrolidon. Infolge der alkalischen Reaktionsbedingungen werden die Allylgruppen quantitativ zu den Propenylprodukten isomerisiert. Die Härtung der Bis(propenylphenoxy)-Komponenten mit BMI erfolgt im ersten Schritt über eine Diels-Alder-Reaktion, gefolgt von einem Rearomatisierungsschritt, teils unter Reaktion mit einem weiteren BMI-Molekül (vgl. Abbildung 5.3).

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALDINIMIDHARZBASIS

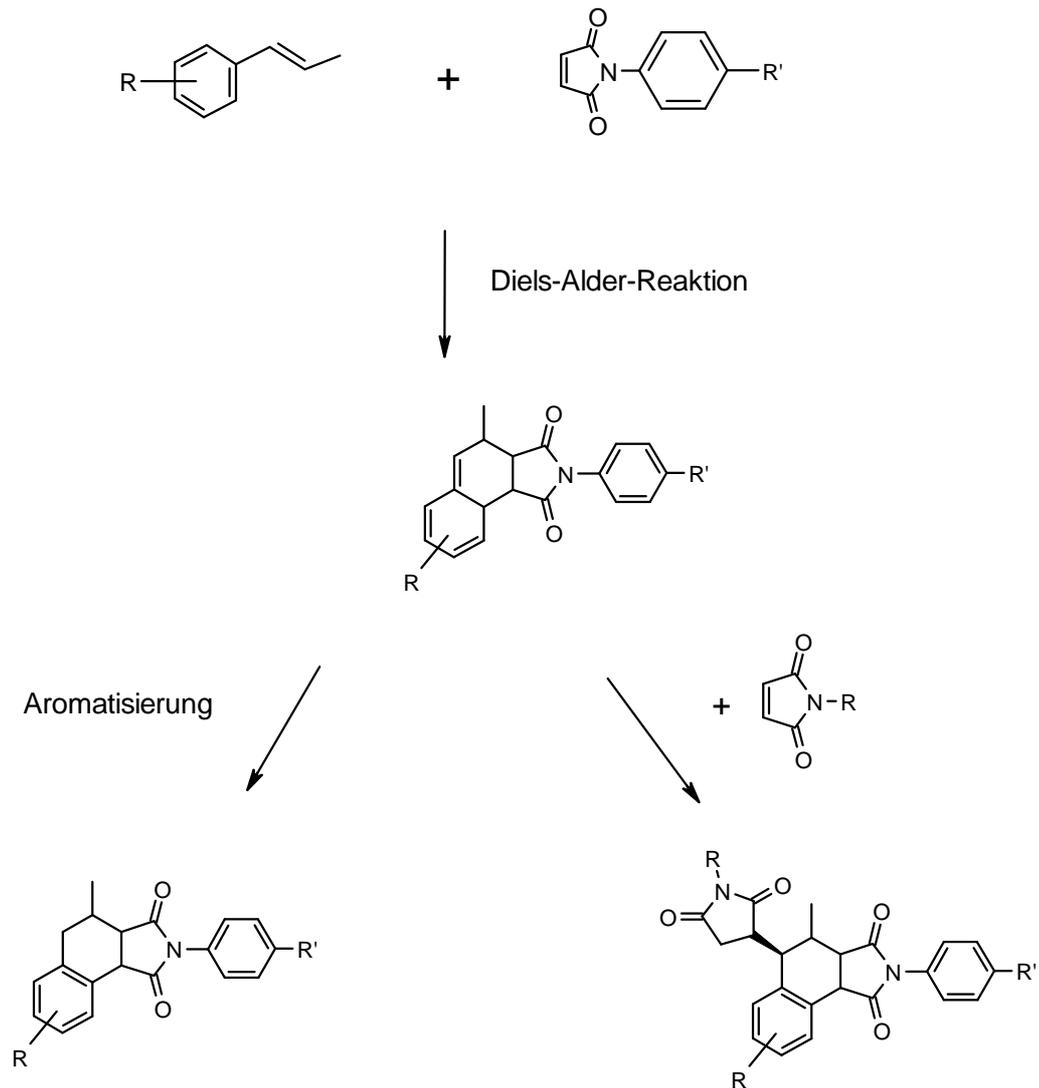


Abbildung 5.3: Härtungsmechanismus des BMI/Propenylphenoxy-Copolymers <sup>60</sup>

Die Bis(propenylphenoxy)-Comonomere sind niedrig schmelzende Materialien, die mit BMI bei niedrigen Temperaturen verschmolzen und bei Temperaturen von 170-230 °C ausgehärtet werden können. Das Verhältnis von n BMI und Bis(propenylphenoxy)-Comonomer kann über einen weiten Bereich variiert werden, wobei eine maximale Verstärkung des BMI-Harzprodukts bei einer Comonomerkonzentration von 30-40 Gew.-% erreicht wird.

*BMI/Allylphenol-Copolymere*

Eine bessere Verarbeitbarkeit besitzen die bei Raumtemperatur flüssigen Comonomere auf Allylphenol- und Allylphenyl-Basis, die mit BMI verstärkte Copolymere bilden. Gängig sind hier das *o,o*-Diallylbisphenol-A sowie die entsprechende Allylphenyl-Variante. Die Härtung der Diallylphenol-Komponenten mit BMI wurde anhand von NMR- und DSC-Untersuchungen studiert und folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen.<sup>61</sup> Im ersten Schritt erfolgt eine En-Reaktion, die bei relativ geringen Temperaturen ablaufen soll, und bildet als Zwischenprodukt ein substituiertes Styrol Derivat. Dieses reagiert mit überschüssigem BMI über eine Diels-Alder-Reaktion, gefolgt von einer Rearomatisierung des Systems (vgl. Abbildung 5.4).

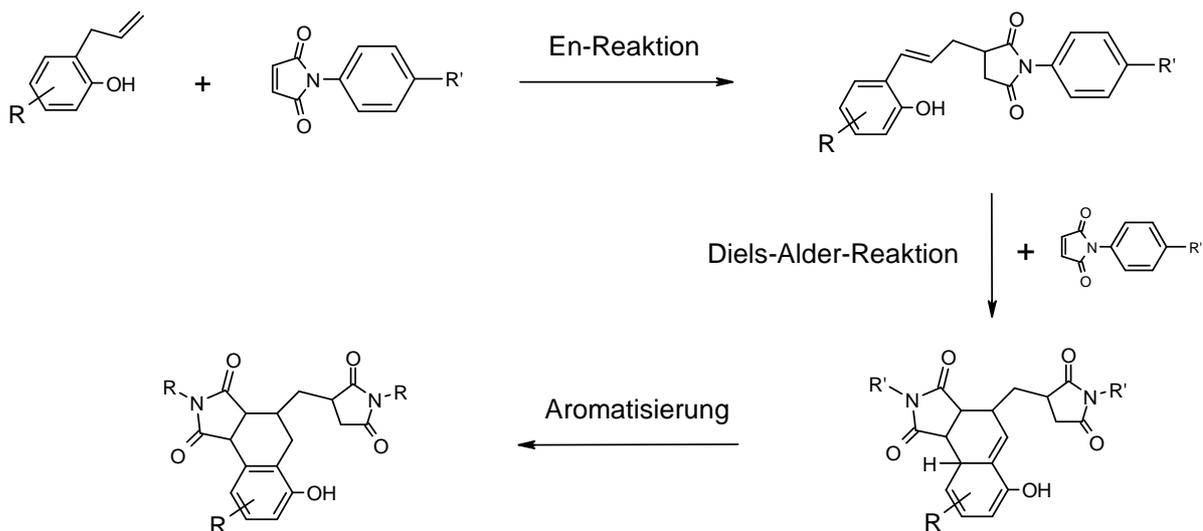


Abbildung 5.4: Härtungsmechanismus des BMI/Allylphenol-Copolymers<sup>62</sup>

Auch bei diesem Comonomer kann das Mengenverhältnis zur BMI-Komponente über einen großen Bereich eingestellt werden. Eine maximale Verbesserung wird im BMI/Allylphenol-Copolymer bei einem Allylphenol-Gehalt von 35 Gew.-% erreicht.<sup>57</sup>

### *BMI/CTBN-Kautschuk Copolymere*

Ein Ansatz, der bereits vielfach im Falle der Epoxidharze untersucht worden ist, ist der Einbau reaktiver, flüssiger Kautschuke wie Carboxy-terminierter Acrylnitril-butadien (CTBN) Kautschuke in die Harzmatrix. Die Philosophie war stets, spröde, hoch-Tg Materialien mit flüssigen, reaktiven Kautschuken zu modifizieren, um ein Material zu erhalten, das die geforderte Zähigkeit, aber auch eine hohe Tg aufweist. Es ist also nicht verwunderlich, dass BMI Harze ebenfalls mit CTBN-Kautschuk modifiziert wurden.<sup>63</sup> Aufgrund des chemischen Aufbaus des CTBN-Kautschuk mit ungesättigten Verbindungen entweder in der Hauptkette oder in Seitenketten, copolymerisieren die BMI und der CTBN-Kautschuk, wodurch der Elastizitätsmodul negativ beeinflusst wird. Die zudem begrenzte thermische Belastbarkeit des Kautschuks limitiert die Einsatzfähigkeit in hochtemperaturstabilen Harzen und sollte in der Anwendung kritisch betrachtet werden.<sup>57</sup>

### *Thermoplast modifizierte BMI*

Eine weitere Variante, der Sprödigkeit der BMI-Harze entgegen zu wirken, ist die Modifikation mit Thermoplasten. Diese werden für sich betrachtet als Alternative zu den BMI-Harzen gesehen, jedoch können sie aufgrund ihrer extrem schlechten Verarbeitungsbedingungen zumeist nicht eingesetzt werden. Eine Kombination der beiden Materialien liegt also auf der Hand. In der Literatur sind bereits Thermoplast-Modifizierungen mit Polyethersulfon, Polyetherimid und Polyhydantoin beschrieben, anhand derer eine deutliche Steigerung der Zähigkeit erreicht werden konnte. In REM-Studien konnte dabei andeutungsweise die Bildung eines phasenseparierten Systems im BMI/Thermoplast Verbundstoff beobachtet werden.<sup>64</sup>

### 5.2 Formulierung der Bismaleinimid Harzmatrix

Für den Aufbau der Bismaleinimidharze wurden die Produkte der Firma Technochemie/Degussa eingesetzt. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die bereits mit Diallylphenol- und Bis(propenylphenol)-Komponenten modifizierten Harzsysteme. Verwendet wurden die als Zähigkeitsmodifikator (Toughness Modifier) kommerziell erhältlichen Substanzen TM 123 (Propenylphenol-Typ) und TM 124 (Allylphenol-Typ). Beim Bismaleinimidophenylindan (BMPI) handelt es sich um ein synthetisiertes Produkt, das CIBA-GEIGY Ende der 1980er Jahre als experimentelles Produkt publiziert hatte, das jedoch nie kommerziell als Harz eingesetzt wurde. Die Bismaleinimid funktionalisierte Variante des Butadien-Acrylnitril-Kautschuks (MTBN) wurde ebenfalls synthetisiert, da ein kommerzieller Vertrieb derzeit erst in Planung ist. Eine Übersicht über die verwendeten BMI-Komponenten ist in Tabelle 5.1 gegeben.

#### 5.2.1 Einfluss des Harz-Härter Verhältnisses auf die thermische Stabilität

Die Charakterisierung der thermischen Stabilität wurde analog den Epoxidharzen mit den Masseverlusten der ausgehärteten Proben nach 1000 Stunden bei 240 °C verknüpft. Dem 4,4'-Bismaleinimidodiphenylmethan MDAB wird laut Hersteller die beste thermische Stabilität zugeschrieben. Zudem ist dieses Harz als fein gemahlene Pulver mit einer durchschnittlichen Korngröße D50 von 5-10 µm erhältlich. Die Pulverform ist insofern notwendig, damit es bei niedrigeren Temperaturen im Zähigkeitsmodifikator dispergiert werden kann. Ein nur in den Zähigkeitsmodifikator einzuschmelzbares BMI-Harz würde eine zu hohe Viskosität aufweisen und wäre nicht mehr unterhalb 100 °C verarbeitbar.

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

Tabelle 5.1: Bismaleinimidharz Komponenten

Bezeichnung	Struktur	Eigenschaften
<b>Bismaleinimide</b>		
MDAB		$T_m = 158\text{ °C}$ Toxischer Feinstaub
TDAB		$T_m = 175\text{ °C}$ Hochtoxischer Feinstaub
BMPI		$T_m = 90-100\text{ °C}$ Toxizität nicht untersucht
MTBN		
<b>Toughness Modifier</b>		
Compimide TM 123		$\eta^{90\text{ °C}} = 290-380\text{ mPa}\cdot\text{s}$
Compimide TM 124		$\eta^{60\text{ °C}} = 250-500\text{ mPa}\cdot\text{s}$

Bei der Herstellung der Proben für die Temperaturlagerung wurde der Einfluss des Modifikators sehr schnell deutlich, da die Ansätze mit geringem Modifikatoranteil bei 70 °C kaum bzw. gar nicht mehr verarbeitbar waren (vgl. Tabelle 5.2). So waren die mit TM 123 modifizierten Ansätze bei 70 °C noch fest und mussten bei 110 °C entgast und vergossen werden. Für den Mischansatz aus TM 123 und TM 124 im

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

Verhältnis 50:50 erhielt man bei 70 °C eine Viskosität von 48 Pa·s. Auch hier war ein Verguss erst ab 90 °C möglich. Für die Ansätze mit TM 124 gilt, dass diese ab einem Mischungsverhältnis MDAB/TM 124 von 60:40 bei 70 °C vergussfähig sind.

Die Reaktivitäten der Mischungen zeigten bezogen auf die Reaktionsenthalpie vergleichbare Ergebnisse und nur einen geringen Einfluss durch den Modifikator. Aus der niedrigeren Onset-Temperatur und der vergleichbar geringeren Reaktionsenthalpie der TM 123 Ansätze (Propenylphenol-Typ) gegenüber den TM 124 Ansätzen (Allylphenol-Typ) ließ sich schließen, dass die Diels-Alder-Reaktion schneller ablief als die beim Allylphenol-Typ noch vorgeschaltete En-Reaktion.

Tabelle 5.2: Einstellung des Harz-Härter Verhältnisses der BMI-Harzmatrix

<b>BMI</b>		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>Formulierung</b>									
TDAB		60							
MDAB			60	60	65	60	55	50	45
<b>BMPI</b>									
TM 123		40	40	20					
TM 124				20	35	40	45	50	55
<b>Viskosität</b>									
(70°C)	Pa·s	>100	>100	>100	47.0	11.3	6.0	4.0	2.0
<b>DSC</b>									
Ges.Enthalpie	J g <sup>-1</sup>	-	-281	-279	-328	-336	-309	-312	-256
Onset	°C	-	175	186	207	208	204	202	203
Max	°C	-	223	240	261	258	257	256	255
<b>DMTA</b>									
E' (40°C)	MPa	3412	2915	3354	3915	4009	3125	3634	3797
E' (T>Tg)	MPa	43	70	108	146	172	144	175	213
Tg	°C	356	383	354	297	296	273	263	236

Das Mischungsverhältnis BMI/TM von 60:40 ist laut Herstellervorgabe das optimale Mischungsverhältnis. Die Masseverluste bei diesem Mischungsverhältnis nach der Lagerung bei 240 °C über 1000 Stunden zeigten, dass die Modifizierung mit TM 123 generell in einem thermisch stabileren Produkt resultiert als die mit TM 124

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

(vgl. Abbildung 5.5). Die Mischung beider Modifikatoren zeigte bezüglich der Masseverluste keine Verbesserung des Systems. An der Konzentrationsreihe der MDAB/TM124 Harze sah man, dass im Bereich zwischen dem Mischungsverhältnis MDAB/TM124 von 60:40 bis 45:55 ein vergleichbarer Masseverlust von 2.8 – 2.9 Gew.-% erhalten wurde. Somit konnte eine Beeinflussung der Dauertemperaturbeständigkeit durch das Mischungsverhältnis in diesem Bereich ausgeschlossen werden.

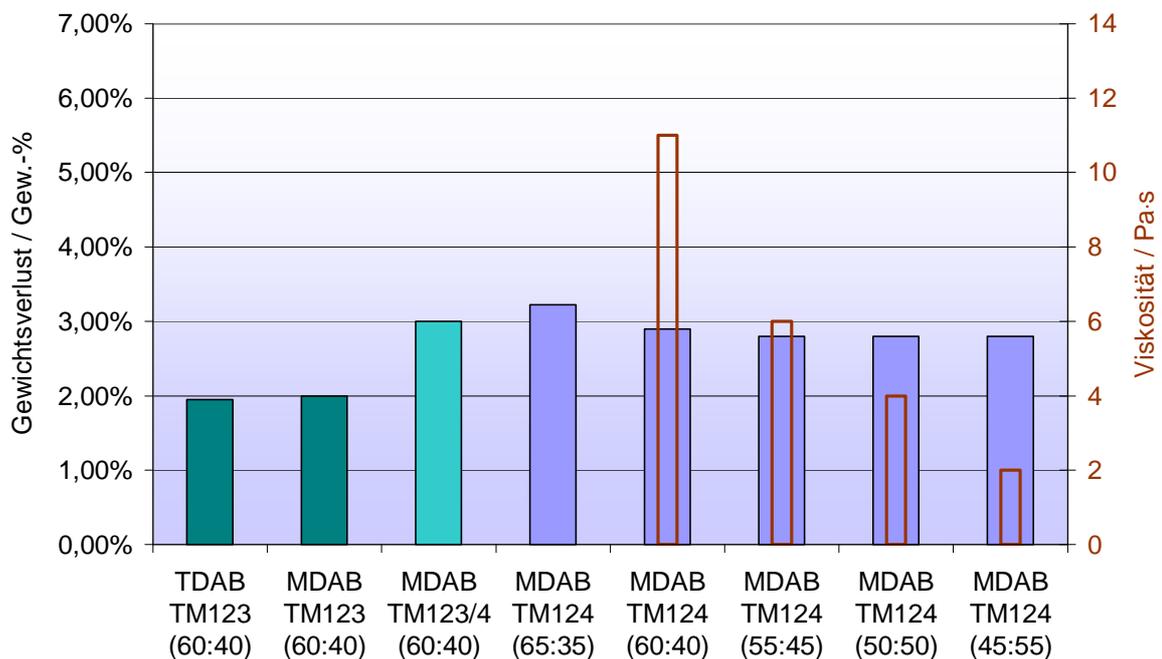


Abbildung 5.5: Masseverluste der Bismaleinimidharze nach 1000 h Lagerung bei 240 °C, dynamische Viskosität bei 70 °C / 300 Upm

Die Viskositäten der BMI-Mischungen sind für das Anwendungsziel als Gießharz jedoch nicht zufrieden stellend, denn die Viskosität der fließfähigsten Mischung, MDAB/TM124 im Verhältnis 45:55, betrug immer noch 2 Pa·s. Da die Formulierung jedoch bereits als Dispersion vorlag, war nicht zu erwarten, dass ein erforderlicher Füllgrad erreicht werden konnte, ohne dass die Verarbeitungstemperatur oder die Formulierung an sich deutlich verändert wurde. Zu diesem Zweck wurde für die weiterführenden Untersuchungen die auf niederen Schmelzpunkt hin modifizierte BMI-Mischung C 353 A auf Basis MDAB und TDAB verwendet.

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

Des Weiteren sollte das nicht kommerziell erhältliche BMI-Harz auf Phenylindanbasis (BMPI) geprüft werden. Das BMPI sollte bereits bei 90 – 100 °C schmelzen und somit bessere Verarbeitungsparameter bei gleichzeitigem Erhalt der guten thermischen Stabilität besitzen. Zudem wurde durch den Einbau der Phenylindan-Struktur erwartet, ein weniger sprödes Material zu erhalten.<sup>65</sup>

Im Zuge der Flexibilisierung der BMI-Harze wurde zudem die Einsetzbarkeit der zähigkeitsmodifizierten BMI als hochtemperaturstabile Harze in Form der Copolymerisation mit Butyronitrilkautschuk sowie der Thermoplast-Modifizierung untersucht.

### 5.2.2 Synthese von Bismaleinimidophenylindan

Die Synthese des 5(6),4'-Bismaleinimido-1,3,3-trimethyl-phenylindans (BMPI) wurde mittels modifizierter in der Literatur beschriebenen Methoden durchgeführt. Ausgehend von  $\alpha$ -Methylstyrol kann das Grundmolekül 1,3,3-Trimethyl-3-phenylindan durch Säurekatalysierte Dimerisierung in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Der Reaktionsmechanismus ist in folgendem Schema dargestellt:<sup>66</sup>

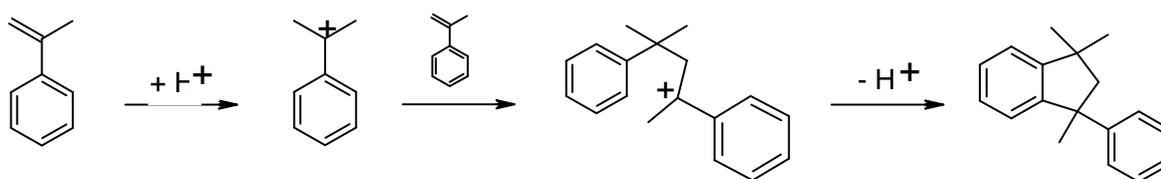


Abbildung 5.6: Säurekatalysierte Dimerisierung von  $\alpha$ -Methylstyrol

Das  $\alpha$ -Methylstyrol bildet bei Lösung in wässriger Schwefelsäure ein tertiäres Carbeniumion, das sehr schnell mit einem weiteren Olefin zu dem Carbeniumion des Dimers weiterreagiert. In Form einer intramolekularen Friedel-Crafts-Reaktion und anschließenden Deprotonierung stabilisiert sich dieses unter Bildung des isomeren cyclischen 1,3,3-Trimethyl-3-phenylindans.<sup>67,68</sup>

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

Die Synthese des 5(6),4'-Dinitro-1,3,3-trimethyl-phenylindan (DNPI) erfolgt durch elektrophile Nitrierung der beiden Aromaten mit Nitriersäure in Chloroform.

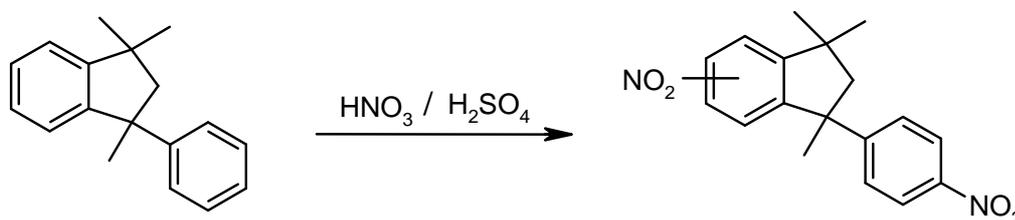


Abbildung 5.7: Synthese des 5(6),4'-Dinitro-1,3,3-trimethyl-phenylindan

Man erhält ein Gemisch der 5 & 6 Isomeren mit Ausbeuten bis zu 95 %. Ein Einfluss des Isomerengemisches auf die Polymereigenschaften ist nicht zu erwarten, da die Kettenflexibilität durch die sperrige und unsymmetrische Phenylindanstruktur bestimmt wird. Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen mit Phenylindanstruktur haben gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur des aus den reinen Konstitutionsisomeren gebildeten Polymers sich praktisch nicht von der des aus dem Isomerengemisch hergestellten unterscheiden.<sup>69</sup>

Die Umsetzung von DNPI zu 5(6),4'-Diamino-1,3,3-trimethyl-phenylindan (DAPI) wurde entsprechend mehrerer in der Literatur beschriebener Varianten durchgeführt, die alle zum gewünschten Zielmolekül führten.

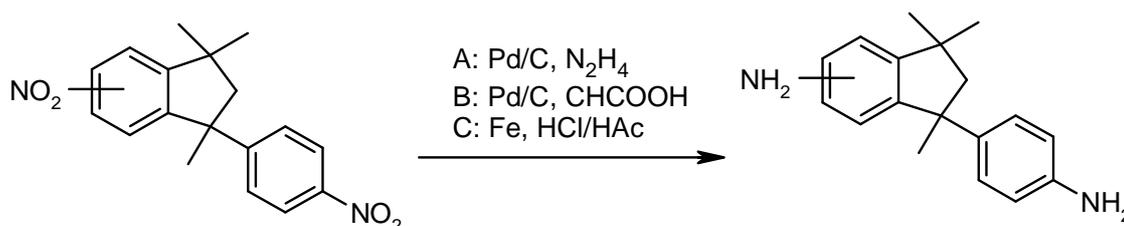


Abbildung 5.8: Reduktion zu 5(6),4'-Diamino-1,3,3-trimethyl-phenylindan

Die Reduktion mit Eisenpulver erwies sich jedoch in der Praxis als aufwendig bezüglich der Reinigung des Produkts und erzielte nur mäßige Ausbeuten. Die besten Ergebnisse konnten mit Hydrazin als Wasserstoffquelle und Pd/C als Katalysator erreicht werden. Nach Reinigung und Umkristallisation aus Heptan wurde die Verbindung in quantitativer Ausbeute erhalten.

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

Durch Zugabe von Maleinsäureanhydrid wurde das in Aceton gelöste Diamin binnen weniger Stunden vollständig zum unlöslichen Maleinsäureamid umgesetzt. Dieses konnte leicht isoliert und getrocknet werden.

Der Ringschluss zum Maleinimid ist in der Literatur vielfältig beschrieben. Die in saurem Milieu durchgeführten Reaktionsvarianten mit Essigsäureanhydrid, Triethylamin und Nickel(II)-acetat<sup>70</sup>, sowie die Variation mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat<sup>71</sup> führten zur Bildung eines schwarzen festen Polymerisats. Im basischen Milieu konnte die vorzeitige Polymerisation jedoch unterdrückt werden. Unter Zugabe von Triethylamin und mäßigem Erhitzen reagierte das Maleinsäureamid in einer Gleichgewichtsreaktion zu dem entsprechenden Maleinimid. Wurde das gebildete Wasser mittels einer Dean-Stark-Falle aus dem Reaktionsansatz entfernt, so konnte man das Gleichgewicht vollständig auf die Seite des Maleinimids verschieben.

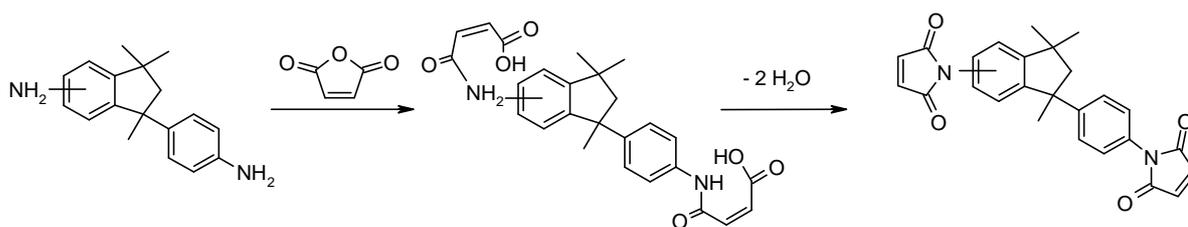


Abbildung 5.9: Synthese von 5(6),4'-Bismaleinimido-1,3,3-trimethyl-phenylindan

Nach der Extraktion und Umkristallisation aus Methanol wurde eine hellgelbe, kristalline Verbindung erhalten, die mittels NMR und IR als 5(6),4'-Bismaleinimido-1,3,3-trimethyl-phenylindan identifiziert wurde.

### 5.2.3 Synthese von Maleinimid-terminiertem Butyronitrilkautschuk

Die Synthese des Maleinimid-terminierten Butyronitrilkautschuks (MTBN) erfolgte analog dem letzten Schritt der BMPI Synthese über die ringöffnende Addition des Maleinsäureanhydrids an das Diamin (vgl. Abbildung 5.11). Als Ausgangsverbindung wurde eine möglichst niedermolekulare Variante des Amin-terminierten

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

Butyronitrilkautschuks ATBN 1300X42 aus der Hycar<sup>®</sup>-Reihe der Firma Noveon ausgewählt.

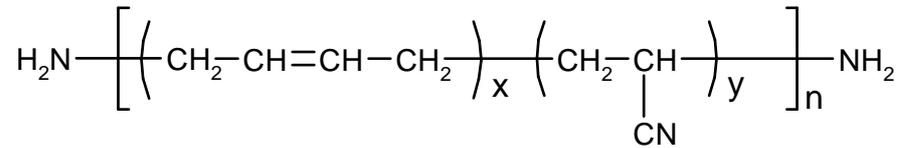


Abbildung 5.10: Struktur von Hycar<sup>®</sup> ATBN 1300X42

Mit einem Aminäquivalentwert von 450 g Äq<sup>-1</sup> und einer daraus resultierenden Viskosität von 100 Pa·s bei 27 °C konnte davon ausgegangen werden, dass die Einschränkung der Verarbeitungsbedingungen der Harzmischung durch den gebildeten MTBN so gering wie möglich gehalten wurde.

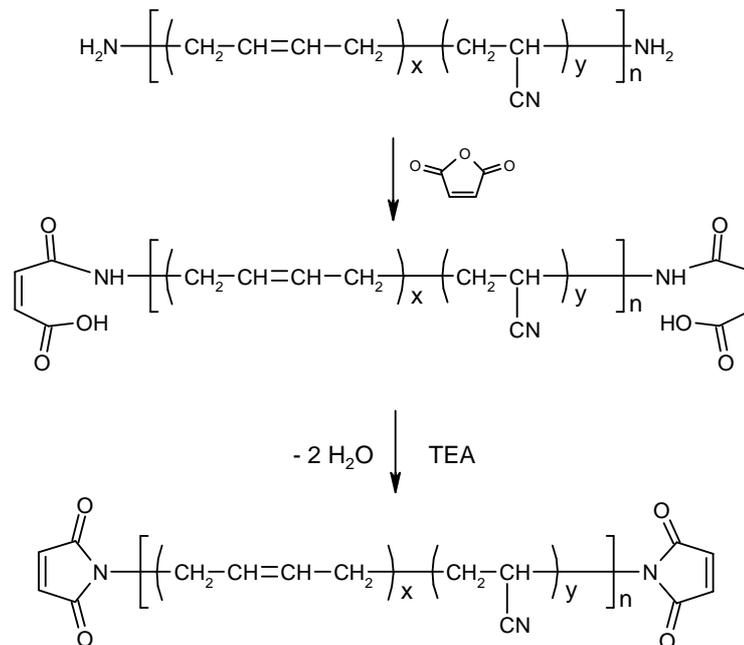


Abbildung 5.11: Syntheseroute von MTBN

Die Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit ATBN ließ sich in ausreichend Aceton problemlos durchführen, wobei das gebildete Säureamid als gelblich-bräunliche, gummiartige Masse anfiel. Die Reaktion wurde mittels DC-Kontrolle verfolgt. Nach zwei Stunden Reaktionszeit, bzw. 30 Minuten Nachreaktionszeit, wurde kein

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

Maleinsäureanhydrid mehr aufgenommen und die Reaktion konnte als abgeschlossen betrachtet werden.

Der Fortschritt der Ringschlussreaktion des Säureamids mit Triethylamin konnte sehr gut an der Menge des in der Dean-Stark-Falle abgeschiedenen Wassers verfolgt werden. Es zeigte sich, dass die Reaktion des ATBN-Säureamids deutlich langsamer ablief als die des DAPI-Säureamids, was auf die deutlich höhere Molekülmasse des ATBNs zurückzuführen ist. War die Reaktion beim DAPI-Säureamid bereits nach 1,5 bis 2 Stunden abgeschlossen, war hier nach 10 Stunden etwa erst die Hälfte des ATBN-Säureamids umgesetzt. Die Reaktion wurde nach 72 Stunden abgebrochen, da entsprechend der Menge des abgeschiedenen Wasser, ein Umsatz von mindestens 95 % erreicht war und keine weitere Wasserbildung zu erkennen war. Das erhaltene Produkt konnte direkt nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und der Extraktion mit Ethylacetat eingesetzt werden. Das so erhaltene MTBN war von gummiartiger Konsistenz und ließ sich gut in die verwendeten BMI-Harzsysteme einarbeiten.

### 5.2.4 Modifizierung der Harzmatrix

Für die Applikation im mikroelektronischen Bereich sind insbesondere eine hohe Dauertemperaturbeständigkeit und ein niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient CTE nötig. Elektronische Bauteile, in der Regel auf Siliziumbasis mit einem CTE von  $3 \text{ ppm K}^{-1}$ , werden durch die gravierenden Unterschiede in der thermischen Ausdehnung, z.B. im Vergleich zu einer FR4-Platine mit  $15 \text{ ppm K}^{-1}$  oder den Leiterstrukturen im Bereich zwischen  $6 - 17 \text{ ppm K}^{-1}$ , an den sensiblen Kontaktstellen leicht abgeschert. Dies kann durch ein Harz verhindert werden, mit dessen Hilfe das Bauteil in Form einer Globtopmasse auf dem Trägermaterial stabilisiert wird, bzw. in Form eines Unterfüllharzes die Belastung der Kontaktstellen auf das ganze Harz verteilt wird. Dieser stabilisierende Effekt hängt somit stark mit dem CTE des jeweiligen Harzsystems zusammen.

Da die Bismaleinimidharze bereits von Haus aus einen geringen CTE besitzen, lag es nahe, diesen durch einen geeigneten Füllstoff noch stärker an das Applikationsziel anzupassen. Für den Erhalt der Verarbeitbarkeit der Harzmatrix

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

war eine möglichst niederviskose Mischung nötig, weshalb in den folgenden Untersuchungen mit dem dahingehend optimierten BMI-Gemisch C 353 A und TM 124 gearbeitet wurde. Das Harz-Härter-Verhältnis wurde bei 50:50 gehalten, da bei einer weiteren Absenkung des Harzgehaltes eine Destabilisierung des Systems zu befürchten war und den Ergebnissen der Vorversuche (vgl. Tabelle 5.2) zufolge bei diesem Verhältnis eine optimale Temperaturstabilität zu erwarten war. Als Füllstoffe wurden drei gängige Typen ausgewählt, das für die Wärmeabfuhr sehr gut geeignete Bornitrid, der flexibilisierend wirkende Wollastonit, sowie das Quarzmehl, das bereits bei den Epoxidharzen zum Einsatz gekommen war. Durch die Beimischung von 10 MT Polyetherimid (PEI) und Maleinimid-terminiertem Butyronitrilkauschuks (MTBN) sollte die Einsatzfähigkeit flexibilisierender Komponenten in Hochtemperatur belasteten Systemen abgeschätzt werden. Die untersuchten Formulierungen sind in folgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 5.3: Modifizierung der BMI-Harzmatrix mit Füllstoffen und Flexibilisatoren

<b>BMI</b>		<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>Formulierung</b>								
C353A		50	50	50	50	50	50	
BMPI								50
TM 124		50	50	50	50	50	50	50
PEI					10	10		
MTBN							10	
Bornitrid BN		35%						
Wollastonit				35%		35%	35%	35%
Quarzmehl F[C]					35%			
<b>Viskosität</b>								
(80°C)	Pa · s	4.5	>100	9.5	>100	12.0	12.0	95.0
<b>DSC</b>								
Ges.Enthalpie	J g <sup>-1</sup>	-330	-330	-320	-250	-210	-230	-180
Onset	°C	190	192	193	190	184	207	205
Max	°C	258	260	258	259	262	257	252

Bezüglich der Verarbeitbarkeit fiel sofort ins Auge, dass ausschließlich die mit Wollastonit gefüllten Formulierungen einen Verguss bei der gewählten Temperatur

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

von 80 °C zulassen. Das Bornitrid sowie das Quarzmehl neigten bereits bei einem Füllstoffanteil von 35 Gew.-% dazu, aufgrund ihrer niedrigen Korngrößen das Fließverhalten des Harzsystems zu thixotropieren und damit die Verarbeitbarkeit deutlich zu verschlechtern. Bei Temperaturen ab 100 °C wurden jedoch auch diese Formulierungen vergleichsweise gut handhabbar.

Bezüglich der Reaktivität des BMI-Harzes bewirkte die Befüllung mit anorganischen Füllstoffen keinen nennenswerten Einfluss. Durch die Flexibilisierung mit PEI und MTBN wurden die jeweiligen Reaktionsenthalpien abgesenkt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Einarbeitung dieser hochmolekularen Komponenten als Lösungen in organischen Lösemitteln vorgenommen worden ist. Dabei kann es zu einer Vorreaktion der Komponenten gekommen sein.

Die thermische Stabilität wurde analog den Vorversuchen mittels einer thermischen Auslagerung bestimmt. Da die BMI-Harze in den Vorversuchen bereits sehr gute Ergebnisse erzielt hatten, wurde die Auslagerungstemperatur auf 250 °C angehoben. In Abbildung 5.12 sind die Ergebnisse der Masseverluste nach 1000 Stunden, sowie die dynamische Viskosität der Formulierungen bei 80 °C aufgetragen.

Verglichen mit dem Basisharz C353A/TM124 (BMI 9) blieb der Masseverlust (bezogen auf die Harzmatrix) durch die Zugabe von 35 Gew.-% Bornitrid (BMI 10) nahezu unverändert. Bezogen auf die gesamte Formulierung erreichte BMI 10 einen Masseverlust von 3,0 Gew.-%. Dieser Erfolg wurde lediglich durch die schlechte Verarbeitbarkeit des mit Bornitrid gefüllten Systems geschmälert.

Das mit Wollastonit gefüllte Harz (BMI 11) wies nach der Lagerung eine doppelt so hohe Zersetzung des Harzanteils auf wie die ungefüllte Formulierung. Der negative Einfluss durch die Befüllung mit Wollastonit war hier deutlich zu erkennen und spiegelte sich auch in der mit PEI flexibilisierten Variante (BMI 13) wieder. Eine Befüllung mit Quarzmehl oder besser noch Bornitrid wäre in diesem Falle zu bevorzugen gewesen.

Bei den flexibilisierten Ansätzen (BMI 12 – 14) war der schädliche Einfluss, der durch die flexiblen Komponenten eingebracht wurde, deutlich zu erkennen. Sämtliche flexibilisierten Ansätze waren um ein Vielfaches stärker zersetzt als die unflexibilisierten Formulierungen. Für die Anwendung bei Temperaturen um 250 °C erscheinen diese Modifikatoren also nur bedingt einsetzbar.

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALIMIDHARZBASIS

Das aufgrund seiner niedrigeren Schmelztemperatur synthetisierte BMPI konnte in der mit 35 Gew.-% Wollastonit gefüllten Formulierung (BMI 15) in Bezug auf die thermische Stabilität keine besseren Ergebnisse als das Mischharz C353 erzielen.

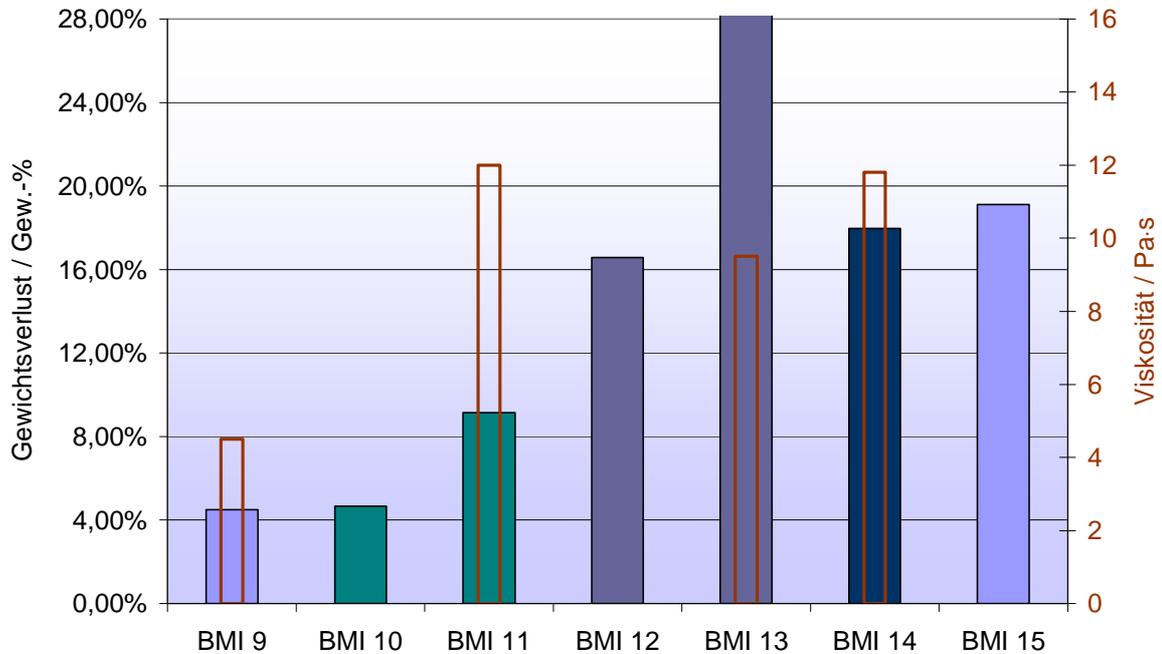


Abbildung 5.12: Masseverluste der Bismaleinimidharze nach 1000 °C Lagerung bei 250 °C bezogen auf die Harzmatrix, dynamische Viskosität bei 70 °C / 300 Upm

Es zeigte sich sehr deutlich, dass die thermische Stabilität der BMI-Harze bereits durch geringe Mengen Additiv oder Füllstoff deutlich herabgesetzt werden kann. Aufgrund der guten ersten Ergebnisse mit dem fein verpulverten Bornitrid wird jedoch gerade in diesem Bereich hin zu nanopartikulären Füllstoffen, die die Harzmatrix nicht wie größere Partikel stören können, eine gute Anwendbarkeit der gefüllten BMI im Hochtemperaturbereich gesehen.

### 5.3 Anwendung als Folienmaterial

In der letzten Zeit eröffnete sich eine weitere Anwendung temperaturstabiler Reaktivharze im Bereich der Folienmaterialien zur Abdeckung mikroelektronischer Schaltungen. Die aktuell verwendeten Folien basieren auf hoch gefüllten Duroplasten, in der Regel Epoxidharzen, sowie Epoxidharz-modifizierten Thermoplastfolien, deren Dauertemperaturbeständigkeit maximal 125 – 150 °C beträgt. Infolge der deutlich erhöhten Oberfläche im Einsatz als Folien wirkt sich gerade der thermooxidative Angriff sehr stark aus. Diese Beanspruchung verlangt nach einem Material mit erhöhter thermischer Stabilität auf chemischer Basis. Ein Wechsel zur Substanzklasse der Bismaleinimide erschien hier viel versprechend, denn die Einschränkungen, die die Bismaleinimide in der Anwendung als Gießharz mit sich bringen, darunter vor allem die mäßige Verarbeitbarkeit und der erhöhte Preis im Vergleich zu Epoxidharzen, fallen im Falle des Einsatzes als Reaktivharzfolie nicht ins Gewicht.

Eine Folie kann gegossen, gezogen oder aus Lösung hergestellt werden, weshalb für diese Art der Anwendung auch hochviskose Materialien eingesetzt werden können. Auch dünne Folien sind mit den BMI möglich. Dies ermöglicht es, dünne Bauelemente mit diesen Trennfolien herzustellen und spart zudem Material. Deshalb können gerade im Mikroelektronik-Sektor auch hochpreisigere Materialien Verwendung finden.

Das Anforderungsprofil für diese Anwendung umfasste zudem eine gute Haftung der Folie auf Metalloberflächen, eine gute Verarbeitbarkeit der Folie bei Raumtemperatur, d.h. sie musste flexibel genug sein, um ohne zu zerbrechen handhabbar zu sein, sowie sollte sie einen möglichst geringen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, um nicht durch den thermomechanischen Stress vom Trägermaterial abzuplatzen.

In den folgenden Kapiteln ist die Herstellung und Charakterisierung einer geeigneten BMI-Folie beschrieben.

### 5.3.1 Herstellung der Bismaleinimidfolien

Zur Herstellung einer Folie aus dem Bismaleinimidharz wurde eine so genannte Rakel verwendet, mit der das Material im zähflüssigen Zustand auf eine Trägerfolie aufgebracht wurde. Die hierbei verwendeten gefüllten und somit deutlich viskosereren Harzmischungen wurden zuvor bei erhöhter Temperatur entgast, um eine blasenfreie Folie herstellen zu können. Je nach Mischung wurde diese bei 120 bis 150 °C auf die Rakel aufgebracht, die möglichst mit einer beheizbaren Bodenplatte versehen war. Wurde das Material während des Rakelprozesses nicht erwärmt, wurde das Harz zu schnell abgekühlt, und es konnten keine größeren Folienstücke gezogen werden.



Abbildung 5.13: links – Erichsen Coatmaster; rechts – Testplatte mit Presspaket

Als Trägerfolie bot sich angesichts der hohen Temperaturen, der die Folie bei der Aufbringung des BMI-Harzes und der anschließenden Anhärtung überstehen musste, eine Polyethylenterephthalat-Folie (PET) an. Durch den Einsatz der thermofixierten, sowie silikonisierten PET-Folie war der Einfluss der Trägerfolie vernachlässigbar. Die BMI-Folie wurde auf der Trägerfolie im Umluftofen angehärtet, damit diese bei Raumtemperatur gut zu verarbeiten war. Damit die BMI-Folie beim Aufheizen auf Härtungstemperatur nicht zusammenfließt, wurde sie mit geringen Mengen Aerosil versetzt, so dass die Folie thixotropierte. Durch die Anhärtung wurde das BMI soweit stabilisiert, dass eine sich selbst tragende Folie entstand, die knapp oberhalb der Raumtemperatur flexibel und verarbeitbar war.

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALIMIDHARZBASIS

Eine erste Abschätzung der Anhängungsgeschwindigkeit konnte mittels DSC-Messungen vorgenommen werden. Dafür wurden die Reaktionsenthalpien bei unterschiedlichen Anhängungszeiten gemessen und anhand derer ein Umsatz-Zeit-Diagramm errechnet. Um möglichst mit der Folie vergleichbare Werte zu erhalten, und unnötige Fehlerquellen auszuschließen, wurden die DSC-Proben im selben Umluftofen angehängt, der auch zur Folienanhängung verwendet wurde.

In Abbildung 5.14 ist das Anhängungsverhalten der Formulierung BMI 9, des unmodifizierten C353A/TM124 Systems, für 160 °C und 170 °C aufgezeichnet. Der relativ lineare Verlauf bei diesen sehr niedrigen Temperaturen ist insofern ideal, als dass der Anhängungsgrad der BMI-Folie möglichst genau und reproduzierbar einzustellen ist.

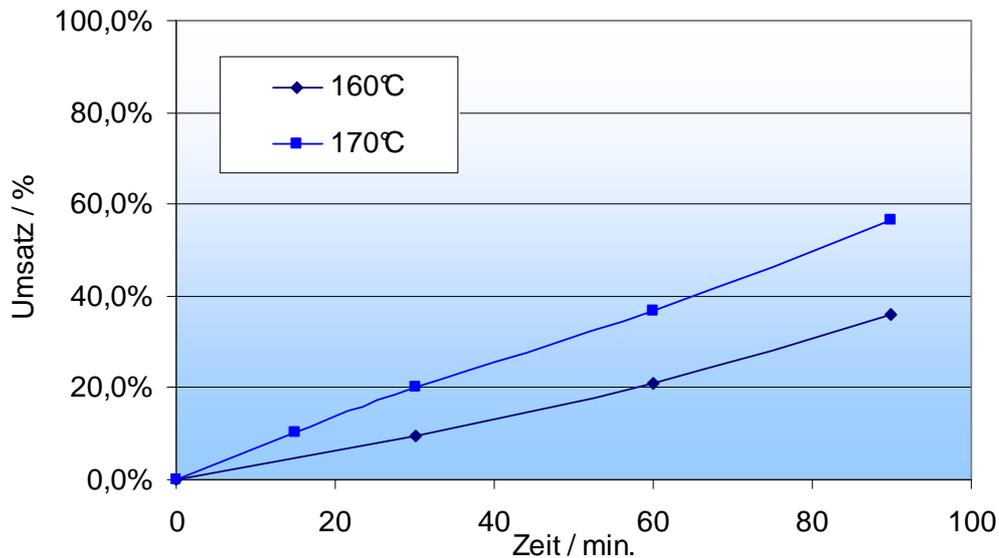


Abbildung 5.14: Zeit-Umsatzkurven zu C353A/TM124 (BMI 9) bei 160°C und 170°C

Die Aushärtung der BMI-Folien sollte bei mindestens 200 °C erfolgen, um Nachreaktionen so weit wie möglich zu verhindern. Anhand von DSC-Untersuchungen konnte ermittelt werden, dass bei einer Härtungstemperatur von 250 °C nach 3 Stunden keine Nachreaktion mehr zu messen war. Bei 200 °C benötigte man bereits 15 Stunden, um einen vergleichbaren Zustand zu erreichen.

### 5.3.2 Charakterisierung der Bismaleinimidfolie

Das mit Wollastonit gefüllte Material erschien aufgrund seiner guten Fliesseigenschaften für die Folienherstellung mit einer Rakel als am besten geeignet. Aus den Harzen BMI 12 & 13 wurden nach diesem Verfahren 200 µm starke Folien hergestellt und für 50 Minuten bei 160 °C bis zu einem Umsatz von etwa 15 % angehärtet. Dieser Umsatz entsprach in etwa dem Gelierpunkt des BMI-Harzes bei 160 °C. Dadurch erhielt man eine Folie, die im Temperaturbereich um 90 °C erweicht ist und bis zum Erreichen der Härtungstemperaturen formstabil blieb. Dies war wie bereits erläutert notwendig, damit die Folie beim Härten nicht zu fließen beginnt und auch an den Kanten der Substratoberfläche noch eine ausreichende Dicke behält.

Aus den Ergebnissen der DMTA-Untersuchung der ausgehärteten BMI-Folien (vgl. Tabelle 5.4) ist ein deutlicher Anstieg der E-Moduln sowie die Absenkung der CTE der beiden gefüllten BMI-Formulierungen zu ersehen. Diese Effekte waren bei der mit Wollastonit gefüllten Formulierung BMI 13 etwa doppelt so stark ausgeprägt als bei der mit Quarzmehl gefüllten Formulierung BMI 12. Zudem war Letztere bei Raumtemperatur deutlich spröder und sie war kaum bruchfrei aufzubewahren.

Tabelle 5.4: DMTA-Untersuchung der BMI-Folienmaterialien

DMTA		BMI 9	BMI 12	BMI 13
E' (40°C)	MPa	4638	5157	8087
E' (T>Tg)	MPa	172	185	262
CTE (<Tg)	ppm K <sup>-1</sup>	58	51	37
CTE (>Tg)	ppm K <sup>-1</sup>	123	103	69
Tg	°C	271	255	256

Da auch die Folie auf der Harzbasis von BMI 13 bei Raumtemperatur bruchanfällig wurde, musste der Anhärtungsgrad weiter reduziert werden. Mittels DMTA-Messungen der angehärteten Folie konnte die Erweichung der Folie sehr genau verfolgt werden. Am Verlauf des E-Moduls ließ sich direkt ablesen, wann die Erweichung beginnt. Der niedrigste, erreichte Erweichungspunkt dieser Folie lag bei

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

30 °C, die Folie konnte also bereits durch kurzes Erwärmen in der Hand in einen applizierbaren Zustand versetzt werden. Bei leicht erhöhten Temperaturen oberhalb 50 °C war die Folie so weich, dass sie problemlos zugeschnitten und auf ein Trägermaterial aufgebracht werden kann.

Für die Bestimmung der thermischen Stabilität der Folien sind Temperaturlagerungen in Form von Normstäben, wie sie in den vorhergegangenen Versuchen zum Einsatz kamen, nur bedingt aussagekräftig. Aus diesem Grund wurden 40x40 mm<sup>2</sup> große Stücke der 200 µm starken BMI 13 Folie ausgehärtet und frei liegend Temperaturen von 175 °C und 200 °C ausgesetzt. Dabei wurden Aussehen und Masseverlust der Proben über 1000 Stunden verfolgt.

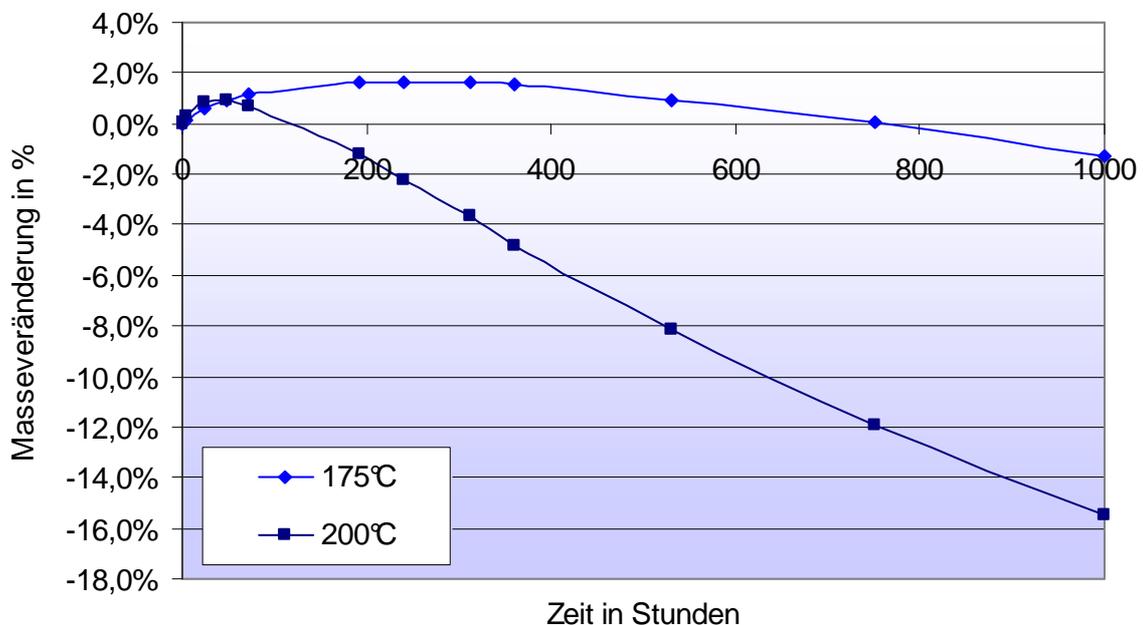


Abbildung 5.15: Masseverlust der freihängenden BMI 13 Folie bei 175 °C und 200 °C

Infolge der Oxidation der nicht abreagierten ungesättigten Verbindungen kam es bei beiden Temperaturen anfänglich zu einer Erhöhung der Masse. Bei 200 °C setzte jedoch bereits nach 48 Stunden die thermooxidative Zersetzung ein, was an dem steilen Abfall der Probenmasse, sowie der deutlichen Verfärbung der Folie von orange in rotbraun zu erkennen war. Nach etwa 300 Stunden war die Folie bereits schwarz gefärbt und begann sich zu deformieren. Die bei 175 °C gelagerte Folie

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

war hingegen deutlich weniger anfällig. Das Maximum, ab dem die Zersetzungsprozesse gegenüber den oxidativen Vorgängen intensiver ablaufen, war hier erst nach etwa 270 Stunden erreicht. Nach den 1000 Stunden Versuchsdauer war lediglich ein Masseverlust von 1.3 % zu verzeichnen. Die Folienstücke hatten sich zwar ebenfalls in ein dunkles rotbraun verfärbt, jedoch wiesen sie noch keine augenscheinlichen Defekte auf.

Dieser Test simuliert jedoch einen Extremzustand für die Folie, da sie in der Anwendung mindestens auf einer Seite komplett mit dem Substrat verklebt ist und nicht wie in diesem Fall lose aufgelegt wurde und damit dem Angriff der Luft von beiden Seiten ausgesetzt wurde. In Anbetracht dessen und da für die Anwendung der Folie ein Temperaturbereich von 175 – 200 °C vorgegeben war, kann das Material somit die bezüglich seiner thermischen Stabilität und Verarbeitbarkeit geforderten Vorgaben erfüllen.

### 5.3.3 Applikation auf der Testplatine

Wie gerade beschrieben, konnte bestätigt werden, dass mit BMI-Harzen selbst tragende Folien hergestellt werden können, die die Anforderungen für Abdeckfolien für mikroelektronische Schaltungen erfüllen. Der nächste Schritt war, die Applizierbarkeit der BMI-Folien auf Testplatinen zu ermitteln. Diese mussten eine Struktur und Oberflächenbeschaffenheit besitzen, die die späteren Baugruppen in Bezug auf die Breite und Höhe der Vertiefungen, sowie die zum Einsatz kommenden Materialien widerspiegelt.

In der ersten Versuchsreihe wurden Polyimidplatinen, auf die eine strukturierte Kupferoberfläche aufgebracht ist, verwendet. In der Praxis ist es gängig, die Folien mittels geeigneter Pressmassen auf dem Substrat abzuformen. Für den Labormaßstab bietet sich insbesondere das Aufpressen mittels einer normalen Schraubpresse und einer Pressmatte an. Diese Pressmatte dient der gleichmäßigen Verteilung des Drucks auf die gesamte Substratoberfläche, damit eine gleichmäßige Abformung erreicht werden kann.

In Abbildung 5.16 sind die Ergebnisse der ersten Abformversuche dargestellt. Im Querschnitt der Testplatine sieht man die gute Abformung in die Kavitäten zwischen

## KAPITEL 5 - FORMULIERUNGEN AUF BISMALEINIMIDHARZBASIS

den durch Kupferbereiche modellierten Bauteilen. An den Kanten der Bauteile ist deutlich zu erkennen, dass auch hier eine ausreichende Foliendicke erreicht werden kann. Unregelmäßigkeiten sind hier auf die ungleichmäßige Belastung durch die Schraubpresse zurückzuführen.

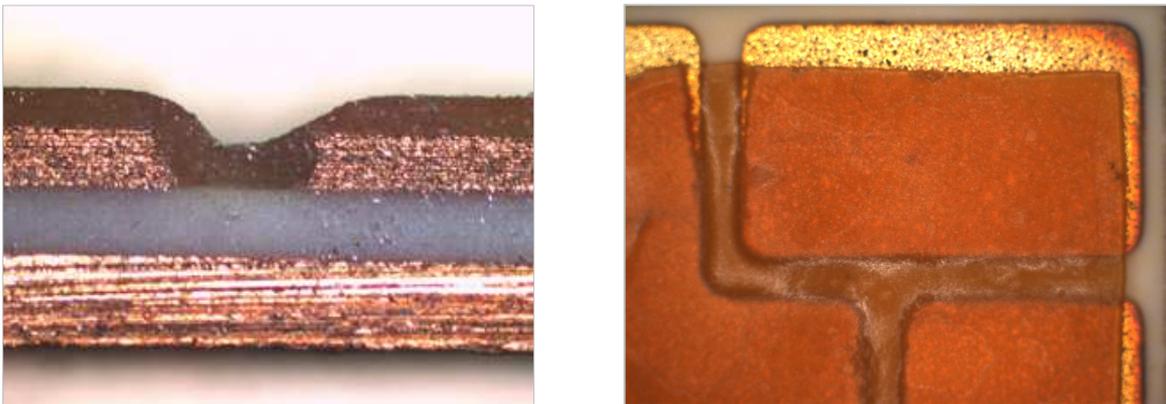


Abbildung 5.16: In der Schraubpresse mit BMI 13 Folie beschichtete Testplatte im Querschnitt (links) und Obenaufsicht (rechts)

In weiterführenden Versuchen an bestückten Platinen wurde die Folie im Tiefziehverfahren aufgebracht. Dabei wurde die Folie auf einen Rahmen gespannt und unter Vakuum und Erhitzen auf die Platine gezogen. Mit diesem Verfahren ließen sich deutlich gleichmäßigere Abformungen erzielen, die die Ergebnisse der ersten Versuche bestätigt haben.

Es konnte somit ein Folienmaterial entwickelt werden, das einem großen Teil des Anforderungsprofils gerecht wird. Die gewünschte Temperaturstabilität sowie die Verarbeitbarkeit konnte erreicht werden. Weitere Faktoren wie der thermische Ausdehnungskoeffizient oder der Haftung auf Metalloberflächen bedürfen jedoch noch der weiteren Optimierung.

Alles in allem kann den Bismaleinimidharzen jedoch auf dem Bereich der Herstellung thermisch stabiler Harzsysteme ein großes Entwicklungspotential zugeschrieben werden.

## Kapitel 6

### Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines thermisch stabilen Gießharzes für Anwendungen im Bereich der Elektrotechnik und der Mikroelektronik. Dafür wurden speziell Epoxidharzsysteme und Bismaleinimide eingesetzt, die den Anforderungen als einkomponentig lagerstabile Systeme bei geeigneter Verarbeitbarkeit und Dauertemperaturbeständigkeit oberhalb 200 °C entsprachen. Diese Harze können direkt verarbeitet werden, ein Vorteil gegenüber zweikomponentigen Systemen, und besitzen zudem gegenüber Silikonem eine verbesserte Haftung auf Metalloberflächen und bilden zudem keine schädlichen Ausgasungen.

Auf Basis kationisch gehärteter Epoxidharze wurden diverse flüssige und feste Harze auf Ihre thermische Beständigkeit hin untersucht. Zur Beurteilung diente hauptsächlich das Verhalten der jeweiligen Prüfkörper vor und nach Lagerung über 1000 h bei konstanter Temperatur im Bereich von 230 bis 250 °C. Bestimmt wurden die Masseverluste und die Veränderung der thermomechanischen Kenngrößen der ausgehärteten Probekörper. Es konnte gezeigt werden, dass aromatische Epoxidharze in diesem Temperaturbereich einsetzbar sind und insbesondere Mischharze aus Phenolnovolak-DGE und DCPD-Novolak-DGE<sup>vii</sup> eine gute und lang anhaltende thermische Beständigkeit aufweisen. Der durch die kationische Härtung hervorgerufene spröde Charakter dieser Formulierungen verursacht jedoch bei

---

<sup>vii</sup> DGE : Abk. für Diglycidylether, DCPD : Dicyclopentadienyl

## KAPITEL 6 - ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

zunehmendem Füllstoffgehalt eine deutlich gesteigerte Neigung zur Rissbildung auf der Probenkörperoberfläche. Diese äußerte sich in Form eines exponentiellen Anstiegs des Masseverlustes nach ca. 700 h Lagerung bei 250 °C und dürfte die hauptsächliche Ursache für die gesteigerte thermische Zersetzung sein.

Die Variation des Füllstofftyps von dem standardmäßig eingesetzten Quarzgut und Quarzmehl hin zu dem flexibilisierend wirkenden mineralischen Füllstoff Wollastonit brachte eine deutliche Absenkung des Ausmaßes der Zersetzung mit sich. Der Zersetzungsprozess konnte allerdings lediglich verzögert werden, der Verlauf der Masseverlustkurve jedoch nur bedingt verbessert werden.

Der Einfluss flexibilisierend wirkender Additive auf die thermische Stabilität wurde anhand mehrerer organischer Flexibilisatoren untersucht. Hierbei wurden zwei Gruppen eingesetzt, die Epoxi-funktionalisierten Flexibilisatoren auf der Basis von Polyglykol, Sojaöl und Core-Shell-Partikeln, sowie die Hydroxy-funktionalisierten Flexibilisatoren in Form von difunktionalen Alkoholen, sowie tri- und multifunktionalen Polyolen. Es zeigte sich, dass der Versprödung mit geringen Anteilen an Flexibilisator deutlich besser entgegen gewirkt werden konnte, als dies durch die Variation des Füllstoffs möglich war. So konnte mit 10 – 15 Gew.-% Polyglykol-DGE und TCD-Alkohol<sup>viii</sup> die Rissbildung deutlich reduziert werden und der überproportionale Anstieg des Masseverlustes für den untersuchten Zeitraum von 1500 h eliminiert werden. Organische Flexibilisatoren haben jedoch den Nachteil, dass sie selbst thermisch instabil sind. Durch den Einsatz weniger stark thermisch versprödender Füllstoffe kann der Anteil an Flexibilisator jedoch gesenkt werden, was zu einem stabileren Material führen sollte. Es zeigt sich, dass je nach Anforderungsprofil eine Optimierung der einzelnen Komponenten nötig ist.

Die mit den zuvor untersuchten Epoxidharzformulierungen erhaltenen Ergebnisse legten es nahe, die Härterkomponente näher zu untersuchen, da der verwendete kationische Härter eine Versprödung des Materials begünstigt. Auf der Basis der auf diesen Härter optimierten Harzformulierung wurden im gefüllten sowie ungefüllten Zustand mehrere alternative Härter untersucht. Dadurch zeigte sich, dass das Amin/Imidazol-System dem Kationischen zwar im Falle des ungefüllten Systems leicht unterlegen ist, jedoch im gefüllten System insbesondere bei hohen

---

<sup>viii</sup> TCD : Abk. Tricyclodienyl (Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol)

## KAPITEL 6 - ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Belastungsdauern deutlich bessere Ergebnisse zeigte. Es traten bei diesem Härterssystem nahezu keine Spannungsrisse auf. Da hauptsächlich Spannungsrisse für die erhöhte Zersetzungsneigung der gefüllten Formulierungen verantwortlich gemacht werden konnten, sind Härterssysteme, bei denen diese Risse nicht oder in einem deutlich geringeren Umfang auftreten, von technischem Interesse.

Auf der Grundlage der bereits mit den kationisch gehärteten Formulierungen gesammelten Erfahrungen wurde ein D-optimaler Versuchsplan für die Auswertung der Experimente mit dem Amin/Imidazol Härter herangezogen. So konnten mit relativ geringem Aufwand die Wechselwirkungen zwischen dem Festharzgehalt, dem Flexibilisatorgehalt, dem Füllstoffanteil und der Lagerungstemperatur für das veränderte Härterssystem bestimmt werden. Dabei wurde die Formulierung mit den zuvor optimierten Komponenten gebildet. Es zeigte sich, dass neben der Temperaturvariation der Füllstoffgehalt den größten Einfluss auf die thermische Zersetzung hat. Durch die Zugabe von 15 – 30 Gew.-% Festharz wird der Grad der Zersetzung geringfügig verringert, wohingegen der Flexibilisatorzusatz in dem betrachteten Zeitfenster von 1500 h eher einen negativen bis gar keinen Einfluss auf die thermische Stabilität besitzt. Es ist hier jedoch ein Trend zu sehen, der bei längeren Lagerungszeiten und bei hohen Füllgraden einen positiven Effekt des Flexibilisators erwarten lässt. Da durch die Veränderung des Härters ein weniger rissanfälliges System entstanden ist, benötigt es mehr Zeit, den Grad der Versprödung zu erreichen, an dem der gewünschte stabilisierende Effekt des Flexibilisators zu erkennen wäre. Der nächste Schritt für nachfolgende Arbeiten wäre ein erneutes Screening mit verschiedenen Flexibilisatoren und Füllstoffen mit dem veränderten Härterssystem.

Es konnte somit eine Epoxidharzsystem herausgearbeitet werden, das im Bereich zwischen 230 und 250 °C einsatzfähig ist. Die Eigenschaften der aus den ausgewählten Komponenten gebildeten Formulierung konnten anhand des Modellversuchs ermittelt werden, durch den neben der thermischen Belastbarkeit auch die thermomechanischen Kenngrößen zugänglich waren.

## KAPITEL 6 - ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Analog zu den Epoxidharzen wurden die Bismaleinimidharze untersucht, eine Substanzklasse die aufgrund ihrer chemischen Struktur und Härtungsmechanismen ein großes Potential hinsichtlich der thermischen Stabilität besitzt. Die kommerziell erhältlichen Bismaleinimidtypen MDAB und TDAB<sup>ix</sup>, sowie deren spezielle Mischung lieferten erste Eindrücke zu den Verarbeitungsparametern dieser Harze und zeigten vor allem eine ausgezeichnete thermische Stabilität im Bereich von 230 bis 250 °C. Jedoch müssen die unterhalb von 100 °C noch festen Harze in der flüssigen Härterkomponente dispergiert werden, um verarbeitet werden zu können. Die Befüllung dieser Harze wurde aufgrund dessen nicht nur mit dem favorisierten Mischharz durchgeführt, sondern auch mit dem niedrigschmelzenden Phenylindan-Typ BMPi getestet, der zu diesem Zweck synthetisiert wurde. Dieser zeigte jedoch trotz deutlich besserer Verarbeitbarkeit nach der thermischen Lagerung (250 °C, 1000 h) einen nahezu doppelt so hohen Masseverlust wie der Mischtyp. Die Einsetzbarkeit diverser Füllstoffe wurde getestet, wobei Wollastonit und Quarzmehl zu einer deutlichen Verschlechterung der Stabilität führten. Alleine sehr fein verpulvertes Bornitrid zeigte keinerlei Beeinträchtigung der Stabilität.

Für die Flexibilisierung der Bismaleinimidharze wurden zwei Varianten untersucht. Zum einen wurde ein flexibles Bismaleinimid auf Basis von Butyronitrilkautschuk synthetisiert und in die Formulierung eingebracht. Die thermische Stabilität der Formulierung erwies sich dadurch jedoch deutlich schlechter als das unflexibilisierte Material. Zum anderen wurde der flexible Thermoplast Polyetherimid in das Reaktionsharz eingebracht. Damit gelang die Stabilisierung des Harzes speziell für die Anwendung als Folienmaterial, so dass eine ungehärtete, applizierbare Folie zugänglich war, die bei moderaten Temperaturen aufgebracht und bei erhöhten Temperaturen ausgehärtet werden konnte. Durch das eingebrachte Polyetherimid wurde die thermische Stabilität zwar deutlich herabgesetzt, dies konnte jedoch aufgrund des Anforderungsprofils dieser speziellen Folien vernachlässigt werden, da diese eher für einen Temperaturbereich von 200 °C vorgesehen sind.

Bei der Modifikation der Bismaleinimide zeigte sich, dass deren thermische Stabilität bereits durch geringe Mengen Additiv oder Füllstoff deutlich herabgesetzt wird. Wiederum zeigte die Zugabe sehr fein verpulverten Bornitrids gute erste

---

<sup>ix</sup> MDAB : Abk. Bismaleinimidodiphenylmethan, TDAB : Abk. Bismaleinimidotoluol

## KAPITEL 6 - ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ergebnisse. Gerade in diesem Bereich hin zu nanopartikulären Füllstoffen zeigt sich eine viel versprechende Anwendbarkeit für den Hochtemperaturbereich. Alles in allem kann den Bismaleinimid-Harzen auf dem Bereich der Herstellung thermisch stabiler, und zugleich flexibler Harzsysteme ein großes Entwicklungspotential zugeschrieben werden.

## Kapitel 7

### Summary

The goal of the thesis is the development of a temperature resistant casting resin for applications in the electro technical and the microelectronics sector. Therefore especially epoxy resins and Bismaleinimide resins have been studied, which suit the demands for a one-component system best, that is stable at room temperature and has a long-term stability of more than 200 °C. Compared to commercially available two-component systems, these resins can be applied directly, and furthermore they have a better adhesion on metal surfaces and generate less volatile organic components than e.g. often used silicones.

Based on cationic cured epoxy resins several liquid and solid resins have been tested regarding their thermal endurance. To determine the temperature resistance, the behaviour of the specimens before and after thermal ageing was analysed. The ageing tests were performed for at least 1000 hours at constant temperatures between 230 and 250 °C. The main focus was on the weight-loss and the changes in the thermo-mechanical properties of the specimens. It has been found that aromatic epoxy resins are applicable at those temperatures and that especially resins containing phenolnovolac-DGE and DCPD-novolac-DGE<sup>x</sup> show a good and lasting thermal endurance. A handicap is the brittle character of those plastics that leads to a severe cracking on the surface of the test specimens. This effect can be

---

<sup>x</sup> DGE : abbr. for Diglycidylether, DCPD : Dicyclopentadienyl

## KAPITEL 7 - SUMMARY

observed as an exponential rise of the weight-loss after about 700 hours ageing at 250 °C and is considered to be the main reason for the increased thermal induced degradation.

A variation of the filler type from standard fillers like silica dust and fused silica to the flexibilizing wollastonite led to a significant decrease of the amount of degradation. Though the process could only be slowed down, the effect of filler induced degradation could not be completely stopped.

The influence of flexibilizing agents on the thermal degradation was examined by several organic flexibilizers. Those belonged to two groups, the epoxy functionalized flexibilizers based on polyglycol, soy bean oil and core-shell particles, and the hydroxyl functionalized flexibilizers like di-, tri- and multifunctional polyols. The tests showed that with small amounts of flexibilizer a great effect concerning the plastics brittleness could be achieved. By adding 10 – 15 wt.-% polyglycol-DGE or TCD-alcohol<sup>xi</sup> cracking could be reduced to a significant amount and the exponential rise of the weight-loss was completely eliminated for the ageing time of 1500 hours. But organic flexibilizers have the disadvantage that they are thermally instable themselves and limit the thermal endurance of the material. By using fillers that result in a less brittle material, the amount of needed flexibilizer can be reduced what should result in a higher thermal resistant material.

According to the obtained results achieved from the tested epoxy formulations, the next step was to examine the hardener, because the applied cationic hardener causes an increased brittleness of the material itself. Based on the formulated resin that was optimized for the cationic hardener several alternative hardeners were tested for filled and unfilled resins. It appeared that the amine/imidazole-hardener was inferior to the cationic hardener for the unfilled system, but showed a much better performance for the filled system, especially in long-term ageing experiments. In the test specimens of this hardener nearly no cracking could be observed, which lead to the accelerated thermal degradation of the filled materials.

The influence of the modified hardener on the other components could be investigated on the basis of the previously tested cationic formulations by using

---

<sup>xi</sup> TCD : abbr. Tricyclodienyl (Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol)

## KAPITEL 7 - SUMMARY

Design of Experiment methods. For the evaluation a D-optimal design was used. That way with minimal expenses the interaction between solid resin content, flexibilizer content, filler content and ageing temperature were obtained for the amin/imidazole hardener. It was shown that beside the ageing temperature the filler content has the biggest influence on the thermal degradation. By addition of 15 – 30 wt.-% solid resin the amount of degradation is reduced marginally, whereas the addition of flexibilizer has in the observed time period of 1500 hours a rather negative up to no influence on the thermal stability. But there is an underlying trend which indicates that after longer ageing times and going to higher filler contents the effect of the flexibilizer will become positive. The changed hardener resulted in a more cracking resistant material, for which it takes longer to become brittle by the ageing process. Therefore it also takes longer to see the expected stabilizing effect of the flexibilizer. The next step for following efforts should be another screening with different flexibilizers and fillers for the changed hardener.

Recapitulating an epoxy resin was found and characterized, which can be applied at temperatures between 230 and 250 °C. The properties of the selected formulation were also obtained by the design, which yielded beside the thermal endurance also the thermo-mechanical parameters.

In the style of the epoxy resins another type of resin, the bismaleinimid resins, were investigated due to their chemical structure and curing mechanisms which give them a great potential according to their thermal resistance. The commercially available bismaleinimide types MDAB and TDAB, as well as their special resin mixture gave a first idea of their applicability and showed their excellent thermal stability at temperatures between 230 and 250 °C. Unfortunately, these resins are solid below 100 °C and therefore have to be dispersed in the liquid curing agent to be applicable at these temperatures. Because of this the experiments with filled resins were made with the lower viscous resin mixture and the low viscous phenylindane-type resin BMPI, which was synthesised for this purpose. Unfortunately, this resin showed, besides its better processability, a severely increased thermal degradation than the resin mixture. The applicability of several filler types was tested. Wollastonite and fused silica led to a severe decrease of the

## KAPITEL 7 - SUMMARY

thermal stability, but the fine powdered boronitride showed no negative influence at all.

Two types of flexibilizers were investigated for the bismaleinimide resins. First a flexible bismaleinimide on basis of butyronitrile rubber was synthesised and brought into the formulation. The thermal stability of the material was heavily reduced by this method. In a second approach a flexible thermoplastic polyetherimide was brought into the resin. So the resin could be stabilized especially for the application as reactive film material, for which an uncured, applicable film was needed, that can be applied at moderate temperatures and cured at risen temperatures. Also by this method of flexibilisation the thermal resistance was reduced severely, but in this case the increased degradation can be overlooked due to the service temperature of 200 °C, the film has to withstand compared to the ageing temperature of 250 °C.

During the modification of the bismaleinimide resins it was shown, that their thermal stability is significantly reduced already by small amounts of additives or fillers. In turn the addition of fine pulverized boronitride showed good first results. Particularly in the field of nano type fillers is a good applicability as temperature resistant resins expected. All in all the bismaleinimide resins do show a high potential in the development of thermally stable and also flexible materials.

## Kapitel 8

### Experimenteller Teil

Die *Kunstharze* und *Additive* wurden als Produktproben von Vantico, DOW, Bakelite, Technochemie, Degussa und Hanse Chemie bezogen. Die *Grundchemikalien* sowie der Initiator PI 55 wurden von der Firma Aldrich besorgt und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

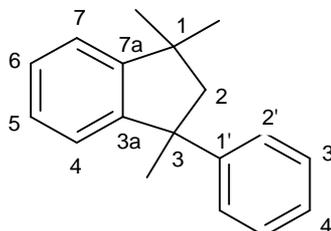
Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker-ARX-300-Spektrometer ( $\nu_{^1\text{H}} = 300.1$  MHz,  $\nu_{^{13}\text{C}} = 75.5$  MHz) bei 300 K gemessen. Die Spektren wurden mit dem Computerprogramm „1D-WinNMR“ ausgewertet und auf die jeweilige Lage der Restprotonensignale des verwendeten deuterierten Lösemittels kalibriert ( $^1\text{H-NMR}$ : DMSO- $\text{d}_6$  2.49 ppm, Acetonitril- $\text{d}_3$  1.72 ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$ : DMSO- $\text{d}_6$  40.8 ppm, Acetonitril- $\text{d}_3$  1.8 ppm). Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in ppm bezogen auf Tetramethylsilan und die Kopplungskonstanten  $J$  in Hz angegeben.

Die *GC-MS Untersuchungen* wurden an einem Gaschromatographen HP 5890 II von Hewlett Packard (Kapillarsäule Crosslink Methyl Silicon Gum, Länge 12 m, Trägergas Helium) in Kombination mit dem Massenspektrometer HP 5971 A von Hewlett Packard (EI bei 70eV) am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität München durchgeführt.

## KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

### 8.1 Synthese von Bismaleinimidophenylindan

#### 8.1.1 Synthese von 1,3,3-Trimethylphenylindan



In einem 1L-Zweihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wird ein Gemisch aus 59 g (0.5 mol)  $\alpha$ -Methylstyrol und 120 mL (220.8 g) konzentrierter Schwefelsäure in 150 mL Wasser unter starkem Rühren und unter Rückfluss erhitzt. Nach 3 h werden weitere 110 mL (202.4 g) konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig zugegeben. Man lässt den Ansatz 18 h unter Rückfluss sieden und weitere 2 h bei RT stehen. Die Mischung wird dann mit 100 mL Wasser verdünnt. Man trennt die wässrige Schicht ab und extrahiert dreimal mit je 100 mL Diethylether. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit 100 mL 5 Gew.-%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit 100 mL Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Lösemittels destilliert man das gelbe Rohprodukt unter Vakuum (Kp. 117-121 °C / 10 mbar). Durch Zugabe von Isopropanol und Kühlung wird das Produkt zum Kristallisieren gebracht.

#### Anmerkung:

Es ist darauf zu achten, dass keine inhomogenen Zonen entstehen, da sich dies sehr negativ auf die Ausbeute auswirkt. Schwefelsäure langsam zutropfen lassen. An Eintropfstelle entsteht Trübung und später gelbe Verfärbung.

Beim Extrahieren mit Ether Ansatz gut abkühlen lassen, und mit ausreichend Wasser verdünnen, um die Phasentrennung zu erleichtern.

Molmasse: 236.4 g mol<sup>-1</sup> (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>)

Ausbeute: 50.2 g (85% d. Th., Max. 59 g)

Schmelzpunkt: 50 °C

## KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

IR (KBr)  $\bar{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ : 3084, 3059, 3021 (aryl C-H); 2955, 2924, 2862 (C-H); 1445

( $\text{CH}_3$   $\delta$  asym.); 1381, 1372, 1362 ( $\text{CH}_3$   $\delta$  sym.); 756, 700 (aryl C-H  $\delta$ ).

MS:  $m/z = 236$  ( $\text{M}^+$ ), 221 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ).

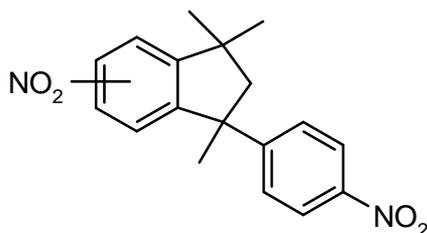
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.1$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.4 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.7 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.22

(d,  $J = 13$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.45 (d,  $J = 13$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.1-7.4 (m, 9H, Ar C-H).

Elementaranalyse in Gew.-% ber. C: 91.46 H: 8.53

gef. C: 91.66 H: 8.43

### 8.1.2 Synthese von 6(7),4'-Dinitro-1,3,3-trimethyl-phenylindan (DNPI)<sup>72</sup>



In einem 250-mL-Dreihalskolben mit einem mechanischen Rührer und einem Stickstoffanschluss werden 20 g (85 mmol) Phenylindan in 60 mL  $\text{CHCl}_3$  gelöst und in einem Eisbad auf 0 – 5 °C gekühlt. Eine vorgemischte Säurelösung von 33 mL (60.7 g) konzentrierter Schwefelsäure und 14.5 mL (22.1 g) Salpetersäure (2-mol äquivalent – 5 Gew.-%) wird langsam über einen Zeitraum von 2 h zugetropft, wobei die Temperatur im Bereich von 0 – 5 °C gehalten wird. Der Ansatz wird weitere 4 h auf dieser Temperatur gerührt, bevor er auf RT aufgeheizt werden kann. Die organische Phase wird abgetrennt und die saure Phase zweimal mit 40 mL Chloroform gewaschen, welches mit der organischen Phase vereint wird. Die organische Phase wird mit 50 mL 5 Gew.-%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt. Die dabei erhaltene gelbe Flüssigkeit wird aus Hexan umkristallisiert (etwa 1 h in 200 mL siedendem Hexan), wobei ein hellgelbes Pulver erhalten wird.

## KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

Molmasse: 326.4 g mol<sup>-1</sup> (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Ausbeute: 25.8 g (93% d. Th., Max. 27.7 g)

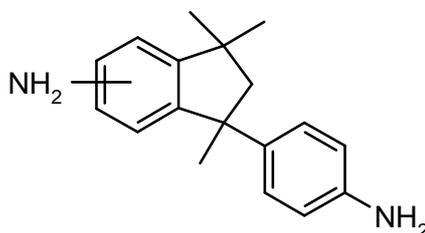
Schmelzpunkt: 110 – 126 °C (Lit. 109 - 125 °C)

IR (KBr)  $\bar{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>: 1343 (NO<sub>2</sub> asym. Streck.), 1518.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.23 (dd, J = 13 Hz, J' = 47 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.2 (m, 3H, Ar C-H), 7.8 (m, 1H, Aryl C-H), 7.9 (m, 3H, Aryl C-H).

Elementaranalyse in Gew.-%	ber.	C: 66.25	H: 5.56	N: 8.58	O: 19.61
	gef.	C: 66.17	H: 5.47	N: 8.47	O: 19.57

### 8.1.3 Synthese von 6(7),4'-Diamino-1,3,3-trimethyl-phenylindan (DAPI)<sup>72,73</sup>



#### *Variante A – Reduktion mit Pd/C und Hydrazin*

In einem Dreihalskolben mit mechanischem Rührer, Rückflusskühler und Stickstoffanschluss werden 5 g (15.3 mmol) DNPI in 300 mL Ethanol gelöst und zum Sieden gebracht. Nachdem das DNPI vollständig gelöst ist werden 0.42 g Pd/C (0.4 mmol) hinzugefügt und 14 mL (288 mmol, 9 mol Überschuss) Hydrazin langsam zugetropft. Es wird über Nacht im Rückfluss erhitzt. Während die Temperatur gehalten wird, werden 0.2 g Aktivkohle zugefügt. Nach 10 min. wird das Reaktionsgemisch durch Celite heiß filtriert und das Ethanol gründlich entfernt. Das erhaltene Öl wird aus Heptan umkristallisiert, worauf ein weißes Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten wird.

## KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

Molmasse: 266.4 g mol<sup>-1</sup> (C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>)

Ausbeute: 3.9 g (95% d. Th., Max. 4.1 g)

Schmelzpunkt: 105 °C (Lit. 77-104 °C)

IR (ATR)  $\bar{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>: 1612 (C-N), 3207, 3307, 3393 (N-H Streck.).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (dd, J = 13 Hz, J' = 63 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.36 (s, 4H, NH<sub>2</sub>), 6.2-7.1 (m, 7H, Ar C-H).

Elementaranalyse in Gew.-%	ber. C: 81.16	H: 8.32	N: 10.52
	gef. C: 81.06	H: 8.41	N: 10.35

### *Variante B – Reduktion mit Pd/C und Ameisensäure*

In einem Dreihalskolben mit mechanischem Rührer, Rückflusskühler und Stickstoffanschluss werden 30 g DNPI (91.9 mmol) und 2.56 g Pd/C (2.40 mmol) in 114 mL (82.7 g, 0.817 mol) Triethylamin gelöst und zum Sieden gebracht. Nachdem das DNPI vollständig gelöst ist, werden 29.2 mL (35.0 g, 0.760 mol) Ameisensäure langsam zugegeben, worauf eine hochgradig exotherme Reaktion eintritt. Die Mischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt, mit 50 mL Dichlormethan versetzt und durch Celite heiß filtriert. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels wird das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.

### *Variante C – Reduktion mit Fe-Pulver*<sup>66</sup>

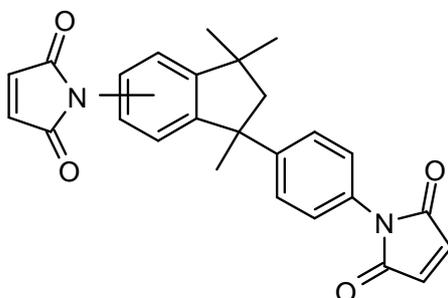
8 g 1,3,3-Trimethyl-1-(4'-nitrophenyl)-6(5)-nitroindan DNPI (24.5 mmol) werden unter leichtem Erwärmen in 200 mL Ethanol gelöst und 9 g feines Eisenpulver zugegeben (und mit 2 mL konz. Salzsäure in 10 mL Ethanol versetzt) und bei 120°C etwa 24-26 h unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird danach auf ein Eis/Wasser-Gemisch gegossen, worauf das gelborange Rohprodukt ausfällt, das durch einen Faltenfilter abgetrennt wird. Das Rohprodukt wird in heißem Eisessig

## KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

gelöst und durch eine Glasfiltertiegel D4 gesaugt und das Filtrat auf 200 mL Eiswasser gegeben. Das gelb ausfallende Amid wird abgesaugt und am Feinvakuum vorgetrocknet. Das Amid (2.8 mmol) wird in 30 mL Methanol gelöst und mit 3 g KOH versetzt. Diese Mischung wird 20 h unter Rückfluss gehalten und anschließend in Wasser gegossen. Dieses Produkt wird getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester 2:3 Volumenteile).

In einem Dreihalskolben werden 8 g 1,3,3-Trimethyl-1-(4'-nitrophenyl)-6(5)-nitroindan DNPI (24.5 mmol), 9 g feines reduziertes Eisenpulver und 80 mL Ethanol gekocht, dabei langsam mit 2 mL konz. Salzsäure in 10 mL Ethanol versetzt. Nach 2 h Kochen unter Rückfluss wird der Katalysator abfiltriert. Der Ansatz wird mit Natronlauge bis zur basischen Reaktion versetzt, das Produkt mit heißem Wasser gewaschen und mehrmals aus Heptan umkristallisiert.

### 8.1.4 Synthese von Bismaleinimidophenylindan (BMPI)



Unter Stickstoffatmosphäre werden 21.6 g (0.22 mol) Maleinsäureanhydrid in 40 mL trockenem Aceton gelöst und vorsichtig zu einer Lösung von 26.5 g (0.1 mol) DAPI in 80 mL Aceton gegeben. Die Mischung wird 4 h bei RT gerührt. Das unlösliche Maleinsäureamid wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen, um restliches Maleinsäureanhydrid zu entfernen, und im Feinvakuum bei 60 °C für 12 h getrocknet.

Molmasse: 462.5 g mol<sup>-1</sup> (C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)

## KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

Ausbeute: 56.0 g (55% d. Th., Max. 101.8 g)

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 1.01$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.59 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.42 (dd,  $J = 13$  Hz,  $J' = 63$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.34 (s, 2H, NH), 6.2-7.5 (m, 11H, Aryl/Allyl C-H), 10.36 (d, 2H, COOH).

Die erhaltenen 56.0 g (0.12 mol) Maleinsäureamid wird in Toluol unter mäßigem Erhitzen gelöst und mit 25.3 g (0.25 mol) Triethylamin versetzt. Der Ansatz wird mit aufgesetzter Dean-Stark-Falle solange unter Rückfluss zum Sieden gebracht, bis sich kein Wasser mehr bildet. Erfahrungsgemäß ist dies nach etwa 2 Stunden der Fall. Die abgekühlte Lösung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das Produkt mit Ethylacetat extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird das bereits kristalline Produkt aus Methanol umkristallisiert und im Feinvakuum getrocknet. Man erhält das BMPI in Form gelber Kristalle.

Molmasse:  $426.5 \text{ g mol}^{-1}$  ( $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ )

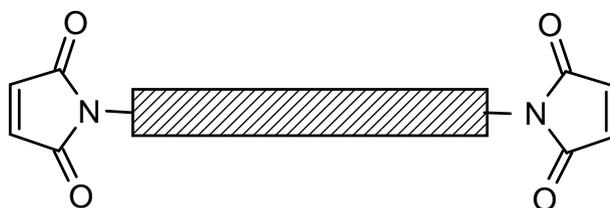
Ausbeute: 50.7 g (99% d. Th., Max. 51.2 g)

Schmelzpunkt: 97 – 110 °C (Lit. 90 - 100 °C)

MS:  $m/z = 426$  ( $\text{M}^+$ ), 411 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 331 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_2\text{NO}_2$ ), 238, 158, 98.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 1.01$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.24 (dd,  $J = 13$  Hz,  $J' = 63$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.2-6.5 (m, 4H, Allyl C-H), 7.1-7.5 (m, 11H, Aryl C-H), 10.39 (d, 2H, COOH).

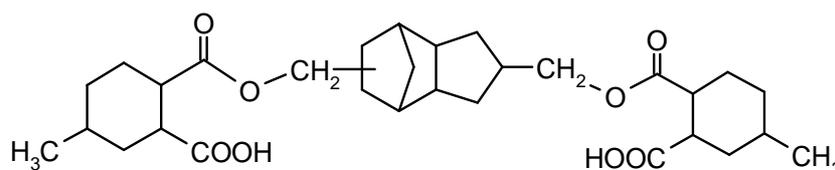
## 8.2 Synthese von Maleinimid-terminiertem Butyronitrilkautschuk



Unter Stickstoffatmosphäre werden 17.8 g (0.18 mol) Maleinsäureanhydrid in 40 mL trockenem Aceton gelöst und schrittweise zu einer Lösung von 40.0 g (0.09 mol Amin) Amin-terminiertem Butyronitrilkautschuk ATBN in 100 mL Aceton zugegeben. Nach den ersten Tropfen verfärbt sich die Lösung rötlich und wird milchig trüb. Durch weiteres Zutropfen klart sie wieder auf. Die Mischung wird 4 h bei RT gerührt. Das Maleinsäureamid setzt sich als bräunliches Öl ab, das mit Aceton gewaschen wird, um restliches Maleinsäureanhydrid zu entfernen. Nach der Trocknung über 12 h im Feinvakuum bei 60 °C kann das erhaltene Produkt direkt weiterverarbeitet werden.

Das Maleinsäureamid wird in Toluol unter Erhitzen gelöst (Badtemperatur 90 °C) und mit 2 Eq. Triethylamin versetzt. Der Ansatz wird mit Hilfe einer Dean-Stark-Falle unter Rückfluss zum Sieden gebracht (Badtemperatur 120-130 °C). Die Wasserabscheidung läuft sehr langsam ab und ist erfahrungsgemäß nach 72 h beendet.

## 8.3 Synthese der Tricyclodecandimethanol-Vorstufe (TCDV)



In einem Kolben werden 10 g (51 mmol) Octahydro-4,7-methano-1H-inden-5-dimethanol (Tricyclodecandimethanol oder TCD-Alkohol) vorgelegt und mit 18.85 g

## KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

(112 mmol) Methylhexahydrophthalsäureanhydrid MHHPA versetzt. Die Mischung wird unter Rühren auf 80 °C erhitzt und 1 h auf Temperatur gehalten. Man erhält ein hochviskoses Vorprodukt, das ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden kann.

### 8.4 Untersuchungen an den Harzformulierungen

#### *Viskosität*

Die dynamischen Viskositäten der ungefüllten Formulierungen wurden an einem Rheometer der Firma Bohlin mit dem Platte-Kegel Meßsystem mit einem Scherwinkel von 4 ° und einem Durchmesser von 25 mm über einen Schubspannungsbereich von 0.1 bis 550 Pa gemessen. Die Viskositäten der gefüllten Formulierungen wurden mit einem Zylinder mit 25 mm Durchmesser bestimmt.

#### *Vergelung*

Die Gelzeiten wurden anhand der Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter der Firma Haake ermittelt. Dabei wurde ein Platte-Kegel Meßsystem mit einem Scherwinkel von 0.5 ° und einer Rotationsgeschwindigkeit von 200 U min<sup>-1</sup> verwendet. Hierbei wird das System als vergelt betrachtet, wenn die Viskosität 50 Pa.s überschreitet.

#### *Reaktionsumsatz*

Zur Bestimmung des Reaktionsumsatzes wurden DSC-Messungen mit dem Gerät DSC 7 von Perkin Elmer mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 K min<sup>-1</sup> aufgenommen. Der Umsatz der Härtingsreaktion kann aus dem Vergleich der Intensität der Reaktionspeaks zum Zeitpunkt  $t$  und  $t_0$  berechnet werden, wobei  $t_0$  die Zeit zu Beginn der Reaktion darstellt.

### 8.5 Thermomechanische Eigenschaften der Polymere

#### *Glasübergangstemperatur*

Die Glasübergangstemperatur wurde mittels DSC-Analyse anhand dem Gerät DSC 7 von Perkin Elmer mit einer Heizgeschwindigkeit von  $10 \text{ K Min}^{-1}$ , der Thermomechanischen Analyse mit dem Gerät TMA 7 von Perkin Elmer mit einer Heizgeschwindigkeit von  $5 \text{ K min}^{-1}$  und einer Kraft von 100mN (Penetration), sowie der Dynamisch Mechanischen Analyse mit dem Gerät DMTA MK II von Rheometrix mit einer Heizgeschwindigkeit von  $3 \text{ K min}^{-1}$  ermittelt.

#### *Ausdehnungskoeffizienten*

Die linearen Ausdehnungskoeffizienten wurden ober- und unterhalb der Glasübergangstemperatur mittels dem Gerät TMA 7 von Perkin Elmer mit einer Heizgeschwindigkeit von  $5 \text{ K min}^{-1}$  und einer Kraft von 100mN (Penetration), sowie dem Gerät DMTA MK II von Rheometrix mit einer Heizgeschwindigkeit von  $3 \text{ K min}^{-1}$  bestimmt.

#### *Zersetzungstemperatur*

Die Zersetzungstemperatur wurde an dem Gerät Seiko TG / DMA 220 bei einem Gasstrom (synthetische Luft) von  $\dot{v} = 200.0 \text{ mL min}^{-1}$  mittels einer Temperaturrampe, also mit einer konstanten Heizgeschwindigkeit von  $5 \text{ K min}^{-1}$ , über den Temperaturbereich von  $20 \text{ °C}$  bis  $550 \text{ °C}$  gemessen.

#### *Dynamisch Mechanische Analyse*

Die Dynamisch Mechanische Analyse wurde mit dem Gerät DMTA MK II von Rheometrix mit einer Frequenz von 1 Hz und einer dynamischen Belastung von 1.5 N und einer Heizgeschwindigkeit von  $3 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt.

## KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

### *Double Torsion Test*

In dem sogenannten „*Double Torsion Test*“ wurden die Prüfkörper mit einer Nut versehen, in der die Rissfortpflanzung stattfinden sollte. Durchgeführt wurde der Test an einer Zugprüfmaschine der Firma Zwick. Die Prüfkörper wurden an ihren Aussenkanten aufgelegt und über einen Stempel eine konstante Belastung von  $0.5 \text{ mm min}^{-1}$  angelegt. Die durch den Prüfkörper entgegengesetzte Widerstandskraft wurde gemessen und gegen die Zeit aufgetragen (vgl. Abbildung 8.1).

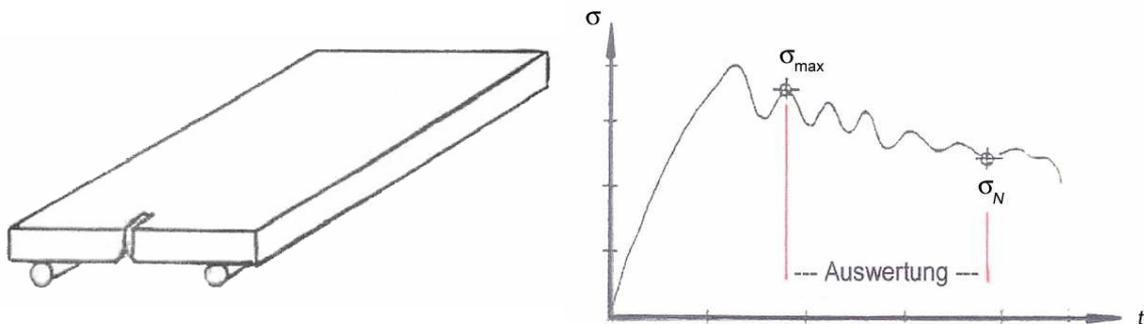


Abbildung 8.1: Double Torsion Test: Positionierung des Prüfkörpers (links); Messkurve mit Auswertungsbereich (rechts).

Durch graphische Bestimmung der Nennspannung  $\sigma_N$  beim Durchbrechen der Probe und der Annahme der Poisson-Zahl  $\nu = 0.3$  wurden mit Hilfe der Formeln (2.4) und (2.5) die  $K_{IC}$  und  $G_{IC}$  Werte berechnet. Der E-Modul  $E'_{25^\circ\text{C}}$  wurde mit Biegeversuchen nach DIN EN ISO 178<sup>xii</sup> bestimmt.

---

<sup>xii</sup> DIN Deutsches Institut für Normung; EN Europäische Normung; ISO International Organization for Standardization

### 8.6 Epoxidharzformulierungen

#### *Herstellung der Standard-Probekörper*

Die zähflüssigen Epoxidharze werden für die Verarbeitung auf 70 °C erwärmt und im Speedmixer DAC 150 FVZ der Firma Hauschild mit den restlichen Komponenten vermischt und in einem Vakuumtopf, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, entgast, bis keine Blasenbildung mehr zu erkennen ist. Um Füllstoffe in die Reaktionsharze einzuarbeiten wird ein Magnetrührer oder KPG-Rührer verwendet und der Ansatz unter Rühren im Vakuumtopf für mindestens 20 min. entgast.

Primär werden aus den Reaktionsharzen Formkörper mit den Abmessungen 6 x 6 x 65 mm<sup>3</sup> gegossen. Hieraus werden mit einer Diamantdrahtsäge der Firma Well kleinere Probestücke gesägt. Für die Temperaturlagerungen werden Probekörper mit den Abmessungen 6 x 4 x 25 mm<sup>3</sup> gesägt, für die TMA Untersuchungen solche mit den Abmessungen 6 x 6 x 4 mm<sup>3</sup> und für die DMTA Untersuchungen Körper mit den Abmessungen 0.5 x 2 x 25 mm<sup>3</sup>.

#### *Herstellung der Double-Torsion-Probekörper*

Für die Untersuchungen zur Bruchdynamik werden spezielle Plattenformen verwendet, die bereits die für den Double-Torsion Test notwendige Nut enthalten. Die so erhaltenen Platten werden in jeweils 5 Probekörper der Abmessungen 4 x 34 x 80 mm<sup>3</sup> gesägt und am Startpunkt der Nut eine 4 mm tiefe Kerbe eingefräst. Alternativ kann die Nut jedoch auch analog der Kerbe eingefräst werden.

KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

Tabelle 8.1: Epoxidharzformulierungen EP01-EP13

<b>Formulierung</b>	EP01	EP02	EP03	EP04	EP05	EP06	EP07	EP08	EP08	EP09	EP10	EP11	EP12	EP13
DEN 438	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-
DEN 431	-	100	-	-	-	60	-	-	-	-	-	50	60	70
CY 179	-	-	100	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-
MY 790	-	-	-	100	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-
R 0158	-	-	-	-	100	-	-	-	60	-	-	-	-	-
HP 7200 H	-	-	-	-	-	40	40	40	40	40	40	-	-	-
N-665	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	40	30
PI 55	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
<b>Viskosität</b>														
$\eta$ (70°C)	4700	320	40	90	110	1300	200	320	360	10200	6800	3000	1600	1600
<b>DSC</b>														
$\Delta H$	-563	-567	-638	-544	-585	-	-532	-508	-	-	-440	-491	-484	-
Onset	130	138	139	141	135	-	139	153	-	-	158	159	155	-
Max	190	180	151	191	200	-	154	195	-	-	197	196	196	-
Tg	-	175	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	168
<b>DMTA</b>														
E' (40°C)	-	2883	-	-	-	-	3170	2708	-	3010	3233	3144	3305	-
E' (T>Tg)	-	196	-	-	-	-	320	137	-	217	266	289	283	-
CTE < Tg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CTE > Tg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Max Tan $\delta$	-	192	-	-	-	-	159	202	-	221	212	204	201	-
<b>TGA (Luft, 10°/min)</b>														
T <sub>deg</sub> (5%)	395	392	311	395	401	402	363	406	398	399	385	385	391	391
<b>Lagerung (1000h, 240°C)</b>														
Masseverlust	5.3	5.3	9.4	5.4	5.3	3.2	7.6	5.3	4.2	4.4	4.2	4.2	4.4	4.4

# KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

Tabelle 8.2: Epoxidharzformulierungen EP14EP26

<b>Formulierung</b>	EP14	EP15	EP16	EP17	EP18	EP19	EP20	EP21	EP22	EP23	EP24	EP25	EP26
DEN 431	70	60	50	40	30	20	40	50	60	70	50	60	70
YX 4000	30	40	50	60	70	80	-	-	-	-	-	-	-
HP 7200 H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HP 7200	-	-	-	-	-	-	60	50	40	30	-	-	-
HP 7200 EU	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	40	30
N-665	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PI 55	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
<b>Viskosität</b>													
$\eta$ (70°C)	300	320	380	440	700*	*	3420	2130	1300	860	3780	1760	1070
<b>DSC</b>													
$\Delta H$	-514	-461	-450	-372	-	-	-431	-437	-444	-461	-460	-467	-516
Onset	160	136	136	158	-	-	161	161	160	157	159	160	160
Max	194	194	190	200	-	-	198	200	198	196	199	198	197
Tg	156	145	134	-	-	-	-	-	-	-	176	175	-
<b>DMTA</b>													
E' (40°C)	2974	2950	2693	3023	-	-	2785	2843	3047	3104	3010	2933	3017
E' (T>Tg)	253	278	252	271	-	-	115	129	153	166	151	171	178
CTE < Tg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-
CTE > Tg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	162	-	-	-
Max Tan $\delta$	199	199	199	188	-	-	209	207	205	202	217	212	208
<b>TGA (Luft, 10°/min)</b>													
T <sub>deg</sub> (5%)	-	-	381	380	-	-	403	402	401	398	401	400	399
<b>Lagerung (1000h, 240°C)</b>													
Masseverlust							3.7	3.4	3.4	3.4	3.6	4.2	4.2

KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

Tabelle 8.3: Epoxidharzformulierungen EP27-EP36

<b>Formulierung</b>	EP27	EP28	EP28	EP30	EP31	EP32	EP33	EP34	<b>Formulierung</b>	EP35	EP36	CW228	
DEN 431	-	-	-	-	80	90	80	90	DEN 431	50	50	-	
L 305	100	100	50	50	-	-	-	-	Rütapox 0158	50	50	-	
YX 4000	-	-	50	-	-	-	-	-	CW 228	-	-	50	
HP 7200	-	-	-	50	20	10	-	-	HW 228	-	-	50	
N-665	-	-	-	-	-	-	20	10					
H 302	110	-	-	-	-	-	-	-					
B 302	2.5	-	-	-	-	-	-	-	Ajicure / Curezol	6 / 2.4	-	-	
PI 55	-	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	PI 55	-	0.7	-	
<b>Viskosität</b>													
$\eta$ (70°C)	mPas	300	270	-	-	620	450	920	580	mPas	-	-	1-22*10 <sup>3</sup>
<b>DSC</b>													
$\Delta H$	J g <sup>-1</sup>	-158	-586	-	-507	-516	-	-512	-	J g <sup>-1</sup>	-298	-339	-112
Onset	°C	126	134	-	126	157	-	161	-	°C	134	164	133
Max	°C	154	158	-	166	189	-	199	-	°C	147	212	166
Tg	°C	-	-	-	-	-	-	-	-	°C	89	86	95
<b>DMTA</b>													
E' (40°C)	MPa	3377	3084	-	-	3039	-	-	-	MPa	-	-	-
E' (T>Tg)	MPa	54	130	-	-	182	-	-	-	MPa	-	-	-
CTE < Tg	ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	ppm	-	-	35
CTE > Tg	ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	ppm	-	-	131
Max Tan $\delta$	°C	182	179	-	-	193	-	-	-	°C	-	-	113
<b>TGA (Luft, 10°/min)</b>													
T <sub>deg</sub> (5%)	°C	341	379	375	-	-	-	-	-	°C	-	-	374
<b>Lagerung (1000h, 240°C)</b>													
Masseverlust	Gew.-%	11.0	6.1	4.6	3.2	3.0	3.2	3.9	4.5	Gew.-%	7.7	4.9	5.40

KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

Tabelle 8.4: Epoxidharzformulierungen EP37-EP50

<b>Formulierung</b>	EP37	EP38	EP39	EP40	EP41	EP42	EP43	EP44	EP45	EP46	EP47	EP48	EP49	EP50
DEN 431	-	-	-	-	-	-	90	70	50	30	-	-	-	-
Rütapox 0158	100	100	100	100	100	100	-	-	-	-	90	70	50	30
YX 4000	-	-	-	-	-	-	10	30	50	70	10	30	50	70
HP 7200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N-665	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PI 55	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
<b>Viskosität</b>														
$\eta$ (70°C)	mPas													
<b>DSC</b>														
$\Delta H$	J g <sup>-1</sup>	-310	-520	-620	-610	-610	-610	-	-	-	-	-	-	-
Onset	°C	125	120	110	110	105	105	-	-	-	-	-	-	-
Max	°C	215	205	196	195	195	195	-	-	-	-	-	-	-
Tg	°C	-	125	135	135	135	135	-	-	-	-	-	-	-
<b>DMTA</b>														
E' (40°C)	MPa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E' (T>Tg)	MPa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CTE < Tg	ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CTE > Tg	ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Max Tan $\delta$	°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>TGA (Luft, 10°/min)</b>														
T <sub>deg</sub> (5%)	°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Lagerung (1000h, 240°C)</b>														
Masseverlust	Gew.-%	4.7	4.6	5.2	5.6	6.4	7.9	3.9	4.2	5.4	7.1	5.8	5.4	5.1

# KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

Tabelle 8.5: Epoxidharzformulierungen EP51-EP66

<b>Formulierung</b>	EP51	EP52	EP53	EP54	EP55	EP56	EP57	EP58	EP59	EP60	EP61	EP62	EP63	EP64	EP65	EP66	
DEN 431	90	70	50	30	-	-	-	-	90	70	50	30	-	-	-	-	
Rütapox 0158	-	-	-	-	90	70	50	30	-	-	-	-	90	70	50	30	
YX 4000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
HP 7200	10	30	50	70	10	30	50	70	-	-	-	-	-	-	-	-	
N-665	-	-	-	-	-	-	-	-	10	30	50	70	10	30	50	70	
PI 55	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
<b>Viskosität</b>																	
$\eta$ (70°C)	mPas																
<b>DSC</b>																	
$\Delta H$	J g <sup>-1</sup>																
Onset	°C																
Max	°C																
T <sub>g</sub>	°C																
<b>DMTA</b>																	
E' (40°C)	MPa																
E' (T>T <sub>g</sub> )	MPa																
CTE < T <sub>g</sub>	ppm																
CTE > T <sub>g</sub>	ppm																
Max Tan $\delta$	°C																
<b>TGA (Luft, 10°/min)</b>																	
T <sub>deg</sub> (5%)	°C																
<b>Lagerung (1000h, 240°C)</b>																	
Masseverlust	Gew.-%	5.4	3.9	3.0	2.6	5.9	4.7	3.8	3.5	4.8	4.6	4.9	5.7	4.8	5.1	5.2	5.9

Tabelle 8.6: Epoxidharzformulierungen EP67-EP82

<b>Formulierung</b>	EP67	EP68	EP70	EP71	EP72	EP73	EP74	EP75	EP76	EP77	EP78	EP78	EP79	EP80	EP81	EP82
DEN 431	40	55	60	65	70	-	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Rütapox 0158	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HP 7200	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Polyglykol-DGE	30	15	10	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TCD-Alkohol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	3	5	10	15	20	-
Ajicure / Curezol	-	-	-	-	-	-	6 : 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NMA	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-
Jeffamine D-230	-	-	-	-	-	-	-	-	33.3	-	-	-	-	-	-	-
PI 55	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	-	-	-	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
<b>Viskosität</b>																
$\eta$ (70°C)	mPas	950	930	910	860	900	200	126	150	770	670	640	550	530	520	520
<b>DSC</b>																
$\Delta H$	J gr <sup>-1</sup>	-510	-520	-522	-523	-481	-517	-243	-	-460	-455	-443	-413	-399	-399	-408
Onset	°C	125	124	128	129	157	127	137	-	128	125	123	116	114	114	114
Max	°C	130 247	132 242	134 246	137 240	196	197	143	158	201	223	230	234	230	230	225
Tg	°C	(96)	140	148	160	198	173	155	-	174	166	157	143	128	128	116
<b>DMTA</b>																
E' (40°C)	MPa	2561	2903	2828	2893	3104	-	-	-	2622	2708	2585	2663	2428	2221	2221
E' (T>Tg)	MPa	29	70	88	116	166	-	-	-	142	115	96	67	48	30	30
CTE < Tg	ppm	76	81	79	80	70	-	-	-	77	87	89	83/64	78	74	74
CTE > Tg	ppm	206	154	163	163	162	-	-	-	162	172	174	177	174	178	178
Max Tan $\delta$	°C	106	146	161	177	202	-	-	-	188	180	172	154	134	120	120
<b>TGA (Luft, 10°/min)</b>																
Tdeg (5%)	°C	391	395	397	397	398	-	-	-	389	388	389	389	389	389	390
<b>Lagerung (1000h, 250°C)</b>																
Masseverlust	Gew.-%	7.75	7.15	7.00	6.90	6.90	-	7.60	8.80	22.2	7.1	6.8	7.1	7.1	6.9	6.6

KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

Tabelle 8.7: Epoxidharzformulierungen EP83-EP99

<b>Formulierung</b>	EP83	EP84	EP85	EP86	EP87	EP88	EP89	EP90	EP91	EP92	EP93	EP94	EP95	EP96	EP97	EP98	EP99
DEN 431	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
HP 7200	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
TCD-Alkohol DM	15																
EXA 4850-150		15	15			15	15										
Mowital B30H			7				7										
Caprolacton Tone 310								10	10		10	10			10		
Edenol D82										10						10	10
TCD-Vorstufe											15						15
PI 55	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Wollastonit	%																
Quarzmehl F [C]	%	50	50	50	50	50	35	35	35	35		50	50	50	50	35	35
<b>Viskosität</b>																	
$\eta$ (70°C)	mPa·s	11.5	13.1	>20	6.1	5.0	10.0	>20	0.6	1.5	1.2	6.0	9.0				
<b>DSC</b>																	
$\Delta H$	J g <sup>-1</sup>	-428	-421	-394	-388	-348	-254	-	-446	-412	-431	-391	-346	-434			
Onset	°C	140	129	133	149	150	136	124	137	125	121	143	133	139			
Max	°C	177	166	180	184	185	178	185	170	184	228	178	167	235			
Tg	°C	125	124	95	114	(75)	135	-	133	134	146	98	89	120			
<b>DMTA</b>																	
E' (40°C)	MPa	6180	5616	5415	6039	8725	8823	10960	-	2383	2587	5778	5053				
E' (T>Tg)	MPa	430	167	215	353	605	309	270	-	102	80	278	213				
CTE < Tg	ppm	38	38	36	38	30		25	-	71	71	42	45	43			
CTE > Tg	ppm	105	124	113	108	74		76	-	189	184	200	123	127	142		
Max Tan $\delta$	°C	177	129	137	166	156	116	81	-	143	146	130	132				
<b>TGA (Luft, 10°/min)</b>																	
T <sub>deg</sub> (5%)	°C	394	395	395	378	411	412	394	-	400	381	401	400	376	374		
<b>Lagerung (1000h, 250°C)</b>																	
Masseverlust	Gew.-%																

KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

Tabelle 8.8: Epoxidharzformulierungen EP100-110

Formulierung	EP100	EP101	EP102	EP103	EP104	EP105	EP106
DEN 431	70	70	70	70	70	70	70
HP 7200	30	30	30	30	30	30	30
Caprolacton Tone 310	10						
Edenol D82	10						
TCD-Vorstufe	15						
NMA	70	70					
Ajicure / Curezol	6 : 4						
Wollastonit	35	35	35	35	35	35	35
Quarzmehl F [C]	%	50					
PI55	0.7	0.7	0.7				
<b>Viskosität</b>							
$\eta$ (70°C)	mPas						
<b>DSC</b>							
$\Delta H$	J g <sup>-1</sup>	-299	-304	-398	-400		
Onset	°C	127	128	119	119		
Max	°C	149	149	133	134		
Tg	°C	156	157	149	146		
<b>DMTA</b>							
E' (40°C)	MPa						
E' (T>Tg)	MPa						
CTE < Tg	ppm	38		35			
CTE > Tg	ppm	135		127			
Max Tan $\delta$	°C	148		139			
<b>TGA</b> (Luft, 10°/min)	(271)						
T <sub>deg</sub> (5%)	°C	370		375		373	
<b>Lagerung</b> (1000h, 250°C)							
Masseverlust	Gew.-%						

Formulierung	EP10	EP108	EP109	EP110
DEN 431	70	70	70	70
HP 7200	30	30	30	30
Wollastonit:				
TREMIN 283-100	%	35		
TREMIN 939-100	%		35	
TREMIN 939-300	%			35
Quarzmehl F [C]	%	50		
PI55	0.7	0.7	0.7	0.7
<b>Viskosität</b>				
$\eta$ (70°C, 10Ups)	Pas			
<b>DSC</b>				
$\Delta H$	J g <sup>-1</sup>	-428	-409	-358
Onset	°C	140	142	145
Max	°C	177	189 228	186 243
Tg	°C	125	-	-
<b>DMTA</b>				
E' (40°C)	MPa	6180	5776	7258
E' (T>Tg)	MPa	430	240	545
CTE < Tg	ppm	38	(50)	(38)
CTE > Tg	ppm	105	(114)	(66)
Max Tan $\delta$	°C	177	127	141
<b>TGA</b> (Luft, 10°/min)				
T <sub>deg</sub> (5%)	°C	394	395	411
<b>Lagerung</b> (1000h, 250°C)				
Masseverlust	Gew.-%			

### 8.7 Bismaleinimidformulierungen

#### *Herstellung der Standard-Probekörper*

Die festen BMI-Harze werden in fein verpulverter Form in den zähflüssige Härterkomponente dispergiert. Eine Erwärmung der Dispersion auf 70 °C ermöglicht es z.B. im Speedmixer DAC 150 FVZ der Firma Hauschild eine homogene, zähflüssige Dispersion herzustellen. Für die Einarbeitung eines Thermoplasten, wie z.B. das Polyetherimid Ultem, wird dieser zuvor in Dichlormethan gelöst und mit dem BMI-Harz vermischt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die Mischung bei leichter Erwärmung mit der Härterkomponente versetzt.

Anschließend wird der Ansatz mit den restlichen Komponenten vermischt und in einem Vakuumtopf mit Plexiglas-Deckel, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, entgast, bis keine Blasenbildung mehr zu erkennen ist. Um Füllstoffe in die Reaktionsharze einzuarbeiten wird ein Magnetrührer oder KPG-Rührer verwendet und der Ansatz unter Rühren im Vakuumtopf während mindestens 20 min. entgast.

Analog den Epoxidharzen werden aus den BMI-Harzen Standard-Probekörper mit den Abmessungen 6 x 6 x 65 mm<sup>3</sup> gegossen. Hieraus werden mit einer Diamantdrahtsäge der Firma Well kleinere Probestücke gesägt. Für die Temperaturlagerungen werden Probekörper mit den Abmessungen 6 x 4 x 25 mm<sup>3</sup> gesägt, für die TMA Untersuchungen solche mit den Abmessungen 6 x 6 x 4 mm<sup>3</sup> und für die DMTA Untersuchungen Körper mit den Abmessungen 0.5 x 2 x 25 mm<sup>3</sup>.

#### *Herstellung der BMI-Folien*

Die Herstellung der BMI-Folien erfolgt auf einem Erichsen Coatmaster. Mit einer dazugehörigen Rakel, die Schichtdicken von 50-200 µm erlaubt, wird eine thermofixierte, sowie einseitig silikonisierte Polyethylenterephthalat-Folie (PET) verwendet. Die hochviskosen Harzmischungen werden vor der Applikation noch einmal bei Temperaturen bis 120 °C entgast. Die zur Temperierung verwendete Teflon-Grundplatte mitsamt der Rakel wird auf 150 °C vorgeheizt und die Trägerfolie auf der heißen Platte fixiert. Je nach Zusammensetzung wird die

## KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

Formulierung bei 120 bis 150 °C vorgeheizt und vor der Rakel aufgebracht. Bei einer Schrittgeschwindigkeit von 2.5 mm s<sup>-1</sup> erhält man etwa 10 x 20 cm<sup>2</sup> große Folienstücke mit einem zu vernachlässigendem Dickegradienten.

Die Anhärtung der Folie erfolgt in einem temperierten Umluftofen, in dem diese mitsamt der Trägerfolie für die entsprechende Zeit bei 150 bzw. 160 °C auf eine vortemperierte Grundplatte gegeben wird. Danach wird die Folie auf einer leicht erwärmten Teflonplatte mit einem Skalpell in die entsprechenden Probestücke geschnitten.

Tabelle 8.9: Bismaleinimid-Formulierungen BMI 01-08

<b>BMI</b>		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>Formulierung</b>									
Compimide 796		60							
MDAB			60	60	65	60	55	50	45
<b>BMPI</b>									
TM 123		40	40	20					
TM 124				20	35	40	45	50	55
<b>Viskosität</b>									
η (70°C)	Pa·s	>100	>100	>100	47.0	11.3	6.0	4.0	2.0
<b>DSC</b>									
Ges.Enthalpie	J g <sup>-1</sup>	-	-281	-279	-328	-336	-309	-312	-256
Onset	°C	-	175	186	207	208	204	202	203
Max	°C	-	223	240	261	258	257	256	255
<b>DMTA</b>									
E' (40°C)	MPa	3412	2915	3354	3915	4009	3125	3634	3797
E' (T>Tg)	MPa	43	70	108	146	172	144	175	213
Tg	°C	356	383	354	297	296	273	263	236
<b>Lagerung (1000 h / 240 °C)</b>									
Masseverlust	Gew.-%	1.9	2.0	3.0	3.2	2.9	2.8	2.8	2.8

## KAPITEL 8 - EXPERIMENTELLER TEIL

Tabelle 8.10: Bismaleinimid-Formulierungen BMI 09-16

<b>BMI</b>		<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>Formulierung</b>								
C353A		50	50	50	50	50	50	50
BMPI								50
TM 124		50	50	50	50	50	50	
PEI					10	10		
MTBN							10	
Bornitrid BN			35%					
Wollastonit				35%		35%	35%	35%
Quarzmehl F[C]					35%			
<b>Viskosität</b>								
$\eta$ (80°C)	Pa·s	4.5	>100	9.5	>100	12.0	12.0	95.0
<b>DSC</b>								
Ges. Enthalpie	J g <sup>-1</sup>	330	330	320	250	210	230	180
Onset	°C	190	192	193	190	184	207	205
Max	°C	258	260	258	259	262	257	252
<b>DMTA</b>								
E' (40°C)	MPa	4638			5157	8087		
E' (T>Tg)	MPa	172			185	262		
CTE (<Tg)	ppm K <sup>-1</sup>	58			51	37		
CTE (>Tg)	ppm K <sup>-1</sup>	123			103	69		
Tg	°C	271			255	256		
<b>Lagerung (1000 h / 250 °C)</b>								
Masseverlust	Gew.-%	4.5	3.0	5.9	10.8	23.6	11.7	12.4
bez. auf Harz	Gew.-%	4.5	4.7	9.2	16.6	36.3	18.0	19.1

## Literaturverzeichnis

- 1 K.-U. Bühler, „Spezialplaste“, Akademie-Verlag Berlin (1978).
- 2 R. Greiner, „Kunststoffe in der Elektrotechnik und Elektronik“, *Seminar im Haus der Technik Essen*, (2004).
- 3 F. Lohse, R. Schmid, *Chimia*, **28**, 9, 576 (1974).
- 4 H.-G. Elias, „Makromoleküle Band I Grundlagen Struktur-Synthese-Eigenschaften“, *Hüthig & Wepf Verlag Heidelberg* (1990).
- 5 J. Wartusch, *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.*, **75**, 67 (1993).
- 6 „Hochtemperatur-Elektronik“, VDE/VDI-Gesellschaft Mikroelektronik, Mikro- und Feinwerktechnik (GMM), Frankfurt am Main, November 2002.
- 7 H. Käzmann, „Galvanotechnik – WIK“, April 2003.
- 8 H.H.G. Jellinek, H. Kambe, „Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers“, *Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam*, 393 (1979).
- 9 Van Krevelen, „Properties of Polymers“, *Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam*, 459 (1976).
- 10 J. A. Stuart, *Angew. Chem.*, **79**, 877 (1967).
- 11 A. Knop, L.A. Pilato, „Phenolic Resins“, *Springer Verlag Berlin* (1985).
- 12 G. Geuskens, W. W. Wright, „Degradation and Stabilisation of Polymers“, *Applied Science Publishers London*, 43 (1975).
- 13 H.v. Boenig, „Structure and Properties of Polymers“, *Georg Thieme Publishers Stuttgart* (1973).

## LITERATURVERZEICHNIS

- 14 R.A. Dine-Hart, B.J.C. Moore, W.W. Wright, *J. Polym. Sci.*, **2**, 369 (1964).
- 15 J.M. Cox, B.A. Wright, W.W. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 513 (1965).
- 16 J.M. Lancaster, B.A. Wright, W.W. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1955 (1965).
- 17 E.S. Blake, W.C. Hammann, J.W. Edwards, T.E. Reichard, M.R. Ort, *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 87 (1961).
- 18 A.H. Frazer, „High temperature resistant polymers“, *Interscience Publishers* (1968).
- 19 Z. S. Petrovic, Z. Z. Zavargo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4353 (1986).
- 20 C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, **66**, 301 (1999).
- 21 M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, „Makromolekulare Chemie“, *Birkhäuser Verlag Basel*, 318 (1993).
- 22 J.M. Hutchinson, S. Montserrat, *Thermochim. Acta*, **377**, 63 (2001).
- 23 M. Reading, *Trends Polym. Sci.*, **1**, 248 (1993).
- 24 International Standard CEI IEC 216-1, Fourth Edition, 1990-05.
- 25 H. Schmiedel, „Kunststoffprüfung“, Carl Hanser Verlag München, 141 (1992).
- 26 P. Förster, „Information zur Bruchmechanik“, Siemens Erlangen.
- 27 R. Tant, H.L. McManus, M.E. Rogers, *ACS Symposium 603 – Am. Chem. Soc.*, Washington D.C. (1995).
- 28 H. Saechtling, „Kunststoff Taschenbuch“, *Carl Hanser Verlag München*, 464 (1992).
- 29 K. Pielichowski, J. Njuguna, „Thermal Degradation of Polymeric Materials“, *Rapra Technology*, 189 (2005).
- 30 D. Wilson, *High Perform. Polym.*, **5**, 77 (1993).
- 31 H.-G. Elias, F. Vohwinkel, „Neue polymere Werkstoffe für die industrielle Anwendung - 2. Folge“, *Hanser Verlag*, 267 (1990).
- 32 W. F. Gum, W. Riese und H. Ulrich, „Reaction Polymers“, *Carl Hanser Verlag München*, 125 (1992).
- 33 A. Palinsky, Dissertation, *Martin-Luther-Universität Halle* (1997).
- 34 J. V. Crivello, *Macromolecules*, **16**, 864 (1983).

## LITERATURVERZEICHNIS

- 35 D. J. Brunelle, „Ring Opening Polymerisation“, *Carl Hanser Verlag München*, 177 (1993).
- 36 F. Hamazu, S. Akashi, T. Koizumi, T. Takata, T. Endo, *Macromol. Chem. Rapid Comm.*, **13**, 203 (1992).
- 37 H. Uno, T. Endo, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **23**, 359 (1985).
- 38 P. E. Sundell, S. Jönsson, A. Hult, *J. Polym. Sci. - Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1335 (1991).
- 39 T. Endo, H. Uno, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **23**, 359 (1985).
- 40 Y. Yagci, I. Reetz, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1485 (1998).
- 41 M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, „Makromolekulare Chemie“, *Birkhäuser Verlag Basel*, 75 (1993).
- 42 L.H. Lee, *J. Polym. Sci. - Part A: Polym. Chem.*, **3**, 859 (1965).
- 43 D. Puglia, L. B. Manfredi, A. Vazquez, J. M. Kenny, *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, 521 (2001).
- 44 Dainippon Ink & Chemicals, Produktdatenblatt (2002).
- 45 „Mineralische Zusatzstoffe für die Kunststoff-Industrie“, *Applied Technology Services – Plastics*, Omya International AG, Oftringen, Schweiz.
- 46 W. Übler, Dissertation, Universität Erlangen (2002).
- 47 J. Lee, A.F. Lee, *Polymer*, **42**, 577 (2001).
- 48 W. Dander, *Materialwiss. Werkstofftech.*, **13**, 69 (2004).
- 49 D. Ratna, A.K. Banthia, *Macromol. Res.*, **12**, 11 (2004).
- 50 K.T. Gam, M. Miyamoto, R. Nishimura, H.-J. Sue, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1635 (2003).
- 51 C.J. Janke, „Improving the Toughness of Electron Beam Curable Cationic Epoxy Resins“, Oak Ridge National Laboratory.
- 52 W. Kleppmann, „Taschenbuch Versuchsplanung“, *Carl Hanser Verlag München Wien* (2003).
- 53 A. Orth, „MODDE-Kurzhandbuch und Versuchsplanungsglossar“, *Umesoft GmbH Eschborn*, 35 (1999).

## LITERATURVERZEICHNIS

- 54 L.-S. Tan, *Polymer Data Handbook*, 306 (1999).
- 55 M.S. Canning, H. Stenzenberger, „Compimide Bismaleimide Resins – High Performance Thermosetting Systems“, 207 (1985).
- 56 H.D. Stenzenberger, M. Herzog, W. Römer, R. Scheiblich, *30<sup>th</sup> Int. SAMPE Symp.*, 1568 (1985).
- 57 H.D. Stenzenberger, M. Herzog, P. König, W. Römer, *34<sup>th</sup> Int. SAMPE Symp.*, 1877 (1989).
- 58 C.M. Tung, *Polym. Prepr.*, **28**, 7 (1987).
- 59 D.B. Curliss, B.A. Cowans, J.M. Caruthers, *Macromolecules*, **31**, 6776 (1998).
- 60 H.D. Stenzenberger, P. König, M. Herzog, W. Römer, *32<sup>nd</sup> Int. SAMPE Symp.*, 44 (1987).
- 61 K.R. Carduner, M.S. Chatta, *Polym. Mat. Sci. & Eng.*, **56**, 660 (1987).
- 62 M. Chaudhari, T. Galvin, J. King, *SAMPE Journal Juli/August*, 17 (1985).
- 63 S. Takeda, H. Kakiuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1351 (1988).
- 64 H.D. Stenzenberger, W. Römer, M. Herzog, P. König, *33<sup>rd</sup> Int. SAMPE Symp.*, 1546 (1988).
- 65 K.A. Barrett, M.A. Chaudhari, B.H. Lee, *33<sup>rd</sup> Int. SAMPE Symp.*, 398 (1988).
- 66 D. Yang, Dissertation, *Universität Bayreuth* (1992).
- 67 M.J. Rosen, *Org. Syn. Coll.*, **4**, 665 (1963).
- 68 M.J. Rosen, *J. Org. Chem.*, **18**, 1701 (1953).
- 69 G. Maier, D. Yang, O. Nuyken, *Macromol. Chem. Phys.*, **194**, 1901 (1993).
- 70 A. Gu, G. Liang, *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, **25**, 437 (1996).
- 71 F. Dumont, M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, A. Dormond, *Polymer*, **41**, 6043 (2000).
- 72 I. V. Farr, D. Kratzner, T. E. Glass, D. Dunson, Q. Ji, J. E. Mcgrath, *J. Polym. Sci. - Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2840 (2000).
- 73 M. Wolf, Dissertation, *Technische Universität München* (1996).

## Anhang

Tabelle A.1: Masseverluste der unterschiedlich gehärteten Bisphenol-A-Epoxidharze und der Silikonbasierten Referenz nach 1000 h Lagerung bei 250 °C

Formulierung		Silikon	Kationisch-EP	Anhydrid-EP	Amin-EP
Silikon		100	-	-	-
BPA-Harz (MY 790)		-	100	100	100
PI 55		-	0.7	-	-
NMA		-	-	70	-
Jeffamin D-230		-	-	-	33.3
Lagerung (1000h, 240°C)					
Masseverlust	Gew.-%	6.1	7.3	9.4	12.2

Tabelle A.2: Dynamische Viskositäten der mit Quarzmehl W12 gefüllten Epoxidharzmischungen bei 80 °C / 300 Upm

Füllstoffgehalt W12	Gew.-%	0	50	60	65	70
$\eta$ (DEN 431, 80°C)	Pa · s	0.1	0.9	3.7	12.8	>50
$\eta$ (R 0158, 80°C)	Pa · s	0.1	0.9	2.7	9.5	32.7
$\eta$ (D-HP30, 80°C)	Pa · s	0.3	1.7	6.4	20.4	>50
$\eta$ (R-HP30, 80°C)	Pa · s	0.2	1.1	4.0	9.3	25.1
$\eta$ (R-HP20, 80°C)	Pa · s	<0.1	0.2	0.8	2.7	10.7

## ANHANG

Tabelle A.3: Masseverluste der ungefüllten und der mit Quarzglas gefüllten Epoxidharzproben D-HP30 im Vergleich zum Referenzprodukt CW229 während 1500 h Lagerung bei 250 °C

CW 229		D-HP30		D-HP30 F[C]50%	
Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%
0	0.00	0	0.00	0	0.00
170	-2.03	100	-1.72	140	-1.16
530	-3.80	405	-4.08	580	-4.05
820	-4.82	745	-6.20	910	-6.46
1000	-5.41	1000	-7.70	1000	-7.30
1100	-5.74	1315	-9.45	1250	-9.66
1500	-6.93	1500	-10.42	1500	-12.46

Tabelle A.4: Masseverluste der Quarzglas- und Wollastonit-gefüllten Epoxidharzproben während 1500 Stunden bei 250 °C

D-HP30 F[C]50%		D-HP30 Woll.35% (283-100)		D-HP30 Woll.35% (939-100)		D-HP30 Woll.35% (939-300)	
Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%
0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
140	-1.16	170	-1.61	170	-1.66	170	-1.74
580	-4.05	530	-3.53	530	-3.75	530	-3.53
910	-6.46	820	-5.3	820	-6.38	820	-6.09
1000	-7.30	1000	-6.59	1000	-8.13	1000	-7.87
1250	-9.66	1100	-7.30	1100	-9.10	1100	-8.86
1500	-12.46	1500	-10.61	1500	-13.33	1500	-13.32

## ANHANG

Tabelle A.5: Masseverluste der flexibilisierten Epoxidharzformulierung D-HP30 während 1500 h bei 250 °C

D-HP30		D-HP30 PG		D-HP30 TCD	
Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%
0	0.00	0	0.00	0	0.00
100	-1.72	40	-1.42	150	-2.58
405	-4.08	500	-4.70	510	-4.68
745	-6.20	860	-6.50	880	-6.81
1000	-7.70	1000	-7.38	1000	-7.60
1315	-9.45	1220	-8.78	1200	-8.73
1500	-10.42	1500	-10.07	1500	-10.13

D-HP30 TCDV		D-HP30 SO		D-HP30 TP	
Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%
0	0.00	0	0.00	0	0.00
170	-2.06	170	-2.18	170	-2.24
530	-4.65	530	-4.85	530	-4.73
820	-6.25	820	-6.67	820	-7.00
1000	-7.56	1000	-8.12	1000	-8.39
1100	-8.29	1100	-8.92	1100	-9.16
1500	-10.87	1500	-11.69	1500	-11.79

Tabelle A.6: Masseverluste der flexibilisierten, mit 50 Gew.-% Quarzglas gefüllten Epoxidharzformulierung D-HP30 F[C]50% während 1500 h bei 250 °C

D-HP30 F[C]50%		D-HP30 PG F[C]50%		D-HP30 TCD F[C]50%	
Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%
0	0.00	0	0.00	0	0.00
140	-1.16	140	-1.53	140	-1.19
580	-4.05	580	-3.60	580	-3.41
910	-6.46	910	-5.18	910	-4.86
1000	-7.30	1000	-5.62	1000	-5.30
1250	-9.66	1250	-6.89	1250	-6.56
1500	-12.46	1500	-8.25	1500	-7.90

## ANHANG

D-HP30 TCDV F[C]50%		D-HP30 SO F[C]50%		D-HP30 TP F[C]50%	
Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%
0	0.00	0	0.00	0	0.00
170	-1.53	170	-1.51	170	-1.43
530	-3.74	530	-3.84	530	-3.84
820	-5.42	820	-6.04	820	-6.07
1000	-6.30	1000	-7.19	1000	-7.54
1100	-6.80	1100	-7.83	1100	-8.35
1500	-9.19	1500	-10.63	1500	-12.06

Tabelle A.7: Masseverluste der flexibilisierten, mit Wollastonit gefüllten Epoxidharzformulierung D-HP30 Woll35% während 1500 h bei 250 °C

D-HP30 Woll.35%		D-HP30 TCD Woll.35%		D-HP30 PG Woll.35%		D-HP30 PVB Woll.35%	
Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%	Zeit in h	Masseverlust in Gew.-%
0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
140	-1.46	140	-1.49	140	-2.52	140	-3.16
580	-3.83	580	-4.07	580	-4.90	580	-5.82
910	-6.28	910	-6.82	910	-6.89	910	-8.64
1000	-6.98	1000	-9.86	1000	-7.43	1000	-9.73
1250	-8.96	1250	-12.62	1250	-8.95	1250	-12.82
1500	-11.39	1500	-13.49	1500	-10.84	1500	-17.27

## ANHANG

Tabelle A.8: Temperatur-Zeit-Profile und DSC-Umsatzkurven des schnellen sowie des langsamen Härtungsprofils

No.	Probe	Härtung	T <sub>Peak</sub> / °C	ΔH / J g <sup>-1</sup>	Umsatz / %	T <sub>g</sub> / °C
0	D-HP30	Referenz	25	-456	0.0%	-
I	D-HP30	Langsam	90	-450	1.3%	-
II	D-HP30	Langsam	110	-426	6.6%	-
III	D-HP30	Langsam	130	-200	56.1%	68
IV	D-HP30	Langsam	160	-80	82.5%	119
V	D-HP30	Langsam	190	-30	93.4%	129
VI	D-HP30	Langsam	230	-1	99.8%	191
VII	D-HP30	Schnell	150	-338	25.9%	-
VIII	D-HP30	Schnell	190	-61	86.6%	-
IX	D-HP30	Schnell	230	0	100.0%	-

*Langsames Profil:* 90°C/5h 110°C/3h 130°C/2h 160°C/ 1h 190°C/1h 230°C/1h

*Schnelles Profil:* 150°C/1h 190°C/1h 230°C/1h

Tabelle A.9: Ausgewählte Masseverluste der mit 50 Gew.-% Quarzglas gefüllten (F50%) und der ungefüllten Epoxidharzmischung D-HP30 im Vergleich zu der Referenz CW229 nach 1000 h und 1500 h Lagerung bei 250 °C

Formulierung	Masseverlust in Gew.-%	
	nach 1000 h	nach 1500 h
CW 229	6.94	8.76
D-HP30 PI55	7.70	9.45
D-HP30 F[50%] PI55	7.30	12.46
D-HP30 Aji./Cure.	7.58	10.26
D-HP30 F[50%] Aji./Cure.	5.74	6.93
D-HP30 F[50%] HX	11.51	17.18
D-HP30 F[50%] NMA	12.68	19.27
D-HP30 F[50%] HX/NMA	14.30	22.38

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name, Vorname: Czwienczek, Stefan Uwe  
Geboren: 23. Mai 1976  
in: München  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Ausbildung

Sept. 1985 – Mai 1995      Wilhelm-Hausenstein-Gymnasium, München  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife  
Okt. 1996 – März 1999      Grundstudium Chemie, Diplom, Technische Universität  
München  
März 1999                      Diplomvorprüfung  
April 1999 – Jan. 2002      Hauptstudium Chemie, Diplom, Technische Universität  
München  
Jan. 2002                        Diplomhauptprüfung  
März 2002 – Dez. 2002      Diplomarbeit: „Unterfüllmaterialien auf Epoxidbasis“  
(Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken)  
Juli 2003 – Dez. 2006      Dissertation: „Hochtemperaturstabile Gießharze für die  
Elektrotechnik und Mikroelektronik“  
(Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken)